

Санкт-Петербургский государственный университет

***СМИРНОВ Александр Алексеевич***

**Выпускная квалификационная работа**

***Фазовое равновесие и критические явления в реакционной системе с участием н-бутилацетата***

Уровень образования: *магистратура*

Направление *04.04.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *ВМ.5512.2019 «Химия»*

Научный руководитель:

доцент, кафедра химической термодинамики и кинетики, Институт химии СПбГУ, кандидат химических наук,  
Тойкка Мария Александровна

Рецензент:

ведущий научный сотрудник, Институт химии силикатов РАН, кандидат химических наук,  
Здравков Андрей Викторович

Санкт-Петербург  
2021

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор .....</b>	<b>7</b>
1. О фазовом равновесии и растворимости в системах с участием <i>n</i> -бутилацетата..7	
1.1. Бинарная система <i>n</i> -бутилацетат – вода .....	7
1.2. Бинарная система <i>n</i> -бутанол – вода .....	8
1.3. Тройная система уксусная кислота – <i>n</i> -бутилацетат – вода .....	11
1.4. Тройная система уксусная кислота – <i>n</i> -бутанол – вода.....	14
1.5. Тройная система <i>n</i> -бутанол – <i>n</i> -бутилацетат – вода.....	16
1.6. Четверная система уксусная кислота – <i>n</i> -бутанол – <i>n</i> -бутилацетат – вода .....	17
2. О критических явлениях в жидкофазных системах.....	22
3. Методы расчета фазового равновесия и критических составов в жидкофазных системах.....	26
3.1. Уравнение NRTL.....	26
3.2. Уравнение UNIFAC.....	28
3.3. Метод Колледжа.....	30
<b>Глава 2. Экспериментальная часть .....</b>	<b>31</b>
1. Очистка реактивов.....	31
2. Исследование фазового равновесия методом газовой хроматографии .....	32
2.1. Методика экспериментального исследования .....	32
2.2. Калибровка хроматографа.....	34
2.3. Равновесие жидкость-жидкость в бинарных системах .....	37
2.4. Равновесие жидкость-жидкость в тройных системах .....	37
2.5. Равновесие жидкость-жидкость в четверной системе.....	41
3. Исследование растворимости методом изотермического титрования .....	44
3.1. Методика экспериментального исследования .....	44
3.2. Растворимость в тройных системах .....	46
3.3. Растворимость в четверной системе.....	50
4. Исследование критических явлений.....	54

<b>Глава 3. Моделирование .....</b>	<b>57</b>
1. Расчет равновесия жидкость-жидкость по уравнению NRTL .....	57
2. Расчет равновесия жидкость-жидкость по уравнению UNIFAC.....	59
<b>Глава 4. Обсуждение результатов .....</b>	<b>61</b>
1. О графическом представлении данных для многокомпонентных систем.....	61
2. Сопоставление экспериментальных данных о фазовом равновесии и растворимости.....	62
3. Сопоставление экспериментальных данных с литературными.....	66
4. Сравнение экспериментальных и расчетных данных.....	69
5. Проверка данных о равновесии жидкость-жидкость по уравнениям Отмера-Тобиаса и Хэнда.....	72
<b>Выводы .....</b>	<b>73</b>
<b>Благодарности .....</b>	<b>75</b>
<b>Список публикаций по результатам ВКР .....</b>	<b>76</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>78</b>
<b>Приложение А .....</b>	<b>83</b>
<b>Приложение Б.....</b>	<b>84</b>

## Введение

Неизбежное истощение природных запасов ископаемого топлива, вызывающее рост цен на углеводородные виды топлива, наряду с экологическими проблемами, вызываемыми ими, привлекает внимание исследователей к разработке экологически чистых источников энергии, в частности, к поиску экологически безопасных процессов производства биотоплива и биотопливных добавок, произведенных из возобновляемых ресурсов. Топливо, полученное из возобновляемых источников, имеет ряд преимуществ по сравнению с ископаемыми видами, главными из которых являются биоразлагаемость и нетоксичность для окружающей среды. Одним из таких видов топлива является топливо, полученное из растительного сырья [1].

Биотопливные технологии решают проблему поиска возобновляемых источников энергии с минимальным использованием ценных ресурсов и позволяют экологически безопасным образом избавляться от отходов различных производств в промышленных масштабах. Сегодня внимание ученых направлено на решение проблемы улучшения свойств биодизельного топлива, которое является перспективным экологически чистым видом топлива [2].

Бутилацетат имеет хороший потенциал для улучшения свойств биодизеля и может быть использован в качестве устойчивой биотопливной добавки. Этот сложный эфир имеет очень низкую температуру замерзания (200,15 К) и, ожидается, что его добавление к биодизелю приведет к значительному улучшению свойств текучести топлива при низких температурах, не вызывая значительного снижения теплоты сгорания. Кроме того, высокая температура вспышки бутилацетата (295,15 К) делает его более безопасным в использовании по сравнению с другим сложным эфиром – этилацетатом (температура вспышки 269,15 К), который активно используется в качестве биотопливной добавки [3,4].

Нерациональное производство биодизеля требует оптимизации всех стадий его получения, а именно процессов синтеза, экстракции и очистки. Это требует знаний физико-химических свойств многокомпонентных гетерогенных систем, включающих реагенты и продукты получения компонентов биодизеля.

Рациональный подход к оптимизации технологических процессов определяется возможностями и применением аппарата общей и неравновесной термодинамики в

исследовании систем, включающих в себя компоненты биотоплива. При описании разделения компонентов, участвующих в производстве биодизеля, очень важна информация о поведении фазового равновесия жидкость-жидкость, которое будет изучено в текущей работе.

Кроме того, *n*-бутилацетат применяется и в других областях промышленности, таких как косметическое, пищевое и химическое производство [5].

Несмотря на большую практическую значимость, данные, полученные в результате исследования, представляют интерес для развития фундаментальной термодинамической теории, так как фазовые равновесия в системах с протекающей химической реакцией относительно мало изучены.

Исследование критических явлений в системах с совмещенным фазовым и химическим равновесием также имеет большое значение в развитии фундаментальной термодинамической теории. Данные о критических составах в многокомпонентных расслаивающихся системах с химической реакцией крайне ограничены.

**Целью** текущей работы является экспериментальное исследование фазового равновесия жидкость-жидкость и растворимости в системе с компонентами, ограниченно растворимыми друг в друге, а также с возможным химическим превращением. В рамках этого исследования проведено изучение поведения критических фаз и моделирование поверхности фазового равновесия гетерогенной системы.

**Объектом исследования** является четверная реакционная расслаивающаяся система, компоненты которой являются реагентами и продуктами синтеза *n*-бутилацетата, а именно система уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода. Помимо важности текущего исследования для оптимизации процессов производства *n*-бутилацетата, данное исследование полезно тем, что в систему также входит другой известный компонент жидкого биотоплива – *n*-бутанол [6-8].

Основными **задачами** выпускной квалификационной работы являются:

1. Экспериментальное исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и ее тройных и бинарных ограниченно растворимых подсистемах при 55 °С и атмосферном давлении;

2. Экспериментальное исследование растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и ее тройных ограниченно растворимых подсистемах при 55 °С и атмосферном давлении;
3. Определение составов критических точек и изучение хода критической кривой в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С и атмосферном давлении;
4. Моделирование фазового равновесия и расчет термодинамических параметров на основе моделей NRTL и UNIFAC;
5. Анализ полученных экспериментальных данных и сопоставление их с расчетными и представленными в литературных источниках результатами.

## Глава 1. Литературный обзор

### *1. О фазовом равновесии и растворимости в системах с участием *n*-бутилацетата*

В литературных источниках приведено множество различных исследований фазового равновесия и растворимости в бинарных и тройных подсистемах, которые включают в себя объект нашего исследования. В текущем пункте представлен обзор некоторых публикаций по данной тематике.

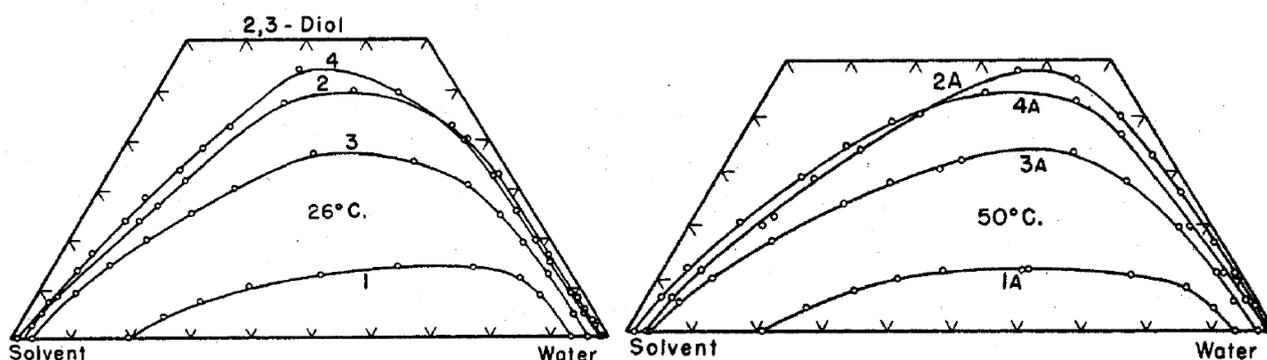
Исследуемая в настоящей работе реакционная расслаивающаяся система уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода имеет две ограниченно растворимые бинарные системы: *n*-бутилацетат – вода и *n*-бутанол – вода. Данные о фазовом равновесии и растворимости в этих системах представлены в большом количестве литературы. Некоторые из них приведены ниже.

#### *1.1. Бинарная система *n*-бутилацетат – вода*

В работе [9] была изучена растворимость различных сложных эфиров, в том числе и *n*-бутилацетата, в воде. Исследование проводили двумя методами: калориметрией и дифференциальной рефрактометрией. Показана зависимость растворимости от длины углеводородного хвоста, температуры, а также влияние растворов различных солей.

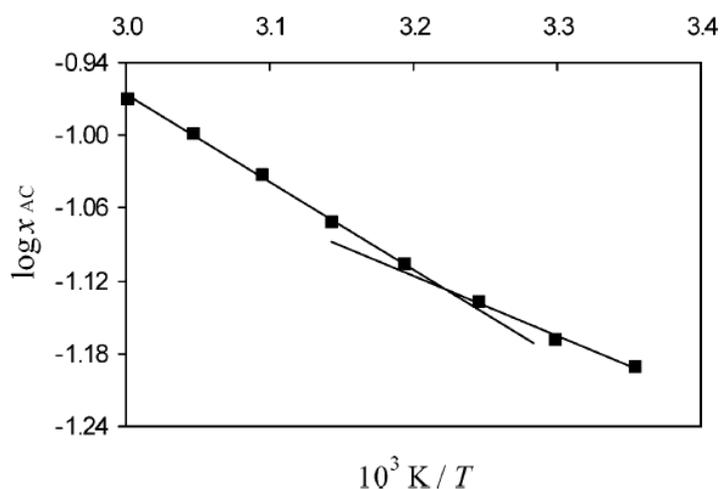
Авторы статьи [10] провели исследование растворимости в 69 бинарных системах сложный эфир – вода, включая систему *n*-бутилацетат – вода, в диапазоне температур от 0 до 90 °С. Эксперимент проводили методом стандартных добавок, а полученные растворы анализировали газовой хроматографией.

В статье [11] представлены результаты растворимости в системах 2,3-бутиленгликоль – вода – растворитель. Целью работы было определение наиболее подходящего растворителя при синтезе бутадиена. В качестве растворителя в том числе был опробован *n*-бутилацетат. В работе помимо данных о растворимости в тройной системе приведены составы для бинарной системы *n*-бутилацетат – вода при 26 и 50 °С (Рис. 1.1).



**Рис. 1.1.** Кривые взаимной растворимости в системах 2,3-бутиленгликоль – вода – растворитель при 26 и 50 °С, *n*-бутиловый спирт (1, 1А), *n*-бутилацетат (2, 2А), диацетат бутиленгликоля (3, 3А), метилвинилкарбинолацетат (4, 4А) [11]

Данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость для системы *n*-бутилацетат – вода в диапазоне температур 25 – 60 °С представлены в [12]. Полученные данные являются частью комплексного исследования фазового равновесия в тройных системах вода – бензонитрил – растворитель, где в качестве растворителя применялся также *n*-бутилацетат. Анализ равновесных фаз проводили методом газовой хроматографии. В статье приведена зависимость растворимости *n*-бутилацетата в воде от температуры (Рис. 1.2).



**Рис. 1.2.** Температурная зависимость растворимости воды (А) в *n*-бутилацетате (С) [12]

### 1.2. Бинарная система *n*-бутанол – вода

Помимо данных о растворимости в бинарных системах сложный эфир – вода в статье [10] также представлены данные для 31 системы спирт – вода, включая



Авторами статьи [14] были получены как кривые растворимости и критические точки, так и ноды равновесия жидкость-жидкость в тройной системе бутанол – метанол – вода. Было описано влияние температуры и концентрации метанола на растворимость системы. Критические составы были найдены методом Колледжа. Бинодальные кривые и критические точки приведены на рисунке 1.5. Данные о равновесии жидкость-жидкость при 15 °С показаны на рисунке 1.6.

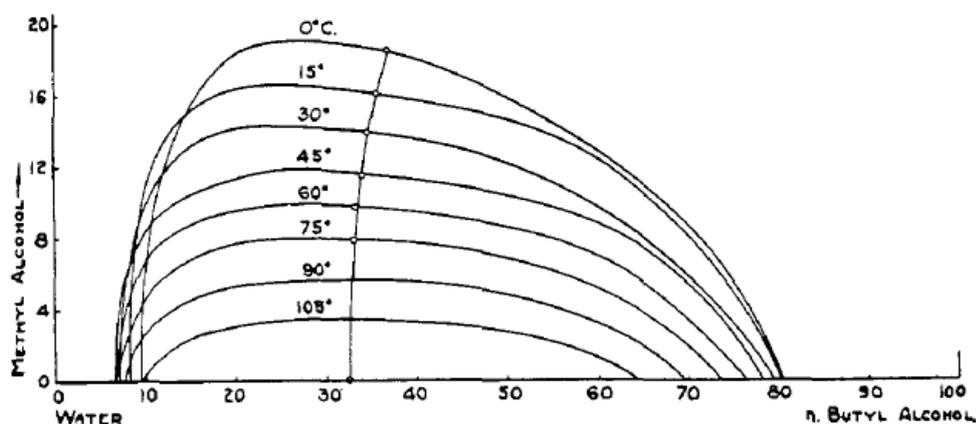


Рис. 1.5. Бинодальные кривые и критические точки в системе бутанол – метанол – вода [14]

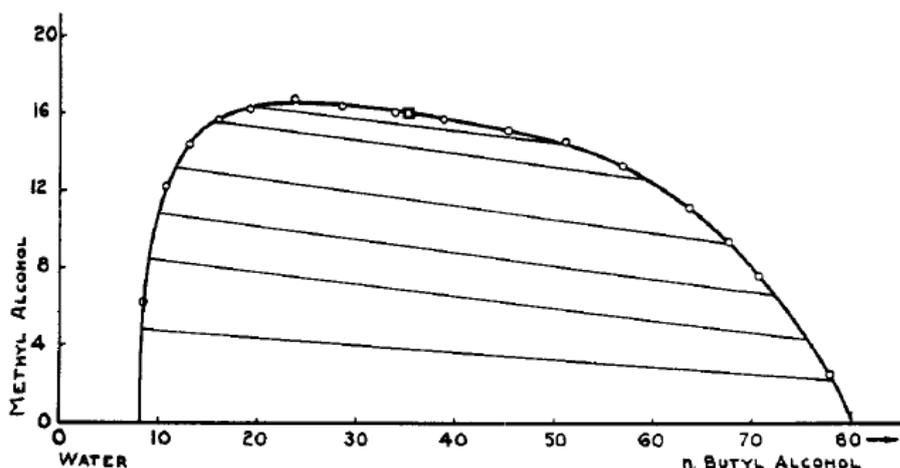


Рис. 1.6. Равновесие жидкость-жидкость в системе бутанол – метанол – вода при 15 °С [14]

В [15] приведены данные о равновесии жидкость-жидкость в нескольких системах спирт – вода, включая *n*-бутиловый спирт, в широком диапазоне температур (273 – 400 К). Эксперимент проведен методом газовой хроматографии.

Составы сосуществующих фаз в бинарной системе *n*-бутанол – вода также приведены в работе [16]. В данной публикации авторы описали исследование фазового равновесия в тройной системе вода – 1-бутанол – *n*-ксилол 313,15 К. Исследование проводили методом газовой хроматографии с применением детектора по теплопроводности (ДТП), однако для сходимости результатов дополнительно был проведен анализ воды в органической фазе титрованием по Карлу-Фишеру, а органики в водной фазе – газовой хроматографией с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Помимо этого, проведён сравнительный анализ экспериментальных результатов с расчетными данными, полученными по моделям UNIQUAC, UNIFAC и NRTL.

В статье [17] исследовано фазовое равновесие в тройной системе вода – ацетонитрил – 1-бутанол, в ходе которого также были получены данные о равновесии жидкость-жидкость в бинарной системе 1-бутанол – вода при 303,2, 323,2 и 343,2 К. Составы равновесных фаз определяли газохроматографическим методом и рассчитывали по уравнению NRTL. Расчетные составы показали хорошую сходимость с экспериментальными. Также были найдены значения критических точек в тройной системе графическим методом Колледжа.

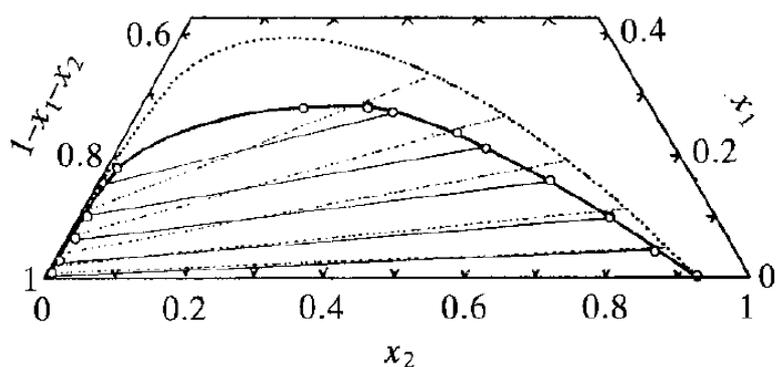
Авторы работы [18] провели исследование термодинамического поведения каталитической реакции этерификации уксусной кислоты с *n*-бутанолом. В качестве катализатора реакции была использована *n*-толуолсульфоновая кислота. В ходе исследования авторы изучили равновесие жидкость-пар в четверной реакционной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и в ее бинарных подсистемах без химического взаимодействия. Кроме равновесия жидкость-пар было изучено равновесие жидкость-жидкость в бинарной системе *n*-бутанол – вода при 90 °С. Для корреляции экспериментальных данных для бинарных систем были проведены расчеты по моделям NRTL и UNIQUAC.

### 1.3. Тройная система уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода

Фазовое равновесие и растворимость в тройной системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода впервые было описано в [19] в рамках исследования тройных систем, в которых один компонент неограниченно смешивался с двумя другими компонентами, которые при этом были ограниченно растворимы друг в друге. Одной

из расслаивающихся бинарных систем была пара *n*-бутилацетат – вода, а в качестве третьего компонента использовали уксусную кислоту, ацетон и этанол. Было показано, что увеличение доли компонента с неограниченной растворимостью уменьшает область гетерогенности системы.

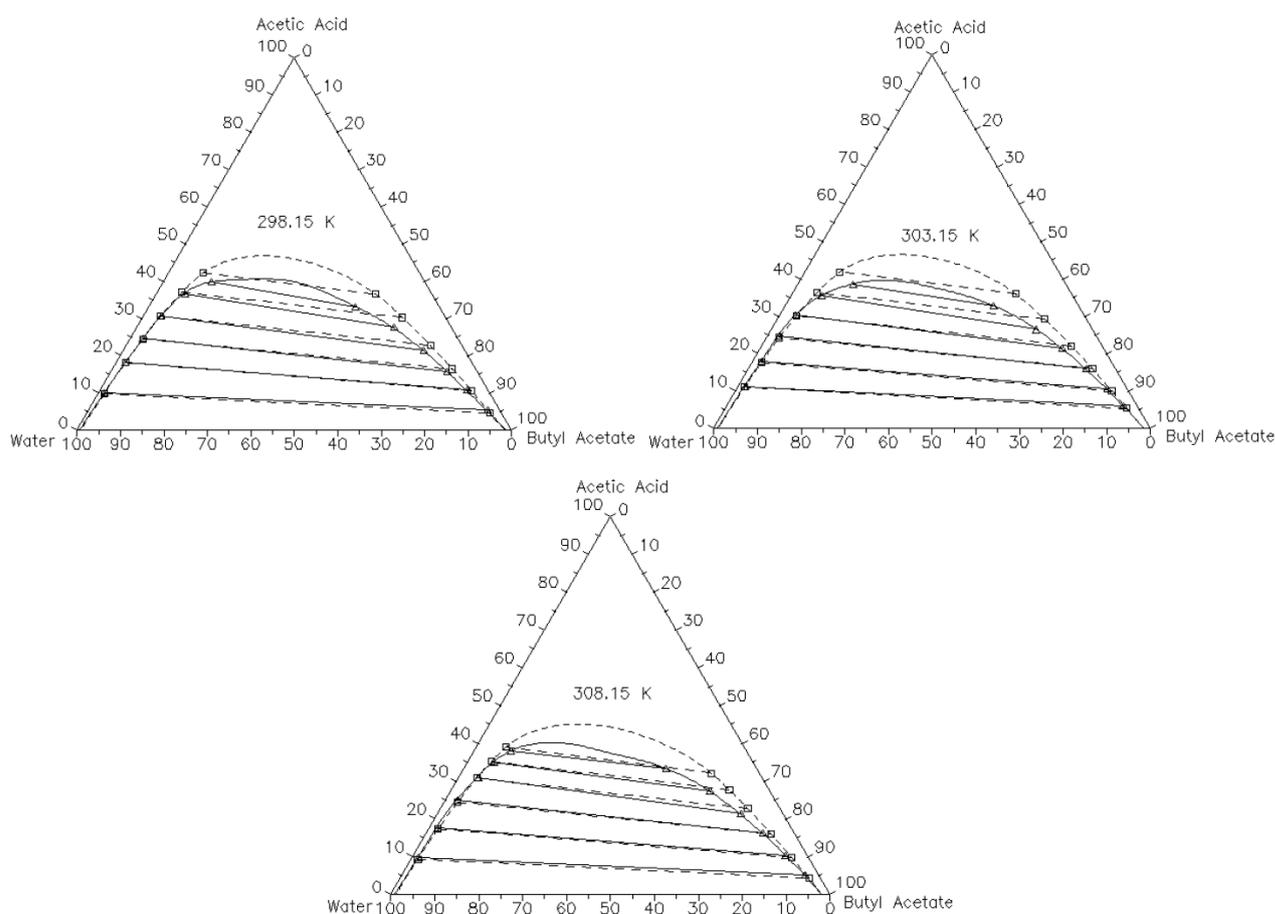
Авторы статьи [20] провели исследование фазового равновесия и растворимости в нескольких системах уксусная кислота – вода – растворитель при 293,15 К. Целью работы являлось выявление наиболее эффективного экстрагента уксусной кислоты из водных растворов. В качестве одного из экстрагентов использовали *n*-бутилацетат. На рисунке 1.7 представлена фазовая диаграмма для тройной системы уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода. Помимо экспериментальных данных на диаграмме показана область расслоения, рассчитанная по модели UNIFAC. Для экспериментальных данных проводили корреляцию по методам Отмера-Тобиаса и Хэнда.



