

Санкт-Петербургский государственный университет

МИСИКОВ Георгий Хвичаевич

Выпускная квалификационная работа

Критические фазы в многокомпонентных системах с химическим взаимодействием компонентов

Уровень образования: магистратура

Направление 04.04.01 «Химия»

Основная образовательная программа ВМ.5512.2021 «Химия»

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

Рецензент: доцент кафедры общей
химии факультета переработки
минерального сырья федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-
Петербургский горный
университет», к.х.н., Лобачёва
Ольга Леонидовна

Санкт-Петербург
2023

Содержание

Содержание.....	2
Список условных обозначений.....	4
Введение.....	8
Раздел 1 Обзор литературы.....	12
1.1 Фазовые равновесия жидкость-жидкость в системах типа кислота – спирт – сложный эфир – вода и их подсистемах.....	12
1.1.1 Общий обзор степени изученности проблемы.....	12
1.1.2 Равновесия жидкость-жидкость в бинарных системах спирт-вода и сложный эфир-вода.....	19
1.1.3 Равновесия жидкость-жидкость в тройных и четверных системах, содержащих исследуемые вещества.....	31
1.2 Фазовые равновесия жидкость-пар в системах типа кислота – спирт – сложный эфир – вода и их подсистемах.....	68
1.2.1 Методы экспериментального изучения равновесий жидкость-пар.....	68
1.2.2 Экспериментальные данные о равновесиях жидкость-пар в системах типа кислота – спирт – сложный эфир – вода и их подсистемах.....	76
1.3 Термодинамика фазовых равновесий и критических состояний.....	85
1.4 Термодинамика критических фаз.....	92
1.5 Методы численного описания, моделирования и прогнозирования фазовых равновесий.....	94
Раздел 2 Экспериментальная часть.....	107
2.1 Замечания об объекте экспериментального исследования.....	107
2.2 Реактивы.....	108
2.3 Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – n-амиловый спирт – n-амилацетат – вода.....	109
2.4 Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – n-бутиловый спирт – n-бутилацетат – вода.....	120

2.5 Исследование взаимной растворимости компонентов и критических состояний в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода.....	125
2.6 Исследование равновесий жидкость-пар в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода.....	129
2.7 Расчёт фазовых равновесий.....	136
Раздел 3 Обсуждение результатов.....	140
3.1 Система уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода.....	140
3.2 Система уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-амилацетат – вода.....	153
Выводы.....	161
Благодарности.....	163
Список публикаций по результатам ВКР.....	164
Список литературы.....	166

Список условных обозначений

a - константа уравнения Бахмана

a_i – активность компонента i

A – химическое сродство

A^0 – стандартная часть химического сродства

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

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

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

$a_{ij}^{\text{th,wat}}$ – 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 – свободный член калибровочной зависимости вещества i

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 – вариантность системы

F – энергия Гельмгольца

Φ_i – объёмная доля компонента i

G – энергия Гиббса

\bar{G}^M – 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 – коэффициент активности компонента i

γ_i^C – комбинаторная часть коэффициента активности компонента i

γ_i^R – остаточная часть коэффициента активности компонента i

H – энтальпия

k – постоянная Больцмана

k – константа уравнения Бахмана

k – число фаз в системе

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_v – 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

μ^0 – стандартная часть химического потенциала

N – число компонентов системы

n – константа уравнения Отмера-Тобиаса

n_i – количество вещества компонента i

$\nu_j^{(i)}$ – число групп типа j в молекуле i

p – давление

p_i – парциальное давление пара вещества i

p_i^0 – давление пара над чистым веществом i

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-Ваальсов объём молекулы
 $RMSE_a$ – Среднеквадратичное отклонение активностей в органической и водной фазах
 $RMSE_x$ – Среднеквадратичное отклонение расчетных составов от экспериментальных
 S – энтропия
 S_i – площадь пика компонента i
 $S_{ст}$ – площадь пика стандарта
 t - время
 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
 V^i – объём фазы i
 \bar{V}_i – молярный объём компонента i .
 V_j – Ван-дер-Ваальсов объём группы j
 w_i – массовая доля компонента i
 w_{ii} – массовая доля компонента i в фазе, богатой этим компонентом
 x_i – мольная доля i -ого компонента в жидкой фазе
 x_i^* – мольная доля i -ого компонента в брутто-составе
 $x_{i,min}$ – мольная доля компонента в минимуме растворимости
 x_{ji} – локальная мольная доля компонента j вокруг частицы i
 $x_{ij}^{ex,org}$ – мольная доля j -ого компонента в органической фазе на i -ой экспериментальной ноде
 $x_{ij}^{ex,wat}$ – 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

y_i – мольная доля i -ого компонента в паре

z – координационное число

Введение

Появление и развитие термодинамической теории на начальном этапе продиктовано во многом необходимостью описания процессов, связанных с функционированием тепловых машин, в том числе, паровых, появившихся и получивших распространение на рубеже 17 и 18 веков. При этом авторы первых трудов по термодинамике, которые на сегодняшний день считаются классическими, понимали, что круг вопросов, которые охватываются термодинамическим обсуждением, гораздо шире. Как, например, Сади Карно в своей знаменитой монографии «Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу» указывал, что большое количество природных явлений должно быть связано с теплотой как их причиной и движущей силой [1].

Действительно, выводы и соотношения, полученные методами феноменологической, или как её еще называют классической, термодинамики оказываются настолько общими и универсальными, что могут быть применены к огромному числу всевозможных объектов, удовлетворяющих условиям термодинамического рассмотрения. Из самого названия этой науки, которое объединяет два греческих слова: терме (теплота) и динамис (работа), становится понятно, что предметом изучения для термодинамики является взаимоотношение теплоты и работы в самом общем смысле. Подчеркивая эту универсальность, можно привести в качестве одного из определений термодинамики (термин предложен Томсоном в 1854 году) как науки о макроскопических свойствах тел и их изменениях [2]. Ясно видная из такого определения практически философская общность вполне логично приводит к тому, что на сегодняшний день получили широкое распространение всевозможные разделы термодинамики, связанные с применением её аппарата к различным системам.

В частности, приложение термодинамики к химическим целям привело к развитию химической термодинамики, объектом изучения которой являются различные многокомпонентные системы, их свойства и процессы, в них протекающие. Одним из основных вопросов, решаемых методами химической термодинамики, является исследование фазовых и химических равновесий в многокомпонентных смесях. Кроме того, говоря о фазовых равновесиях нельзя не упомянуть и критические состояния, которые также попадают в сферу интересов химической термодинамики.

Несмотря на то, что решение этих задач насчитывает уже многолетнюю историю, актуальность изучения данных явлений несколько не уменьшается, так как многие промышленные процессы получения важных для человечества соединений сопряжены с реализацией фазовых и химических равновесий, а критические фазы также находят применение, главным образом, в модернизации технологических процессов с точки зрения затрат энергии и ресурсов.

Фундаментальный и практический интерес к фазовым равновесиям в целом обусловлен тем фактом, что они являются теоретической основой не только практически всех процессов разделения и очистки, которые применяются как в лабораторной, так и в промышленной практике, но и большого пласта физико-химических методов исследования. Такие классические и до сих пор популярные методы как дистилляция, ректификация и эбулиометрия с точки зрения физической химии представляют собой способ осуществления равновесия между жидкой и паровой фазой [3, 4]. Равновесие между твёрдой и жидкой фазой реализуется, в частности, при перекристаллизации и криоскопии [4]. Различные вариации жидкостной экстракции и методов с применением жидких мембран основаны на распределении вещества между двумя практически несмешивающимися жидкими фазами, как правило, между фазой, насыщенной водой, и органическим растворителем [5–7]. Твердофазная экстракция заключается в реализации равновесия между твердой фазой и жидкой либо газовой [7]. По сути своей и мембранные методы связаны с процессами обмена в гетерогенных системах в динамическом режиме [8]. Хроматография как комплекс методов анализа и разделения охватывает всевозможные комбинации двухфазных равновесий и с теоретической точки зрения может рассматриваться как многократная реализация во времени фазовых равновесий [5]. За счет своей универсальности, относительной простоты, а также довольно высокой точности хроматографические методы анализа широко используются для научных и производственных целей, например, жидкостная хроматография находит применение при контроле качества пищевых продуктов и фармацевтических препаратов [9].

Говоря о смесях, содержащих достаточно большое количество веществ, между которыми возможно протекание химических превращений, нельзя не отметить тот факт, что для них наиболее интересно комплексное рассмотрение равновесий жидкость – жидкость, жидкость – пар, критических состояний и химического равновесия, так как

вся эта совокупность данных позволяют проводить модернизацию и оптимизацию технологических процессов получения промышленно важных соединений. В качестве примера можно привести хорошо известный способ совмещения в промышленных условиях химического взаимодействия и разделения продуктов реакции – реакцию ректификации, например, для получения *n*-амилацетата [10, 11]. В таком случае подбор оптимальных условий требует понимания особенностей фазовых диаграмм исследуемых многокомпонентных систем, для чего и необходимы комплексная термодинамическая информация.

Критические фазы вызывают отдельный теоретический и практический интерес, обусловленный двумя основными причинами. С технологической точки зрения критические состояния, особенно сверхкритические флюиды, интересны в качестве экстрагентов и сред для осуществления химических реакций, так как они обладают достаточно высокой и регулируемой растворяющей способностью, а также могут быть легко удалены из сферы реакции, что упрощает процесс очистки полученных соединений [12, 13]. С позиции же термодинамической теории всё еще остаётся немало вопросов, касающихся критических состояний, которые требуют более детального анализа, в первую очередь вопросы совмещения термодинамических условий критического состояния и химического равновесия, которые привлекают внимание учёных до сих пор.

Нельзя не отметить также, что ввиду чрезвычайно большого числа технологически важных систем, объём литературных данных относительно термодинамических свойств смесей, особенно многокомпонентных, всё еще достаточно ограничен. Это обуславливает необходимость дальнейшего экспериментального изучения концентрационных и термодинамических характеристик многокомпонентных систем, а также обсуждения топологических особенностей фазовых диаграмм в системах с большим числом компонентов, способов их описания, моделирования и предсказания.

В данной работе внимание уделяется двум системам из четырёх веществ, в которых возможно протекание реакции этерификации/гидролиза сложного эфира: это системы уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода и уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода. Смеси, содержащие карбоновую кислоту, спирт, сложный эфир и воду представляются перспективными для физико-

химического изучения, так как они характеризуются наличием одновременно как химического взаимодействия компонентов, так и ограниченной взаимной растворимостью веществ. Таким образом на примере этих систем можно проводить совместное рассмотрение фазового и химического равновесия, а также критических состояний. А простая стехиометрия этой реакции упрощается, как и некоторые вопросы теоретического описания таких систем. Кроме того, реакция этерификации является удобным и эффективным способом синтеза ряда сложных эфиров, поэтому находит широкое применение не только в лабораторной, но и в промышленной практике для получения ряда необходимых человечеству соединений. Так, например, *n*-амилацетат используется при производстве лаков, красок, клеев. Как экстрагирующий агент он находит применение при производстве пенициллина [14–18]. Внимание к *n*-бутилацетату также во многом обусловлено его применением в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности. А одним из его достоинств является меньшая токсичность в сравнении с другими аналогами [19]. Кроме того, *n*-бутилацетат является эффективной добавкой к биодизельному топливу, улучшающей ряд его свойств [20].

Целью работы является исследование свойств критических фаз многокомпонентных реакционных систем, а также термодинамических особенностей реакции этерификации в околокритической области.

Достижение поставленной цели предполагает выполнение следующих задач:

1. Изучение равновесия жидкость – жидкость и критических состояний в системе уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода и её тройных и бинарных подсистемах при четырёх температурах (293.15, 303.15, 313.15 и 323.15 К).
2. Моделирование равновесий жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода с помощью модели NRTL.
3. Изучение равновесия жидкость – жидкость, жидкость – пар и критических состояний в системе уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода при 323.15 К.
4. Моделирование равновесий жидкость – пар в системе уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода с помощью модели UNIFAC.

Раздел 1 Обзор литературы

1.1 Фазовые равновесия жидкость-жидкость в системах типа кислота – спирт – сложный эфир – вода и их подсистемах

1.1.1 Общий обзор степени изученности проблемы

Перед тем как приступить к рассмотрению конкретных работ, в которых проводилось экспериментальное исследование сосуществующих жидких фаз, проведем краткий статистический анализ того объёма информации, который имеется на сегодняшний день в литературе относительно интересующих нас смесей. Это поможет выявить некоторые общие тенденции относительно изучаемого вопроса и выделить те моменты, которые на сегодняшний день требуют более детального изучения.

Представляется очевидным начать обсуждение именно с бинарных систем в силу ряда факторов. Во-первых, любая бинарная система является подсистемой смеси, содержащей большее число веществ, поэтому дальнейшее обсуждение многокомпонентных систем будет логическим обобщением анализа двухкомпонентных систем. Во-вторых, с точки зрения постановки и планирования эксперимента исследование взаимной растворимости двух веществ друг в друге представляется несколько более простой процедурой. Для иллюстрации этого факта обратимся к правилу фаз Гиббса [21]:

$$f = m - k + 2, (1)$$

где f – вариантность системы или число независимых параметров, которые мы можем произвольно задавать, m – число компонентов в системе, k – число фаз. Из (1) следует, что для двухкомпонентной двухфазной системы при постоянстве температуры и давления вариантность системы равна нулю – система невариантна. Следовательно, в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) условию сосуществующих жидких фаз соответствует только одна единственная нода (линия, соединяющая составы сосуществующих фаз). В случае трёх и более компонентов вариантность системы растёт, а, следовательно, и объём работы, необходимый для исследования системы при определённых значениях температуры и давления. Кроме того, и экспериментальное определение составов многокомпонентных систем усложняет процедуру анализа. С другой стороны, случай бинарных систем также несколько

проще для теоретического обсуждения. Совокупностью вышеописанных факторов обусловлен тот факт, что именно для бинарных систем объём информации о растворимости при разных температурах значительно превышает количество данных о равновесии жидкость-жидкость в смесях с тремя и четырьмя компонентами.

Также стоит сразу ограничить круг бинарных систем, рассмотрение которых имеет смысл в данном разделе. Ввиду того, что уксусная кислота смешивается с водой в любых соотношениях, обсуждать равновесие жидкость-жидкость в этой бинарной системе бессмысленно. По аналогичной причине не будем рассматривать смеси уксусная кислота – н-бутанол, уксусная кислота – н-бутилацетат, уксусная кислота – н-амиловый спирт и уксусная кислота – н-амилацетат. А вот смеси воды со спиртами и воды со сложными эфирами привлекают наше внимание из-за наличия области расслоения. Однако низшие спирты, а именно метанол, этанол и н-пропанол и изопропанол также обладают неограниченной растворимостью в воде, поэтому их мы исключим из рассмотрения и анализ ряда спиртов начнем с содержащих как минимум 4 атома углерода.

Авторы Goral M., Wisniewska-Gocłowska B. и Maczynski A. провели критический анализ внушительного объёма информации о взаимной растворимости воды и различных 1-алканолов [22]. Кроме того, в ходе анализа информации авторы выделяли рекомендованные данные, учитывая сходимость значений, полученных разными авторами в одинаковых условиях, а также хорошую корреляцию со значениями, рассчитанными по уравнениям, полученными авторами для обеих фаз:

$$\ln x_1 = \ln x_{1,min} + B_1 \left[\frac{T_{1,min}}{T} - \ln \left(\frac{T_{1,min}}{T} \right) - 1 \right] + D_1 \exp \left\{ \alpha_1 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right\} \quad (2)$$

$$\ln x_2 = \ln x_{2,min} + B_2 \left[\frac{T_{2,min}}{T} - \ln \left(\frac{T_{2,min}}{T} \right) - 1 \right] + D_2 \exp \left\{ \alpha_2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right\}, \quad (3)$$

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 – подбираемые параметры уравнений. Уравнение (2) получено для богатой водой фазы, а (3) – для спиртовой фазы. На рисунке 1 представлено количество работ по изучению равновесия жидкость-жидкость в смесях воды с различными 1-алканолами, рассмотренными в [22].

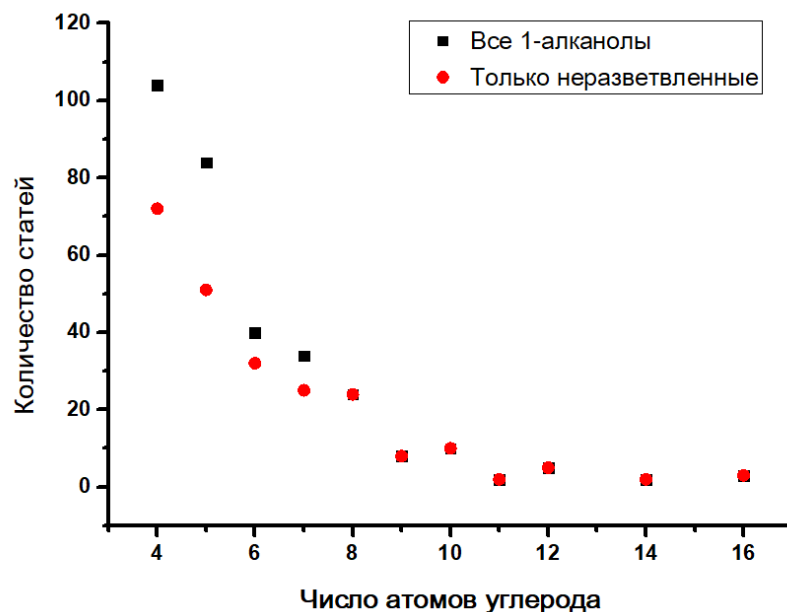


Рисунок 1. Число статей, посвященных растворимости в воде различных 1-алканолаы: ■ – данные о различных изомерных 1-алканолах, ● – данные только для неразветвленных 1-алканолаы [22].

Из рисунка 1 видно, что степень изученности растворимости в воде 1-алканолаы довольно резко падает с увеличением длины углеродного скелета, а начиная с 1-нонанола имеются только единичные работы. Также можно заметить, что для спиртов с достаточно коротким углеводородным хвостом, для которых имеется достаточно большой объём литературной информации, большая часть исследований посвящена именно спиртам с неразветвленным скелетом: н-бутанола, н-амиловый спирт, н-гексанола и т.д.

Растворимости изомерных бутанолаы посвящён обзор [23]. Работа примечательна тем, что в ней авторы разделяют литературные данные о равновесии жидкость-жидкость на рекомендованные, ориентировочные и сомнительные. Если при определённой температуре имеются результаты исследований как минимум из двух источников, и эти результаты согласуются друг с другом, а также хорошо коррелируют с расчетными значениями, то такие данные признавались рекомендованными. Для корреляции авторы использовали уравнения (2) и (3), полученные в [22]. В случае, когда составы равновесных фаз при каких-либо условиях были представлены только одним источником, но результаты хорошо согласовались с расчётом по уравнениям (2) и (3), данные считались ориентировочными. При достаточно высоком расхождении с

опорными расчётными значениями растворимости, информация классифицировалась как сомнительная.

На рисунке 2 представлена диаграмма, иллюстрирующая ширину изученного температурного диапазона для смешиваемости с водой разных изомерных бутанолов [23]. Видно, что наиболее изученными являются 1-бутанол и 2-бутанол. Для 1-бутанола рекомендованные данные покрывают диапазон температур 273 К – 383 К, а ориентировочная и сомнительная информация дана от 273 К до 395 К. В случае 2-бутанола диапазон рекомендованных данных такой же, как и для 1-бутанола, а вот ориентировочные и сомнительные результаты представлены в диапазоне 256 К – 384 К. Температурный интервал, для которого имеются рекомендованные данные для растворимости в воде 2-метил-1-пропанола, составляет всего 5 К (293 К – 298 К), а ориентировочные и сомнительные значения покрывают достаточно широкую область (273 К – 402 К).

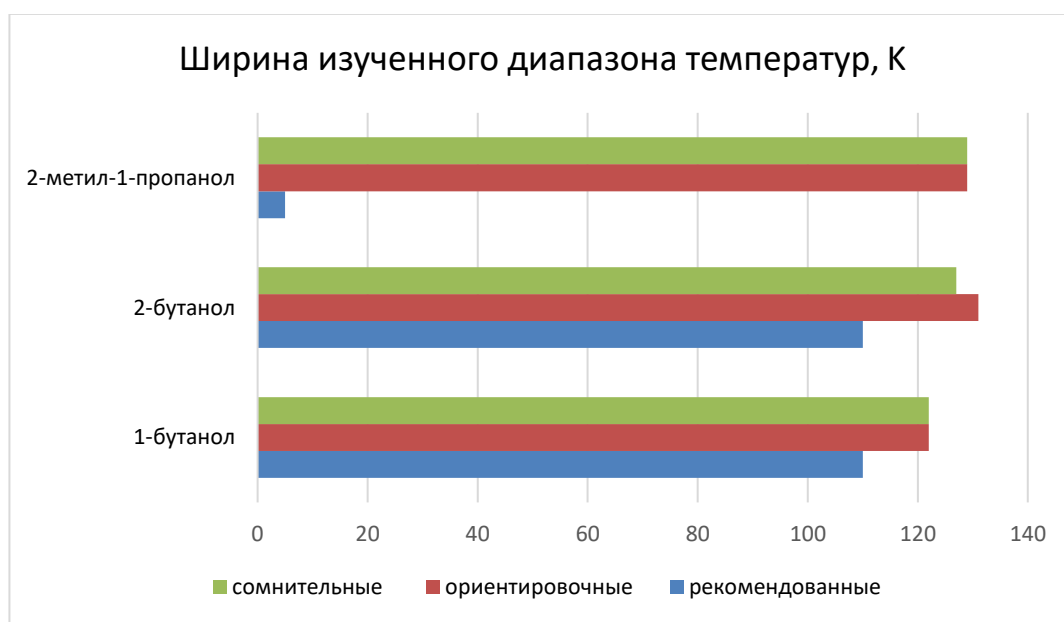


Рисунок 2. Ширина изученного диапазона температур для растворимости в воде изомерных бутанолов [23].

В статье [24] дан аналогичный обзор растворимости в воде изомерных пентанолов. Составы сосуществующих фаз по сходному с [23] принципу распределены по трём группам (рекомендованные, ориентировочные и сомнительные). Как видно из рисунка 3, наибольший объём рекомендованных и ориентировочных данных представлен для 1-пентанола (рекомендованные от 270 К до 370 К, ориентировочные данные от 283 К до 453 К). Уступают ему по количеству рекомендованных данных 2-метил-2-бутанол (290 К – 330 К), 3-метил-1-бутанол (270 К – 310 К) и 2-пентанол (293

К – 313 К). Меньше всего рекомендованной информации дано для 2,2-диметил-1-пропанол, рекомендованный диапазон покрывает всего 5 К. А для 3-пентанола, циклопентанола, 2-метил-3-бутен-2-ол и 2-метил-1-бутанола рекомендованных данных вовсе нет.

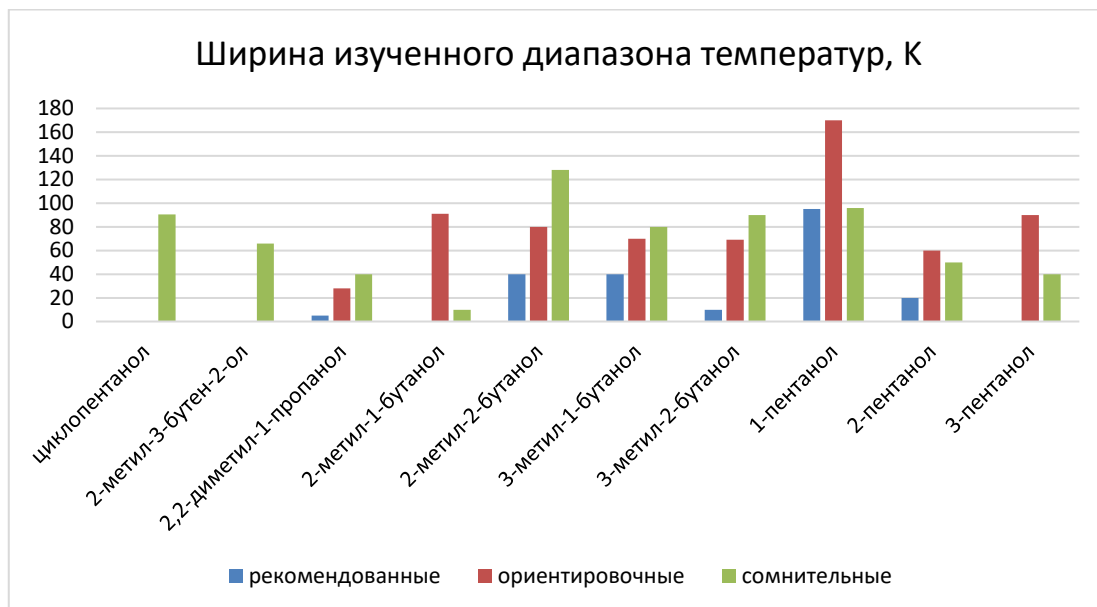


Рисунок 3. Степень изученности растворимости в воде изомерных пентанолов [24].

