

Санкт-Петербургский государственный университет

МИСИКОВ Георгий Хвичаевич

Выпускная квалификационная работа

Фазовые равновесия в системах кислота - спирт - эфир - вода: топология диаграмм и критические состояния

Уровень образования: бакалавриат

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *СВ.5014.2017 «Химия»*

Профиль: физико-химический (химическая термодинамика и кинетика)

Научный руководитель: доцент
кафедры химической
термодинамики и кинетики, к.х.н.
Тойкка Мария Александровна

Рецензент: ведущий научный
сотрудник Института химии
силикатов им. И.В. Гребенщикова,
кандидат химических наук,
Здравков Андрей Викторович

Санкт-Петербург
2021

Содержание

| | |
|---|----|
| Содержание..... | 2 |
| Список условных обозначений..... | 4 |
| Введение..... | 8 |
| Раздел 1. Обзор литературы..... | 11 |
| 1.1 Фазовые равновесия жидкость-жидкость в бинарных подсистемах четверных систем типа кислота – спирт – эфир – вода..... | 11 |
| 1.2 Фазовые равновесия жидкость-жидкость в четверных системах типа кислота – спирт – эфир – вода и их тройных подсистемах..... | 23 |
| 1.3 Теоретический подход к описанию фазовых равновесий..... | 36 |
| 1.4 Критическое состояние и уравнения, его описывающие..... | 42 |
| 1.5 Методы описания и прогнозирования фазовых равновесий..... | 44 |
| Раздел 2. Экспериментальная часть..... | 56 |
| 2.1 Об объекте экспериментального исследования..... | 56 |
| 2.2 Реактивы..... | 57 |
| 2.3 Методика изучения взаимной растворимости компонентов в тройных системах уксусная кислота – амиловый спирт – вода, уксусная кислота – амилацетат – вода и амиловый спирт – амилацетат – вода в политермических условиях..... | 58 |
| 2.4 Методика изучения взаимной растворимости компонентов в четырёхкомпонентной системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода в политермических условиях..... | 66 |
| 2.5 Расчет фазовых равновесий жидкость – жидкость..... | 75 |
| Раздел 3. Обсуждение результатов..... | 91 |

| | |
|--|------------|
| 3.1 О взаимной растворимости компонентов в тройных и четверной системах..... | 91 |
| 3.2 О моделировании фазовых равновесий с помощью модели UNIFAC.. | 105 |
| 3.3 О составах равновесных фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода в политермических условиях..... | 109 |
| 3.4 О моделировании фазового равновесия в системе амиловый спирт – амилацетат – вода с помощью модели NRTL..... | 111 |
| 3.5 О критических состояниях..... | 111 |
| Выводы..... | 113 |
| Благодарности..... | 114 |
| Список публикаций по результатам ВКР..... | 115 |
| Список цитированной литературы..... | 117 |

Список условных обозначений

a - константа уравнения Бахмана

$a_{ij}^{ex,org}$ – активность j -ого компонента в органической фазе на i -ой экспериментальной ноде

$a_{ij}^{ex,wat}$ – активность j -ого компонента в водной фазе на i -ой экспериментальной ноде

$a_{ij}^{th,org}$ – активность j -ого компонента в органической фазе на i -ой теоретической ноде

$a_{ij}^{th,wat}$ – активность j -ого компонента в водной фазе на i -ой теоретической ноде

A_j/i – коэффициент уравнения Вильсона

A_j – площадь поверхности группы j

α_i – эмпирическая константа

α_{ij} – параметр уравнения NRTL, учитывающий неслучайность распределения

b – константа уравнения Бахмана

B_i – эмпирическая константа

C_i – калибровочный коэффициент компонента i

$Const$ – константа в уравнении Отмера-Тобиаса

d - число экспериментальных нод

D_i – эмпирическая константа

ξ_i – локальная объёмная доля i -ого компонента

F – энергия Гельмгольца

Φ_i – объёмная доля компонента i

G – энергия Гиббса

$_M$

G – молярная энергия Гиббса смешения

G_{ij} – параметр модели NRTL

g^E – избыточная энергия Гиббса

$g^{(i)}$ – вклад межмолекулярных взаимодействий в энергию Гиббса для ячейки в растворе содержащей в центре молекулу типа i

$g_{pure}^{(i)}$ – вклад межмолекулярных взаимодействий в энергию Гиббса для ячейки в чистом компоненте содержащей в центре молекулу типа i

g_{ji} – параметр моделей Вильсона и NRTL, характеризующий взаимодействие между молекулами j и i .

Δg_{ji} – подбираемый параметр модели NRTL, характеризующий межмолекулярные взаимодействия в системе

γ_i^C – комбинаторная часть коэффициента активности

γ_i^R – остаточная часть коэффициента активности

H – энтальпия

k – постоянная Больцмана

k – константа уравнения Бахмана

M_i – молярная масса компонента i

m – константа уравнения Бахмана

m_i – масса вещества i

m_i^j – масса компонента i в фазе j

m_b – масса добавленного вещества

$m_{до}$ – масса шприца до добавления вещества в ячейку

$m_{после}$ – масса шприца после добавления вещества в ячейку.

$m_{ст}$ – масса стандарта

μ – химический потенциал

N – число компонентов системы

n – константа уравнения Отмера-Тобиаса
 n_i – количество вещества компонента i
 $v_j^{(i)}$ – число групп типа j в молекуле i
 p – давление
 Q_j – площадной фактор группы j
 q_i – площадь поверхности молекулы
 R – универсальная газовая постоянная
 R_j – объёмный фактор группы j
 R^2 – коэффициент детерминации
 r_i – Ван-дер-Ваальсовский объём молекулы
 $RMSE_a$ – Среднеквадратичное отклонение активностей в органической и водной фазах
 $RMSE_{ax}$ – среднеквадратичное отклонение активностей в органической и водной фазах и расчетных и экспериментальных составов
 $RMSE_x$ – Среднеквадратичное отклонение расчетных составов от экспериментальных
 S – энтропия
 S_i – площадь пика компонента i
 $S_{ст}$ – площадь пика стандарта
 T – абсолютная температура
 T_c – критическая температура
 $T_{i,min}$ – температура минимума растворимости
 τ_{ij} – параметры моделей NRTL и UNIFAC, связанные с энергией бинарных взаимодействий
 θ_i – доля площади поверхности компонента i
 U – внутренняя энергия
 u_{ij} – энергия межмолекулярного взаимодействия компонентов
 V – объём системы

\bar{V}_i – молярный объём компонента i .

V_j – Ван-дер-Ваальсов объём группы j

w_{ii} – массовая доля компонента i в фазе, богатой этим компонентом

x_i – мольная доля i -ого компонента

$x_{i,\min}$ – мольная доля компонента в минимуме растворимости

x_{ji} – локальная мольная доля компонента j вокруг частицы i

$x_{ij}^{\text{ex,org}}$ – мольная доля j -ого компонента в органической фазе на i -ой экспериментальной ноде

$x_{ij}^{\text{ex,wat}}$ – мольная доля j -ого компонента в водной фазе на i -ой экспериментальной ноде

$x_{ij}^{\text{th,org}}$ – мольная доля j -ого компонента в органической фазе на i -ой теоретической ноде

$x_{ij}^{\text{th,wat}}$ – мольная доля j -ого компонента в водной фазе на i -ой теоретической ноде

z – координационное число

Введение

Изучение фазовых равновесий и критических состояний в многокомпонентных системах является традиционной задачей химической термодинамики. Вместе с тем своей актуальности эта проблема с течением времени не теряет, в силу чего на сегодняшний день исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах все так же обращает на себя внимание как с точки зрения теоретических, так и экспериментальных исследований. Подобная популярность вышеуказанной тематики обусловлена тем, что многие технологически важные процессы сопряжены с реализацией фазовых равновесий в системах различной природы.

В частности, фазовые равновесия лежат в основе многих методов очистки, разделения и анализа состава смесей. Так, например, двухфазные равновесия жидкость-жидкость являются теоретической базой метода жидкостной экстракции, основанной на разделении вещества между двумя фазами, чаще всего органической и водной. С реализацией равновесий жидкость - пар связаны дистилляция и ректификация. А группа хроматографических методов является по сути своей универсальным способом реализации фазовых равновесий, который может быть применен к любому типу сосуществования фаз (жидкостно-жидкостная хроматография, газожидкостная, жидкостно-твердофазная и др) [1]. В то же время хроматография находит широкое применение в различных областях науки и производства: одной из областей применения жидкостной хроматографии является анализ и контроль качества продуктов питания и лекарственных препаратов [2].

Особенно полезным знание фазовых диаграмм становится в случае изучения многокомпонентных систем с возможными химическими превращениями при совмещении этих результатов с данными о химическом равновесии, так как это позволяет оптимизировать условия проведения промышленных реакций синтеза различных соединений с целью увеличения выходов и уменьшения энергозатрат. В частности, информация о фазовых равновесиях необходима при конструкции реакторов для реакционной ректификации, совмещающей химическую реакцию и процесс разделения, которая применяется при синтезе топлива (биодизельного и др.) [3].

Отдельно стоит отметить, что интерес к изучению критических состояний в многокомпонентных системах аналогично подогревается тем, что они находят применение в разнообразных технологических процессах синтеза и разделения.

Примечательно, что степень изученности систем падает с увеличением числа компонентов. И если бинарные смеси отличаются наибольшими объёмами накопленной эмпирической информации (при этом они всё также требуют детального изучения ввиду их большого разнообразия), то тройные, а тем более четверные, системы характеризуются недостатком накопленных на данный момент экспериментальных данных. Все это привлекает дополнительное внимание не только к исследованию разнообразных сложных систем, но и к поискам новых способов моделирования фазовых равновесий в них. Вопросы топологии фазовых диаграмм в трёхкомпонентных системах, формы поверхностей расслоения в четверных системах, а также зависимости вышеназванных факторов от температуры являются основными направлениями исследования данной работы.

Объектом исследования данной работы является четверная система уксусная кислота - *n*-амиловый спирт - *n*-амилацетат - вода и соответствующие ей тройные и бинарные подсистемы. Смеси типа кислота - спирт - эфир - вода представляют особый интерес, так как они являются реакционными. Реакция этерификации, например, приводит к синтезу многих сложных эфиров (как в лабораторных условиях, так и в промышленных). При этом изучаемые вещества также являются важными для человечества соединениями. Так, амилацетат находит применение в качестве растворителя различных органических соединений в лако-красочной промышленности, при производстве пластмасс и искусственного шёлка, как компонент грушевой эссенции используется в пищевой промышленности. Амиловый спирт, в свою очередь, востребован как растворитель масел, смол и восков, а многие его сложные эфиры являются душистыми веществами.

Целью работы является изучение фазового равновесия жидкость-жидкость в четырёхкомпонентной системе уксусная кислота - *n*-амиловый спирт - *n*-амилацетат - вода и её тройных и бинарных подсистемах при политермических условиях и атмосферном давлении.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Экспериментальное определение взаимной растворимости компонентов в четверной системе уксусная кислота - н-амиловый спирт - н-амилацетат - вода и её тройных и бинарных подсистемах при температурах 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15К методом изотермического титрования;
2. Экспериментальное определение составов равновесных фаз в тройной системе н-амиловый спирт - н-амилацетат - вода и её бинарных подсистемах при температурах 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К методом газовой хроматографии;
3. Моделирование равновесий жидкость - жидкость в четверной системе уксусная кислота - н-амиловый спирт - н-амилацетат - вода и её тройных и бинарных подсистемах при температурах 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К с использованием модели UNIFAC;
4. Моделирование равновесий жидкость - жидкость в тройной системе н-амиловый спирт - н-амилацетат – вода при температурах 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К с использованием модели NRTL;
5. Анализ полученных результатов и их сравнение с литературными данными , а также с расчётными составами.

Раздел 1. Обзор литературы

1.1 Фазовые равновесия жидкость-жидкость в бинарных подсистемах четверных систем типа кислота – спирт – эфир – вода

Прежде всего отметим, что термины «взаимная растворимость компонентов» и «фазовое равновесие жидкость – жидкость» для бинарных систем являются абсолютно эквивалентными, так как в этом случае бинодальная кривая в изотермических условиях вырождается в две точки (или одну в случае критической точки), в силу того, что мы имеем только одну переменную состава. В случае же смесей с большим числом компонентов даже при одной температуре мы имеем дело с кривой растворимости. Поэтому и глобальный вопрос изучения гетерогенных равновесий с экспериментальной точки зрения распадается на два возможных подхода: изучение взаимной растворимости компонентов, что подразумевает установление хода бинодали без знаний о составах равновесных фаз на ней, исследование равновесий жидкость-жидкость, под которым понимается нахождение нод – прямых, соединяющих на концентрационной диаграмме составы сосуществующих фаз, т.е. находящиеся в равновесии друг с другом. Различие это обусловлено прежде всего разными методами исследования, которые используются для реализации того или иного подхода. Такого различия в терминах мы будем придерживаться и далее.

Задача изучения равновесий жидкость-жидкость в бинарных системах в целом является наиболее простой как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения в силу наличия только двух компонентов в смеси по сравнению с многокомпонентными системами. Так именно эти смеси являются наиболее изученными и характеризуются наибольшими объёмами накопленных эмпирических данных.

В случае же двухкомпонентных подсистем четверной системы, моделирующей реакцию этерификации, нас будет интересовать растворимость различных спиртов и сложных эфиров в воде, по причине того что для многих систем спирты, сложные эфиры и карбоновые кислоты образуют истинные растворы во всей области составов,

а именно спирты и сложные эфиры характеризуются ограниченной растворимостью в воде.

Метанол, этанол и пропанол обладают неограниченной растворимостью в воде, поэтому первым спиртом в гомологическом ряду, для которого становится актуальным вопрос гетерогенных равновесий при смешении с водой является бутанол. Изучение взаимной растворимости веществ для 31 бинарной системы вода – спирт в интервале температур 273.15 К – 363.15 К провели Stephenson R., Stuart J. (Рис. 1). Экспериментальные данные были получены методом газовой хроматографии [4].

Равновесиями жидкость–жидкость в смесях бутанол – вода также заинтересовались Marongiu B., Ferino I., Monaci R., Solinas V. и Torrazza S. Авторы исследовали системы 1-бутанол – вода и 2-бутанол – вода в довольно широком интервале температур (273.15 К – 393.15 К для обеих систем) (Рис.2). Составы сосуществующих фаз были установлены газохроматографическим методом [5].

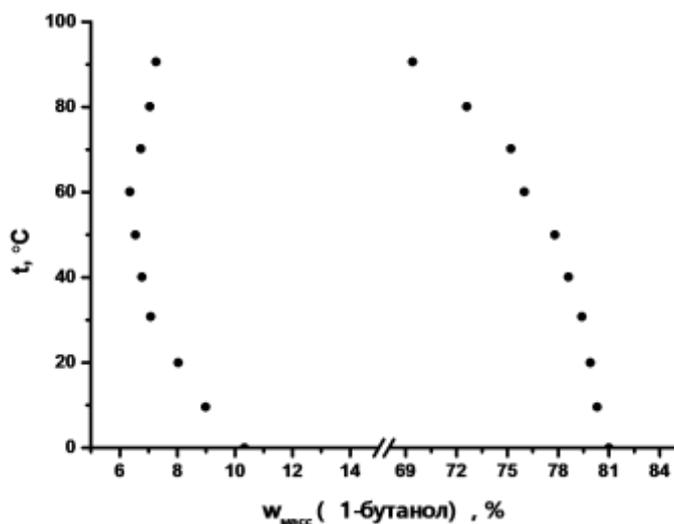


Рисунок 1. Взаимная растворимость компонентов в системе 1-бутанол – вода [4]

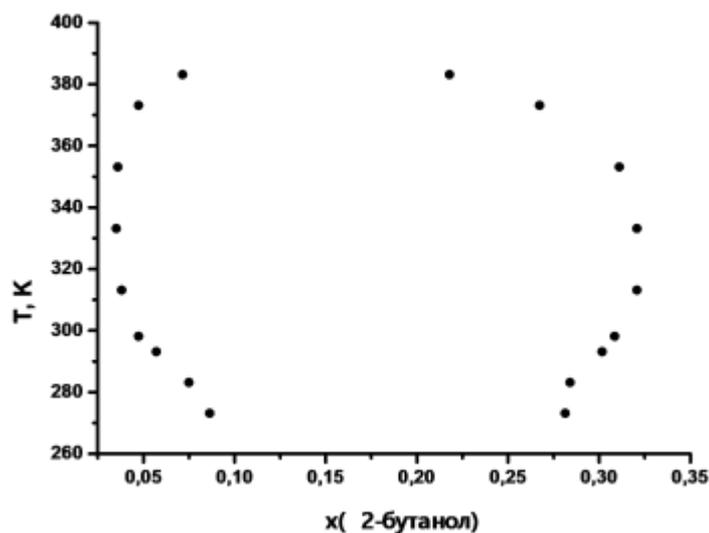


Рисунок 2. Взаимная растворимость компонентов в системе 2-бутанол – вода [5]

Ming-Jer Lee, Li-Hao Tsai, Gui-Bing Hong, Ho-Mu Lin в рамках исследования равновесий жидкость-жидкость-пар в бинарных и тройных системах, содержащих бутанол, бутилпропионат и воду обратили внимание на взаимную растворимость н-бутан-1-ола и воды в диапазоне температур 343.15 К – 393.15 К [6] (Рис.3). Состав сосуществующих фаз после установления равновесия определяли методом газовой хроматографии.

Аналогично, при изучении равновесий жидкость-жидкость-пар Koichi Iwakabe, Hitoshi Kosuge получили данные о взаимной растворимости в системах бутан-1-ол – вода (365.92 К), и бутан-2-ол – вода (360.47К) [7]. Для определения составов фаз также использовали метод газовой хроматографии.

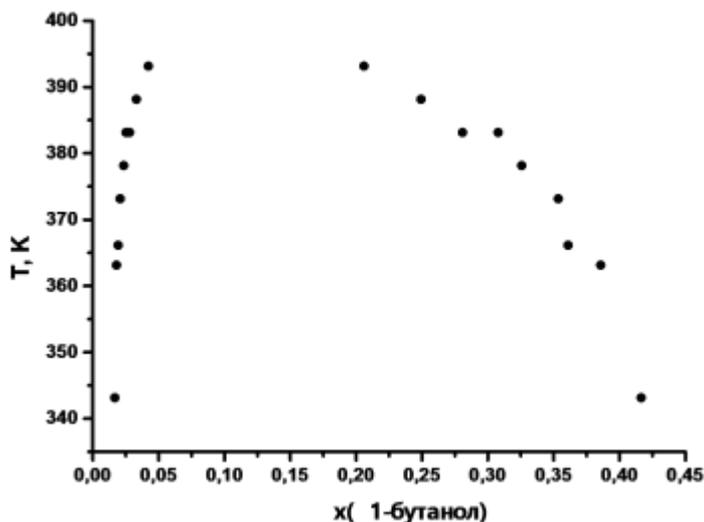


Рисунок 3. Фазовая диаграмма системы 1-бутанол – вода [6]

Комплексную информацию о степени изученности равновесий жидкость–жидкость в различных системах могут дать обзоры от IUPAC–NIST. В частности в обзоре, посвященном растворимости в воде спиртов с четырьмя атомами углерода обобщен обширный объём накопленных экспериментальных данных о системах 1-бутанол – вода, 2-бутанол – вода и 2-метил-1-пропанол – вода [8]. Все приведённые экспериментальные составы были разделены на три группы: рекомендованные данные, ориентировочные и сомнительные. Рекомендованными признавались такие данные, для которых имеется информация как минимум из двух разных источников, при этом результаты, полученные различными авторами при одинаковых условиях, находятся в хорошем согласии друг с другом и с опорным значением. Опорные значения были рассчитаны по уравнениям [(1) – для растворимости спирта в воде, (2) – для растворимости воды в спирте], полученным ранее М. Góral, В. Wiśniewska-Gocłowska, и А. Maćzyński [9],

$$\ln x_1 = \ln x_{1,min} + B_1 \left[\frac{T_{1,min}}{T} - \ln \left(\frac{T_{1,min}}{T} \right) - 1 \right] + D_1 \exp \left\{ \alpha_1 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right\} \quad (1)$$

$$\ln x_2 = \ln x_{2,min} + B_2 \left[\frac{T_{2,min}}{T} - \ln \left(\frac{T_{2,min}}{T} \right) - 1 \right] + D_2 \exp \left\{ \alpha_2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right\} \quad (2)$$

где $x_{i,min}$ – мольная доля компонента в минимуме растворимости, $T_{i,min}$ – температура минимума растворимости, T_c – критическая температура, D_i , B_i , α_i – параметры

полученные в [9]. Значения, которые плохо согласовались с расчетом были признаны сомнительными. Ориентировочными же считались значения составов, которые были получены только одним коллективом даже при хорошем согласовании с теоретическими данными.

Можно сделать вывод, что в целом взаимная растворимость 1-бутанола и воды изучена в широком интервале температур. Рекомендованные литературные данные имеются для температур в диапазоне (273 К – 383 К), ориентировочные и сомнительные получены вплоть до 395 К. Равновесие жидкость – жидкость в системе 2-бутанол – вода исследованы также довольно хорошо. Рекомендованная информация представлена для температур 273 К – 383 К, между 256 К и 384 К даются ссылки на ориентировочные значения. В случае 2-метил-1-пропанола степень экспериментальной изученности темы значительно ниже: ориентировочные данные покрывают интервал температур 273 К – 402 К, а вот рекомендованные значения представлены лишь в диапазоне 293 К – 300 К (Рис. 4) [8].

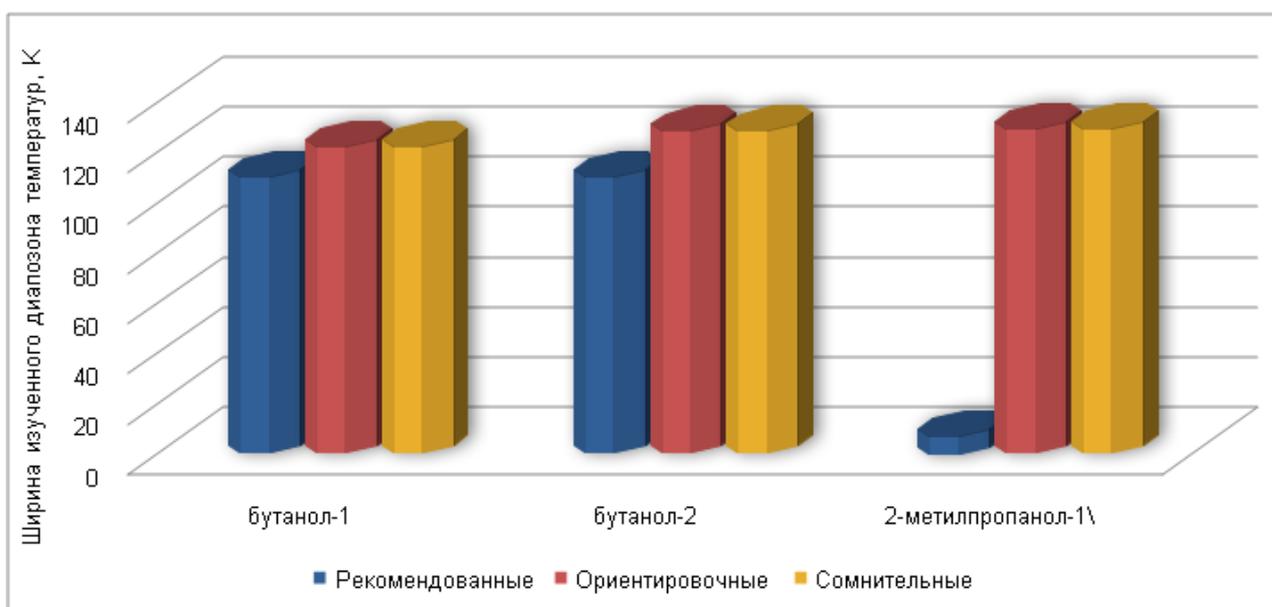


Рисунок 4. Степень изученности изомерных бутанолов [8]

Взаимную растворимость веществ в двух системах вода – спирт с 5 атомами углерода (1-пентанол и 2-метил-2-бутанол) при 293.15 К и 303.15 К исследовали Y.-H. Pai и L.-J. Chen. Экспериментальные составы были получены методом газовой хроматографии. Авторы сопоставили свои данные с информацией, полученной

другими коллективами. Кроме того, было проведено сравнение экспериментальных данных с теоретическими, полученными с помощью модели UNIQUAC. Расчётные результаты хорошо согласовывались с экспериментальными значениями [10].

Коллектив Marongiu B., Ferino I., Monaci R., Solinas V., и Torrazza S. также проявил интерес к равновесиям жидкость–жидкость в смесях 1-пентанол – вода и 2-пентанол – вода в интервале температур 273.15 К – 323.15 К и 293.15 К – 303.15 К соответственно (Рис.5). Для исследования, аналогично упоминавшемуся ранее для бутанолов, была использована газовая хроматография [5].

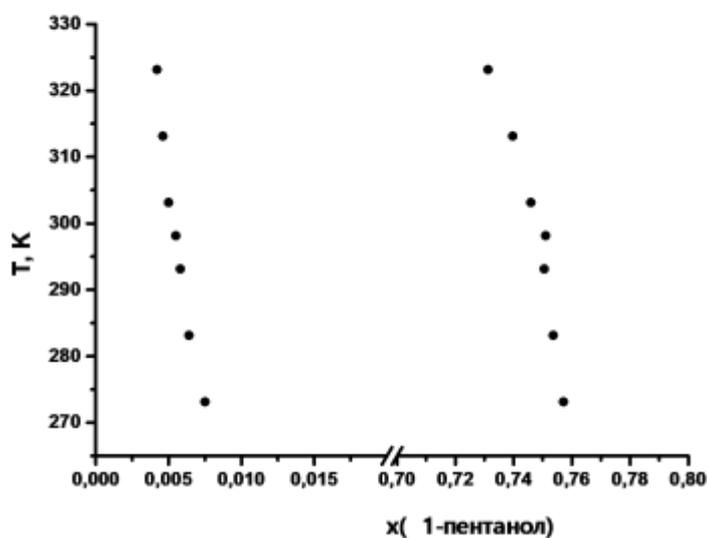


Рисунок 5. Фазовая диаграмма системы 1-пентанол – вода [5]

В рамках ранее упомянутого исследования растворимости спиртов в воде Stephenson R., Stuart J. изучили также равновесие жидкость – жидкость в системе циклопентанол – вода (Рис. 6) [4].

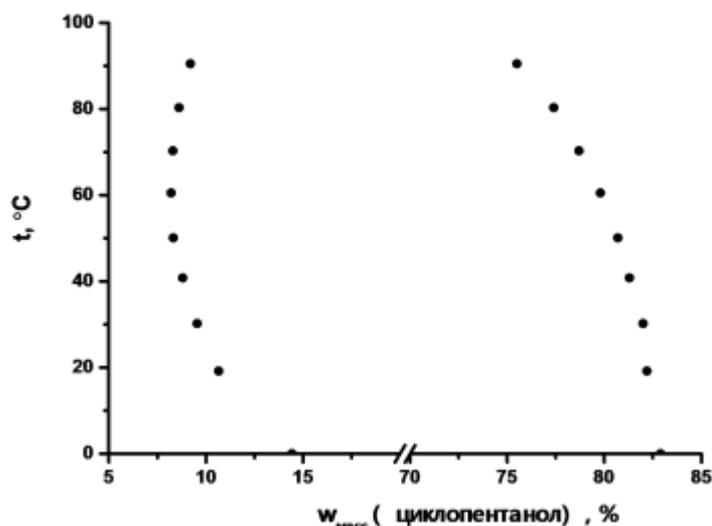


Рисунок 6. Взаимная растворимость компонентов в системе циклопентанол – вода [4]

Обзор степени изученности растворимости в воде различных изомеров пентанола, проведенный авторами [11], интересен по тем же причинам, что и упоминавшийся ранее обзор для C_4 -спиртов. В нем не только собрано большое количество накопленных на сегодняшний день экспериментальных данных, но и проведен их анализ и распределение по трем группам (рекомендованные, ориентировочные и сомнительные). Критерии сортировки аналогичны приведенным в [8]. Стоит отметить, что в общем равновесия жидкость – жидкость данного класса бинарных смесей исследованы гораздо меньше, чем смешиваемость с водой изомерных бутанолов. Наиболее изученной является система 1-пентанол – вода, для которой рекомендованные данные охватывают диапазон температур 270 К – 370 К. Меньше рекомендованных значений приводится по растворимости 2-пентанола (290 К – 310 К), 2-метил-2-бутанола (290 К – 330 К), 3-метил-1-бутанола (270 К – 310 К). Наименее исследованными с точки зрения растворимости в воде являются 2,2-диметил-1-пропанол, 3-метил-2-бутанол, 3-пентанол (в их случае рекомендованная информация представлена в виде отдельных точек в узкой области температур (между 290 К и 300 К) и 2-метил-1-бутанол, для которого рекомендованной информации не имеется (Рис. 7) [11].



Рисунок 7. Степень изученности изомерных пентанолов [8]

Ряд аналогичных обзоров посвящен равновесиям жидкость – жидкость в смесях высших спиртов (вплоть до гептадеканола) с водой [12 – 14]. Совместное их рассмотрение и сравнение с оговоренными ранее источниками [8, 11] позволяет сделать вывод о том, что тема растворимости спиртов в воде до сих пор еще не является исследованной досконально. В частности отметим, что наибольшее количество эмпирической информации накоплено о системах, содержащих, *n*-аклан-1-олы. При этом спирты с разветвленным углеродным скелетом исследованы заметно меньше. Также степень изученности падает с ростом длины углеродного хвоста, преимущественно, для высших спиртов (Рис.8) [12 – 14]. Особенно эти закономерности прослеживаются для значений, отнесенных в обзорах к группе рекомендованных; данных ориентировочных и сомнительных представлено значительно больше. В целом все это подчеркивает необходимость дальнейшего изучения равновесий в системах вода – спирт для получения достоверной информации о растворимости в широком интервале температур для разнообразных спиртов.

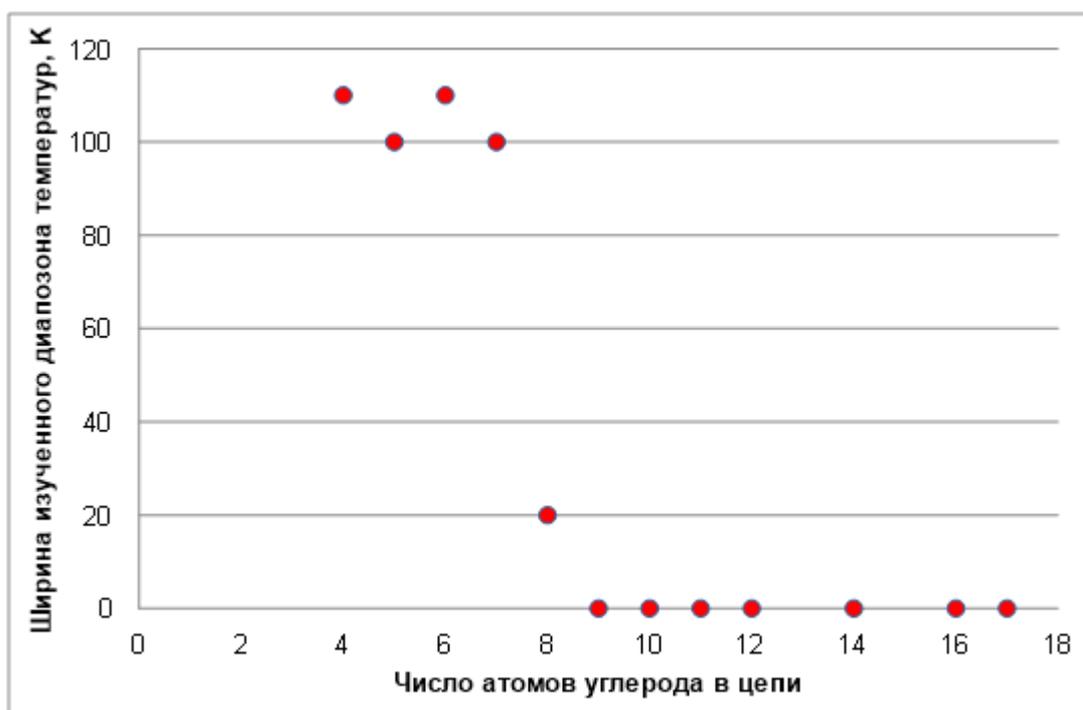


Рисунок 8. Степень изученности n-алкан-1-олов [12 – 14]

Вместе с тем интересны работы, в которых сопоставляются растворимости в воде разнообразных спиртов. В частности, авторами [4] были замечены некоторые интересные, главным образом качественные, закономерности, касающиеся зависимости растворимости от температуры и строения углеродного скелета. Так, например, растворимость циклических спиртов как правило выше, чем алифатических с таким же количеством атомов углерода. Также было отмечено, что содержание спирта в водной фазе и воды в спиртовой изменяются по-разному. Содержание спирта в водной фазе сначала падает с ростом температуры, а затем, проходя через минимум около 60 °С, начинает возрастать. В то же время концентрация воды в органическом слое увеличивается с ростом температуры.

Работа коллектива Е. А. Shchelokova, Е. К. Коркова, Р. В. Gromov, G. V. Korotkova привлекает внимание тем, что в ней исследовалась растворимость ряда спиртов с переменным числом атомов углерода в цепи (от 5 до 10) в воде и в водных растворах солей и кислот при 20 °С [15]. Помимо прочего в работе обсуждался вопрос зависимости растворимости спиртов от длины и строения углеродного скелета. В ряду n-алканолов взаимная растворимость компонентов в бинарных системах спирт – вода падает с увеличением числа атомов углерода в цепи. При этом в ряду изомеров с одинаковым числом атомов углерода растворимость в воде уменьшается с ростом

длины главной углеводородной цепи, а растворимость воды в соответствующих спиртах – увеличивается (Рис. 9).