**Рис. 1.7.** Экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость и растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 293,15 К (—○—), расчетные данные по UNIFAC (·····) [20]

Экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость и растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода приведены в [21] при 298,15, 303,15 и 308,15 К. Данный эксперимент представляет часть комплексного исследования по разработке эффективного извлечения карбоновых кислот из разбавленных водных растворов с помощью растворителей с высокой температурой кипения. Растворимость изучали методом «cloud-point», а составы равновесных фаз анализировали на газовом хроматографе с применением ДТП и ПИД. Для полученных данных проводили корреляцию методом Отмера-Тобиаса, которая подтвердила достоверность

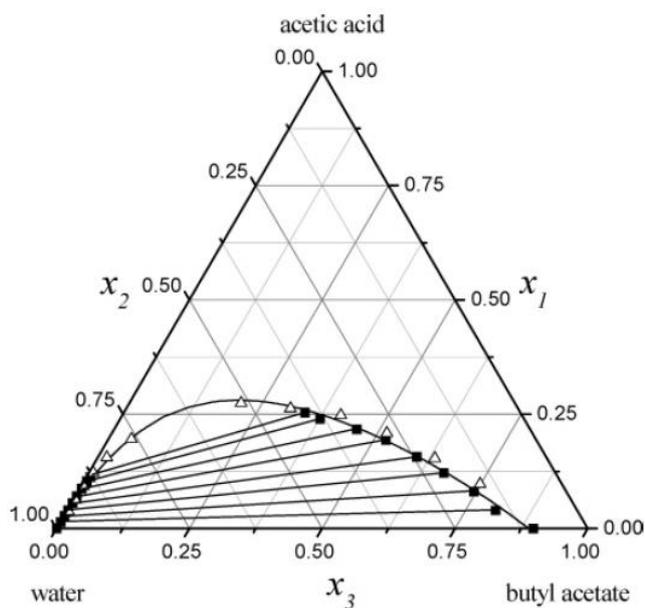
результатов эксперимента. Также было проведено моделирование фазового равновесия по UNIFAC. Полученные параметры группового взаимодействия не давали хорошего прогноза для равновесия жидкость-жидкость. На основании результатов проведенной работы авторами был сделан вывод: *n*-бутилацетат, обладающий низкой растворимостью в воде, хорошо подходит для экстракции уксусной кислоты из разбавленных водных растворов. Фазовые диаграммы, отображающие полученные результаты, приведены на рисунке 1.8.



**Рис. 1.8.** Равновесие жидкость-жидкость и растворимость в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 298,15, 303,15 и 308,15 К, эксперимент: ноды и бинодальная кривая (–Δ–), расчет UNIFAC: ноды (–□–) [21]

В работе [22] приведены данные о равновесии жидкость-жидкость для системы уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 304,15, 332,15, 366,15 К. Авторы отмечают, что кроме применения *n*-бутилацетата в качестве экстрагента уксусной кислоты, с его помощью можно извлекать кислоту при очистке растворов методом

гетерогенной азеотропной дистилляции. Однако для проектирования таких процессов необходимы данные о фазовом равновесии при относительно высоких температурах, поэтому исследование проводили в более широком спектре температур, чем в [21]. Фазовое равновесие изучали методом газовой хроматографии с применением ПИД. Содержание воды в пробах измеряли титрованием по Карлу-Фишеру. Результаты были скоррелированы по уравнению NRTL. Фазовая диаграмма, построенная на основе полученных данных при 304,15 К, представлена на рисунке 1.9 вместе с данными [21] при 303,15 К для сопоставления результатов.

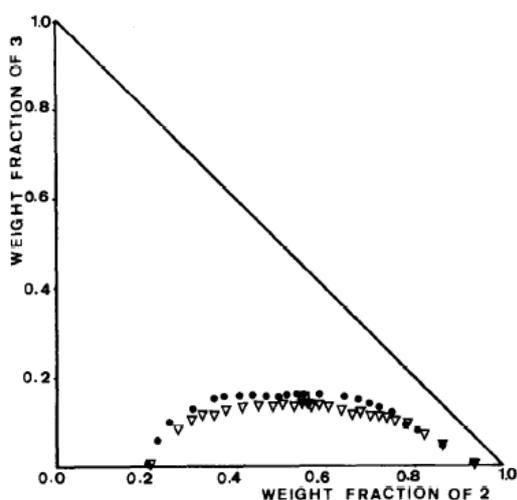


**Рис. 1.9.** Равновесие жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 304,15 К (■–■) [22], при 303,15 К (Δ) [21]

#### 1.4. Тройная система уксусная кислота – *n*-бутанол – вода

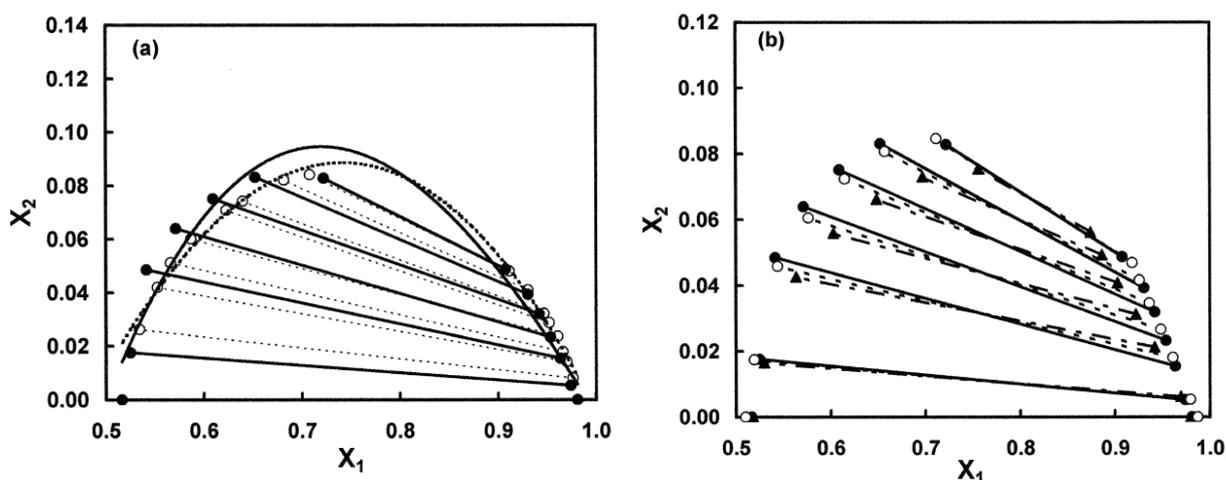
Исследования фазового равновесия и растворимости в тройной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода также приведены в литературных источниках. Так, в статье [23] опубликованы данные как о растворимости и равновесии жидкость-жидкость, так и о составах критических точек в этой системе при 303,15 К и 323,15 К. Равновесие жидкость-жидкость по аналогии с вышеупомянутыми работами изучали газовой хроматографией с применением ПИД, а точки, соответствующие кривой растворимости, определяли титрованием по методу «cloud-point». Составы критических точек были найдены графическим методом Колледжа. На рисунке 1.10

приведены бинадальные кривые и критические точки, найденные в ходе этой работы. Помимо этого, авторы провели корреляцию по уравнениям NRTL и UNIQUAC.



**Рис. 1.10.** Кривые растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 303,15 К (●) и 323,15 К (▼), критические точки при 303,15 К (□) и 323,15 К (▼) [23]

Авторами статьи [24] было исследовано равновесие жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 25 °С и оценено влияние добавления солей хлорида натрия и калия на взаимную растворимость *n*-бутанола и воды. Ноды, соединяющие составы равновесных жидких фаз, приведены на рисунке 1.11 и сопоставлены с данными, полученными в [25]. Проведена корреляция данных с помощью NRTL, которая показала хорошую согласованность с экспериментом, в отличие от расчетов NRTL в [25], где расчетные данные сильно отличались от экспериментальных.



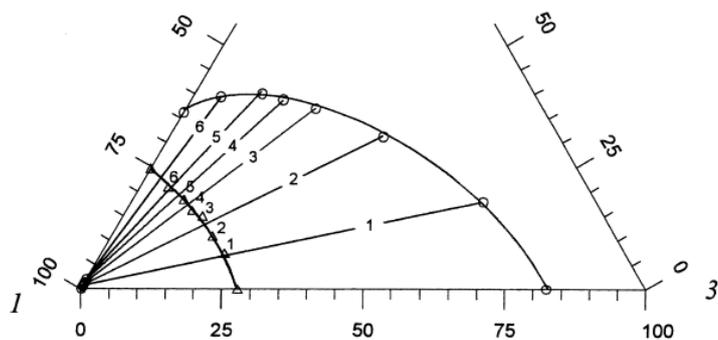
**Рис. 1.11.** Равновесие жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 25 °С: (—●—) – [24], (·○·) – [25], расчет по NRTL: (—○—) – [24], (—▲—) – [25]

Изучение влияния солей хлорида натрия и калия на взаимную растворимость *n*-бутанола и воды в данной тройной системе привело к следующим выводам: обе соли значительно увеличивают зону расслоения, тем самым уменьшая взаимную растворимость. Наличие соли вызывает неоднородность системы, так как происходит незначительное снижение содержания *n*-бутанола и уксусной кислоты в воде при большом увеличении их содержания в органической фазе. Такое фазовое поведение системы хорошо сказывается на экстракции кислоты из водных растворов *n*-бутанолом. Тем самым авторами было сделано заключение, что добавление хлоридов натрия и калия эффективно влияет на модификацию равновесия жидкость-жидкость в пользу экстракции уксусной кислоты из водных растворов, содержащих *n*-бутанол.

#### *1.5. Тройная система *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода*

Особенностью третьей тройной системы, изученной в текущей работе, является наличие двух ограниченно растворимых бинарных подсистем: *n*-бутилацетат – вода и *n*-бутанол – вода. Помимо этого, в данной тройной системе отсутствует область критических составов.

Равновесие жидкость-жидкость в системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода было изучено в [26] в рамках исследования трехфазного равновесия жидкость-жидкость-пар при изобарических условиях с применением ультразвука для достижения равновесия. Авторами было отмечено, что применение ультразвука является отличным методом для достижения трехфазного равновесия, в связи с чем была сконструирована специальная установка, позволяющая проводить данное исследования в условиях постоянного давления. Преимущество ультразвукового метода состоит в том, что он позволяет достичь четкого фазового разделения между двумя жидкими фазами, в отличие от колбы с кипящей жидкостью. Исследование проводили для пяти тройных ограниченно растворимых систем при 101,3 кПа и нескольких температурах. Результаты, полученные для системы *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, представлены на рисунке 1.12.



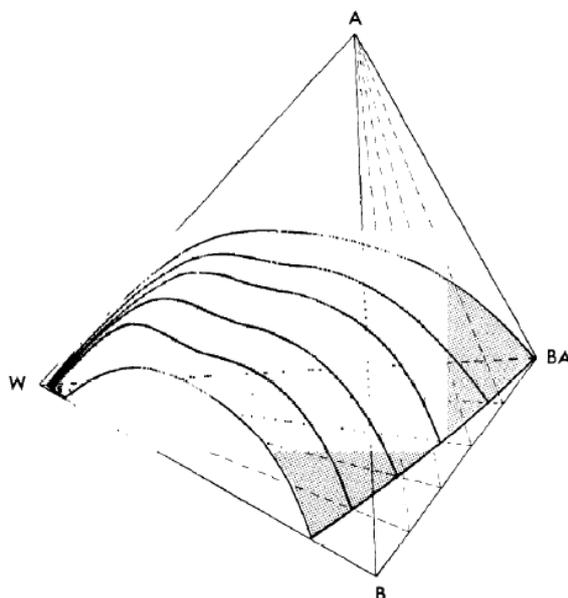
**Рис. 1.12.** Равновесие жидкость-жидкость-пар в тройной системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 101,3 кПа, (○-○) – жидкость-жидкость, (Δ-) – жидкость-пар,  $T = 363,45 \text{ K}$  (1);  $363,75 \text{ K}$  (2);  $364,00 \text{ K}$  (3);  $364,15 \text{ K}$  (4);  $364,40 \text{ K}$  (5);  $365,10 \text{ K}$  (6) [26]

Фазовое равновесие в данной системе при 293,15, 303,15 и 313,15 К также изучено в [27]. Помимо тройной системы, авторами было исследовано фазовое равновесие и в двух бинарных расслаивающихся подсистемах, а также проведена корреляция и моделирование по уравнениям NRTL и UNIQUAC, которые показали хорошую согласованность данных.

#### 1.6. Четверная система уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода

Фазовое равновесие в четверных системах изучено мало, особенно в расслаивающихся системах с протеканием химической реакции. Данные о равновесии жидкость-жидкость в системах с химическим взаимодействием компонентов необходимы для разработки процессов химической технологии, а, в частности, жидкостно-жидкостной экстракции. Впервые целая поверхность растворимости и данные о равновесии жидкость-жидкость в четверной реакционной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода были представлены в [28]. Авторы статьи провели исследование фазового равновесия и растворимости в данной четверной системе и ее трех тройных ограниченно растворимых подсистемах при 25 °С. Растворимость исследовали титриметрическим методом «cloud-point», а равновесие жидкость-жидкость – газохроматографическим методом анализа. Исследование четверной системы проводили при фиксированных соотношениях *n*-бутанола к *n*-бутилацетату (1:4, 2:3, 3:2, 4:1). Полученные бинодальные кривые и ноды для тройных систем представлены в треугольниках Гиббса-Розебома, а поверхность растворимости четверной системы приведена в концентрационном тетраэдре (Рис. 1.13). Полученные

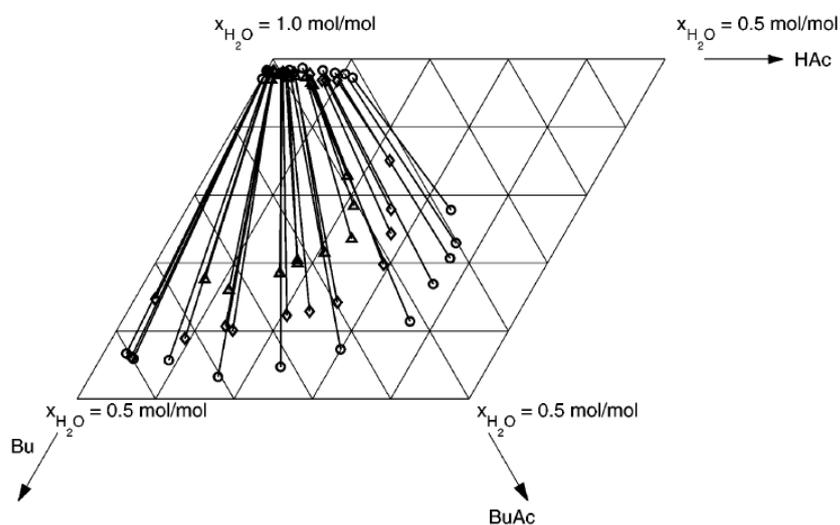
экспериментальные данные хорошо согласуются с расчётными по UNIQUAC значениями составов.



**Рис. 1.13.** Поверхность растворимости в четверной системе уксусная кислота (A) – *n*-бутилацетат (BA) – *n*-бутанол (B)– вода (W) при 25 °С [28]

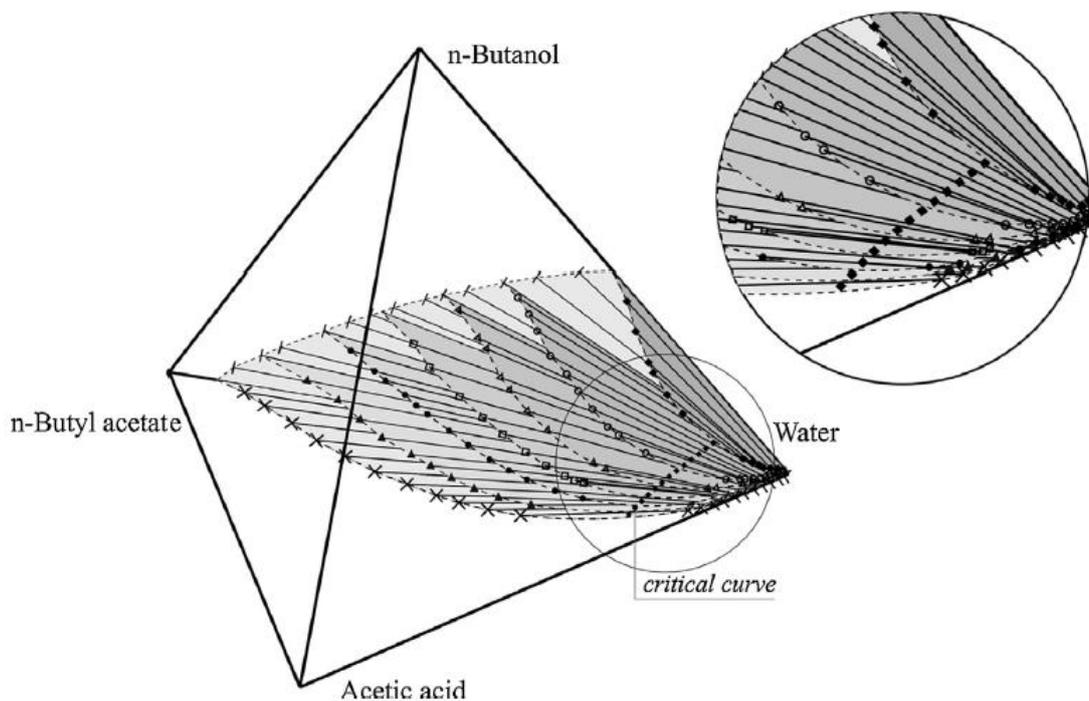
В работе [29] было исследовано фазовое и химическое равновесие в системе с реакцией этерификации-гидролиза уксусной кислоты и *n*-бутанола с образованием *n*-бутилацетата и воды. Данные о совмещенном фазовом и химическом равновесии крайне важны для разработки и модификации существующих термодинамических моделей. Такие модели необходимы для проектирования и дизайна процессов реакционной дистилляции. Исследование проводили при температурах, соответствующих технологическим процессам, а именно в диапазоне 353,15 – 393,15 К. Фазовое равновесие в системе без протекания химической реакции изучали газовой хроматографией. Кроме четверной системы равновесие жидкость-жидкость было изучено в тройных и бинарных расслаивающихся подсистемах. Ноды для четверной системы, построенные по полученным данным, представлены на рисунке 1.14. Для исследования совмещенного фазового и химического равновесия в систему добавляли катализатор (концентрированную серную кислоту). Анализ гетерогенных химически равновесных составов проводили также на газовом хроматографе, а гомогенные химически равновесные смеси анализировали методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. Кроме того, был проведен расчёт фазового равновесия по четырем моделям: NRTL,

UNIQUAC, PC-SAFT и COSMO-RS. Наилучшую сходимость данных показала модель COSMO-RS.

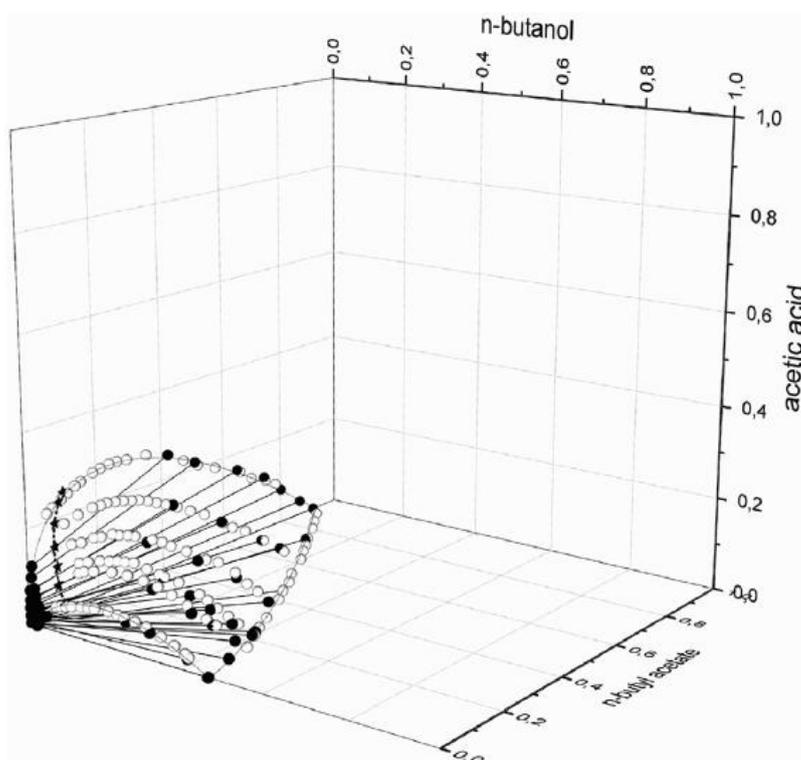


**Рис. 1.14.** Равновесие жидкость-жидкость в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, (○–○) – 353,15К, (◇–◇) – 373,15 К, (Δ–Δ) – 393,15 К [29]

В статьях [30-31] исследовано фазовое равновесие, растворимость и критические явления в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и ее тройных и бинарных подсистемах без протекания химической реакции. Эксперименты проведены при 308,15 К [30] и 318,15 К [31] и атмосферном давлении. Равновесие жидкость-жидкость исследовали методом газовой хроматографии, а растворимость титрованием по методу «cloud-point». Изучение четверной системы проводили при постоянных соотношениях концентрации спирта к эфиру. Для корреляции экспериментальных данных использовали уравнение NRTL. Достоверность полученных данных было подтверждено с помощью уравнения Отмера-Тобиаса. Критические составы искали также методом «cloud-point». При достижении критических составов смесь в реакторе начинала опалесцировать синим цветом. В момент наиболее яркого проявления опалесценции фиксировали составы критических точек. Поверхность растворимости была построена в концентрационном тетраэдре ([30] – Рис. 1.15, [31] – Рис. 1.16). Авторами [31] при сопоставлении своих данных с приведенными в [30] сделали вывод об уменьшении области расслоения при увеличении температуры.

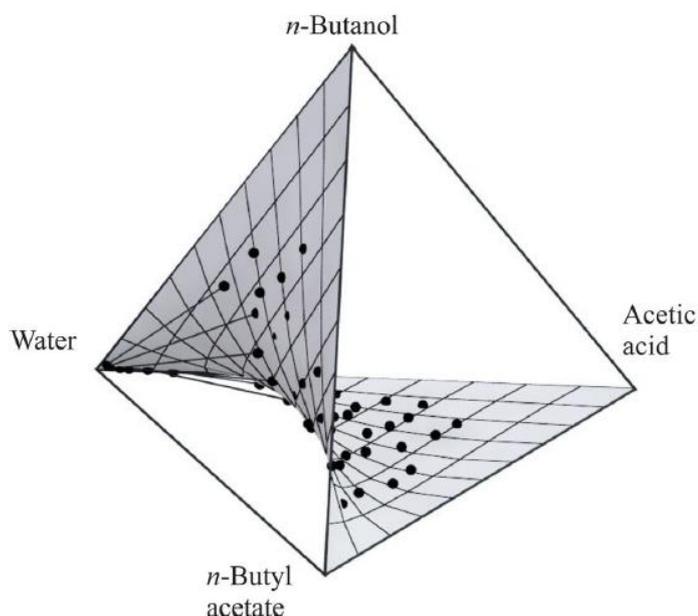


**Рис. 1.15.** Поверхность растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 308,15 К [30]



**Рис. 1.16.** Бинодальная поверхность в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 318,15 К, (○—○) – растворимость, (●—●) – равновесие жидкость-жидкость, (★—★) – критическая кривая [31]

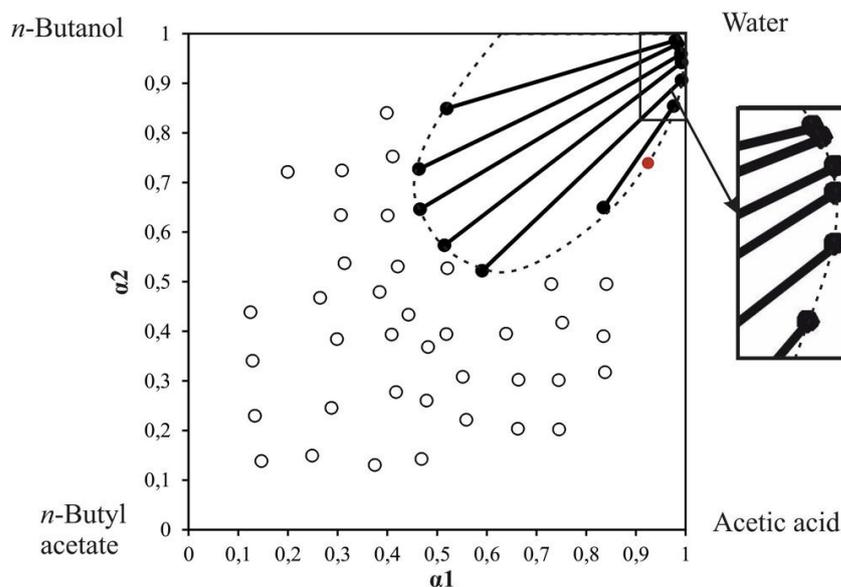
Авторы статьи [32] провели исследование химического равновесия в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 308,15 К и атмосферном давлении. Было выявлено, что поверхность химического равновесия принадлежит как гомогенной, так и гетерогенной области составов. Для достижения химического равновесия использовали концентрированную соляную кислоту в качестве катализатора реакции этерификации и ожидали наступления постоянного состава смеси в течение 5 дней. Химически равновесные пробы анализировали на газовом хроматографе и по полученным данным была построена поверхность химического равновесия (Рис. 1.17). Границами поверхности химического равновесия являются четыре нереакционные бинарные подсистемы: уксусная кислота – *n*-бутилацетат, уксусная кислота – вода, *n*-бутанол – *n*-бутилацетат и *n*-бутанол – вода. Остальные две бинарные системы (уксусная кислота – *n*-бутанол и *n*-бутилацетат – вода), а также все четыре тройные системы, являются реакционноспособными и находятся в химически неравновесном состоянии, поэтому они не принадлежат поверхности химического равновесия.