Та же группа авторов, что и в [22, 23] опубликовала еще ряд обзоров равновесий жидкость-жидкость в смесях высших спиртов (до гептадеканола) с водой [24–26]. Рисунок 4 иллюстрирует ширину температурного диапазона, для которого имеются экспериментальные данные по растворимости различных неразветвленных 1-алканолов. Нетрудно видеть, что экспериментально исследованный температурный диапазон заметно сужается по всем трём категориям, начиная с 1-октанола. А рекомендованные, т.е. взаимно согласованные экспериментальные значения, полученные разными авторами и сходящиеся с опорными расчётными значениями, для высших спиртов и вовсе отсутствуют.

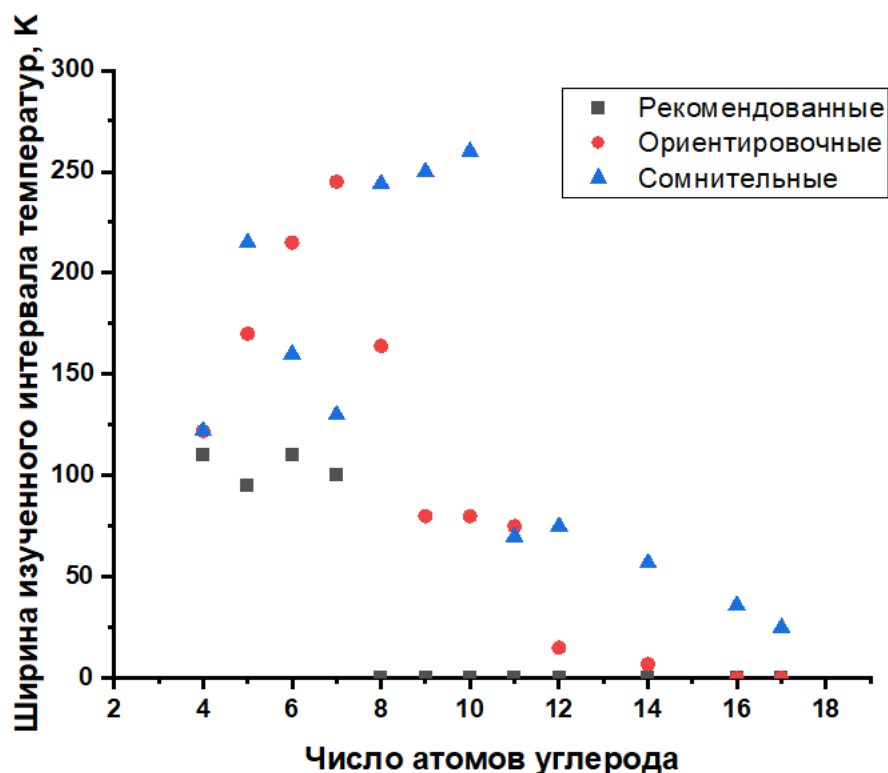


Рисунок 4. Степень изученности растворимости в воде неразветвлённых 1-акланолов: ■ – рекомендованные данные, ● – ориентировочные данные, ▲ – сомнительные данные [22–26].

На основе общего анализа работ по изучению равновесий жидкость-жидкость в системах спирт – вода можно выявить две основные тенденции. Во-первых, наиболее изученными являются смеси, содержащие насыщенную, неразветвленную и достаточно короткую углеродную цепь. С ростом углеродного скелета степень изученности подобных систем уменьшается, что становится заметно уже для *n*-октан-1-ола. Спирты с разветвлённым углеродным также исследованы в существенно меньшей степени. Все перечисленные факторы говорят о том, что вопрос равновесий жидкость-жидкость в бинарных системах спирт – вода всё еще не является решенным в достаточной степени, чтобы можно было говорить о наличии полной термодинамической картины. И это направление также требуют дальнейших экспериментальных исследований.

Для обсуждения равновесий жидкость-жидкость в смесях вода – сложный эфир как направления научных изысканий так же было бы интересно обратиться к аналогичным обзорам данных, представленных в базе IUPAC NIST, которые охватывают растворимость в воде различных сложных эфиров, содержащих от 2 до 32 атомов углерода [27–30]. Эти работы написаны тем же коллективом авторов, что и

обзоры для спиртов, поэтому логика представления и классификации данных аналогична описанной ранее. В качестве примера остановимся на растворимости в воде n-аклиацетатов (Рис. 5).

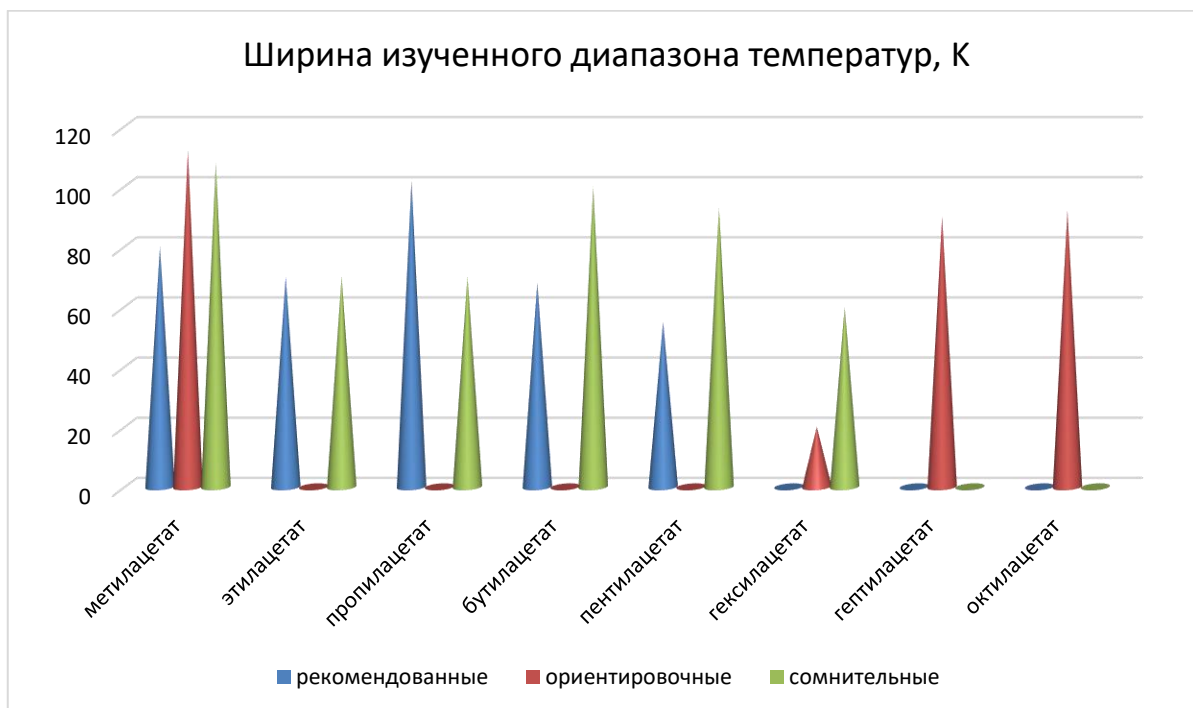


Рисунок 5. Степень изученности растворимости в воде n-аклиацетатов: ■ – рекомендованные данные, ■ – ориентировочные данные, ■ – сомнительные данные [27–30].

Можно заметить, что в сравнении со спиртами растворимость в воде сложных эфиров изучена в несколько меньшей степени с точки зрения политермических данных. Однако и для них характеры те же тенденции: с ростом углеродного скелета падает степень изученности, точно так же наиболее полно исследованы производные неразветвлённых спиртов. Всё это свидетельствует о том, что растворимость в воде сложных эфиров тоже является областью физической химии, которая требует дальнейшего анализа и рассмотрения.

Переходя к тройным системам, нужно сказать, что для них характерно значительно меньшее количество экспериментальных работ, посвященных исследованию взаимной растворимости компонентов. А данные о равновесии жидкость-жидкость в смесях из четырёх веществ еще более ограничены. В данном случае довольно трудно построить наглядный статистический обзор, так как чаще всего информация для конкретной системы в конкретных условиях представлена единичными работами, поэтому судить о достоверности значений приходится по

взаимной согласованности данных при разных условиях, а не по воспроизводимости результатов, полученных разными авторами. Поэтому к вопросу о тройных и четверных системах мы более подробно вернемся при рассмотрении конкретных экспериментальных работ. Однако представляется вполне очевидным тот факт, что проблема пополнения термодинамической базы данных о составах сосуществующих жидких фаз в смесях, содержащих три и более компонента, является еще более острой для современной химической термодинамики, чем в случае бинарных систем.

1.1.2 Равновесия жидкость-жидкость в бинарных системах спирт-вода и сложный эфир-вода.

После того как мы прояснили для себя общее состояние вопроса на сегодняшний день, мы можем перейти к анализу экспериментальных работ, посвященных изучению составов сосуществующих фаз интересующих нас систем. Начнем рассмотрение с бинарных подсистем.

Однако, прежде чем перейти к существенной части, заранее проясним некоторые термины, которыми мы будем активно пользоваться в дальнейшем. Под изучением «взаимной растворимости компонентов» мы будем понимать такой эксперимент по исследованию гетерогенных равновесий жидкость-жидкость, который позволяет нам установить границу области расслоения (бинодальную кривую в случае трёх компонентов, или же поверхность расслоения для четырёх компонентов), иными словами мы будем знать в таком случае состав лишь одной из сосуществующих фаз, в то время как состав равновесный с ним нам будет неизвестен. Таким образом в ходе изучения взаимной растворимости мы сможем построить границу расслоения, но не сможем соединить точки на границе расслоения нодами. А исследованием «равновесия жидкость-жидкость» будем называть эксперимент, направленный на установление составов сосуществующих фаз. Следовательно, как результат такого эксперимента, мы можем не только определить границу области гетерогенности, но и соотнести равновесные составы, т.е. построить ноды. Также нужно подчеркнуть, что для бинарных систем оба этих термина становятся эквивалентными, ведь, как мы уже отмечали, по правилу фаз Гиббса (1) в изобарно-изотермических условиях бинарной системе соответствует только одна нода. Поэтому при обсуждении двухкомпонентных

смесей в дальнейшем мы будем пользоваться этими двумя обозначениями как синонимами.

Одна из первых работ по изучению растворимости н-бутанола в воде была проведена еще в 1924 году Fuhner Н. [31]. Данные о растворимости были получены в диапазоне температур 273.15 К – 383.15 К. Для этого спирт с водой в определенном соотношении смешивались и нагревались до образования гомогенного раствора, а затем раствор охлаждался до помутнения. Так автор обнаружил минимум растворимости н-бутанола в воде между 323.15 К и 333.15 К, для этих температур автор получил одинаковые с учетом точности эксперимента значения. Также в работе изучалась растворимость в воде н-гексанола и н-гептанола, в результате чего было замечено уменьшение растворимости в воде спиртов в ряду н-бутанол, н-гексанол, н-гептанол.

Взаимная растворимость компонентов в системах н-бутанол – вода н-бутанол – ацетон – вода была предметом исследования в работе [32]. Методика, использованная Jones D.C. во многом аналогична описанной в [31]. Во многих работах этот метод также называют «синтетическим». Она заключалась в определении температуры, при которой исходная гомогенная смесь гетерогенизировалась. Таким образом были полученные данные о равновесии жидкость-жидкость в диапазоне 258.15 К – 397.15 К. Автору также удалось определить верхнюю критическую точку для данной системы.

По сходной методике Drouillon F. исследовал в работе [33] взаимную растворимость воды и н-бутанола в температурном интервале 296 К – 403 К.

Изучение равновесия жидкость-жидкость в системе н-бутанол – вода волюметрическим методом было проведено в работе [34]. Метод заключался в измерении объёмов сосуществующих фаз. Таким образом, если приготовить две системы разной общей массы, но одинакового брутто-состава, то на основании уравнения баланса масс можно вычислить концентрацию обоих компонентов в обеих фазах:

$$m_i = V^1 C_i^1 + V^2 C_i^2 \quad (4)$$

$$m_i' = V^{1'} C_i^1 + V^{2'} C_i^2 \quad (5),$$

где m_i и m_i' – массы вещества i , г; $V^1, V^2, V^{1'}$ и $V^{2'}$ – объёмы сосуществующих фаз, мл; C_i^1, C_i^2 – концентрации вещества i в сосуществующих фазах, г/мл [34].

Измерения были проведены для ряда температура в интервале 278.15 К – 398.15 К, таким образом была получена бинодаль, на которой была определена критическая точка.

Mueller A. J., Pugsley L. I. и Ferguson J. V. использовали три методики для изучения взаимной растворимости, составов сосуществующих фаз и критических состояний в системе н-бутанол – метанол – вода (273.15 К – 378.15 К) [35]. Авторы прибегали к волюметрическому методу, аналогичному тому, что описан в [34], а также использовали титрование гомогенной системы на помутнение и титрование гетерогенной системы до гомогенизации.

В работе [36] также исследовалась взаимная растворимость компонентов в смеси н-бутанола и воды для ряда температура в диапазоне 292.15 К – 303.15 К. Авторы нагревали гетерогенную смесь фиксировали температуру, когда система становилась гетерогенной, а затем охлаждали смесь до помутнения, разница измеренных температур при охлаждении и нагревании одного образца не превышала 0.05 К.

Помимо смеси н-бутанол – вода авторы [36] исследовали также растворимость высших спиртов в воде, в частности, н-амилового спирта, при 298.15 К. Процедура анализа, однако, отличалась от таковой для н-бутилового спирта. В случае высших спиртов систему перемешивали в термостате, а после расслоения отбирали фазы и определяли состав водной фазы рефрактометрически. Авторы отмечают, что у них возникли трудности при анализе органического слоя, поэтому данные, приведенные для него, носят лишь оценочный характер.

Интерес авторов [37] привлекло влияние различных солей на смешиваемость н-бутанола и воды вблизи критической температуры растворимости. Синтетическим методом было проведено изучение взаимной растворимости компонентов вблизи критической температуры не только для системы н-бутанол – вода, но и при добавлении различных солей натрия: хлорида, бромида, йодида, нитрата, сульфата и тиоцианата. Был замечен ряд закономерностей:

- 1) Все исследованные соли, кроме тиоцианата, увеличивали критическую температуру растворимости бинарной системы.
- 2) Эти же соли смещали максимум на бинодали в сторону меньшего содержания воды.
- 3) Эти же соли снижали взаимную растворимость спирта и воды. Стоит отметить, что это наблюдение согласуется с общеизвестным эффектом высаливания.
- 4) Добавление сульфата натрия приводило к смене кривизны бинодали в диапазоне малых концентраций воды.
- 5) Добавление тиоцианата оказывало противоположный эффект. При этом в случае системы с тиоцианатом была также обнаружена нижняя критическая точка.

С методологической точки зрения также интересна работа [38], в которой проводилось изучение растворимости воды в различных органических соединениях, в том числе и в н-бутаноле, с помощью титрования по Карлу-Фишеру, которое позволяет определить количество воды в исследуемой пробе. Таким образом были получены значения растворимости воды в н-бутаноле при 293.15 К и 313.15 К.

Другой метод, титриметрический, применили Othmer D. F., Bergen W. S., Schlechter N. и Bruins P.F. для изучения бинодальной кривой в тройных системах 2,3-бутиленгликоль – вода – н-бутанол/н-бутилацетат/бутиленгликоля диацетат/бут-1-ен-3-ола ацетат при 299.15 К (Рис. 6) и 323.15 К [39]. В случае бинарной системы метод сводится к титрованию воды н-бутанолом (для получения состава водной фазы) или н-бутанола водой (для определения состава органической фазы) до помутнения.

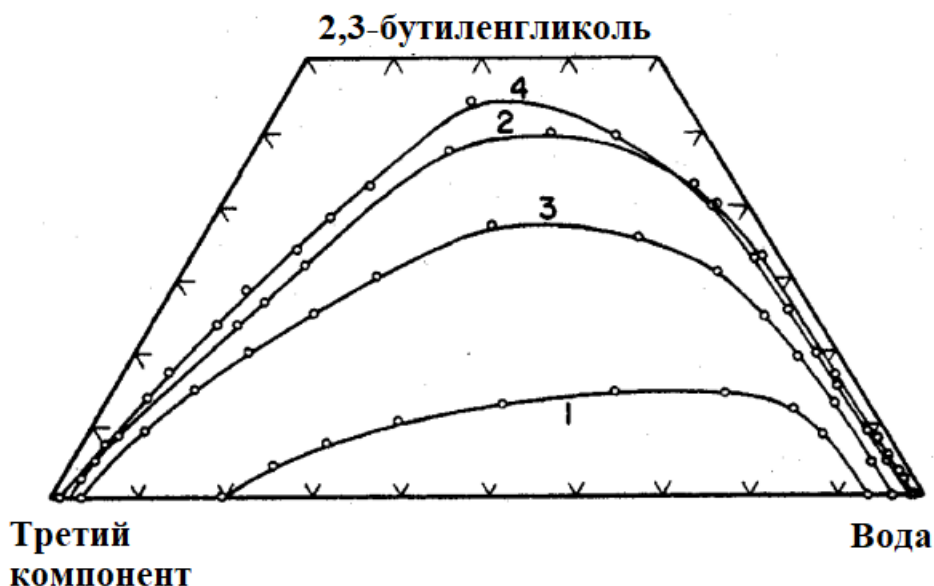


Рисунок 6. Фазовая диаграмма систем 2,3-бутиленгликоль – вода – н-бутанол (1) / н-бутилацетат (2) /бутиленгликоля диацетат (3) /бут-1-ен-3-илацетат (4) при 299.15 К [39].

В статье [40] приведены составы сосуществующих фаз для ряда систем спирт – вода (от н-бутанола до н-гептанола), а также для смеси воды и н-бутилацетата при 298.15 К. Авторы держали гетерогенную смесь в термостате при постоянном перемешивании, а после установления равновесия количество воды в органической фазе определяли методом Карла-Фишера, водную же фазу анализировали рефрактометрически.

Изучением равновесий жидкость – жидкость в системах спирт – вода также занимался von Erichsen L. В работе [41] были получены данные для смеси н-бутанола и воды в диапазоне температур 297 К–403 К, а работе [42] – 273 К–398 К.

Работа [43] посвящена изучению нескольких тройных систем при 311.15 К (Рис. 7), однако смесь н-бутанола и воды была изучена как одна из бинарных подсистем. Методика была аналогична описанной выше [40]. Составы равновесных фаз определяли методом рефрактометрии.

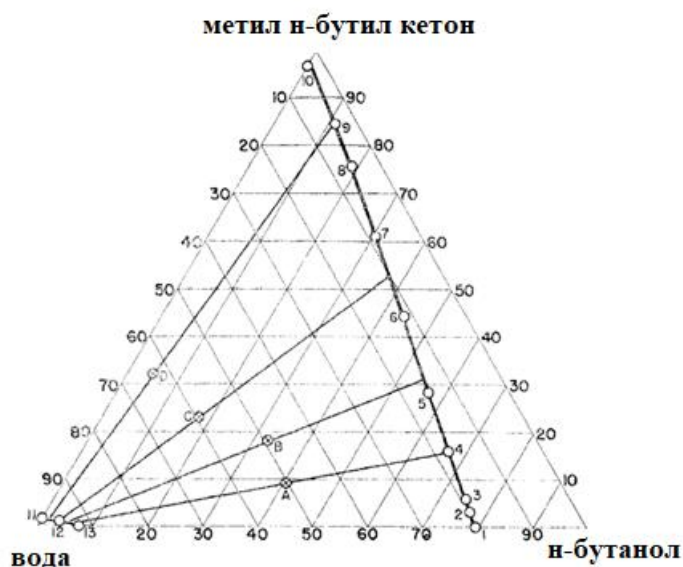


Рисунок 7. Фазовая диаграмма системы н-бутанол – метил н-бутил кетон – вода при 311.15 К [43].

В рамках изучения трёхкомпонентной системы уксусная кислота – н-бутанол – вода составы сосуществующих фаз системы н-бутанол – вода при 299.85 К были определены титриметрическим методом в работе [44] (Рис. 8).

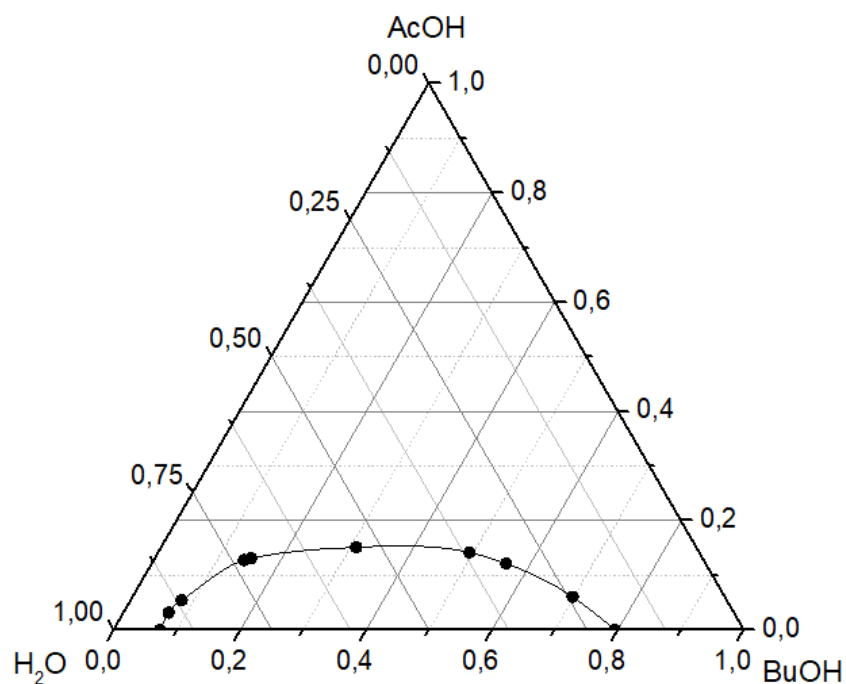


Рисунок 8. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – н-бутанол – вода при 299.85 К [44].

Интересный метод определения растворимости на примере смеси н-бутанол с водой был предложен в работе [45]. Суть метода заключалась в измерении мутности растворов спирта в воде при добавлении разного количества неионного сурфактанта. Экстраполяцией зависимостей мутности от концентрации спирта находили предел солюбилизации для каждой концентрации сурфактанта. А затем экстраполяцией зависимости концентрации спирта в полученной предельной точке от концентрации сурфактанта получали значение растворимости спирта в воде. Так авторы определили растворимость н-бутанола в воде при 303.15 К.

Авторы [46] провели оценку растворимости алифатических спиртов от н-бутанола до н-деканола в воде при 298.15 К по результатам измерения поверхностно натяжения растворов спирта в воде. Поверхностное натяжение измеряли методом свисающей капли. Предел растворимости оценивали, как точку пересечения кривой зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации с горизонтальной прямой, проходящей через наименьшее из экспериментальных значений. Этот метод основан на том, что поверхностное натяжение в растворах спиртов монотонно убывает с ростом концентрации спирта и выходит на плато в области гетерогенности. Авторы установили, что логарифм растворимости спиртов в воде изменяется линейно с числом атомов углерода в спирте в ряду н-бутанол – н-деканол.

