

Фазовое равновесие и удельная энтальпия парообразования бутиловых спиртов

Л. М. Раджабова, А. Р. Расулов, Г. В. Степанов

Представлены результаты исследований фазовых равновесий жидкость – пар бутиловых спиртов в интервале температур 307.37 – 563.05 К и плотностей 61.9 – 795.0 кг/м³. Исследования проведены методом термограмм с использованием высокотемпературного адиабатического калориметра постоянного объёма. На основе уравнений скейлинга рассчитаны критический индекс β и критические амплитуды для кривых сосуществования всех бутиловых спиртов. Полученные результаты использованы для вычисления удельной энтальпии парообразования бутиловых спиртов.

Ключевые слова: бутиловые спирты, жидкость – пар, скейлинг, энтальпия.

1. Введение

Бутиловые спирты: н-бутанол (бутанол-1), вторбутанол (бутанол-2), изобутанол (2-метилпропанол-1) и третбутанол (2-метил-2-пропанол), с химической формулой C₄H₉ОН относятся к алифатическим спиртам, которые являются технически важными веществами и находят широкое применение в нефтехимии и газопереработке, пищевой промышленности, химической технологии и других областях промышленности. Тем не менее, в литературе недостаточно данных о кривых фазового равновесия бутиловых спиртов, особенно вблизи критической точки. Можно назвать несколько работ [1 – 5], в которых имеется информация о кривых сосуществования бутиловых спиртов. В основном, исследования относятся к жидкой фазе [2, 3], к тому же у Хасаншина [3] данные приведены при атмосферном давлении ($P = 1$ атм). У Амброуза и Таунсенда [1] опубликованы результаты измерений как по жидкой, так и по паровой фазе, однако, как и в [2, 3], практически отсутствуют данные вблизи критической точки.

Недостаточно данных и по экспериментальному исследованию такой важной термодинамической величины, как энтальпия, особенно вблизи критической точки.

В данной работе рассчитаны критические показатели и критические индексы для кривой сосуществования и удельная энтальпия парообразования бутиловых спиртов на линии фазового равновесия жидкость – пар в широкой области параметров состояния, включая окрестность критической точки.

2. Экспериментальная часть

Для исследований использовалась экспериментальная установка, центральным элементом которой является высокотемпературный адиабатический калориметр постоянного объёма (рис. 1) [6, 7]. Идея, лежащая в основе конструкции прибора, состоит в использовании тонкостенного внутреннего сосуда калориметра 1, разгруженного от высоких давлений тол-

стенной наружной оболочкой 2, посредством промежуточного слоя полупроводника 3, засыпанного в зазор между внутренним сосудом и наружной оболочкой и служащего буфером между ними. Слой полупроводника выполняет функцию термоэлемента, обеспечивающего интегральный контроль теплообмена путём теплопроводности между внутренним сосудом и внешней оболочкой. В эксперименте добиваются отсутствия температурного хода калориметра и при этом регистрируют величину термоэдс на слое, которая в дальнейшем после включения внутреннего нагревателя 4 автоматически поддерживается с помощью охранного нагревателя 5 и терморегуляторов ПРТ-ЗМ и ВРТ-3. Тепло, выделяемое внутренним нагревателем, идёт на нагревание исследуемого вещества, внутреннего сосуда калориметра и некоторой доли слоя полупроводникового материала, который прилегает к внешней поверхности внутреннего сосуда 1. Капилляр 6 для заправки исследуемого вещества, «карманы» для внутреннего нагревателя 4, платинового термометра сопротивления 7 и дифференциальных термопар 8 привариваются к внутреннему сосуду изнутри.

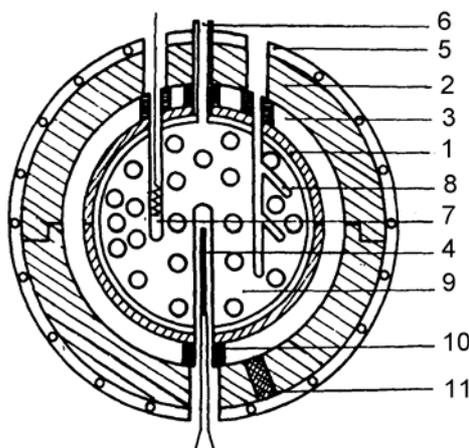


Рис. 1. Схема калориметра. 1 – внутренний сосуд калориметра, 2 – наружная оболочка, 3 – слой полупроводника, 4 – внутренний нагреватель, 5 – охранный нагреватель, 6 – капилляр для заправки калориметра исследуемым веществом, 7 – платиновый термометр сопротивления, 8 – дифференциальная термопара, 9 – перфорированная перегородка, 10 – слюдяные шайбы, 11 – отверстие для засыпки полупроводника

Внутри калориметра помещается перфорированная перегородка 9, которая при возвратно-вращательном движении калориметра осуществляет эффективное перемешивание исследуемого вещества.