**Рис. 1.17.** Поверхность химического равновесия в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 308,15 К; (●—●) – ноды, соединяющие составы химически равновесных фаз в гетерогенной области составов [32]

На рисунке 1.18 данные о химически равновесных составах представлены в квадрате альфа-переменных, где  $\alpha_1 = x_1 + x_4$ ,  $\alpha_2 = x_2 + x_4$ . Такая диаграмма дает четкое

представление о расположении гетерогенной области составов. Бинодальная кривая проходит крайне близко к стороне квадрата «кислота – вода», но не касается ее. Конечные точки бинодали относятся к стороне «спирт – вода», то есть к ноде бинарной системы *n*-бутанол – вода. Также авторами была найдена критическая точка в этой области химически равновесных составов.



**Рис. 1.18.** Гетерогенная область поверхности химического равновесия в системе уксусная кислота (1) – *n*-бутанол (2) – *n*-бутилацетат (3) – вода (4) при 308,15 К: (●—●) – ноды, (○) – гомогенные химически равновесные составы, (●) – критическая точка

[32]

## 2. О критических явлениях в жидкофазных системах

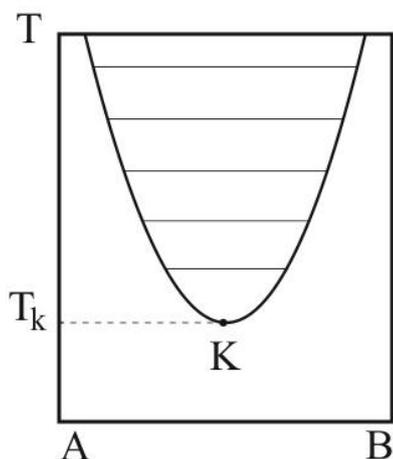
Критическое состояние жидкофазной системы – это состояние, в котором две или более фазы, находящиеся в термодинамическом равновесии, становятся тождественными по своим свойствам. Это означает, что при приближении к критическому состоянию разница в таких свойствах как состав, плотность, теплота фазового перехода и межфазное поверхностное натяжение в сосуществующих фазах уменьшается. В самом критическом состоянии эта разница равна нулю. Точку на фазовой диаграмме, отвечающей составу смеси в критическом состоянии, называют критической [33].

В критической области составов происходят многочисленные аномалии, называемые критическими явлениями [34]. Одним из примеров критического

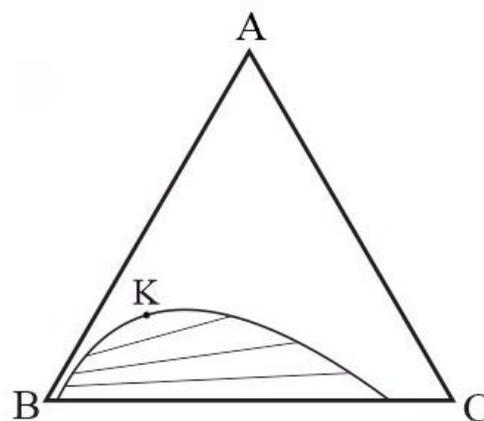
состояния является точка Кюри или температура Кюри. Точка Кюри – это температура фазового перехода 2 рода, при которой происходит скачкообразное изменение магнитных свойств вещества [35]. Вторым распространенным примером критического состояния является критическая точка в системе жидкость-пар. В данной точке плотность жидкости и ее насыщенного пара становятся одинаковыми, а поверхностное натяжение жидкости становится равным нулю, и граница раздела фаз исчезает. Такое состояние системы называется сверхкритической жидкостью или сверхкритическим флюидом (СКФ) [33].

В текущем исследовании рассматриваются критические явления, возникающие в гетерогенных реакционных системах жидкость-жидкость. Основные положения критической теории описаны в [36]. Критические явления объясняют длинноволновой природой флуктуаций параметра порядка. В теории Ландау параметр порядка связан с симметрией природы фазовых переходов второго рода: так, параметр порядка, принимает отличные от нуля значения в фазе с меньшей симметрией и тождественно равен нулю в неупорядоченной фазе. А именно, при понижении температуры в точке фазового перехода происходит спонтанное (самопроизвольное) нарушение (понижение) симметрии системы, связанное с появлением ненулевого среднего значения параметра порядка. Таким образом, при приближении к критической точке флуктуации возрастают настолько, что короткодействующие межмолекулярные взаимодействия оказываются несущественными. В самой критической точке флуктуации обращаются в бесконечность, и устойчивость системы становится равна нулю [37].

Характерное расположение критической точки в бинарных и тройных системах представлено на рисунке 1.19. К критической точке «стягиваются» ноды, соединяющие составы сосуществующих фаз. Длина нод уменьшается, что говорит о сближении составов фаз при приближении к критической точке [38].



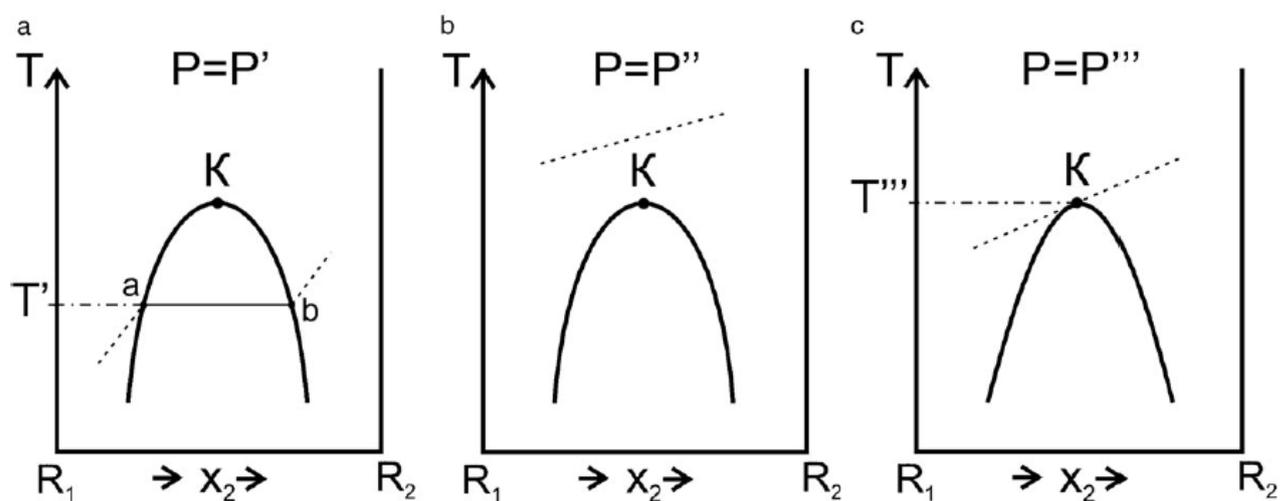
**Рис. 1.19а.** Фазовая диаграмма бинарной гетерогенной системы АВ с критической точкой К и критической температурой  $T_k$



**Рис. 1.19б.** Фазовая диаграмма тройной гетерогенной системы АВС с критической точкой К

В работе [39] авторы приводят детальное исследование критических явлений в многокомпонентных реакционных расслаивающихся системах. Основными тезисами, представленными в статье, является топология фазовых диаграмм при равновесии жидкость-жидкость для бинарных и тройных систем, возможные трансформации фазовых диаграмм, вызванные смещением химического равновесия и изменением формы бинодали, превращения, приводящие к образованию химически равновесной критической фазы. Также отмечено, что взаимное пересечение поверхности химического равновесия и бинодали в тетраэдре составов приводит к возникновению области одновременного химического и фазового равновесия с двумя критическими точками (химически равновесными критическими фазами).

На рисунке 1.20. представлены диаграммы с тремя возможными взаимными расположениями бинодали и кривой химического равновесия в бинарной системе. Пунктирная линия показывает кривую химического равновесия, положение которой зависит от температуры. Жирная сплошная линия – бинодаль, проходящая через критическую точку К.



**Рис. 1.20.** Взаимное расположение бинодальной кривой (—) и кривой химического равновесия (- - -) при различных значениях давления в бинарной системе

Разница между тремя типами взаимного расположения кривых проявляется при различных значениях давления в системе. Так, при давлении  $P = P'$  температурный сдвиг химического равновесия в гомогенной области при температуре  $T = T'$  приведет к состоянию одновременного фазового и химического равновесия. При давлении  $P = P''$  состояние химического равновесия принадлежит гомогенной области составов при любых температурных сдвигах. В таком случае вся гетерогенная область составов не соответствует химическому равновесию. При давлении  $P = P'''$  температурное смещение химического равновесия при  $T = T'''$  проходит через критическую точку равновесия жидкость-жидкость. Другими словами, критическая фаза является одновременно и химически равновесной.

Большую работу по исследованию критических фаз в тройных системах провели авторы статьи [40]. Были получены ноды, бинодальные кривые и составы критических точек для 50 тройных систем вода – органическое соединение– органическое соединение

В работах [41-43] приведено большое разнообразие областей практического применения систем, имеющих критические области составов, и сверхкритических флюидов. Отмечено, что данные о фазовом поведении в подобных системах могут применяться в таких отраслях как пищевая промышленность, фармацевтика и производство биодизельного топлива.

### 3. Методы расчета фазового равновесия и критических составов в жидкофазных системах

Важным этапом изучения многофазных систем, в том числе систем с химическим взаимодействием, является моделирование термодинамических свойств. В частности, прогнозирование поведения коэффициентов активности и установление функциональных зависимостей между ними и мольными долями компонентов в изучаемой системе [44].

В данном пункте представлено и описано несколько основных моделей, используемых при корреляции и прогнозировании фазового равновесия жидкость-жидкость в многокомпонентных расслаивающихся системах с химической реакцией, а также для определения составов критических фаз.

#### 3.1. Уравнение NRTL

Модели, предназначенные для установления функциональной зависимости между коэффициентами активности и мольными долями компонентов в многофазных системах, в основном строятся на описании избыточной энергии Гиббса. Одной из таких моделей является модель Вильсона [45], которая описывает избыточную энергию Гиббса и коэффициенты активности следующим образом:

$$G^E = -RT \sum_{i=1}^N x_i \ln(1 - \sum_{j=1}^N x_j A_{j/i}) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i = -\ln(1 - \sum_j x_j A_{j/i}) + 1 - \sum_j \frac{x_j(1-A_{j/i})}{1 - \sum_k x_k A_{k/j}}, \quad (2)$$

$$A_{i/i} = 0, \quad A_{i/j} \neq A_{j/i}$$

Данная модель достаточно хорошо описывает равновесие жидкость-пар и избыточные энтальпии, однако модель Вильсона применима только к гомогенным системам [46].

Уравнение NRTL (Non-Random Two-Liquid) [44,47,48] относится к моделям локального состава, так как основано на гипотезе Вильсона. Суть гипотезы состоит в том, что локальная концентрация вокруг молекулы отличается от объемной. Такой факт связан с различием между энергией взаимодействия центральной молекулы с молекулами своего типа  $g_{ii}$  и с молекулами другого типа  $g_{ij}$ . Модель основана на расчете коэффициентов активности  $\gamma_i$  вещества  $i$  в жидкой фазе  $x_i$ .

Модель NRTL описывает избыточную энергию Гиббса следующим образом:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}}, \quad (3)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}, \quad (4)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij}) \quad (5)$$

$\tau_{ij}$  – безразмерный параметр взаимодействия.  $g_{ij}$  – энергетический параметр бинарного взаимодействия молекул  $i$  и  $j$ .  $\alpha$  – параметр «неслучайности» («non-randomness parameter»), который характеризует степень упорядоченности распределения молекул в растворе. Для жидкости, в которой локальное распределение вокруг центральной молекулы является абсолютно случайным, параметр  $\alpha = 0$ . Чем выше параметр, тем более упорядоченное локальное распределение. В большинстве случаев  $\alpha$  варьируется от 0,2 до 0,48. Более высокие значения присущи водным системам за счет более упорядоченной структуры, которая возникает благодаря водородным связям.

Основное выражение для логарифмов коэффициентов активности  $\gamma_i$  компонента  $i$  выглядит так:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right) \quad (6)$$

Преимущество данной модели состоит в том, что в отличие от модели Вильсона она может быть применена для описания коэффициентов активности в системах с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге с такой же степенью точности, как и в гомогенных растворах.

Кроме того, в [47,48] отмечено, что параметры  $g_{ij}$  имеют слабую линейную зависимость от температуры в широком интервале температур. Однако в небольшом интервале температур этой зависимостью можно пренебречь. Параметр  $\alpha$  принимается постоянным при любых изменениях температуры.

Для оптимизации расчетов параметров NRTL используется целевая функция (OF – objective function), которая минимизирует разницу между экспериментальными и расчетными значениями:

$$OF = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ (x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{cal})_{or}^2 + (x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{cal})_w^2 \right] \quad (7)$$

$i$  и  $j$  обозначают компоненты системы и ноды, соответственно. Обозначения **or** и **w** указывают на органическую и водную сосуществующие фазы, **exp** и **cal** на экспериментальные и расчетные данные. Общее количество компонентов и нод в системе отмечены как **n** и **m**, соответственно.

Стандартное отклонение  $\sigma$  рассчитывается путем извлечения корня из целевой функции с учетом количества компонентов (**n**) и количества нод (**m**) в системе:

$$\sigma (\%) = 100 * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ (x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{cal})_{or}^2 + (x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{cal})_w^2 \right]}{2mn}} \quad (8)$$

### 3.2. Уравнение UNIFAC

Уравнение UNIFAC [44,49] (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) основана на модели UNIQUAC и является более развитой ее версией. В основе данной модели лежит концепция, в которой каждое вещество представлено как комбинация функциональных групп. Такой подход позволяет описать любую систему с помощью ограниченного количества групп, для которых заранее известны определенные параметры. В таком случае данная модель позволяет произвести не только корреляционные расчеты фазового равновесия, но и спрогнозировать его. Возможность предсказывать поведение сосуществующих фаз в многокомпонентных гетерогенных системах дает больше возможностей использования уравнения UNIFAC, в отличие от уравнения NRTL, с помощью которого возможны только корреляционные расчеты.

Согласно модели UNIFAC логарифмы коэффициентов активности представлены как сумма комбинаторной  $\ln\gamma_i^C$  и остаточной  $\ln\gamma_i^R$  частей:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (9)$$

Комбинаторная составляющая коэффициентов активности описывает геометрические параметры функциональной группы **k**, а именно площадь поверхности **Q<sub>k</sub>** и ван-дер-ваальсовский объем **R<sub>k</sub>** группы. Рассчитываются логарифмы комбинаторных частей коэффициентов активности следующим образом:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j, \quad (10)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad (11)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad (12,13)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k, \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (14,15)$$

$v_k$  – количество функциональных групп  $\mathbf{k}$  в молекуле.

Остаточная часть коэффициентов активности обусловлена взаимодействиями между функциональными группами, присутствующими в системе. Запись логарифма коэффициента активности для молекулы  $\mathbf{i}$  выглядит следующим образом:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left| \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right| \quad (16)$$

где  $\Gamma_k$  и  $\Gamma_k^{(i)}$  – остаточные коэффициенты активности функциональной группы  $\mathbf{k}$  в растворе и чистом веществе  $\mathbf{i}$  соответственно. Расчет  $\ln \Gamma_k$  и  $\ln \Gamma_k^{(i)}$  происходит по следующей формуле:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (17)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}, \quad (18)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left( \frac{-U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left( \frac{-a_{mn}}{T} \right), \quad (19)$$

$$a_{mn} \neq a_{nm}$$

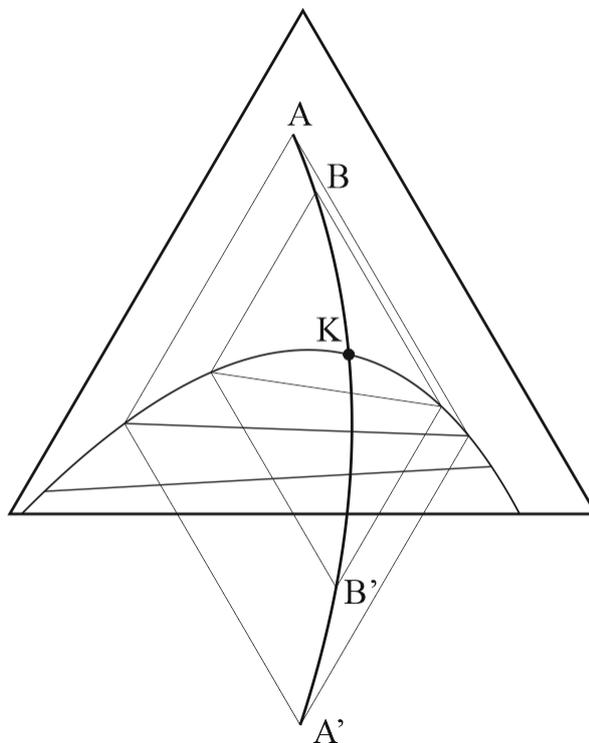
где  $X_m$  – это мольная доля группы  $\mathbf{m}$  в смеси,  $U_{mn}$  – энергия взаимодействия между группами  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{n}$ .

В целом, модель UNIFAC можно считать достаточно универсальной, так как помимо возможности прогнозирования фазового равновесия, модель может быть применима для описания ассоциированных растворов.

### 3.3. Метод Колледжа

Помимо экспериментальных способов нахождения составов критических точек существуют также расчетные методы. Большинство из них основаны на данных о критических температурах и давлениях, и уравнениях энергии Гиббса [50,51]. Относительно простым и наглядным методом расчета критических точек является геометрический метод Колледжа. Нахождение критических составов по данному методу происходит на основании данных о равновесии жидкость-жидкость. Главным ограничением метода Колледжа является его применение в исследовании только тройных гетерогенных жидкофазных системах.

Суть метода состоит в построении треугольников на основании нод, соединяющих составы сосуществующих фаз, таким образом, чтобы две другие стороны треугольников располагались параллельно сторонам концентрационного треугольника Гиббса-Розебома. Далее кривая, проведенная через вершины всех построенных треугольников (**А**, **А'**, **В**, **В'**), будет пересекать бинадаль в критической точке **К** (Рис. 1.21).



**Рис. 1.21.** Пример нахождения критической точки в тройной гетерогенной системе по геометрическому методу Колледжа, **А**, **А'**, **В**, **В'** – вершины построенных треугольников, **К** – критическая точка

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 1. Очистка реактивов

В текущей работе все вещества были тщательно очищены перед их использованием. Процесс очистки проводили различными методами в зависимости от вещества. Так, в работе было использовано 6 веществ: 4 компонента исследуемой системы (уксусная кислота, *n*-бутанол, *n*-бутилацетат, вода), *n*-пропилацетат в качестве внешнего стандарта и этанол, как растворитель.

Уксусная кислота, *n*-бутанол, *n*-бутилацетат и *n*-пропилацетат были очищены методом ректификации. Данный метод основан на различии температур кипения веществ, составляющих смесь. Разделение двойных или многокомпонентных смесей происходит за счет противоточного массообмена между паром и жидкостью. Для ректификации используют колонные аппараты (ректификационные колонны), в которых осуществляется многократный контакт между потоками паровой и жидкой фаз. При движении вверх пар обогащается легколетучими компонентами (ЛЛК), а жидкость при движении вниз обогащается труднолетучими компонентами (ТЛК). Так, при определенных параметрах колонны на выходе можно получить практически чистые компоненты. В нашем случае была использована тарельчатая ректификационная колонна (18 теоретических тарелок). Итоговая чистота веществ после ректификации представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Чистота реактивов

Компонент	Чистота, мол. доли
уксусная кислота	0,992
<i>n</i> -бутанол	0,997
<i>n</i> -бутилацетат	0,999
<i>n</i> -пропилацетат	0,999
бидистиллированная вода	0,999
этанол	0,995

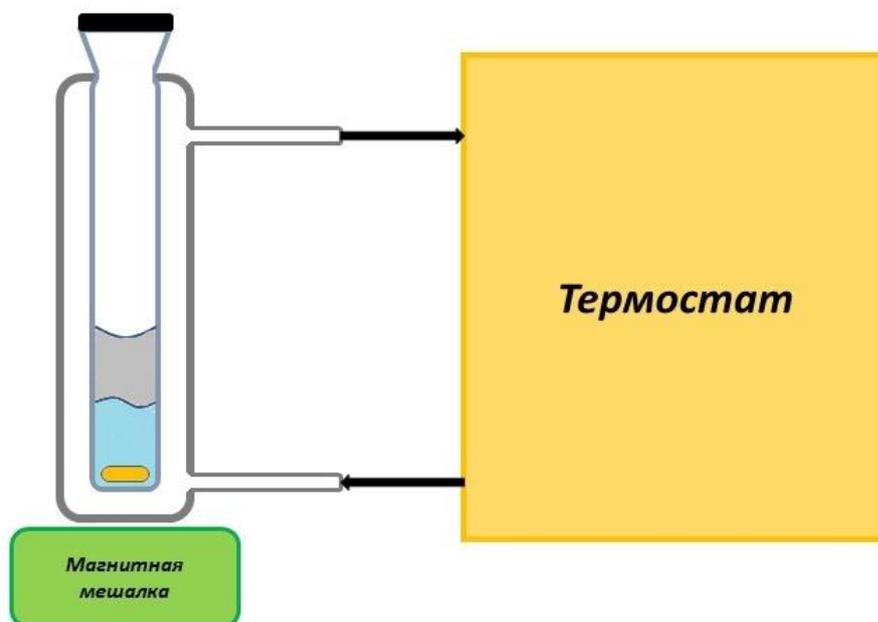
Дистилляцию воды проводили два раза для получения более чистого компонента. Очистка этанола проходила методом сушки над молекулярными ситами (Цеолит КА).

Проверку чистоты реактивов проводили методом газовой хроматографии. Анализ проводили на газовом хроматографе «Shimadzu GC-2010 Plus» с капиллярной колонкой HP-FFAP (50 м × 0,32 мм).

## **2. Исследование фазового равновесия методом газовой хроматографии**

### **2.1. Методика экспериментального исследования**

Для приготовления равновесных гетерогенных составов была сконструирована специальная термостатируемая установка (Рис. 2.1). Она состоит из термостатируемой ячейки, подсоединенной к жидкостному термостату (LOIP LT-105), и магнитной мешалки с магнитным якорем.



**Рис. 2.1.** Термостатируемая установка для изучения равновесия жидкость-жидкость

В первую очередь в ячейку погружали бинарную (при изучении тройной системы) или тройную (при изучении четверной системы) гетерогенную смесь, закрывали и термостатировали при 55 °С. Смесь сначала перемешивали в течение 10 минут, а затем дожидались наступления фазового равновесия. Равновесие наступало достаточно быстро за счет высокой температуры (5-10 мин). Параллельно готовили две вials с растворителем (600 мкл) и внешним стандартом (50 мкл). После наступления фазового равновесия из ячейки отбирали пробы по 50 мкл верхней и нижней фазы в уже подготовленные вials.

Далее для определения составов сосуществующих фаз равновесные смеси изучали методом газовой хроматографии. Анализ проводили на газовом хроматографе «Shimadzu GC-2010 Plus» с капиллярной колонкой HP-FFAP с полярным наполнителем, длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. Рабочая температура колонки увеличивалась с первой минуты анализа, начиная со 100 °С, в течение 10 минут со скоростью 10 °С/мин. Температуры испарителя и детектора по теплопроводности (ДТП) составили 250 °С. В качестве газа-носителя был выбран гелий (марка А). Скорость подачи газа в колонку составила 2 мл/мин. Анализ каждой пробы проводили 3 раза для сходимости полученных составов. Ввод проб в хроматограф проводили хроматографическим шприцем Hamilton на 10 мкл. Данные условия были подобраны для хорошего разделения компонентов системы и быстроты проведения анализа. Пример хроматограммы для четверной системы представлен на рисунке 2.2.