Хотя работа [47] посвящена изучению различных адсорбентов, однако в рамках своего исследования авторы экспериментально определили растворимость н-бутанола и н-пентанола в воде при 298.15 К. Метод заключался в длительном перемешивании гетерогенной системы в термостате. После этого отбиралась водная фаза, состав которой устанавливался рефрактометрически.

Aoki Y. и Motiyoshi T. исследовали равновесия жидкость-жидкость в системе н-бутанол – вода при различных давлениях (1 атм – 2450 атм) и температурах (303 К – 398 К) [48]. Принципиально метод был схож с описанным выше, с разницей лишь в создании избыточного давления. Составы фаз также определяли рефрактометрически. Авторы получили ряд интересных

закономерностей. В частности, они определили, что повышение температуры и давления ведет к сужению области расслоения, то есть увеличивает взаимную растворимость. Кроме того, было показано, что с ростом давления критическая температура растворимости падает, а состав критической фазы слабо смещается в сторону большего содержания спирта.

В работе [49] представлены результаты изучения равновесий жидкость – жидкость в смесях воды с различными спиртами, в том числе с бутан-1-олом и бутан-2-олом, а также пентан-1-олом (Рис. 9) и пентан-2-олом. Данные были получены в достаточно широком температурном диапазоне (273.15 К – 393.15 К). Составы равновесных фаз авторы определяли при помощи газовой хроматографии.

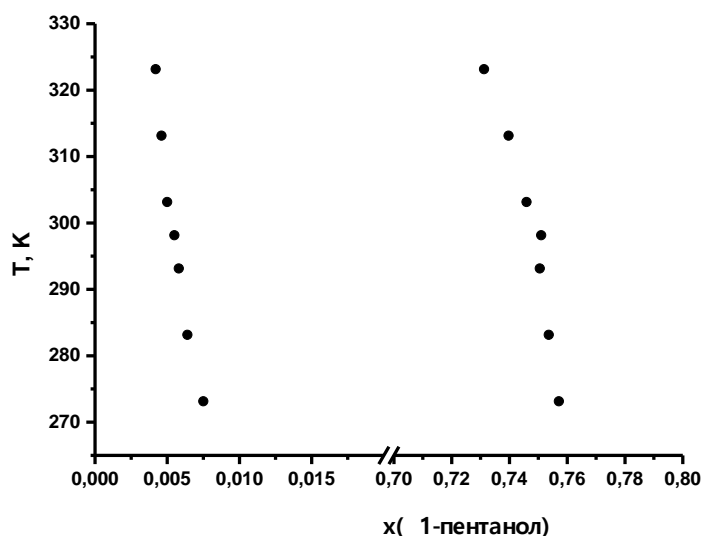


Рисунок 9. Фазовая диаграмма системы 1-пентанол – вода (в мольных долях) [49]

Фазовая диаграмма в системе н-бутанол – вода – хлорид натрия при 298.15 К была экспериментально получена в работе [50]. Были выявлены области равновесия жидкость-жидкость, жидкость – твердое тело и область сосуществования двух жидких и одной твердой фаз. Экспериментально определяли содержание хлорида натрия в обеих жидких фазах методом кондуктометрии. Содержание спирта в водной фазе оценивали колориметрически. Количество воды и спирта в органической фазе находили из уравнений материального баланса.

Взаимную растворимость н-бутанола и воды при пяти температурах (323.15 К, 333.15 К, 343.15, 353.15 К и 362.45 К) изучали титриметрическим методом в работе [51]. Авторы также проводили корреляцию данных с помощью моделей локального состава UNIQUAC и NRTL.

Авторы [52] предложили для исследования равновесий жидкость – жидкость установку, которая представляет собой модификацию синтетического метода с фиксацией помутнения не визуально, а оптическими методами. Помутнение раствора при определенной температуре фиксировали с помощью турбидиметрии. Установка была успешно опробована на смеси н-бутанола и воды, были получены данные о взаимной растворимости в диапазоне 355 К – 362 К. Также авторы применили этот метод для инструментальной фиксации так называемой критической опалесценции, которая наблюдается в критической фазе и некоторой области вокруг неё.

В работе [53] Lim K. H. и Smith D. H. изучали молярную избыточную энтальпию в смеси н-бутанол – вода при 303.15 К и 323.15 К калориметрическим методом. На основе этих данных авторы также оценили границу области гетерогенности этой системы пересечением зависимостей в гомогенной и гетерогенной областях, аналогично с процедурой, описанной в [46].

Статья [54] посвящена теоретическому и практическому рассмотрению волюметрического метода для определения взаимной растворимости компонентов в бинарных системах. Авторы показывают, что такая методика может быть применена для получения данных с точностью, идентичной точности других распространённых методов. Кроме того, авторы также предлагают новую установку для изучения равновесий жидкость-жидкость волюметрическим методом. В работе были получены данные о растворимости в системе н-бутанол – вода при 303.15 К.

Stephenson R. и Stuart J. провели масштабную работу по изучению равновесий жидкость-жидкость в 31 бинарной системе спирт – вода в широком температурном интервале (273.15 К – 363.15 К) [55]. Составы фаз определяли методом газовой хроматографии. Среди прочих были изучены смеси воды с такими спиртами, как н-

бутанол, н-амиловый спирт, циклопентанол и др. Работа также интересна тем, что за счет сопоставления данных для большого количества систем класса спирт – вода авторы смогли заметить ряд качественных тенденций. Как правило, растворимость циклических спиртов превосходит растворимость алифатических с тем же количеством атомов углерода. Также было замечено, что для многих спиртов растворимость спирта в воде при достаточно низких температурах несколько уменьшается при нагревании, и, проходя через минимум около 333.15 К, начинает возрастать при дальнейшем повышении температуры. В то же время растворимость воды в спиртовой фазе монотонно возрастает с ростом температуры (Рис. 10).

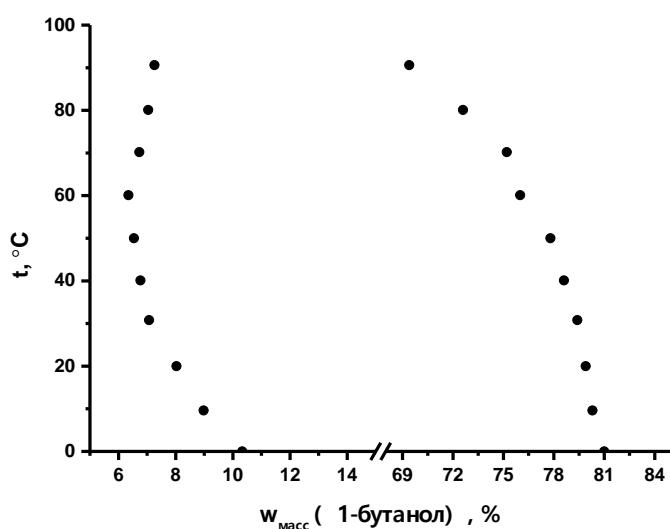


Рисунок 10. Взаимная растворимость компонентов в системе 1-бутанол – вода (в массовых процентах) [55]

В работе [56] приведены результаты работы коллектива Lee Ming-Jer, Tsai Li-Nao, Hong Gui-Bing и Lin Ho-Mu по изучению гетерогенных равновесий жидкость-жидкость в системе н-бутанол – вода для ряда температур в диапазоне 343.15 К – 393.15 К. Анализ составов равновесных фаз проводили газохроматографически. Экспериментальные данные также сопоставили с расчётом по модели NRTL.

В рамках исследования равновесий жидкость-жидкость-пар авторы [57] определили составы сосуществующих фаз в смесях воды с н-бутан-1-олом (365.92 К) и н-бутан-2-олом (360.47 К). Анализ также проводили методом газовой хроматографии.

С помощью газовой хроматографии авторы [58] изучали растворимость компонентов в смесях н-пентан-1-ол – вода и 2-метил-бутан-2-ол – вода при двух температурах (293.15 К и 303.15 К). Сравнение с литературной информацией и расчётом с помощью модели локального состава UNIQUAC показало хорошую согласованность результатов.

Растворимость достаточно большого количества спиртов (5 – 10 атомов углерода в цепи) в воде, а также в кислых и солевых растворах при 293.15 К рассмотрена в статье [59]. Помимо большого объёма экспериментальной информации публикация привлекает внимание тем, что в ней был дан качественный анализ влияния структуры спирта на его смешиваемость с водой. В частности, для н-алканолов было замечено расширение области гетерогенности с ростом углеродного скелета. Кроме того, при сравнении спиртов с одинаковым количеством атомов углерода было показано, что смешиваемость с водой лучше у более разветвленных изомеров.

Также взаимосвязь структуры спирта и его растворимости в воде обсуждается в работе [60]. Объёмным методом Хилла авторы определили составы сосуществующих фаз в смесях восьми изомеров н-пентанола с водой при трёх температурах (293.15 К, 298.15 К и 303.15 К). Результаты исследования показали, что смешиваемость спирта с водой тем выше, чем ближе его гидроксильная группа к центру молекулы. Кроме того, была замечена следующая закономерность: третичный спирт растворим в воде лучше любого вторичного, а вторичные спирты растворимы лучше первичных. На основе этого был сделан вывод, что более компактная структура молекулы способствует лучшей растворимости в воде. Наличие политермических данных позволило выявить расширение области гомогенности с ростом температуры.

Помимо изучения смесей спирт – вода, в работе [55] было проведено исследование равновесий жидкость-жидкость в 69 системах типа сложный эфир - вода при различных температурах. В частности, были изучены растворы воды с н-бутилацетатом и воды с н-амилацетатом. Была замечена следующая закономерность: для многих эфиров растворимость в воде падает с ростом температуры (в диапазоне 0 °С – 90 °С), а растворимость воды в эфирах, наоборот, растет (Рис. 11).

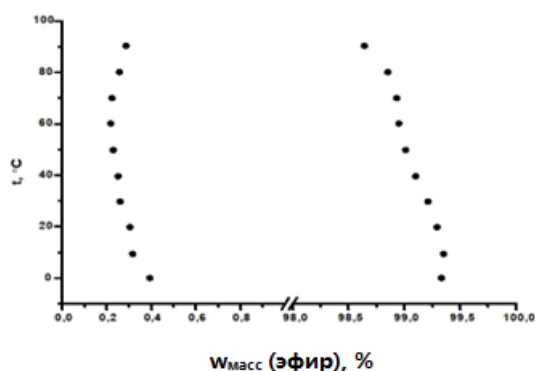


Рисунок 11. Фазовая диаграмма системы циклогексилацетат – вода (в массовых процентах) [55].

Richon D. и Viillard A. в своей работе [61] рассмотрели влияние структуры сложного эфира на его растворимость в воде. Состав фаз в изучаемых системах определяли с помощью калориметрии и рефрактометрии. В результате авторы смогли сформулировать ряд качественных и количественных зависимостей структура – свойства. Было замечено, что растворимость сложных эфиров в воде уменьшается с ростом как спиртового, так и кислотного хвоста, однако влияние скелета соответствующей кислоты сильнее. С точки зрения количественного описания, было замечено, что логарифм растворимости сложного эфира линейно зависит от количества атомов углерода в каждой из цепей, если считать длину другой цепи постоянной, для довольно большого ряда сложных эфиров. А коэффициенты этих зависимостей отличаются для различных рядов, что ещё раз подтверждает влияние на растворимость эфира, как части от спирта, так и части от кислоты. Также наличие двойных связей ухудшает смешиваемость сложного эфира с водой, а вот присутствие ароматического фрагмента, наоборот, улучшает. В случае кратных связей, они также оказывают наибольший эффект при их наличии в соответствующей кислоте. Кроме того, авторы уделили внимание и влиянию разветвленности углеводородных хвостов, температурной зависимости растворимости, а также рассмотрели случай наличия солей в растворах.

Работа [62] посвящена измерению ряда свойств растворителей, используемых при производстве целлюлозы. В частности, были получены данные о растворимости воды в бутилацетате в диапазоне температур 282.15 К – 302.15 К. Измерения проводились синтетическим методом.

С помощью практически аналогичной методики, растворимость н-бутилацетата в воде при 298.15 К была измерена в работе [63].

1.1.3 Равновесия жидкость-жидкость в тройных и четверных системах, содержащих исследуемые вещества.

Как уже было указано ранее, согласно правилу фаз Гиббса (1) при переходе от бинарных систем к тройным, вариантность системы также возрастает на единицу, таким образом, в изобарно-изотермических условиях мы имеем уже не одну ноду, характеризующую взаимную растворимость двух веществ, а целую бинодальную кривую. В случае же четырёх компонентов область гетерогенности будет ограничена целой поверхностью расслоения. Всё это требует модификаций конкретных методик исследования равновесий жидкость-жидкость в многокомпонентных системах, при том, что физический смысл методов остаётся аналогичным как для бинарных, так и для тройных и четверных систем.

В частности, титриметрический метод изучения равновесий жидкость-жидкость в приложении к трёхкомпонентным системам подробно описан в работе [64]. В случае, когда конечная точка титрования фиксируется по помутнению раствора (эту вариацию титриметрического анализа в литературе часто называют «cloud point technique»), анализ сводится к приготовлению гомогенного раствора и титрованию третьим компонентом до помутнения раствора. После этого добавлением некоторого количества компонента, который неограниченно смешивается с двумя другими веществами, смесь гомогенизируют, а затем снова титруют до помутнения раствора. На рисунке 12 представлена схема движения по треугольнику составов при реализации этого метода титриметрического анализа.

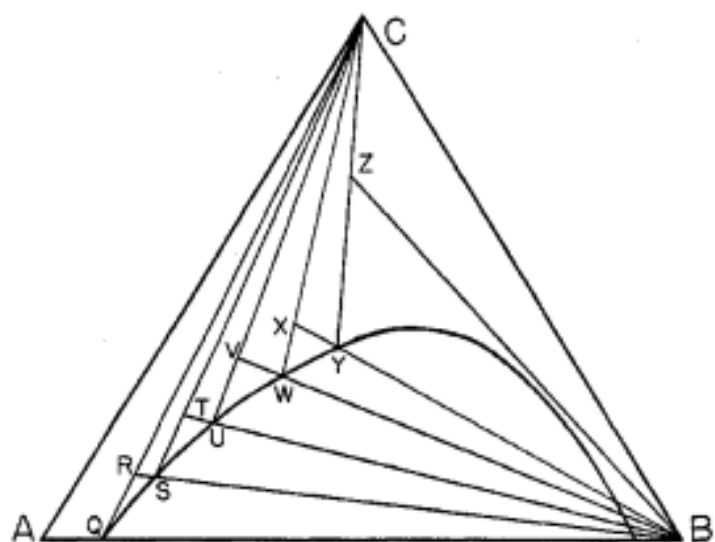


Рисунок 12. Схема титрования методом «cloud point technique» [64].

Этим методом в работе [64] были получены фазовые диаграммы для ряда тройных систем, в том числе и для системы уксусная кислота – н-бутилацетат – вода (Рис. 13).

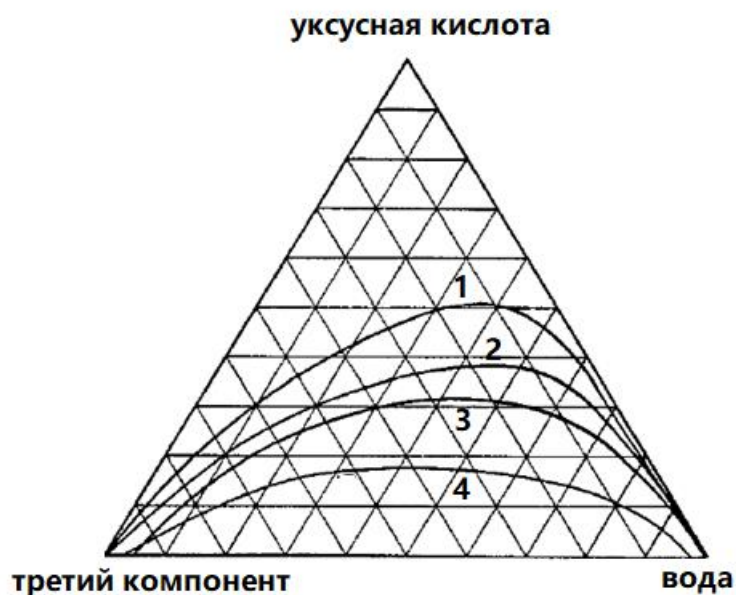


Рисунок 13. Фазовая диаграммы для тройных систем уксусная кислота – вода – фенхон (1)/ н-бутилацетат (2)/ изопрен (3)/ триацетин (4) при 297.15 К [64].

Титриметрический метод до сих пор является распространённым методом изучения взаимной растворимости в многокомпонентных системах, так как позволяет получать данные с достаточно высокой точностью. В частности, ранее в работе [65] была использована модифицированная методика, которая совмещала в себе титрование

до гомогенизации и титрование на помутнение для уменьшения возможной ошибки титриметрического анализа, модифицированная методика позволила получать данные при нескольких температурах в рамках одного эксперимента. Нами были получены данные о взаимной растворимости компонентов в четверной системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода (при соотношении н-амиловый спирт : н-амилацетат = 1:1) и во всех её тройных подсистемах при четырёх температурах (293.15 К, 303.15 К, 313.15 и 323.15 К). На рисунке 14 представлена поверхность четверной системы при 293.15 К, построенная на основе полученных данных.

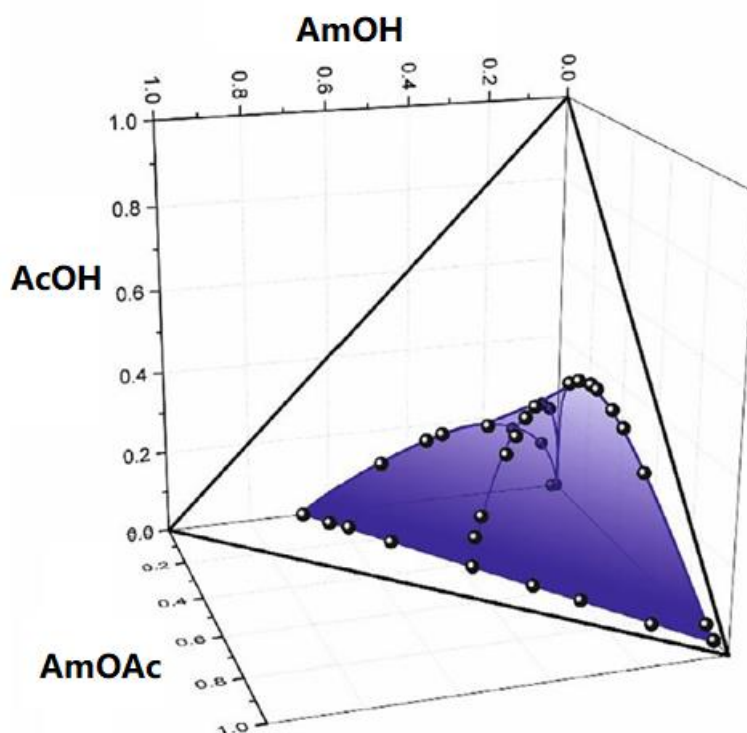


Рисунок 14. Поверхность расслоения системы уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода при 293.15 К [65].

Коллективом Venkataratnam A., Rao J. R. и Rao C. были получены данные о взаимной растворимости компонентов и составах сосуществующих фаз для ряда систем ацетон – вода – сложный эфир (н-амилацетат, метилацетат, этилбутират, этилпропионат) при 303.15 К [66]. Взаимную растворимость компонентов измеряли титриметрически (вблизи расслаивающейся системы сложный эфир – вода титровали на помутнение, а в верхней части треугольника Гиббса-Розебома титровали до гомогенизации системы). На рисунке 15 приведены фазовые диаграммы, полученные авторами.

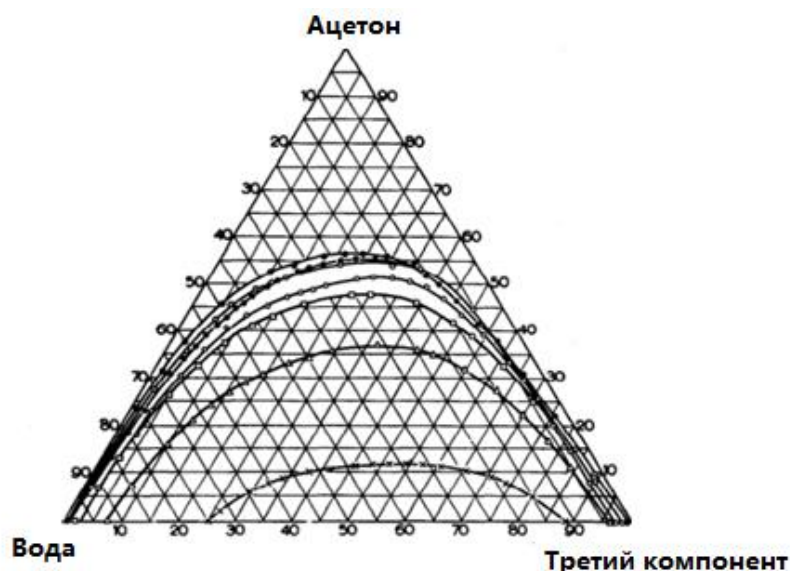


Рисунок 15. Взаимная растворимость компонентов в системах ацетон – вода – сложный эфир (× – метилацетат, Δ – этилацетат, □ – пропилацетат, ⊙ – н-бутилацетат, ⊗ – н-амилацетат, ⊖ – этилпропионат, ● – этилбутират) при 303.15 К [66].

Определение составов сосуществующих фаз была проведено по другой методике. Авторы готовили исходную тройную гетерогенную систему, выдерживали её 4 часа при постоянной температуре в делительной воронке и периодически перемешивали. Затем равновесные фазы отделяли, взвешивали и определяли состав каждой из фаз. Для полученных данных строили диаграммы селективности (Рис. 16), а также проводили проверку по методу Ханда (Рис. 17).

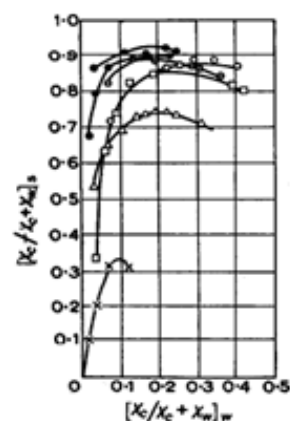
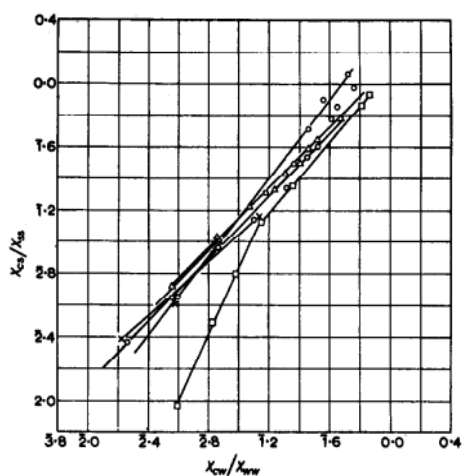


Рисунок 16. Проверка по методу Ханда Рисунок 17. Диаграммы селективности для изученных систем [66]

Изучению равновесий жидкость – жидкость в трёх тройных системах вода – пропан-1-ол – н-амилацетат/ циклогексанол/ циклогексилацетат при 298.2 К [67]. Для определения составов на концах нод гетерогенные смеси выдерживали 4 часа в термостате при постоянном перемешивании, затем отстаивали в термостате до полного расслоения, отбирали фазы и анализировали их состав с помощью газовой хроматографии. На рисунке 18 изображены полученные экспериментальные ноды для системы вода – пропан-1-ол – н-амилацетат, а также расчетные составы, полученные с помощью модели UNIFAC. Также авторы использовали еще две модели локального состава (UNIQUAC, NRTL) для корреляции данных, кроме того, была проведена проверка по методу Отмера-Тобиаса (Рис 19).