Для исследований использовались калориметры с объёмом $\sim 100 \text{ см}^3$ и $\sim 400 \text{ см}^3$.

Общая погрешность измерения изохорной теплоёмкости, при доверительной вероятности 0.95 с учётом ошибок отнесения и погрешности поправки на нестрогую изохорность, составляет в жидкой фазе 0.5–1.0%, в критической области 1.0–1.5%, в области пара 1.0–3.5%.

Калориметрический эксперимент позволяет чётко фиксировать момент фазового перехода. В наших опытах изменение температурного напора регистрируется на диаграммной ленте самописца в виде пикообразного «зубца» от датчика адиабатичности и излома термограммы.

В изохорическом процессе изменение агрегатного состояния вещества сопровождается скачком изохорной теплоёмкости, что в адиабатических условиях вызывает скачкообразное изменение температурного напора. Методика определения плотности жидкости и пара из результатов измерений подробно описана в работе [7]. По этой методике определены кривые сосуществования $\rho = f(T)$ для всех бутиловых спиртов.

3. Анализ полученных результатов

В процессе измерений изохорной теплоёмкости определялись температуры фазовых переходов и форма пограничной кривой.

Экспериментальные данные плотности ρ бутиловых спиртов на кривой сосуществования фаз и диаметр кривой сосуществования ρ_d описаны уравнением, учитывающим все основные положения теории скейлинга [12]:

$$(\rho_l - \rho_g) / 2\rho_c = B_0 |\tau|^\beta + B_1 |\tau|^{\beta+\Delta} + B_2 |\tau|^{\beta+2\Delta}, \quad (1)$$

$$\rho_d = (\rho_l + \rho_g) / 2\rho_c = 1 + B_2 |\tau|^{1-\alpha} + B_3 \tau + B_4 |\tau|^{1-\alpha+\Delta}, \quad (2)$$

где ρ_l и ρ_g – плотности со стороны жидкости и пара, соответственно; β , α , Δ – критические индексы, а $\Delta = 0.50$, $\alpha = 0.11$; $B_0 - B_4$ – критические амплитуды; $\tau = (T_c - T) / T_c$ – приведённая температура; T_c и ρ_c – критическая температура и плотность соответственно. Значения критических параметров, использованные при расчётах в данной работе, приведены в табл. 1.

На рис. 2 представлены кривые сосуществования бутиловых спиртов [8 – 11].

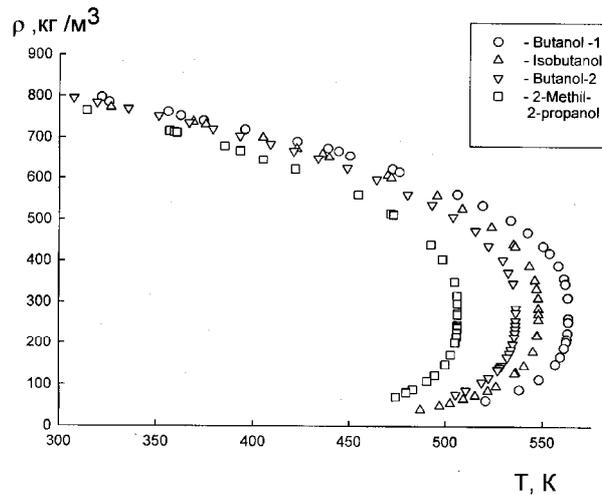


Рис. 2. Кривые сосуществования жидкость – пар бутиловых спиртов

Таблица 1. Критические параметры бутиловых спиртов

Вещество	T_c , Критическая температура, К	ρ_c , Критическая плотность, кг/м ³	P_c , Критическое давление, МПа
н-Бутанол	563.05	270.00	4.396 [данные авторов]
Изобутанол	547.65	272.20	4.295 [1]
Вторбутанол	535.95	276.40	4.194 [1]
Третьбутанол	506.04	270.35	3.972 [1]