**Рис. 2.2.** Образец хроматограммы для системы уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода с добавлением внешнего стандарта и растворителя

После исследования полученных составов в термостатируемую ячейку добавляли определенное количество третьего или четвертого компонента (в зависимости от изучаемой системы). Затем снова проводили последовательность действий, описанную выше. Такой цикл действий повторяли до тех пор, пока не была

исследована вся гетерогенная область системы. Ошибка газохроматографического анализа составляла  $\pm 0,005$  мольной доли.

## 2.2. Калибровка хроматографа

Калибровку хроматографа проводили методом внешнего стандарта. В качестве стандарта был выбран *n*-пропилацетат.

Готовили 4 раствора с заданными концентрациями всех компонентов системы (кислота, спирт, эфир, вода) и внешнего стандарта при определенных соотношениях (табл. 2.2). Растворы готовили весовым методом на аналитических весах «OHAUS Pioneer PA214» с точностью 0,0001 г. Далее приготовленные растворы были проанализированы на хроматографе. По полученным соотношениям площадей пиков на хроматограммах и заранее известным соотношениям концентраций внешнего стандарта к компонентам системы были найдены калибровочные коэффициенты для каждого компонента. Формула для расчета коэффициентов представлена ниже:

$$\frac{C_x}{C_{PrOAc}} = k * \frac{S_x}{S_{PrOAc}} \quad (20)$$

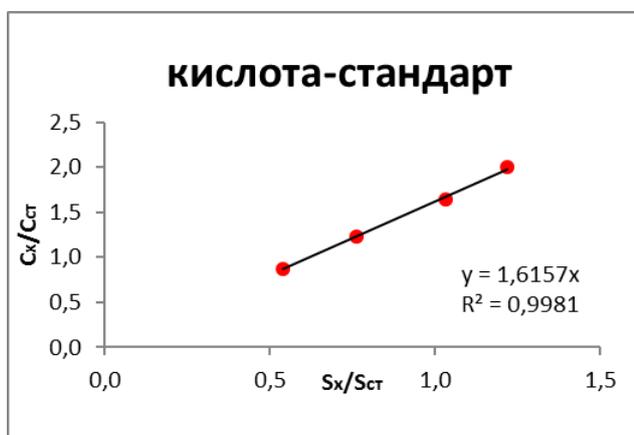
где  $C_x$  – концентрация компонента системы,  $S_x$  – площадь пика компонента системы,  $k$  – калибровочный коэффициент

**Таблица 2.2.** Составы калибровочных растворов

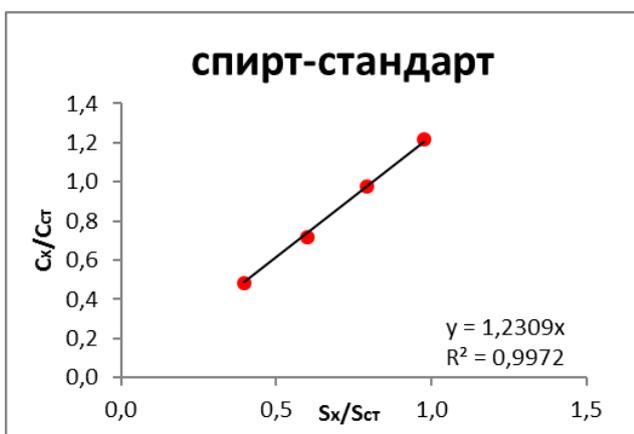
Концентрации компонентов, мол. доли				
уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода	<i>n</i> -пропилацетат
0,167	0,102	0,072	0,576	<b>0,084</b>
0,167	0,099	0,072	0,561	<b>0,102</b>
0,163	0,095	0,069	0,540	<b>0,133</b>
0,161	0,090	0,066	0,497	<b>0,186</b>

Как видно из рисунков 2.3–2.6, между площадью пика компонента раствора и его концентрацией наблюдается прямая линейная зависимость. При экстраполяции на ноль и линейной аппроксимации ряда полученных точек были найдены уравнения

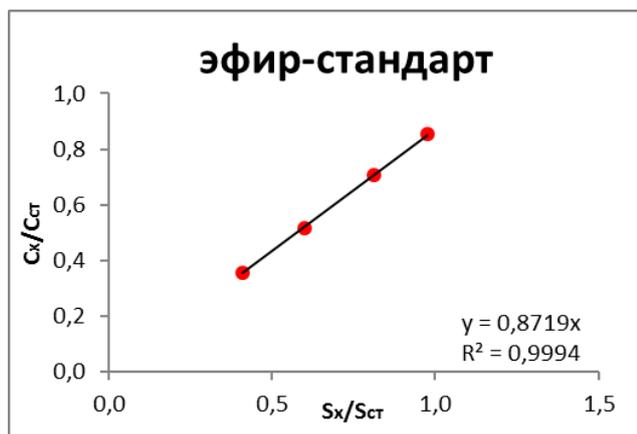
прямых. Тангенс угла наклона прямой является калибровочным коэффициентом для соответствующего компонента системы.



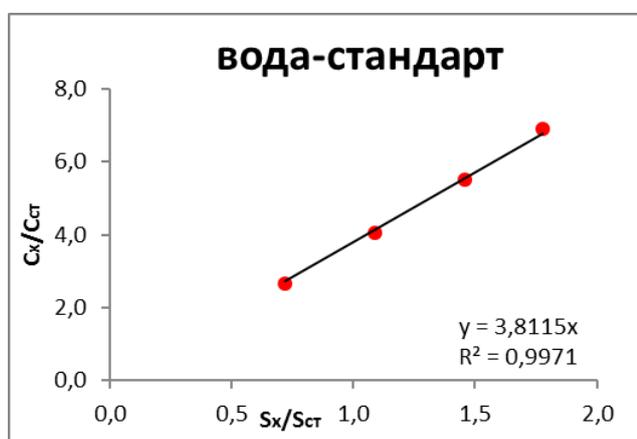
**Рис. 2.3.** Калибровочный график для системы уксусная кислота – стандарт (по оси  $x$  – отношение площадей компонентов, по оси  $y$  – отношение мольных долей компонентов,  $R^2$  – величина достоверности аппроксимации)



**Рис. 2.4.** Калибровочный график для системы  $n$ -бутанол – стандарт (по оси  $x$  – отношение площадей компонентов, по оси  $y$  – отношение мольных долей компонентов,  $R^2$  – величина достоверности аппроксимации)



**Рис. 2.5.** Калибровочный график для системы *n*-бутилацетат – стандарт (по оси *x* – отношение площадей компонентов, по оси *y* – отношение мольных долей компонентов,  $R^2$  – величина достоверности аппроксимации)



**Рис. 2.6.** Калибровочный график для системы вода – стандарт (по оси *x* – отношение площадей компонентов, по оси *y* – отношение мольных долей компонентов,  $R^2$  – величина достоверности аппроксимации)

Калибровочные коэффициенты, полученные для каждой пары «компонент системы – внешний стандарт», представлены в таблице 2.3.

**Таблица 2.3.** Калибровочные коэффициенты

Система	Коэффициент $k$
уксусная кислота – стандарт	1,6157
<i>n</i> -бутанол – стандарт	1,2309
<i>n</i> -бутилацетат – стандарт	0,8719
вода – стандарт	3,8115

### 2.3. Равновесие жидкость-жидкость в бинарных системах

Фазовое равновесие исследовали в двух бинарных системах *n*-бутилацетат – вода и *n*-бутанол – вода. Для этого в термостатируемую ячейку погружали смесь эфира и воды (спирта и воды) в определенном соотношении и после достижения равновесия фазы системы анализировали на газовом хроматографе.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость для двух бинарных систем (*n*-бутилацетат – вода и *n*-бутанол – вода) при 55 °С и атмосферном давлении приведены в таблице 2.4. Графически данные о бинарных системах представлены на рисунках 2.7–2.9.

**Таблица 2.4.** Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость в бинарных системах *n*-бутилацетат – вода и *n*-бутанол – вода при 55 °С

Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
-	0,891	0,109	-	0,002	0,998
0,447	-	0,553	0,017	-	0,983

### 2.4. Равновесие жидкость-жидкость в тройных системах

Фазовое равновесие было исследовано в трех тройных системах. При исследовании системы уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода в ячейку изначально погружали бинарную смесь эфир-вода определенного соотношения, термостатировали ее, а затем добавляли определенное количество уксусной кислоты. При установлении фазового равновесия отбирали пробы верхней и нижней фазы и анализировали на хроматографе. Затем добавляли следующее количество уксусной кислоты и повторяли цикл действий. Через некоторое количество добавлений кислоты смесь становилась гомогенной, и эксперимент завершали.

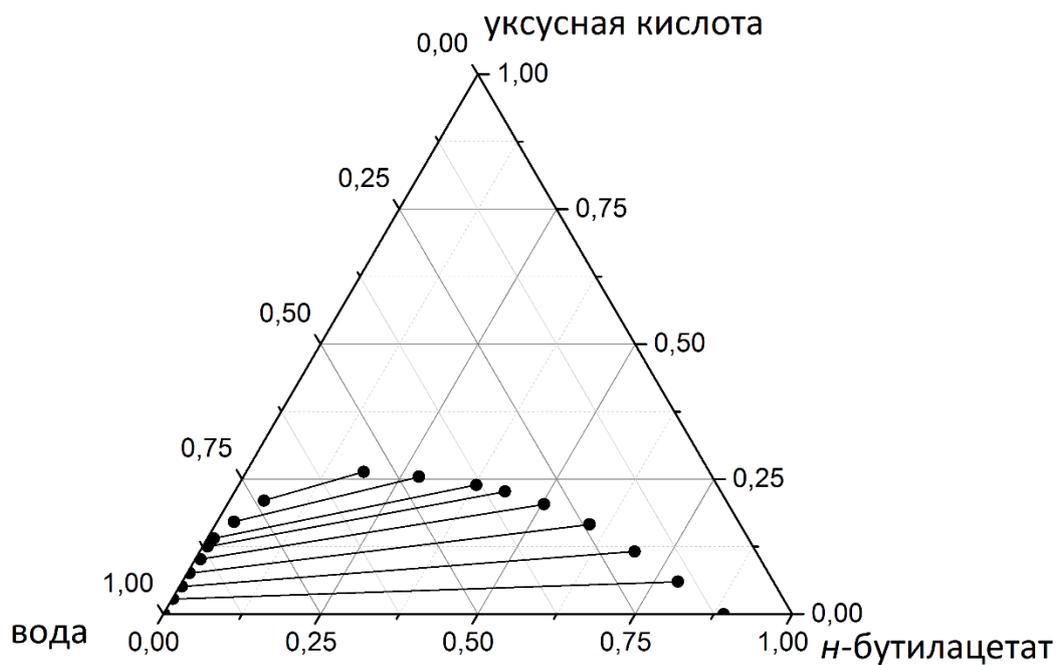
Для изучения системы уксусная кислота – *n*-бутанол – вода изначально в ячейку погружали бинарную смесь спирт-вода в определенном соотношении. Затем проводили аналогичные действия с добавлением уксусной кислоты пока смесь не гомогенизировалась.

Исследование системы *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода проводили в два подхода. Сначала в ячейку загружали бинарную смесь эфир-вода и затем добавляли определенное количество спирта. После наступления фазового равновесия пробы из обеих фаз анализировали на хроматографе. Далее добавляли следующее количество спирта и так далее по аналогии с кислотой в вышеупомянутых системах. Так как при постоянном добавлении спирта раствор не гомогенизировался, а объем ячейки заканчивался, то после определенного количества полученных нод проводили второй эксперимент. Для второго эксперимента изначально в ячейку загружали бинарную смесь спирт-вода и добавляли поочередно определенное количество эфира. Ноды, полученные при выполнении двух экспериментов, полностью описывают зону гетерогенности системы.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость для тройных систем уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода и *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С и атмосферном давлении представлены в таблицах 2.5–2.7, соответственно. Графически данные представлены в треугольниках Гиббса-Розебома в виде нод, соединяющих составы сосуществующих фаз на рисунках 2.7–2.9.

**Таблица 2.5.** Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость в тройной системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

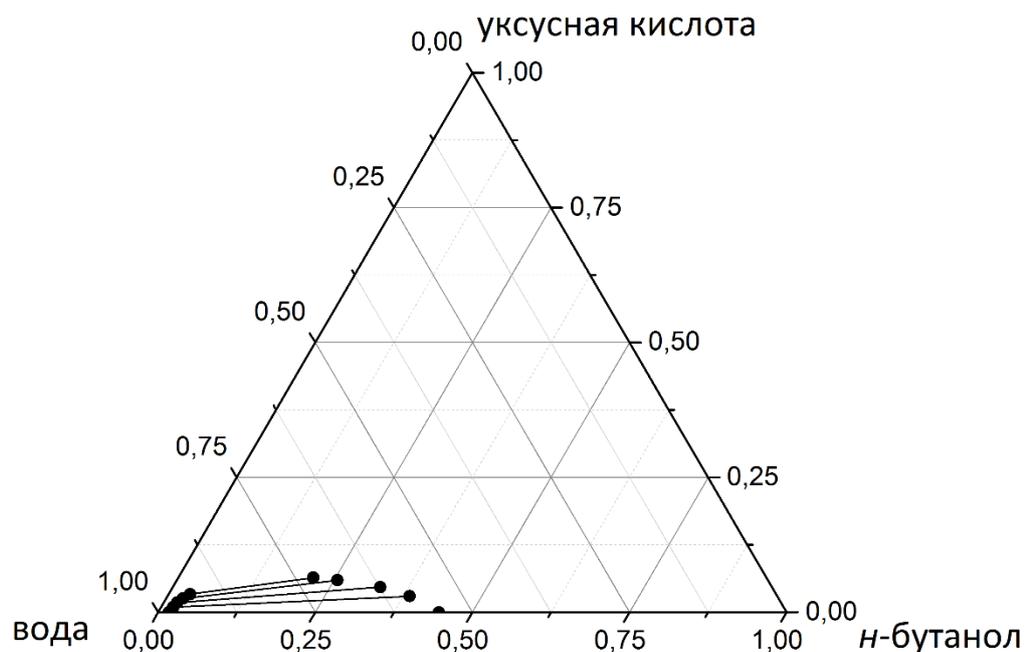
Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
уксусная кислота	<i>n</i> -бутилацетат	вода	уксусная кислота	<i>n</i> -бутилацетат	вода
0,060	0,788	0,152	0,028	0,001	0,971
0,116	0,692	0,192	0,051	0,004	0,945
0,166	0,594	0,240	0,076	0,004	0,920
0,204	0,503	0,293	0,102	0,008	0,890
0,227	0,430	0,343	0,125	0,008	0,867
0,239	0,378	0,383	0,140	0,010	0,850
0,254	0,279	0,467	0,171	0,027	0,802
0,263	0,187	0,550	0,210	0,055	0,735



**Рис. 2.7.** Фазовое равновесие в тройной системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

**Таблица 2.6.** Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость в тройной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 55 °С

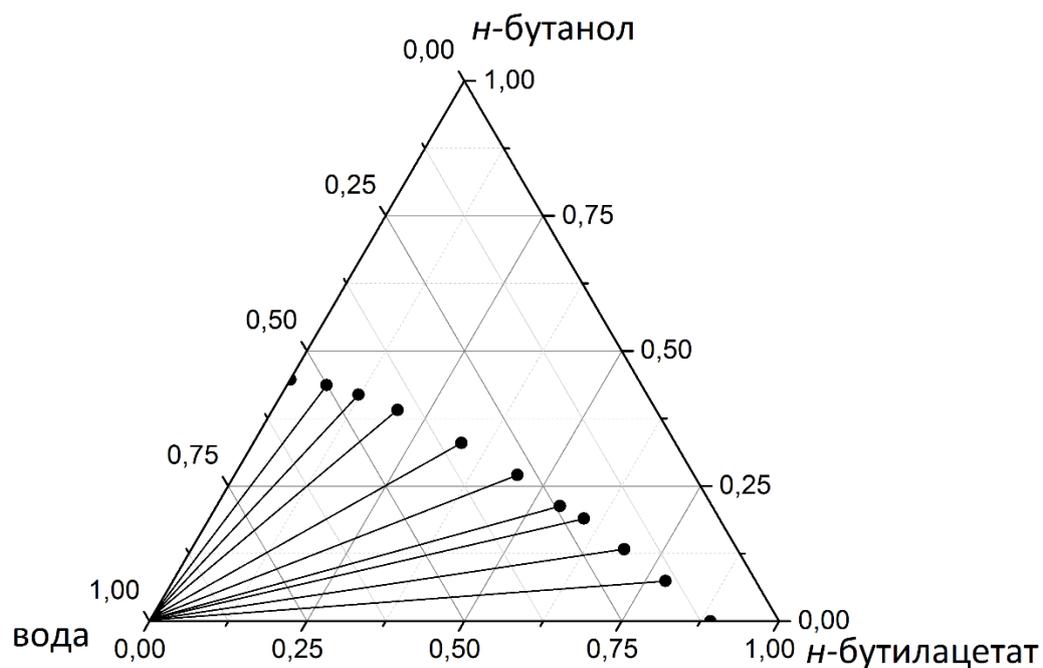
Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	вода	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	вода
0,030	0,385	0,585	0,010	0,019	0,971
0,047	0,330	0,623	0,018	0,021	0,961
0,059	0,255	0,686	0,026	0,027	0,947
0,064	0,215	0,721	0,034	0,034	0,932



**Рис. 2.8.** Фазовое равновесие в тройной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 55 °С

**Таблица 2.7.** Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость в тройной системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

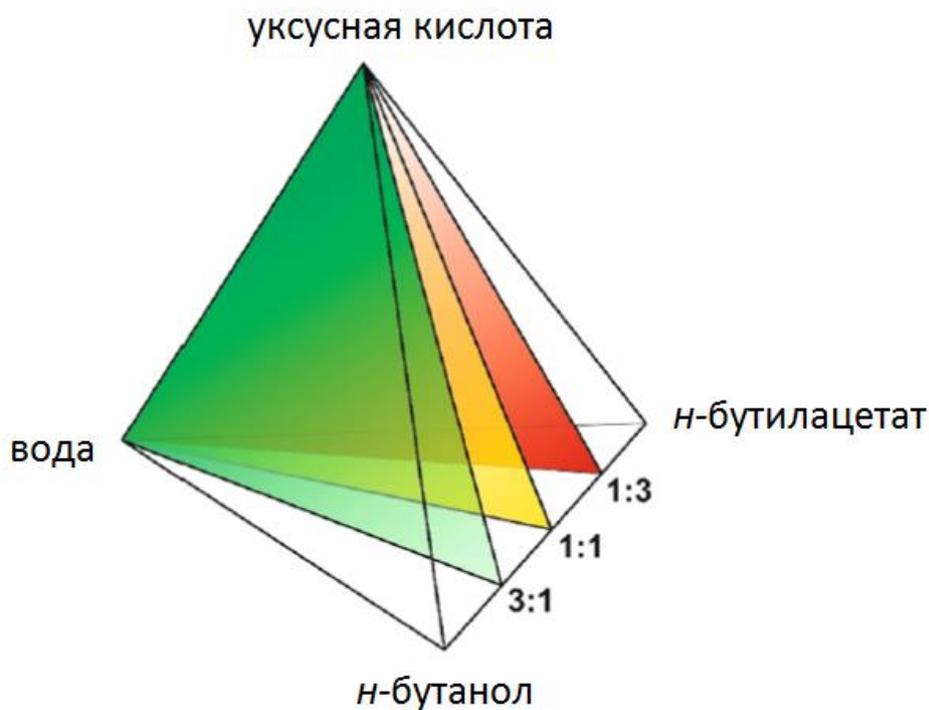
Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
0,074	0,783	0,143	0,003	0,001	0,996
0,133	0,688	0,179	0,003	0,001	0,996
0,190	0,595	0,215	0,005	0,001	0,994
0,213	0,545	0,242	0,005	0,001	0,994
0,270	0,449	0,281	0,007	0,001	0,992
0,330	0,330	0,340	0,008	0,001	0,991
0,391	0,198	0,411	0,010	0,001	0,989
0,419	0,122	0,459	0,011	0,001	0,988
0,437	0,063	0,500	0,013	0,001	0,986



**Рис. 2.9.** Фазовое равновесие в тройной системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

### 2.5. Равновесие жидкость-жидкость в четверной системе

Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода проводили при фиксированных соотношениях концентраций *n*-бутанола к *n*-бутилацетату. Было выбрано три соотношения спирта к эфиру, а именно 3:1, 1:1 и 1:3. Расположение секущих сечений концентрационного тетраэдра при выбранных соотношениях продемонстрированы на рисунке 2.10. Такой выбор сечений позволяет наглядно описать форму поверхности фазового равновесия системы.



**Рис. 2.10.** Сечения концентрационного тетраэдра при изучении четверной системы уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода

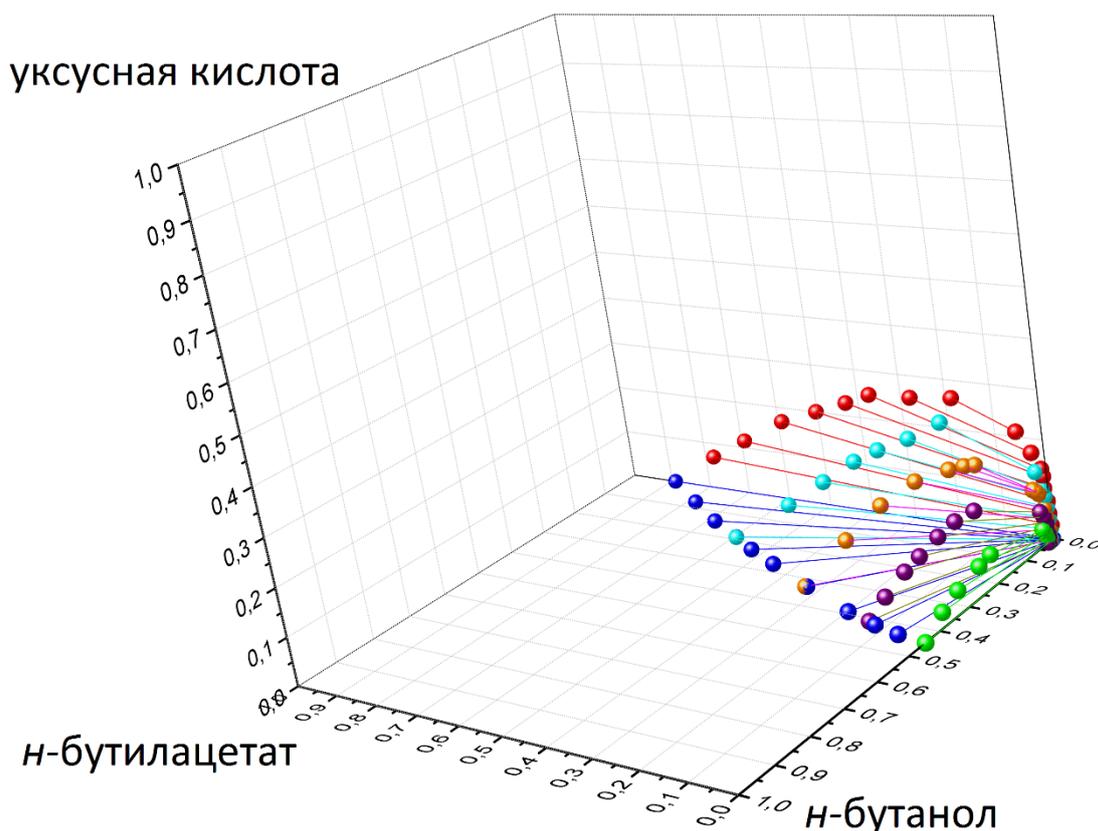
При исследовании четверной системы сначала в ячейку загружали тройную смесь спирт-эфир-вода в определенном соотношении. Далее поочередно в систему добавляли кислоту и анализировали полученные равновесные фазы. Добавление кислоты проводили также до гомогенизации системы. Всего проводили три эксперимента при трех соотношениях спирта к эфиру, указанных на рисунке 2.10.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С и атмосферном давлении представлены в таблице 2.8. Поверхность фазового равновесия, построенная по полученным данным, показана в неправильном концентрационном тетраэдре на рисунке 2.11.

Под неправильным тетраэдром подразумевается тетраэдр, построенный в прямоугольной системе координат, в которой точка, отвечающая одному чистому компоненту (в данном случае воде), находится в начале координат, а каждой из трех осей данной системы координат соответствуют бинарные системы вода – органическое вещество.