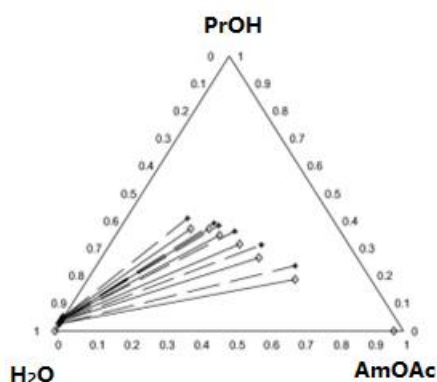


Рисунок 18. Экспериментальные (---) и модельные (—) (UNIFAC) ноды для системы 1-пропанол – вода - н-амилацетат [67]

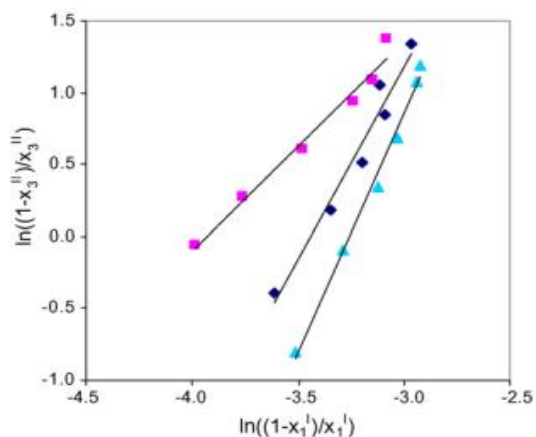


Рисунок 19. Проверка по методу Отмера-Тобиаса [67]

Авторы коллективом Resa J. M., Goenaga J. M., Iglesias M., Gonzalez-Olmos R. и Rozuelo D. изучали равновесия жидкость-жидкость в двух тройных системах этанол – вода – этилацетат/н-амиловый спирт при 298.15 К, 308.15 К и 318.15 К [68]. Исходную гетерогенную систему перемешивали при постоянной температуре, а затем выдерживали без перемешивания сутки, после чего отбирали фазы, состав которых определяли посредством измерения плотности и показателя преломления (Рис 20). На основе экспериментальных данных проводили расчёт параметров модели UNIQUAC.

Была проведена проверка по методу Отмера-Тобиаса (Рис. 21). Также полученные фазовые диаграммы сравнивали с рассчитанными по модели UNIFAC (Рис. 22).

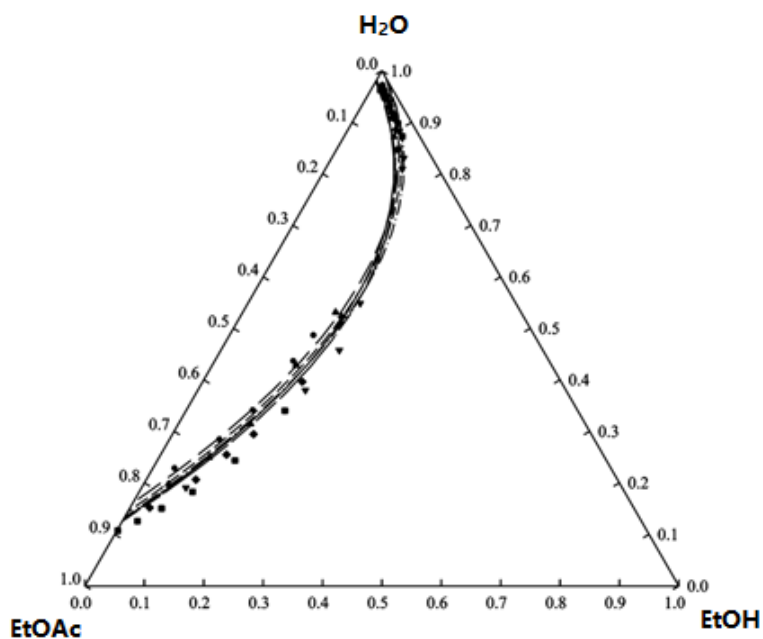


Рисунок 20. Фазовая диаграмма для системы этанол – этилацетат – вода при различных температурах [68]

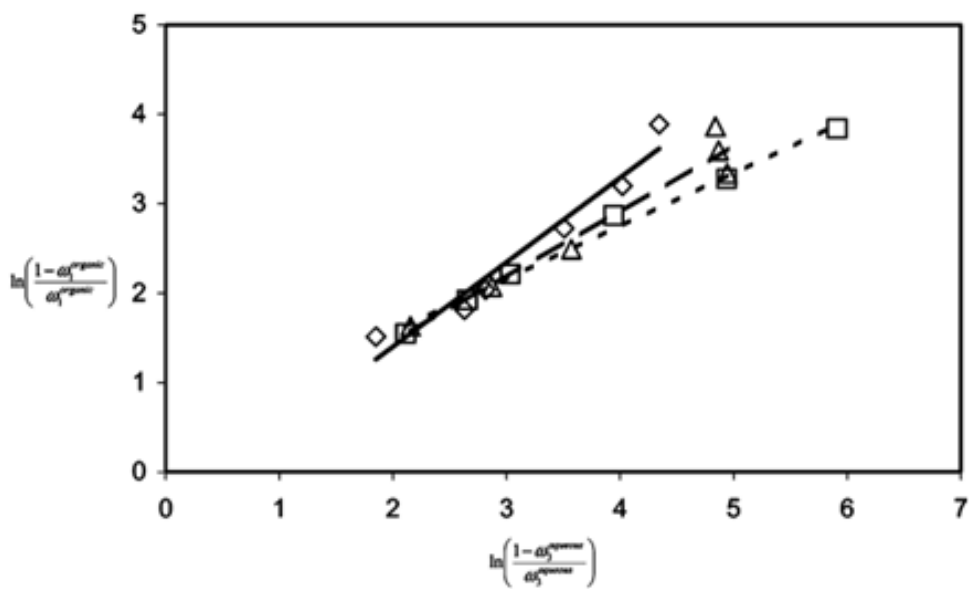


Рисунок 21. Проверка по методу Отмера-Тобиаса [68]

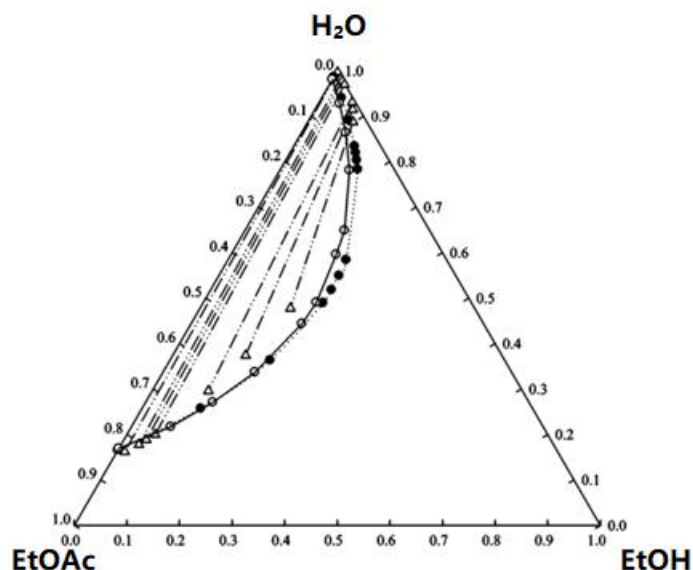


Рисунок 22. Сравнение экспериментальных данных и расчётных значений с помощью модели UNIFAC [68].

В статье [69] приведены результаты изучения равновесий жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело и жидкость – жидкость – твёрдая фаза в тройных системах малоновая кислота – вода спирт (н-амиловый спирт, 2-метилпропан-1-ол, 3-метилбутан-1-ол) при 292.15 К. Ход бинодальной кривой определяли с помощью титрования на помутнение. Составы сосуществующих фаз определяли посредством кислотно-основного титрования малоновой кислоты с фенолфталеином в качестве индикатора (Рис. 23, 24).

Изучение фазовых равновесий в аналогичных смесях, содержащих щавелевую кислоту, было проведено коллективом Faizal M., Smagghe F. J., Malmary G. H., Lozar J., Molinier J. R. Данные были получены при 298.15 К. Методология эксперимента была похожа на описанную выше, при этом количество воды в фазах определяли с помощью титрования по Карлу-Фишеру [70]. На рисунке 25 представлена фазовая диаграмма системы щавелевая кислота – н-амиловый спирт – вода при 298.15 К.



Рисунок 23. Фазовая диаграмма системы вода – малоновая кислота – 2-метилпропан-1-ол при 292.15 К [69]



Рисунок 24. Фазовая диаграмма системы вода – малоновая кислота – н-амиловый спирт при 292.15 К [69]

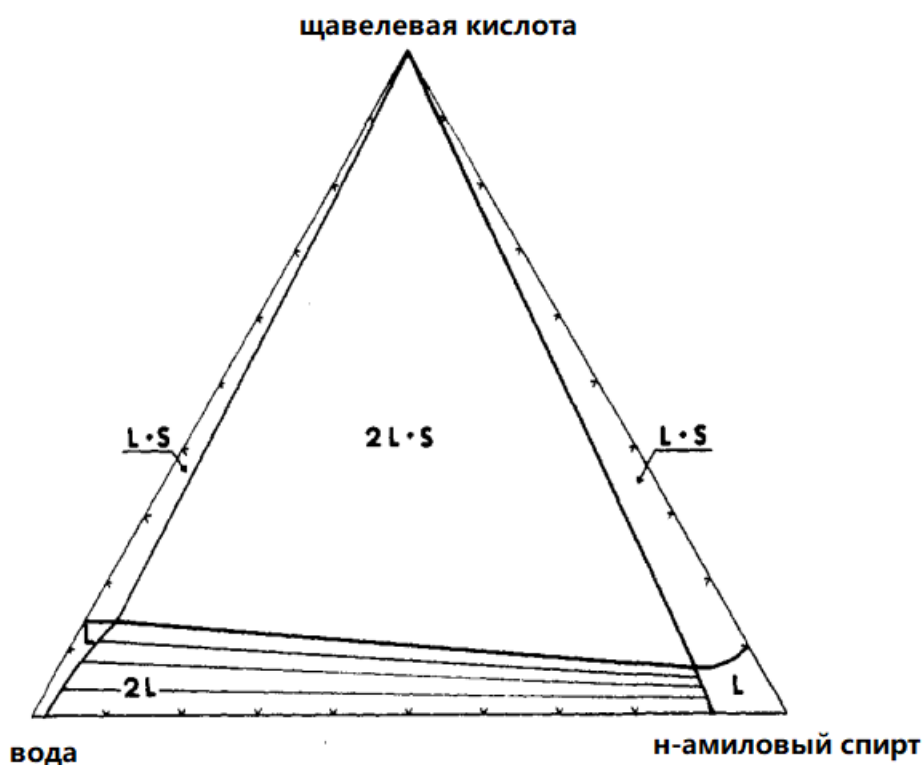


Рисунок 25. Фазовая диаграмма системы вода – щавелевая кислота – н-амиловый спирт при 298.15 К [70].

Равновесия жидкость – жидкость в некоторых тройных системах, содержащих воду и пропан-2-ол при температуре 293.16 К были предметом изучения в работе [71]. В рамках данного обзора наиболее интересна система пропан-2-ол – метилбутилацетат – вода (Рис. 26). Экспериментальная процедура заключалась в перемешивании гетерогенных смесей в термостате в течение получаса с последующим отбором аликвот равновесных фаз после их расслоения и анализе состава. Спирт определяли газохроматографически, а количество воды – титрованием по Карлу-Фишеру. Взаимную растворимость компонентов изучали с помощью титрования до гомогенизации смеси. Из экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты распределения воды и пропан-2-ола, а также фактор разделения.

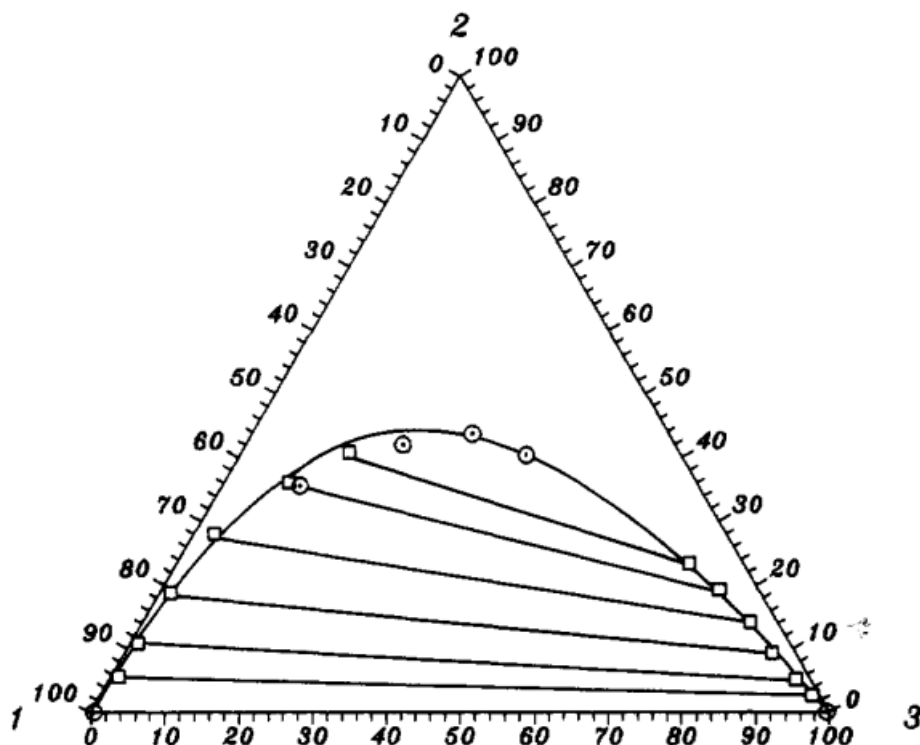


Рисунок 26. Фазовая диаграмма системы вода (1) – пропан-2-ол (2) – метилбутилацетат (3) при 293.16 К [71].

Авторами [72] были получены данные о фазовых равновесиях в смеси щавелевой кислоты, н-амилового спирта и воды при 303.15 К (Рис. 27). Для определения составов сосуществующих фаз использовали кислотно-основное титрование (определение количества щавелевой кислоты) и титрование по Карлу-Фишеру (определение количества воды). Авторы обнаружили расхождение с данными, представленными в работе [70]. Оценку экстракционных характеристик проводили с помощью анализа коэффициентов распределения и значений селективности.

Тем же научным коллективом была изучена система аконитовая кислота – изобутилацетат – вода при 303.15 К (Рис. 28) [73]. Методика эксперимента была аналогична, описанной в [72]. Кроме анализа коэффициентов распределения и селективности авторы провели корреляцию экспериментальных значений с помощью моделей UNIQUAC и NRTL.

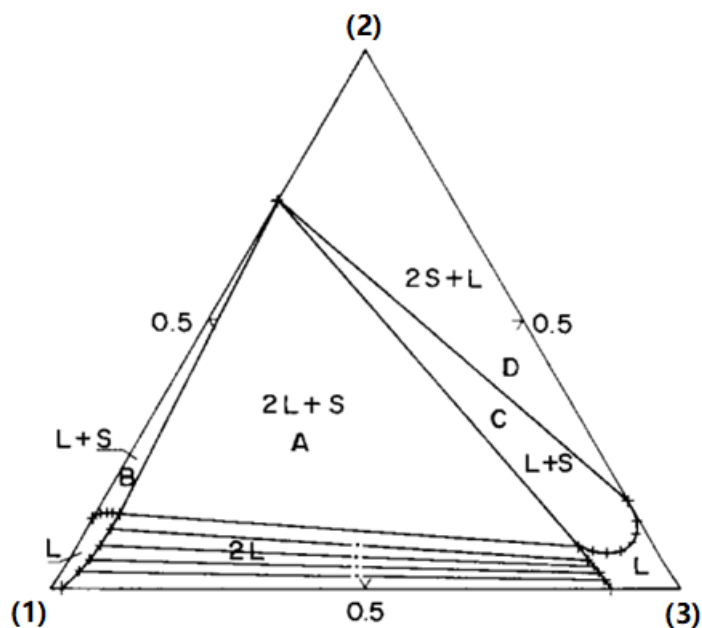


Рисунок 27. Фазовая диаграмма системы вода (1) – щавелевая кислота (2) – н-амиловый спирт (3) при 303.15 К [72].

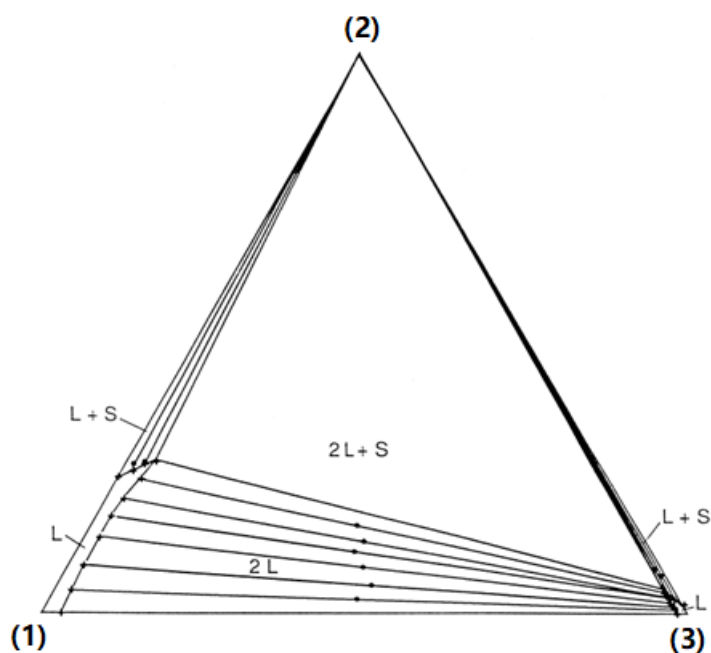


Рисунок 28. Фазовая диаграмма системы вода (1) – аконитовая кислота (2) – изобутилацетат (3) при 303.15 К [73].

В работе [74] даны результаты изучения равновесий жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода при двух температурах (303.15 К и 323.15 К). На рисунке 29 приведена полученная фазовая диаграмма. Было замечено,

что повышение температуры на 20 К приводит к слабому росту взаимной растворимости компонентов. Ход бинодальной кривой определяли изотермическим титрованием гетерогенной смеси до её гомогенизации. Определение составов на концах нод проводили методом газовой хроматографии. Для подтверждения достоверности полученных данных использовали метод Кэмпбелла. На основе экспериментальной информации были оценены коэффициенты моделей UNIQUAC и NRTL.

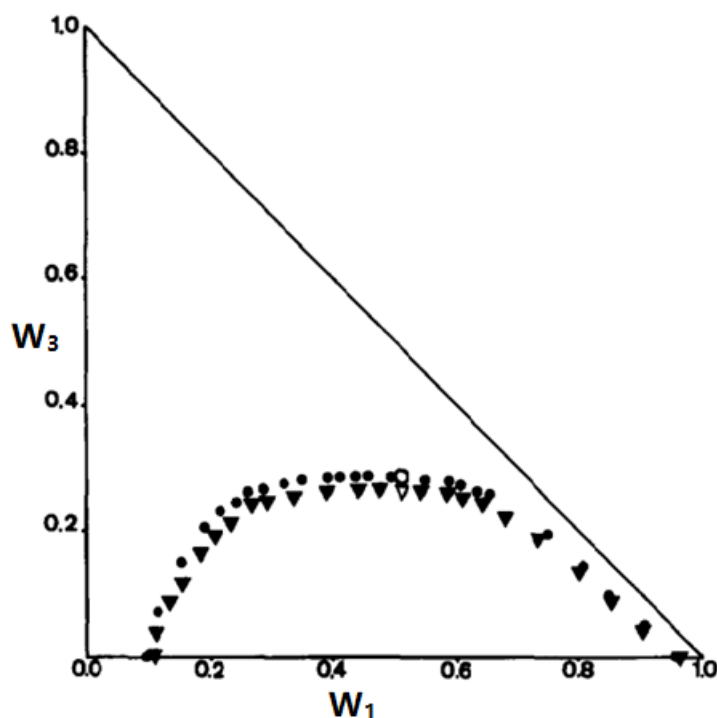


Рисунок 29. Фазовая диаграмма системы вода (1) – н-амиловый спирт (2) – уксусная кислота (3) при 303.15 К и 323.15 К [74].

Ту же систему в диапазоне температур 288.15 К – 323.15 К исследовали авторы работы [75]. Экспериментальные данные были получены на основе газохроматографического анализа составов сосуществующих фаз после установления фазового равновесия в термостатируемой ячейке. Экспериментальные данные авторы сопоставляли с расчётами по трём моделям локального состава (UNIQUAC, UNIFAC и NRTL). Авторы пришли к выводу, что модели UNIFAC и NRTL позволяют получить наиболее согласованные с экспериментом значения.

Авторы Wang L., Cheng Y., Li X. изучали фазовые равновесия в системах уксусная кислота – н-амилацетат – вода и уксусная кислота – 2-метилэтилацетат – вода

при трёх температурах (304.15 К, 332.15 К и 366.15 К) [76]. Фазовое равновесие достигалось посредством перемешивания исходной системы в термостате в течение 2 часов с последующим выдерживанием в термостате без перемешивания в течение 5 часов до полного расслоения. Газовая хроматография и метод Карла-Фишера использовали для определения составов фаз. На рисунке 30 представлена полученная авторами фазовая диаграмма системы уксусная кислота – н-амилацетат – вода при 304.15 К в сравнении с кривой, рассчитанной по модели NRTL.

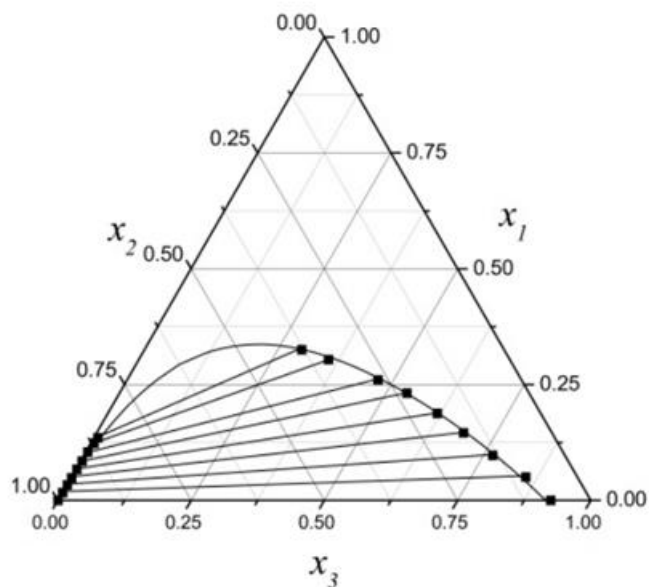


Рисунок 30. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота (1) – вода (2) – н-амилацетат (3) при 304.15 К [76].

Четверная система лимонная кислота – н-бутиловый спирт – вода – трикаприлин (5% в брутто-составе) при 298.15 К изучали авторы [77] (Рис. 31). После перемешивания в течение 30 минут в термостате систему отстаивали до расслоения, затем определяли состав фаз. Концентрацию кислоты определяли потенциометрическим титрованием, содержание спирта и воды измеряли газохроматографически. Количество трикаприлина высчитывали из баланса масс. Также было проведено сравнение с расчётами по моделям UNIQUAC и NRTL.

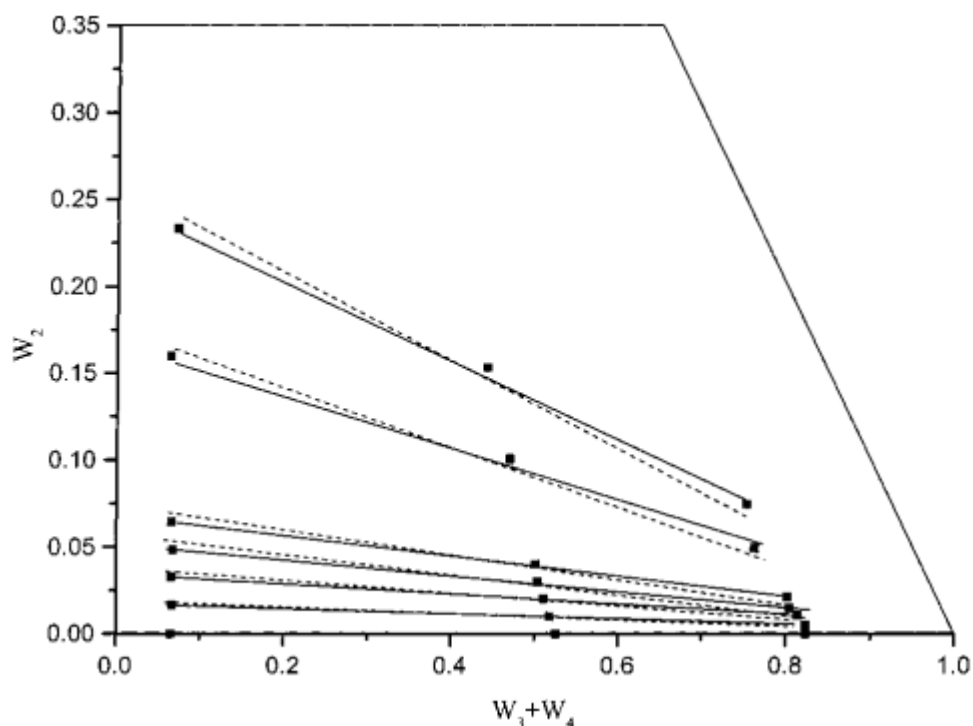


Рисунок 31. Фазовая диаграмма системы вода (1) – лимонная кислота (2) – н-бутиловый спирт (3) – трикаприлин (4) (5% в брутто-составе) при 298.15 К [77].