Рассчитанные значения критических показателей и амплитуд, а также область аппроксимации $\Delta\tau$ по уравнениям (1) и (2) представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Параметры уравнения (1)

Параметры	Спирты			
	н-Бутанол	Изобутанол	Вторбутанол	Третьбутанол
β	0.338 ± 0.001	0.343 ± 0.001	0.326 ± 0.001	0.333 ± 0.002
B_0	2.093 ± 0.005	2.107 ± 0.006	1.847 ± 0.009	1.871 ± 0.030
B_1	—	—	0.450 ± 0.019	0.949 ± 0.121
B_2	—	—	—	-1.336 ± 0.203
$\Delta\tau$	$3.6 \cdot 10^{-3} \div 7.4 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-3} \div 9.5 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-3} \div 5.7 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3} \div 6.2 \cdot 10^{-2}$

Таблица 3. Параметры уравнения (2)

Параметры	Спирты			
	н-Бутанол	Изобутанол	Вторбутанол	Третбутанол
B_2	0.449 ± 0.542	5.249 ± 0.442	-10.127 ± 0.311	-2.983 ± 0.493
B_3	-0.844 ± 0.991	7.627 ± 0.776	-17.539 ± 0.587	-5.852 ± 0.920
B_4	-0.356 ± 0.762	4.961 ± 0.514	-8.781 ± 0.499	-2.134 ± 0.759
$\Delta\tau$	$9.8 \cdot 10^{-4} \div 7.5 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-3} \div 1.1 \cdot 10^{-1}$	$3.6 \cdot 10^{-3} \div 5.7 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-3} \div 6.2 \cdot 10^{-2}$

Удельная энтальпия парообразования h была вычислена с помощью уравнения Клапейрона [13]

$$h = \frac{dP_s}{dT} \cdot T \left(\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_l} \right),$$

где P_s – давление насыщения из [1]. Производная dP_s/dT была определена с помощью выражения для давления насыщения $P_s(T)$ [12]:

$$\ln(P_s/P_c) = B_{p0}(T-T_c)T^{-1} + B_{p1}\tau + B_{p2}\tau^{2-\alpha} + B_{p3}\tau^{2-\alpha+\Delta} + B_{p4}\tau^3 + B_{p5}\tau^5$$

где $B_{p0} - B_{p5}$ – подгоночные коэффициенты.

Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Удельная теплота парообразования бутиловых спиртов

н-Бутанол				Вторбутанол			
T	ρ_l	ρ_g	h	T	ρ_l	ρ_g	h
439.05	651.40	4.10	1558.06	463.90	597.20	1.92	5605.22
469.60	606.50	24.34	445.00	479.97	560.47	8.00	1680.92
471.46	601.20	25.78	432.04	492.61	536.50	47.97	313.77
495.32	558.10	47.56	324.60	503.56	507.59	72.96	232.84
508.30	526.34	63.42	283.27	515.05	474.07	99.53	196.34
523.40	483.10	89.38	230.79	521.81	437.30	118.48	176.81
534.73	441.10	121.83	174.43	529.25	403.50	149.62	146.19
535.55	435.90	125.13	168.94	532.05	373.46	171.20	119.35
542.90	388.80	168.49	107.68	534.58	347.06	198.29	88.56
545.77	354.60	198.26	72.61				
546.65	334.00	210.40	57.60				
547.49	310.20	224.91	40.04				
547.57	285.60	226.57	29.86				
Изобутанол				Третбутанол			
470.00	603.50	11.19	892.29	421.45	621.80	7.05	1124.48
480.00	587.00	21.37	599.43	454.35	560.10	40.78	318.56
490.00	567.60	32.87	438.09	471.35	514.60	65.44	247.81
500.00	545.50	46.15	339.97	472.75	511.67	67.87	244.07
510.00	521.40	61.92	279.83	492.15	440.00	114.30	211.66
520.00	494.00	81.49	237.15	498.20	404.80	140.01	194.88
530.00	459.20	107.60	185.30	504.43	350.00	194.50	126.16
540.00	407.50	148.40	116.36	505.69	316.80	226.33	74.74
541.00	407.34	154.30	111.49	505.91	297.50	238.58	50.00
542.00	400.89	160.50	106.81	505.96	274.77	242.17	29.63
543.00	393.73	167.70	103.10				
544.00	385.52	175.80	100.85				
545.00	364.00	184.60	97.99				
546.00	349.50	199.20	94.57				