**Таблица 2.8.** Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

Соотношение концентраций (мол. долей) спирта и эфира	Концентрации компонентов, мол. доли							
	органическая фаза				водная фаза			
	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
3:1	0,000	0,411	0,140	0,449	0,000	0,018	0,001	0,981
	0,032	0,372	0,127	0,469	0,009	0,013	0,001	0,977
	0,064	0,332	0,112	0,492	0,020	0,013	0,001	0,966
	0,086	0,288	0,100	0,526	0,029	0,016	0,003	0,952
	0,102	0,251	0,084	0,563	0,040	0,017	0,001	0,942
	0,117	0,209	0,071	0,603	0,053	0,021	0,002	0,924
	0,122	0,166	0,056	0,656	0,066	0,028	0,004	0,902
1:1	0,000	0,319	0,345	0,336	0,000	0,008	0,001	0,991
	0,075	0,268	0,281	0,376	0,022	0,009	0,001	0,968
	0,131	0,214	0,225	0,430	0,045	0,011	0,002	0,941
	0,162	0,166	0,175	0,497	0,068	0,013	0,004	0,915
	0,174	0,121	0,130	0,575	0,099	0,019	0,009	0,873
	0,177	0,103	0,107	0,613	0,104	0,023	0,012	0,861
	0,176	0,090	0,093	0,640	0,107	0,024	0,017	0,852
1:3	0,000	0,190	0,595	0,215	0,000	0,004	0,001	0,995
	0,068	0,154	0,484	0,294	0,022	0,005	0,001	0,972
	0,116	0,130	0,412	0,342	0,043	0,005	0,002	0,950
	0,155	0,108	0,349	0,388	0,067	0,006	0,003	0,924
	0,185	0,085	0,297	0,433	0,088	0,007	0,005	0,900
	0,205	0,076	0,243	0,476	0,103	0,007	0,009	0,881
	0,240	0,058	0,183	0,519	0,139	0,011	0,016	0,834



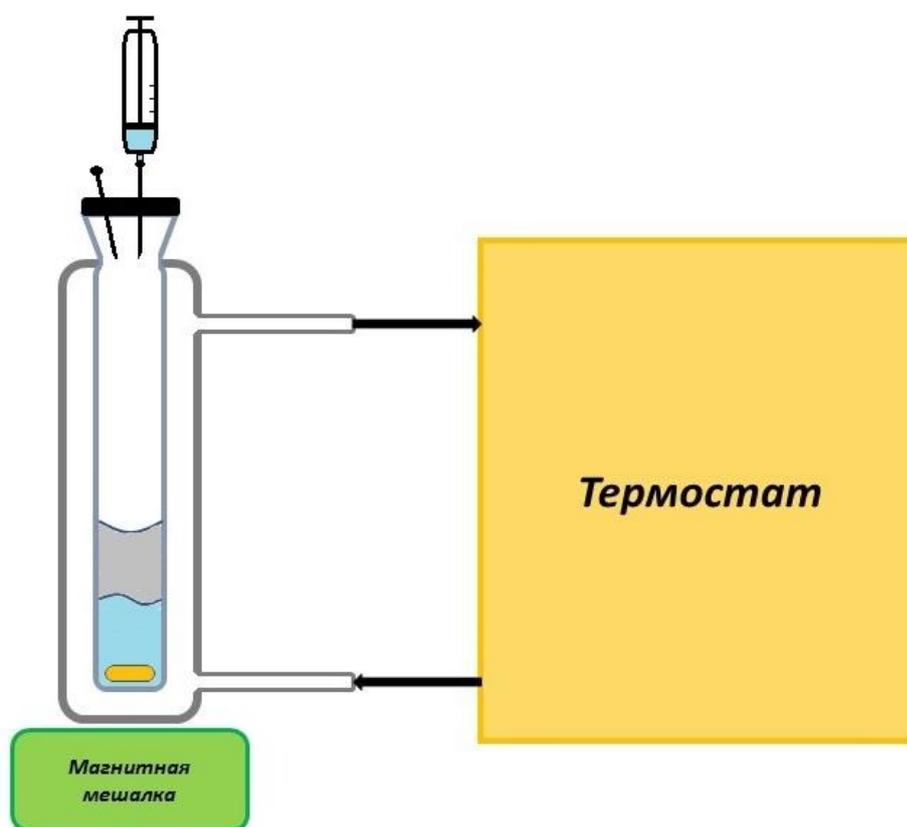
**Рис. 2.11.** Поверхность фазового равновесия в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С, соотношения спирта к эфиру: 1:0 (●—●), 3:1 (●—●), 1:1 (●—●), 1:3 (●—●), 0:1 (●—●), тройная система *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода (●—●)

### 3. Исследование растворимости методом изотермического титрования

#### 3.1. Методика экспериментального исследования

Исследование растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и ее трех тройных ограниченно растворимых подсистемах проводили изотермическим титриметрическим методом «Cloud-Point Technique» при 55 °С и атмосферном давлении.

Для проведения эксперимента была сконструирована специальная термостатируемая установка (Рис. 2.12). Она состоит из термостатируемой ячейки, соединенной с жидкостным термостатом (LOIP LT-105), которая была использована для термостатирования проб при изучении равновесия жидкость-жидкость, магнитной мешалки с якорем, а также шприцом для титрования и иглой для сброса избыточного давления.



**Рис. 2.12.** Установка для изотермического титрования методом «Cloud-Point Technique»

Для исследования тройных систем в реактор сначала погружали определенное количество первого компонента системы, который термостатировали при перемешивании в течение 5 минут. Далее в ячейку с помощью шприца добавляли второй компонент до образования второй фазы (титрование «на помутнение»). Затем полученную гетерогенную смесь оттитровывали третьим компонентом до гомогенизации системы (титрование «на просветление»). Весь процесс проходил при постоянном равномерном перемешивании. Скорость магнитной мешалки подбирали таким образом, чтобы избежать «захватывания» пузырьков воздуха вращающейся жидкой смесью, но при этом обеспечить интенсивное перемешивание. Состав, соответствующий точке на бинадальной кривой, фиксировали в момент гомогенизации раствора. Полученные массы компонентов каждой точки переводили в мольные доли.

Массы всех компонентов измеряли на аналитических весах «OHAUS Pioneer PA214» с точностью 0,0001 г. Составы смеси подбирали так, чтобы точки определяемой бинадали равномерно располагались на кривой растворимости.

При исследовании четверной системы изначально в ячейку погружали гомогенную бинарную смесь заданного состава, а далее проводили аналогичный порядок действий.

Погрешность при титровании была равной объему капли титранта (0,02 мл для воды и 0,01 мл для уксусной кислоты и *n*-бутанола).

### 3.2. Растворимость в тройных системах

Растворимость была исследована в трех тройных системах. При исследовании системы уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода в ячейку загружали определенное количество эфира. После термостатирования в смесь прикапывали воду до образования второй фазы. Далее смесь оттитровывали кислотой при постоянном перемешивании. Точку растворимости фиксировали в момент, когда раствор становился гомогенным. Такой цикл «помутнение-просветление» проводили до тех пор, пока не будет получен ряд данных, необходимых для установления хода кривой растворимости системы.

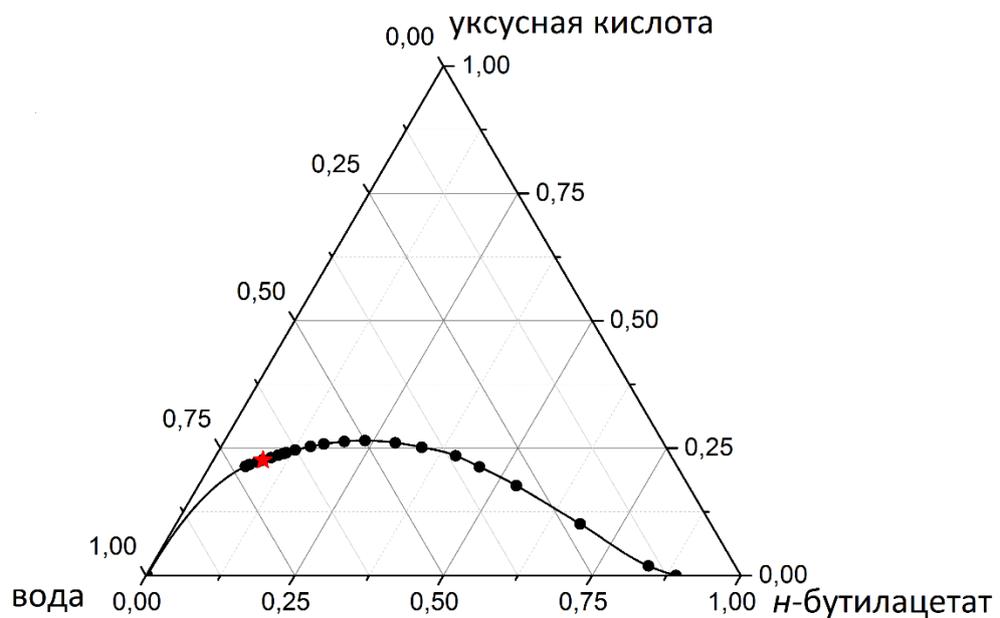
Исследование системы уксусная кислота – *n*-бутанол – вода проводили аналогично, изначально загружая в ячейку определенное количество спирта. При исследовании системы *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода сначала в установку загружали эфир, а оттитровывали на просветление спиртом.

Экспериментальные данные о растворимости для тройных систем уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода и *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С и атмосферном давлении представлены в таблицах 2.9–2.11, соответственно. Кривые растворимости, построенные на основе полученных данных, представлены в треугольниках Гиббса-Розебома на рисунках 2.13–2.15.

**Таблица 2.9.** Экспериментальные данные о растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

Концентрации компонентов, мол. доли		
уксусная кислота	<i>n</i> -бутилацетат	вода
0,019	0,835	0,146
0,101	0,679	0,220
0,176	0,534	0,290
0,213	0,454	0,333

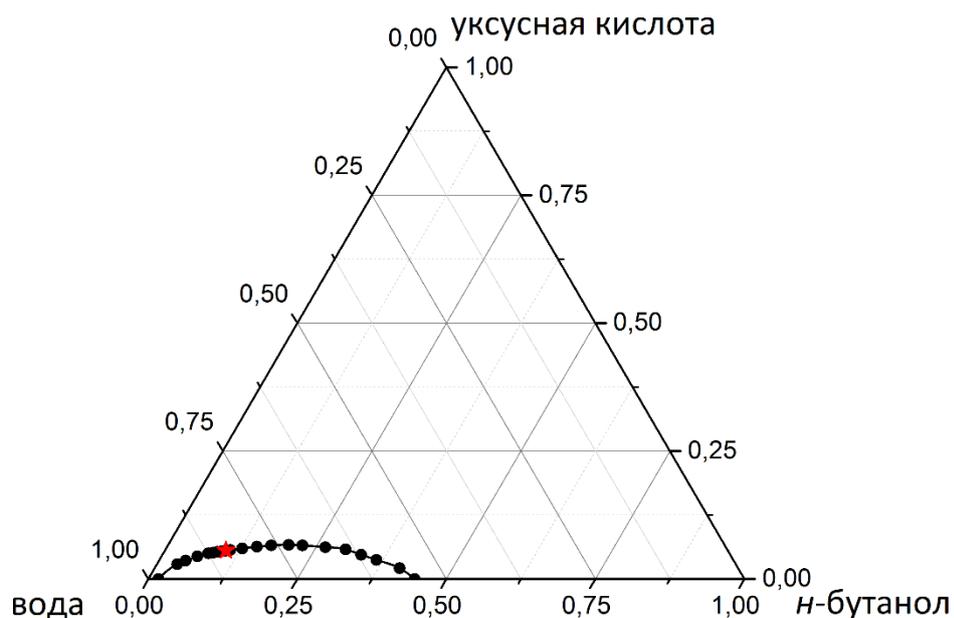
0,235	0,403	0,362
0,252	0,338	0,410
0,261	0,289	0,450
0,265	0,236	0,499
0,263	0,202	0,535
0,258	0,170	0,572
0,253	0,150	0,597
0,246	0,128	0,626
0,241	0,116	0,643
0,239	0,112	0,649
0,236	0,105	0,659
0,231	0,094	0,675
0,227	0,083	0,690
0,223	0,076	0,701
0,218	0,065	0,717
0,214	0,060	0,726



**Рис. 2.13.** Растворимость в тройной системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С, критическая точка (★)

**Таблица 2.10.** Экспериментальные данные о растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 55 °С

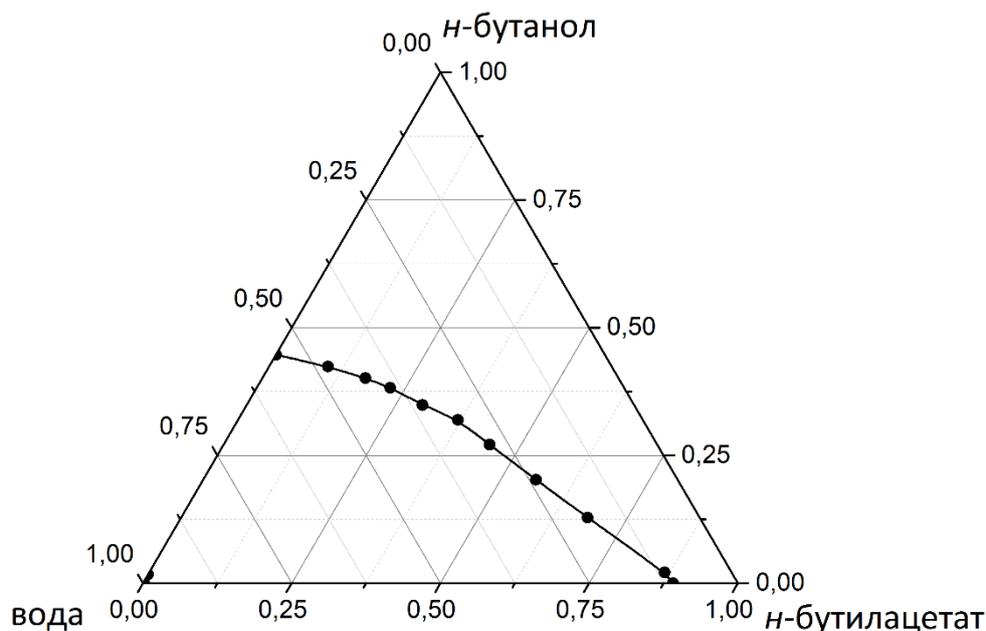
Концентрации компонентов, мол. доли		
уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	вода
0,021	0,411	0,568
0,037	0,364	0,599
0,047	0,333	0,620
0,058	0,302	0,640
0,062	0,266	0,672
0,066	0,226	0,708
0,067	0,202	0,731
0,066	0,174	0,760
0,063	0,151	0,786
0,060	0,128	0,812
0,056	0,109	0,835
0,056	0,103	0,841
0,054	0,097	0,849
0,053	0,089	0,858
0,051	0,083	0,866
0,050	0,076	0,874
0,044	0,060	0,896
0,036	0,045	0,919
0,029	0,034	0,937



**Рис. 2.14.** Растворимость в тройной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 55 °С, критическая точка (★)

**Таблица 2.11.** Экспериментальные данные о растворимости в системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

Концентрации компонентов, мол. доли		
<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
0,021	0,866	0,113
0,128	0,683	0,189
0,202	0,560	0,238
0,271	0,447	0,282
0,320	0,370	0,310
0,349	0,296	0,355
0,382	0,224	0,394
0,401	0,173	0,426
0,428	0,119	0,453
0,424	0,099	0,477



**Рис. 2.15.** Растворимость в тройной системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

### 3.3. Растворимость в четверной системе

Исследование растворимости в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода проводили при фиксированных соотношениях концентраций *n*-бутанола к *n*-бутилацетату. Соотношения спирта к эфиру были выбраны такие же, как и при исследовании фазового равновесия в этой системе, а именно 3:1, 1:1, 1:3. Расположение секущих концентрационного тетраэдра (Рис. 2.10), а также причины выбора таких соотношений были указаны выше.

Изначально в реактор загружали определенное количество смеси спирт-эфир с заданным соотношением, затем после термостатирования прикапывали воду до образования второй связи, и далее смесь оттитровывали кислотой до образования прозрачного раствора. В момент, когда раствор становился гомогенным, фиксировали количества каждого компонента в системе и отмечали точку на поверхности растворимости.

Экспериментальные данные о растворимости в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С и атмосферном давлении представлены в таблице 2.12. Поверхность растворимости, построенная на основе

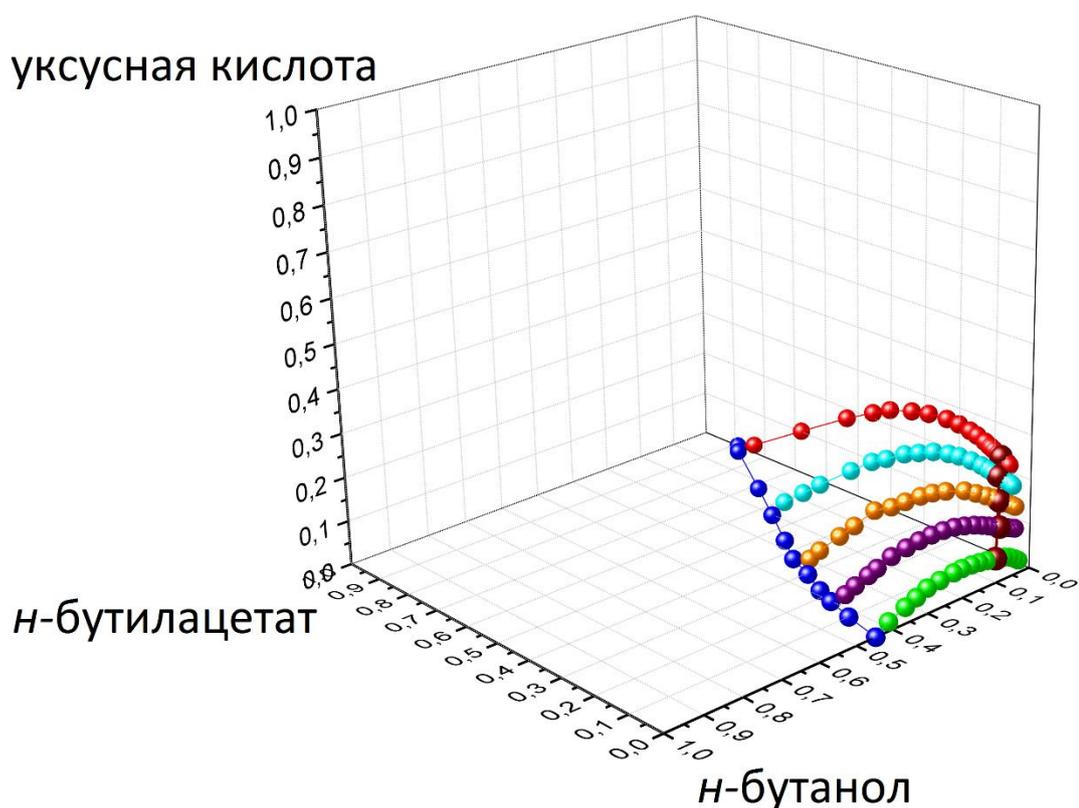
полученных данных, представлена в неправильном концентрационном тетраэдре составов на рисунке 2.16.

**Таблица 2.12.** Экспериментальные данные о растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – *n*-бутанол – вода при 55 °С

Соотношение концентраций (мол. долей) спирта и эфира	Концентрации компонентов, мол. доли			
	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
3:1	0,029	0,400	0,134	0,437
	0,044	0,379	0,127	0,450
	0,061	0,350	0,117	0,472
	0,073	0,332	0,111	0,484
	0,093	0,301	0,101	0,505
	0,105	0,269	0,090	0,536
	0,115	0,242	0,081	0,562
	0,122	0,216	0,072	0,590
	0,127	0,190	0,064	0,619
	0,129	0,166	0,056	0,649
	0,127	0,144	0,048	0,681
	0,124	0,123	0,041	0,712
	0,120	0,106	0,035	0,739
	0,115	0,091	0,030	0,764
	0,112	0,082	0,027	0,779
	0,110	0,073	0,024	0,793
	0,108	0,067	0,023	0,802
	0,105	0,056	0,019	0,820
	0,103	0,050	0,017	0,830
	0,102	0,047	0,016	0,832
0,100	0,040	0,013	0,847	
0,098	0,034	0,011	0,857	

1:1	0,017	0,319	0,320	0,344
	0,037	0,305	0,306	0,352
	0,070	0,275	0,276	0,379
	0,094	0,254	0,255	0,397
	0,129	0,225	0,225	0,421
	0,137	0,200	0,201	0,462
	0,149	0,180	0,181	0,490
	0,162	0,158	0,159	0,521
	0,169	0,141	0,141	0,549
	0,174	0,122	0,122	0,582
	0,175	0,095	0,095	0,635
	0,169	0,078	0,079	0,674
	0,164	0,064	0,064	0,708
	0,159	0,054	0,054	0,733
	0,156	0,052	0,052	0,740
	0,154	0,048	0,048	0,750
	0,152	0,045	0,045	0,758
	0,150	0,039	0,039	0,772
	0,147	0,033	0,033	0,787
	0,143	0,026	0,026	0,805
0,140	0,022	0,022	0,816	
1:3	0,029	0,180	0,545	0,246
	0,060	0,165	0,501	0,274
	0,089	0,153	0,461	0,297
	0,136	0,129	0,391	0,344
	0,167	0,114	0,344	0,375
	0,181	0,103	0,312	0,404
	0,200	0,090	0,272	0,438
	0,210	0,079	0,240	0,471
	0,219	0,069	0,209	0,503
	0,221	0,058	0,176	0,545

	0,221	0,051	0,153	0,575
	0,216	0,042	0,127	0,615
	0,210	0,035	0,105	0,650
	0,205	0,030	0,092	0,673
	0,202	0,028	0,084	0,686
	0,195	0,023	0,069	0,713
	0,188	0,018	0,055	0,739
	0,184	0,016	0,048	0,752
	0,182	0,014	0,042	0,762
	0,179	0,013	0,038	0,770



**Рис. 2.16.** Поверхность растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С, соотношения спирта к эфиру: 3:1 (●—●), 1:1 (●—●), 1:3 (●—●), критическая кривая (●—●)

#### 4. Исследование критических явлений

Целью работы также являлся анализ расположения критических точек на кривых растворимости в тройных системах и критической кривой на бинадальной поверхности четверной системы уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С и атмосферном давлении. Существует несколько как расчетных, так и экспериментальных способов определения критических составов. Например, визуальный метод, который был использован в текущем исследовании, или графический метод Колледжа.

Визуальный метод нахождения составов критических точек заключается в наблюдении за окраской растворов. При достижении критической области составов исследуемых растворов проявляются некоторые видимые аномалии. Происходит резкое усиление рассеивания света вследствие увеличения дисперсности частиц (второй фазы раствора), в результате чего раствор начинает опалесцировать. В областях бинадальной кривой далеких от критической поведение гетерогенной смеси визуально отличается. Частицы второй фазы бесцветные и крупнодисперсные. В составах, расположенных ближе к критической области, раствор превращается в густую белую эмульсию, которая гомогенизируется при добавлении одной капли титранта. В самой критической области раствор начинает опалесцировать голубым цветом. По этому голубому «свечению» визуально детектируется критическая область составов. Точка, в которой «свечение» проявляется наиболее ярко, является критической точкой. Массовые соотношения составов критических точек фиксировали и отмечали на кривых растворимости соответствующих систем. Пример раствора с голубой опалесценцией представлен на рисунке 2.17.



**Рис. 2.17.** Синяя опалесценция в критической точке

Среди исследуемых в текущей работе систем только в двух тройных наблюдается критическая точка, а именно в системах уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода и уксусная кислота – *n*-бутанол – вода. В четверной системе уже наблюдается критическая кривая, образованная массивом критических точек, ход которой можно представить в тетраэдре составов. Составы критических точек для двух тройных систем и четверной системы при трех соотношениях спирта к эфиру (3:1, 1:1, 1:3) приведены в таблице 2.13. Графически критические точки для тройных систем представлены на рисунках 2.13, 2.14, а ход критической кривой в четверной системе показан на рисунке 2.16.

**Таблица 2.13.** Экспериментальные данные о составах критических точек в системе  
уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

Соотношение концентраций (мол. долей) спирта и эфира	Концентрации компонентов, мол. доли			
	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
–	0,227	0,000	0,083	0,690
–	0,055	0,093	0,000	0,852
3:1	0,105	0,056	0,019	0,820
1:1	0,147	0,035	0,035	0,783
1:3	0,187	0,017	0,051	0,745

### Глава 3. Моделирование

Помимо экспериментального исследования в текущей работе было проведено моделирование фазового равновесия жидкость-жидкость по двум рассмотренным выше моделям, а именно по NRTL и UNIFAC. В этой главе представлены данные, полученные при расчетах.