В работе [78] приведены результаты изучения равновесий жидкость-жидкость в ряде смесей спирт – вода – гидроксид натрия при 298.15 К. Количественный анализ был проведен с помощью спектроскопии в ближнем ИК диапазоне. На рисунке 32 приведена фазовая диаграмма одной из изученных систем.

Работа [79] интересна тем, что в ходе изучения равновесий жидкость – жидкость в системе н-бутанол – бутанон – вода при разных температурах авторы обнаружили качественный переход в топологии фазовой диаграммы. Так как тройная система содержит две расслаивающиеся подсистемы, то при температурах ниже 290 К две бинадальные кривые не пересекаются. Интересно, что в данной тройной системе взаимная растворимость компонентов существенно падает с ростом температуре, поэтому начиная с 291 К две области гетерогенности сливаются в одну (Рис. 33).

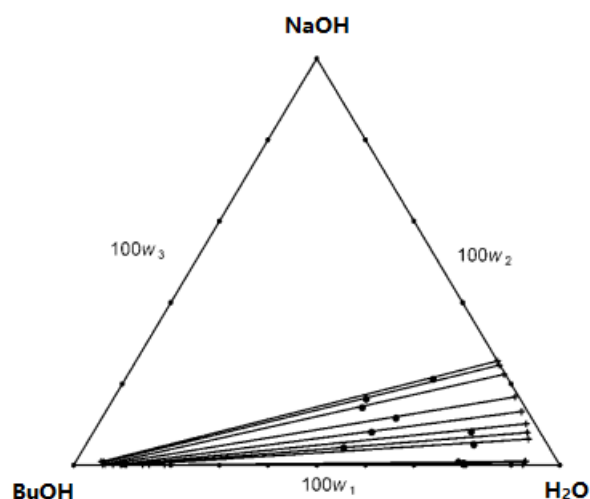


Рисунок 32. Фазовая диаграмма системы вода (1) – гидроксид натрия (2) – н-бутиловый спирт (3) при 298.15 К [78].

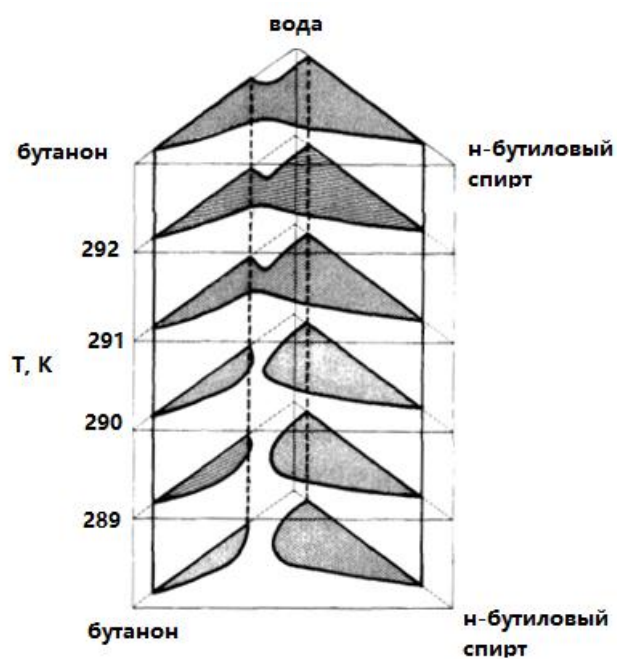


Рисунок 33. Фазовая диаграмма системы н-бутанол – бутанон – вода при разных температурах [79].

Данные о фазовых равновесиях жидкость – жидкость в трёх тройных системах н-бутанол – сложный эфир – вода при 318.15 К представлены в статье [80]. Результаты были получены с помощью газохроматографического анализа. На рисунке 34 представлены ноды в системе н-бутанол – метилметакрилат – вода. Были проведены

корреляция данных по методу Отмера-Тобиаса, а также модельные расчёты (UNIQUAC, NRTL).

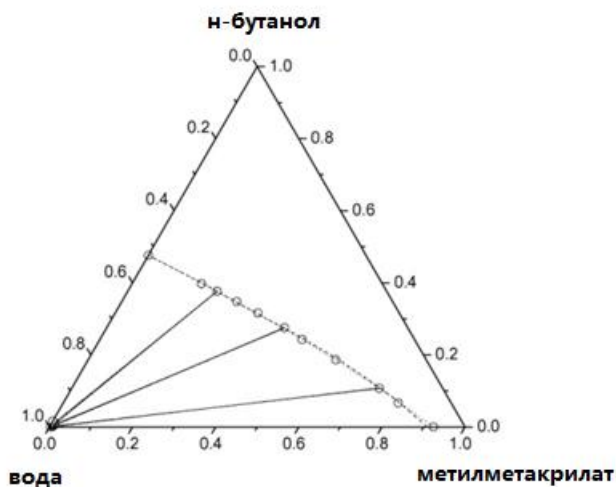


Рисунок 34. Фазовая диаграмма системы н-бутанол – метилметакрилат – вода при 318.15 К [80].

Система н-бутанол – 2,3-бутандиол – вода при 303.15 К привлекла внимание коллектива Sharma S., Pandya G., Chakrabarti T. и Khanna P. Взаимную растворимость изучали с помощью «cloud point technique», составы сосуществующих фаз определяли с помощью газового хроматографа (Рис. 35). Проверку согласованности данных проводили по уравнению Отмера-Тобиаса.

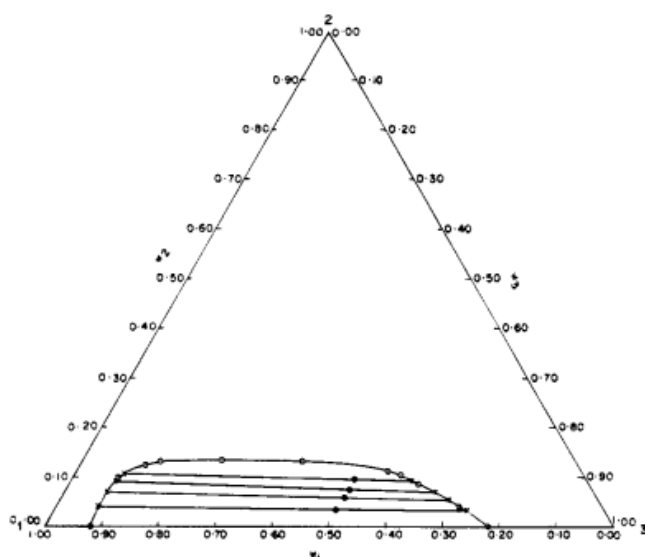


Рисунок 35. Фазовая диаграмма системы вода (1) – 2,3-бутандиол (2) – н-бутанол (3) при 303.15 К [81].

В статье [82] авторы предлагают интересный способ представления данных о равновесии жидкость – жидкость в дополнение к стандартным методам, таким как треугольник Гиббса-Розебома и тетраэдр составов. Этот метод позволяет сжать диаграмму многокомпонентной системы в плоскость. Авторы предлагают строить график зависимости доли одного компонента в четверной системе от доли другого компонента (кривые распределения), как функции двух параметров, характеризующих исходный брутто-состав:

$$M = \frac{X_3^*}{(X_2^* + X_3^*)} \quad (6)$$

$$N = X_2^* + X_3^* \quad (7)$$

где x_i^* - доля i -компонента в брутто-составе. Такие зависимости можно построить для каждой из сосуществующих фаз. На рисунке 36 представлен график для органической фазы системы вода – ацетон – n -пропанол – n -бутанол.

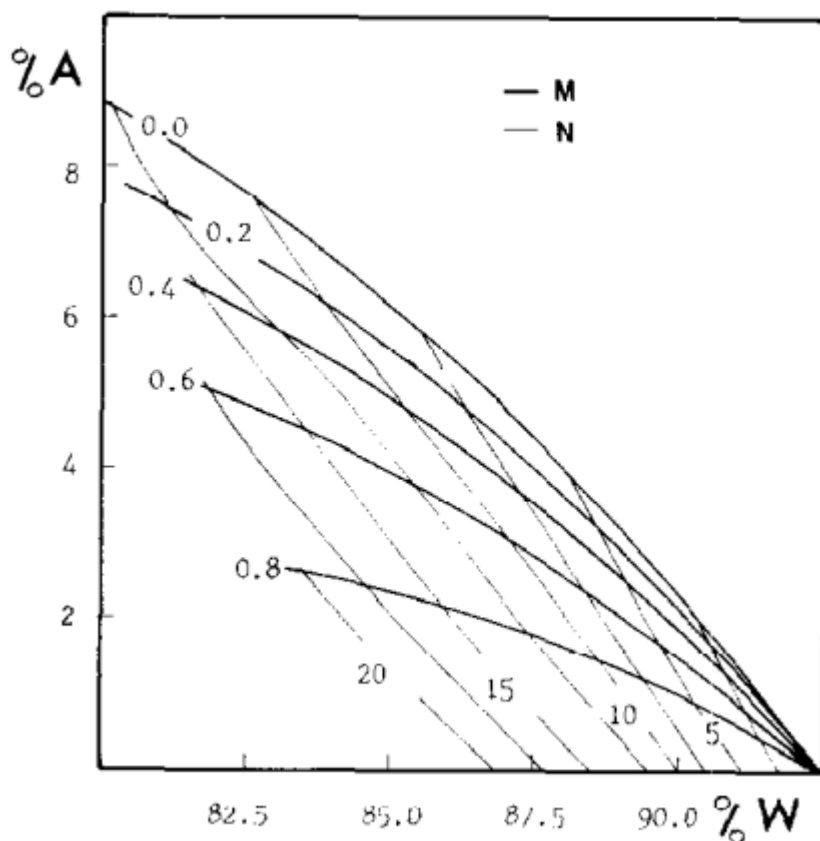


Рисунок 36. Кривые распределения для органической фазы системы вода (W) – ацетон (A) – n -пропанол – n -бутанол при 298.15 К [82].

В работе [83] приведены фазовые диаграммы (взаимная растворимость компонентов и составы сосуществующих фаз) для восьми тройных систем спирт – метил трет-бутиловый эфир – вода при 298.15 К. На рисунке 37 представлена фазовая диаграмма смеси н-бутанол – метил трет-бутиловый эфир – вода при 298.15 К. Взаимную растворимость исследовали титриметрическим методом. Для установления составов сосуществующих фаз использовали титрование по Карлу-Фишеру и рефрактометрию. Корреляцию данные проводили по уравнению, предложенному Шаватý [84], а также по методу Ханда.

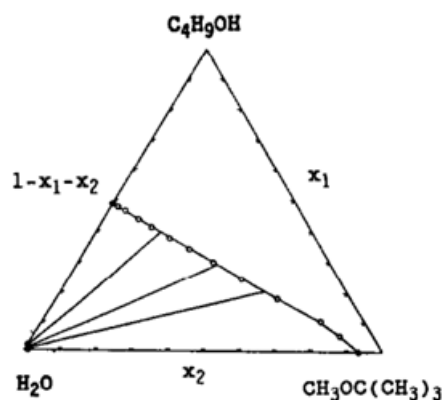


Рисунок 37. Фазовая диаграмма системы н-бутанол – метил трет-бутиловый эфир – вода при 298.15 К [83].

Letcher T. M., Sewry J. D. и Naran D. по аналогичной методике изучали фазовые равновесия в восьми системах спирт – диэтиловый эфир – вода при 298.15 К [85] (Рис. 38).

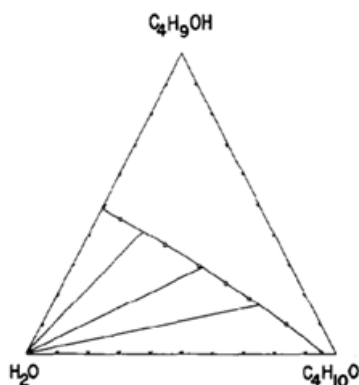


Рисунок 38. Фазовая диаграмма системы н-бутанол – диэтиловый эфир – вода при 298.15 К [85].

Авторы [86] изучали влияние присутствия различных солей на взаимную растворимость компонентов в системе уксусная кислота – н-бутанол – вода при 298.15 К. Составы на концах нод определяли с помощью газохроматографического анализа. Авторы показали, что добавление хлорида натрия или калия приводит к существенному увеличению области расслоения системы, при этом эффект тем сильнее, чем больше соли добавлено в систему (Рис. 39). Моделирование фазовых равновесий проводили с помощью уравнений NRTL и Eisen-Joffe [87].

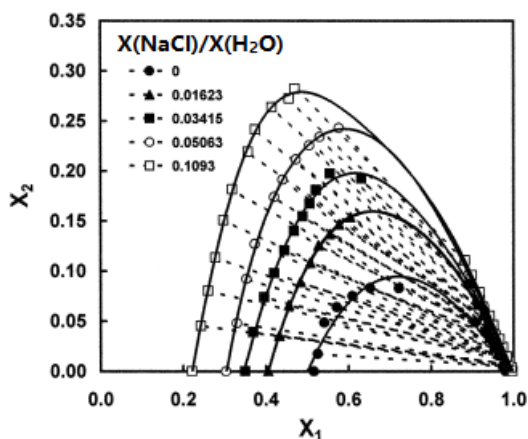


Рисунок 39. Зависимость взаимной растворимости системы вода (1) – уксусная кислота (2) – н-бутанол (3) от концентрации хлорида натрия при 25 °С [86].

Исследование равновесий жидкость – жидкость в системах вода – пропанол/бутанол/пентанол – 1,1-дифторэтан при 323.2 К в условиях высокого давления (1.32 МПа и 3.08 МПа) представлено в работе [88]. Равновесие изучали статическим методом. На рисунке 40 фазовая диаграмма системы вода – н-бутанол – 1,1-дифторэтан при 323.15 К и 1.32 МПа. Экспериментальные данные сравнивали с расчётами по трём моделями (UNIQUAC, NRTL, LEMF [89]).

Работа [90] посвящена изучению равновесий жидкость – жидкость в тройных системах типа спирт (этанол/1-пропанол/2-пропанол/1-бутанол/2-метил-2-пропанол) – вода – соль (сульфат/фосфат/цитрат калия) при 298.15 К. Содержание спирта определяли с помощью газовой хроматографии. Содержание сульфата калия определяли титриметрически. Гравиметрический анализ использовали для определения сульфата калия. Методом ВЭЖХ измеряли содержание цитрата калия. На рисунке 41 в качестве примера приведена полученная авторами диаграмма системы этанол – вода – фосфат калия.

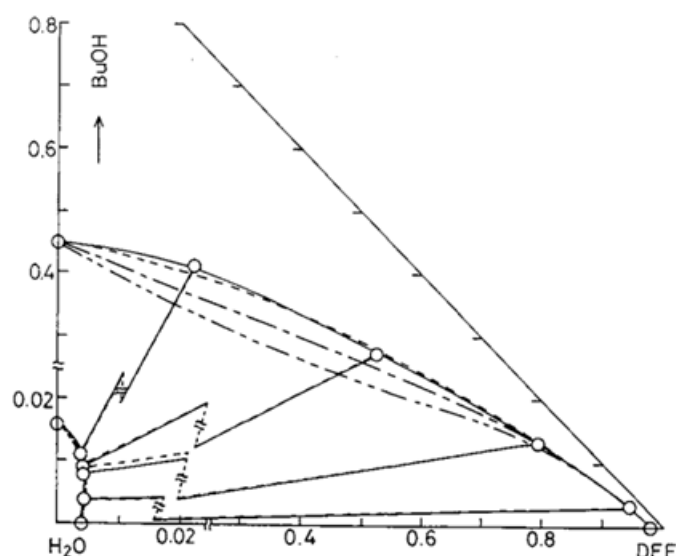


Рисунок 40. Составы сосуществующих фаз в вода (H_2O) – н-бутанол ($BuOH$) – 1,1-дифторэтан (DFE) при 323.15 К и 1.32 МПа: $\circ-\circ$ – эксперимент, --- – UNIQUAC, - - - - NRTL, - - - - LEMF [88].

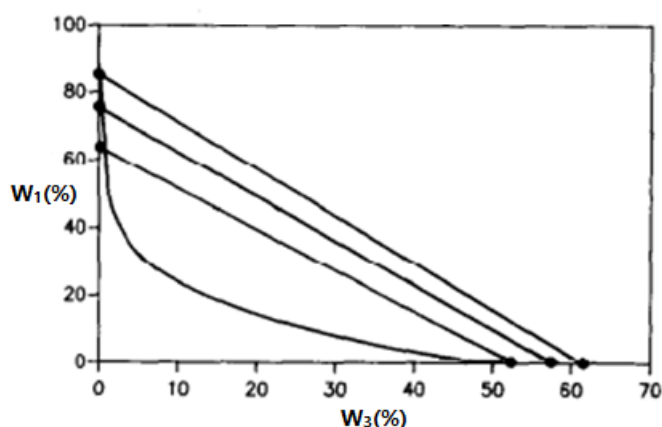


Рисунок 41. Бинодаль системы этанол (1) – вода (2) – фосфат калия (3) при 298.15 К [90].

Работа [91] представляет собой изучение равновесий жидкость – жидкость в восьми системах спирт – вода – толуол и восьми смесях спирт – вода – мезитилен при 298.15 К. Ход бинодали исследовали с помощью «cloud point technique», а составы сосуществующих фаз устанавливали с помощью титрования по Карлу-Фишеру и рефрактометрии. На рисунке 42 изображена фазовая диаграмма для системы н-бутанол – вода – толуол. Авторы также провели оценку бинодали по методам Ханда и Трейбала.

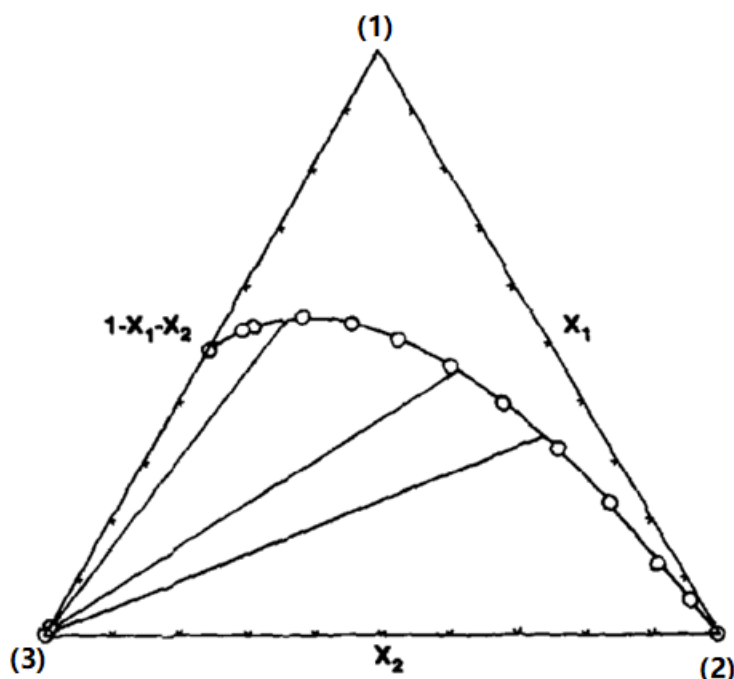


Рисунок 42. Бинодаль системы н-бутанол (1) – толуол (2) – вода (3) при 298.15 К [91].

Статья [92] посвящена изучению составов равновесных фаз в тройных системах н-бутанол – вода – фосфорная кислота и н-бутилацетат – вода – фосфорная кислота при 308.15 К (Рис. 43, 44). Фосфорную кислоту определяли посредством потенциометрического титрования, а воду – титрованием по Карлу-Фишеру. Экспериментальные данные сравнивали с расчётом по модели UNIQUAC. Кроме того, проводили проверку по Отмеру-Тобиасу, а также анализировали значения коэффициента распределения фосфорной кислоты между фазами и фактора разделения. Было показано, что коэффициент распределения является возрастающей функцией от содержания кислоты в водной фазе, а вот фактор разделения ведет себя по-разному в этих системах. Симбатно изменяется с количеством кислоты в случае системы с н-бутанолом и антибатно – в системе, содержащей н-бутилацетат.

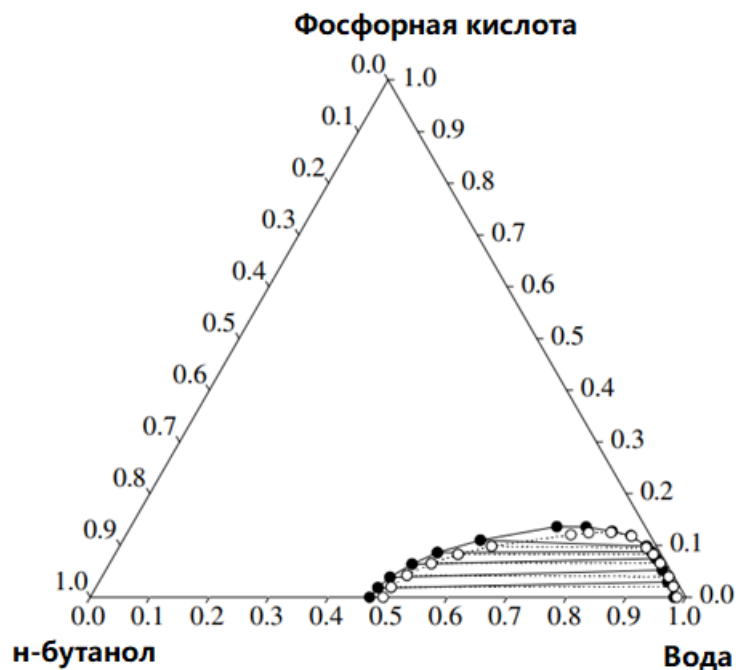


Рисунок 43. Фазовая диаграмм системы н-бутанол – вода – фосфорная кислота при 308.15 К [92].

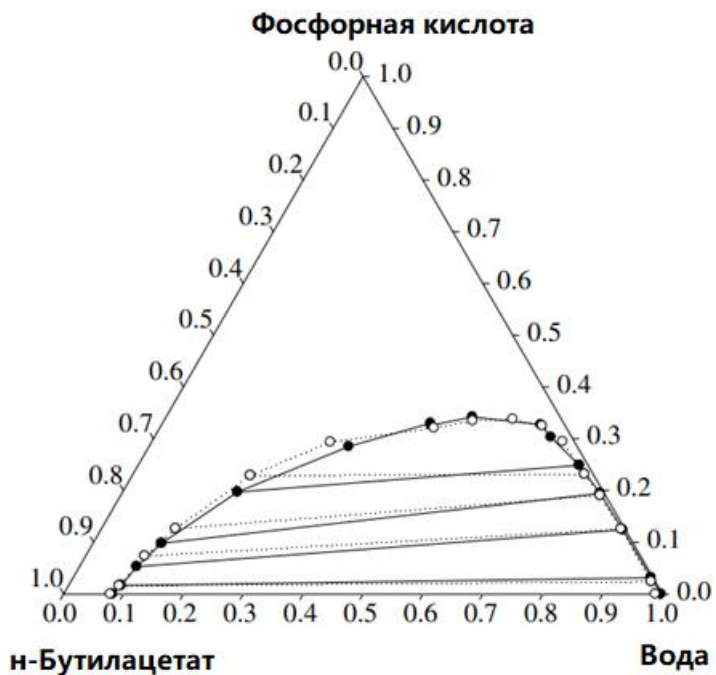


Рисунок 44. Фазовая диаграмм системы н-бутилацетат – вода – фосфорная кислота при 308.15 К [92].