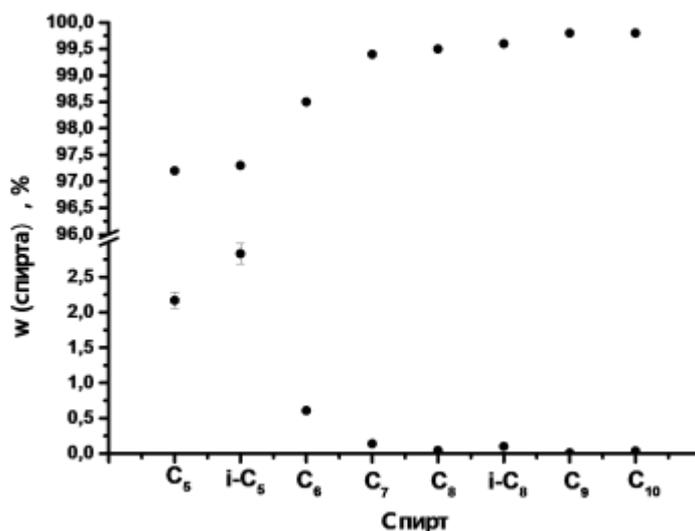


Рисунок 9. Взаимная растворимость компонентов в системах спирт – вода [16]

Вызывает интерес исследование авторов Ginnings, P. M. и Baum, R., которые определили взаимную растворимость с водой восьми изомерных пентанолов при 293.15 К, 298.15 К и 303.15 К с целью изучения влияния структуры изомера на его смешиваемость с водой. Составы изучали объёмным методом Хилла. Были выявлены интересные закономерности. В частности, растворимость увеличивается при приближении гидроксильной группы к центру молекулы. Также было замечено, что спирты с более компактной структурой лучше растворимы в воде, о чем свидетельствует тот факт, что третичный изомер растворяется лучше любого вторичного, которые в свою очередь имеют большую растворимость, чем любой из первичных. Кроме того, выявлено симбатное изменение растворимости в воде восьми изученных пентанолов с температурой (Рис. 10) [16].

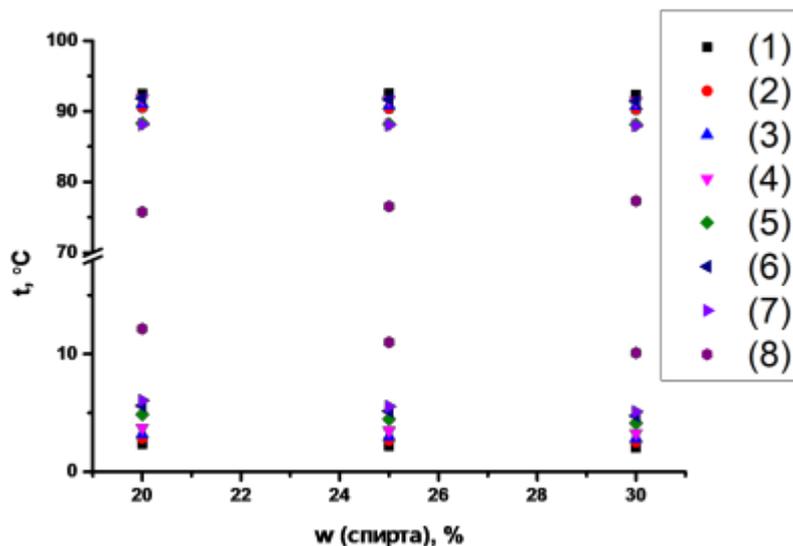


Рисунок 10. Взаимная растворимость компонентов в системах спирт – вода ((1) – пентан-1-ол, (2) – 3-метилбутан-1-ол, (3) – 2-метилбутан-1-ол, (4) – 2,2-диметилпропан-1-ол, (5) – пентан-2-ол, (6) – пентан-3-ол, (7) – 3-метилбутан-2-ол, (8) – 2-метилбутан-2-ол) [16].

Бинарные системы сложный эфир – вода отличаются большим разнообразием, чем смеси вода – спирт, так как для сложных эфиров возможны изменения углеродного скелета как фрагмента соответствующего эфира, так и фрагмента соответствующей кислоты. Уже упоминавшийся ранее коллектив [4] в рамках своей работы исследовал также равновесия жидкость – жидкость в бинарных системах, содержащих воду и 69 различных сложных эфиров в довольно широком интервале температур. Как было показано, растворимость многих эфиров падает с ростом температуры (в диапазоне 0 °С – 90 °С), а растворимость воды в фазе эфиров растет (Рис. 11).

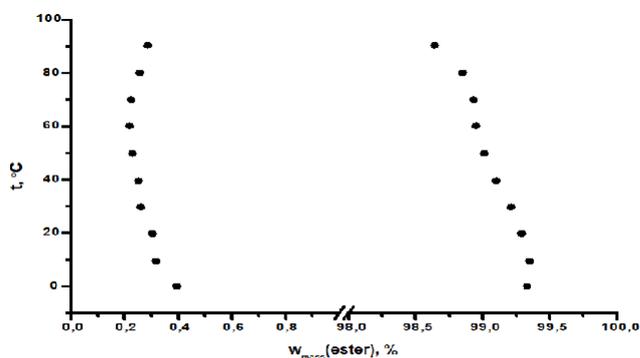


Рисунок 11. Фазовая диаграмма системы циклогексилацетат – вода [4].

На взаимную растворимость компонентов в смесях сложных эфиров с водой и на её зависимость от различных структурных характеристик органических соединений обратили внимание авторы D. Richon и A. Viillard [17]. Исследования были проведены с помощью методов калориметрии и рефрактометрии. Были получены как качественные закономерности, так и количественные эмпирические соотношения, связывающие растворимость эфира в воде с длиной и степенью разветвленности углеродного скелета, наличием двойных связей и ароматических фрагментов. Обсуждался также вопрос температурной зависимости составов равновесных фаз. Вместе с тем интересно проведенное в рамках этой работы исследование растворимости различных сложных эфиров в водно-солевых растворах. Авторами было замечено, что удлинение углеродной цепи как со стороны спирта, так и со стороны кислоты ведет к расширению зоны гетерогенности, при этом влияние цепи кислоты сказывается несколько сильнее. Было показано, что для достаточно широкого ряда гомологичных сложных эфиров логарифм растворимости линейно зависит от длины каждой из двух цепей (при условии закрепления длины другой цепи). При этом сами численные зависимости не являются взаимнонезависимыми, так как, например, коэффициенты линейной зависимости логарифма растворимости от числа атомов в цепи соответствующего спирта разные для ацетатов и пропионатов. Верно и обратное. Авторы отмечают, что введение двойной связи в структуру эфира, при прочих равных условиях, уменьшает область гомогенности системы. А вот наличие бензольного кольца наоборот приводит к лучшей растворимости сложного эфира в воде. При этом оба фактора оказывают большее влияние, если они представлены в цепи, соответствующей кислоте.

Довольно интересен ряд обзоров от IUPAC-NIST [18 – 21], которые построены аналогично соответствующим обзорам, рассмотренным нами выше, для спиртов. Точно также они могут дать наглядную картину степени изученности на данный момент вопроса о фазовых равновесиях жидкость – жидкость в бинарных смесях с водой различных сложных эфиров, содержащих от 2 до 32 атомов углерода. Для примера, рассмотрим ряд ацетатов различных алифатических спиртов (Рис. 12).

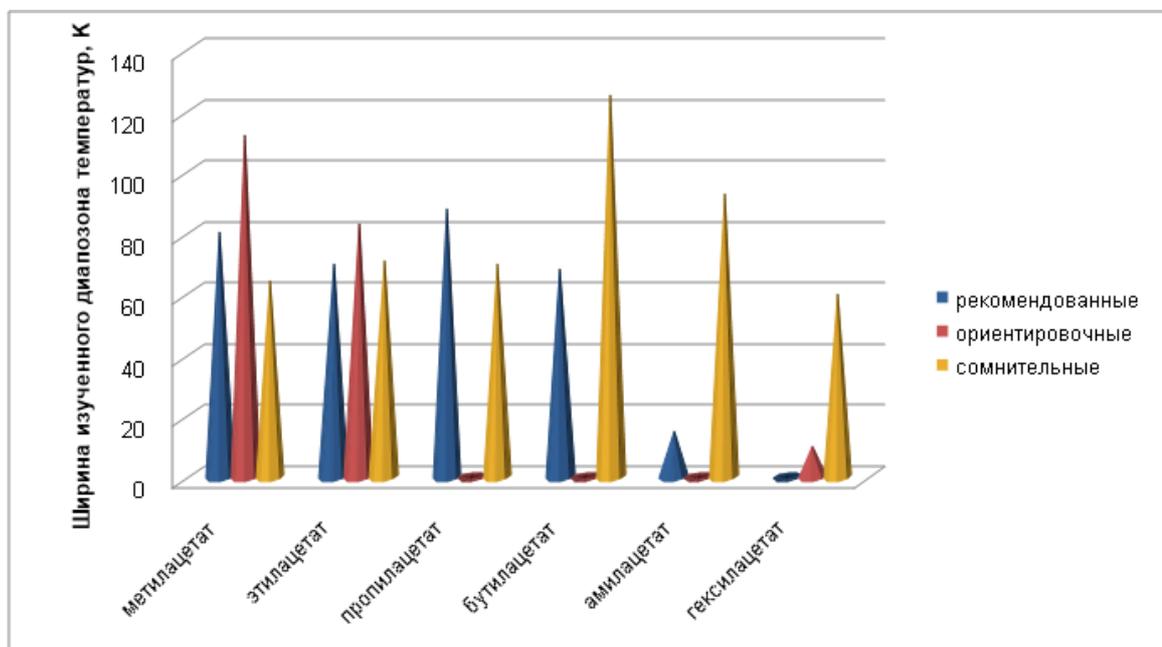


Рисунок 12. Степень изученности различных n-алкилацетатов [18 – 20].

Из диаграммы (Рис. 12) отчётливо видно, что количество имеющейся в литературе экспериментальной информации о фазовых равновесиях в смесях сложных эфиров с водой при различных температурах несколько меньше, чем, например, для спиртов. Вместе с тем в ряду ацетатов хорошо исследованы в широком температурном интервале эфиры от метилацетата до бутилацетата. При дальнейшем росте длины спиртового хвоста, объёмы располагаемой рекомендованной информации резко снижаются, при этом представлено довольно много сомнительных данных. В целом, ситуация аналогична таковой для спиртов. Наибольшее количество данных имеется для малых и неразветвленных эфиров. Чем сложнее устроены молекулы эфира, тем меньше изучены системы с их участием. Однако в случае сложных эфиров резкое падение степени изученности происходит гораздо раньше, чем у спиртов. Все это свидетельствует о том, что равновесия в бинарных системах эфир – вода сложны и требуют дальнейшего более детального изучения, особенно, учитывая большое разнообразие сложных эфиров в сравнении со спиртами.

1.2 Фазовые равновесия жидкость-жидкость в четверных системах типа кислота – спирт – эфир – вода и их тройных подсистемах

Экспериментальное изучение равновесий жидкость – жидкость в тройных системах ацетон – вода – сложный эфир (амилацетат, метилацетат, этилбутират, этилпропионат) при температуре 30 °С было проведено коллективом Venkataratnam A.,

Rao J. R. и Rao C. V. Интересна эта работа тем, что для получения разных данных использовались различные методы [22]. Взаимную растворимость компонентов определяли титриметрическим методом. При этом в нижней части бинодали (у основания треугольника Гиббса – Розебома, соответствующего расслаивающейся подсистеме вода – эфир) использовали метод изотермического титрования бинарных смесей (ацетон – эфир и ацетон – вода) третьим компонентом до появления устойчивого помутнения. Такая методика известна также как cloud point technique. Исследование же верхней части бинодали проводили посредством изотермического титрования гетерогенной системы до гомогенизации (Рис. 13). Для нахождения нод готовили тройную смесь с известным содержанием компонентов в гетерогенной области, а затем 4 часа выдерживали её в делительной воронке при постоянной температуре 80°C и периодическом перемешивании, после чего равновесные фазы отделяли, взвешивали и определяли концентрации компонентов в каждой фазе. Кроме того, была проведена проверка экспериментальных данных по методу Ханда (Рис. 14), а также построены диаграммы селективности (Рис. 15).

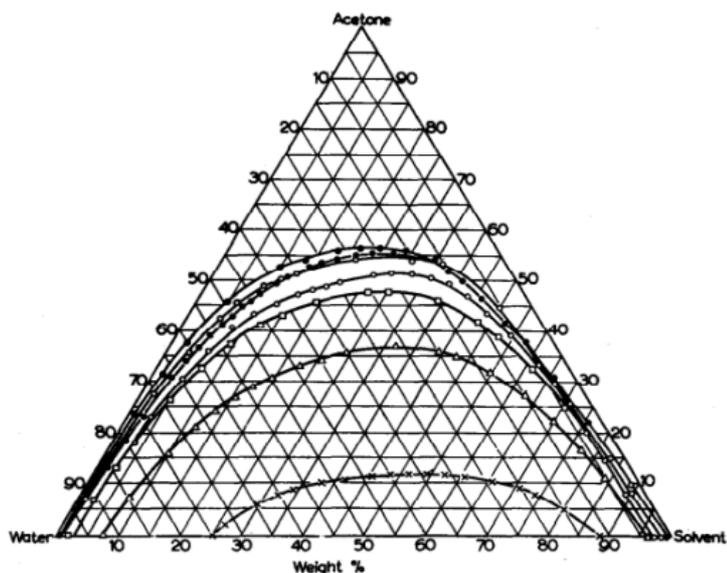


Рисунок 13. Кривые растворимости для различных систем ацетон-вода-эфир при 30°C [22]

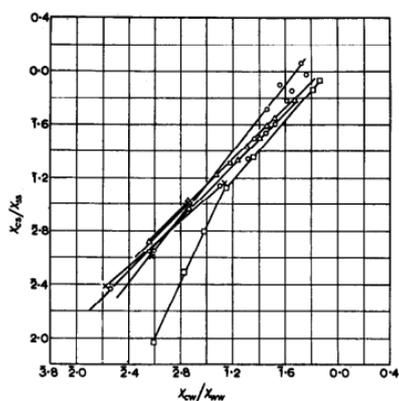


Рисунок 14. Проверка по методу Ханда [22]

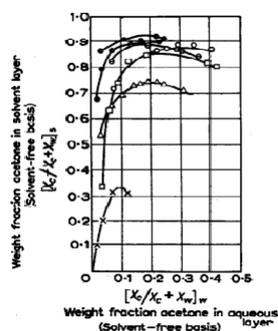


Рисунок 15. Диаграммы селективности для изученных систем [22]

Стоит отметить, что титриметрический метод изучения взаимной растворимости описал в своих работах Othmer [23]. На Рис. 16 представлена принципиальная схема данного метода. В вариации титрования “на помутнение” он заключается в приготовлении гомогенного состава и его титровании до появления устойчивой второй фазы в системе, после чего смесь гомогенизируется компонентом, не входящим в расслаивающуюся подсистему, а затем снова титруется до гетерогенизации. Этот метод остается актуальным и по сей день благодаря достаточно высокой точности получаемых данных.

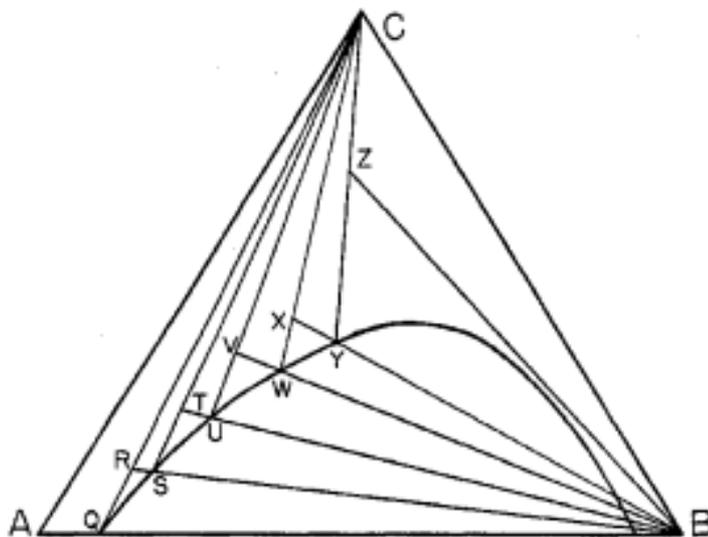


Рисунок 16. Схема титриметрического метода изучения бинодальной кривой [23]

Авторы Ozmen D., Cehreli S. обратили внимание на равновесия жидкость – жидкость в тройных системах вода – 1-пропанол + н-амилацетат/ циклогексанол/ циклогексилацетат при 298.2 К [24]. Ноды определяли по методу, аналогичному выше описанному. Гетерогенную тройную систему выдерживали 4 часа при постоянной температуре и перемешивании, после чего отстаивали без перемешивания в изотермических условиях до расслоения, а затем определяли составы сосуществующих фаз газохроматографически (Рис. 17). Была проведена проверка данных по методу Отмера–Тобиаса (Рис. 18), который был ранее описан в соответствующих работах [25]. Авторы сопоставили полученную эмпирическую информацию с рассчитанными по моделям UNIFAC, UNIQUAC и NRTL данными; было показано, что модель NRTL дает значения, которые лучше всего коррелируются с экспериментальными данными (Рис. 17).

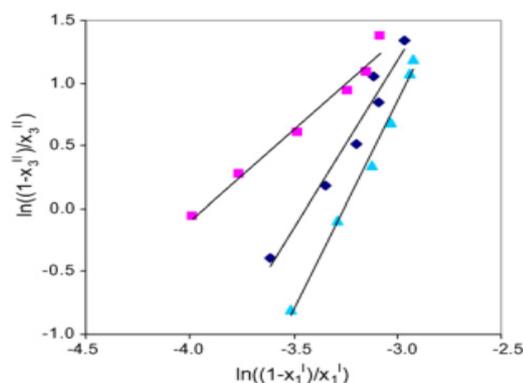
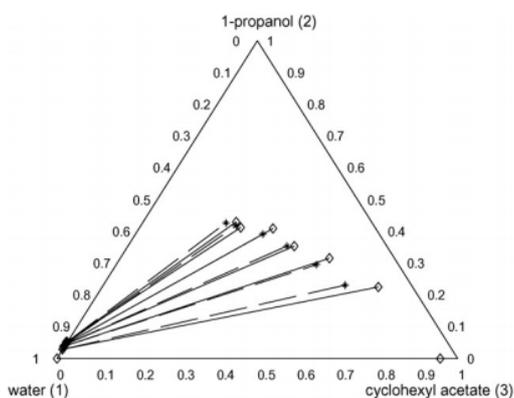


Рисунок 17. Экспериментальные (---) и модельные (—) (UNIFAC) ноды для системы 1-пропанол-вода-циклогексилацетат [24]

Рисунок 18. Проверка по методу Отмера-Тобиаса [24]

Данные о составах сосуществующих фаз системы этанол – этиацетат – вода при температурах 298.15 К и 308.15 К были получены коллективом Resa, J. M., Goenaga J. M., Iglesias M., Gonzalez-Olmos R. и Pozuelo D. [26]. Для нахождения нод приготовленную гетерогенную систему в ячейке тщательно перемешивали в течение часа в изотермических условиях, после чего оставляли в термостате на 24 часа, чтобы система расслоилась. Затем анализировали состав каждой фазы с помощью измерения плотности и показателя преломления (Рис. 19). Исходя из экспериментальной

информации были получены коэффициенты для модели UNIQUAC, кроме того, данные были качественно сопоставлены с результатами, предсказываемыми моделью UNIFAC (Рис. 20). Была также проведена проверка по методу Отмера – Тобиаса (Рис.21) [25].

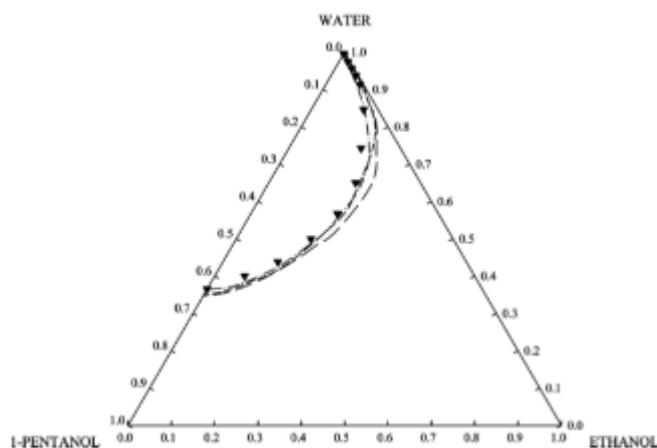


Рисунок 19. Фазовая диаграмма для системы вода-1-пентанол-этилацетат при различных температурах [26]

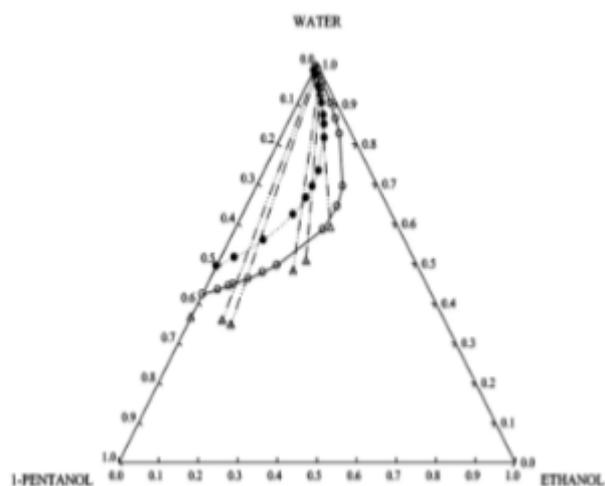


Рисунок 20. Сравнение экспериментальных данных и полученных с помощью моделей UNIFAC и UNIQUAC [26]

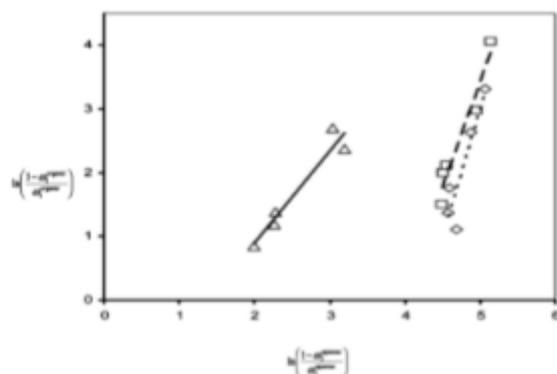


Рисунок 21. Проверка по методу Отмера-Тобиаса [26]

Тройные системы, содержащие воду, малоновую кислоту и различные спирты (1-пентанол, 2-метил-1-пропанол, 3-метил-1-бутанол) при температуре 19°C исследовали авторы Duarte M. M. L., Lozar J., Malmay G. и Molinier, J. R. [27]. Взаимную растворимость компонентов изучали с помощью выше рассмотренной методики “cloud point technique”. После чего составы равновесных фаз устанавливали способом, аналогичным упоминавшемуся ранее, при этом содержание малоновой кислоты в фазах определяли методом кислотно-основного титрования с индикатором фенолфталеином. (Рис. 22) [27]. Довольно интересно, что в этих системах, помимо равновесий жидкость-жидкость, реализуются также равновесия жидкость – твердое тело и жидкость – жидкость – твердое тело (Рис. 22, Рис. 23).

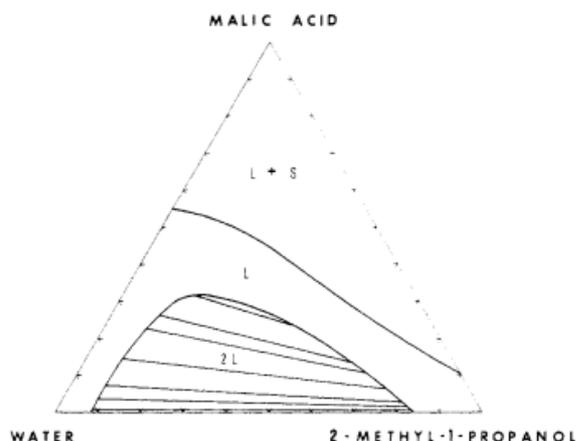


Рисунок 22. Фазовая диаграмма системы вода – малоновая кислота – 2-метил-1-пропанол при 19 °С [27]

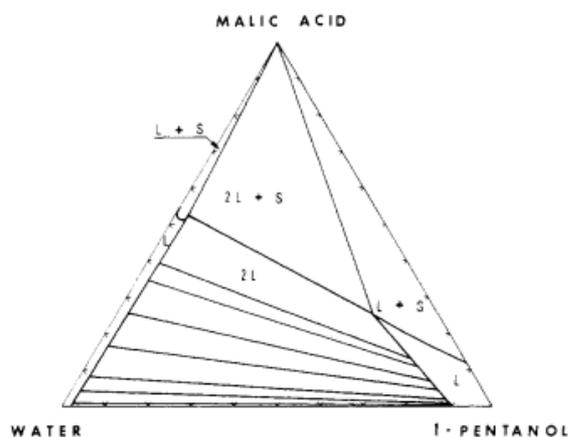


Рисунок 23. Фазовая диаграмма системы вода – малоновая кислота – 1-пентанол при 19 °С [27]

Тройные системы, содержащие воду, те же спирты и щавелевую кислоту при 25 °С исследовали Faizal M., Smagghe F. J., Malmary G. H., Lozar J., Molinier J. R. Методика эксперимента была аналогичной, количество воды в фазах определяли по методу Карша – Фишера (Рис. 24) [28].

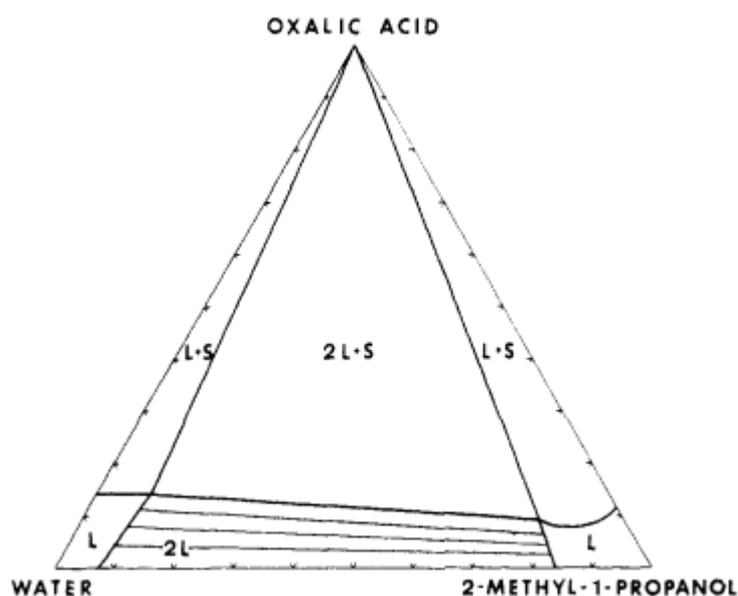


Рисунок 24. Фазовая диаграмма системы вода – щавелевая кислота – 2-метил-пропанол при 25 °С [28]

Sayar A. A. получил экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов в тройной системе вода-2-пропанол-метилбутилацетат при 293.15 К [29]. Изучение хода бинодали производили изотермическим титрованием 2-пропанолом гетерогенной двойной системы вода-метилбутилацетат до гомогенизации системы. Для получения информации о нодах данной системы готовили гетерогенную тройную

систему, которую тщательно перемешивали в термостате в течение 30 минут, после чего систему отстаивали в термостате для расслоения тройной системы. Содержание 2-пропанола определяли с помощью газовой хроматографии, а содержание воды - методом Карла-Фишера [29].

Barnes N., Gramajo de Doz M., Solimo H. N. исследовали фазовые равновесия в системе вода-щавелевая кислота-1-пентанол при 303.15 К. Изучение проводили посредством определения составов равновесных фаз в расслаивающейся системе. Количество кислоты в каждой фазе определяли кислотно-основным титрованием, а количество воды - методом Карла-Фишера. [30]

Тремя годами позже Barnes N., Gramajo de Doz M., Solimo и H. N. получили фазовую диаграмму для системы аконитовая кислота+1-пентанол+изобутилацетат при температуре 303.15 К по той же методике [31].

Esquivel M. M., Bernardo-Gil и M. G. представили экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах вода+пентанол-1+уксусная кислота и вода + гексанол + уксусная кислота при 303.15 К и 323.15 К [32]. Изучение бинодали проводили методом титрования бинарных гетерогенных систем известного брутто-состава третьим компонентом до гомогенизации системы. Для идентификации момента наступления фазового равновесия систему выдерживали в течение 20 минут, если система оставалась гомогенной, то равновесие считалось установившимся. Для нахождения нод определяли составы равновесных фаз в гетерогенной системе после её расслоения в изотермических условиях. Достоверность экспериментальных данных была подтверждена с помощью теории Кэмбелла. Также данные были сопоставлены с теоретическими (расчётными), полученными с помощью моделей NRTL и UNIQUAC. Было показано, что UNIQUAC даёт худшие результаты, чем NRTL для данных систем при указанных температурах [32].

Fahim M. A., Al-Muhtaseb S. A. и Al-Nashef I. M. изучили фазовые равновесия в системе вода + уксусная кислота + 1-пентанол в температурном интервале от 288.15 К до 323.15 К [33]. Особый интерес вызывает данная публикация тем, что все полученные экспериментальные данные были сопоставлены с теоретическими, которые были получены с использованием моделей NRTL, UNIFAC и UNIQUAC.

Было показано, что все модели удовлетворительно описывают фазовые равновесия в данной системе, однако модели NRTL и UNIFAC дают лучший результат, чем UNIQUAC [33].

Гетерогенные равновесия жидкость-жидкость в системах уксусная кислота + вода + амилацетат, уксусная кислота + вода + метил/этилацетат при температурах 304.15 К, 332.15 К и 366.15 К были изучены Wang L., Cheng Y., Li X. Для определения нод и хода бинодали готовили гетерогенную систему, которую перемешивали при постоянной температуре в течение 2 часов, а затем без перемешивания системы отстаивали в термостате 5 часов для расслаивания. Составы равновесных фаз устанавливали с помощью газовой хроматографии и методом Карла-Фишера. Также авторы смоделировали изученные системы с помощью модели NRTL и показали, что она дает удовлетворительные результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными [34].

Сотрудники научной группы Института химии СПбГУ «Критические явления и процессы в многокомпонентных гетерогенных системах с химическим взаимодействием» провели комплексное изучение взаимной растворимости компонентов, равновесий жидкость – жидкость и критических состояний в четверной системе уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода температуре 293.15 К [35]. Ход бинодальной кривой изучали методом титрования “на помутнение”, а определение составов сосуществующих фаз проводили газохроматографически. Таким образом, была получена поверхность расслоения данной четверной системы (Рис. 25). Экспериментальные ноды были сопоставлены с предсказанными по модели UNIFAC (Рис. 26).

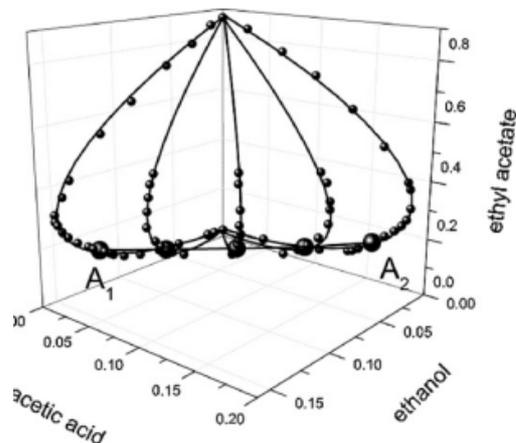


Рисунок 25. Поверхность расслоения четверной системы уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода при 293.15 К [35].

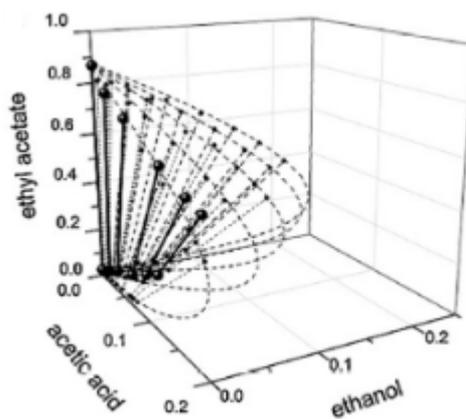


Рисунок 26. Сравнение экспериментальных и расчётных данных о составах сосуществующих фаз [35].

Коллектив той же научной группы провёл экспериментальное исследование взаимной растворимости компонентов, составов равновесных фаз и критических состояний в четверной системе уксусная кислота – пропиловый спирт – пропилацетат – вода и её тройных подсистемах при температурах 293.15 К и 303.15 К (Рис. 27, Рис.28) [36].

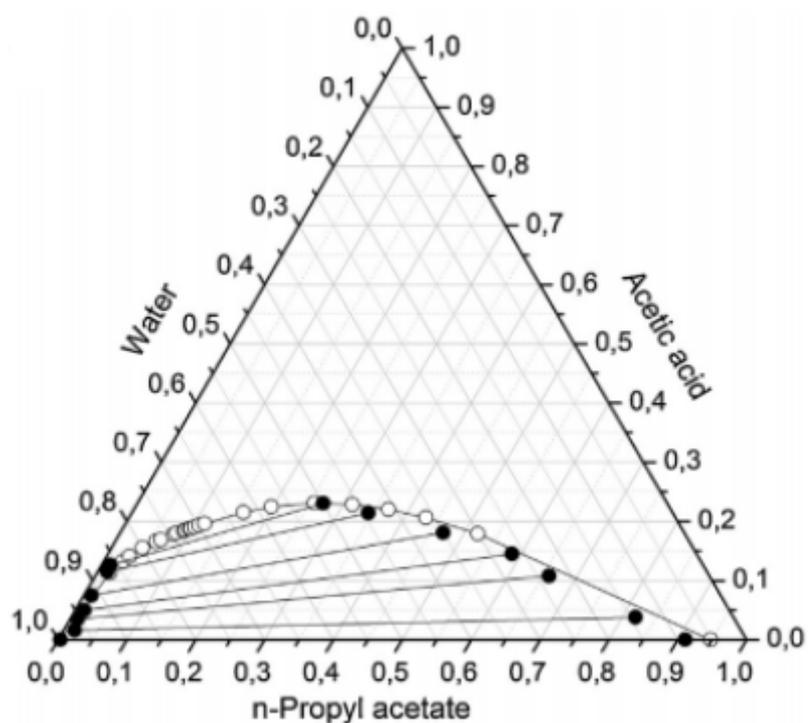


Рисунок 27. Фазовая диаграмма для системы вода-уксусная кислота-пропилацетат при 293.15 К [36]

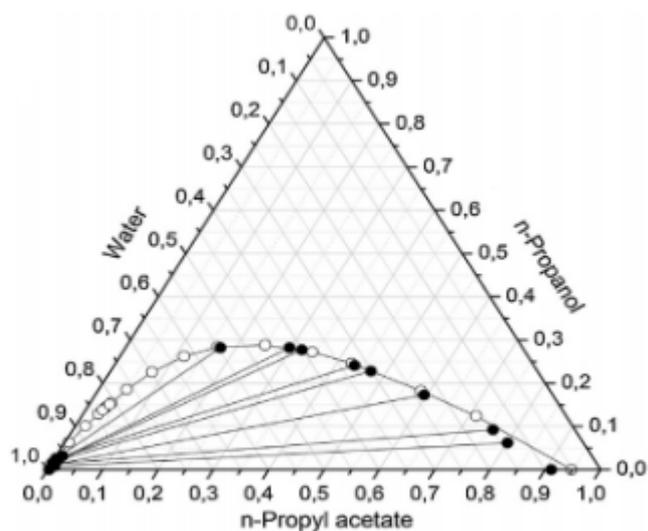


Рисунок 28. Фазовая диаграмма для системы вода-уксусная кислота-пропилацетат при 293.15 К [36]

Ход кривых расслоения исследовали методом изотермического титрования при постоянном перемешивании двойных и тройных систем известного состава, приготовленных гравиметрическим методом, из гомогенной области до появления

устойчивого помутнения в системе. Равновесия жидкость – жидкость изучали газохроматографически. Была проведена аппроксимация полученной эмпирической информации с помощью уравнения Бахмана (Рис. 29) [36]. Полученные данные были сопоставлены с теоретической информацией на основе моделей NRTL и UNIFAC.