#### 1. Расчет равновесия жидкость-жидкость по уравнению NRTL

С помощью уравнения NRTL было проведено моделирование равновесия жидкость-жидкость в четверной гетерогенной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и в ее трех тройных расслаивающихся подсистемах. Параметр «неслучайности»  $\alpha$  был выбран равным 0,3. Энергетические параметры бинарного взаимодействия  $g_{ij}$ , полученные в ходе расчетов, приведены в таблице 3.1.

**Таблица 3.1.** Энергетические параметры  $g_{ij}$ , рассчитанные по уравнению NRTL для системы уксусная кислота (1) – *n*-бутанол (2) – *n*-бутилацетат (3) – вода (4) при 55 °С,

Дж/моль

ij	1–2	1–3	1–4	2–3	2–4	3–4
$g_{ij}$	5184	-14203	-5639	-5215	7371	7081
$g_{ji}$	-7780	-1036	1142	-18868	-9072	-4395

Расчетные данные о равновесии жидкость-жидкость в тройных подсистемах уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, полученные в результате моделирования, приведены в таблицах 3.2 – 3.4. Графически рассчитанные ноды представлены на рисунках 4.10 – 4.12. Данные для четверной системы уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода приведены в приложении А.

**Таблица 3.2.** Данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, рассчитанные по NRTL

Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
уксусная кислота	<i>n</i> -бутилацетат	вода	уксусная кислота	<i>n</i> -бутилацетат	вода
0,082	0,763	0,155	0,030	0,007	0,963
0,118	0,692	0,190	0,050	0,009	0,941
0,166	0,593	0,241	0,070	0,008	0,922
0,204	0,498	0,298	0,093	0,011	0,896
0,232	0,422	0,346	0,116	0,011	0,873
0,245	0,371	0,384	0,133	0,013	0,854
0,256	0,279	0,465	0,170	0,029	0,801
0,261	0,189	0,550	0,213	0,054	0,733

**Таблица 3.3.** Данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, рассчитанные по NRTL

Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	вода	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	вода
0,030	0,385	0,585	0,010	0,019	0,971
0,047	0,331	0,622	0,018	0,021	0,961
0,059	0,255	0,686	0,026	0,027	0,947
0,064	0,215	0,721	0,034	0,034	0,932

**Таблица 3.4.** Данные о равновесии жидкость-жидкость в системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, рассчитанные по NRTL

Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
0,078	0,772	0,150	0,008	0,003	0,989
0,132	0,688	0,180	0,005	0,002	0,993
0,189	0,595	0,216	0,005	0,001	0,994
0,212	0,547	0,241	0,007	0,002	0,991
0,261	0,456	0,283	0,007	0,001	0,992
0,301	0,349	0,350	0,013	0,002	0,984
0,335	0,231	0,434	0,022	0,004	0,973
0,351	0,157	0,492	0,028	0,006	0,966
0,357	0,101	0,542	0,035	0,009	0,956

## 2. Расчет равновесия жидкость-жидкость по уравнению UNIFAC

С помощью уравнения UNIFAC также был проведен расчет фазового равновесия в расслаивающейся системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, а также в тройных подсистемах уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода. Полученные данные о составах сосуществующих фаз в соответствующих системах приведены в таблицах 3.5 – 3.7. Графическое представление полученных расчетных данных показано на рисунках 4.10 – 4.12.

**Таблица 3.5.** Данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, рассчитанные по UNIFAC

Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
уксусная кислота	<i>n</i> -бутилацетат	вода	уксусная кислота	<i>n</i> -бутилацетат	вода
0,050	0,846	0,104	0,000	0,002	0,998

0,100	0,786	0,114	0,001	0,002	0,997
0,150	0,722	0,128	0,005	0,002	0,993
0,200	0,653	0,147	0,014	0,002	0,984
0,250	0,582	0,168	0,033	0,002	0,965
0,300	0,508	0,192	0,061	0,003	0,936

**Таблица 3.6.** Данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, рассчитанные по UNIFAC

Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	вода	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	вода
0,015	0,421	0,564	0,009	0,026	0,965
0,030	0,388	0,582	0,018	0,029	0,953
0,045	0,354	0,601	0,028	0,033	0,939
0,060	0,320	0,620	0,039	0,037	0,923
0,075	0,283	0,642	0,052	0,043	0,905

**Таблица 3.7.** Данные о равновесии жидкость-жидкость в системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, рассчитанные по UNIFAC

Концентрации компонентов, мол. доли					
органическая фаза			водная фаза		
<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
0,068	0,800	0,132	0,003	0,012	0,985
0,161	0,650	0,189	0,007	0,012	0,981
0,243	0,500	0,257	0,010	0,011	0,979
0,317	0,350	0,333	0,013	0,010	0,977
0,387	0,200	0,413	0,018	0,008	0,975
0,440	0,075	0,485	0,022	0,004	0,974

## Глава 4. Обсуждение результатов

В текущей главе описывается обсуждение экспериментальных данных для четверной и ее бинарных и тройных подсистем, происходит сопоставление полученных данных о равновесии жидкость-жидкость и растворимости, описывается ход критической кривой, сравнение экспериментальных данных с расчетными, а также оценивается влияние температуры на фазовое равновесие путем сопоставления данных с представленными в литературе.

### *1. О графическом представлении данных для многокомпонентных систем*

Данные о фазовом равновесии и растворимости в тройных системах проще всего представить в треугольниках Гиббса-Розебома (Рис. 4.1 – 4.4). Вершины треугольника соответствуют чистым компонентам системы, а ребра отвечают бинарным составам. Площадь внутри треугольника характеризует состав системы, включающей все три компонента. Составы сосуществующих фаз при равновесии жидкость-жидкость соединяются линиями (нодами). Линия, разделяющая гомогенную и гетерогенную область системы внутри треугольника, называется бинодалью.

Для более наглядной визуализации данных о растворимости и равновесии жидкость-жидкость в четверной системе их представляют в концентрационном пространстве в виде тетраэдра. Существует два типа представления результатов в тетраэдре: представление данных в правильном (Рис. 4.5) и неправильном (Рис. 2.11, 2.16) концентрационном тетраэдре. Вершины тетраэдра соответствуют чистым компонентам системы, ребра – бинарным системам, а грани – тройным. Внутренний объем тетраэдра отвечает составам четверной системы.

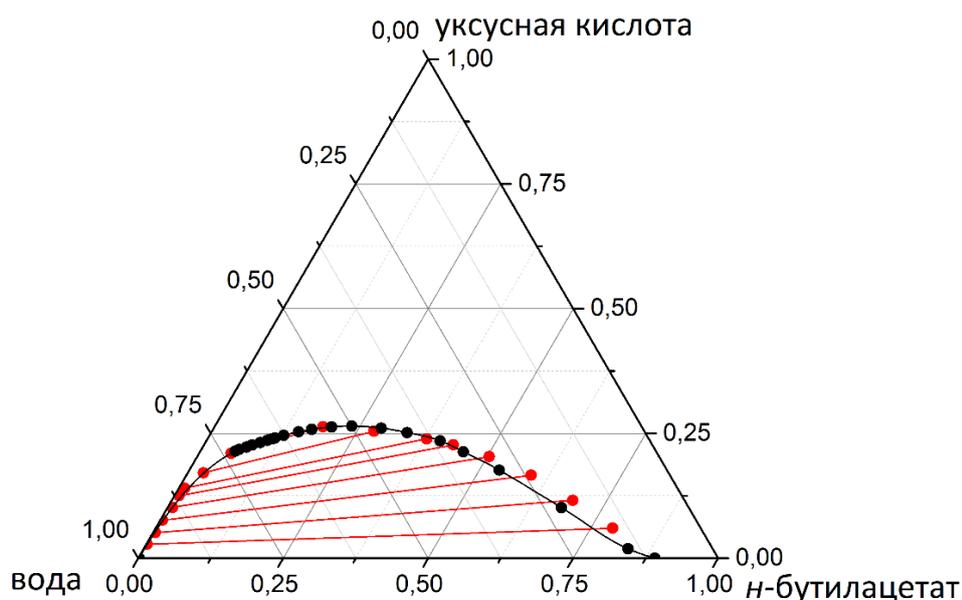
Для расчетов экспериментальных данных использовали офисный пакет приложений MS Office, а в частности, Microsoft Excel (версия 2019 года). Построение 2D и 3D диаграмм по полученным данным производили в программе OriginPro 9.1. Дизайн и оформление построенных диаграмм, помимо программы OriginPro 9.1, корректировали также в Paint 4.0.5 и CorelDRAW (версия 2020 года). Построение трехмерной модели в правильном тетраэдре проводили в программе 3Ds Max (версия 2018 года).

Графическое представление результатов работы, полученное с помощью всех вышеупомянутых компьютерных программ, позволяет наглядно оценить форму поверхности фазового равновесия и растворимости.

## 2. Сопоставление экспериментальных данных о фазовом равновесии и растворимости

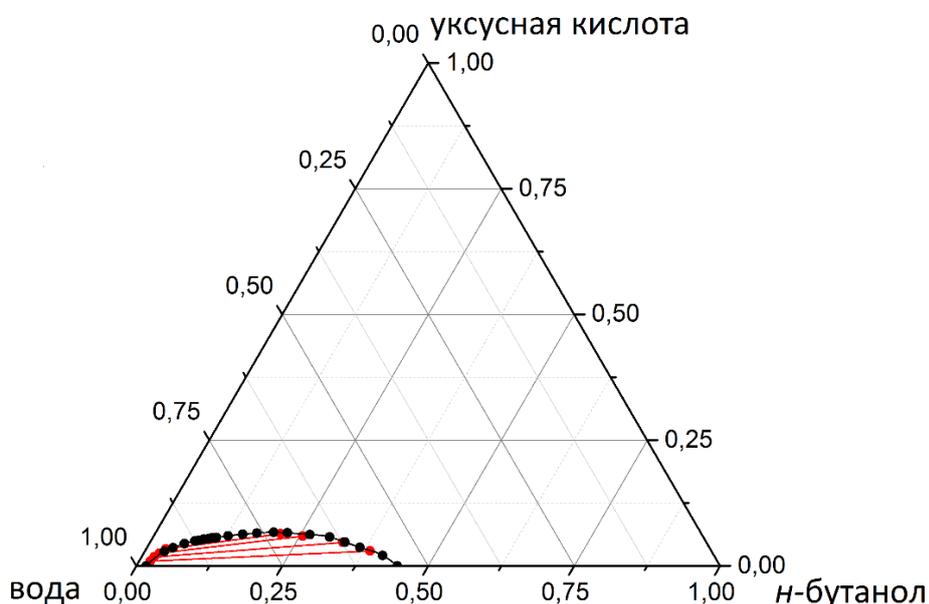
В текущей работе были получены экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость и растворимости в трех тройных системах: уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С и атмосферном давлении. Для сопоставления полученных результатов кривые растворимости и ноды для каждой их трех систем были построены на общих фазовых диаграммах (Рис. 4.1 – 4.3).

На рисунке 4.1 отображены данные для системы уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода. Как видно из диаграммы *n*-бутилацетат и вода имеют крайне низкую взаимную растворимость. Однако присутствие в системе уксусной кислоты значительно ее увеличивает. Вдобавок при содержании в системе кислоты выше, чем 0,265 мольной доли *n*-бутилацетат и вода смешиваются друг с другом в любых соотношениях.



**Рис. 4.1.** Фазовое равновесие (●—●) и растворимость (—●—) в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С

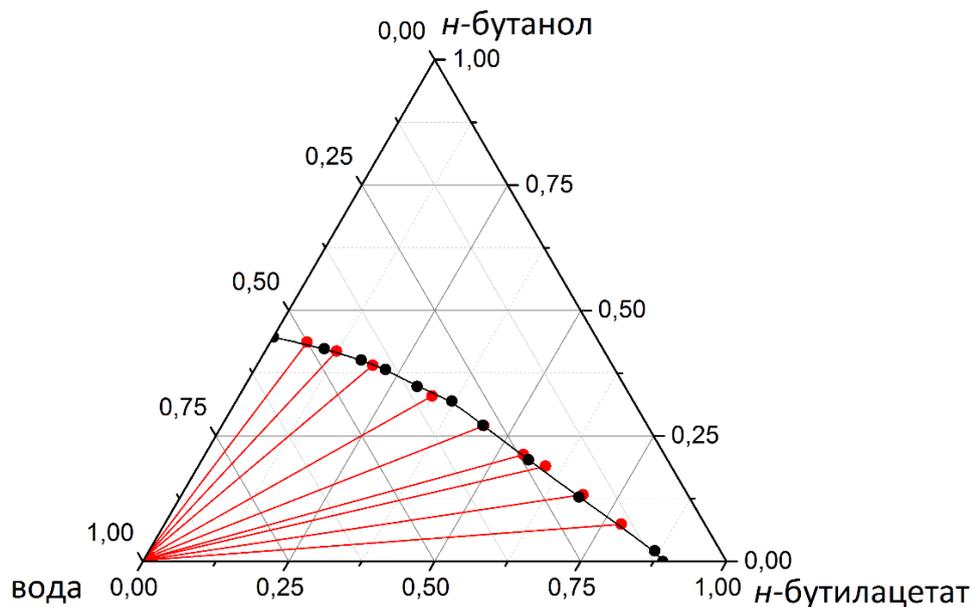
Данные о растворимости и фазовом равновесии в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода отображены на рисунке 4.2. При анализе диаграммы можно сделать вывод о том, что *n*-бутанол и вода имеют относительно небольшую область расслоения (0,017 – 0,447 мольной доли *n*-бутанола). Кроме того, наличие в системе уксусной кислоты значительно увеличивает взаимную растворимость этих двух компонентов. Добавление более 0,07 мольной доли кислоты делает систему гомогенной во всех соотношениях. Стоит ответить, что *n*-бутанол – первый в гомологическом ряду предельный спирт, имеющий ограниченную растворимость в воде. Метанол, этанол, *n*-пропанол и *изо*-пропанол смешиваются с водой в неограниченном количестве [52-56].



**Рис. 4.2.** Фазовое равновесие (●—●) и растворимость (—●—) в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 55 °C

Фазовая диаграмма для системы *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода представлена на рисунке 4.3. Фазовое поведение данной тройной системы отличается от предыдущих двух. Во-первых, она имеет две ограниченно растворимые бинарные подсистемы (*n*-бутилацетат – вода и *n*-бутанол – вода). Во-вторых, в системе отсутствует критическая точка. Также при увеличении концентрации *n*-бутанола в системе гомогенная зона увеличивается. Это связано с тем, что *n*-бутанол лучше растворяется в воде, чем *n*-бутилацетат. Таким образом, при наличии в системе *n*-

бутанола больше, чем 0,447 мольной доли, система будет гомогенной при любом количестве *n*-бутилацетата.

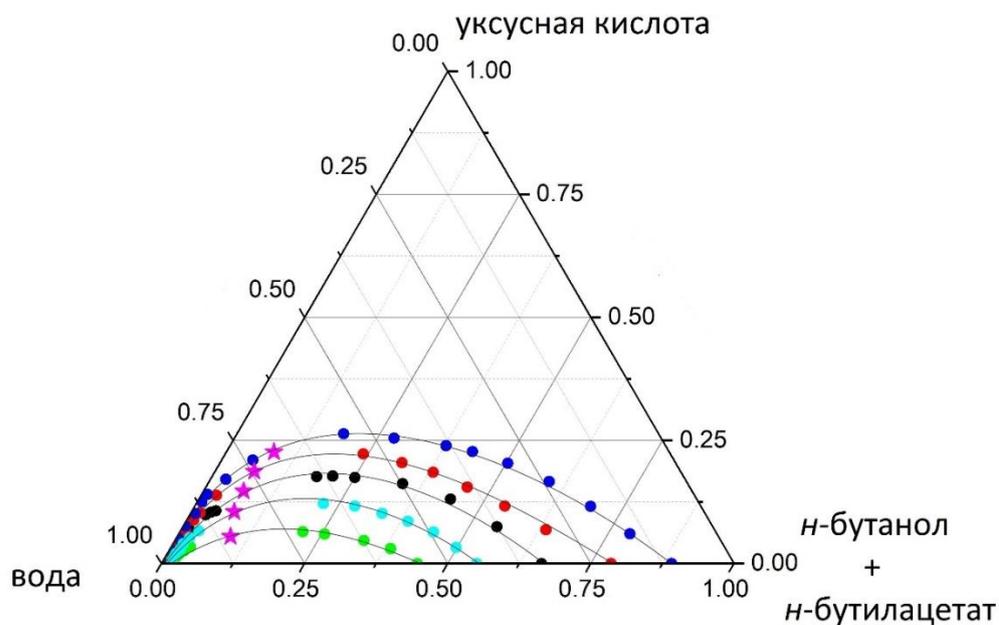


**Рис. 4.3.** Фазовое равновесие (●—●) и растворимость (—●—) в системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °C

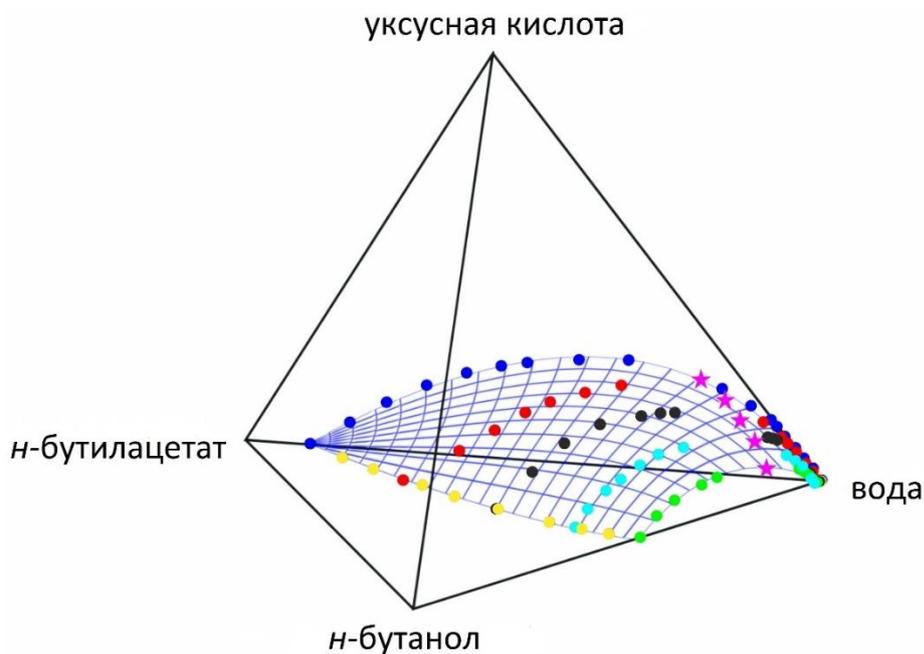
В ходе работы было получено большое количество экспериментальных точек фазового равновесия и растворимости в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °C и атмосферном давлении. Эти данные позволяют оценить область гетерогенных составов в полном объеме.

Данные о растворимости и равновесии жидкость-жидкость в четверной системе имеют хорошую сходимость. Это говорит о надежности данных о фазовом поведении многокомпонентных гетерогенных систем, полученных как методом изотермического титрования, так и методом газовой хроматографии.

Помимо этого, представленные данные помогли оценить ход критической кривой в данной системе. На рисунках 4.4 и 4.5 приведены совмещенные данные о фазовом равновесии и критических составах. Рисунок 4.4 отображает 2D диаграмму, на которой приведены данные о равновесии жидкость-жидкость при различных соотношениях спирта к эфиру, а также составы критических точек при этих соотношениях. На рисунке 4.5 эти же данные представлены в правильном концентрационном тетраэдре, что позволяет визуально оценить ход всей поверхности растворимости и критической кривой в ней.



**Рис. 4.4.** Поверхность растворимости и критическая кривая (★—★) в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С (2D диаграмма) в проекции на концентрационный треугольник, одна из вершин которого отвечает смеси спирта и эфира в соотношениях: 1:0 (●—●), 3:1 (●—●), 1:1 (●—●), 1:3 (●—●), 0:1 (●—●)



**Рис. 4.5.** Поверхность фазового равновесия и критическая кривая в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С (3D диаграмма), соотношения спирта к эфиру: 1:0 (●—●), 3:1 (●—●), 1:1 (●—●), 1:3 (●—●), 0:1 (●—●), тройная система *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода (●—●), критическая кривая (★—★)

Анализ формы и расположения поверхности показывает, что как увеличение концентрации уксусной кислоты, так и *n*-бутанола уменьшает область расслоения системы. Рост в системе количества *n*-бутилацетата наоборот увеличивает гетерогенную зону системы. При фиксированных соотношениях спирта к эфиру увеличение доли *n*-бутилацетата ведёт к необходимости добавления уксусной кислоты в больших количествах для гомогенизации системы.

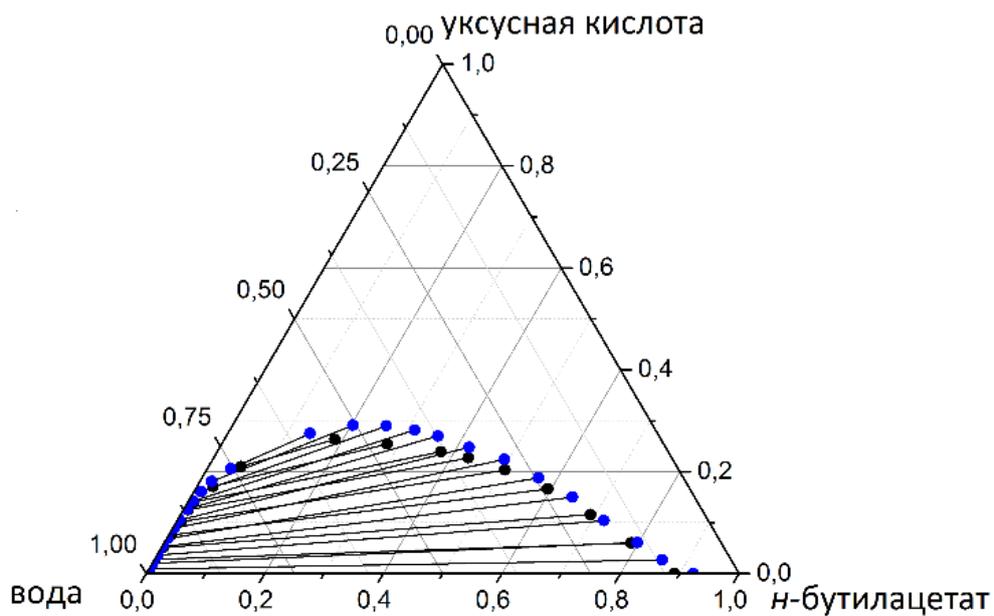
Также, анализируя рисунок 4.5, можно заключить, что критическая кривая проходит через объем тетраэдра и замыкается на его гранях, которые принадлежат двум тройным подсистемам: уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода и уксусная кислота – *n*-бутанол – вода.

### ***3. Сопоставление экспериментальных данных с литературными***

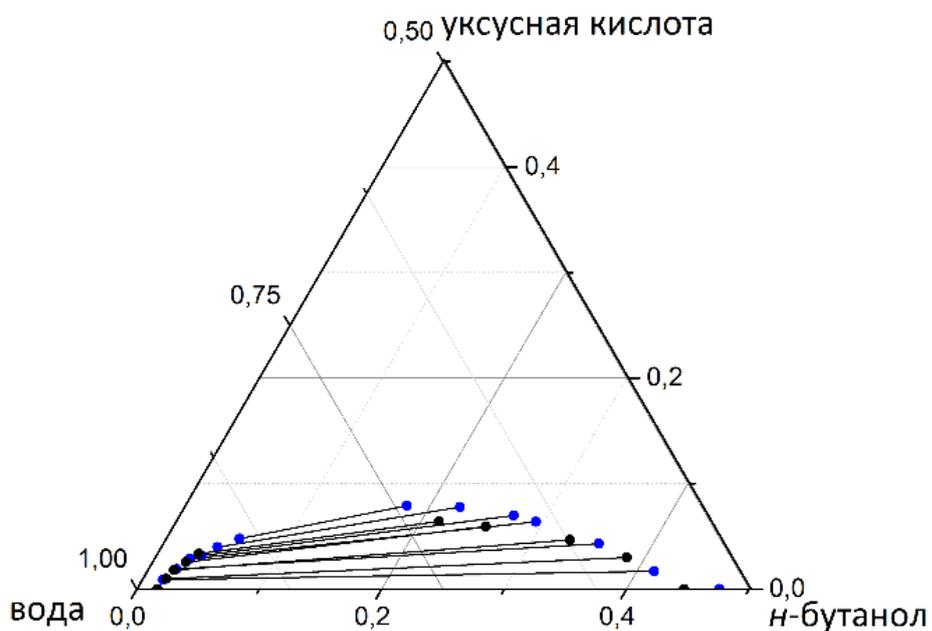
Полученные в текущей работе экспериментальные данные были сопоставлены с результатами экспериментов о фазовом равновесии и растворимости для этих же систем при других температурах, представленных в литературных источниках. Главным итогом проведенного анализа стал вывод о том, что при увеличении температуры системы гетерогенная область составов уменьшается.