Литература

1. Ambrose D., Townsend R. The critical properties and vapour pressures, above five atmospheres, of six aliphatic alcohols // J. Chem. Soc. 1963. № 7. P. 3614.
2. Dannhauser W., Bahe L. W. dielectric constant of hydrogen bonded liquids III. Superheated alcohols. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40, № 40. P. 3058.
3. Хасаншин Т. С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. Мн.: Навука і тэхніка. 1992. С. 215.
4. Васильковская Т. Н., Шелковенко Л. Е., Золин В. С., Голубев И. Ф. Термодинамические свойства изобутилового спирта // ИФЖ. Деп. в ВИНТИ № 2581 – 85. Минск. 1985.
5. Hales J. L., Ellender J. H. // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8, № 12. P. 1181.
6. Амирханов Х. И., Степанов Г. В., Абдулагатов И. М., Буй О. А. Изохорная теплоёмкость пропилового и изопропилового спиртов. Махачкала. 1989.
7. Полихрониди Н. Г., Раджабова Л. М., Расулов А. Р., Степанов Г. В.. Изохорная теплоёмкость и кривая сосуществования метилового спирта в окрестности критической точки // ТВТ. 2006. Т. 44, № 4. С. 512 – 517.
8. Степанов Г. В., Абдурахманов И. М.. // Chem. Phys. 2000. Т. 74, № 10. С. 1769 – 1771.
9. Степанов Г. В., Расулов А. Р., Шахбанов К. А., Раджабова Л. М. Кривая сосуществования фаз изобутанола. // ТВТ. 2001. Т. 39, № 2. С. 322 – 324.
10. Степанов Г. В., Расулов А. Р., Раджабова Л. М., Шахбанов К. А.. Фазовое равновесие жидкость–пар для 2-метил-2-пропанола. // ТВТ. 2002. Т. 40, № 4. С. 680 – 682.
11. Степанов Г. В., Расулов А. Р., Раджабова Л. М., Шахбанов К. А.. Фазовые равновесия жидкость–пар втор-бутилового спирта в интервале температур 307.37 – 535.95 К. // ЖФХ. 2003. Т. 77, № 3. С. 440 – 442.
12. Устюжанин Е. Е., Рыков В. А., Magee J., Лобанов А. Б. Термодинамические свойства R134A на кривой фазового равновесия от тройной точки до критической. Тезисы докладов XIV Международной конференции по химической термодинамике. С.-Петербург, 30 июня – 5 июля 2002 г.

Статья поступила в редакцию 08.06.2009

Раджабова Ларитга Магомедовна

нс лаборатории теории жидкостей и критических явлений ИФ Даг. НЦ РАН
(367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94)
тел. моб. 89064801682, e-mail: radzhabova.l@mail.ru

Расулов Анвар Рамазанович

к.ф.-м.н, внс лаборатории теории жидкостей и критических явлений ИФ Даг. НЦ РАН
(367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94)
тел. (8722)62-89-09, e-mail: anram2006@rambler.ru

Степанов Геннадий Викторович

д.т.н., гнс, завлабораторией теории жидкостей и критических явлений ИФ Даг. НЦ РАН
(367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94)
тел. (8722) 62-89-09, e-mail: stepanov@iwt.ru

Liquid – vapor phase equilibrium and the specific enthalpy of vaporization of butyl alcohols
L. Radgabova, A. Rasulov, G. Stepanov

The results of studying liquid-vapor phase equilibrium of butyl alcohols in the temperature and density ranges 307.37 – 563.05 K and 61.9 – 795.0 kg/m³, respectively, are presented in this work. The experiments were performed by the method of thermograms with the use of a constant volume high-temperature adiabatic calorimeter. Critical exponent β and critical amplitudes for the coexistence curves of all butyl alcohols were obtained on the basis of scaling equations. The results were used for calculating the specific enthalpy of vaporization of butyl alcohols.

Keywords: butyl alcohols, liquid-vapor, scaling, enthalpy.