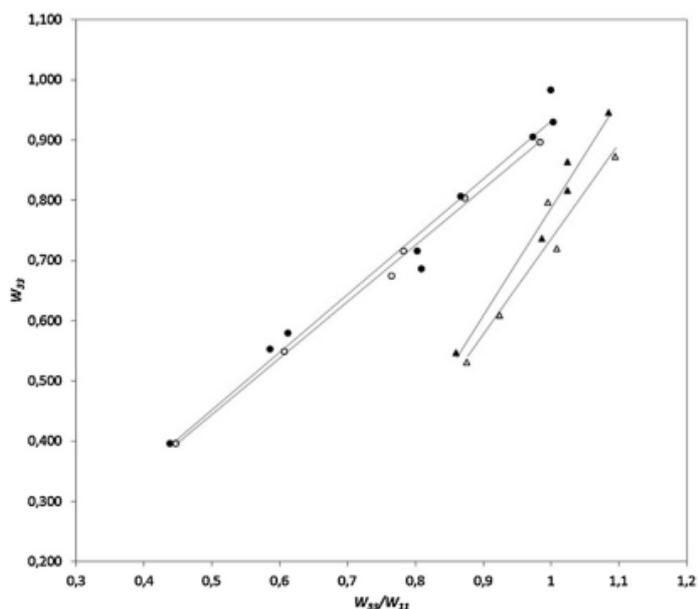


Рисунок 29. Проверка данных с помощью уравнения Бахмана [36]

Данные, полученные с помощью обеих моделей, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными. Стандартная погрешность расчётов не превышает 3% для модели UNIFAC, 1,5% для модели NRTL.

Те же авторы обратили внимание и на четверную систему уксусная кислота – бутиловый спирт – бутилацетат вода. Было проведено изучение равновесий жидкость – жидкость и составов критических фаз в четверной системе и тройных подсистемах при 308,15 К [37]. Составы равновесных фаз были определены методом газовой хроматографии (Рис. 30). Критические состояния изучали титриметрически, так как в системах такого типа при движении по бинадали к критической точке наблюдается характерная опалесценция голубого цвета, которая становится все более интенсивной по мере приближения непосредственно к критическому составу. Проверка надёжности полученных данных была осуществлена по уравнению Отмера – Тобиаса. Полученные эмпирические данные хорошо коррелировали с расчетными по модели NRTL.

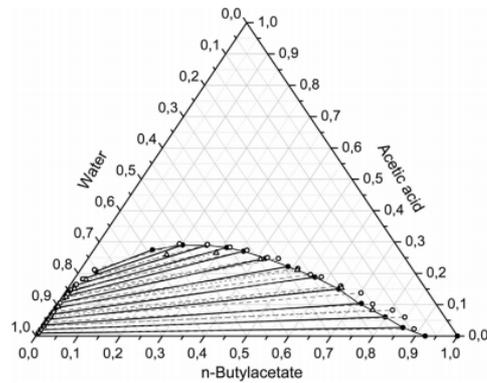


Рисунок 30. Фазовая диаграмма для системы вода – уксусная кислота – бутилацетат при 308.15 К [37]

Аналогичным способом проводили изучение хода бинодали, составов равновесных фаз и критических состояний в четверной системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода и соответствующих тройных подсистемах при 303.15 К авторами M. Toikka, V. Vernadskaya и Artemiy Samarov (Рис. 31) [38]. Также было показано хорошее согласие экспериментальных данных с расчетом по модели NRTL.

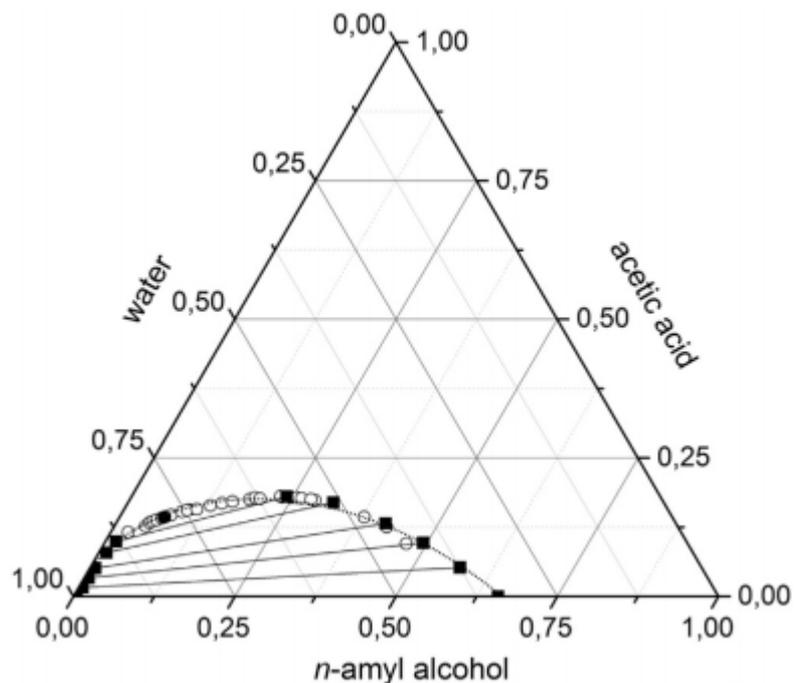


Рисунок 31. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 303.15 К [38]

1.3 Теоретический подход к описанию фазовых равновесий

Термодинамика располагает аппаратом для описания фазовых равновесий и взаимных превращений фаз. Этот аппарат объединяется в учение о гетерогенных системах, основы которого были заложены Дж. У. Гиббсом, а в дальнейшем развивались другими учеными, в частности, И. Р. Пригожиным, А. В. Сторонкиным и др. Рассмотрим некоторые положения и выводы данного учения.

Первое, что необходимо при описании всевозможных равновесий в системах - определить критерии нахождения системы в состоянии равновесия. Соответствующий критерий был выведен Гиббсом. На сегодняшний день это фундаментальное и наиболее общее положение носит название принципа равновесия Гиббса: изолированная система находится в состоянии равновесия, если её энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями изоляции, остается постоянной или уменьшается [39]. Иными словами состоянию равновесия соответствует условный максимум энтропии. Математически это положение можно описать следующим равенством [39]:

$$(\delta S)_{U, V, n_i} = 0 \quad (3)$$

Используя фундаментальные уравнения Гиббса с помощью преобразований Лежандра нетрудно получить эквивалентные формулировки принципа равновесия Гиббса для основных термодинамических потенциалов: состоянию равновесия соответствует условный минимум термодинамических потенциалов (U , H , F , G) при закреплении естественных переменных данной характеристической функции. Математическая запись этих формулировок [39]:

$$(\delta U)_{S, V, n_i} = 0 \quad (4)$$

$$(\delta H)_{S, p, n_i} = 0 \quad (5)$$

$$(\delta F)_{T, V, n_i} = 0 \quad (6)$$

$$(\delta G)_{T, p, n_i} = 0 \quad (7)$$

После того как мы установили фундаментальное условие равновесия системы перейдем к классификации равновесных состояний и к критериям их определяющим.

Стабильное состояние равновесия - состояния равновесия, при котором энтропия обладает наибольшим (U, H, F, G - наименьшим) из всех возможных при заданных условиях значением. Иными словами стабильному равновесию соответствуют абсолютный условный экстремум соответствующей характеристической функции. Поэтому для этого состояния к критериям, указанным выше можно добавить ещё набор уравнений с использованием полных приращений функций [39]:

$$(\Delta S)_{U, V, n_i} < 0 \quad (8)$$

$$(\Delta U)_{S, V, n_i} > 0 \quad (9)$$

$$(\Delta H)_{S, p, n_i} > 0 \quad (10)$$

$$(\Delta F)_{T, V, n_i} > 0 \quad (11)$$

$$(\Delta G)_{T, p, n_i} > 0 \quad (12)$$

Метаустойчивое равновесие характеризуется тем, что помимо него самого возможны другие состояния равновесия, которым при тех же закреплениях соответствует большее значение энтропии (меньшее U, H, F, G). Отсюда можно сделать вывод, что в таких состояниях потенциалы имеют относительный условный экстремум. Таким образом, система в метастабильном равновесии устойчива к бесконечно малым воздействиям, а также к образованию фаз микроскопических размеров, но неустойчива относительно образования фаз макроскопических размеров. Поэтому критерием этого состояния также являются уравнения (8) - (12), но только для бесконечно малых приращений [39].

Нейтральное (безразличное) состояние равновесия отвечает таким состояниям системы, при которых термодинамические потенциалы системы приблизительно не изменяются. По сути это нестрогие экстремумы характеристических функций. Такое равновесие имеет место на границе устойчивости относительно непрерывных изменений [39].

Последний вид рассматриваемых состояний - лабильное состояние, в котором любые бесконечно малые изменения приводят к возрастанию энтропии (уменьшению

U, H, F, G). Такие состояния являются абсолютно неустойчивыми, а следовательно, и не реализуемыми. Они соответствуют минимуму энтропии и максимуму U, H, F, G [39].

Как можно видеть, разделение различных видов равновесных состояний основано на классификации видов экстремумов функции.

На основании принципа равновесия Гиббса в переменных внутренней энергии с использованием метода Лагранжа для поиска условного экстремума можно получить условия, справедливые для гетерогенных систем, находящихся в равновесии. Для n-компонентной r-фазной системы эти условия задаются следующей системой уравнений [39]:

$$\begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(r)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(r)} \\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(r)} \end{cases} \quad (13)$$

Эти уравнения задают условия термического, механического и фазового равновесия между фазами системы.

Мы рассмотрели классификацию видов равновесия, однако для количественного описания фазовых равновесий необходимо найти области, в которых реализуется тот или иной тип состояния. Для этого необходимы критерии устойчивости системы к различного рода изменениям.

Критерии устойчивости фаз к конечным изменениям состояния можно вывести на основе принципа равновесия Гиббса, если рассмотреть систему, в которой помимо r старых фаз, существует s новых фаз. Тогда [39]:

$$U = \sum_{i=1}^r U^{(i)} + \sum_{k=1}^s U^{(k)} \quad (14)$$

$$\left(\sum_{i=1}^r \delta U^{(i)} + \sum_{k=1}^s \delta U^{(k)} \right)_{S, V, n_j} \geq 0 \quad (15)$$

Используя теорему Эйлера для характеристических функций можно преобразовать данное выражение к виду [40]:

$$\delta U^{(k)} - T\delta S^{(k)} - \mu_1\delta n_1^{(k)} + \dots + \mu_n\delta n_n^{(k)} \geq 0 \quad (16)$$

В этом уравнении экстенсивные параметры относятся к новым фазам, а интенсивные - к старым, из которых образовались новые. Неравенство (16) является необходимым и достаточным условием устойчивости фаз относительно прерывных изменений состояния [39].

Из этого критерия можно получить достаточный критерий устойчивости фаз к конечным изменениям, если рассматривать новые фазы в диспергированном состоянии как гомогенные, что в общем случае неверно, так как при образовании новых фаз важную роль играют поверхностные силы и зародыши новых фаз не являются однородными по свойствам. При этом получим следующее неравенство [39]:

$$U^{(k)} - TS^{(k)} - \mu_1 n_1^{(k)} + \dots + \mu_n n_n^{(k)} \geq 0 \quad (17)$$

Достаточный критерий устойчивости можно сформулировать следующим образом: фаза устойчива относительно конечных изменений состояния, если работа образования новой фазы макроскопических размеров положительна [39]. Его математическая запись - уравнение (17). Этот критерий не является необходимым, так как он не выполняется в силу уже указанных причин для новых фаз микроскопических размеров, соответственно для метастабильных состояний. Уравнениями границы между областями стабильных и метастабильных состояний являются уравнения (13) [39].

Далее рассмотрим критерии устойчивости системы к бесконечно малым изменениям состояния. Этот критерий можно получить, если применить неравенство (17) к бесконечно близким состояниям, тогда получим [39]:

$$U'' - T'S'' - \mu_1' n_1'' + \dots + \mu_n' n_n'' \geq 0 \quad (18)$$

Здесь параметры с одним штрихом относятся к исследуемому состоянию, а с двумя штрихами - к состоянию, бесконечно близкому к нему. В силу того, что два состояния

бесконечно близки друг другу в данном случае неравенство является строгим. И тогда неравенство (18) можно рассматривать как необходимый и достаточный критерий устойчивости фаз к бесконечно малым изменениям. А сам критерий можно сформулировать следующим образом: если состояние фазы устойчиво относительно любого примыкающего состояния, то при образовании фазы, находящейся в том или ином примыкающем состоянии, необходимо затратить работу [39].

Также, используя теорему Эйлера, можно показать следующие критерии:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta S} \right)_a > 0 \quad (19)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V} \right)_a < 0 \quad (20)$$

$$\left(\frac{\Delta \mu_i}{\Delta n_i} \right)_a > 0 \quad (21)$$

Эти уравнения свидетельствуют о том, что температура и давление, химический потенциал и соответствующее количество компонента изменяются симбатно, а давление и объём - антибатно. Данные три уравнения являются необходимыми и достаточными условиями термической, механической и химической устойчивости (соответственно) фаз относительно непрерывных изменений состояния [39].

Если разложить полные приращения в ряд Тейлора, то можно получить достаточные условия устойчивости:[39]

$$dTdS + dpdV + d\mu_1 dn_1 + \dots + d\mu_n dn_n > 0 \quad (22)$$

$$\left(\frac{dT}{dS} \right)_a > 0 \quad (23)$$

$$\left(\frac{dp}{dV} \right)_a < 0 \quad (24)$$

$$\left(\frac{d\mu_i}{dn_i} \right)_a > 0 \quad (25)$$

Если же в этих неравенствах строгие неравенства заменить на нестрогие, то получим необходимые критерии устойчивости [39].

Так как для нас удобнее использовать эти критерии в переменных энергии Гиббса, то и критерий устойчивости удобнее выразить именно через неё. С помощью преобразований Лежандра и теоремы Эйлера можно записать достаточный критерий устойчивости в другой форме [39]:

$$\left(\delta^2 G \right)_{p,T} > 0 \quad (26)$$

Если учесть, что в n-компонентной системе $G = G(\{x_1, x_2, \dots, x_{n-1}\})$ в изотермо-изобарных условиях, и раскрыть вторую вариацию, то получим запись квадратичной формы:

$$\left(\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_k} \delta x_i \delta x_k \right)_{p,T} > 0 \quad (27)$$

Введем обозначение:

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_k} \quad (28)$$

И перепишем условие в следующей форме:

$$\left(\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \mu_{ik} \delta x_i \delta x_k \right)_{p,T} > 0 \quad (29)$$

Неравенство (29) является необходимым и достаточным условием устойчивости системы к бесконечно малым изменениям [39, 40]. Перейдя к матрице квадратичной формы и используя критерий Сильвестра, можно привести этот критерий к положительной определенности матрицы квадратичной формы (29). Для тройной системы, например, этот критерий примет форму [39, 40]:

$$\mu_{11} > 0 \quad \mu_{22} > 0 \quad \mu_{33} > 0 \quad (30)$$

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{23} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (31)$$

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{vmatrix} \geq 0 \quad \begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{31} \\ \mu_{13} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geq 0 \quad \begin{vmatrix} \mu_{22} & \mu_{32} \\ \mu_{23} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (32)$$

С помощью уравнения Гиббса-Дюгема можно показать, что определитель (31) равен 0. тогда знак “ \geq ” в нем можно заменить на “=” [40].

Так выглядит необходимое и достаточное условие. Пригожин показал, что достаточное условие можно представить в гораздо более простом виде [40]:

$$\mu_{ij} < 0 \quad (33)$$

Сторонкин показал, что уравнение границы устойчивости фаз относительно бесконечно малых изменений состояния задается одним из эквивалентных уравнений:

$$\left(\frac{dT}{dS} \right)_{V, \mu_i} = \left(\frac{dp}{dV} \right)_{S, \mu_i} = \left(\frac{d\mu_i}{dn_i} \right)_{T, V, \mu_j} = 0 \quad (34)$$

1.4 Критическое состояние и уравнения, его описывающие

Теория критического состояния в термодинамике была заложена Дж. У. Гиббсом. Кратко рассмотрим некоторые положения и уравнения.

Состояние системы, при котором исчезает различие между фазами, называется критическим. Критическое состояние является конечным состоянием двухфазного равновесия, при котором фазы становятся тождественными [39].

1. Две сосуществующие фазы могут иметь критическое состояние, только если они имеют одно и то же уравнение состояния. Это вытекает из того, что если фазы описываются разными уравнениями состояния, то разница между ними носит не только количественный, но и качественный характер. В этом случае исключается превращение одной фазы в другую непрерывным образом, соответственно, и критическое состояние в такой ситуации невозможно. Очевидно, что вопрос о возможности существования критического состояния нельзя решить с использованием аппарата термодинамики, так как подобное состояние зависит от природы самого вещества [39].

2. n-компонентная критическая фаза способна к n-1 независимым изменениям, совместимым с критическим состоянием. Таким образом, критическая фаза однокомпонентной системы невариантна, а двухкомпонентной - моновариантна и т. д. [39].

3. n -компонентная критическая фаза может сосуществовать не более, чем с $n-1$ фазами [23].

4. Критическая фаза подчиняется двум особым уравнениям, называемым уравнениями критической фазы [39].

5. При подсчете числа степеней свободы по правилу фаз критическую фазу следует считать троекратно. Что вытекает из предыдущего положения, так как два уравнения накладывают дополнительные связи на параметры состояния [39].

6. Состояние критической фазы принадлежит границе устойчивости относительно непрерывных изменений [39].

7. Состояние критической фазы принадлежит границе устойчивости относительно образования новых фаз макроскопических размеров [39].

На основе последних двух положений о том, что критическая фаза принадлежит обеим границам устойчивости можно сделать вывод о том, что критическое состояние возникает при слиянии стабильного, метастабильного и лабильного состояний [39].

Воспользовавшись этими положениями можно получить два уравнения критической фазы, которые имеют вид [39]:

$$\begin{cases} \left(\frac{d\mu_i}{dn_i} \right)_{V, T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \dots, \mu_n} = 0 \\ \left(\frac{d^2\mu_i}{dn_i^2} \right)_{V, T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \dots, \mu_n} = 0 \end{cases} \quad (35)$$

Сторонкин показал, что эти уравнения в переменных $p, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$ можно представить с помощью следующих определителей [39]:

$$U_{n-1}^{(k)} = \begin{vmatrix} \mu_{11}^{(k)} & \mu_{12}^{(k)} & \dots & \mu_{1, n-1}^{(k)} \\ \mu_{21}^{(k)} & \mu_{22}^{(k)} & \dots & \mu_{2, n-1}^{(k)} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \mu_{n-1, 1}^{(k)} & \mu_{n-1, 2}^{(k)} & \dots & \mu_{n-1, n-1}^{(k)} \end{vmatrix} = 0 \quad (36)$$

$$V_{n-1}^{(k)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_1}\right)^{(k)} & \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_2}\right)^{(k)} & \dots & \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\right)^{(k)} \\ \mu_{21}^{(k)} & \mu_{22}^{(k)} & \dots & \mu_{2,n-1}^{(k)} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \mu_{n-1,1}^{(k)} & \mu_{n-1,2}^{(k)} & \dots & \mu_{n-1,n-1}^{(k)} \end{vmatrix} = 0 \quad (37)$$

Также Сторонкин показал, что для критической фазы критерий устойчивости относительно бесконечно малых изменений имеет вид:

$$\left(\frac{d^3 \mu_i}{dn_i^3}\right)_{V, T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \dots, \mu_n} > 0 \quad (38)$$

При использовании строго неравенства имеем достаточный критерий, а при использовании нестрого неравенства - необходимый. Кроме того, этот критерий можно привести к виду [39]:

$$\begin{cases} B \equiv \frac{\partial (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)}{\partial (n_1, n_2, \dots, n_n)} = 0 \\ C \equiv \frac{\partial (\mu_1, \dots, \mu_{i-1}, B, \mu_{i+1}, \dots, \mu_n)}{\partial (n_1, n_2, \dots, n_n)} = 0 \\ D \equiv \frac{\partial (\mu_1, \dots, \mu_{i-1}, C, \mu_{i+1}, \dots, \mu_n)}{\partial (n_1, n_2, \dots, n_n)} > 0 \end{cases} \quad (39)$$

1.5 Методы описания и прогнозирования фазовых равновесий

Как уже отмечалось ранее, в силу своей универсальности классический термодинамический подход позволяет получить для описания фазовых равновесий в целом, и равновесий жидкость – жидкость в частности, дифференциальные уравнения, которые будут справедливы для всех систем. Однако применение этого подхода для предсказания и описания равновесий в конкретных системах ограничено необходимостью знания соответствующих уравнений состояния, проблема которых, как известно, выходит за рамки рассмотрения феноменологической термодинамики. В этом параграфе рассмотрим некоторые известные на сегодняшний день соотношения и модели, которые могут быть использованы для априорного прогнозирования и апостериорной аппроксимации информации о фазовых равновесиях жидкость – жидкость в многокомпонентных системах.

Исторически один из первых подходов к решению проблемы количественного описания составов сосуществующих фаз был разработан Хандом [41]. Он обратил внимание на то, что в общем случае на треугольнике Гиббса-Розебома критическая точка равновесия жидкость – жидкость в тройных системах с одной расслаивающейся бинарной подсистемой находится не в максимуме этой кривой. Соответственно, и ноды не являются отрезками, параллельными основанию треугольника, что практически лишает возможности каким-либо способом оценить составы сосуществующих фаз, кроме как путем экспериментального исследования. На основе анализа имеющихся экспериментальных данных для различных тройных систем, содержащих две жидкости с ограниченной растворимостью, Хандом было показано, что с помощью простой замены переменных (умножения массы одного из компонентов на некоторую константу) можно расположить ноды горизонтально – параллельно основанию треугольника, что выражается уравнением (40):

$$\frac{m_1^1}{m_1^1 + m_2^1 + Km_3^1} = \frac{m_1^2}{m_1^2 + m_2^2 + Km_3^2} \quad (40),$$

где m_i^j – масса компонента i в фазе j . Этот вывод может быть переписан в следующем виде:

$$\frac{m_1^1}{m_2^1 + Km_3^1} = \frac{m_1^2}{m_2^2 + Km_3^2} \quad (41),$$

Отметим, что подобная зависимость была найдена экспериментально, соответственно, и константа, посредством которой происходит замена переменных, является исключительно эмпирической. Однако немаловажным является тот факт, что возможность сделать ноды горизонтальными с помощью всего лишь одной эмпирической константы существенно упрощает исследование составов фаз, так для полноценного описания равновесия жидкость – жидкость в тройной системе при использовании такого подхода необходимым и достаточным является знание хода бинодальной кривой и положения всего лишь одной ноды в концентрационном пространстве (Рис. 32, Рис. 33).

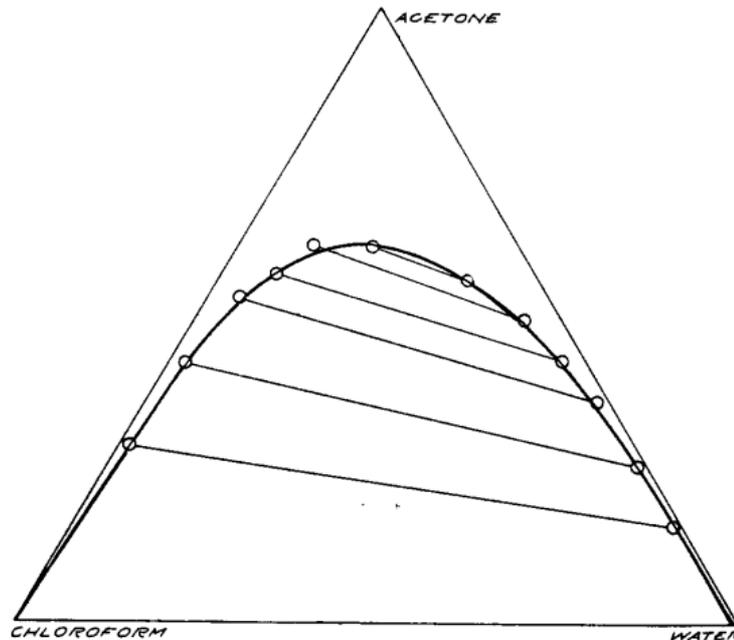


Рисунок 32. Ноды для системы ацетон – хлороформ – вода [41]

Через 10 лет авторы A. V. Brancker, T. G. Hunter и A. W. Nash [42], а также I. Bachman [43] обратили внимание на то, что форма бинодальной кривой для тройных систем с одной расслаивающейся подсистемой является не очень удобной для аналитического описания. Ими была предпринята попытка линеаризации бинодальной кривой. Так Ирвином Бахманом было предложено следующее уравнение [43]:

$$w_{11}w_{22} = aw_{11} + b w_{22} \quad (42),$$

где w_{ii} – массовая доля компонента i в фазе, богатой этим компонентом (уравнение строится в массовых долях веществ с ограниченной взаимной смешиваемостью), a и b – константы. Это уравнение может быть переписано в другом виде, представляющем замену переменных, которую нужно совершить для линеаризации:

$$w_{11} = a \frac{w_{11}}{w_{22}} + b \quad (43)$$

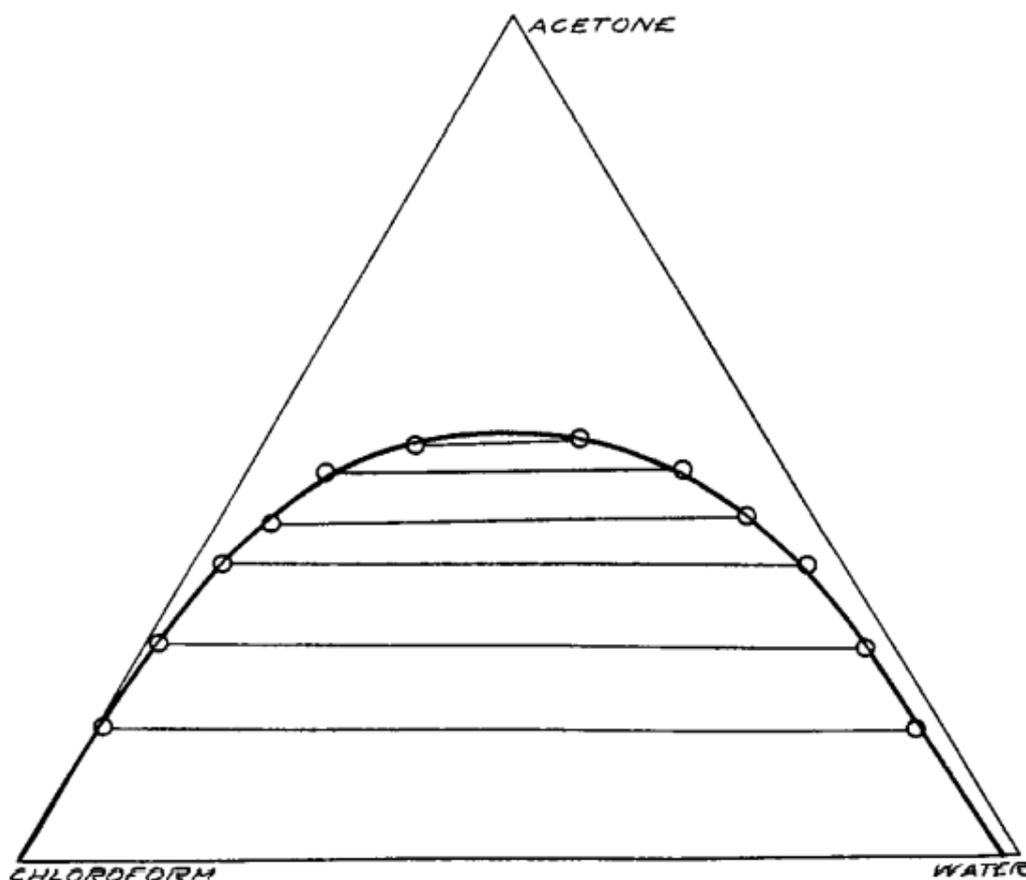


Рисунок 33. Ноды в заменённых переменных для системы ацетон – хлороформ – вода [41]

Позже Отмером и Тобиасом [25] была предложена модификация уравнения Бахмана. Для получения уравнения Отмера Тобиаса перепишем уравнение Бахмана (43) в следующем виде:

$$\frac{w_{11}}{w_{22}} = k w_{11} - m \quad (44),$$

откуда очевидно соотношение параметров $m = 1/a$, $k = b/a$. В предположении, что два компонента тройной системы смешиваются пренебрежимо мало можно считать, что в отсутствие третьего компонента, $w_{11} = 1$ и $w_{22} = 1$. Подставив эти условия в уравнение (44), получаем связь между параметрами k и m :

$$-k = 1 - m \quad (45)$$

После подстановки (45) в уравнение (44), получим:

$$w_{11} = m w_{11} w_{22} + w_{22} (1 - m) \quad (46)$$

Вычитание из каждой части уравнения (46) $w_{11}w_{22}$ приводит к следующему соотношению:

$$w_{11} (1 - w_{22}) = w_{22} (1 - m) (1 - w_{11}) \quad (47)$$

После перегруппировки переменных и логарифмирования приходим к уравнению:

$$\log \frac{(1 - w_{11})}{w_{11}} = \log \frac{(1 - w_{22})}{w_{22}} + Const \quad (48),$$

где Const - эмпирическая константа.

Это уравнение было получено исходя из пренебрежения взаимной растворимостью компонентов расслаивающейся подсистемы. Авторами [25] было предложено уравнение в более общем виде с двумя эмпирическими константами:

$$\log \frac{(1 - w_{11})}{w_{11}} = n \log \frac{(1 - w_{22})}{w_{22}} + Const \quad (49),$$

где n - эмпирическая константа.

Отметим, что все описанные выше подходы являются эмпирическими и не учитывают в том или ином виде природу растворов. На сегодняшний день они еще используются как критерии для проверки самосогласованности и адекватности полученных данных, а также для их интерполяции.

Теперь же рассмотрим ряд моделей, которые позволяют описывать фазовые равновесия жидкость – жидкость на основе определенных физических принципов и предположений о структуре раствора. Обратим внимание на группу моделей локального состава. Все они основаны на идее отличия локального состава раствора от его брутто-состава. Иными словами, молекулы одного компонента могут в большей или меньшей степени концентрироваться вокруг молекул другого сорта, что обусловлено неодинаковостью межмолекулярных взаимодействий между частицами как одного сорта, так и разного. Наглядно идею локального состава можно продемонстрировать на примере двумерной решетки (Рис. 34). На рисунке мы можем видеть: несмотря на то что макроскопически наблюдаемое соотношение частиц двух сортов в обоих случаях одинаковое, локальный же состав в представленных вариантах распределения разный [44].

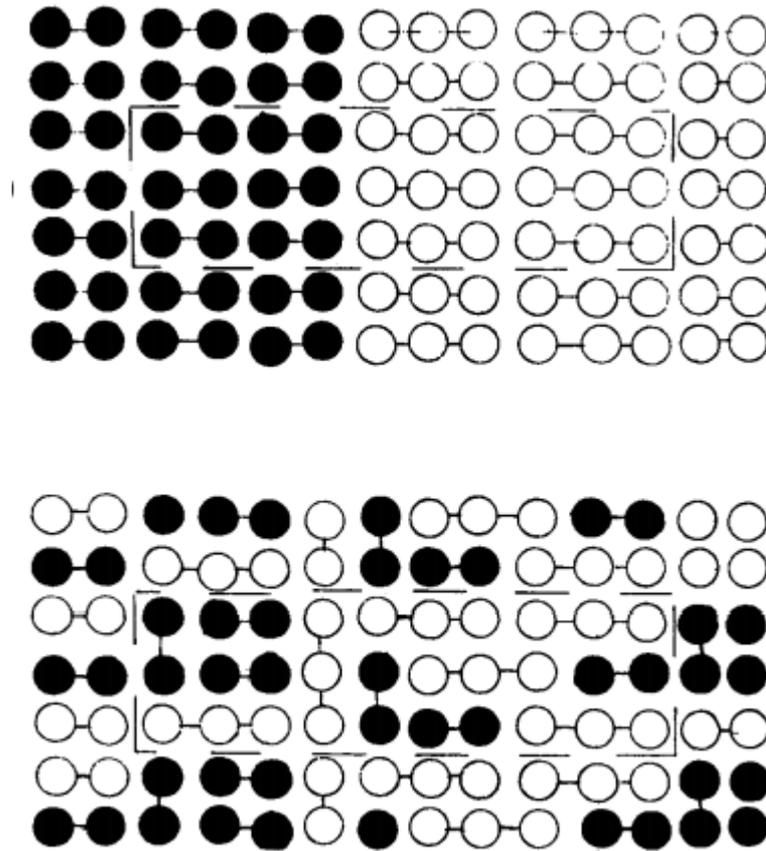


Рисунок 34. Иллюстрация идеи локального состава [44]

В 1964 году Вильсон предложил записать уравнение для молярной энергии Гиббса смешения в виде, аналогичном тому, который даёт теория Флори-Хаггинса [45]:

$$\frac{\bar{G}}{RT} = \sum_i x_i \ln \xi_i \quad (50),$$

где \bar{G} – молярная энергия Гиббса смешения, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, x_i – мольная доля i -ого компонента, ξ_i – локальная объёмная доля i -ого компонента.