В качестве примера такой зависимости на рисунках 4.6 – 4.8 приведены фазовые диаграммы, на которых представлены данные о равновесии жидкость-жидкость в трех тройных системах (уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода) при 35 °С из статьи [30] и 55 °С, полученные в текущей работе.

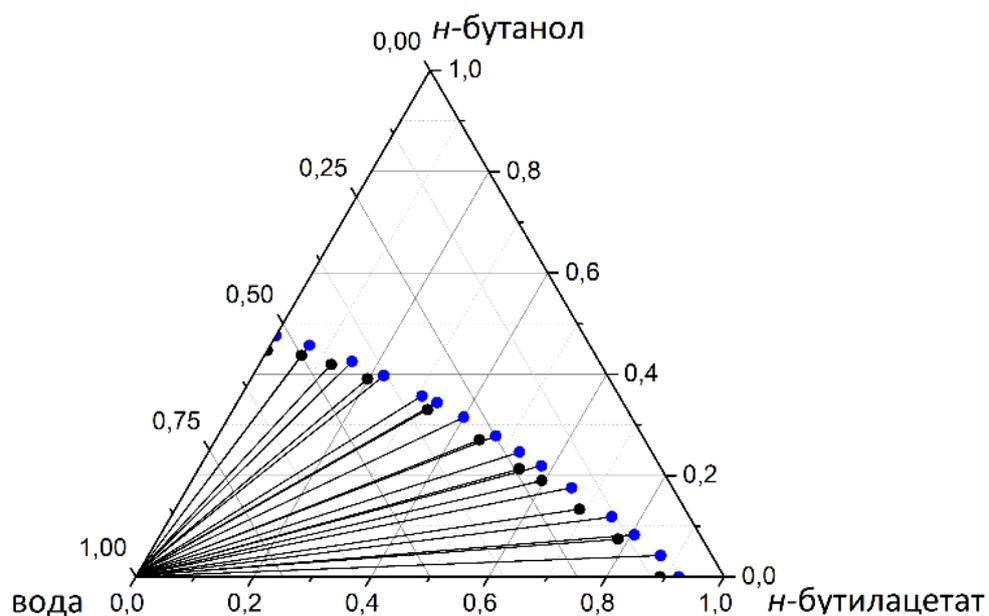
Из рисунков 4.6 и 4.7 видно, что влияние температуры на гетерогенную область составов при приближении к критической точке становится сильнее и разница в составах нод, полученными при 35 и 55 °С в этой области, больше, чем в зонах, далеких от критических составов. В системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, в которой отсутствует критическая точка, влияние температуры на область расслоения одинакова во всех точках бинодальной кривой.



**Рис. 4.6.** Экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С (●—●) и при 35 °С (●—●) [30]

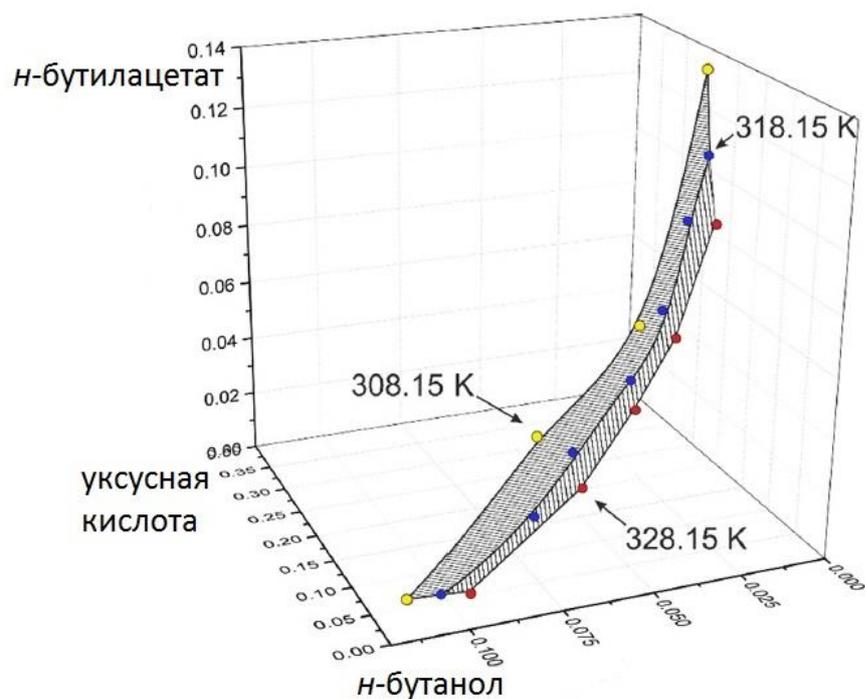


**Рис. 4.7.** Экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 55 °С (●—●) и при 35 °С (●—●) [30]



**Рис. 4.8.** Экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость в системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °C (●—●) и при 35 °C (●—●) [30]

При сопоставлении критических кривых при трех разных температурах (308,15 К – [30], 318,15 К – [31] и 328,15 К – текущая работа) была выявлена следующая закономерность: при изменении температуры ход кривой сохраняется, при этом с ростом температуры происходит смещение кривой в сторону увеличения содержания воды в критических составах. Зависимость сдвига кривой от температуры нелинейный. При более высоких температурах сдвиг становится меньше. Все три сопоставленные кривые представлены на рисунке 4.9.



**Рис. 4.9.** Зависимость хода критической кривой от температуры в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, (●—●) – [30], (●—●) – [31], (●—●) – текущая работа

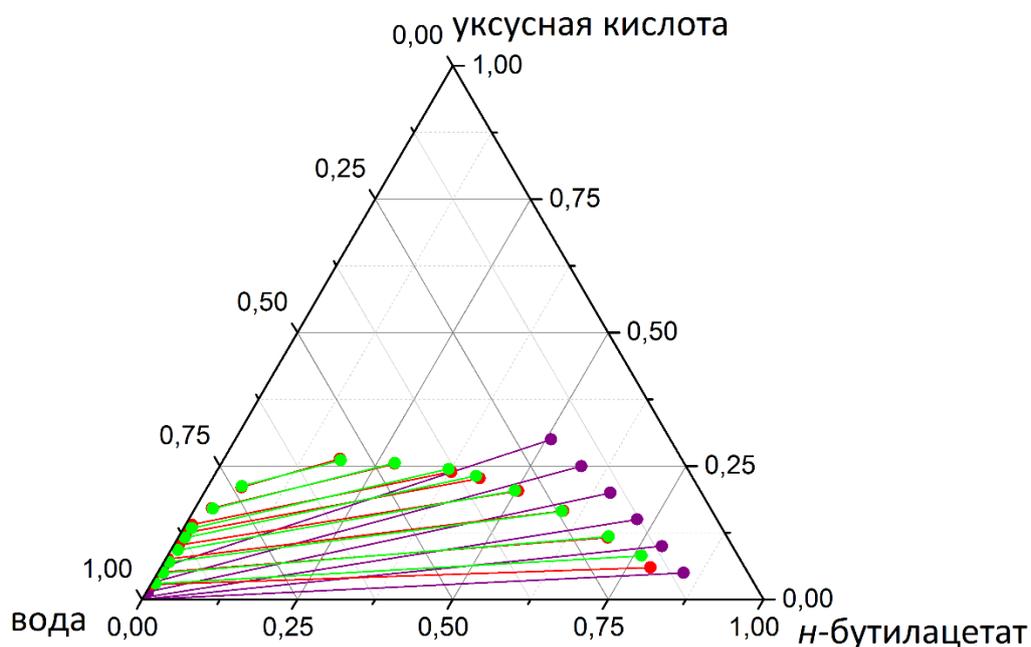
#### 4. Сравнение экспериментальных и расчетных данных

Составы равновесия жидкость-жидкость, полученные в результате моделирования по уравнениям NRTL и UNIFAC были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом газовой хроматографии. На рисунках 4.10 – 4.12 представлены фазовые диаграммы с совмещенными экспериментальными и расчетными данными для систем уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода и *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода соответственно. Совместное расположение данных на общих фазовых диаграммах позволяет наглядно сделать выводы о достоверности полученных результатов.

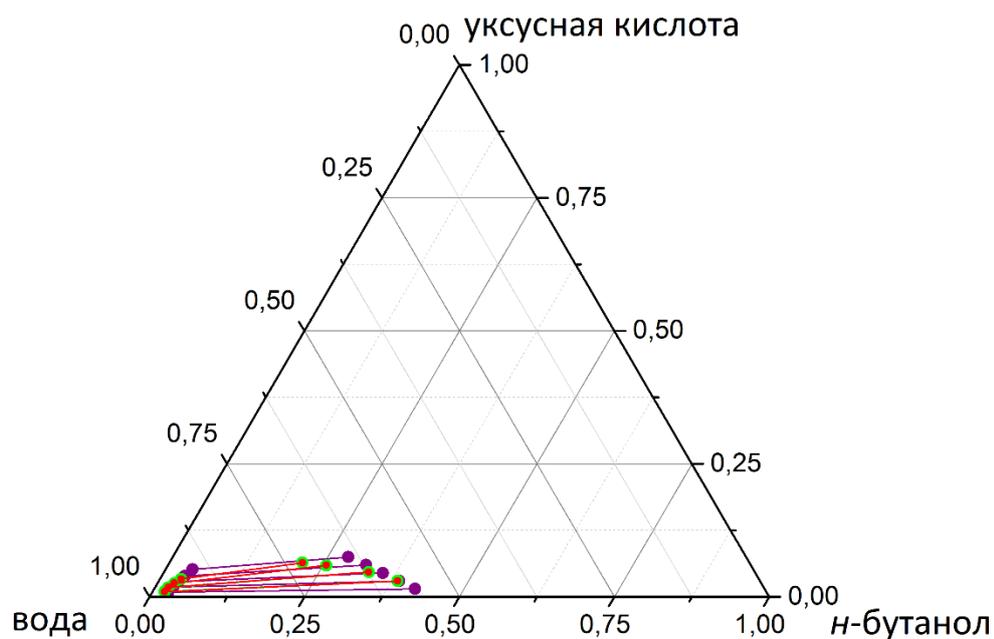
При анализе построенных диаграмм наблюдается хорошая корреляция данных, рассчитанных по NRTL, с экспериментальными результатами для систем уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода и уксусная кислота – *n*-бутанол – вода. Значение  $\sigma$  в этих случаях составили 0,63 % и 0,02 %, соответственно. Для системы *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода корреляция данных также достаточно хорошая, однако точность значительно уступает значениям, полученным для предыдущих двух систем. Параметр

$\sigma$  для данной системы равен 2,10 %. При расчете данных NRTL для четверной системы стандартное отклонение  $\sigma$  составило 0,57 %.

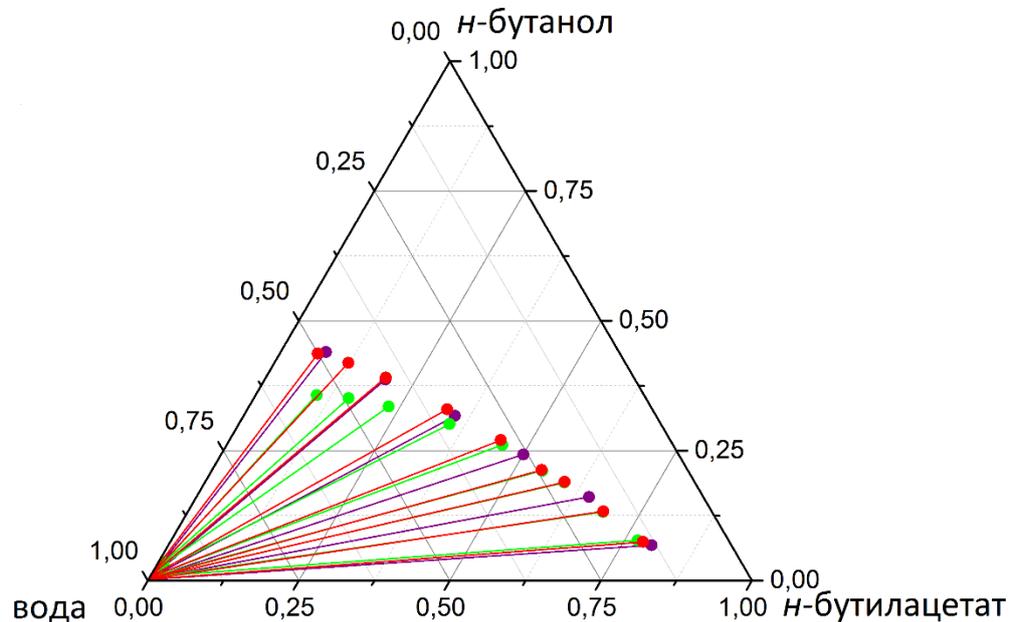
Расчеты равновесия жидкость-жидкость по модели UNIFAC, в отличие от NRTL, показали гораздо менее точную согласованность данных с экспериментом для тройных систем, имеющих критическую точку. Так, в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода органические фазы нод, рассчитанных по UNIFAC, в сравнении с экспериментальными нодами, сильно смещены в сторону уменьшения в них содержания воды. Также при увеличении в системе содержания уксусной кислоты, разность между экспериментальными и расчетными нодами увеличивается. В системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода наблюдается аналогичная тенденция, однако разность между экспериментальными и расчетными нодами заметно ниже. В отличие от относительно плохой сходимости данных в рассмотренных двух системах, в системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода была получена очень высокая согласованность экспериментальных данных с рассчитанными по UNIFAC.



**Рис. 4.10.** Экспериментальные и расчетные данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 55 °C, (●—●) – газовая хроматография, (●—●) – NRTL, (●—●) – UNIFAC



**Рис. 4.11.** Экспериментальные и расчетные данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – вода при 55 °С, (●—●) – газовая хроматография, (●—●) – NRTL, (●—●) – UNIFAC



**Рис. 4.12.** Экспериментальные и расчетные данные о равновесии жидкость-жидкость в системе *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С, (●—●) – газовая хроматография, (●—●) – NRTL, (●—●) – UNIFAC

Анализируя полученные данные, можно сделать несколько выводов. Обе расчетные модели показали относительно точную сходимость данных. Однако в системах, в которых присутствуют критические точки, модель NRTL показывает более точную сходимость, нежели модель UNIFAC. Напротив, в системе, где отсутствует критическая точка, уравнение UNIFAC показывает сходимость точнее, чем уравнение NRTL.

Полагаясь на полученные результаты, можно утверждать, что с помощью упомянутых моделей можно проводить относительно точные расчеты фазового равновесия жидкость-жидкость в многокомпонентных расслаивающихся системах с возможным протеканием химической реакции.

### ***5. Проверка данных о равновесии жидкость-жидкость по уравнениям Отмера-Тобиаса и Хэнда***

Для проверки надежности полученных экспериментальных данных о равновесии жидкость-жидкость была проведена аппроксимация данных по уравнениям Отмера-Тобиаса [57] и Хэнда [58].

В приложении Б приведены графики, построенные по данным, полученным с помощью соответствующих уравнений для трех тройных систем уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода и *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и для четверной системы уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при трех соотношениях спирта к эфиру (3:1, 1:1, 1:3).

На основании показаний величины достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) можно утверждать, что данные о фазовом равновесии, полученные методом газовой хроматографии, имеют высокий уровень надежности.

## Выводы

1. Проведен глубокий анализ научной литературы, связанной с изучением и описанием фазового равновесия, растворимости, химического равновесия и критических явлений в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода и ее бинарных и тройных системах с ограниченной растворимостью.
2. Описаны возможности термодинамических моделей NRTL и UNIFAC коррелировать и прогнозировать данные о равновесии жидкость-жидкость в многокомпонентных расслаивающихся системах.
3. Полученные новые экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость и растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С и атмосферном давлении дали возможность описать форму бинодальной поверхности, схожую с сегментом такой геометрической фигуры, как тор.
4. На базе экспериментально найденных составов критических точек в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 55 °С построена критическая кривая и определено её расположение в концентрационном пространстве: критическая кривая проходит через объем тетраэдра и замыкается на его гранях, которые принадлежат двум тройным подсистемам: уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода и уксусная кислота – *n*-бутанол – вода. При изучении зависимости хода кривой от температуры было выявлено смещение кривой в сторону воды при увеличении температуры.
5. Проведено моделирование фазового равновесия жидкость-жидкость в тройных системах уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода по моделям NRTL и UNIFAC. При сопоставлении расчетных данных с экспериментальными была выявлена хорошая корреляция эксперимента с данными, полученными по уравнению NRTL. Модель UNIFAC показала гораздо менее точную сходимость данных для систем уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода и уксусная кислота – *n*-бутанол – вода, однако для системы *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода согласованность с экспериментом была достаточно высокая.

6. При сопоставлении данных о равновесии жидкость-жидкость и растворимости наблюдается хорошая корреляция, что говорит о надежности методов газовой хроматографии и титрования «cloud-point» в исследовании фазового поведения многокомпонентных ограниченно растворимых систем.
7. Показано влияние температуры на область гетерогенности в четверной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода. Поведение системы подчиняется известному правилу: с ростом температуры, область нерастворимости уменьшается.
8. Область гетерогенности в целом занимает относительно небольшую часть концентрационного пространства. Высота этой области, если предположить, что тройная система *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода лежит в основе концентрационного пространства, не превышает 0,27 мольной доли уксусной кислоты. Небольшая величина этой площади является преимуществом для таких систем, поскольку ограниченная растворимость может существенно повлиять, например, на ход химической реакции и усложнить производственный процесс.

## Благодарности

Автор работы выражает благодарность своему научному руководителю – кандидату химических наук, доценту Марии Александровне Тойкка, кандидату химических наук, старшему преподавателю Артемию Андреевичу Самарову, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой Александру Матвеевичу Тойкка, а также всему коллективу научной группы «Критические явления и процессы в многокомпонентных гетерогенных системах с химическим взаимодействием» и сотрудникам кафедры Химической термодинамики и кинетики Института химии СПбГУ за помощь и поддержку, оказанную в течение выполнения выпускной квалификационной работы.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-73-10007).

## Список публикаций по результатам ВКР

1. A. Smirnov, A. Samarov, M. Toikka, Liquid–Liquid Equilibrium, Solubility, and Critical States in an Acetic Acid–*n*-Butyl Alcohol–*n*-Butyl Acetate–Water System at 328.15 K and 101.3 kPa: Topology of Phase Diagrams and NRTL Modeling, *J. Chem. Eng. Data*, 66(3) (2021) 1466-1474, DOI: 10.1021/acs.jced.0c01066.
2. A. Smirnov, A. Sadaeva, K. Podryadova, M. Toikka, Quaternary liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states: Acetic acid – *n*-butanol – *n*-butyl acetate – water at 318.15 K and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilib.* 493 (2019) 102-108, DOI: 10.1016/j.fluid.2019.04.020.
3. А.А. Смирнов, М.А. Тойкка, А.А. Самаров, Фазовое равновесие и критические явления в реакционной системе с участием *n*-бутилацетата, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», г. Москва, апрель 2021 г.
4. А.А. Смирнов, М.А. Тойкка, Фазовое равновесие, растворимость и критические явления в реакционной системе с участием компонентов биотоплива, Одиннадцатая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», г. Великий Новгород, май 2021 г.
5. A.A. Smirnov, A.A. Sadaeva, M.A. Toikka, Prediction of liquid-liquid equilibrium in heterogeneous ternary systems using UNIFAC equation, XI International Conference for Young Chemistry Scientists «Mendeleev 2019», SPbU, Saint Petersburg, Russia, September 2019, p. 430.
6. А.А. Смирнов, М.А. Тойкка, Комплексное исследование растворимости и фазового равновесия в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 45 °С, XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», г. Москва, МГУ им. Ломоносова, апрель 2019 г., с. 868.
7. А.А. Смирнов, А.А. Садаева, М.А. Тойкка, Фазовые равновесия жидкость-жидкость в многокомпонентной системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода при 45 °С, Девятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», г. Тверь, май 2019 г., с. 298.
8. A.A. Smirnov, A.A. Sadaeva, M.A. Toikka, Investigation of liquid-liquid equilibrium in splitting systems containing biofuel component, VI Международная молодежная

научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019», г. Екатеринбург, май 2019 г., с. 590.

9. A.A. Smirnov, A.A. Sadaeva, A.A. Toikka, Solubility and phase equilibrium in splitting systems with biofuel components, International Student Conference «Science and Progress», Saint Petersburg, SPbU, November 2018, p. 244.
10. A.A. Smirnov, A.A. Sadaeva, D.M.I. Liakhov, M.A. Toikka, The solubility in reacting quaternary system acetic acid – butanol – butyl acetate – water at 318,15 K, Восьмая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», г. Тверь, май – июнь 2018 г., т. 1, с. 28.

## Список литературы

1. Gaurav N., Sivasankari S., Kiran G. S., Ninawe A., Selvin J., Utilization of bioresources for sustainable biofuels: a Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 205-214.
2. Shibasaki-Kitakawa N., Topic: Liquid Biofuel Production. *Energy Technology, Roadmaps of Japan: Future Energy Systems Based on Feasible Technologies beyond 2030 (Book Chapter)*, 2016, pp. 463-468.
3. Ali, S. H.; Al-Rashed, O.; Azeez, F. A.; Merchant, S. Q. Potential biofuel additive from renewable sources – Kinetic study of formation of butyl acetate by heterogeneously catalyzed transesterification of ethyl acetate with butanol. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 10094–10103.
4. Nandiwale, K. Y.; Galande, N. D.; Bokade, V. V. Process optimization by response surface methodology for transesterification of renewable ethyl acetate to butyl acetate biofuel additive over borated USY zeolite. *RSC Adv.* 2015, 5, 17109–17116.
5. Steinigeweg S., Gmehling J., n-Butyl acetate synthesis via reactive distillation: thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments, and simulation studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5483-5490.
6. Trindade W. R. S., Santos R. G., Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 69 (2017) 642-651.
7. Garcia V., Pääkilä J., Ojamo H., Muurinen E., Keiski R., Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency?, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 15(2) (2011) 964-980.
8. Kumar M., Gayen K., Developments in biobutanol production: New insights, *Applied Energy*, 88 (2011) 1999-2012.
9. D. Richon, A. Viillard, Water/ester systems. II. Solubility studies, *Fluid Phase Equilib.* 21 (1985) 279-293.
10. R.M. Stephenson, J. Stuart, Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 56.
11. D.F. Othmer, W.S. Bergen, N. Shlechter, P.F. Bruins, Liquid-liquid extraction data. Systems used in butadiene manufacture from butylene glycol, *Ind. Eng. Chem.* 37 (1945) 890-894.

12. M.d.C. Grande, C.M. Marschoff, Liquid-liquid equilibria for water + benzonitrile + ethyl acetate or + butyl acetate, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1324-1327.
13. D.C. Jones, The systems n-butyl alcohol – water and n-butyl alcohol – acetone – water, *J. Chem. Soc.* 1 (1929) 799-813.
14. A.J. Mueller, L.I. Pugsley, J.B. Ferguson, The system: normal butyl alcohol-methyl alcohol water, *J. Phys. Chem.* 35 (1930) 1314-1327.
15. B. Marongiu, I. Ferino, R. Monaci, V. Solinas, S. Torrazza, Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures. Alkanols + water systems, *J. Mol. Liq.* 28 (1984) 229-247.
16. V. Gomis, A. Font, M.D. Saquete, J. Garcia-Cano, Isothermal (liquid + liquid) equilibrium data at  $T = 313.15$  K and isobaric (vapor + liquid + liquid) equilibrium data at 101.3 kPa for the ternary system (water + 1-butanol + p-xylene), *J. Chem. Thermodyn.* 79 (2014) 242-247.
17. C. Narasigadu, M. Naidoo, D. Ramjugernath, Ternary liquid-liquid equilibrium data for the water + acetonitrile + {Butan-1-ol or 2-Methylpropan-1-ol} systems at (303.2, 323.2, 343.2) K and 1 atm, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 3820-3824.
18. E. Lladosa, J.B. Monton, M.C. Burguet, R. Munoz, Phase equilibrium for the esterification reaction of acetic acid + butan-1-ol at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 108-115.
19. D.F. Othmer, R.E. White, E. Trueger, Liquid-liquid extraction data, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 1240-1248.
20. F. Ratkovics, B. Palagyi-Fenyés, E. Hajos-Szikszay, A. Dallos, (Liquid + liquid) equilibria of (ethanoic acid + an alkanol or a ketone or an ester or an aromatic hydrocarbon + water) at the temperature 293.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 859-865.
21. E. Ince, S.I. Kirbaslar, Liquid-Liquid equilibria of the water-acetic acid-butyl acetate system, *Braz. J. Chem. Eng.* 19 (2002) 243-254.
22. L. Wang, Y. Cheng, X. Xiao, X. Li, Liquid-liquid equilibria for the ternary systems acetic acid + water + butyl acetate and acetic acid + water + 2-methylpropyl acetate at 304.15 K, 332.15 K, and 366.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1255-1257.
23. M.M. Esquivel, M.G. Bernardo-Gil, Liquid-liquid equilibria for the systems water-alcohols-acetic acid, *Fluid Phase Equilib.* 57 (1990) 307-316.