Данные о взаимной растворимости компонентов и нод в смеси этиленгликоль – вода – н-бутиловый спирт при 300.15 К были получены в работе [93]. Взаимную растворимость изучали титриметрически, а для нахождения нод измеряли плотность и

показатель преломления. Авторы провели сравнение своих данных с литературной информацией для сходных систем с н-амиловым спиртом, н-гексильовым спиртом и этилметилкетон (Рис. 45). Корреляцию экспериментальных значений провели с помощью уравнений Ханда и Отмера-Тобиаса. Состав критической фазой оценивали по методу Трейбала.

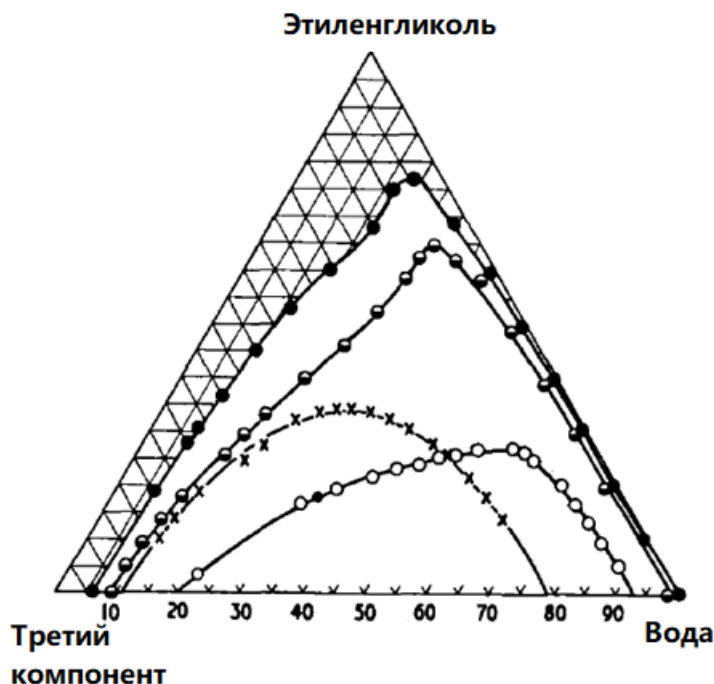


Рисунок 45. Взаимная растворимость компонентов системах этиленгликоль – вода – н-бутиловый спирт (○)/ н-амиловый спирт (●)/ н-гексильовый спирт (⊖)/ метилэтилкетон (×) при 300.15 К [93].

Фазовые равновесия жидкость-жидкость в смесях метанола и воды с четырьмя разными сложными эфирами при 303.15 К стали предметом исследования авторов [94]. Взаимную растворимость изучали титриметрически, составы сосуществующих фаз устанавливали посредством измерения плотности. На рисунке 46 приведены экспериментальные данные для систем, содержащих н-бутилацетат, н-амилацетат, этилпропионат и этилбутират в сравнении с литературной диаграммой для смеси с этилацетатом при 293.15 К [95]. Авторы провели корреляцию по уравнению Ханда и оценили критическую точку с помощью метода Трейбала.

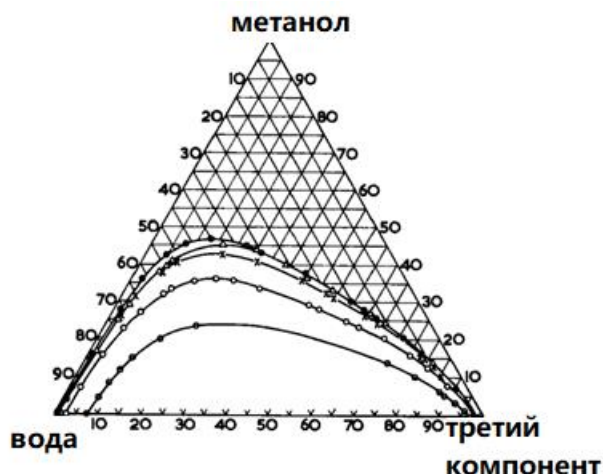


Рисунок 46. Фазовые диаграммы систем н-бутилацетат (×)/ н-амилацетат (⊗)/ этилпропионат (○)/ этилбутират (Δ) – метанол – вода при 303.15 К [94] и системы этилацетат – метанол – вода (⊖) при 293.15 К [95].

В статье [96] представлены результаты аналогичного исследования нескольких смесей сложных эфиров с водой и пропанолом при 303.15 К (Рис. 47). Также были проведены корреляция экспериментальных данных по методу Ханда. На основе сравнения этих данных с информацией для метанолсодержащих систем [94] авторы делают вывод, что рассматриваемые сложные эфиры лучше подходят для экстракции н-пропанола из воды, чем метанола.



Рисунок 47. Фазовые диаграммы систем н-пропилацетат (○)/ н-бутилацетат (×)/ н-амилацетат (▲)/ этилпропионат (Δ)/ этилбутират (□) – н-пропанол – вода при 303.15 К [96] и системы этилацетат – н-пропанол – вода (●) при 293.15 К [95].

Систему уксусная кислота – н-бутилацетат – вода при трёх температурах (298.15 К, 303.15 К и 308.15 К) изучали авторы [97]. Титрованием на помутнение они получили данные о взаимной растворимости, а составы сосуществующих фаз устанавливали газохроматографически. На рисунке 48 показана полученная при 293.15 фазовая диаграмма в сравнении с теоретической (UNIFAC) диаграммой. Также были проведены анализ значений коэффициент распределения кислоты, и корреляция по методу Отмера-Тобиаса.

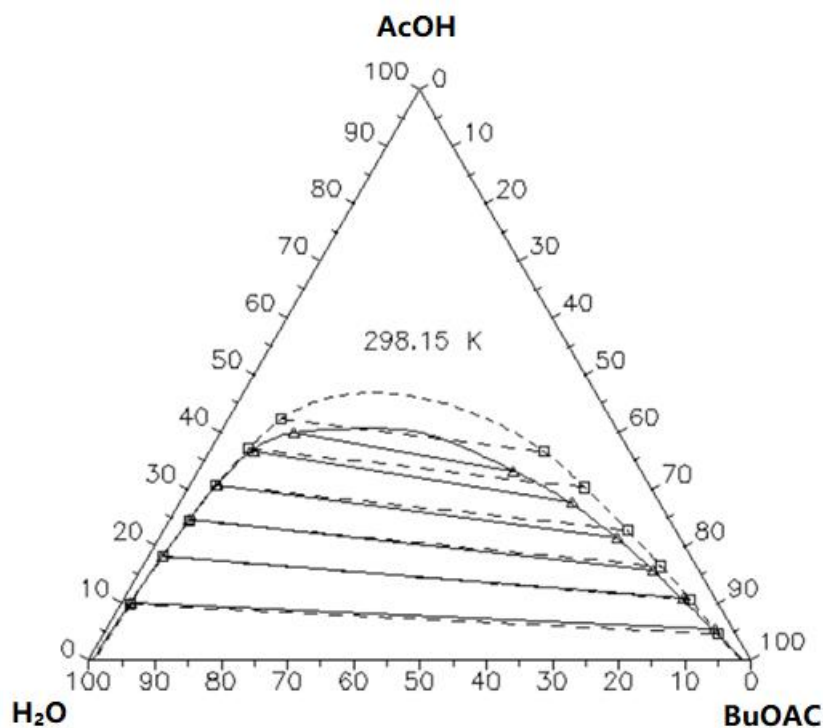


Рисунок 48. Фазовые диаграммы систем уксусная кислота (AcOH) – н-бутилацетат (BuOAc)– вода (H₂O) при 293.15 К [97].

Muralimohan S. и Rao P. B. [98] изучали равновесия жидкость-жидкость в системах фосфорная кислота – н-бутанол – вода и фосфорная кислота – н-бутилацетат – вода при 308.15 К. Полученные фазовые диаграммы представлены на рисунках 49, 50. Авторы провели корреляцию данных с помощью уравнений Отмера-Тобиаса и Ханда. На основе построений по методу Ханда, а также методами Шервуда и Колиджа была проведена оценка критических точек систем.

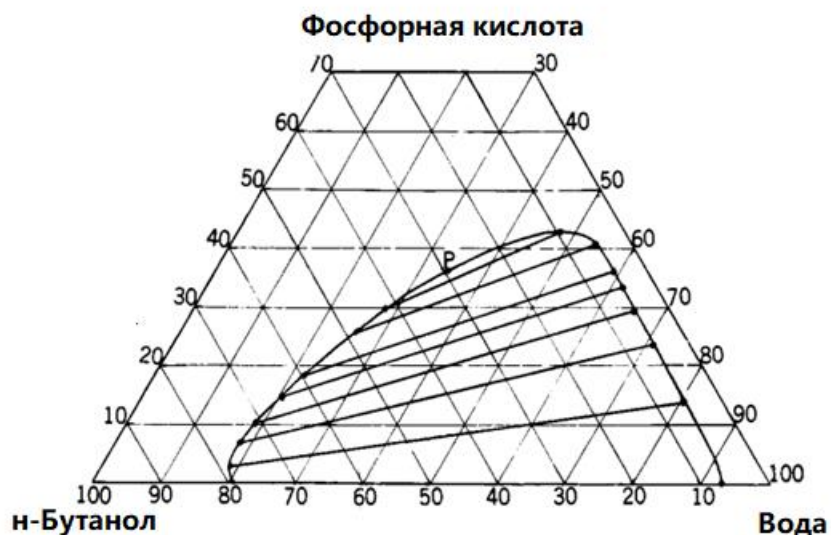


Рисунок 49. Фазовые диаграммы систем фосфорная кислота – н-бутанол– вода при 308.15 К [98].



Рисунок 50. Фазовые диаграммы систем фосфорная кислота – н-бутилацетат– вода при 308.15 К [98].

В работе [99] экспериментально (методами газовой хроматографии и «cloud point technique») получена фазовая диаграмма смеси пропанол – н-бутилацетат – вода при 323.15 К (Рис. 51). Внутреннюю согласованность данных проверяли по методу Отмера-Тобиаса. Экспериментальные результаты сравнивали с расчётом по модели UNIFAC. Кроме того, авторы проводили измерение плотности, вязкости и поверхностного натяжения в обсуждаемой системе.

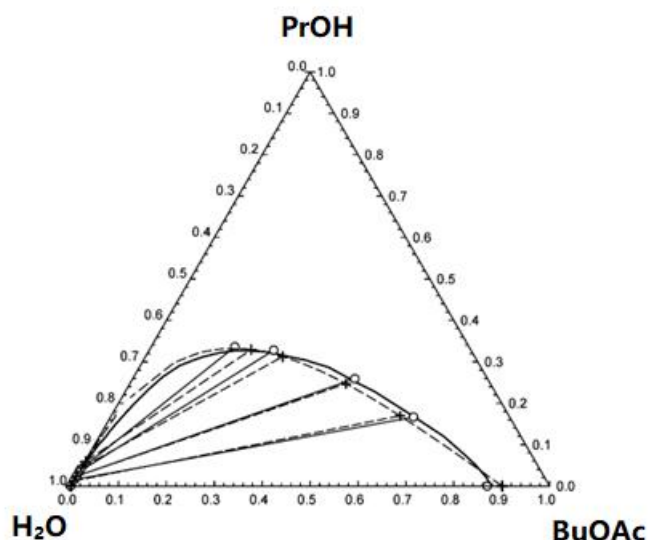


Рисунок 51. Фазовые диаграммы систем н-пропанол – н-бутилацетат – вода при 323.15 К [99].

Равновесия жидкость-жидкость в системах этиленгликоль – н-амиловый спирт – вода и этиленгликоль – н-гексиловый спирт – вода при 20 °С стали предметом исследования авторов [100] (Рис. 52). Ход бинодали изучали титрованием до гетерогенизации, а составы сосуществующих фаз определяли на основе материального баланса после взвешивания каждой из равновесных фаз. Авторы также проводили корреляцию данных по уравнениям Ханда и Бахмана.

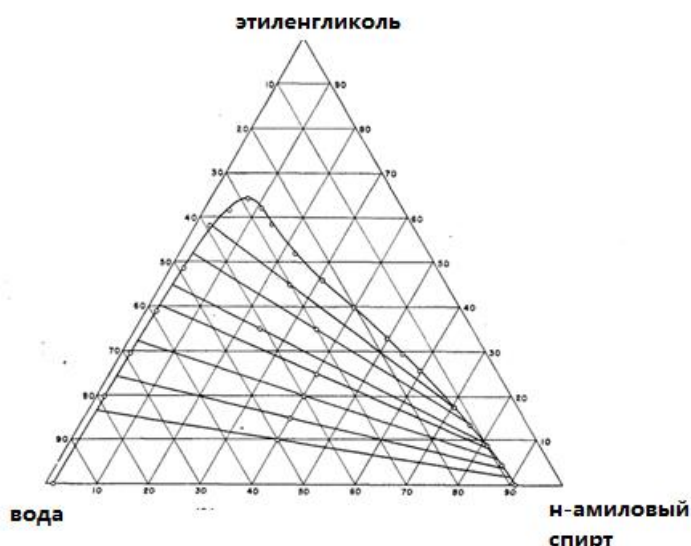


Рисунок 52. Равновесия жидкость-жидкость в системе этиленгликоль – н-амиловый спирт – вода при 293.15 К [100].

В работах [101] и [102] рассматривается температурная зависимость взаимной растворимости компонентов в системах н-амиловый спирт – этанол – вода и н-амиловый спирт – н-пропанол – вода. Для анализа растворов авторы использовали газовую хроматографию. Была найдена общая для этих систем тенденция к небольшому сужению области расслоения с ростом температуры (Рис. 53). На основе экспериментальных данных была проведена оценка параметров модели UNIQUAC.

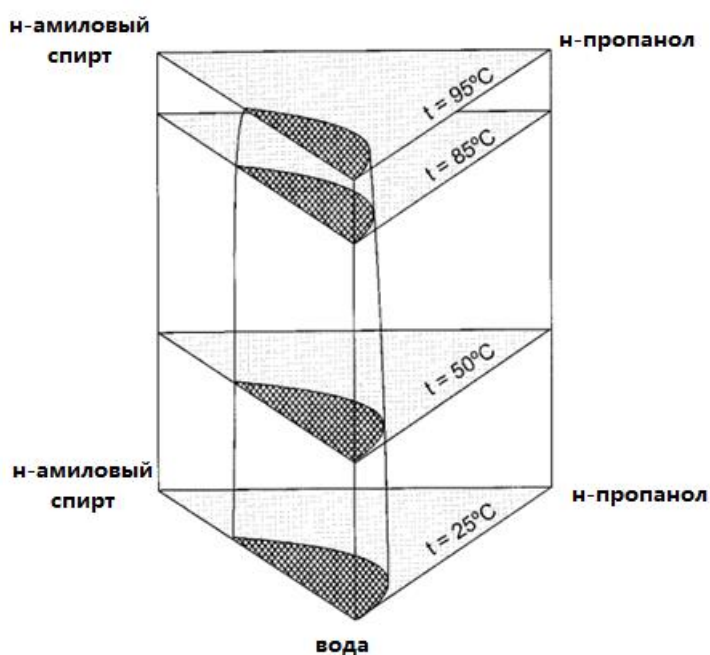


Рисунок 53. Бинодаль системы н-амиловый спирт – н-пропанол – вода при разных температурах [102].

Комплексному изучению равновесий жидкость-жидкость и критических состояний в четверной системе уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода при температуре 293.15 К посвящена работа [103]. Взаимная растворимость компонентов и составы критических фаз исследовали с помощью титриметрического метода, а ноды определяли посредством газовой хроматографии. На рисунке 54 представлена область гетерогенности изученной четверной системы. Было также проведено моделирование фазовых равновесий с помощью групповой модели UNIFAC (Рис. 55).

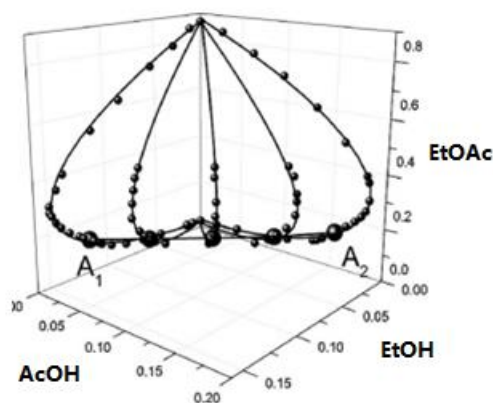


Рисунок 54. Поверхность расслоения четверной системы уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода при 293.15 К [103].

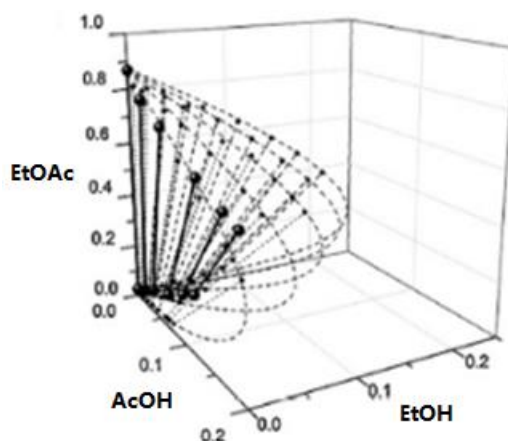


Рисунок 55. Сравнение экспериментальных и расчётных данных о составах сосуществующих фаз [103].

В статье [104] авторы обратили внимание на смесь уксусной кислоты, н-пропанола, н-пропилацетата и воды при 293.15 К и 303.15 К. Были экспериментально получены данные о взаимной растворимости, равновесиях жидкость-жидкость и критических состояниях как в четверной системе, так и её подсистемах (Рис. 56, 57). Методика эксперимента была аналогична указанной выше [103]. Полученные значения аппроксимировали с помощью уравнения Бахмана (Рис. 58), а также сравнивали с расчётом по моделями UNIFAC и NRTL. Обе модели показали достаточно хорошую сходимость экспериментальных составов с расчётными значениями.

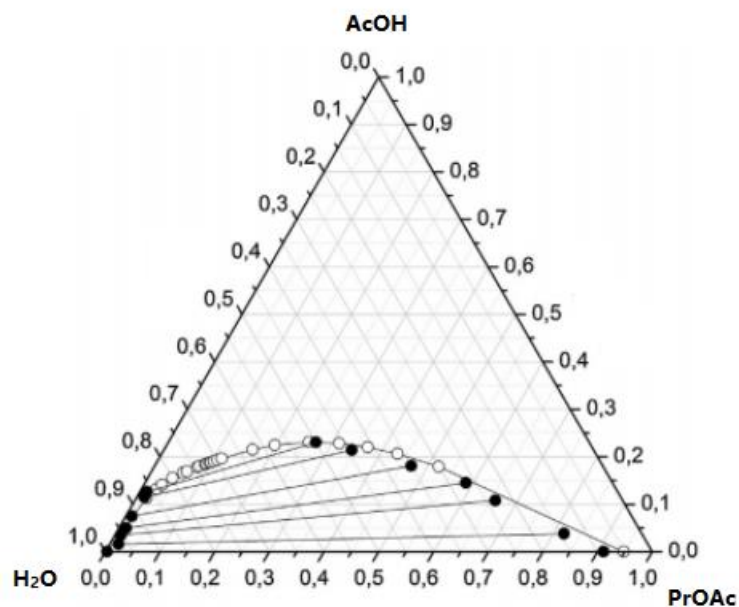


Рисунок 56. Фазовая диаграмма для системы вода – уксусная кислота – н-пропилацетат при 293.15 К [104].

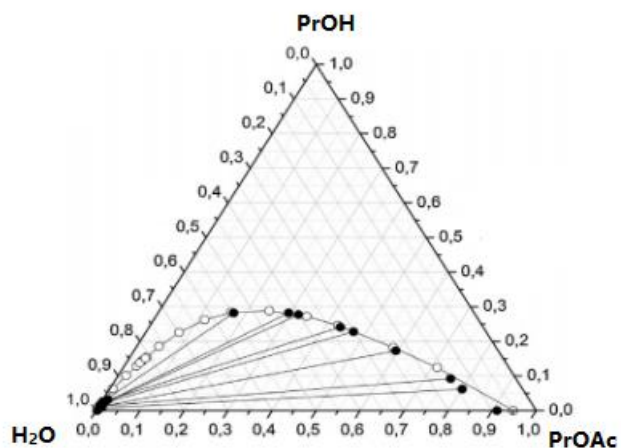


Рисунок 57. Фазовая диаграмма для системы вода – н-пропанол – н-пропилацетат при 293.15 К [104]

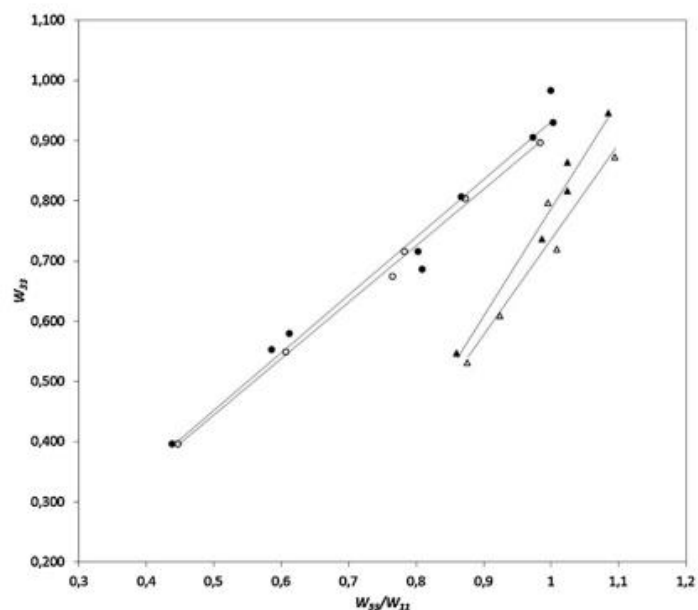


Рисунок 58. Проверка данных с помощью уравнения Бахмана [104]

Фазовые диаграммы четверной системы уксусная кислота – н-бутанол – н-бутилацетат – вода и её трёхкомпонентных подсистем при 308.15 К приведены в работе [105]. Для установления составов сосуществующих фаз применяли газовую хроматографию, а для оценки состава критических фаз использовали титрование. Была проведена корреляция по уравнению Отмера-Тобиаса, а также на основе модели локального состава NRTL. На рисунке 59 в качестве примере приведена полученная авторами фазовая диаграмма системы уксусная кислота – н-бутилацетат – вода при 308.15 К.

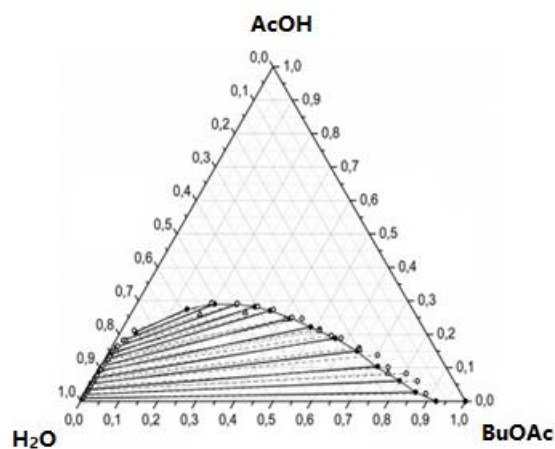


Рисунок 59. Фазовая диаграмма для системы вода – уксусная кислота – бутилацетат при 308.15 К [105]

Подобная методика была применена авторами М. Toikka, V. Vernadskaya и А. Samarov в [106]. В работе приведены данные о взаимной растворимости компонентов, равновесиях жидкость-жидкость и критических состояниях в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода при 303.15 К. На основе экспериментальной информации были оценены параметры модели NRTL. На рисунке 60 представлены бинадаль и ноды для смеси уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода при 303.15 К.