Далее в предположении неодинаковости микроскопического и макроскопического состава зададим локальное распределение компонентов в виде больцмановского:

$$\frac{x_{ji}}{x_{si}} = \frac{x_j \exp\left(-\frac{g_{ji}}{kT}\right)}{x_s \exp\left(-\frac{g_{si}}{kT}\right)} \quad (51),$$

где x_{ji} x_{si} – локальные мольные доли компонентов j и s вокруг частицы i , g_{ji} и g_{si} характеризуют взаимодействие между молекулами j и i (s и i), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Тогда локальную объёмную долю компонента i вблизи центрального атома того же типа можно записать следующим образом:

$$\xi_i = \frac{x_i \bar{V}_i \exp\left(\frac{-g_{ii}}{kT}\right)}{\sum_j x_j \bar{V}_j \exp\left(\frac{-g_{ji}}{kT}\right)} \quad (52),$$

где \bar{V}_i – молярный объём компонента i . Далее после подстановки (52) в (50) и введения следующего обозначения:

$$A_{j/i} = 1 - \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_i} \exp\left(\frac{g_{ji} - g_{ii}}{kT}\right) \quad (53)$$

мы приходим к соотношению, известному сегодня как уравнение Вильсона [45]:

$$\frac{\bar{G}}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j A_{j/i} \right) \quad (54)$$

В таком случае коэффициенты активности могут быть найдены по следующему уравнению:

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(1 - \sum_j x_j A_{j/i} \right) + 1 - \sum_j \left[\frac{x_j (1 - A_{j/i})}{1 - \sum_s x_s A_{s/i}} \right] \quad (55)$$

Стоит однако отметить, что уравнение Вильсона неприменимо к описанию расслаивающихся систем, соответственно, и к равновесиям жидкость–жидкость. Поэтому основной интерес для нас представляют модели, которые будут рассмотрены далее.

Авторами Renon H. и Prausnitz J. M. была предложена модель NRTL (nonrandom two liquid equation) [46]. Для простоты рассмотрим вывод основного уравнения на примере бинарной системы. Соотношение локальных концентраций даётся в следующем виде:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{21}}{kT}\right)}{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{11}}{kT}\right)} \quad (56)$$

Легко видеть, что зависимость похожа на предложенную Вильсоном (51), однако присутствует также некоторый множитель α_{12} , который характеризует неслучайность распределения. Аналогично имеем также соотношение:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{21}g_{12}}{kT}\right)}{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{21}g_{22}}{kT}\right)} \quad (57)$$

Учитывая, что локальные концентрации связаны следующими соотношениями:

$$x_{11} + x_{21} = 1 \quad (58)$$

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (59)$$

можно прийти к следующим уравнениям:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})}{kT}\right)}{x_1 + x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})}{kT}\right)} \quad (60)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{21}(g_{12} - g_{22})}{kT}\right)}{x_2 + x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{21}(g_{12} - g_{22})}{kT}\right)} \quad (61)$$

Авторы [46] обращаются к теории двухкомпонентных растворов Скотта[47], согласно которой, утверждается, что раствор состоит из ячеек двух типов, которые состоят из молекулы одного из компонентов, окруженной другими молекулами (Рис.35).

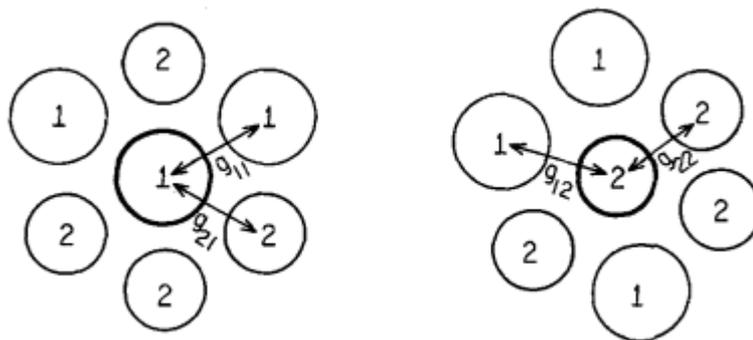


Рисунок 35. Два типа ячеек [46]

Тогда вклад межмолекулярных взаимодействий в энергию Гиббса для ячейки, содержащей в центре молекулу типа один ($g^{(1)}$), может быть представлен в следующем виде:

$$g^{(1)} = g_{11}x_{11} + g_{21}x_{21} \quad (62)$$

И для ячейки с молекулой типа 2 в центре ($g^{(2)}$):

$$g^{(2)} = g_{12}x_{12} + g_{22}x_{22} \quad (63)$$

Очевидно, что для чистых компонентов 1 и 2 вклад межмолекулярных взаимодействий в энергию Гиббса задается следующими уравнениями:

$$g_{pure}^{(1)} = g_{11} \quad (64)$$

$$g_{pure}^{(2)} = g_{22} \quad (65)$$

Тогда молярную избыточную энергию Гиббса раствора можно записать в следующем виде:

$$g^E = x_1 \left(g^{(1)} - g_{pure}^{(1)} \right) + x_2 \left(g^{(2)} - g_{pure}^{(2)} \right) \quad (66)$$

После подстановки (62), (63), (64) и (65) в (66) получим уравнение:

$$g^E = x_1x_{21} \left(g_{21} - g_{11} \right) + x_2x_{12} \left(g_{12} - g_{22} \right) \quad (67)$$

Уравнение (67) в совокупности с уравнениями (60) и (61) являются основными уравнениями модели NRTL для бинарной смеси.

Обобщение этого подхода на случай многокомпонентной смеси приводит нас к следующему основному уравнению NRTL для многокомпонентных систем[46]:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{s=1}^N G_{si} x_s} \quad (68),$$

где N – число компонентов системы. Параметры заданы следующими соотношениями:

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad (69)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}) \quad (70)$$

Зная уравнение для избыточной энергии Гиббса операцией дифференцирования можно получить соотношения для коэффициентов активности, что по сути и открывает путь для описания равновесий жидкость – жидкость:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{l=1}^N \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{s=1}^N G_{sj} x_s} + \sum_{j=1}^N \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{s=1}^N G_{sj} x_s} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{s=1}^N G_{sj} x_s} \right) \right] \quad (71)$$

Отметим, что модель NRTL является полуэмпирической так как уравнения получены из определенных модельных представлений, а параметры (g_{ij} , α_{ij}) находят эмпирически на основе экспериментальных данных. В связи с этим модель NRTL используется на сегодняшний день для описания и интерполяции данных о фазовых равновесиях жидкость – жидкость в многокомпонентных системах.

Как уже несколько раз отмечалось ранее, все рассмотренные выше подходы в большей или меньшей степени привязаны к опытным данным, но не обладают предсказательной силой. Поэтому логичным завершением данного раздела видится рассмотрение моделей, которые являются попыткой разрешения этой проблемы.

Авторами Abrams D. S. и Prausnitz J. M. была разработана модель, названная UNIQUAC (universal quasi-chemical equation) [48]. Подход, реализованный коллективом, базируется на представлениях локального состава и решеточной теории, согласно которой раствор представляется в виде трехмерной решетки, объем раствора равномерно разбивается на ячейки. При этом в молекулах выделяются сегменты, каждый из которых может занять одну ячейку [49]. Также стоит отметить работу Derr E. L. и Deal C. H. [50], в которой авторы предложили разделить коэффициент активности на две части, одна из которых связана со вкладом разницы в размерах молекул, а другая – со вкладом межмолекулярных взаимодействий, что по сути своей является также идейной предпосылкой модели UNIQUAC.

Авторы [48] также делят логарифм коэффициента активности на две части, комбинаторную и остаточную:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (72),$$

где $\ln\gamma_i^C$ – комбинаторная часть, учитывающая различия в размерах и форме молекул, $\ln\gamma_i^R$ – остаточная часть, учитывающая межмолекулярные взаимодействия.

Авторами были получены следующие уравнения для каждого из вкладов:

$$\ln\gamma_i^C = \ln\frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2}q_i \ln\frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (73)$$

$$\ln\gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_s \theta_s \tau_{sj}} \right) \right] \quad (74)$$

Параметры в приведенных соотношениях задаются уравнениями:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (75)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (76)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (77)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (78),$$

где Φ_i – объёмная доля компонента i , θ_i – доля площади поверхности компонента i , r_i – Ван-дер-Ваальсовский объём молекулы, q_i – площадь поверхности молекулы, z – координационное число, которое чаще всего принимают равным 10. параметры τ_{ji} связаны с энергиями бинарных взаимодействий (u_{ij}) в системе.

Стоит отметить, что авторами [48] показано, что модель UNIQUAC является также обобщением целого ряда моделей, рассмотренных ранее, так как может быть сведена к уравнениям Флори-Хаггинса, Вильсона, Ван-Лаара, уравнению NRTL.

Одним из результатов развития модели UNIQUAC стала разработка модели UNIFAC (UNIQUAC functional-group activity coefficients), развитой Fredenslund A., Jones R. L. и Prausnitz, J. M. [51]. Сущность подхода UNIFAC заключается в определении параметров уравнений UNIQUAC посредством разбиения каждого параметра на вклады от различных функциональных групп, из которых состоит молекула.

Параметры r_i и q_i , связанные с размерами молекул рассчитываются как суммы Ван-дер-Ваальсовых объёмов и площадей поверхности групп:

$$r_i = \sum_j v_j^{(i)} R_j \quad (79)$$

$$q_i = \sum_j v_j^{(i)} Q_j \quad (80),$$

где $v_j^{(i)}$ – число групп типа j в молекуле i , R_j и Q_j – объёмный и площадной фактор группы j , которые задаются следующими соотношениями:

$$R_j = \frac{V_j}{15.17} \quad (81)$$

$$Q_j = \frac{A_j}{(2.5 \cdot 10^9)} \quad (82),$$

где, V_j – Ван-дер-Ваальсов объём группы j , A_j – площадь поверхности группы j .

Параметры, связанные с энергиями бинарных взаимодействий, также разбиваются на вклады функциональных групп, которые были оценены на основании анализа имеющихся экспериментальных данных. Таким образом, как отмечают авторы [51], идея модели UNIFAC заключается в том, чтобы на основании данных о тех системах, которые уже изучены, предсказывать фазовые равновесия в тех смесях, которые еще экспериментально не исследованы, что становится возможным за счет того, что групповые вклады в параметры модели могут быть затабулированы, как это было сделано, например в работе [52]. Таким образом, отличительной чертой модели UNIFAC является наличие у нее предсказательной способности, что является её несомненным плюсом.

Раздел 2. Экспериментальная часть

2.1 Об объекте экспериментального исследования

Как уже отмечалось ранее, объектом экспериментального исследования была выбрана четверная система уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода и её тройные подсистемы. Подобный выбор продиктован совокупностью нескольких факторов. Во-первых, на сегодняшний день для многокомпонентных систем в целом в сравнении с бинарными смесями чувствуется недостаток экспериментальных данных – в меньшей степени для тройных и в заметно большей для четверных. Учитывая также тот факт, что тройные системы можно рассматривать как частный случай четырёхкомпонентных (при нулевом содержании четвертого компонента), становится очевидным, что совместное изучение трех- и четырехкомпонентных смесей даёт возможность получения наиболее полной и наглядной информации о равновесиях жидкость – жидкость.

Кроме того смеси типа кислота – спирт – эфир – вода являются очень удачным примером реакционных многокомпонентных систем, так как в реакции этерификации участвуют все четыре вещества, составляющие систему. А изучение фазовых равновесий в системах с возможным протеканием химической реакции привлекает дополнительный теоретический и практический интерес с точки зрения совмещения с информацией о химическом равновесии, тем более, что реакция этерификации является основным способом синтеза многих сложных эфиров как в промышленных, так и в лабораторных условиях.

Вещества, входящие в указанную выше систему, сами по себе являются важными для различных областей промышленности. Они используются в производстве всевозможных пластмасс, восков, масел, душистых веществ и т.д. Все это тем более подогревает интерес к всестороннему исследованию как их свойств, так и методов их получения, что, конечно же, неразрывно связано с фазовыми равновесиями в системах, их содержащих.

Как мы уже ранее убедились, даже для бинарных систем спирт – вода и эфир – вода степень изученности падает с увеличением размеров углеродного скелета органического соединения (Рис. 7, Рис. 19). И если в случае пентанола в целом объём

данных еще сопоставим, например, с количеством информации о растворимости бутанола, то для ряда алкилацетатов на примере амилацетата заметен резкий спад степени исследованности вопроса. Добавим к этому тот факт, что тройные, а тем более четверные, системы изучены в целом меньше двухкомпонентных, тогда недостаток экспериментальных данных для смеси уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода становится очевидным. Действительно, сведения о равновесиях жидкость – жидкость представлены сравнительно небольшим объёмом работ как, например, [33, 34, 38].

На кафедре химической термодинамики и кинетики института химии СПбГУ научной группой “критические явления и процессы в многокомпонентных гетерогенных системах с химическим взаимодействием” были проведены исследования по комплексному изучению фазовых равновесий жидкость – жидкость при различных температурах в ряде четверных систем типа кислота – спирт – эфир – вода: уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода, уксусная кислота – пропиловый спирт – пропилацетат – вода, уксусная кислота – бутиловый спирт – бутилацетат – вода, уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода, пропионовая кислота – пропиловый спирт – пропилпропионат – вода, пропионовая кислота – бутиловый спирт – бутилпропионат – вода и др. [35–38, 53–55]. При этом изучение системы уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода проводилось только при одной температуре, в то время как в данной работе акцент сделан на исследовании этой смеси при нескольких температурах.

2.2 Реактивы

В ходе исследований были использованы следующие реактивы:

1) н-амиловый спирт марки “ХЧ” - 99.9%

2) уксусная кислота марки “ХЧ” - 99.7%

3) н-амилацетат ранее был синтезирован в научной группе. Нами была проведена очистка на ректификационной колонке. Метод ректификации основан на реализации равновесий жидкость-пар и различии в температурах кипения разных компонентов смеси. Однако от обычной дистилляции его выгодно отличает то, что в

ректификационной колонне жидкость и пар движутся в противоположном направлении в результате чего происходит многократная реализации равновесия между фазами, и жидкость обогащается менее летучим компонентом, а пар – более летучим, за счет чего достигается эффективное разделение компонентов. Чистота н-амилацетата после очистки составила 99.9%.

4) дистиллированная вода 99.9%

Проверка чистоты реактивов была проведена с помощью газовой хроматографии. Анализ осуществляли на хроматографе Shimadzu GC-2010 Plus с детектором по теплопроводности и капиллярной колонкой HP – FFAP длиной 50 м, диаметром 0.32 мм; толщина слоя полиэтиленгликоля, модифицированного нитротерефталевой кислотой, составляла 0.5 мкм. Температура испарителя и детектора – 250°C. Температурный режим колонки: нагрев от 100 °C до 200 °C со скоростью 10 °C/мин. Скорость газа-носителя (гелий) составляла 37.7 мл/мин. Отбор проб объемом 0.5 мкл осуществляли хроматографическим шприцом “Hamilton” на 1 мкл. Такой режим оказалась оптимальным для анализа всех рассматриваемых соединений.

Анализ подтвердил достаточную чистоту реактивов для эксперимента. Небольшие примеси обусловлены главным образом наличием следовых количеств воды в органических соединениях; в случае амилацетата дополнительным источником примесей могут быть изомерные продукты, образовавшиеся в процессе синтеза или же продукты гидролиза сложно эфира. Но содержание побочных веществ столь мало, что не оказывает существенного влияния на проведение эксперимента и полученные данные.

2.3 Методика изучения взаимной растворимости компонентов в тройных системах уксусная кислота – амиловый спирт – вода, уксусная кислота – амилацетат – вода и амиловый спирт – амилацетат – вода в политермических условиях.

Изучение бинодальной кривой при разных температурах было проведено методом изотермического титрования. В рамках данного метода можно выделить две качественно противоположные методики: титрование на помутнение, известное

также как cloud point technique [23], и титрование до гомогенизации системы. Нами была осуществлена вторая вариация метода.

Экспериментальная установка состояла из специальной ячейки, шприца, магнитной мешалки, резиновой пробки и жидкостного термостата (Рис. 36).

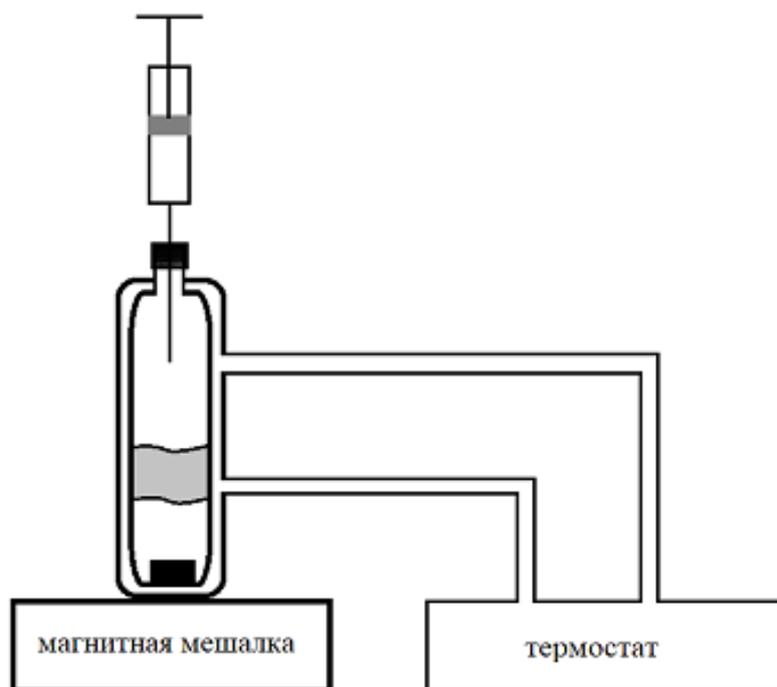


Рисунок 36. Схема экспериментальной установки

Общая схема эксперимента оставалась во всех случаях неизменной:

1) Готовили расслаивающуюся бинарную подсистему определенного состава: соотношение компонентов в стартовых бинарных смесях подбирали таким образом, чтобы равномерно разделить область расслоения на 10 точек. Смеси готовили весовым методом. Все массы измеряли на аналитических весах Pioneer OHAUS PA214 (точность измерения 0.0001 г). Для приготовления исходного состава набирали в шприц некоторое количество одного из веществ, взвешивали шприц, затем переносили содержимое шприца в ячейку, заранее снабженную магнитной мешалкой, после чего снова взвешивали шприц. Массу компонента, добавленного в ячейку, считали как разность двух измеренных масс по формуле:

$$m_{\text{в}} = m_{\text{до}} - m_{\text{после}} \quad (83),$$

где m_b – масса добавленного вещества, $m_{до}$ – масса шприца до добавления вещества в ячейку, $m_{после}$ – масса шприца после добавления вещества в ячейку. При изучении систем уксусная кислота – амилацетат – вода и амиловый спирт – амилацетат – вода в качестве исходных готовили смеси амилацетата и воды, а при исследовании тройной системы уксусная кислота – амиловый спирт – вода исходный состав содержал амиловый спирт и воду.

2) Ячейку закрывали резиновой пробкой, которую обматывали фум-лентой, чтобы минимизировать испарение компонентов из ячейки. Затем ячейку термостатировали с помощью жидкостного термостата. Сначала термостатировали при температуре, немного выше изучаемого диапазона температур. Так как исследуемый диапазон охватывал значения температур в интервале 293.15 К – 323.15 К, сначала устанавливали температуру 343.15 К.

3) После того как температура устанавливалась, титровали гетерогенную смесь третьим компонентом (системы, содержащие уксусную кислоту, титровали соответствующей кислотой, а систему спирт – эфир – вода титровали спиртом) до гомогенизации при постоянном перемешивании. Титрант добавляли из шприца, который был взвешен вместе с отобраным титрантом до начала процесса титрования. В качестве конечной точки титрования фиксировали точку, в которой раствор от одной капли становился прозрачным без признаков наличия второй фазы.

4) Затем температуру понижали до 323.15 К, в результате чего наблюдали появление второй фазы, которое проявлялось в виде белого помутнения, распределенного по всему объёму раствора. Эту гетерогенную систему также титровали до гомогенизации (Рис. 37, Рис. 38). После чего шприц снова взвешивали, а количество добавленного титранта определяли по формуле (83). Состав смеси в этой точке рассчитывали по следующему уравнению:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^3 n_j} \quad (84),$$

где x_i – мольная доля компонента i , n_i – количество вещества компонента i .

5) Аналогично четвёртому пункту повторяли процедуру титрования последовательно для температур 313.15 К, 303.15 К и 293.15 К.

6) Повторяли пункты 1 – 5 для других исходных составов.

Схематически ход эксперимента можно изобразить на треугольнике Гиббса-Розебома следующим образом (Рис.39):



Рисунок 37. Гомогенная система.



Рисунок 38. Гетерогенная система.

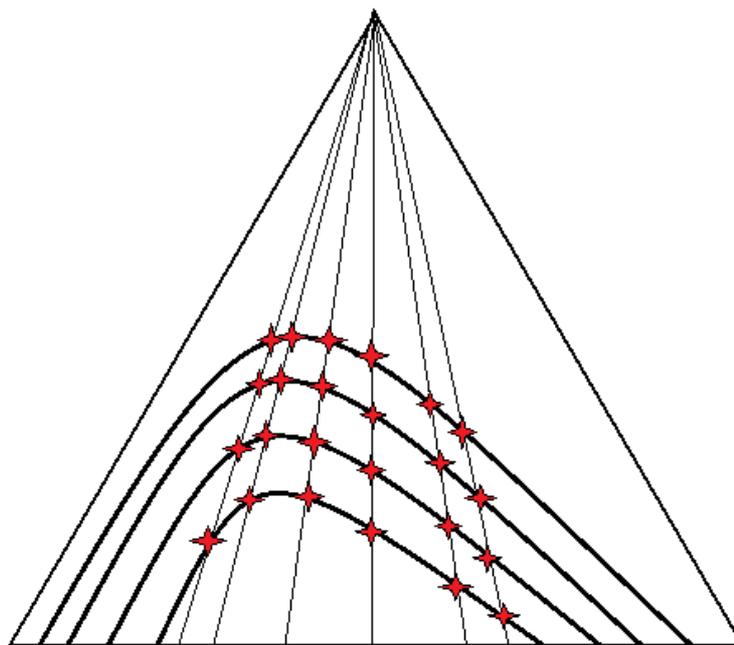


Рисунок 39. Схема титриметрического эксперимента.

Первое титрование в каждой серии температур проводилось при 343.15 К для того, чтобы облегчить фиксацию конечной точки титрования, так как при понижении температуры появляется вторая фаза в виде равномерно распределённого по всему объёму смеси помутнения, а при гомогенизации системы раствор снова становится прозрачным.

По совокупности факторов, таких как ошибка титрования (0.02 мл – объём капли при 25°C), ошибка взвешивания, чистота реактивов, ошибка термостатирования, общая погрешность эксперимента может быть оценена как не более, чем 0.008 мольной доли.

Данные, полученные в ходе титриметрического изучения тройных систем, представлены в таблицах 1 – 3.

Таблица 1. Экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов в тройной системе уксусная кислота – амиловый спирт – вода в диапазоне температур 293.15 К – 323.15 К.

| Температура | Мольные доли | | |
|-------------|--------------|-------|-------|
| | кислота | спирт | вода |
| 293.15 | 0.000 | 0.663 | 0.337 |
| | 0.112 | 0.468 | 0.420 |
| | 0.161 | 0.351 | 0.488 |
| | 0.172 | 0.309 | 0.519 |
| | 0.181 | 0.188 | 0.630 |
| | 0.166 | 0.122 | 0.712 |
| | 0.119 | 0.043 | 0.838 |
| 303.15 | 0.000 | 0.656 | 0.344 |
| | 0.104 | 0.472 | 0.424 |
| | 0.152 | 0.355 | 0.493 |
| | 0.164 | 0.312 | 0.524 |
| | 0.175 | 0.190 | 0.635 |
| | 0.160 | 0.123 | 0.717 |
| | 0.113 | 0.043 | 0.844 |
| 313.15 | 0.000 | 0.638 | 0.362 |
| | 0.101 | 0.459 | 0.439 |
| | 0.146 | 0.357 | 0.497 |
| | 0.155 | 0.316 | 0.529 |
| | 0.167 | 0.192 | 0.641 |
| | 0.154 | 0.124 | 0.723 |
| | 0.107 | 0.044 | 0.849 |
| 323.15 | 0.000 | 0.620 | 0.380 |
| | 0.089 | 0.466 | 0.445 |
| | 0.133 | 0.363 | 0.504 |
| | 0.145 | 0.319 | 0.535 |
| | 0.159 | 0.193 | 0.647 |
| | 0.147 | 0.125 | 0.729 |
| | 0.101 | 0.044 | 0.855 |

Таблица 2. Экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов в тройной системе амиловый спирт – амилацетат – вода в диапазоне температур 293.15 К – 323.15 К.

| Температура | Мольные доли | | |
|-------------|--------------|-------|-------|
| | спирт | эфир | вода |
| 293.15 | 0.615 | 0.069 | 0.316 |
| | 0.583 | 0.111 | 0.306 |
| | 0.508 | 0.220 | 0.272 |
| | 0.369 | 0.411 | 0.220 |
| | 0.272 | 0.553 | 0.175 |
| | 0.197 | 0.656 | 0.147 |
| | 0.091 | 0.810 | 0.099 |
| | 0.000 | 0.934 | 0.072 |
| 303.15 | 0.600 | 0.073 | 0.327 |
| | 0.569 | 0.116 | 0.315 |
| | 0.493 | 0.227 | 0.280 |
| | 0.349 | 0.426 | 0.225 |
| | 0.264 | 0.560 | 0.176 |
| | 0.189 | 0.663 | 0.148 |
| | 0.067 | 0.832 | 0.101 |
| | 0.000 | 0.928 | 0.072 |
| 313.15 | 0.577 | 0.078 | 0.345 |
| | 0.548 | 0.123 | 0.329 |
| | 0.478 | 0.236 | 0.286 |
| | 0.331 | 0.439 | 0.230 |
| | 0.24 | 0.580 | 0.180 |
| | 0.163 | 0.687 | 0.150 |
| | 0.043 | 0.856 | 0.101 |
| | 0.000 | 0.912 | 0.088 |
| 323.15 | 0.563 | 0.081 | 0.356 |
| | 0.53 | 0.126 | 0.344 |
| | 0.445 | 0.250 | 0.305 |
| | 0.309 | 0.455 | 0.236 |
| | 0.211 | 0.604 | 0.185 |
| | 0.123 | 0.722 | 0.155 |
| | 0.014 | 0.883 | 0.103 |
| | 0.000 | 0.904 | 0.096 |

Таблица 3. Экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов в тройной системе уксусная кислота – амилацетат – вода в диапазоне температур 293.15 К – 323.15 К.

| Температура | Мольные доли | | |
|-------------|--------------|-------|-------|
| | кислота | эфир | вода |
| 293.15 | 0.295 | 0.070 | 0.635 |
| | 0.324 | 0.130 | 0.546 |
| | 0.340 | 0.206 | 0.454 |
| | 0.340 | 0.243 | 0.418 |
| | 0.322 | 0.343 | 0.335 |
| | 0.300 | 0.409 | 0.291 |
| | 0.235 | 0.534 | 0.230 |
| | 0.126 | 0.679 | 0.195 |
| | 0.019 | 0.887 | 0.094 |
| 303.15 | 0.290 | 0.071 | 0.639 |
| | 0.318 | 0.131 | 0.551 |
| | 0.334 | 0.208 | 0.459 |
| | 0.333 | 0.245 | 0.422 |
| | 0.314 | 0.347 | 0.339 |
| | 0.287 | 0.416 | 0.297 |
| | 0.226 | 0.541 | 0.233 |
| | 0.118 | 0.686 | 0.197 |
| | 0.013 | 0.892 | 0.095 |
| 313.15 | 0.286 | 0.071 | 0.643 |
| | 0.313 | 0.132 | 0.555 |
| | 0.327 | 0.210 | 0.463 |
| | 0.326 | 0.248 | 0.426 |
| | 0.305 | 0.352 | 0.343 |
| | 0.277 | 0.422 | 0.301 |
| | 0.216 | 0.548 | 0.236 |
| | 0.107 | 0.694 | 0.199 |
| | 0.007 | 0.897 | 0.095 |
| 323.15 | 0.280 | 0.072 | 0.648 |
| | 0.307 | 0.133 | 0.560 |
| | 0.320 | 0.212 | 0.468 |
| | 0.318 | 0.251 | 0.431 |
| | 0.297 | 0.356 | 0.347 |
| | 0.269 | 0.427 | 0.304 |
| | 0.205 | 0.556 | 0.239 |
| | 0.100 | 0.699 | 0.200 |
| | 0.001 | 0.903 | 0.096 |

2.4 Методика изучения взаимной растворимости компонентов в четырёхкомпонентной системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода в политермических условиях.

Взаимную растворимость компонентов в системе, содержащей все четыре компонента, также изучали методом изотермического титрования до гомогенизации. Методика титриметрического эксперимента во многом схожа с описанной в разделе 2.3. Но есть некоторые отличия, обусловленные тем, что в системе присутствует на один компонент больше.

В частности, мы фиксировали соотношение амилового спирта и амилацетата в системе. Это довольно распространённый прием, применяемый для титриметрического исследования равновесий жидкость – жидкость в четверных системах, который позволяет систематизировать полученные экспериментальные данные и существенно упростить их наглядное представление. С геометрической точки зрения, фиксируя соотношение спирта и эфира, мы выделяем на тетраэдре составов одно треугольное сечение, которое по своей сути есть треугольник Гиббса–Розебома, в одной из вершин которого будет не чистое вещество, а определённая смесь спирта и эфира. В нашем случае исследовалось сечение с соотношением амилового спирта и амилацетата 1:1.

Аналогично готовили весовым методом ряд исходных составов посредством смешения воды и заранее приготовленной эквимольной смеси спирта и эфира. Титровали их уксусной кислотой при повышенной температуре до гомогенизации, после чего опускали температуру и снова титровали и так повторяли для ряда температур.

Экспериментальные данные представлены в таблице 4.

Таблица 4. Экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов в четверной системе уксусная кислота – амилацетат – амиловый спирт – вода (соотношение спирта и эфира = 1:1) при 293.15 К.

| Мольные доли | | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| кислота | спир | эфир | вода |
| 0.044 | 0.343 | 0.351 | 0.262 |
| 0.082 | 0.315 | 0.323 | 0.280 |
| 0.193 | 0.222 | 0.227 | 0.358 |
| 0.224 | 0.038 | 0.039 | 0.699 |
| 0.253 | 0.074 | 0.076 | 0.597 |
| 0.260 | 0.104 | 0.107 | 0.529 |
| 0.251 | 0.145 | 0.149 | 0.455 |
| 0.223 | 0.188 | 0.193 | 0.396 |

Таблица 5. Экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов в четверной системе уксусная кислота – амилацетат – амиловый спирт – вода (соотношение спирта и эфира = 1:1) при 303.15 К.

| Мольные доли | | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| кислота | спир | эфир | вода |
| 0.031 | 0.347 | 0.356 | 0.265 |
| 0.072 | 0.318 | 0.327 | 0.283 |
| 0.188 | 0.223 | 0.229 | 0.360 |
| 0.219 | 0.038 | 0.039 | 0.704 |
| 0.246 | 0.075 | 0.077 | 0.603 |
| 0.254 | 0.105 | 0.108 | 0.534 |
| 0.244 | 0.146 | 0.150 | 0.460 |
| 0.215 | 0.190 | 0.195 | 0.400 |

Таблица 6. Экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов в четверной системе уксусная кислота – амилацетат – амиловый спирт – вода (соотношение спирта и эфира = 1:1) при 313.15 К.

| Мольные доли | | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| кислота | спир | эфир | вода |
| 0.018 | 0.352 | 0.361 | 0.269 |
| 0.062 | 0.322 | 0.330 | 0.286 |
| 0.175 | 0.227 | 0.232 | 0.366 |
| 0.213 | 0.039 | 0.040 | 0.709 |
| 0.239 | 0.075 | 0.077 | 0.608 |
| 0.247 | 0.106 | 0.109 | 0.539 |
| 0.236 | 0.148 | 0.152 | 0.465 |
| 0.206 | 0.192 | 0.197 | 0.405 |

Таблица 7. Экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов в четверной системе уксусная кислота – амилацетат – амиловый спирт – вода (соотношение спирта и эфира = 1:1) при 323.15 К.

| Мольные доли | | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| кислота | спир | эфир | вода |
| 0.011 | 0.355 | 0.364 | 0.271 |
| 0.065 | 0.311 | 0.319 | 0.304 |
| 0.161 | 0.230 | 0.236 | 0.372 |
| 0.207 | 0.039 | 0.040 | 0.714 |
| 0.233 | 0.076 | 0.078 | 0.613 |
| 0.239 | 0.107 | 0.110 | 0.544 |
| 0.231 | 0.149 | 0.153 | 0.468 |
| 0.197 | 0.194 | 0.199 | 0.410 |

2.4 Методика определения составов сосуществующих фаз в тройной системе амиловый спирт – амилацетат – вода в политермических условиях.

Экспериментальная установка в данном случае состояла из ячейки, магнитной мешалки и жидкостного термостата (Рис. 44).