24. T. Tan, S. Aravinth, Liquid-liquid equilibria of water/acetic acid/1-butanol system – effects of sodium (potassium) chloride and correlations, *Fluid Phase Equilib.* 163 (1999) 243-257.
25. J.M. Sorensen, W. Arlt, Liquid–liquid equilibrium data collection. Ternary systems, *DECHEMA*, 5 (1980) 227, Part 2.
26. V. Gomis, F. Ruiz, J.C. Asensi, The application of ultrasound in the determination of isobaric vapour-liquid-liquid equilibrium data, *Fluid Phase Equilib.* 172 (2000) 245-259.
27. J. Liu, J. Zhang, Determination, correlation and prediction of liquid-liquid equilibrium data of n-butyl alcohol – water – butyl acetate ternary system, *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 3(1) (1988) 111-123.
28. B.F. Ruiz, R.D. Prats, Y.V. Gomis, G.P. Varo, Quaternary liquid-liquid equilibrium: water-acetic acid-1-butanol-n-butyl acetate at 25 °C, *Fluid Phase Equilib.* 18 (1984) 171-183.
29. S. Grob, H. Hasse, Thermodynamics of phase and chemical equilibrium in a strongly nonideal esterification system, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 92.
30. A. Samarov, M. Toikka, A. Toikka, Liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + n-butanol + n-butyl acetate + water at 308.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 385 (2015) 129-133.
31. A. Smirnov, A. Sadaeva, K. Podryadova, M. Toikka, Quaternary liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states: Acetic acid – n-butanol – n-butyl acetate – water at 318.15 K and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilib.* 493 (2019) 102-108.
32. A. Samarov, P. Naumkin, A. Toikka, Chemical equilibrium for the reactive system acetic acid + n-butanol + n-butyl acetate + water at 308.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 403 (2015) 10-13.
33. М. Анисимов Критическая точка, *Физическая энциклопедия*, М.: Советская энциклопедия, 2 (1990) 523-524.
34. А. Прохоров, Д. Алексеев, А. Балдин, А. Бонч-Бруевич, *Физическая энциклопедия*, Большая Российская энциклопедия, 1999.
35. Б. Винтайкин, *Физика твердого тела*, МГТУ им. Баумана, 5, 2002.
36. Ш. Ма, *Современная теория критических явлений*, Мир, 1980.
37. П. Николаев, Особые точки и фазовая диаграмма сверхкритической области веществ, *ВМУ, Физика. Астрономия*, 3, 2014.

38. Б. Никольский, Физическая химия, Теоретическое и практическое руководство, Л.: Химия, 1987.
39. A. Toikka, M. Toikka, Solubility and Critical Phenomena in Reactive Liquid–Liquid Systems. *Pure and Appl. Chem.* 81 (2009) 1591–1602.
40. B. Walter, D. Bonner, Experimental determination of binodal curves, plait points and tie-lines in fifty systems, each consisting of water and two organic liquids, University of Toronto, (1910) 738-789.
41. А. Бекетова, Ж. Касенова, Современное состояние развития сверхкритических флюидных технологий, Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, 4 (2012) 249-255.
42. Д. Залепугин, Н. Тилькунова, И. Чернышова, В. Поляков, Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов, «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика», т. 1, № 1 (2006) 27-51.
43. Д. Залепугин, Н. Тилькунова, В. Мишин, Е. Глухан, И. Чернышова, В. Королев, Получение пористых биорезорбируемых полимеров обработкой диоксида углерода в газообразном, жидком и сверхкритическом состояниях, «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика», т. 2, № 1 (2007) 61-68.
44. J. Prausnitz, R. Lichtenthaler, E. de Azevedo, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2<sup>nd</sup> edition, P T R Prentice Hall, 1986.
45. G. Wilson, Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, 86(2) (1964) 127-130.
46. R. Hanks, A. Gupta, J. Christensen, Calculation of Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Mixtures from Heats of Mixing, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10(3) (1971) 504–509.
47. H. Renon, J. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135-144.
48. H. Renon, J. Prausnitz, Estimation of parameters for the NRTL equation for excess Gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8 (1969) 413-419.
49. A. Fredenslund, R. Jones, J. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE Journal*, 21(6) (1975) 1086–1099.
50. M. Michelsen, Calculation of critical points and phase boundaries in the critical region, *Fluid Phase Equilibria*, 16 (1984) 57-76.

51. J. Novák, J. Matouš, J. Pick, *Liquid-liquid equilibria*, Academia, Prague, 1987.
52. M. Toikka, A. Samarov, A. Toikka, *Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + n-propanol + n-propyl acetate + water at 293.15 K and 303.15 K*, *Fluid Phase Equilibria*, 375 (2014) 66-72.
53. M. Toikka, A. Samarov, M. Trofimova, A. Golikova, N. Tsvetov, A. Toikka, *Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid - ethanol - ethyl acetate - water at 303.15 K and 313.15 K*, *Fluid Phase Equilibria*, 373 (2014) 72-79.
54. M. Iglesias et al., *Liquid-Liquid Equilibria, and Thermodynamic Properties of the System Methyl Acetate + Methanol + Water at 298.15 K*, *Phys. Chem. Liq.*, 37(3) (1999) 193–213
55. M. Toikka, A. Sadaeva, A. Samarov, A. Toikka, *Solubility and critical surface in the system propionic acid – ethanol – ethyl propionate – water at 293.15, 303.15 and 313.15 K*, *J. Chem. Therm.*, 132 (2019) 113–121.
56. A. Samarov, M. Toikka, M. Trofimova, A. Toikka, *Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system propionic acid – n-propanol – n-propyl propionate – water at 293.15, 313.15 and 333.15 K*, *Fluid Phase Equilib.* 425 (2016) 183-187.
57. D. Othmer, P. Tobias, *Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 34(6) (1942) 693–696.
58. D. Hand, *Dimeric Distribution*, *J. Phys. Chem.*, 34(9) (1929) 1961–2000.

## Приложение А

**Таблица 1.** Данные о равновесии жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, рассчитанные по NRTL

Соотношение концентраций (мол. долей) спирта и эфира	Концентрации компонентов, мол. доли							
	органическая фаза				водная фаза			
	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода	уксусная кислота	<i>n</i> -бутанол	<i>n</i> -бутилацетат	вода
3:1	0,032	0,372	0,127	0,469	0,009	0,013	0,001	0,977
	0,064	0,332	0,112	0,493	0,020	0,013	0,001	0,966
	0,086	0,288	0,100	0,527	0,029	0,016	0,003	0,952
	0,102	0,251	0,084	0,563	0,040	0,017	0,001	0,941
	0,117	0,209	0,071	0,603	0,053	0,021	0,002	0,924
	0,122	0,166	0,056	0,656	0,066	0,028	0,004	0,901
1:1	0,075	0,268	0,281	0,376	0,022	0,009	0,001	0,968
	0,131	0,213	0,226	0,430	0,045	0,011	0,002	0,941
	0,162	0,166	0,175	0,496	0,068	0,013	0,004	0,916
	0,174	0,121	0,130	0,575	0,099	0,019	0,009	0,873
	0,177	0,103	0,107	0,612	0,104	0,023	0,012	0,861
	0,176	0,090	0,093	0,641	0,107	0,024	0,017	0,852
1:3	0,068	0,153	0,484	0,294	0,022	0,005	0,001	0,972
	0,116	0,130	0,412	0,342	0,043	0,005	0,002	0,950
	0,155	0,108	0,349	0,388	0,067	0,006	0,003	0,924
	0,185	0,085	0,297	0,433	0,088	0,007	0,005	0,900
	0,205	0,076	0,243	0,477	0,103	0,011	0,008	0,878
	0,240	0,058	0,183	0,519	0,139	0,002	0,018	0,841

## Приложение Б

Аппроксимация данных о равновесии жидкость-жидкость по уравнениям Отмера-Тобиаса и Хэнда.

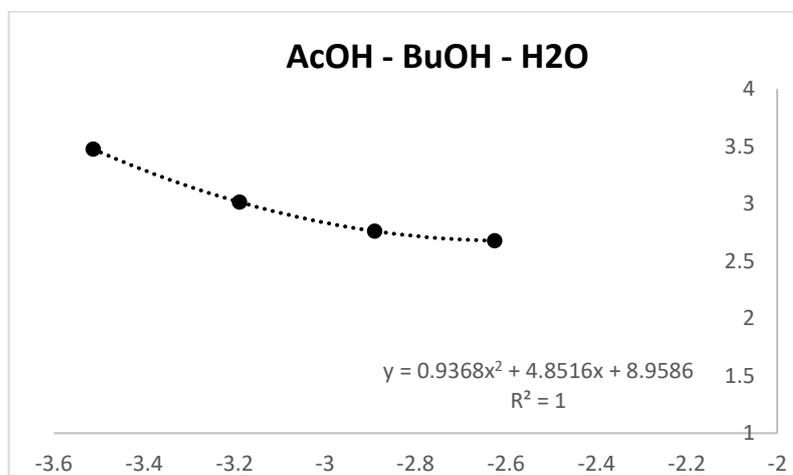


Рис. 1. Проверка данных по уравнению Отмера-Тобиаса для системы уксусная кислота – *n*-бутанол – вода

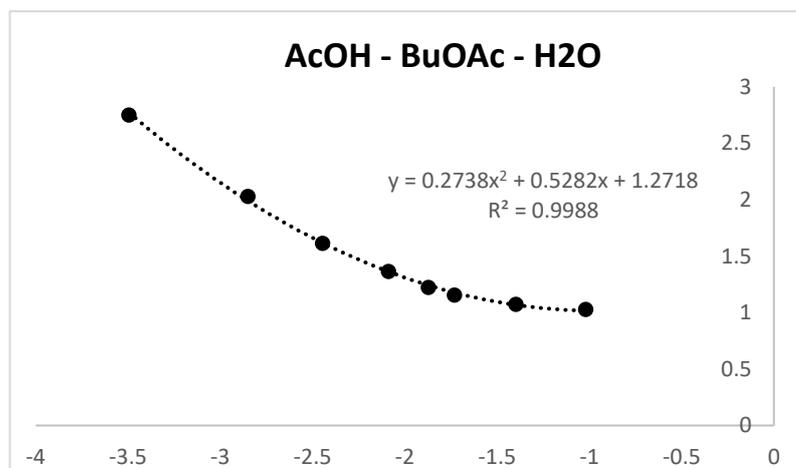
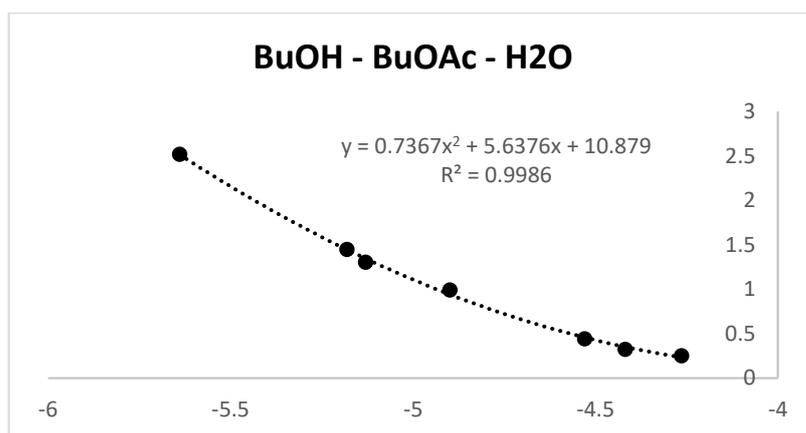
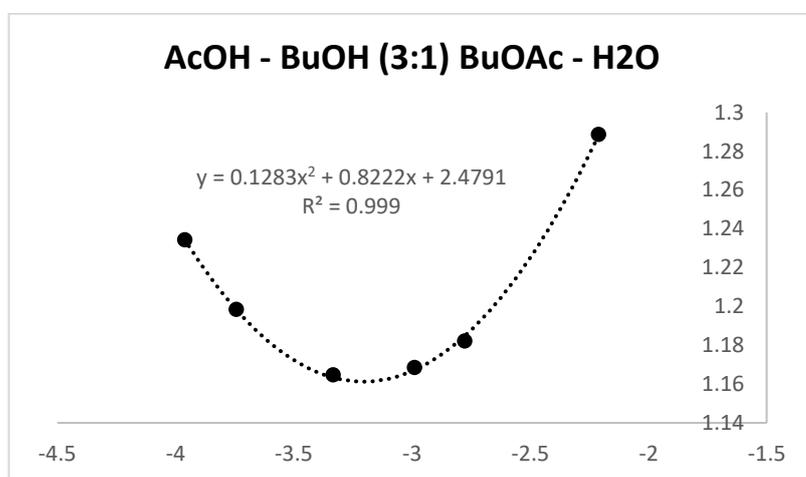


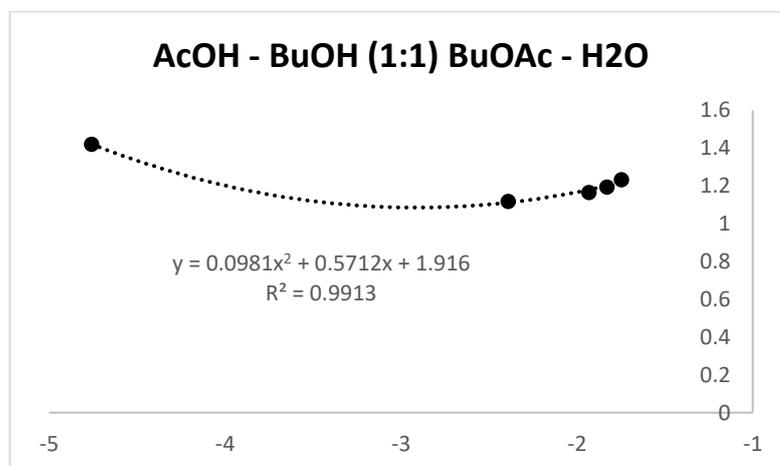
Рис. 2. Проверка данных по уравнению Отмера-Тобиаса для системы уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода



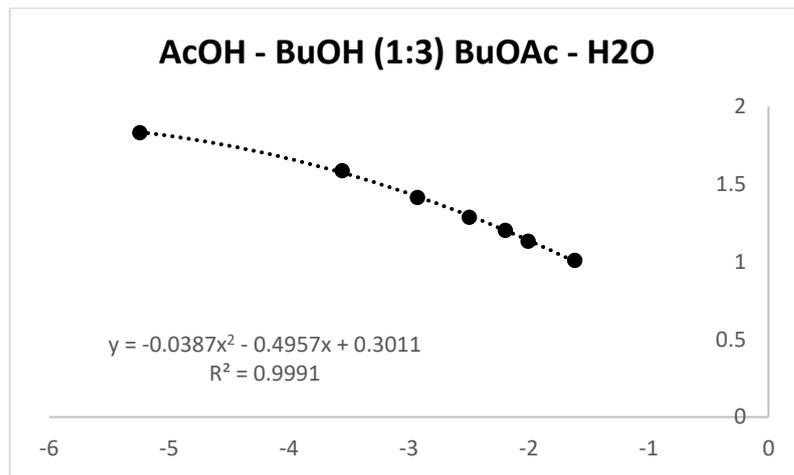
**Рис. 3.** Проверка данных по уравнению Отмера-Тобиаса для системы *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода



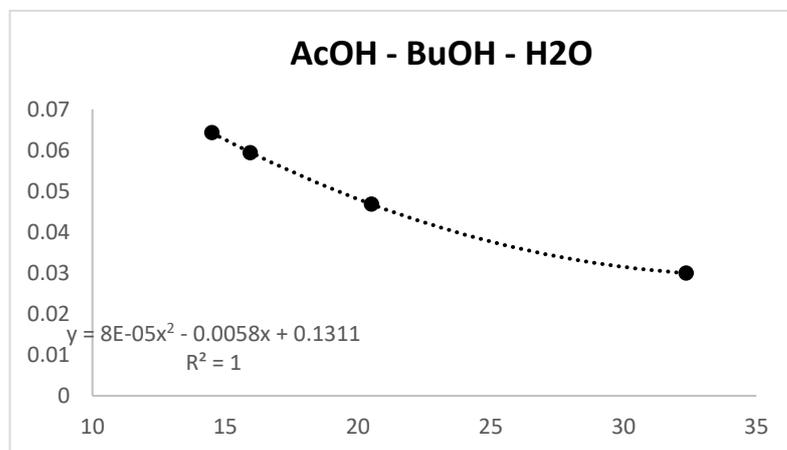
**Рис. 4.** Проверка данных по уравнению Отмера-Тобиаса для системы уксусная кислота – *n*-бутанол (3:1) *n*-бутилацетат – вода



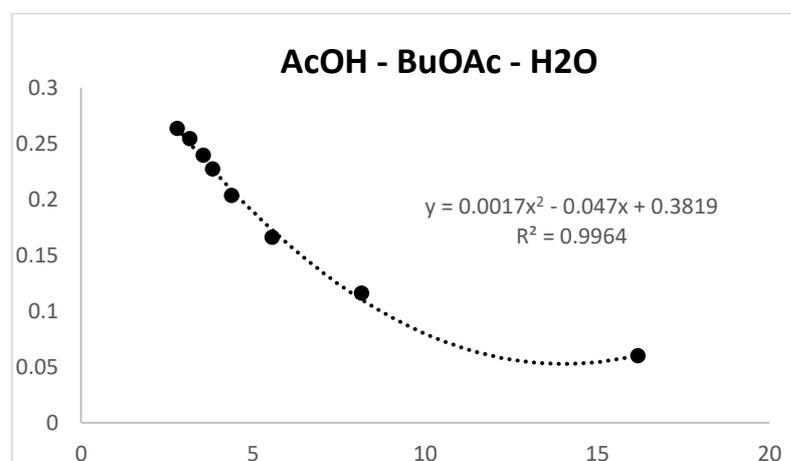
**Рис. 5.** Проверка данных по уравнению Отмера-Тобиаса для системы уксусная кислота – *n*-бутанол (1:1) *n*-бутилацетат – вода



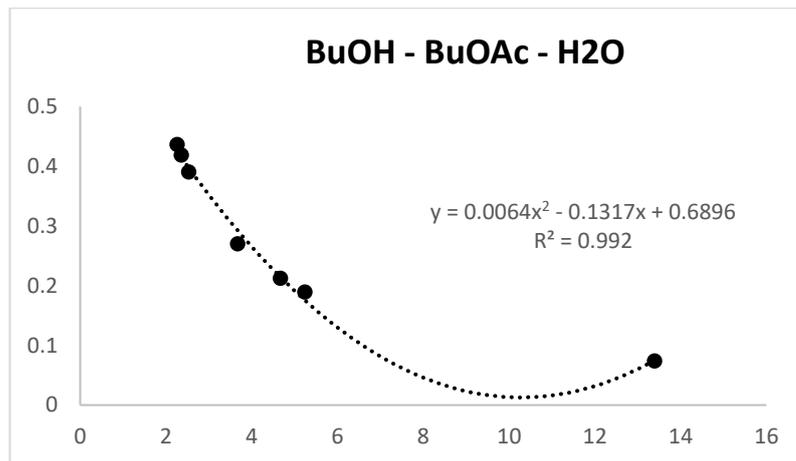
**Рис. 6.** Проверка данных по уравнению Отмера-Тобиаса для системы уксусная кислота – *n*-бутанол (1:3) *n*-бутилацетат – вода



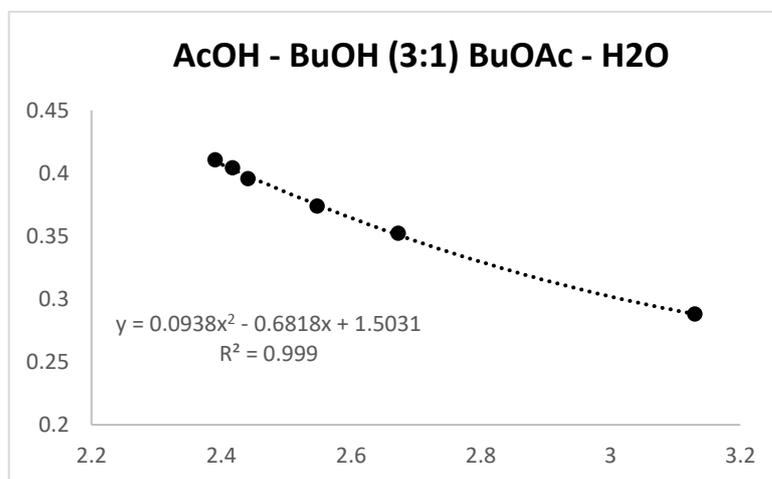
**Рис. 7.** Проверка данных по уравнению Хэнда для системы уксусная кислота – *n*-бутанол – вода



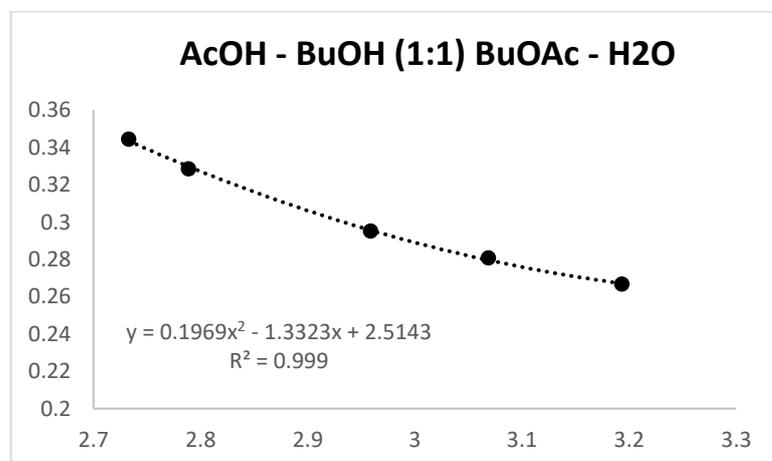
**Рис. 8.** Проверка данных по уравнению Хэнда для системы уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода



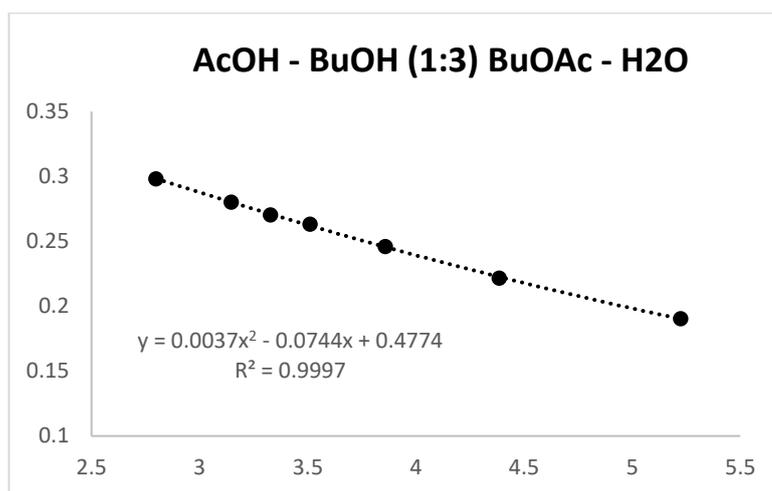
**Рис. 9.** Проверка данных по уравнению Хэнда для системы *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода



**Рис. 10.** Проверка данных по уравнению Хэнда для системы уксусная кислота – *n*-бутанол (3:1) *n*-бутилацетат – вода



**Рис. 11.** Проверка данных по уравнению Хэнда для системы уксусная кислота – *n*-бутанол (1:1) *n*-бутилацетат – вода



**Рис. 12.** Проверка данных по уравнению Хэнда для системы уксусная кислота – *n*-бутанол (1:3) *n*-бутилацетат – вода