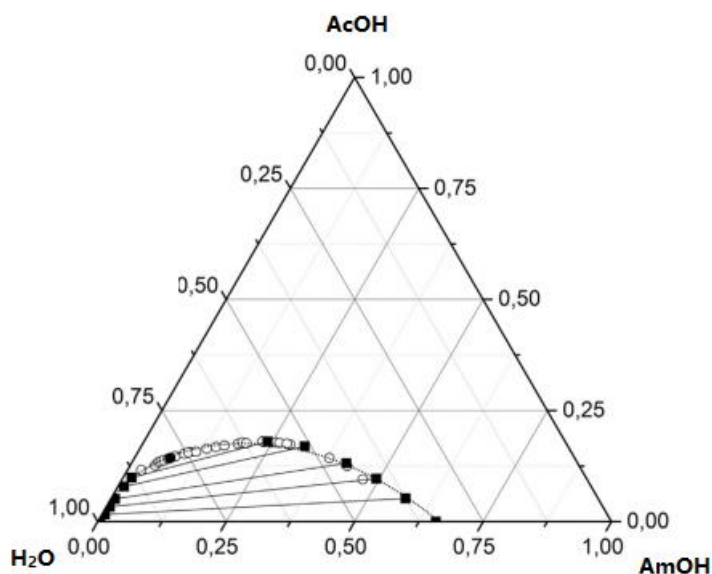


Рисунок 60. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота (AcOH) – н-амиловый спирт (AmOH) – вода (H₂O) при 303.15 К [106]

Системе уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода, но уже при 303.15 К и 313.15 К посвящена работа [107]. Для проведения эксперимента использовали титрование на помутнение (бинадаль и критические состояния) и газовую хроматографию (ноды). Для корреляции экспериментальных данных использовали модель NRTL. На рисунке 61 представлена полученная фазовая диаграмма при 313.15 К.

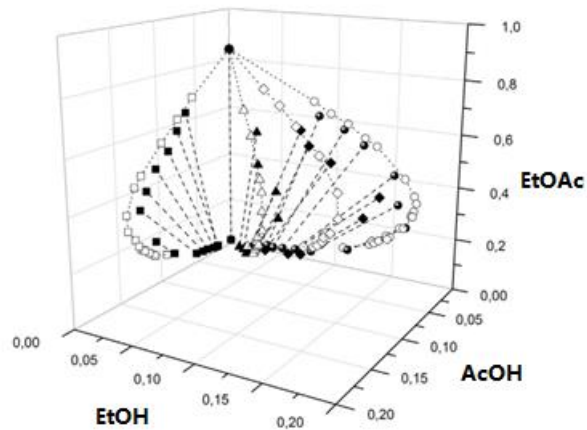


Рисунок 61. Равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота (AcOH) – этанол (EtOH) – этилацетат (EtOAc) – вода при 313.15 К [107]

Аналогичное изучение равновесий жидкость – жидкость в системе с реакцией синтеза этилацетата при 323.15 К и 333.15 К представлено в [108]. В этой работе также дан критический анализ литературной информации, обсуждаются температурные зависимости взаимной растворимости и критических фаз (Рис. 62).

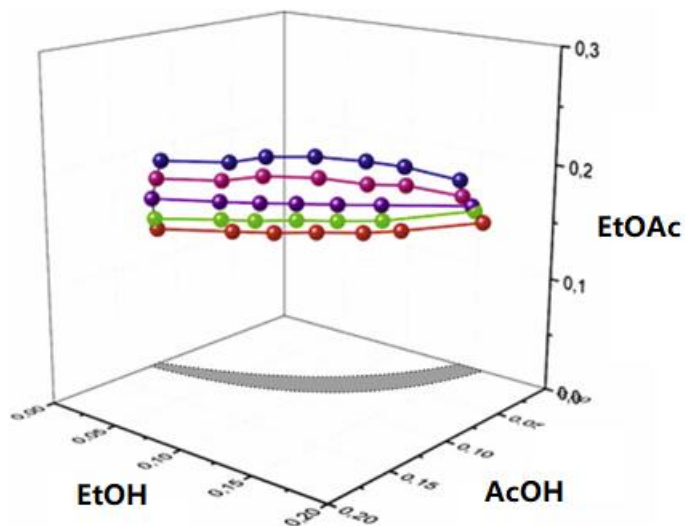


Рисунок 62. Критические кривые системы уксусная кислота (AcOH) – этанол (EtOH) – этилацетат (EtOAc) – вода при 293.15 К[103], 303.15 К[107], 313.15 К[107], 323.15 К[108], 333.15 К[108]

Статья [109] посвящена изучению фазовой диаграммы системы пропионовая кислота – этанол – этилпропионат – вода при трёх температурах (293.15 К (Рис. 63),

303.15 К, 313.15 К). Можно отметить, что область гетерогенности в системе с реакцией синтеза этилпропионата заметно больше, чем в системе с этилацетатом. В работе также обсуждаются температурные закономерности растворимости и критических состояний, которые качественно аналогичны температурным зависимостям в смесях, содержащих уксусную кислоту, спирт, алкилацетат и воду. Экспериментальные значения сравнивали с расчётом по групповой модели UNIFAC.

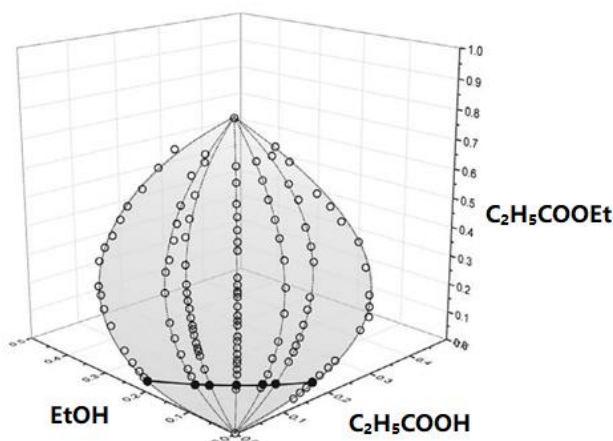


Рисунок 63. Взаимная растворимость компонентов и критическая кривая системы пропионовая кислота – этанол – этилпропионат – вода при 293.15 К [109]

Систему муравьиная кислота – этанол – этилформиат – вода при 298.15 К (Рис. 64) и 308.15 К экспериментально исследовали Trofimova M., Sadaev A., Samarov A., Toikka M. и Toikka A. [110]. Было проведено также моделирование фазовых равновесий с помощью модели локального состава NRTL.

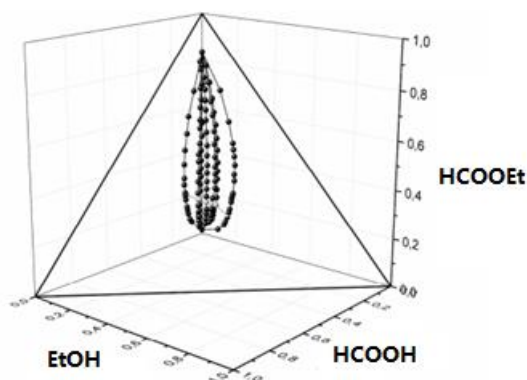


Рисунок 64. Взаимная растворимость компонентов и критическая кривая системы муравьиная кислота – этанол – этилформиат – вода при 298.15 К [110]

Экспериментальное изучение и моделирование расслоения в системе н-пропанол – пропилацетат – вода при трёх температурах (293.15 К, 303.15 К, 313.15 К) провели авторы [111] (Рис. 65). Для расчёта фазовых равновесий использовали модель UNIFAC.

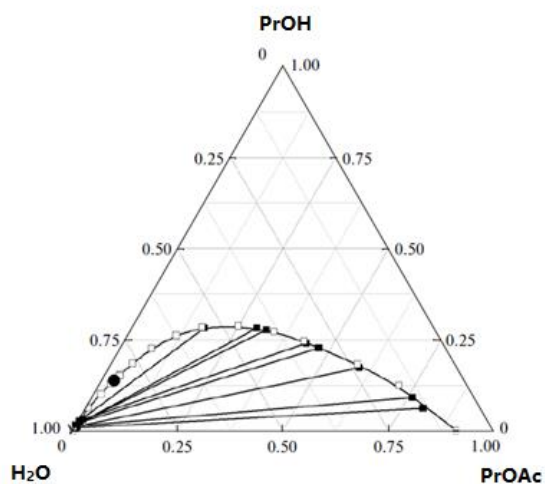


Рисунок 65. Фазовая диаграмма системы н-пропанол – н-пропилацетат – вода при 293.15 К [111]

Результаты титриметрического исследования взаимной растворимости компонентов в смеси уксусная кислота – н-пропанол – н-пропилацетат – вода при 313.15 К (Рис. 66) представлены в [112]. Кроме того, обсуждается вопрос пересечения поверхностей фазового и химического равновесия в данной смеси.

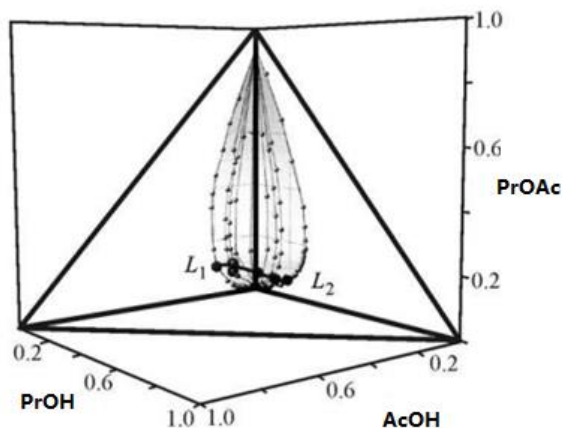


Рисунок 66. Поверхность расслоения в системе уксусная кислота – н-пропанол – н-пропилацетат – вода при 313.15 К [112]

Взаимную растворимость компонентов, составы сосуществующих фаз, а также критические состояния в четверной системе с реакцией синтеза н-пропилпропионата при 303.15 К изучали авторы [113]. Полученная ими фазовая диаграмма представлена на рисунке 67. Экспериментальные составы сравнивали с рассчитанными по модели NRTL.

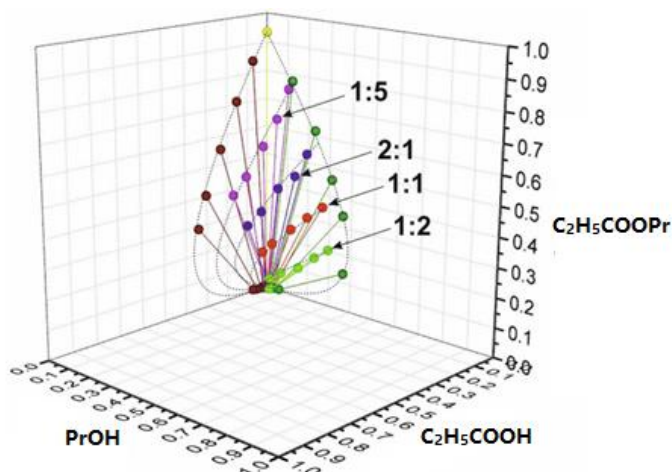


Рисунок 67. Фазовая диаграмма системы пропионовая кислота – н-пропанол – н-пропилацетат – вода при 303.15 К (разными цветами выделены точки, отвечающие разным соотношениям спирт:эфир) [113]

Ту же систему, но при трёх других температурах (293.15 К, 313.15 К, 333.15 К) изучали Samarov A., Toikka M., Trofimova M. и Toikka A. [114] (Рис. 68). Корреляцию экспериментальных данных проводили с помощью уравнений Бахмана и Ханда, а также модели NRTL.

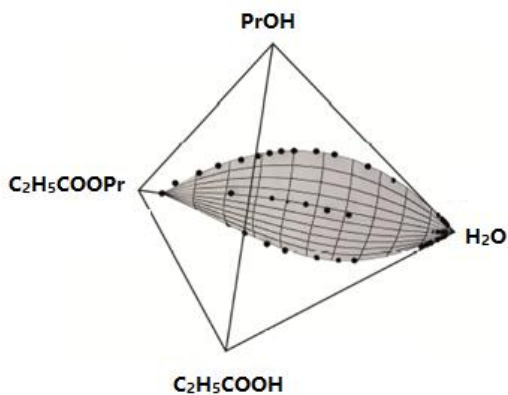


Рисунок 68. Фазовая диаграмма системы пропионовая кислота – н-пропанол – н-пропилпропионат – вода при 333.15 К [114]

Четырёхкомпонентная система, в которой возможно протекание реакции этерификации/ гидролиза н-бутилацетата при 318.15 К стала объектом исследования авторов [115]. На рисунке 69 изображена полученная поверхность расслоения системы. Корреляцию экспериментальных данных проводили по уравнению модели NRTL.

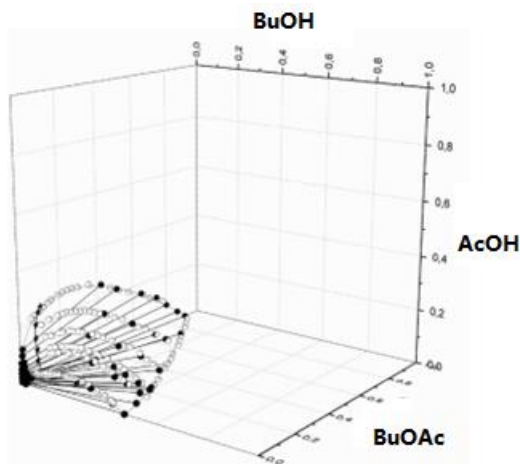


Рисунок 69. Взаимная растворимость компонентов и равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода при 318.15 К [115]

Работа [116] посвящена аналогичному изучению равновесий жидкость-жидкость и критических состояний в системе пропионовая кислота – н-бутанол спирт – н-бутилпропионат – вода при 303.15 К. Экспериментальные данные сопоставляли с расчётом по модели NRTL. На рисунке 70 изображен общий вид поверхности расслоения и критической кривой указанной системы.

Четверная система с реакцией синтеза н-бутилпропионата также изучалась в работе [117] при 293.15 К (Рис. 71). Кроме того, авторы провели расчёт по модели NRTL. В работе также дан критический анализ литературных данных о равновесиях жидкость-жидкость в этой системе и её подсистемах, обсуждаются температурные зависимости.

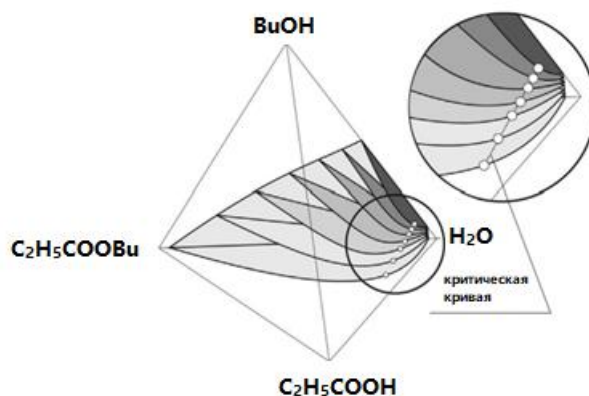


Рисунок 70. Общий вид поверхности расслоения и критической кривой системы пропионовая кислота – н-бутанол – н-бутилпропионат – вода [116]

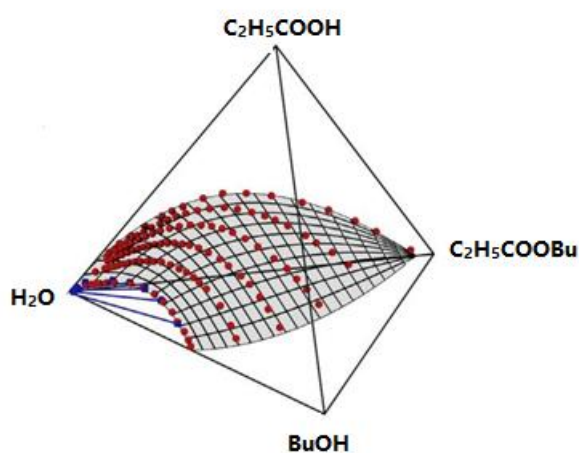


Рисунок 71. Поверхность расслоения системы пропионовая кислота – н-бутанол – н-бутилпропионат – вода при 293.15 К [117]

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

1.2.1 Методы экспериментального изучения равновесий жидкость-пар

Прежде чем приступить к обсуждению работ, посвященных экспериментальному изучению равновесий между жидкой и паровой фазами в различных системах, рассмотрим основные методы и приборы, применяемые в данном направлении исследований.

Отметим, что задача изучения равновесий жидкость-пар является одной из значимых и в некотором смысле классических задач химической термодинамики в силу того, что данные о равновесии жидкость-пар позволяют проводить расчёт коэффициентов активностей компонентов в жидкой фазе. А это даёт нам возможность определения термодинамических параметров систем и процессов: активностей компонентов, а, следовательно, и химических потенциалов, термодинамических констант равновесий и т.д.

Глобальный вопрос об изучении равновесий жидкость-пар в случае многокомпонентных систем включает в себя несколько частных задач, которые могут быть решены как по отдельности, так и в комплексе. К таким задачам относятся измерение температуры кипения жидкости известного состава при заданном давлении, определение давления паров над жидкостью известного состава при заданной температуре – эти задачи напрямую вытекают из изучения равновесий жидкость-пар для индивидуальных веществ, – определение составов равновесных жидкости и пара при заданной температуре или давлении (эта задача характерна именно для многокомпонентных систем).

Различные методы и установки, решающие обозначенные выше задачи подробно рассмотрены в ряде монографий, например, [4, 118–120]. Одним из наиболее логичных и интуитивно понятных методов является статический метод изучения равновесий жидкость-пар, который заключается в прямом измерении давления пара над раствором при определённой температуре. Рассмотрим особенности метода на примере установки, показанной на рисунке 72 [118, 121]. Прежде всего систему вакуумизируют. Затем проводится дегазация исследуемых растворов посредством их многократного вымораживания и откачки газов. После этого всю систему выдерживают в термостате при постоянном перемешивании растворов для установления равновесия жидкость-пар. На последнем этапе проводят измерение давления пара с помощью ртутного манометра и катетометра [118]. Этот прибор хорошо подходит для изучения систем, в которых равновесие жидкость-пар достигается достаточно медленно. Плюсом такого метода являются достаточно высокая точность. Однако стоит отметить, что в классическом виде он не позволяет установить составы сосуществующих фаз, а ртутный манометр ограничивает его применение для высоких температур. Но эти минусы могут быть преодолены.

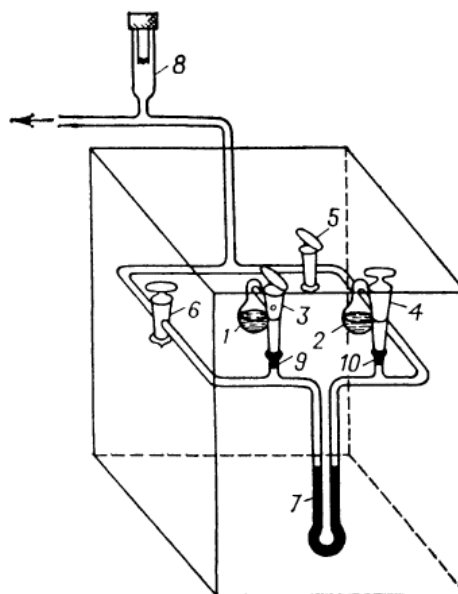


Рисунок 72. Схема установки для измерения давления паров статическим методом: 1,2 – колбы с исследуемыми растворами; 3–6 – двухходовые вакуумные краны; 7 – ртутный манометр; 8 – спектральная лампа; 9,10 – шлифы [118]

Еще одной вариацией статического метода является прибор, разработанный Жаровым [122]. Конструкция этого прибора изображена на рисунке 73. К плюсам такой установки можно отнести её относительную простоту, а также отсутствие необходимости в дегазации жидкости [118]. Однако и эта вариация характеризуется теми же достоинствами и недостатками, что и описанная выше. Основным плюсом является относительно высокая точность измерения давления паров при определённой температуре. Однако в таком случае мы можем получать только изотермические данные, а для изобарического эксперимента нужно привлекать другие методы. Кроме того, для изучения многокомпонентных систем также нужно знать составы сосуществующих фаз, что в такой конструкции непросто реализовать. И в целом, процедура проведения эксперимента оказывается относительно сложна.

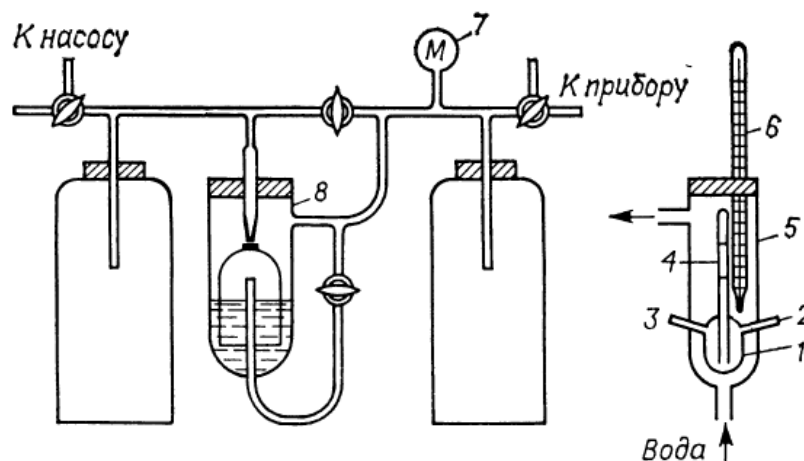


Рисунок 73. Схема прибора для определения давления паров над жидкостью статическим методом конструкции Жарова: 1 – прибор для измерения давления пара; 2,3 – отводы; 4 – капилляр; 5 – стеклянная трубка для термостатирующей жидкости; 6 – термометр; 7 – манометр; 8 – маностат [118]

Еще один метод изучения равновесий жидкость-пар основан на исследовании процесса открытого испарения раствора. Основным достоинством этого метода является его относительная экспрессность, так как он позволяет в рамках одного эксперимента определять состав пара в нескольких точках, а также одновременно определять дистилляционные линии. Само открытое испарение можно проводить в изотермических или изобарических условиях. Экспериментально определяют зависимость состава раствора от его массы, а затем путём дифференцирования зависимости можно рассчитать состав пара, равновесного с раствором конкретного состава [118].

Динамический метод изучения равновесий жидкость-пар, или метод струи инертного газа, заключается в пропускании инертного газа, через исследуемый раствор для его насыщения паром, равновесным с жидкостью. Конструкция такого прибора изображена на рисунке 74. Под действием разрежения, создаваемого в системе, инертный газ проходит через сатуратор, заполненный исследуемой жидкостью. Там он насыщается парами и поступает в поглотительную систему. Зная массу поглощенных паров и объём прошедшего газа можно рассчитать общее давление равновесных паров и парциальные давления компонентов [118]. Динамический метод позволяет получать изотермические данные, а также определять состав пара, равновесного с жидкостью.

Однако у него есть ряд недостатков, ограничивающих его применение: значительная погрешность при достаточно высоком давлении паров (> 100 мм рт. ст.), и большая продолжительность эксперимента при низких температурах [118].

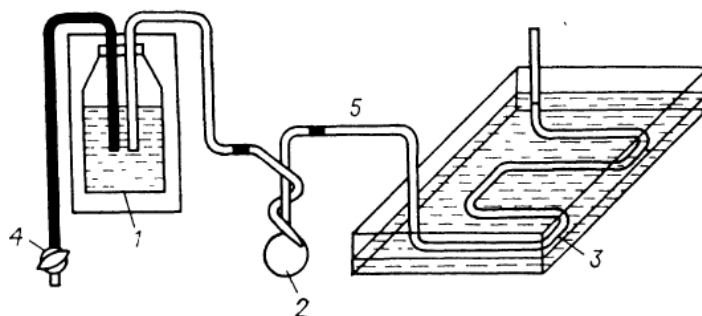


Рисунок 74. Схема прибора для изучения равновесий жидкость-пар динамическим методом: 1 – аспиратор; 2 – ловушка; 3 – сатуратор; 4 – кран; 5 – стеклянная трубка [118]

Изопиестический метод – это специфический метод для определения давления паров в системах, состоящих из летучего и нелетучего компонента (условно растворитель и растворённое вещества) [118]. На рисунке 75 представлена схема изопиестикатора – прибора для изучения равновесий жидкость-пар изопиестическим методом, он представляет собой вакуумный эксикатор с системой термостатирования. Исследуемые и эталонный растворы в бюксах помещают в вакуумный эксикатор и термостатируют. В условиях изолированной системы при достижении равновесия состав растворов изменится так, что давление пара растворителя над всеми растворами будет одинаковым. Возможность одновременно измерить давление пара растворителя над большим количеством раствором – главное преимущество метода. Однако, как уже отмечалось ранее, его применение ограничено изучением смесей нелетучих веществ с летучим растворителем.