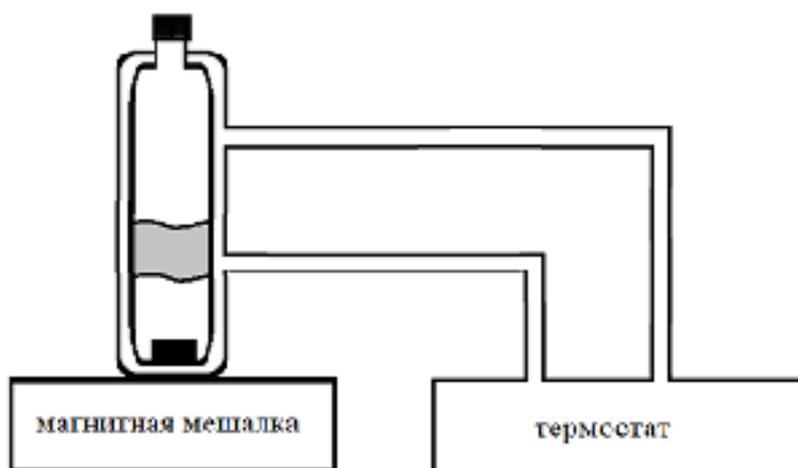


Рисунок 40. Схема экспериментальной установки

Составы сосуществующих фаз были установлены методом газовой хроматографии. Для этого готовили гетерогенную смесь амилового спирта и воды. Так как в данном случае нет необходимости знать точные массы компонентов в системе, то смесь готовили объёмным методом, добавляя в ячейку с помощью дозатора по 4 мл амилового спирта и воды. Смесь термостатировали при 293.15 К и выдерживали при постоянном перемешивании 30 минут. В ходе предыдущих экспериментов на кафедре химической термодинамике и кинетики было определено, что этого времени достаточно для установления фазового равновесия в такого рода системах. После этого прекращали перемешивание и давали системе отстояться до расслоения, признаком чего является наличие двух прозрачных фаз и четкой границы между ними. Затем из ячейки отбирали верхнюю и нижнюю фазы хроматографическими шприцом “Hamilton” на 1 мкл и составы фаз определяли хроматографически. Далее процедуру последовательно повторяли для температур 303.15 К, 313.15 К и 323.15 К.

После того, как был завершен анализ бинарной смеси амиловый спирт – вода, в ячейку дозатором добавляли 500 мкл амилацетат и повторяли процедуру анализа при четырех температурах (4 раза).

Так как с каждым последующим добавлением амилацетата шаг по треугольнику составов в сторону угла сложного эфира становится меньше, остальные точки были получены аналогичным экспериментом, только исходя из бинарной системы амилацетат – вода с последовательным добавлением порции амилового спирта.

Анализ осуществляли на хроматографе Shimadzu GC-2010 Plus с детектором по теплопроводности и капиллярной колонкой HP – FFAP длиной 50 м, диаметром 0.32 мм; толщина слоя полиэтиленгликоля, модифицированного нитротерефталевой кислотой, составляла 0.5 мкм. Температура испарителя и детектора – 250°C. Температура колонки повышалась от 100 °C до 200 °C со скоростью 10 °C/мин. Скорость газа-носителя (гелий) составляла 37.7 мл/мин. Отбор проб объемом 0.5 мкл осуществляли хроматографическим шприцом “Hamilton” на 1 мкл. Такой режим являлся оптимальным для анализа представленной системы, так как обеспечивал полное разделение пиков компонентов и достаточно высокую экспрессность анализа. Времена выхода компонентов представлены в таблице 8.

Таблица 8. Времена выхода веществ

| Вещество | Время выхода, мин |
|----------------|-------------------|
| Вода | 2.7 |
| Амилацетат | 5.6 |
| Амиловый спирт | 6.2 |

Перед проведением анализа необходимо откалибровать детектор, чтобы знать коэффициенты, которые связывают площади пиков на хроматограмме с содержанием веществ в смеси. В качестве стандарта, относительно которого калибровали все компоненты, использовали пропилацетат, так как его пик не накладывается ни на один из исследуемых пиков (время выхода = 2.5 мин). Математически суть калибровки состоит в нахождении коэффициента в следующем уравнении:

$$\frac{m_i}{m_{ст}} = C_i \frac{S_i}{S_{ст}} \quad (85),$$

где m_i – масса вещества i , $m_{ст}$ – масса стандарта, S_i – площадь пика вещества i , $S_{ст}$ – площадь пика стандарта, C_i – калибровочный коэффициент вещества i .

Для калибровки амилацетата и амилового спирта готовили ряд смесей веществ с пропилацетатом, в которых количество пропилацетатат оставалось неизменным, а количество эфира и спирта изменялось. Для этого помещали на весы виалу, тарировали, добавляли дозатором 200 мкл пропилацетат, опять тарировали и

добавляли дозатором аликвоту органического вещества (200 мкл, 160 мкл, 120 мкл, 80 мкл и 40 мкл). Таким образом получали 2 серии по 5 растворов с известными массами компонентов. Пробы анализировали на газовом хроматографе при условиях, описанных выше, и вычисляли калибровочные коэффициенты по построенной зависимости методом наименьших квадратов. Калибровочные графики для амилацетата и амилового спирта приведены на рисунках (Рис. 41, Рис 42.).

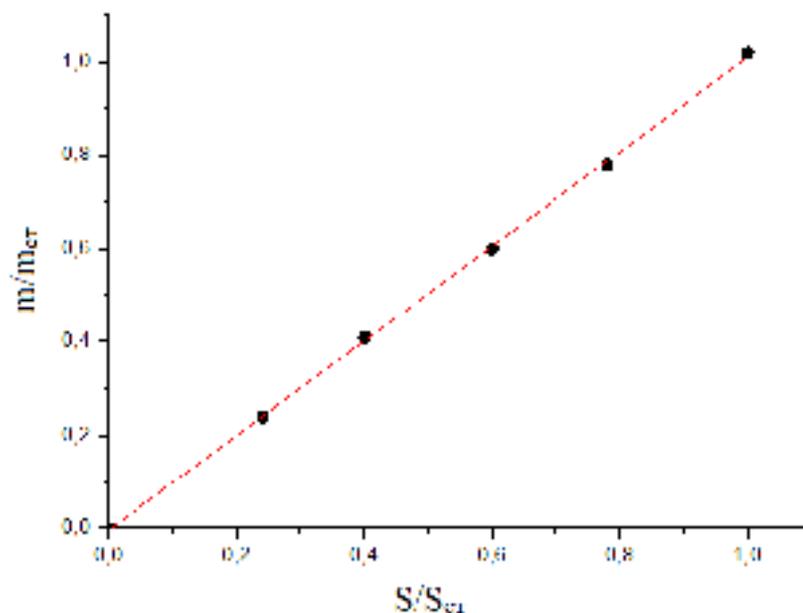


Рисунок 41. Калибровочный график для амилацетата

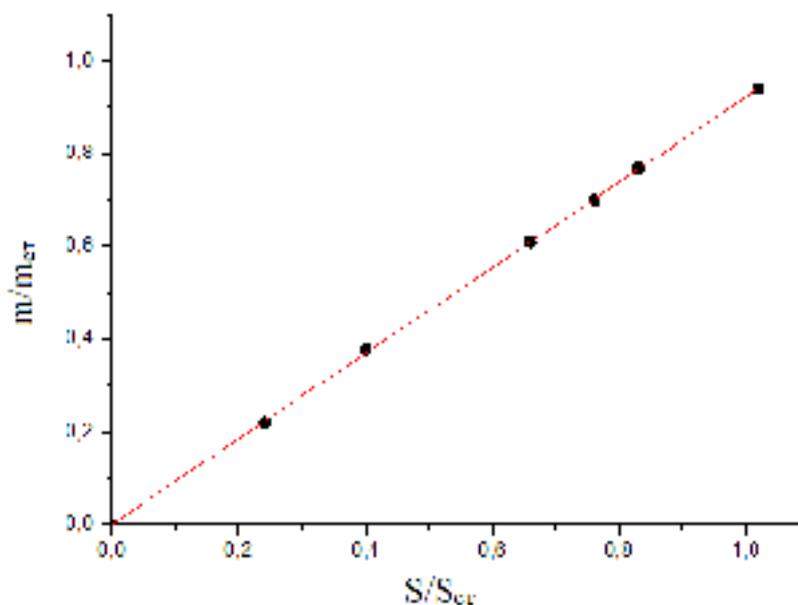


Рисунок 42. Калибровочный график для амилового спирта

Так как вода обладает ограниченной растворимостью в амилацетате, то ряд калибровочных составов расслаивается. Вследствие чего приходится добавлять растворитель для сохранения гомогенности системы. В качестве растворителя использовали этанол, так как его пик не накладывается ни на один из исследуемых пиков (время выхода = 2.2 мин). Процедура приготовления калибровочных растворов аналогична описанной ранее за исключением того, что также добавляли дозатором 200 мкл этанола. Калибровочный график для воды приведен на (Рис. 43). Полученные калибровочные коэффициенты представлены в таблице 9.

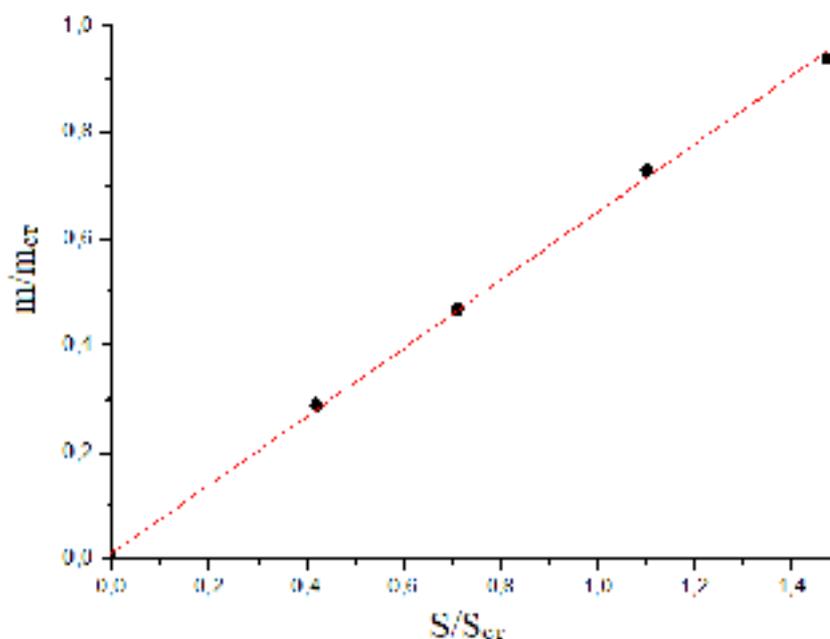


Рисунок 43. Калибровочный график для воды

Отметим, что так как в нашем случае в ходе анализа определяются относительные величины - мольные доли, зависящие от соотношения компонентов, то использование стандарта непосредственно при анализе не является необходимым. Мольная доля вычислялись по следующей формуле:

$$x_i = \frac{\frac{c_i S_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^3 \frac{c_j S_j}{M_j}} \quad (85),$$

где x_i – мольная доля компонента i , C_i – калибровочный коэффициент компонента i , M_i – молярная масса компонента i , S_i – площадь пика компонента i .

Таблица 9. Калибровочные коэффициенты

| Вещество | C_i | R^2 |
|----------------|--------|--------|
| Амилацетат | 0.6518 | 0.9991 |
| Амиловый спирт | 1.0066 | 0.9997 |
| Вода | 0.9208 | 0.9998 |

Общая погрешность эксперимента может быть оценена как не более, чем 0.005 мольной доли.

Полученные хроматографически экспериментальные данные сведены в таблицы 10 – 13.

Таблица 10. Экспериментальные данные о составах равновесных фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 293.15 К.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.651 | 0.000 | 0.349 | 0.005 | 0.000 | 0.995 |
| 0.598 | 0.075 | 0.327 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.000 | 0.960 | 0.040 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.529 | 0.162 | 0.309 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.477 | 0.234 | 0.289 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.427 | 0.317 | 0.256 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.408 | 0.370 | 0.222 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.322 | 0.506 | 0.172 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.130 | 0.783 | 0.087 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.267 | 0.593 | 0.140 | 0.001 | 0.000 | 0.990 |

Таблица 11. Экспериментальные данные о составах равновесных фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 303.15 К.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.644 | 0.000 | 0.356 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.593 | 0.075 | 0.332 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.000 | 0.953 | 0.047 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.475 | 0.232 | 0.293 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.424 | 0.315 | 0.261 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.405 | 0.368 | 0.227 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.319 | 0.503 | 0.178 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.129 | 0.777 | 0.094 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.262 | 0.590 | 0.148 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |

Таблица 12. Экспериментальные данные о составах равновесных фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 313.15 К.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.637 | 0.000 | 0.363 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.588 | 0.073 | 0.339 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.000 | 0.946 | 0.054 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.471 | 0.230 | 0.299 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.422 | 0.312 | 0.266 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.403 | 0.367 | 0.230 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.314 | 0.496 | 0.190 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.554 | 0.111 | 0.335 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.130 | 0.774 | 0.096 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.262 | 0.587 | 0.151 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |

Таблица 13. Экспериментальные данные о составах равновесных фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 323.15 К.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.630 | 0.000 | 0.370 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.580 | 0.072 | 0.348 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.000 | 0.940 | 0.060 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.506 | 0.156 | 0.338 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.468 | 0.226 | 0.306 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.420 | 0.310 | 0.270 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.401 | 0.365 | 0.234 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.315 | 0.498 | 0.187 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.129 | 0.771 | 0.100 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.262 | 0.584 | 0.154 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |

2.5 Расчет фазовых равновесий жидкость – жидкость

Для расчета по модели NRTL использовали уравнение для коэффициентов активности в форме (71), которое для тройной системы преобразуется в систему из трёх уравнений:

$$\begin{cases}
 \ln \gamma_1 = \frac{\tau_{21} G_{21} x_2 + \tau_{31} G_{31} x_3}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} + \frac{x_1}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} \left(- \frac{\tau_{21} G_{21} x_2 + \tau_{31} G_{31} x_3}{G_{21} x_2 + G_{31} x_3} \right) + \\
 + \frac{x_2 G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} \left(\tau_{12} - \frac{\tau_{12} G_{12} x_1 + \tau_{32} G_{32} x_3}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} \right) + \\
 + \frac{x_3 G_{13}}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} \left(\tau_{13} - \frac{\tau_{13} G_{13} x_1 + \tau_{23} G_{23} x_2}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} \right) \\
 \ln \gamma_2 = \frac{\tau_{12} G_{12} x_1 + \tau_{32} G_{32} x_3}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} + \frac{x_1 G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} \left(\tau_{21} - \frac{\tau_{21} G_{21} x_2 + \tau_{31} G_{31} x_3}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} \right) + \\
 + \frac{x_2}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} \left(- \frac{\tau_{12} G_{12} x_1 + \tau_{32} G_{32} x_3}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} \right) + \\
 + \frac{x_3 G_{23}}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2} \left(\tau_{23} - \frac{\tau_{13} G_{13} x_1 + \tau_{23} G_{23} x_2}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} \right) \\
 \ln \gamma_3 = \frac{\tau_{13} G_{13} x_1 + \tau_{23} G_{23} x_2}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} + \frac{x_1 G_{31}}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} \left(\tau_{31} - \frac{\tau_{21} G_{21} x_2 + \tau_{31} G_{31} x_3}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} \right) + \\
 + \frac{x_2 G_{32}}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} \left(\tau_{32} - \frac{\tau_{12} G_{12} x_1 + \tau_{32} G_{32} x_3}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} \right) + \\
 + \frac{x_3}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} \left(- \frac{\tau_{13} G_{13} x_1 + \tau_{23} G_{23} x_2}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} \right)
 \end{cases} \quad (86)$$

На первом этапе проводили подбор параметров Δg_{ji} , заданных следующим соотношением:

$$\Delta g_{ji} = g_{ji} - g_{ii} \quad (87)$$

где Δg_{ji} – подбираемый параметр, характеризующий межмолекулярные взаимодействия в системе. Подбор производили на основе полученных данных о составах равновесных фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода так, чтобы среднеквадратичное отклонение активностей компонентов в двух фазах было минимальным. Расчет отклонения коэффициентов активности проводили по формуле:

$$\text{RMSE}_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (a_{ij}^{\text{ex,wat}} - a_{ij}^{\text{ex,org}})^2}{d-1}} \quad (88),$$

где RMSE_a – среднеквадратичное отклонение активностей в органической и водной фазах, $a_{ij}^{\text{ex,wat}}$ – активность j -ого компонента в водной фазе на i -ой экспериментальной ноде, $a_{ij}^{\text{ex,org}}$ – активность j -ого компонента в органической фазе на i -ой экспериментальной ноде, n – число компонентов в системе, d – число экспериментальных нод.

На втором этапе при фиксированных параметрах взаимодействия, ранее найденных, провели оптимизацию составов до минимума среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных составов, а также среднеквадратичного отклонения активностей компонентов в двух фазах. Отклонение считали по следующей формуле:

$$\text{RMSE}_{a,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n \left[(x_{ij}^{\text{ex,wat}} - x_{ij}^{\text{th,wat}})^2 + (x_{ij}^{\text{ex,org}} - x_{ij}^{\text{th,org}})^2 + (a_{ij}^{\text{th,wat}} - a_{ij}^{\text{th,org}})^2 \right]}{d-1}} \quad (89),$$

где RMSE_{ax} – среднеквадратичное отклонение активностей в органической и водной фазах и расчетных и экспериментальных составов, $x_{ij}^{\text{ex,wat}}$ – мольная доля j -ого компонента в водной фазе на i -ой экспериментальной ноде, $x_{ij}^{\text{ex,org}}$ – мольная доля j -ого компонента в органической фазе на i -ой экспериментальной ноде, $x_{ij}^{\text{th,wat}}$ – мольная доля j -ого компонента в водной фазе на i -ой теоретической ноде, $x_{ij}^{\text{th,org}}$ –

мольная доля j -ого компонента в органической фазе на i -ой теоретической ноде, $a_{ij}^{th,wat}$ – активность j -ого компонента в водной фазе на i -ой теоретической ноде, $a_{ij}^{th,org}$ – активность j -ого компонента в органической фазе на i -ой теоретической ноде, n – число компонентов в системе, d - число нод. Среднеквадратичное отклонение расчетных составов от экспериментальных считали по следующей формуле:

$$RMSE_x = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n \left[\left(x_{ij}^{ex,wat} - x_{ij}^{th,wat} \right)^2 + \left(x_{ij}^{ex,org} - x_{ij}^{th,org} \right)^2 \right]}{p-1}} \quad (90)$$

Процедуру оптимизации проводили с помощью функции “Поиск решения” в программе Microsoft Office Excel. Моделирование проводили на основе данных о фазовом равновесии жидкость – жидкость в системе амиловый спирт – амилацетат вода. В результате были получены следующие значения составов равновесных фаз (таблица 14 – таблица 17):

Таблица 14. Составы сосуществующих фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 293.15 К, полученные по модели NRTL

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.651 | 0.000 | 0.349 | 0.005 | 0.000 | 0.995 |
| 0.597 | 0.075 | 0.326 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.000 | 0.960 | 0.040 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.529 | 0.162 | 0.309 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.477 | 0.234 | 0.289 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.427 | 0.317 | 0.256 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.408 | 0.370 | 0.222 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.322 | 0.505 | 0.173 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.120 | 0.790 | 0.088 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.266 | 0.591 | 0.150 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |

Таблица 15. Составы сосуществующих фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 303.15 К, полученные по модели NRTL

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.647 | 0.000 | 0.353 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.595 | 0.075 | 0.330 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.000 | 0.953 | 0.047 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.481 | 0.237 | 0.282 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.428 | 0.319 | 0.253 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.404 | 0.364 | 0.232 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.315 | 0.498 | 0.187 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.127 | 0.779 | 0.094 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.258 | 0.585 | 0.157 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |

Таблица 16. Составы сосуществующих фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 313.15 К, полученные по модели NRTL

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.637 | 0.000 | 0.363 | 0.005 | 0.000 | 0.995 |
| 0.583 | 0.073 | 0.344 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.000 | 0.946 | 0.054 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.473 | 0.237 | 0.290 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.425 | 0.313 | 0.262 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.404 | 0.372 | 0.224 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.317 | 0.498 | 0.185 | 0.001 | 0.000 | 0.991 |
| 0.552 | 0.102 | 0.346 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.130 | 0.774 | 0.096 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.264 | 0.592 | 0.144 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |

Таблица 17. Составы сосуществующих фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 323.15 К, полученные по модели NRTL

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.630 | 0.000 | 0.370 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.579 | 0.068 | 0.344 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.000 | 0.940 | 0.058 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.501 | 0.150 | 0.328 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.466 | 0.222 | 0.300 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.419 | 0.308 | 0.267 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.404 | 0.366 | 0.240 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.318 | 0.499 | 0.195 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.130 | 0.770 | 0.104 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.262 | 0.584 | 0.156 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |

Расчет по модели UNIFAC произвели по уравнениями (72) – (80) в программе Microsoft Office Excel, параметры были взяты из [52]. С помощью модели были рассчитаны ноды для всех экспериментально изучаемых систем, а также для тройных систем бутиловый спирт – бутилацетат – воды и гексиловый спирт – гексилацетат – вода при 293.15 К. Для тройных систем, содержащих бутилацетат и гексилацетат проводили расчет, так как в системе амиловый спирт – амилацетат – вода была обнаружена интересная топологическая особенность, соответственно эти расчеты помогли установить, является ли такая особенность закономерной. Данные представлены в таблицах 18 – 31.

Таблица 18. Составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 293.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Кислота | Спирт | Вода | Кислота | Спирт | Вода |
| 0.000 | 0.579 | 0.421 | 0.000 | 0.006 | 0.994 |
| 0.020 | 0.555 | 0.425 | 0.006 | 0.005 | 0.988 |
| 0.040 | 0.530 | 0.430 | 0.013 | 0.006 | 0.981 |
| 0.060 | 0.504 | 0.436 | 0.021 | 0.006 | 0.973 |
| 0.080 | 0.479 | 0.441 | 0.029 | 0.007 | 0.965 |
| 0.100 | 0.452 | 0.448 | 0.038 | 0.007 | 0.955 |
| 0.120 | 0.425 | 0.455 | 0.047 | 0.008 | 0.944 |
| 0.140 | 0.397 | 0.463 | 0.058 | 0.009 | 0.932 |
| 0.160 | 0.368 | 0.472 | 0.071 | 0.011 | 0.919 |
| 0.180 | 0.337 | 0.483 | 0.085 | 0.012 | 0.903 |
| 0.200 | 0.304 | 0.496 | 0.102 | 0.014 | 0.884 |
| 0.220 | 0.268 | 0.512 | 0.122 | 0.018 | 0.860 |
| 0.240 | 0.225 | 0.535 | 0.149 | 0.024 | 0.827 |
| 0.261 | 0.153 | 0.586 | 0.200 | 0.042 | 0.758 |
| 0.260 | 0.112 | 0.628 | 0.230 | 0.061 | 0.709 |
| 0.256 | 0.088 | 0.656 | 0.250 | 0.078 | 0.672 |
| 0.254 | 0.085 | 0.661 | 0.252 | 0.081 | 0.667 |
| 0.253 | 0.083 | 0.664 | 0.253 | 0.083 | 0.664 |

Таблица 19. Составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 303.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Кислота | Спирт | Вода | Кислота | Спирт | Вода |
| 0.000 | 0.577 | 0.423 | 0.000 | 0.007 | 0.993 |
| 0.020 | 0.553 | 0.427 | 0.006 | 0.006 | 0.988 |
| 0.040 | 0.529 | 0.431 | 0.013 | 0.006 | 0.981 |
| 0.060 | 0.504 | 0.436 | 0.021 | 0.007 | 0.973 |
| 0.080 | 0.478 | 0.442 | 0.029 | 0.007 | 0.964 |
| 0.100 | 0.452 | 0.448 | 0.038 | 0.008 | 0.954 |
| 0.120 | 0.425 | 0.455 | 0.048 | 0.009 | 0.943 |
| 0.140 | 0.397 | 0.463 | 0.059 | 0.010 | 0.931 |
| 0.160 | 0.367 | 0.473 | 0.071 | 0.011 | 0.917 |
| 0.180 | 0.337 | 0.483 | 0.086 | 0.013 | 0.901 |
| 0.200 | 0.304 | 0.496 | 0.102 | 0.016 | 0.882 |
| 0.240 | 0.224 | 0.536 | 0.150 | 0.025 | 0.825 |
| 0.260 | 0.154 | 0.586 | 0.200 | 0.044 | 0.756 |
| 0.257 | 0.091 | 0.652 | 0.250 | 0.080 | 0.670 |
| 0.254 | 0.088 | 0.658 | 0.251 | 0.083 | 0.666 |
| 0.252 | 0.086 | 0.662 | 0.252 | 0.086 | 0.662 |

Таблица 20. Составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 313.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Кислота | Спирт | Вода | Кислота | Спирт | Вода |
| 0.000 | 0.576 | 0.424 | 0.000 | 0.007 | 0.993 |
| 0.020 | 0.552 | 0.428 | 0.006 | 0.006 | 0.987 |
| 0.040 | 0.528 | 0.432 | 0.013 | 0.007 | 0.980 |
| 0.060 | 0.503 | 0.437 | 0.021 | 0.007 | 0.972 |
| 0.080 | 0.477 | 0.443 | 0.029 | 0.008 | 0.963 |
| 0.100 | 0.451 | 0.449 | 0.038 | 0.009 | 0.953 |
| 0.120 | 0.424 | 0.456 | 0.048 | 0.010 | 0.942 |
| 0.140 | 0.396 | 0.464 | 0.059 | 0.011 | 0.930 |
| 0.160 | 0.367 | 0.473 | 0.072 | 0.012 | 0.916 |
| 0.180 | 0.336 | 0.484 | 0.086 | 0.014 | 0.900 |
| 0.200 | 0.303 | 0.497 | 0.103 | 0.017 | 0.880 |
| 0.240 | 0.223 | 0.537 | 0.151 | 0.027 | 0.822 |
| 0.259 | 0.155 | 0.586 | 0.200 | 0.046 | 0.754 |
| 0.256 | 0.092 | 0.652 | 0.250 | 0.082 | 0.668 |
| 0.254 | 0.090 | 0.656 | 0.251 | 0.085 | 0.664 |
| 0.254 | 0.089 | 0.657 | 0.252 | 0.086 | 0.662 |
| 0.253 | 0.087 | 0.660 | 0.253 | 0.087 | 0.660 |

Таблица 21. Составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 323.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Кислота | Спирт | Вода | Кислота | Спирт | Вода |
| 0.000 | 0.575 | 0.425 | 0.000 | 0.008 | 0.992 |
| 0.020 | 0.551 | 0.429 | 0.006 | 0.007 | 0.987 |
| 0.040 | 0.527 | 0.433 | 0.013 | 0.007 | 0.980 |
| 0.060 | 0.502 | 0.438 | 0.021 | 0.008 | 0.971 |
| 0.080 | 0.476 | 0.444 | 0.029 | 0.009 | 0.962 |
| 0.100 | 0.450 | 0.450 | 0.038 | 0.009 | 0.953 |
| 0.120 | 0.423 | 0.457 | 0.048 | 0.010 | 0.942 |
| 0.140 | 0.396 | 0.464 | 0.059 | 0.012 | 0.929 |
| 0.160 | 0.367 | 0.473 | 0.072 | 0.013 | 0.915 |
| 0.180 | 0.336 | 0.484 | 0.087 | 0.015 | 0.898 |
| 0.200 | 0.303 | 0.497 | 0.104 | 0.018 | 0.878 |
| 0.240 | 0.222 | 0.538 | 0.153 | 0.029 | 0.818 |
| 0.258 | 0.156 | 0.586 | 0.200 | 0.048 | 0.752 |
| 0.257 | 0.094 | 0.649 | 0.250 | 0.083 | 0.667 |
| 0.256 | 0.092 | 0.652 | 0.252 | 0.085 | 0.663 |
| 0.255 | 0.092 | 0.653 | 0.251 | 0.085 | 0.664 |
| 0.253 | 0.089 | 0.658 | 0.253 | 0.089 | 0.658 |

Таблица 22. Составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – амилацетат – вода при 293.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Кислота | Эфир | Вода | Кислота | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.929 | 0.071 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.030 | 0.893 | 0.077 | 0.006 | 0.000 | 0.993 |
| 0.060 | 0.855 | 0.085 | 0.013 | 0.000 | 0.987 |
| 0.090 | 0.817 | 0.093 | 0.020 | 0.001 | 0.979 |
| 0.120 | 0.778 | 0.102 | 0.028 | 0.001 | 0.971 |
| 0.150 | 0.738 | 0.112 | 0.037 | 0.001 | 0.962 |
| 0.180 | 0.697 | 0.123 | 0.047 | 0.001 | 0.952 |
| 0.210 | 0.655 | 0.135 | 0.058 | 0.001 | 0.941 |
| 0.240 | 0.611 | 0.149 | 0.070 | 0.001 | 0.929 |
| 0.270 | 0.565 | 0.165 | 0.084 | 0.001 | 0.915 |
| 0.300 | 0.517 | 0.183 | 0.099 | 0.001 | 0.899 |
| 0.326 | 0.473 | 0.201 | 0.115 | 0.002 | 0.883 |
| 0.372 | 0.386 | 0.242 | 0.150 | 0.002 | 0.848 |
| 0.417 | 0.283 | 0.300 | 0.200 | 0.004 | 0.796 |
| 0.441 | 0.197 | 0.362 | 0.250 | 0.007 | 0.743 |
| 0.443 | 0.123 | 0.433 | 0.300 | 0.013 | 0.687 |
| 0.417 | 0.065 | 0.518 | 0.350 | 0.024 | 0.626 |
| 0.397 | 0.047 | 0.556 | 0.370 | 0.031 | 0.599 |
| 0.386 | 0.042 | 0.573 | 0.375 | 0.036 | 0.589 |
| 0.377 | 0.036 | 0.588 | 0.386 | 0.041 | 0.573 |
| 0.381 | 0.039 | 0.580 | 0.384 | 0.041 | 0.576 |
| 0.382 | 0.040 | 0.578 | 0.382 | 0.040 | 0.578 |

Таблица 23. Составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – амилацетат – вода при 303.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Кислота | Эфир | Вода | Кислота | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.924 | 0.076 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| 0.030 | 0.887 | 0.083 | 0.006 | 0.001 | 0.993 |
| 0.060 | 0.850 | 0.090 | 0.013 | 0.001 | 0.986 |
| 0.090 | 0.812 | 0.098 | 0.021 | 0.001 | 0.979 |
| 0.120 | 0.774 | 0.106 | 0.029 | 0.001 | 0.971 |
| 0.150 | 0.734 | 0.116 | 0.038 | 0.001 | 0.962 |
| 0.180 | 0.694 | 0.126 | 0.047 | 0.001 | 0.952 |
| 0.210 | 0.652 | 0.138 | 0.058 | 0.001 | 0.941 |
| 0.240 | 0.609 | 0.151 | 0.071 | 0.001 | 0.928 |
| 0.270 | 0.564 | 0.166 | 0.085 | 0.001 | 0.914 |
| 0.300 | 0.517 | 0.183 | 0.101 | 0.002 | 0.898 |
| 0.370 | 0.394 | 0.235 | 0.150 | 0.003 | 0.847 |
| 0.416 | 0.293 | 0.290 | 0.200 | 0.005 | 0.795 |
| 0.442 | 0.209 | 0.349 | 0.250 | 0.008 | 0.742 |
| 0.449 | 0.137 | 0.414 | 0.300 | 0.013 | 0.687 |
| 0.426 | 0.075 | 0.499 | 0.350 | 0.024 | 0.626 |
| 0.411 | 0.057 | 0.532 | 0.370 | 0.031 | 0.599 |
| 0.410 | 0.054 | 0.537 | 0.375 | 0.032 | 0.593 |
| 0.393 | 0.042 | 0.565 | 0.393 | 0.042 | 0.565 |

Таблица 24. Составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – амилацетат – вода при 313.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Кислота | Эфир | Вода | Кислота | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.918 | 0.082 | 0.000 | 0.001 | 0.999 |
| 0.030 | 0.882 | 0.088 | 0.006 | 0.001 | 0.993 |
| 0.060 | 0.845 | 0.095 | 0.013 | 0.001 | 0.986 |
| 0.090 | 0.807 | 0.103 | 0.021 | 0.001 | 0.979 |
| 0.120 | 0.769 | 0.111 | 0.029 | 0.001 | 0.970 |
| 0.150 | 0.730 | 0.120 | 0.038 | 0.001 | 0.961 |
| 0.180 | 0.690 | 0.130 | 0.048 | 0.001 | 0.951 |
| 0.210 | 0.649 | 0.141 | 0.059 | 0.001 | 0.940 |
| 0.240 | 0.606 | 0.154 | 0.071 | 0.001 | 0.927 |
| 0.270 | 0.562 | 0.168 | 0.086 | 0.001 | 0.913 |
| 0.300 | 0.516 | 0.184 | 0.102 | 0.002 | 0.897 |
| 0.369 | 0.400 | 0.232 | 0.150 | 0.003 | 0.847 |
| 0.415 | 0.302 | 0.282 | 0.200 | 0.005 | 0.795 |
| 0.443 | 0.220 | 0.337 | 0.250 | 0.008 | 0.742 |
| 0.452 | 0.148 | 0.400 | 0.300 | 0.014 | 0.686 |
| 0.436 | 0.087 | 0.477 | 0.350 | 0.024 | 0.626 |
| 0.422 | 0.067 | 0.511 | 0.370 | 0.031 | 0.599 |
| 0.413 | 0.058 | 0.528 | 0.380 | 0.036 | 0.584 |
| 0.402 | 0.045 | 0.552 | 0.400 | 0.044 | 0.556 |
| 0.401 | 0.045 | 0.554 | 0.401 | 0.045 | 0.554 |

Таблица 25. Составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – амилацетат – вода при 323.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Кислота | Эфир | Вода | Кислота | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.912 | 0.088 | 0.000 | 0.001 | 0.999 |
| 0.030 | 0.876 | 0.094 | 0.006 | 0.001 | 0.993 |
| 0.060 | 0.839 | 0.101 | 0.013 | 0.001 | 0.986 |
| 0.090 | 0.802 | 0.108 | 0.021 | 0.001 | 0.978 |
| 0.120 | 0.764 | 0.116 | 0.029 | 0.001 | 0.970 |
| 0.150 | 0.726 | 0.125 | 0.038 | 0.001 | 0.961 |
| 0.180 | 0.686 | 0.134 | 0.048 | 0.001 | 0.951 |
| 0.210 | 0.645 | 0.145 | 0.060 | 0.001 | 0.939 |
| 0.240 | 0.603 | 0.157 | 0.072 | 0.001 | 0.926 |
| 0.270 | 0.560 | 0.170 | 0.086 | 0.002 | 0.912 |
| 0.300 | 0.515 | 0.185 | 0.103 | 0.002 | 0.895 |
| 0.367 | 0.404 | 0.229 | 0.150 | 0.003 | 0.847 |
| 0.414 | 0.309 | 0.276 | 0.200 | 0.005 | 0.795 |
| 0.444 | 0.229 | 0.327 | 0.250 | 0.009 | 0.741 |
| 0.456 | 0.159 | 0.385 | 0.300 | 0.014 | 0.686 |
| 0.446 | 0.099 | 0.456 | 0.350 | 0.024 | 0.626 |
| 0.412 | 0.053 | 0.536 | 0.400 | 0.045 | 0.555 |
| 0.406 | 0.049 | 0.545 | 0.406 | 0.049 | 0.545 |

Таблица 26. Составы сосуществующих фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 293.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.929 | 0.071 | 0.000 | 0.000 | 1,000 |
| 0.060 | 0.848 | 0.092 | 0.000 | 0.000 | 0.999 |
| 0.120 | 0.760 | 0.120 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.180 | 0.667 | 0.153 | 0.001 | 0.000 | 0.998 |
| 0.240 | 0.566 | 0.194 | 0.001 | 0.000 | 0.998 |
| 0.300 | 0.460 | 0.240 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.360 | 0.351 | 0.289 | 0.002 | 0.000 | 0.997 |
| 0.420 | 0.245 | 0.335 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.480 | 0.146 | 0.374 | 0.003 | 0.000 | 0.996 |
| 0.540 | 0.055 | 0.405 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.579 | 0.000 | 0.421 | 0.006 | 0.000 | 0.994 |

Таблица 27. Составы сосуществующих фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 303.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.924 | 0.076 | 0.000 | 0.000 | 1,000 |
| 0.060 | 0.842 | 0.098 | 0.000 | 0.000 | 0.999 |
| 0.120 | 0.755 | 0.125 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| 0.180 | 0.662 | 0.158 | 0.001 | 0.000 | 0.998 |
| 0.240 | 0.562 | 0.198 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.300 | 0.458 | 0.242 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.360 | 0.350 | 0.290 | 0.002 | 0.000 | 0.997 |
| 0.420 | 0.245 | 0.335 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.480 | 0.145 | 0.375 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.540 | 0.054 | 0.406 | 0.005 | 0.000 | 0.995 |
| 0.577 | 0.000 | 0.423 | 0.007 | 0.000 | 0.993 |

Таблица 28. Составы сосуществующих фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 313.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.918 | 0.082 | 0.000 | 0.001 | 0.999 |
| 0.060 | 0.836 | 0.104 | 0.000 | 0.001 | 0.999 |
| 0.120 | 0.749 | 0.131 | 0.001 | 0.001 | 0.999 |
| 0.180 | 0.657 | 0.163 | 0.001 | 0.001 | 0.998 |
| 0.240 | 0.559 | 0.201 | 0.002 | 0.000 | 0.998 |
| 0.300 | 0.455 | 0.245 | 0.002 | 0.000 | 0.997 |
| 0.360 | 0.349 | 0.291 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.420 | 0.244 | 0.336 | 0.003 | 0.000 | 0.996 |
| 0.480 | 0.145 | 0.375 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.540 | 0.053 | 0.407 | 0.005 | 0.000 | 0.995 |
| 0.576 | 0.000 | 0.424 | 0.007 | 0.000 | 0.993 |

Таблица 29. Составы сосуществующих фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 323.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.912 | 0.088 | 0.000 | 0.001 | 0.999 |
| 0.060 | 0.830 | 0.110 | 0.001 | 0.001 | 0.999 |
| 0.120 | 0.744 | 0.136 | 0.001 | 0.001 | 0.998 |
| 0.180 | 0.652 | 0.168 | 0.001 | 0.001 | 0.998 |
| 0.240 | 0.555 | 0.205 | 0.002 | 0.001 | 0.998 |
| 0.300 | 0.452 | 0.248 | 0.002 | 0.001 | 0.997 |
| 0.360 | 0.347 | 0.293 | 0.003 | 0.000 | 0.997 |
| 0.420 | 0.243 | 0.337 | 0.004 | 0.000 | 0.996 |
| 0.480 | 0.144 | 0.376 | 0.005 | 0.000 | 0.995 |
| 0.540 | 0.051 | 0.409 | 0.006 | 0.000 | 0.994 |
| 0.575 | 0.000 | 0.425 | 0.008 | 0.000 | 0.992 |

Таблица 30. Составы сосуществующих фаз в системе бутиловый спирт – бутилацетат – вода при 293.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.000 | 0.920 | 0.080 | 0.000 | 0.001 | 0.999 |
| 0.046 | 0.855 | 0.099 | 0.001 | 0.001 | 0.998 |
| 0.092 | 0.784 | 0.124 | 0.002 | 0.001 | 0.997 |
| 0.138 | 0.708 | 0.154 | 0.003 | 0.001 | 0.996 |
| 0.184 | 0.626 | 0.190 | 0.004 | 0.001 | 0.995 |
| 0.230 | 0.537 | 0.233 | 0.005 | 0.001 | 0.994 |
| 0.276 | 0.442 | 0.282 | 0.005 | 0.001 | 0.993 |
| 0.322 | 0.344 | 0.334 | 0.007 | 0.001 | 0.992 |
| 0.368 | 0.244 | 0.388 | 0.008 | 0.001 | 0.991 |
| 0.414 | 0.146 | 0.440 | 0.011 | 0.001 | 0.988 |
| 0.460 | 0.039 | 0.501 | 0.016 | 0.000 | 0.984 |
| 0.468 | 0.000 | 0.532 | 0.018 | 0.000 | 0.982 |

Таблица 31. Составы сосуществующих фаз в системе гексиловый спирт – гексилацетат – вода при 293.15 К, полученные по модели UNIFAC.

| Мольные доли | | | | | |
|-------------------|--------|--------|-------------|--------|--------|
| Органическая фаза | | | Водная фаза | | |
| Спирт | Эфир | Вода | Спирт | Эфир | Вода |
| 0.0000 | 0.9355 | 0.0645 | 0.0000 | 0.0001 | 0.9999 |
| 0.0640 | 0.8520 | 0.0840 | 0.0001 | 0.0001 | 0.9997 |
| 0.1280 | 0.7638 | 0.1082 | 0.0003 | 0.0001 | 0.9996 |
| 0.1920 | 0.6702 | 0.1378 | 0.0004 | 0.0001 | 0.9995 |
| 0.2560 | 0.5714 | 0.1726 | 0.0005 | 0.0001 | 0.9994 |
| 0.3200 | 0.4686 | 0.2114 | 0.0006 | 0.0001 | 0.9993 |
| 0.3840 | 0.3647 | 0.2513 | 0.0007 | 0.0001 | 0.9992 |
| 0.4480 | 0.2637 | 0.2883 | 0.0009 | 0.0001 | 0.9990 |
| 0.5120 | 0.1695 | 0.3185 | 0.0011 | 0.0001 | 0.9989 |
| 0.5760 | 0.0845 | 0.3395 | 0.0013 | 0.0000 | 0.9987 |
| 0.6400 | 0.0094 | 0.3506 | 0.0015 | 0.0000 | 0.9985 |
| 0.6486 | 0.0000 | 0.3514 | 0.0015 | 0.0000 | 0.9985 |

Раздел 3. Обсуждение результатов

3.1 О взаимной растворимости компонентов в тройных и четверной системах

Одним из наиболее удобных способов представления данных о равновесиях жидкость – жидкость в тройных системах является треугольник Гиббса-Розебома, равносторонний треугольник, вершины которого соответствуют чистым компонентам смеси. Такой способ представления фазовых диаграмм позволяет наглядно отобразить бинадальные кривые в двумерном пространстве. На основании экспериментальных данных титриметрического эксперимента были получены следующие диаграммы (Рис.44 – Рис. 55):

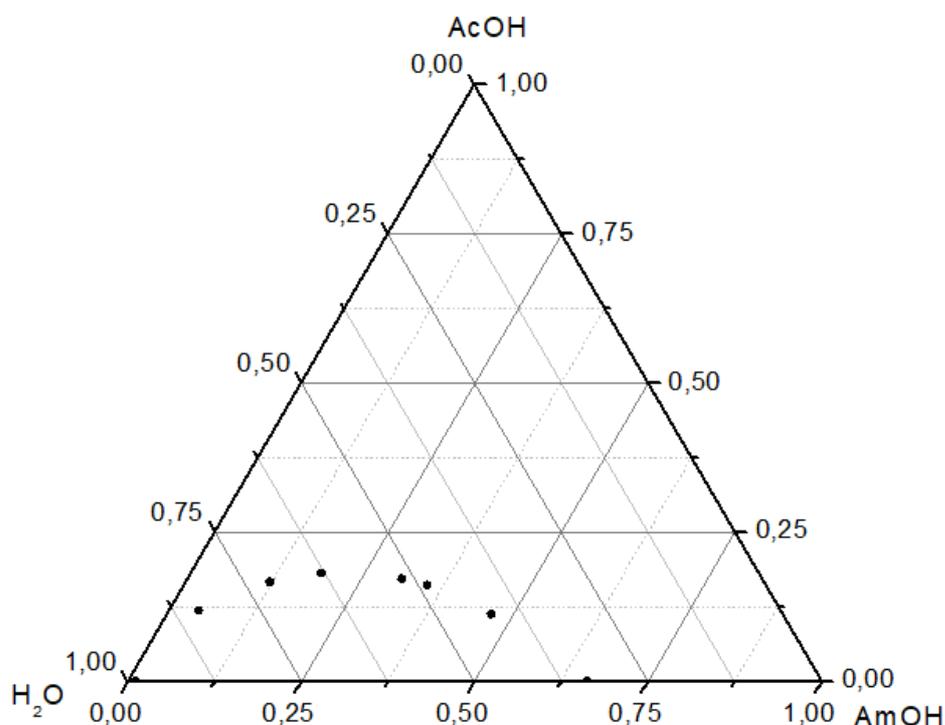


Рисунок 44. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 293.15 К

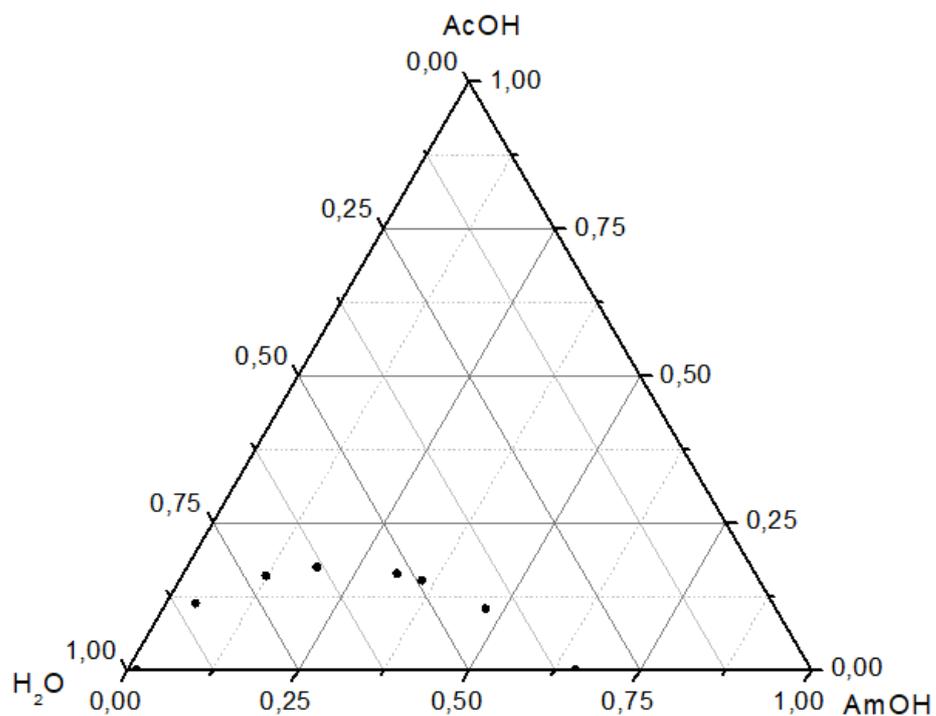


Рисунок 45. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 303.15 К

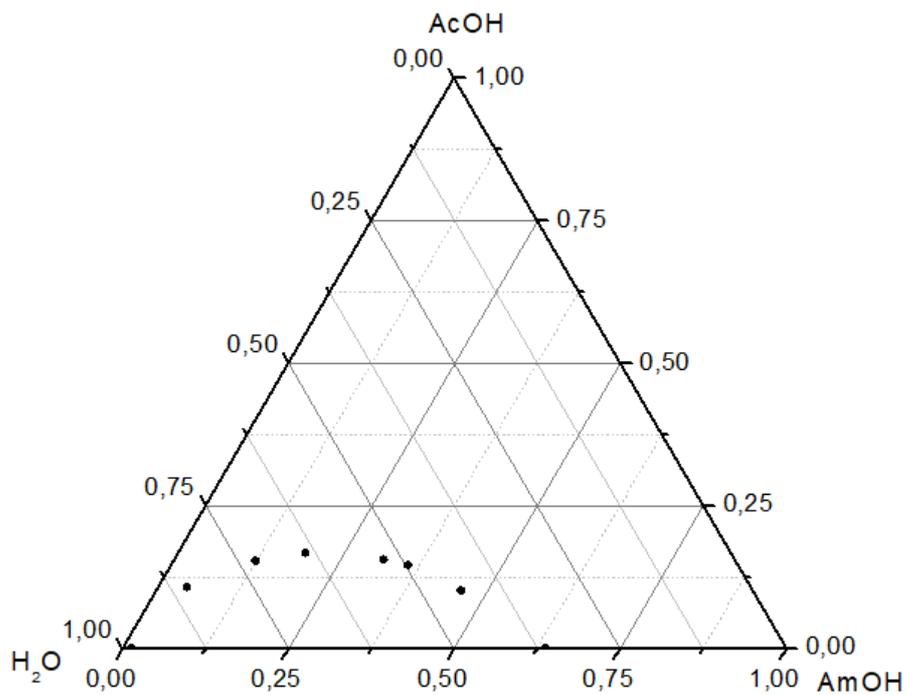


Рисунок 46. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 313.15 К

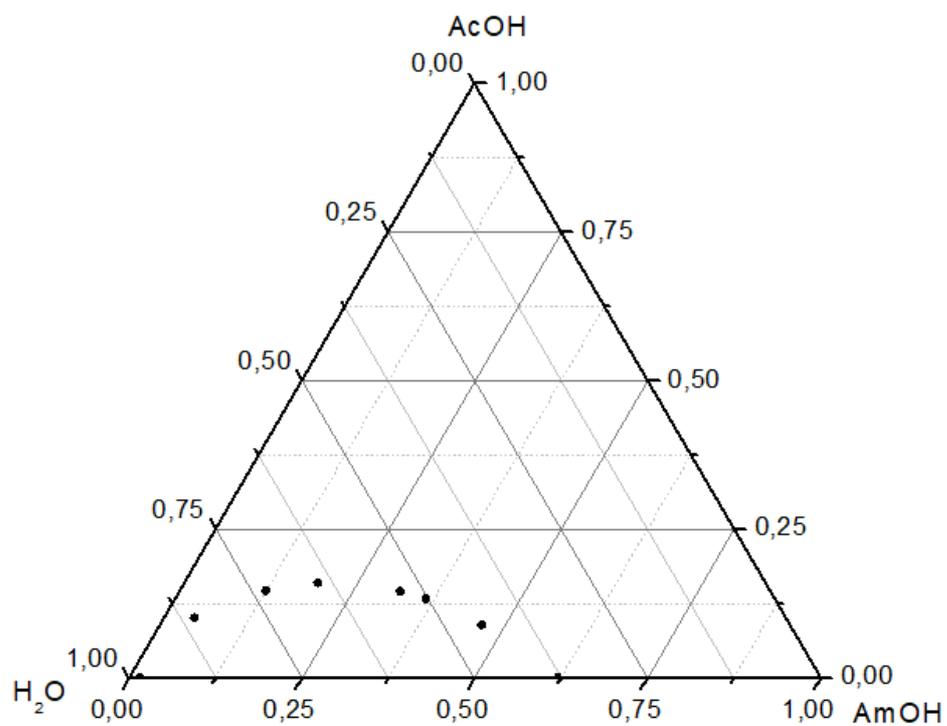


Рисунок 47. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 323.15 К

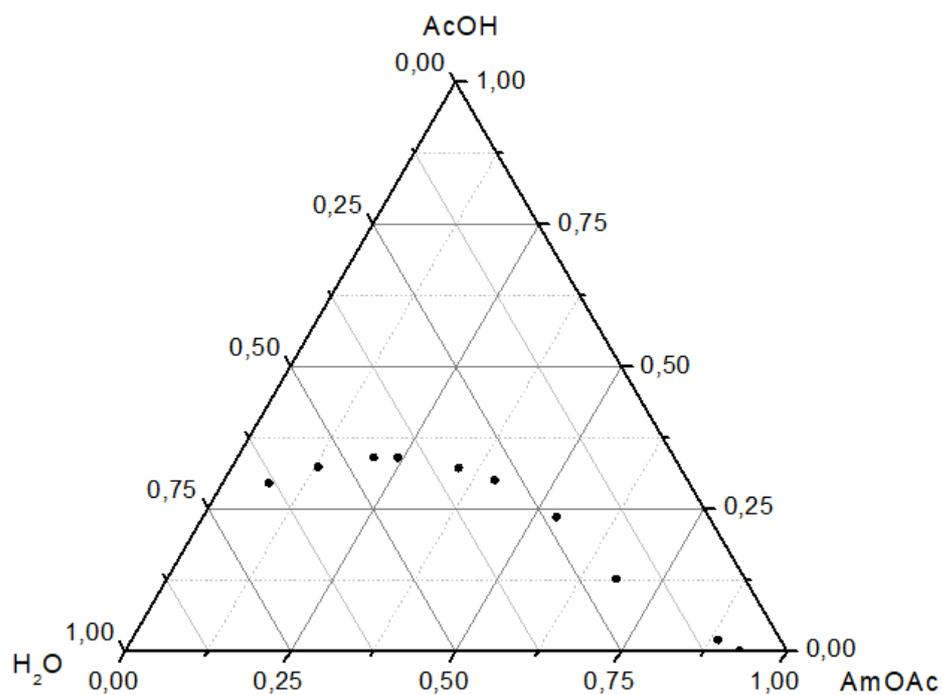


Рисунок 48. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амилацетат – вода при 293.15 К

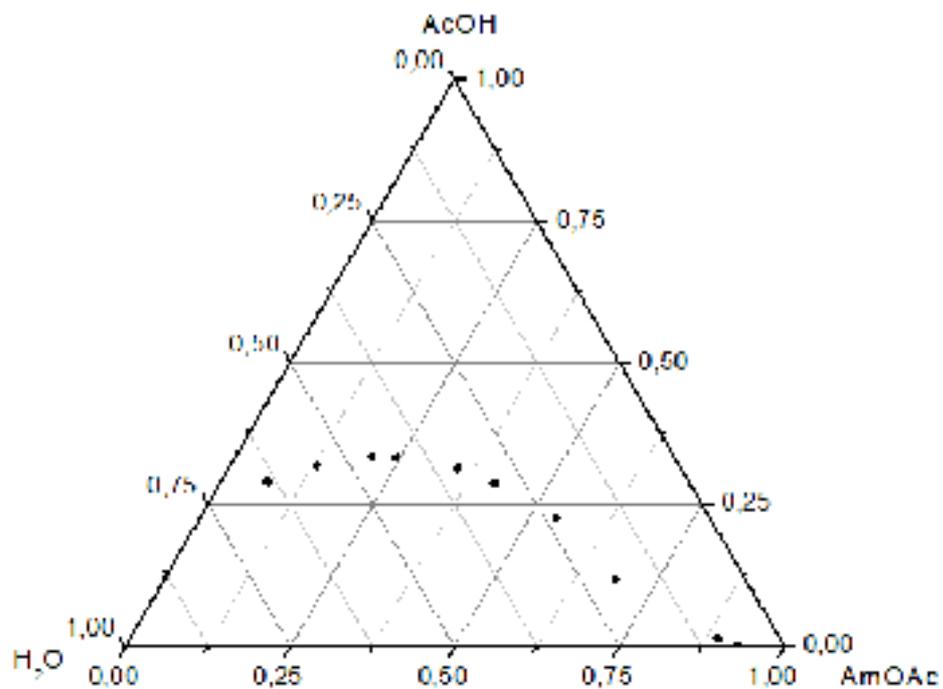


Рисунок 49. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амилацетат – вода при 303.15 К

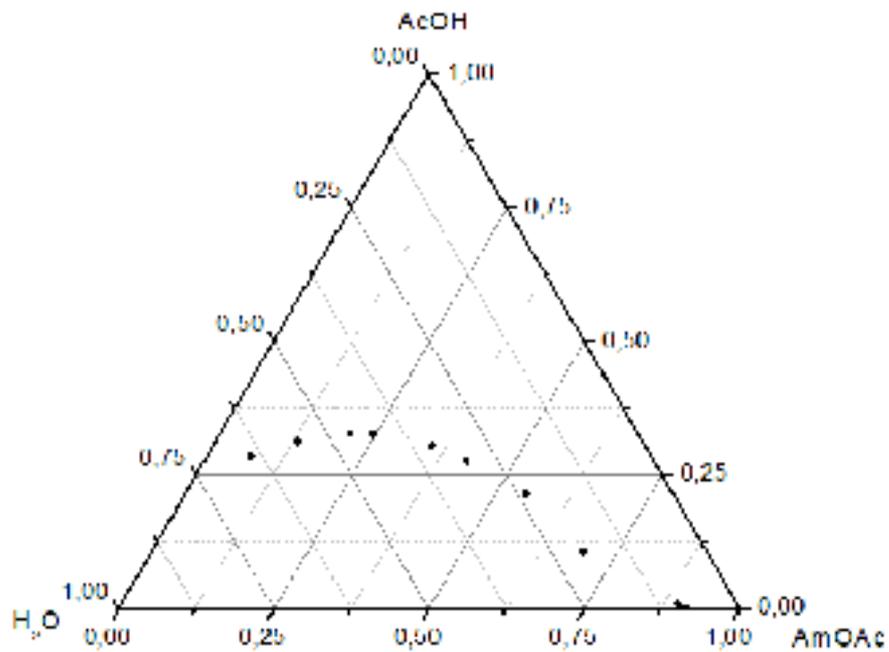


Рисунок 50. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амилацетат – вода при 313.15 К

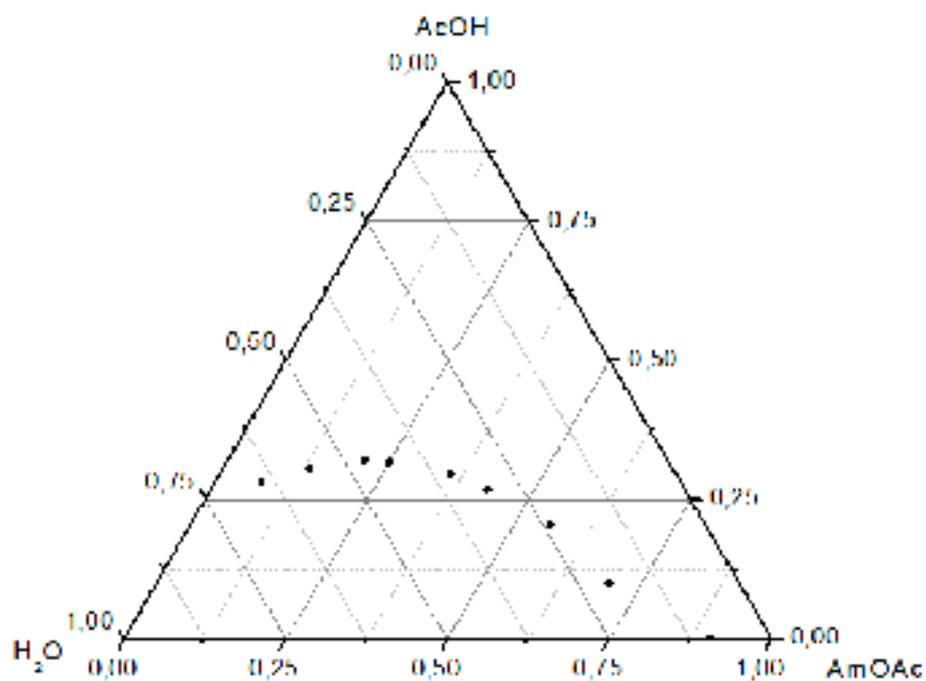


Рисунок 51. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амилацетат – вода при 323.15 К

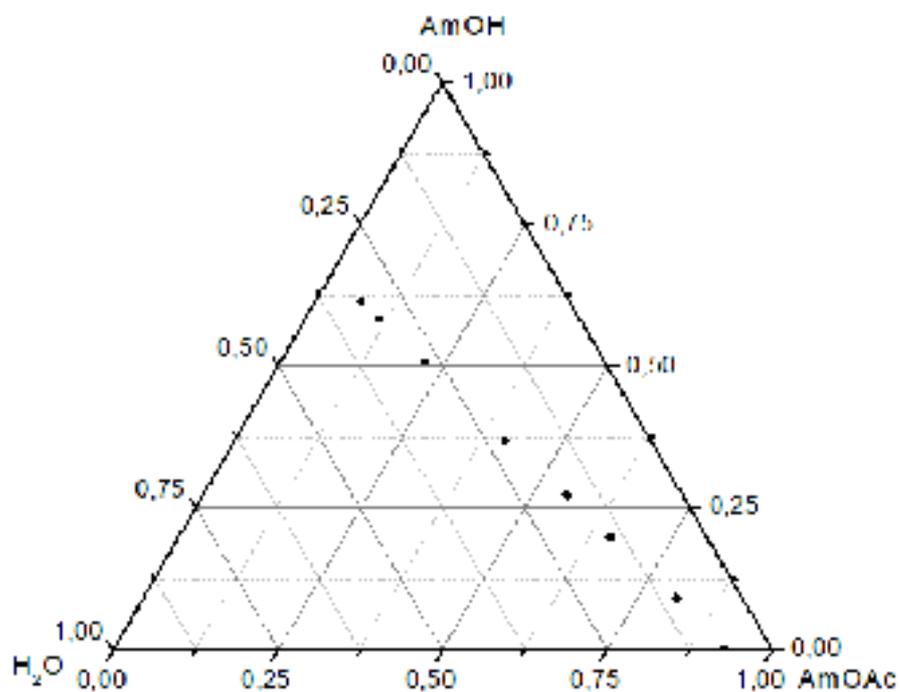


Рисунок 52. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 293.15 К

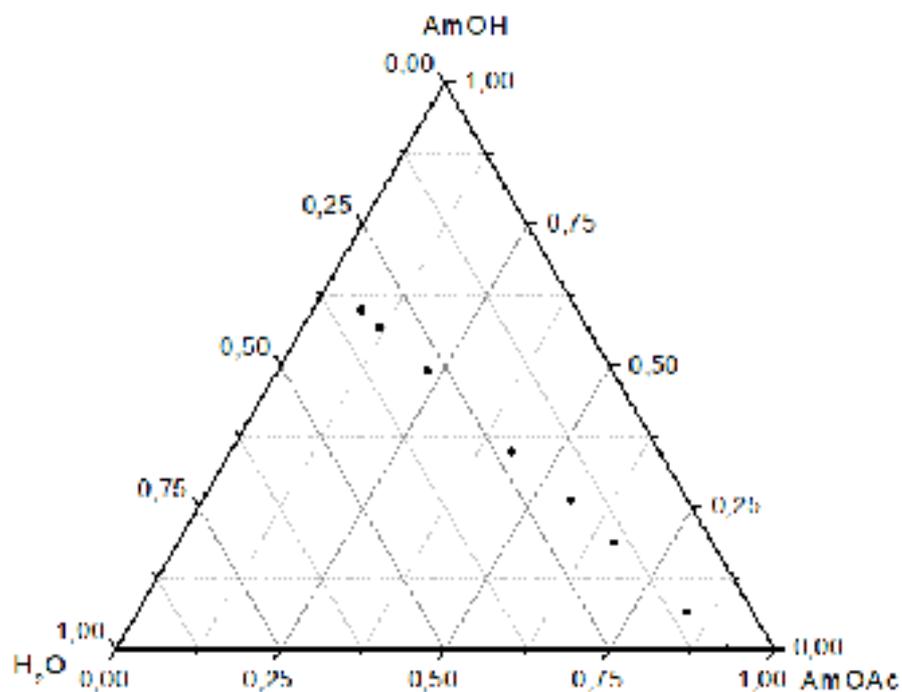


Рисунок 53. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 303.15 К

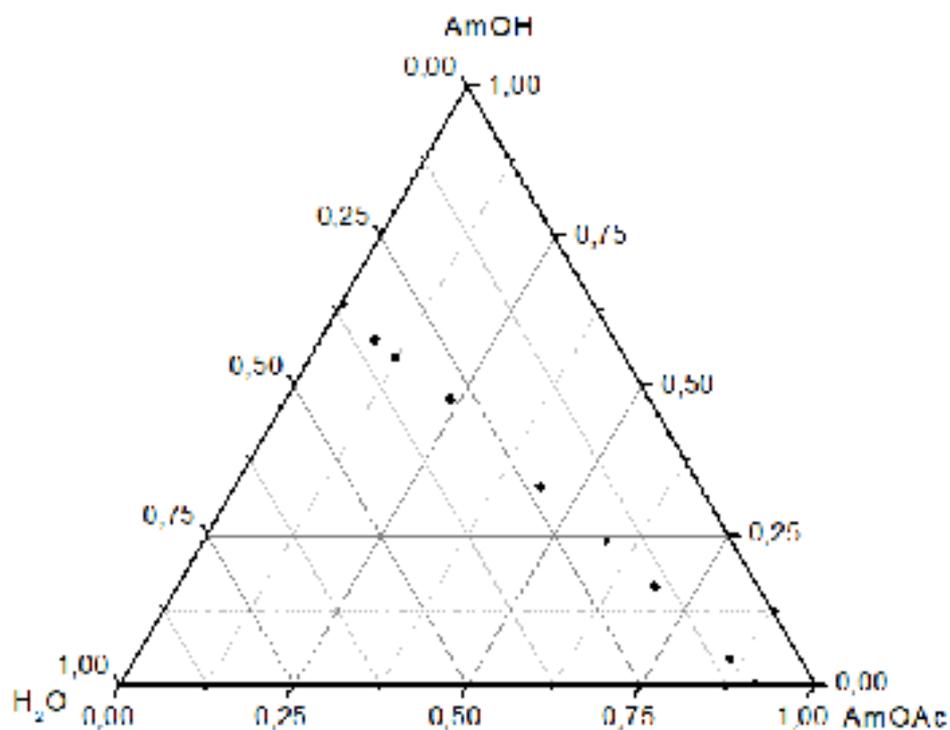


Рисунок 54. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 313.15 К

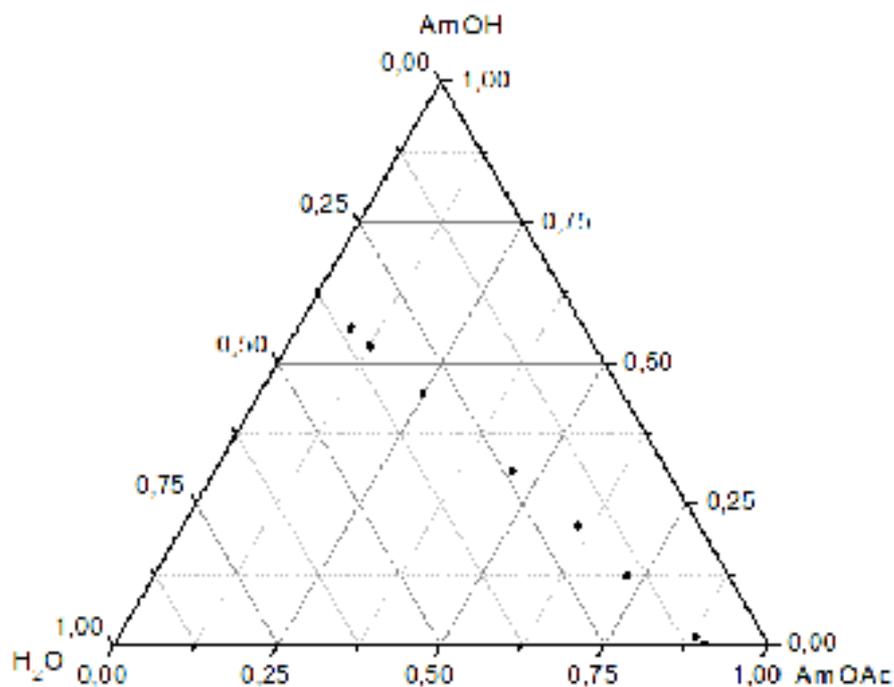


Рисунок 55. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 323.15 К

Треугольник Гиббса-Розебома также применим для описания фазовых диаграмм четырёхкомпонентных систем. При этом один из углов соответствует не чистому компоненту, а смеси двух компонентов с фиксированным их соотношением (одно сечение тетраэдра составов). Ниже приведены полученные диаграммы для системы уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода (Рис 56 – Рис. 59).

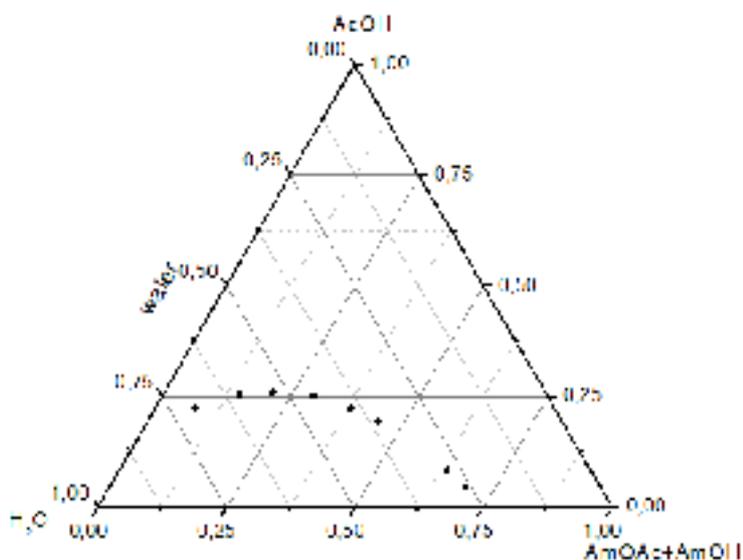


Рисунок 56. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода (соотношение эфир:спирт = 1:1) при 293.15 К

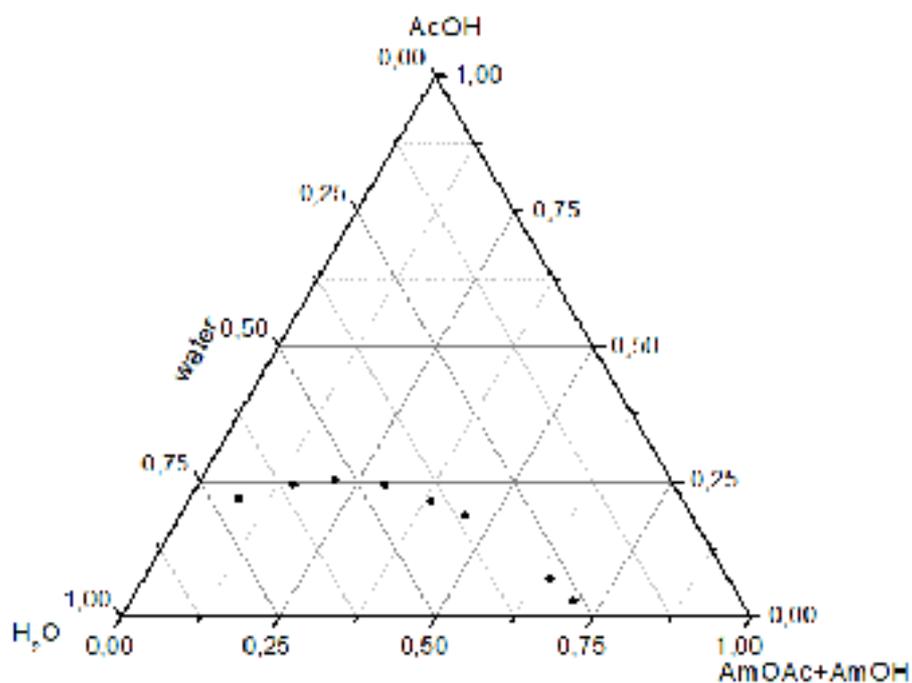


Рисунок 57. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода (соотношение эфир:спирт = 1:1) при 303.15 К

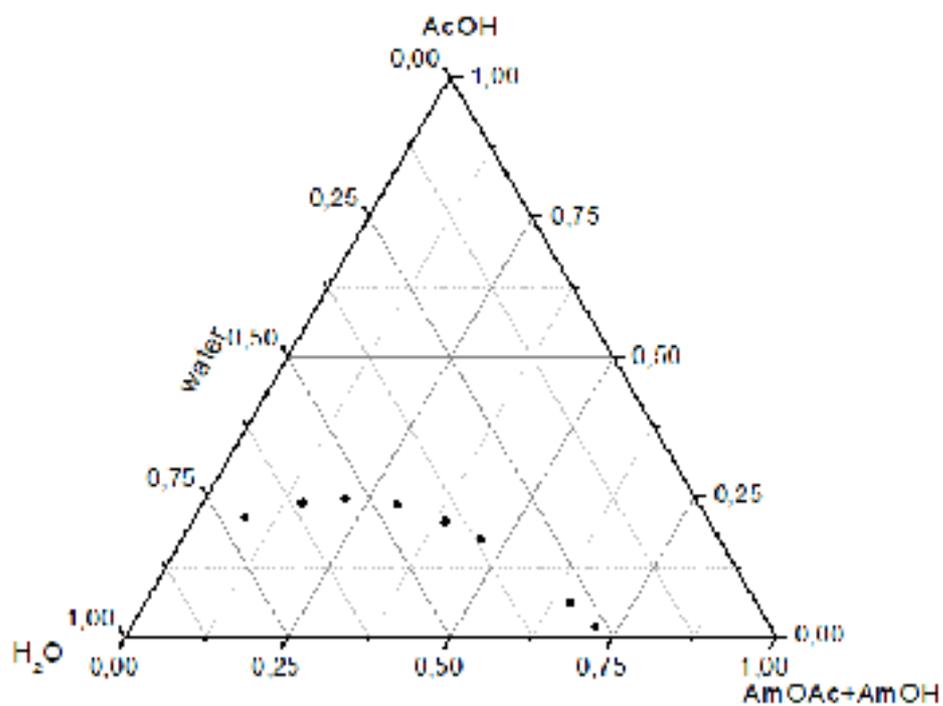


Рисунок 58. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода (соотношение эфир:спирт = 1:1) при 313.15 К

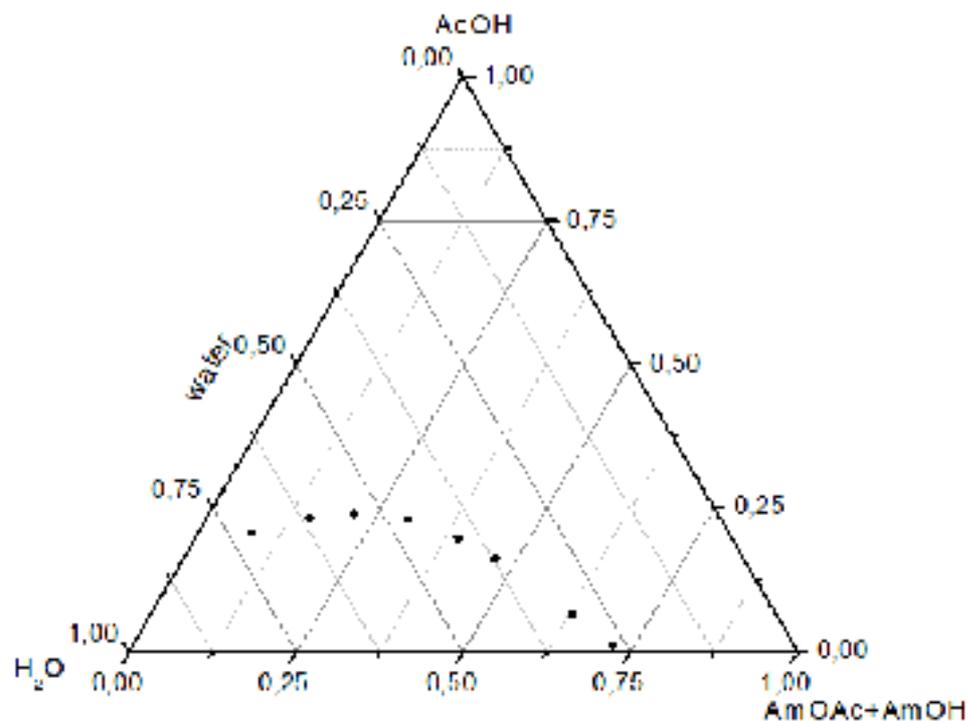


Рисунок 59. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода (соотношение эфир:спирт = 1:1) при 323.15 К

Наглядно видно, что можно выделить две качественно отличающиеся группы диаграмм:

1) В тройных системах уксусная кислота – амиловый спирт – вода, уксусная кислота – амилацетат – вода и четверной системе бинодаль имеет форму дуги, которая опирается на одно из оснований треугольника Гиббса-Розебома. При этом при приближении к углу уксусной кислоты область под кривой постепенно сужается и в конце концов переходит в гомогенную. Все эти особенности объясняются тем, что для этих систем характерно наличие одной расслаивающейся подсистемы (спирт – вода, эфир – вода, спирт – эфир – вода). При этом сами области расслоения относительно небольшие, так как уксусная кислота неограниченно смешивается с любым компонентом системы, соответственно увеличение её содержания способствует растворению. Также отметим, что область гетерогенности системы кислота – эфир – вода заметно больше, чем у соответствующей спиртсодержащей системы, по причине того что взаимная растворимость воды и амилацетата значительно ниже, чем амилового спирта и воды, что вполне согласуется с наличием гидроксильной группы в молекуле *n*-пентанола.

2) Система амиловый спирт – амилацетат – вода характеризуется прежде всего качественно другой формой бинодальной кривой, которая опирается на два основания треугольника составов, чем обусловлено наличием двух расслаивающихся бинарных подсистем – как спирт – вода, так и эфир – вода. Кроме того, отметим, что область гетерогенности в этой системе ограничена не одной, а двумя кривыми, но вторая из них находится очень близко к углу воды, поэтому титриметрически не определялась. Стоит однако сказать, что подобную форму бинодали в системах спирт – эфир – вода начинается принимать в ряду алкилацетатов только начиная с бутилацетата. В случае же пропилацетата и этилацетата форма бинодали аналогична описанному выше типу в силу неограниченной растворимости этанола и пропанола в воде. Также наглядно видно, что в этом случае гомогенные составы охватывают значительно меньшую часть всего концентрационного диапазона, в силу отсутствия компонента, который бы неограниченно смешивался с другими.

Некоторые из полученных диаграмм можно сравнить с имеющимися литературными данными [32, 34, 38]. (Рис. 60 – Рис. 63)

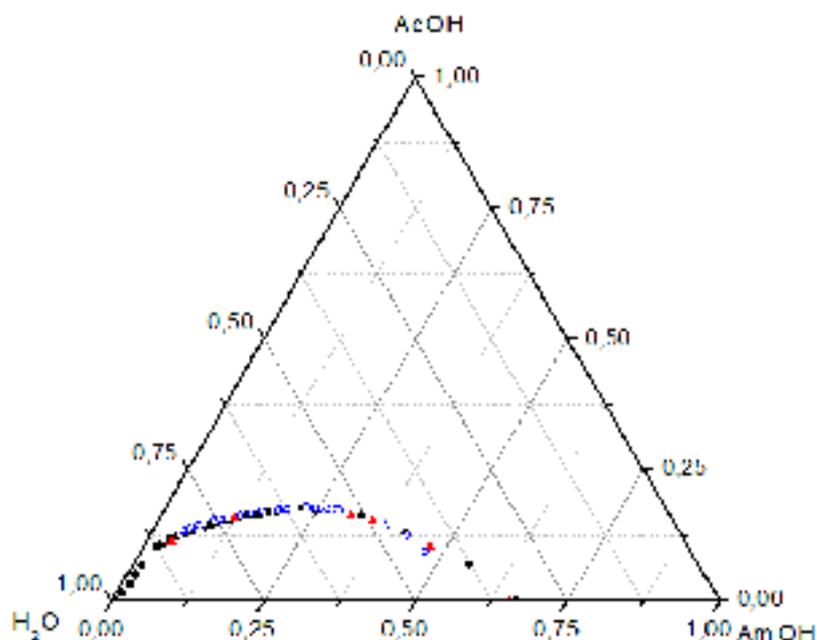


Рисунок 60. Взаимная растворимость компонентов в системе уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 303.15 К. ▲ - данная работа, ● – [32], ○ – [38].

Как видно, полученные экспериментальные данные довольно хорошо согласуются с имеющимися на данный момент в литературе.

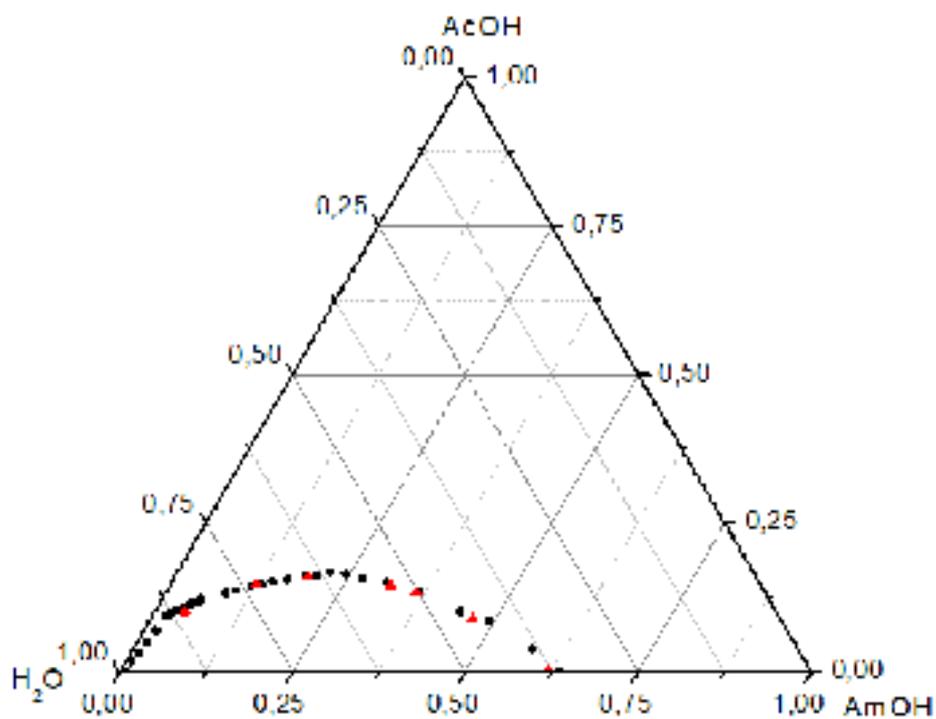


Рисунок 61. Взаимная растворимость компонентов в системе уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 323.15 К. ▲ - данная работа, ● – [32].

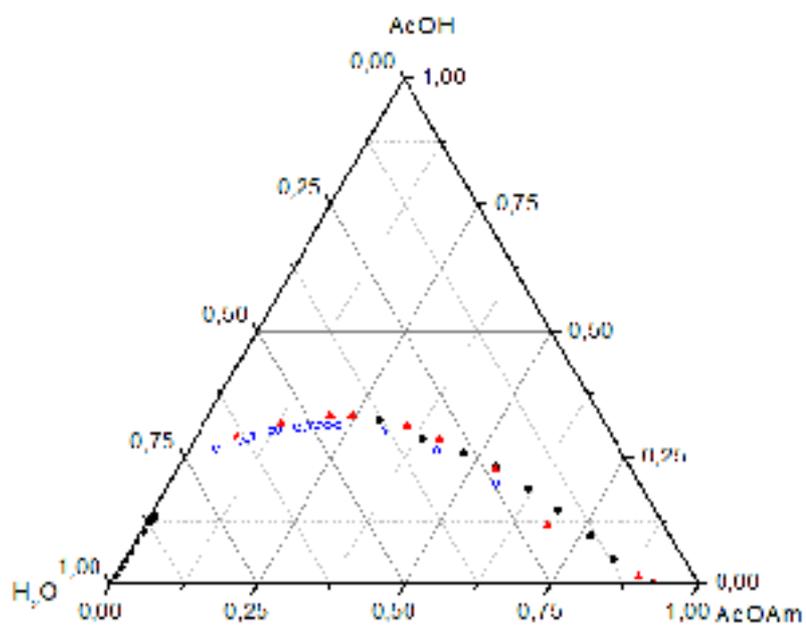


Рисунок 62. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амилацетат – вода, ▲ - при 303.15 К – данная работа, ● – при 304.15 К [34], ○ – при 303.15 К [38].

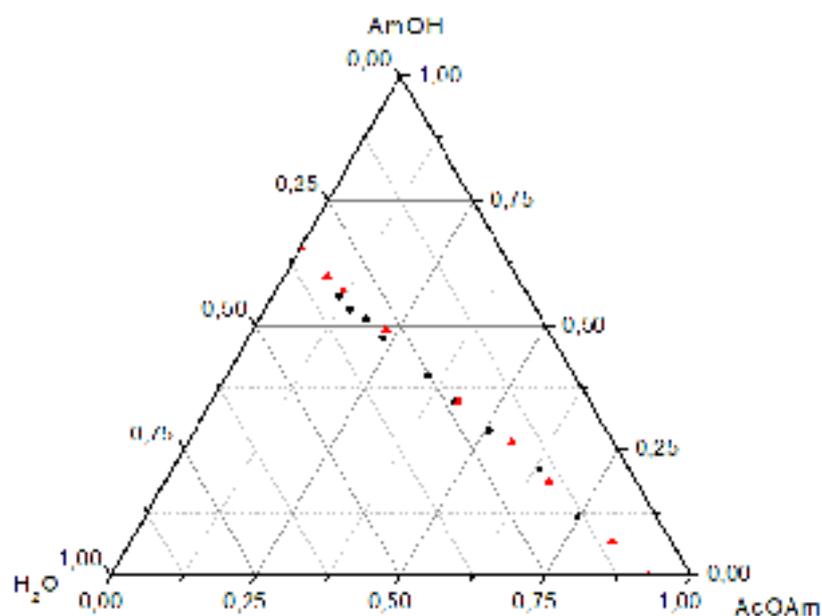


Рисунок 63. Взаимная растворимость компонентов в системе амиловый спирт – амилацетат – вода при 303.15 К, ▲ - данная работа, ● – [38].

Сравнительный анализ полученных фазовых диаграмм позволяет проследить общую закономерность изменения растворимости с температурой: во всех исследованных случаях область гетерогенности сужается с ростом температуры (Рис.64 - Рис. 67).

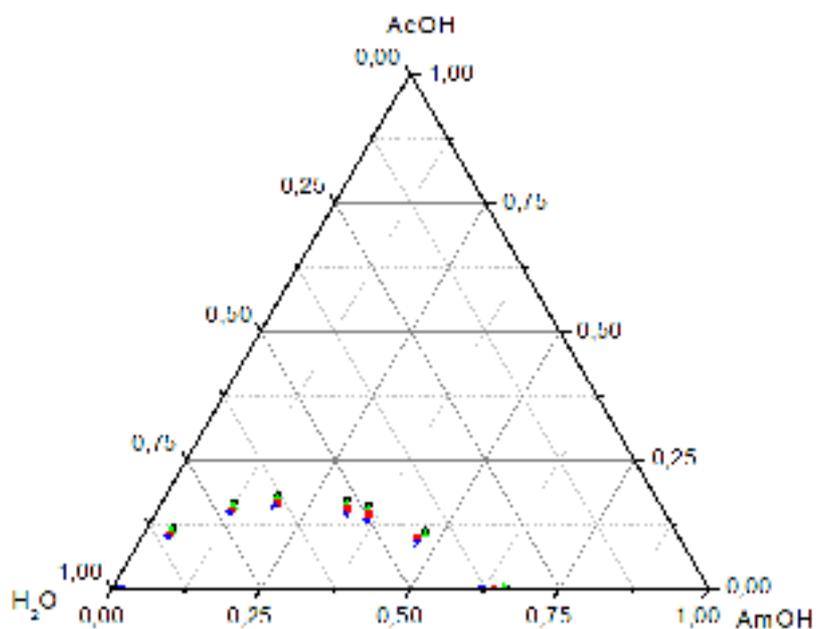


Рисунок 64. Политерма взаимной растворимости в системе уксусная кислота – амиловый спирт – вода: ● – 293.15 К, ▲ – 303.15 К, ■ – 313.15 К, ★ – 323.15 К

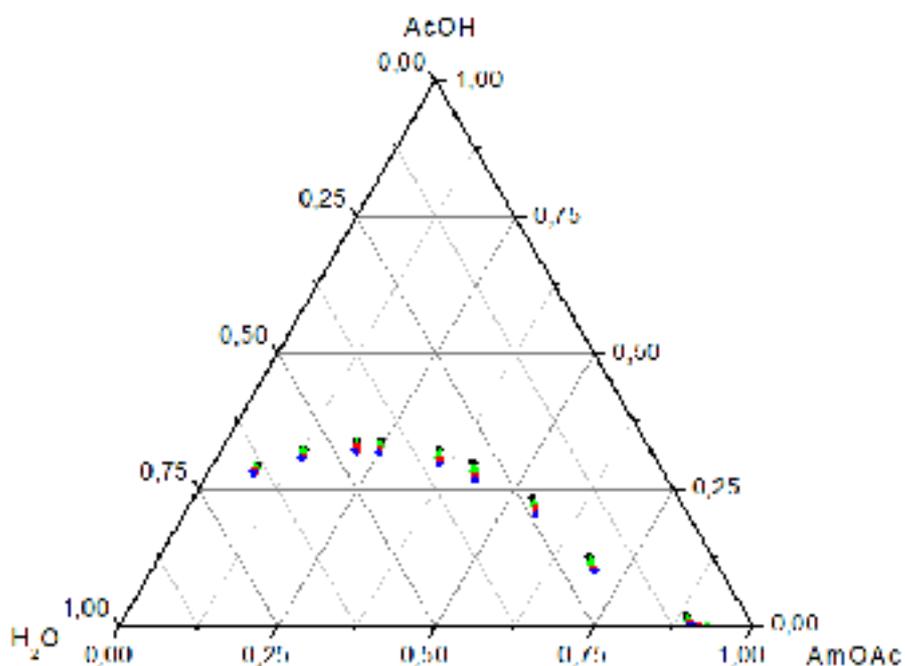


Рисунок 65. Политерма взаимной растворимости в системе уксусная кислота – амилацетат – вода: ● – 293.15 К, ▲ – 303.15 К, ■ – 313.15 К, ★ – 323.15 К

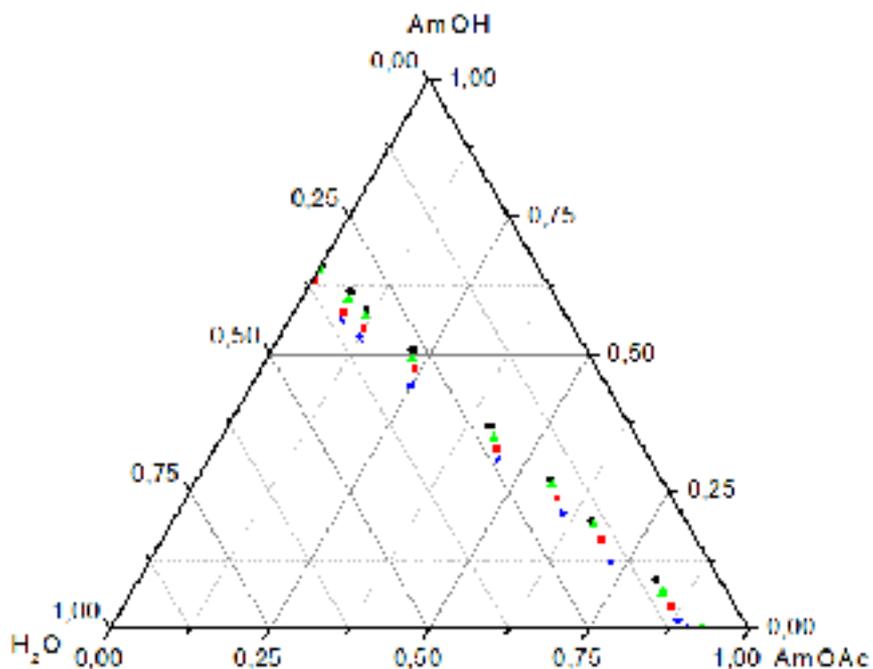


Рисунок 66. Политерма взаимной растворимости в системе амиловый спирт – амилацетат – вода: ● – 293.15 К, ▲ – 303.15 К, ■ – 313.15 К, ★ – 323.15 К

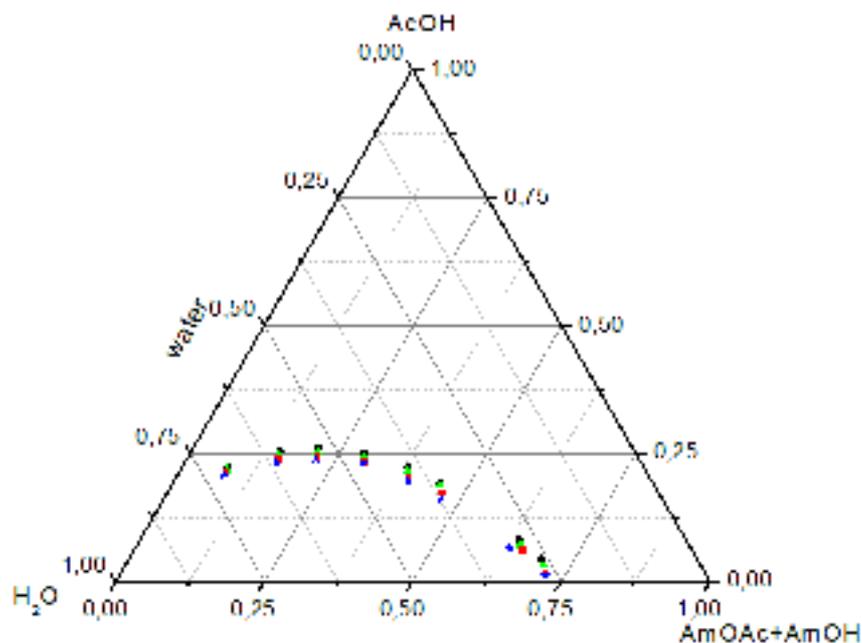


Рисунок 67. Политерма взаимной растворимости в системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода (соотношение эфир:спирт = 1:1): ● – 293.15 К, ▲ – 303.15 К, ■ – 313.15 К, ★ – 323.15 К

Заметим также, что температурная зависимость довольно слабая, в среднем порядка 0.5 мольных процента на 10 К. Все это также согласуется с информацией, которая представлена на данный момент в литературе для других систем такого же типа [32, 53, 54].

Довольно интересным представляется проследить изменение формы бинодали при изменении структуры молекулы, в нашем случае можно сравнить ряд систем от этилацетата до амилацетата. При этом заметна общая тенденция: чем длиннее углеводородный скелет органического соединения, тем шире область гетерогенности на фазовой диаграмме. Наиболее наглядно эта зависимость представлена в ряду систем уксусная кислота – алкилацетат – вода (Рис. 68).

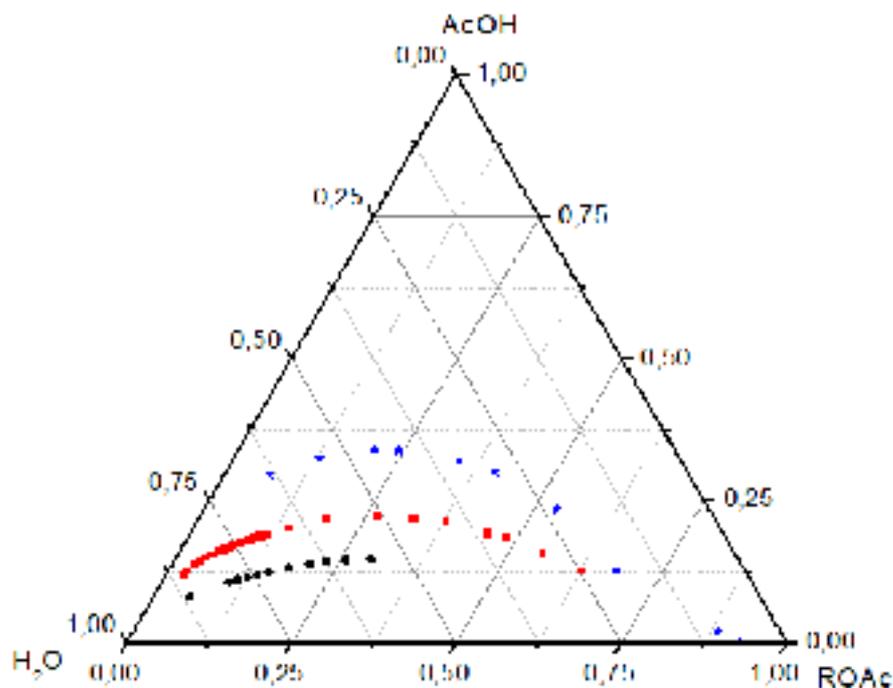


Рисунок 68. Взаимная растворимость в системах уксусная кислота – н-алкилацетат – вода при 293.15 К: ● – этилацетат, ■ – пропилацетат, ★ – амилацетат

3.2 О моделировании фазовых равновесий с помощью модели UNIFAC

Полученные экспериментальные данные сравнили с расчетными, полученными по модели UNIFAC. В качестве примера приведем сравнение диаграмм для одной температуры для каждой системы (Рис. 69 – Рис. 72).

Для остальных температур картина соответствует той, что представлена в примерах. Хорошо видно, что модель воспроизводит экспериментальные зависимости лишь качественно, в то время как количественная оценка составов бинальной кривой является неудовлетворительной. Подобные результаты наблюдались ранее и для других систем типа кислота – спирт – эфир – вода: на фоне качественно похожих зависимостей, количественные различия достаточно велики.

Однако для системы амиловый спирт – амилацетат – вода (Рис. 71) между зависимостями есть также и качественно различие: отчетливо видно, что расчетные составы пересекают линию, соединяющую бинарные составы (показана красным цветом), в то время как для экспериментальной кривой такая зависимость не обнаруживается.

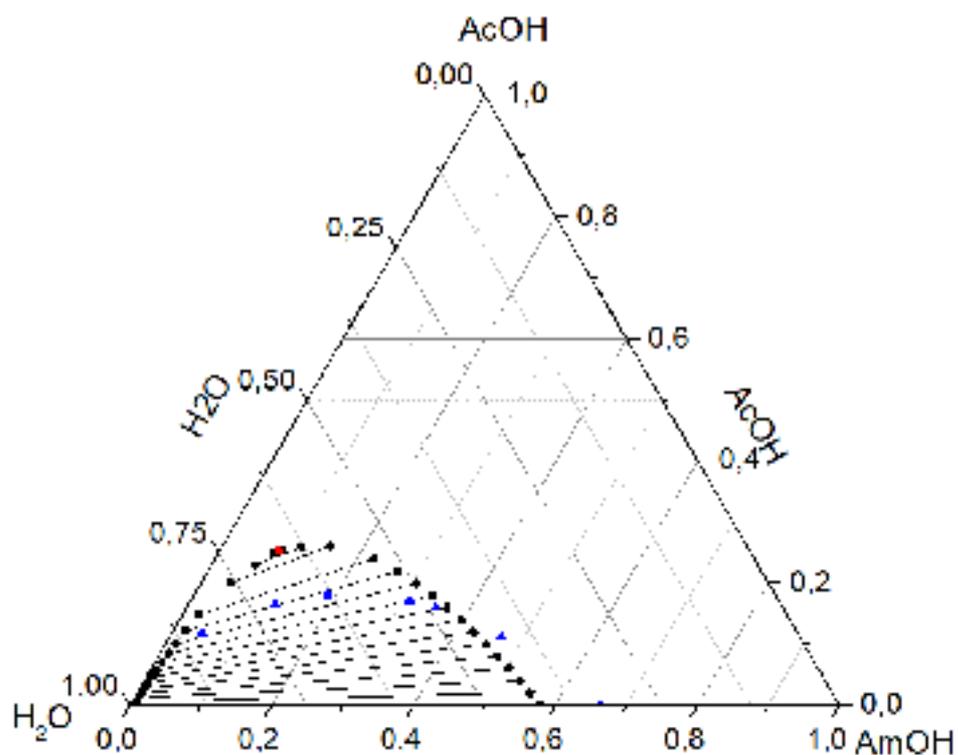


Рисунок 69. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – вода при 293.15 К: ● – UNIFAC, ● – критическая точка (UNIFAC), ▲ – эксперимент.

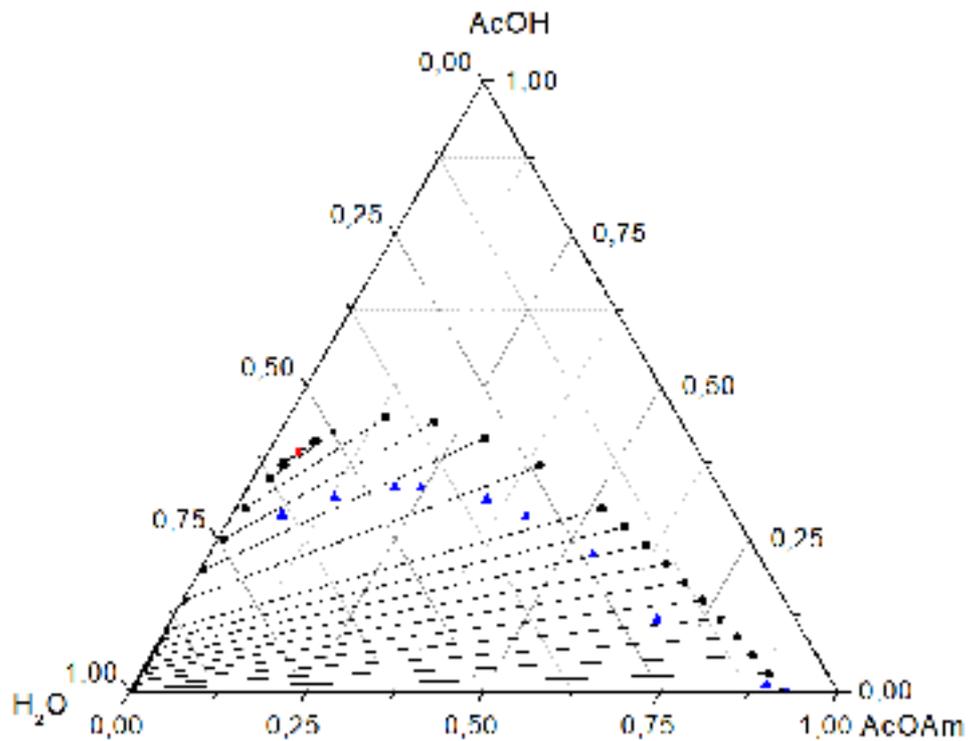


Рисунок 70. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амилацетат – вода при 303.15 К: ● – UNIFAC, ● – критическая точка (UNIFAC), ▲ – эксперимент.

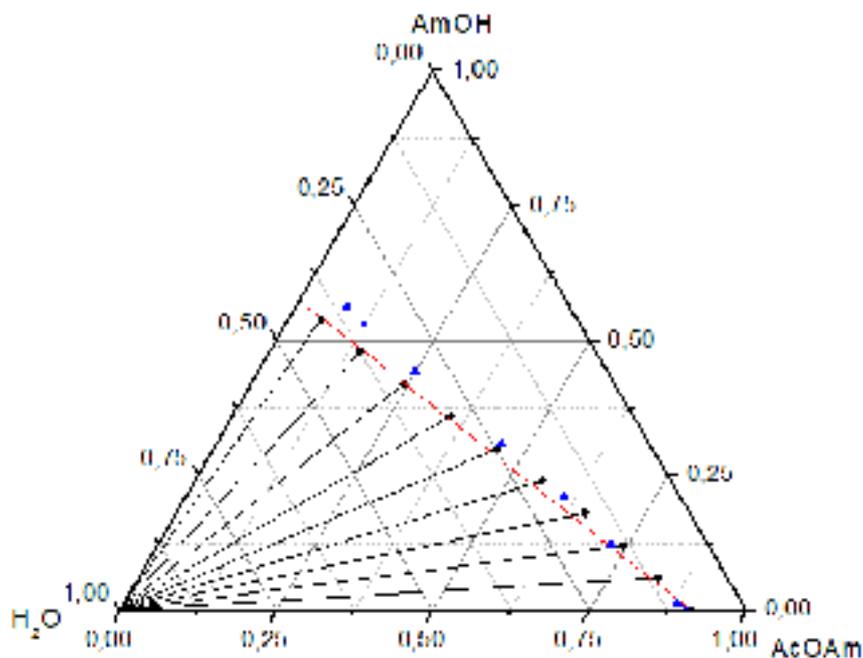


Рисунок 71. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 323.15 К: ● – UNIFAC, ▲ – эксперимент.

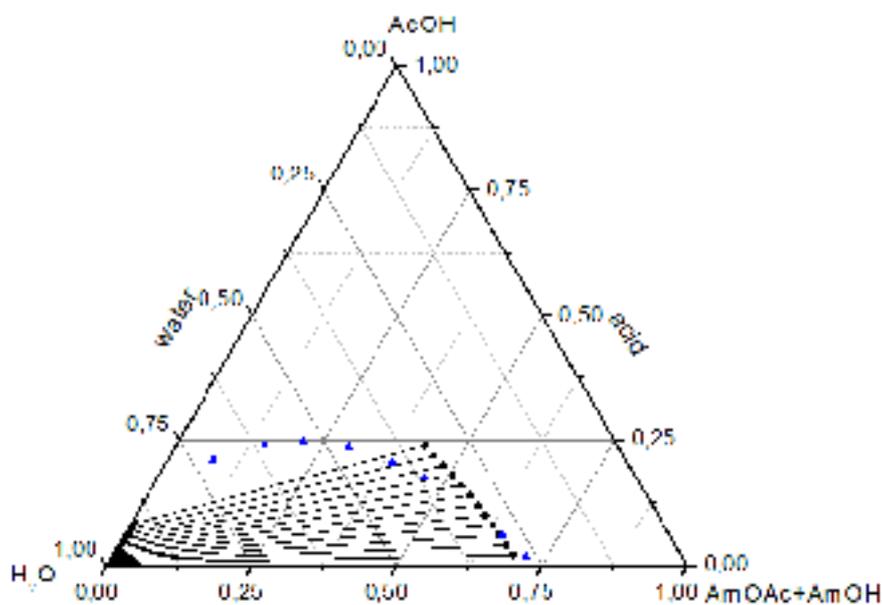


Рисунок 72. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода при 313.15 К: ● – UNIFAC, ▲ – эксперимент.

Как уже отмечалось, ранее было установлено, что обычно модель UNIFAC воспроизводит качественную топологию фазовых диаграмм подобных систем, таким образом качественное несоответствие может быть результатом того, что

титриметрический метод недостаточно чувствительный, чтобы обнаружить подобную зависимость, если она выражена слабо. Для проверки этой гипотезы было проведено также моделирование фазовых равновесий в системах, содержащих гомологи изучаемых соединений: бутанол – бутилацетат – вода и гексанол – гексилацетат – вода (Рис. 73, Рис. 74).

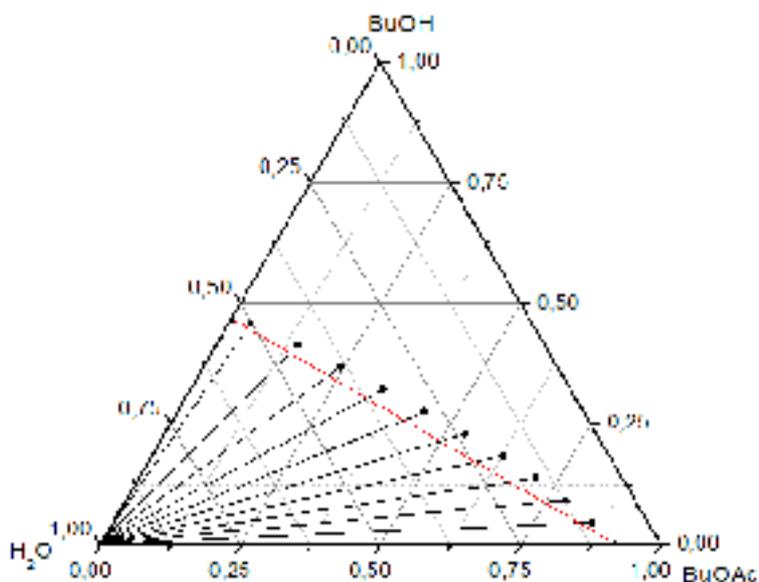


Рисунок 73. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – бутанол – бутилацетат – вода при 293.15 К, рассчитанная по модели UNIFAC

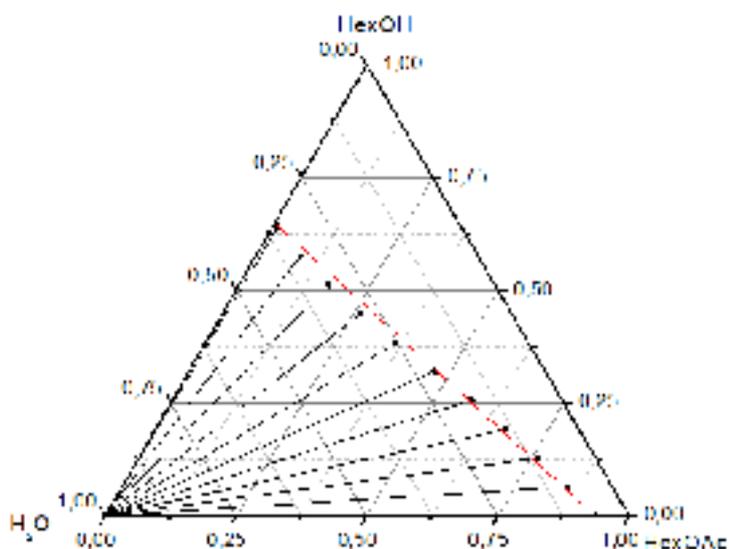


Рисунок 74. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – гексанол – гексилацетат – вода при 293.15 К, рассчитанная по модели UNIFAC

Наглядно видно, что в случае системы бутанол – бутилацетат – вода бинадаль не пересекает линию, соединяющую бинарные составы, а вот в системе гексанол – гекслиацетат – вода – пересекает, при этом перегиб в этой системе виден более чётко, чем в соответствующей смеси, содержащей амилацетат. Все это косвенно указывает на наличие перегиба в системе амилацетата, но для получения однозначного ответа было проведено исследование равновесий жидкость – жидкость в системе пентанол – пентилацетат – вода более точным методом газовой хроматографии.

3.3 О составах равновесных фаз в системе амиловый спирт – амилацетат – вода в политермических условиях.

Результаты хроматографического эксперимента были также представлены в виде фазовых диаграмм на треугольниках Гиббса-Розебома (Рис.75 – Рис.78).

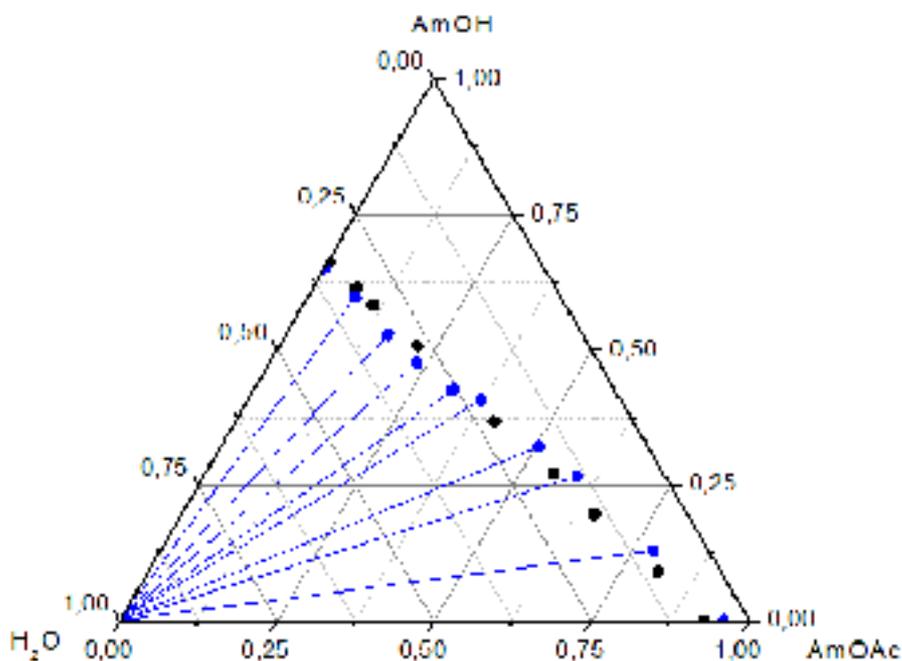


Рисунок 75. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 293.15 К: ● – составы равновесных фаз, ● – бинадаль, полученная титрованием.

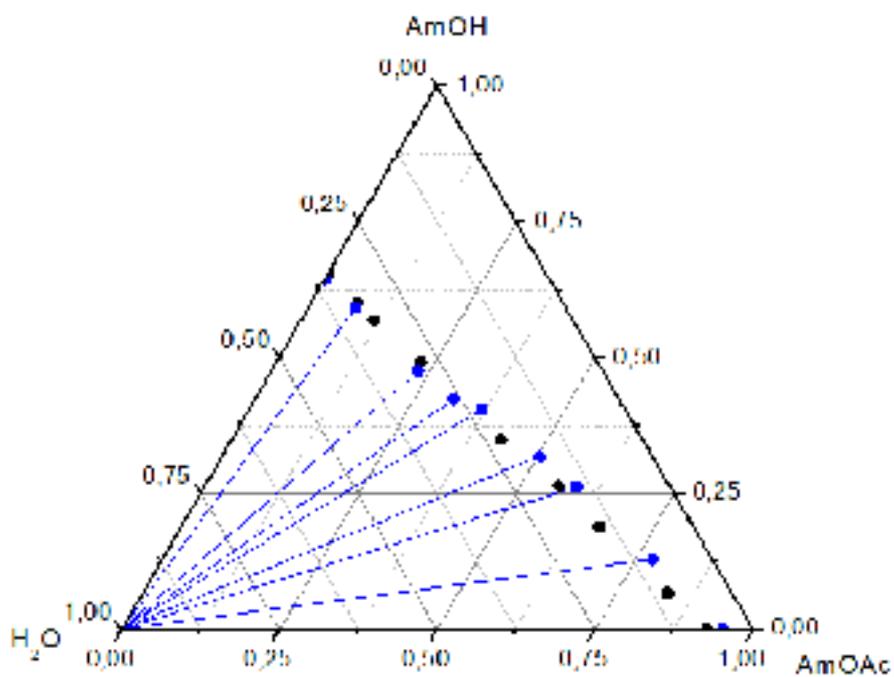


Рисунок 76. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 303.15 К: ● – составы равновесных фаз, ● – бинодаль, полученная титрованием.

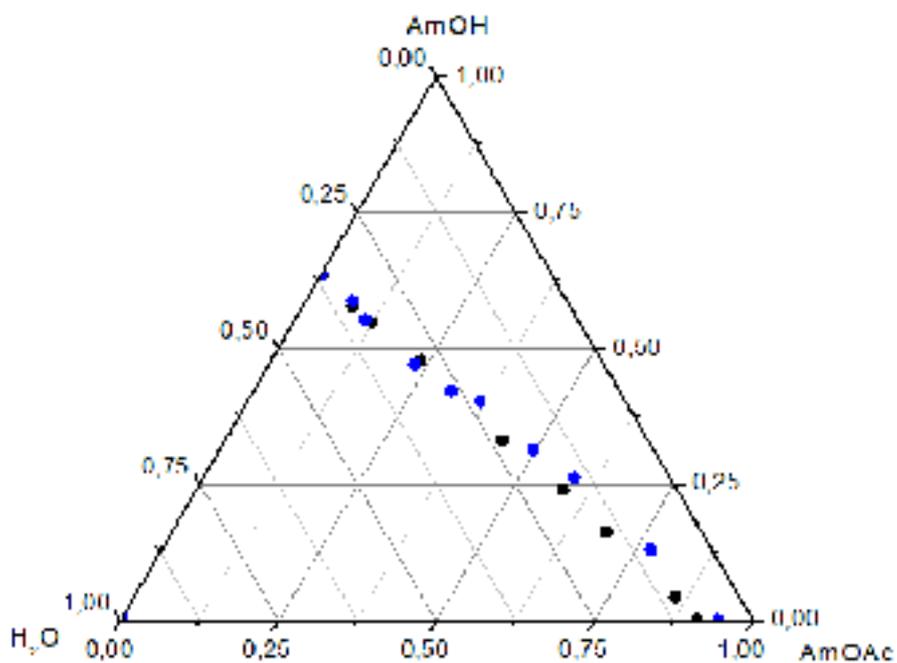


Рисунок 77. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 313.15 К: ● – составы равновесных фаз, ● – бинодаль, полученная титрованием..

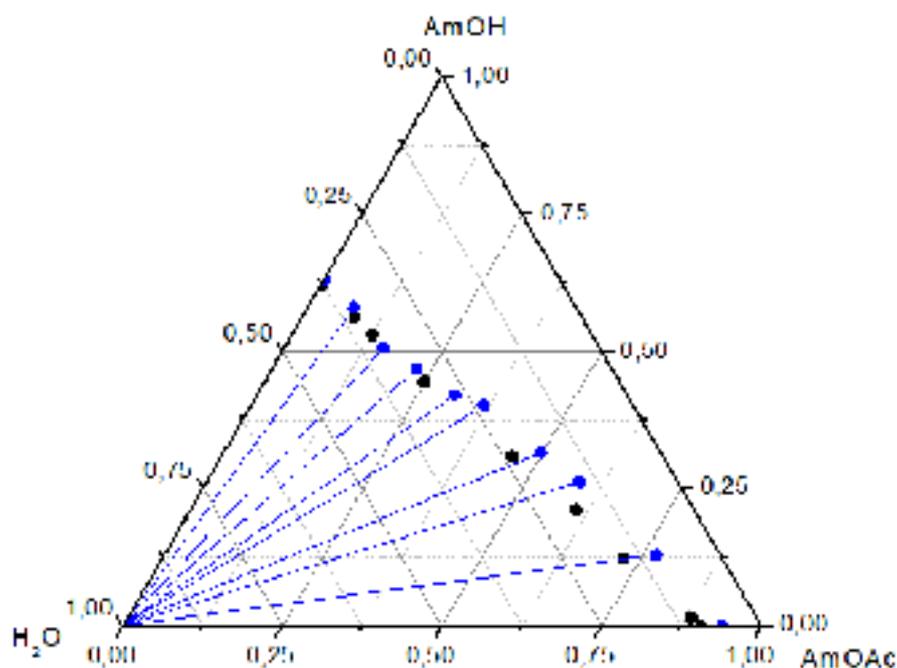


Рисунок 78. Фазовая диаграмма системы амиловый спирт – амилацетат – вода при 323.15 К: ● – составы равновесных фаз, ● – бинодаль, полученная титрованием..

Как видно из рисунков, при каждой из изученных температур наблюдается своеобразный изгиб на бинодальной кривой в системе амиловый спирт – амилацетат – уксусная кислота – вода. Также в отличие от титриметрического эксперимента, были установлены составы водной фазы, сосуществующей с органической, но, как уже отмечалось ранее, эта ветвь бинодали находится очень близко к углу чистой воды. Сравнение данных при разных температурах позволяет сделать вывод, что при увеличении температуры ноды сужаются.

3.4 О моделировании фазового равновесия в системе амиловый спирт – амилацетат – вода с помощью модели NRTL

На основании полученных методом газовой хроматографии информации был проведен расчет параметров взаимодействия и равновесных составов по модели NRTL. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными (среднеквадратичное отклонение составило 0.5% для 293.15 К, 0.9% для 303.15 К, 0.8% для 313.15 К, 0.7% для 323.15 К).

3.5 О критических состояниях

Был проведен расчет критических составов для систем уксусная кислота – амиловый спирт – вода, уксусная кислота – амилацетат – вода и уксусная кислота –

амиловый спирт – амилацетат – вода с помощью модели UNIFAC. Однако, как уже отмечалось, результаты подобного расчета могут быть использованы лишь для качественного предсказания (Рис. 69, Рис. 70).

На примере других систем ранее на кафедре химической термодинамики и кинетики было установлено, что при повышении температуры критическая точка системы смещается в сторону больших содержания воды. Таким образом, на основании данных, полученных ранее на кафедре химической термодинамики и кинетики, для этой системы при температуре 303.15 К и 318.15 К можно провести оценку положения критических составов при других температурах (Рис. 79). Однако точное определение критических составов является вопросом будущих экспериментальных исследований.

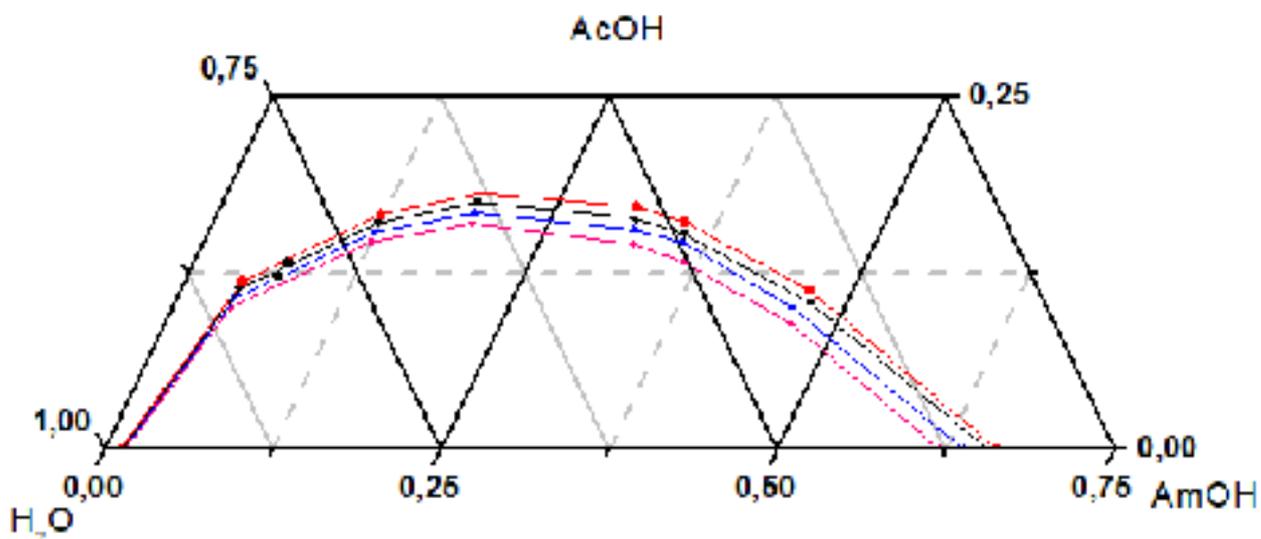


Рисунок 79. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амиловый спирт – вода: ● – 293.15 К, ▲ – 303.15 К, ▲ – 313.15 К, ● – 323. К, ● – критические точки для 303.15 К и 318.15 К.

Выводы

1. Бинодаль тройных систем с одной расслаивающейся подсистемой (уксусная кислота - амиловый спирт – вода, уксусная кислота – амилацетат – вода) имеет форму дуги, опирающейся на основание треугольника Гиббса-Розебома, соответствующее бинарной системе с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.
2. Гетерогенная область системы амиловый спирт – амилацетат – вода ограничена двумя кривыми, один конец каждой из которых принадлежит бинарной системе амиловый спирт – вода, а другой – системе амилацетат – вода.
3. Установлено, что область нерастворимости в четверной системе уксусная кислота - н-амиловый спирт - амилацетат - вода занимает значительную часть тетраэдра состава.
4. Сравнительный анализ показал, что существует много несоответствий между доступными литературными данными, особенно для бинарных подсистем. Однако существует общая тенденция для четверной системы в целом к уменьшению растворимости при понижении температуры. При этом наблюдается небольшой температурный сдвиг бинодальной поверхности (в среднем не более 5%) с повышением температуры от 293.15 К до 323.15 К.
4. Показано, что гетерогенная область растёт с увеличением количества атомов углерода в молекуле спирта и сложного эфира. При этом в случае тройных систем уксусная кислота - спирт – вода и уксусная кислота – эфир – вода эти изменения носят только количественный характер, а в случае системы спирт – эфир – вода происходит изменение топологии фазовой диаграммы на качественном уровне.
5. Модель UNIFAC позволяет моделировать фазовые равновесия при отсутствии экспериментальных данных, но расчётные составы могут лишь качественно предсказать форму поверхности растворимости. Для количественного описания системы необходимо использовать модель локальных составов NRTL.

Благодарности

Автор работы выражает благодарность научному руководителю – Тойкка Марии Александровне, кандидату химических наук, доценту кафедры химической термодинамики и кинетики, а также Самарову Артемию Андреевичу, кандидату химических наук, старшему преподавателю кафедры химической термодинамики и кинетики, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой Тойкка Александру Матвеевичу, 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.

Автор также благодарен Ресурсному образовательному центру СПбГУ за помощь в проведении эксперимента.

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

Список публикаций по результатам ВКР

- 1) Trofimova M., Misikov G., Samarov A., Prikhodko I., Toikka M. Solubility in the system acetic acid – n-amyl alcohol – n-amyl acetate – water at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K and atmospheric pressure. The Journal of Chemical Thermodynamics. 2021. DOI: 10.1016/j.jct.2021.106515.
- 2) Misikov Georgii, Maria Toikka. Thermodynamic aspects of chemical and technological processes in pulp industry on the example of a system containing amyl acetate // International Student Conference "Science and Progress-2018". Conference abstracts. Section A. Chemistry. St. Petersburg - Peterhof. 2018. November 12-14. P. 72.
- 3) Misikov G. H., Toikka M. A., Samarov A. A. Thermodynamic modeling of binodal curve in ternary mixtures // XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev-2019", Section 4: Computer modeling and cheminformatics, Book of abstracts, September 9-13, Saint Petersburg, Russia, 2019, P. 414
- 4) Мисиков Г.Х., Самаров А.А., Тойкка М.А. Исследование и моделирование равновесий жидкость - жидкость в двухфазных многокомпонентных системах с участием сложных эфиров // XXVII Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020», Секция «Химия», Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика, 13-17 апреля, Москва, 2020.
- 5) Мисиков Г.Х., Тойкка М.А., Самаров А.А. Растворимость и критические состояния в системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода при политермических условиях // IX Международная конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов». Сборник материалов. Тезисы докладов. Секция 4: Физико-химические аспекты развития зелёной энергетики. Санкт-Петербург. 18 ноября 2020. с. 259.
- 6) Мисиков Г.Х., Тойкка М.А., Самаров А.А. Моделирование фазовых равновесий жидкость-жидкость в многокомпонентных системах кислота-спирт-эфир-вода // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021».

Секция «Химия». Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика, 12-23 апреля, Москва, 2021.

Список цитированной литературы

1. И.Г. Зенкевич, Л.А. Карцова, Л.Н. Москвин, О.В. Родинков, Н.М. Якимова Аналитическая химия. В 3 т. Т.2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа: учеб. для студ. высш. учеб. заведений – М. : Издательский центр “Академия”, 2008. – 304 с.
2. Г. Кристиан Аналитическая химия: в 2 томах. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 504 с.
3. Gao X., Yan P., Ma X., Zhao Zh., Li H., Li X. Design of distillation reactor with novel catalysts distribution pattern for n-amyl acetate synthesis in industrial scale. *Fuel*. 2020. 280. 118604. DOI:10.1016/j.fuel.2020.118604
4. Stephenson R., Stuart J. Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters. *J. Chem. Eng. Data*. 1986, 31(1), 56–70. DOI:10.1021/je00043a019
5. Marongiu B., Ferino I., Monaci R., Solinas V., Torrazza, S. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures. Alkanols + water systems. *Journal of Molecular Liquids*. 1984, 28(4), 229–247. DOI:10.1016/0167-7322(84)80027-6
6. Lee M.-J., Tsai L.-H., Hong G.-B., Lin H.-M. Multiphase equilibria for binary and ternary mixtures containing propionic acid, n-butanol, butyl propionate, and water. *Fluid Phase Equilibria*. 2004, 216(2), 219–228. DOI:10.1016/j.fluid.2003.09.009
7. Iwakabe K., Kosuge H. Isobaric vapor–liquid–liquid equilibria with a newly developed still. *Fluid Phase Equilibria*. 2001, 192(1-2), 171–186. DOI:10.1016/s0378-3812(01)00631-8
8. Goral M., Wisniewska-Gocłowska B. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 82. Alcohols with Water—Revised and Updated: Part 1. C4 Alcohols with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2007, 36(1), 59–132. DOI:10.1063/1.2366707
9. Goral M., Wisniewska-Gocłowska B., Maczynski A. Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 4. 1-Alkanol–Water Systems. *J. of Phys. Chem. Ref. Data*. 2006, 35(3), 1391–1414. DOI:10.1063/1.2203354

10. Pai Y.-H., Chen L.-J. Liquid–liquid equilibria of two binary systems: water+1-pentanol and water+2-methyl-2-butanol and two ternary systems: water+1-pentanol+2-butyloxyethanol and water+2-methyl-2-butanol+2-butyloxyethanol. *Fluid Phase Equilibria*. 1999, 155(1), 95–105. DOI:10.1016/s0378-3812(98)00456-7
11. Goral M., Wisniewska-Gocłowska B. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 82: Alcohols with Water—Revised and Updated: Part 2. C5 Alcohols with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2007, 36(1), 133–190. DOI:10.1063/1.2366719
12. Goral M., Wisniewska-Gocłowska B. (2007). IUPAC-NIST Solubility Data Series. 82. Alcohols with Water—Revised and Updated: Part 3. C6 Alcohols with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2007, 36(2), 399–443. DOI:10.1063/1.2383067
13. Goral M., Wisniewska-Gocłowska B. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 82. Alcohols with Water—Revised and Updated: Part 4. C7 Alcohols with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2007, 36(2), 445–484. DOI:10.1063/1.2389037
14. Goral M., Wisniewska-Gocłowska B. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 82. Alcohols with Water—Revised and Updated: Part 5. C8–C17 Alcohols with Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2007, 36(3), 685–731. DOI:10.1063/1.2391321
15. Shchelokova E. A., Kopkova E. K., Gromov P. B., Korotkova, G. V. Solubility of monohydric aliphatic alcohols in water and aqueous HCl solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012, 85(3), 465–469. DOI:10.1134/s1070427212030251
16. Ginnings P. M. Baum Rh. Aqueous Solubilities of the Isomeric Pentanols. *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59(6), 1111–1113. DOI:10.1021/ja01285a043
17. Richon D., Viallard A. Water/ester systems. II. Solubility studies. *Fluid Phase Equilibria*. 1985, 21(3), 279–293. DOI:10.1016/0378-3812(85)87006-0
18. Maczynski A., Wisniewska-Gocłowska B., Jezierski A. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 88. Esters with Water—Revised and Updated. Part 1. C2 to C4 Esters. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2009, 38(4), 1093–1127. DOI:10.1063/1.3243853

19. Maczynski A., Oracz P., Wisniewska-Gocłowska B., Owczarek I., Blazej K. (2010). IUPAC-NIST Solubility Data Series. 88. Esters with Water—Revised and Updated. Part 2. C5 and C6 Esters. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2010. 39(1). DOI:10.1063/1.3243973
20. Maczynski, A., Wisniewska-Gocłowska B. (2010). IUPAC-NIST Solubility Data Series. 88. Esters with Water—Revised and Updated. Part 3. C7 to C9 Esters. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2010. 39(2). DOI:10.1063/1.3339774
21. Maczynski A., Wisniewska-Gocłowska B. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 88. Esters with Water-Revised and Updated. Part 4. C10 to C32 Esters. *J. Phys. and Chem. Ref. Data*. 2010. 39(3). DOI:10.1063/1.3457361
22. Venkataratnam A., Jagannadha Rao R., Venkata Rao C. Ternary liquid equilibria. *Chemical Engineering Science*. 1957, 7(1-2), 102–110. DOI:10.1016/0009-2509(57)80025-6
23. Othmer D. F., White R. E., Trueger, E. (1941). Liquid-Liquid Extraction Data. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1941, 33(10), 1240–1248. DOI:10.1021/ie50382a007
24. Özmen D., Cehreli S. (2007). Phase equilibria of water+1-propanol+solvent (n-amyl acetate, cyclohexanol, and cyclohexyl acetate) at T=298.2K. *Fluid Phase Equilibria*. 2007, 253(1), 61–66. DOI:10.1016/j.fluid.2007.01.021
25. Othmer D., Tobias P. Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1942, 34(6), 693–696. DOI:10.1021/ie50390a600
26. Resa J. M., Goenaga J. M., Iglesias M., Gonzalez-Olmos R., Pozuelo D. Liquid-Liquid Equilibrium Diagrams of Ethanol + Water + (Ethyl Acetate or 1-Pentanol) at Several Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*. 2006, 51, 1300-1305. DOI:10.1021/je060054
27. Duarte M. M. L., Lozar J., Malmay G., Molinier J. (1989). Equilibrium diagrams at 19 °C of water – malic acid – 2-methyl-1-propanol, water – malic acid – 1-pentanol, and water – malic acid – 3-methyl-1-butanol ternary systems. *J. Chem. Eng. Data*. 1989, 34(1), 43–45. DOI:10.1021/je00055a014
28. Faizal M., Smaghe F. J., Malmay G. H., Lozar J., Molinier J. R. J. Equilibrium diagrams at 25 °C of water – oxalic acid – 2-methyl-1-propanol, water – oxalic acid – 1-

- pentanol, and water – oxalic acid – 3-methyl-1-butanol ternary systems. *Chem. Eng. Data.* 1990. 35(3), 352–354. DOI:10.1021/je00061a036
29. Sayar A. A. Liquid-Liquid Equilibria of Some Water + 2-Propanol + Solvent Ternaries. *J. Chem. Eng. Data.* 1991, 36 (1), 61-65. DOI:10.1021/je00001a018
30. Barnes N., Gramajo de Doz M., Solimo H. N. Aqueous phase diagrams containing oxalic acid at 303.15 K *Fluid Phase Equilibria.* 1997, 134 (1-2), 201-21. DOI:10.1016/S0378-3812(97)00035-6
31. Barnes N., Gramajo de Doz M., Solimo H. N. Aqueous phase diagrams containing t-aconitic acid+(1-pentanol or + isobutyl acetate or + methyl isobutyl ketone) at 303.15 K, *Fluid Phase Equilibria.* 2000. 168(2), 217-227. DOI:10.1016/S0378-3812(99)00334-9
32. Esquivel M. M., Bernardo-Gil M. G., Liquid-liquid equilibria for the systems: water/1-pentanol/acetic acid and water/1-hexanol/acetic acid, *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 62(1-2), 97-107. DOI:10.1016/0378-3812(91)87008-W
33. Fahim M. A., Al-Muhtaseb S. A., Al-Nashef I. M. Phase Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1-Pentanol. *J. Chem. Eng. Data.* 1996, 41(3), 562-565. DOI:10.1021/je9502814
34. Wang L., Cheng Y., Li X. Liquid-Liquid Equilibria for the Acetic Acid + Water + Amyl Acetate and Acetic Acid + Water + 2-Methyl Ethyl Acetate Ternary Systems. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52(6), 2171-2173. DOI:10.1021/je700181d
35. Trofimova M, Toikka M., Toikka A.. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water at 293.15 K. *Fluid Phase Equilibria.* 2012, 313, 46-51. DOI:10.1016/j.fluid.2011.09.035
36. Toikka M., Samarov A., Toikka A. 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.* 2014, 375, 66-72. DOI:10.1016/j.fluid.2014.04.034
37. Samarov A., Toikka M., Toikka A. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid – n-butanol – n-butyl acetate – water at 308.15 K. *Fluid Phase Equilibria.* 2015, 385, 129-133. DOI:10.1016/j.fluid.2014.11.004

38. Toikka M., Vernadskaya V., Samarov A. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for quaternary system acetic acid – n-amyl alcohol – n-amyl acetate – water at 303.15 K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*. 2018, 471, 68-73. DOI:10.1016/j.fluid.2018.05.009
39. А. Сторонкин Термодинамика гетерогенных систем. – Издательство ЛОЛГУ им. А. А. Жданова, 1967. – 447 с.
40. И. Пригожин, Р. Дэфей Химическая термодинамика: пер. с англ. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 533 с.
41. Hand D.B. Dimeric Distribution. *J. Phys. Chem.* 1929, 34(9), 1961–2000. DOI:10.1021/j150315a009
42. Brancker A. V., Hunte T. G., Nash A. W. Tie Lines in Two-Liquid-Phase Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*. 1940. 12(1), 35–37. DOI:10.1021/ac50141a012
43. Bachman I. Tie Lines in Ternary Liquid Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*. 1940. 12(1), 38–39. DOI:10.1021/ac50141a013
44. Abrams D. S., Prausnitz J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*. 1975, 21(1), 116–128. DOI:10.1002/aic.690210115
45. Wilson G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86(2), 127–130. DOI:10.1021/ja01056a002
46. Renon H., Prausnitz J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*. 1968, 14(1), 135–144. DOI:10.1002/aic.690140124
47. Scott R. L. Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions. *J. Chem. Phys.* 1956, 25(2), 193–205. DOI:10.1063/1.1742853
48. Abrams D. S., Prausnitz J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*. 1975, 21(1), 116–128. DOI:10.1002/aic.690210115
49. Guggenheim E. A., *Mixtures* – Clarendon Press, Oxford, 1952.

50. Derr E. L., Deal C. H. Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters, 1969. Chem. E. Symp. Ser. No. 32 (Instn. Chem. Engrs., London)
51. Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*. 1975, 21(6), 1086–1099. DOI:10.1002/aic.690210607
52. Magnussen T., Rasmussen P., Fredenslund A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20(2), 331–339. DOI:10.1021/i200013a024
53. Samarov A., Toikka M., Trofimova M., Toikka A. 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 Equilibria*. 2016, 425, 183–187. DOI:10.1016/j.fluid.2016.05.033
54. Samarov A., Toikka M., Trofimova M., Toikka A. Corrigendum to “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]. *Fluid Phase Equilibria*. 2020. 511, 112501. DOI:10.1016/j.fluid.2020.112501
55. Toikka M., Sadaev A., Samarov A. Liquid-liquid equilibria, solubility and critical states in the system propionic acid – n-butanol – n-butyl propionate – water at 293.15 K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodynamics*. 2020. 141, 105957. DOI:10.1016/j.jct.2019.105957