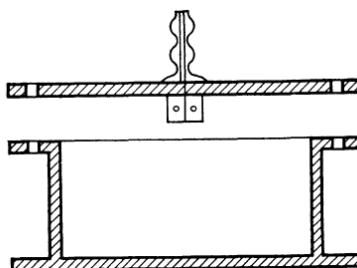


Рисунок 75. Схематичный вид изопиестикатора [118]

Без преувеличения самый распространённый метод изучения равновесий жидкость-пар в многокомпонентных системах – циркуляционный. Он хорошо применим при средних и низких давлениях паров [118]. Суть его заключается в изучении кипящей жидкости, пары которой отводятся в холодильник, где конденсируются, а затем возвращаются в кипящую смесь. Существует большое количество приборов различной конструкции для исследования равновесий между жидкостью и паром, мы рассмотрим лишь некоторые из них.

Прибор конструкции Свентославского (Рис. 76) позволяет измерять температуру кипящей жидкости при определённом давлении (такие установки называются эбулиометрами). Жидкость в сосуде нагревается и закипает. Затем пар, захватывая с собой капельки жидкости, устремляется по трубке в отсек с термометрическим карманом, там жидкость скапывает вниз и возвращается в систему, а пар поднимается дальше, попадает в холодильник, где конденсируется и в виде жидкости возвращается в систему [4]. Наличие термометрического кармана позволяет провести измерение температуры кипения.

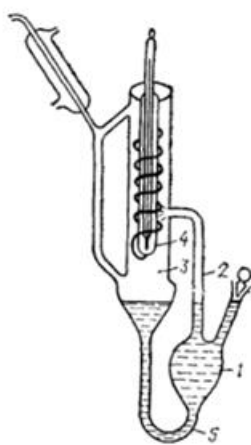


Рисунок 76. Схема прибора для определения температуры кипения жидкости конструкции Свентославского: 1- резервуар для жидкой фазы; 2 – трубка; 3 – сосуд для скапывающей жидкости; 4 – запаянная трубка (термометрический карман); 5 – нижняя трубка, обеспечивающая циркуляцию[4]

По аналогичному принципу работает прибор конструкции Коттреля (Рис. 77). Эти приборы хоть и позволяют определить температуру кипения жидкости, но в них

не предусмотрена возможность отбора фаз, следовательно, мы не можем определить их состав.

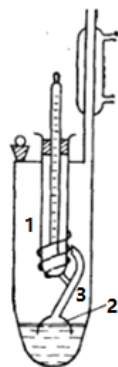


Рисунок 77. Схема прибора для определения температуры кипения жидкости конструкции Коттреля: 1 – термометрический карман; 2 – колокол для отвода кипящей смеси, 3 – насос Коттреля [4]

Системой отбора жидкой и паровой фаз оснащен циркуляционный эбулиометр конструкции Бушмакина (Рис. 78). Однако он не позволяет определять температуру кипения. Вместе с тем этот эбулиометр также может быть модифицирован путём совмещения его с конструкцией, предложенной Коттрелем (так называемый насос Коттреля), что даёт возможность измерения и температуры кипения жидкости [4].

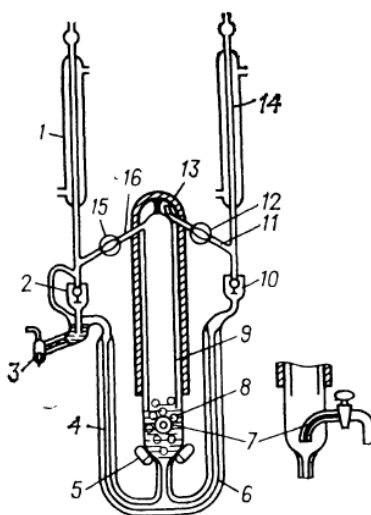


Рисунок 78. Схема прибора для определения температуры кипения жидкости конструкции Бушмакина: 1, 14 – обратные холодильники; 2 – приёмник; 3, 7, 12, 15 – краны; 4, 6, 11, 13, 16 – трубки; 5 – электронагреватель; 8 – сосуд для жидкой фазы; 9 – колокол; 10 – счётчик капель [4]

Распространённым прибором для измерения температуры кипения жидкости при заданном давлении и одновременного определения состава равновесного с ней пара является модифицированный циркуляционный эбулиометр конструкции Свентославского с насосом Коттреля и возможностью отбора жидкой и паровой фаз (Рис. 79) [4, 118].

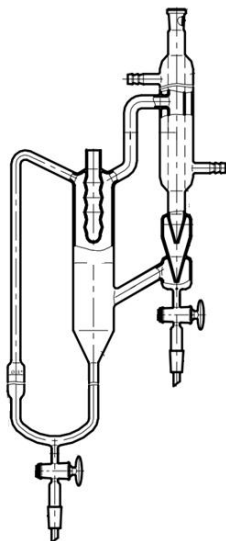


Рисунок 79. Схема модифицированного циркуляционного эбулиометра конструкции Свентославского с насосом Коттреля

Конечно, для успешного применения циркуляционного метода приборы должны удовлетворять целому ряду требований. Необходимо обеспечить перемешивание жидкости в кубе для полного контакта жидкости и пара, а также предотвращения градиентов концентраций. Нужно избегать перегрева жидкости для прецизионного измерения температуры кипения. Кроме того, частичная конденсация пара на стенках прибора может исказить данные [118]. Однако все эти проблемы достаточно легко решаются в эбулиометрах, в частности, конструкций Бушмакина и Свентославского. Насос Коттреля, подводящий смесь жидкости и пара в термометрический отсек даёт возможность установиться равновесию между фазами, чтобы избежать перегрева жидкости в кубе и завышения измеряемой температуры. Наличие термометрического кармана предотвращает попадание на термометр брызг жидкости, частичную конденсацию паров и противоток жидкости и пара [123].

Вместе с тем приборы циркуляционного типа обладают целым рядом достоинств. Так как в ходе эксперимента исследуется кипящая жидкость, из неё

естественным путём удаляются газы, что решает проблему дегазации жидкой смеси. По той же самой причине упрощается процедура измерения давления паров – достаточно задать необходимое нам давление атмосферных газов, которое в случае кипящей жидкости должно быть равно давлению пара над жидкостью. А за счёт наличия холодильника решается и проблема конденсации паров в манометре [123]. Таким образом, эбулиометры циркуляционного типа являются своеобразным компромиссом между точностью и быстрым и простым экспериментом, так как они позволяют прецизионно измерять как температуру кипения жидкости при определённом давлении, так и давление паров при заданной температуре, а в то же время и определять составы сосуществующих фаз.

1.2.2 Экспериментальные данные о равновесиях жидкость-пар в системах типа кислота – спирт – сложный эфир – вода и их подсистемах

Составы равновесных жидкой и паровой фаз в системе уксусная кислота – метанол – метилацетат – вода и её бинарных и тройных подсистемах при атмосферном давлении были экспериментально определены в работе [124]. На рисунках 80 и 81 в качестве примера приведена полученная авторами диаграмма состав – состав для бинарных систем уксусная кислота – метилацетат, уксусная кислота – метанол. Обсуждается также возможность моделирования равновесий жидкость-жидкость в рассматриваемых системах с помощью разных моделей: уравнение Вильсона, NRTL, уравнение Маргулеса и его модификация.

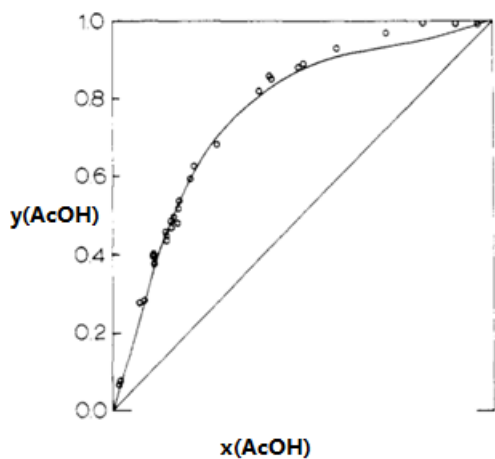


Рисунок 80. Диаграмма состав-состав системы уксусная кислота – метилацетат при атмосферном давлении [124]

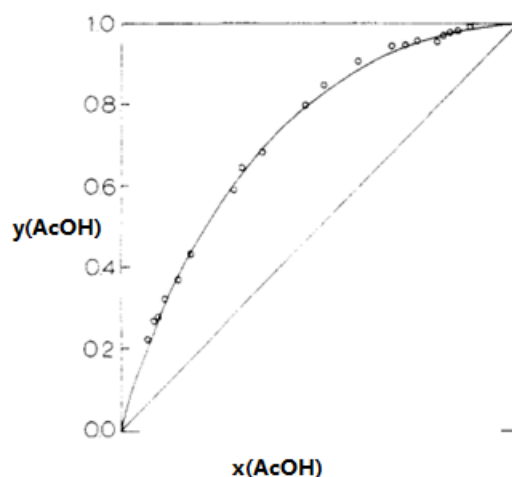


Рисунок 81. Диаграмма состав-состав системы уксусная кислота – метанол при атмосферном давлении [124]

Работа [125] также посвящена исследованию реакции синтеза метилацетат. В частности, авторы изучали процессы открытого испарения для химически равновесных составов при атмосферном давлении (Рис. 82).

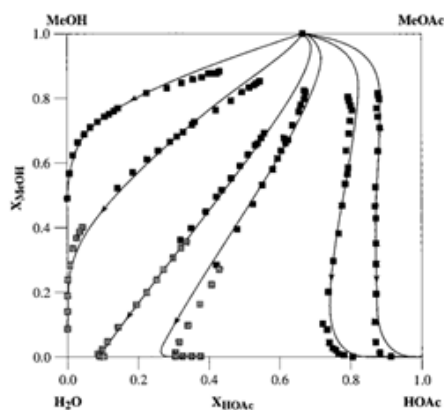


Рисунок 82. Кривые открытого испарения химически равновесных составов системы уксусная кислота – метанол – метилацетат – вода при атмосферном давлении [125]

В статье [126] представлены результаты изучения равновесий жидкость-пар в системе уксусная кислота – метанол – метилацетат – вода и её бинарных подсистемах при 323.15 К. На основе экспериментальных данных авторы рассчитывали термодинамические свойства систем с учётом ассоциации уксусной кислоты в паре. Также был проведен расчёт с помощью модели NRTL. На рисунке 83 представлена

диаграмма изотерм-изобар на поверхности точек росы в изучаемой системе при 323.15 К в трансформированных переменных состава.

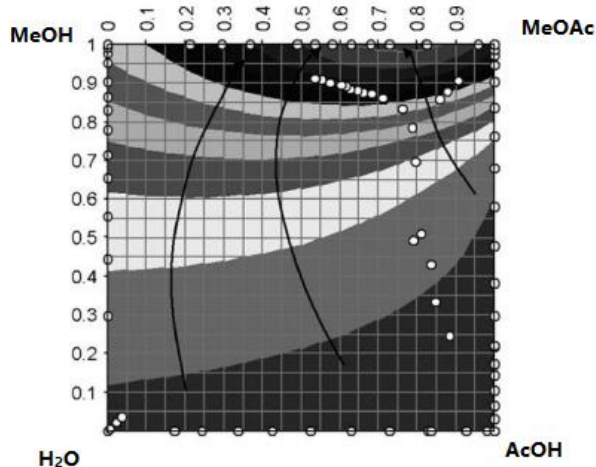


Рисунок 83. Проекция изотерм-изобар на поверхность температуры конденсации в системе уксусная кислота – метанол – метилацетат – вода при 323.15 К [126]

Равновесия жидкость-пар в системе с реакцией синтеза этилацетата и её бинарных подсистемах при 101.3 кПа давлении изучали Calvar N., Dominguez A. и Tojo J. [127]. Авторы также оценили значения коэффициентов активности. Экспериментальные данные сравнивали с модельными корреляциями (уравнение Вильсона, UNIFAC, UNIQUAC, ASOG, NRTL). На рисунках 84 и 85 приведены диаграммы, полученные для бинарной системы этанол – этилацетат.

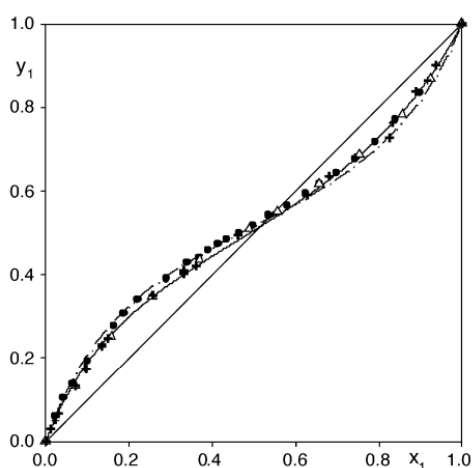


Рисунок 84. Диаграмма состав-состав для системы этанол (1) – этилацетат (2) при атмосферном давлении [127]

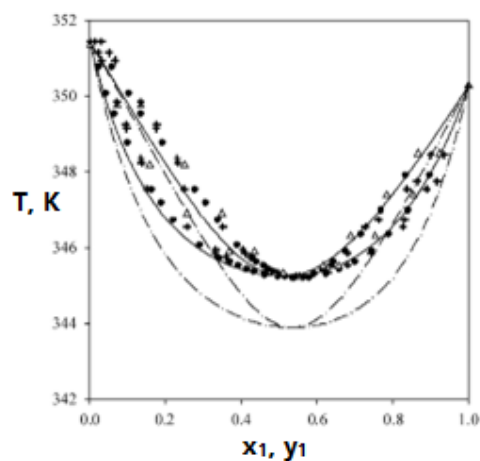


Рисунок 85. Фазовая диаграмма для системы этанол (1) – этилацетат (2) при атмосферном давлении [127]

Работа [128] посвящена изучению равновесий жидкость-пар при 760 мм рт. ст. и химического равновесия в смеси уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода. Такое комплексное исследование интересно с точки зрения термодинамического анализа поверхности химического равновесия, когда имеет место обсуждение не только концентрационных характеристик, но и химических потенциалов. Авторы использовали модель UNIQUAC для корреляции экспериментальных значений.

Исследованию равновесий жидкость-пар в системе уксусная кислота – изопропанол – изопрпилацетат – вода посвящена работа [129]. На рисунке 86 показаны кривые открытого испарения для химически равновесных составов. Обсуждаются вопросы топологии фазовых диаграмм, в частности, авторы обнаружили три бинарных азеотропа (в системах изопрпилацетат – вода, изопропанол – изопрпилацетат и изопропанол – вода), один тройной азеотроп (изопропанол – изопрпилацетат – вода), и один четверной азеотроп, который может быть обнаружен только в условиях химического равновесия.

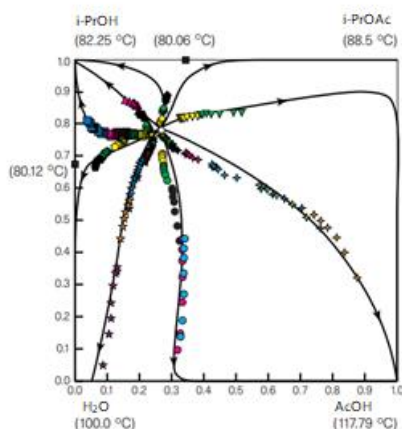


Рисунок 86. Кривые открытого испарения химически равновесных составов в системе уксусная кислота – изопропанол – изопрпилацетат – вода при атмосферном давлении [129]

Равновесия жидкость – пар как в изотермических (343.15 К), так и в изобарических (101.325 кПа) реакционной системы уксусная кислота – изопропанол – изопрпилацетат – вода были изучены в работе [130]. На рисунке 87 приведены изотермы-изобары при давлении 101.3 кПа в проекции на квадрат

трансформированных переменных состава. Корреляцию экспериментальных данных проводили с помощью модели NRTL.

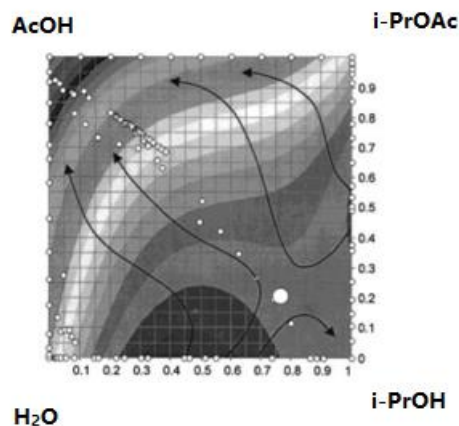


Рисунок 87. Изотермы-изобары (101.3 кПа) системы уксусная кислота – изопропанол – изопрпилацетат – вода в проекции на квадрат трансформированных переменных состава [130]

Статья [131] посвящена изучению равновесий жидкость – пар для ряда химически равновесных составов смеси уксусная кислота – изопропанол – изопрпилацетат – вода при 760 мм рт. ст. (Рис. 88). На основе экспериментальных данных авторы рассчитывали значение константы равновесия. Корреляцию эмпирической информации проводили с помощью уравнения Вильсона и модели UNIQUAC.

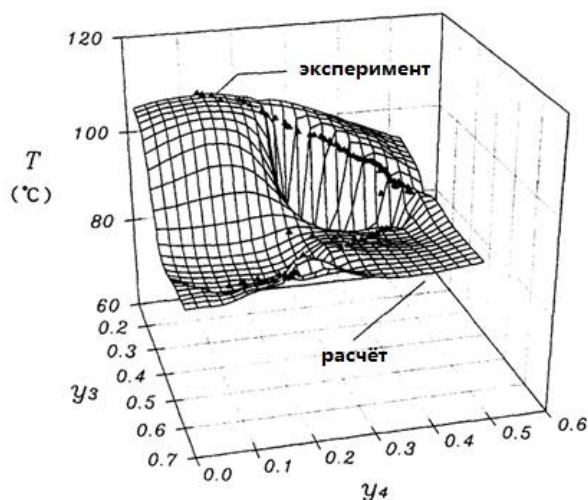


Рисунок 88. Температурная зависимость мольных долей изопрпилацетата (3) и воды (4) в паре [131]

Изобарические данные о равновесии жидкость-пар в системе пропиловый спирт – пропилацетат – вода получены в работе [132]. Эксперименты проводились при различных значениях давления (200 мм рт. ст., 400 мм рт. ст., 600 мм рт. ст. и 760 мм рт. ст.). На основе этих данных были построены проекции изотерм-изобар на поверхности температуры конденсации (Рис. 89) и температуры кипения. Авторы определили температуру кипения тройного гетероазетропа при различных давлениях.

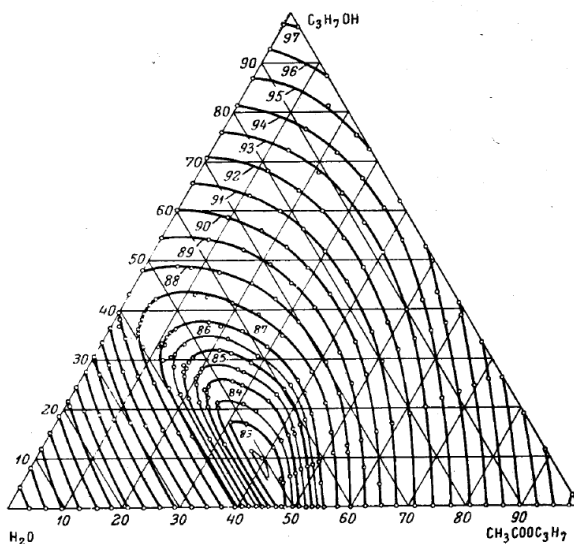


Рисунок 89. Проекция изотерм(°С)-изобар на поверхность температуры конденсации системы пропанол – пропилацетат – вода при 760 мм рт. ст. [132]

Изотермические данные о равновесии жидкость-жидкость для трёх температур (50 °С, 65 °С и 80 °С) приводятся в статье [133]. Была проведена термодинамическая проверка экспериментальных данных. Также было показано, что пары всех трёх компонентов могут быть с хорошей точностью описаны уравнением состояния идеального газа в условиях проведённого эксперимента. Были построены проекции изотерм-изобар на поверхности общего давления, кривые равного содержания компонентов в паре и линии равных парциальных упругостей (Рис. 90).

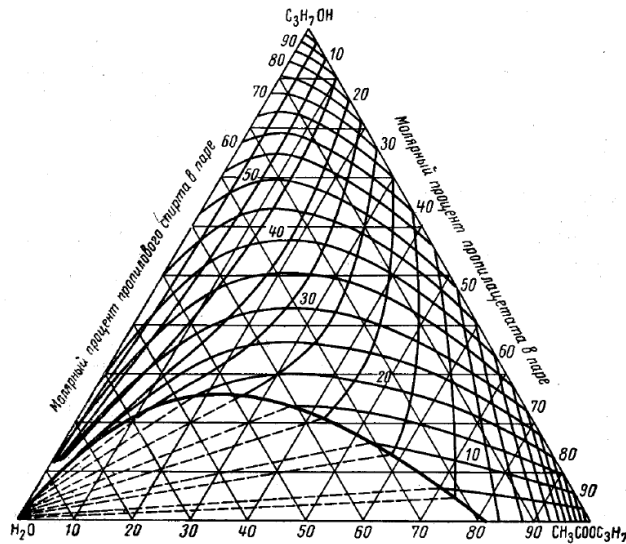


Рисунок 90. Кривые равного содержания компонентов в паре для системы уксусная кислота – пропанол – пропилацетат при 80 °С [133]

Работа авторов [134] посвящена изучению равновесий жидкость – пар в бинарной системе пропилацетат – вода в изобарических (200 мм рт. ст., 400 мм рт. ст., 600 мм рт. ст. и 760 мм рт. ст.) и изотермических (50 °С, 65 °С и 80 °С). Были построены соответствующие фазовые диаграммы (Рис. 91, 92). Эмпирические данные прошли проверку на термодинамическую согласованность. Авторы провели оценку парциальных молярных теплот испарения компонентов и теплот смешения.

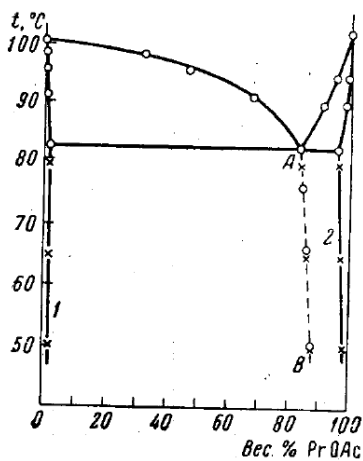


Рисунок 91. Равновесие жидкость – пар в системе пропилацетат – вода при 760 мм рт. ст. [134]

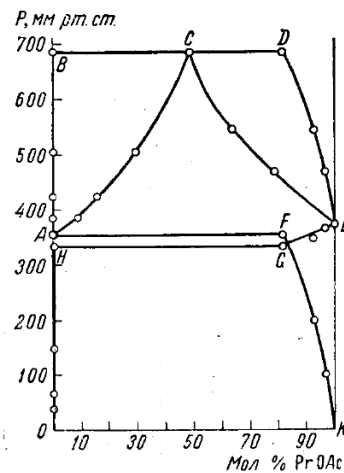


Рисунок 92. Равновесие жидкость – пар в системе пропилацетат – вода при 80 °С [134]

Равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость в четверной системе с реакцией синтеза пропилацетата при 313.15 К совместно изучались в работе [135]. В статье также обсуждаются топологические особенности фазовой диаграммы и расположения критических фаз.

Смесь уксусная кислота – пропанол – вода при 313.15 К была объектом исследования авторов [136]. Была проведена термодинамическая проверка изотермических данных о равновесии жидкость-пар, построены диаграммы изотерм-изобар раствора и пара. Также были рассчитаны значения избыточной энергии Гиббса (Рис. 93).

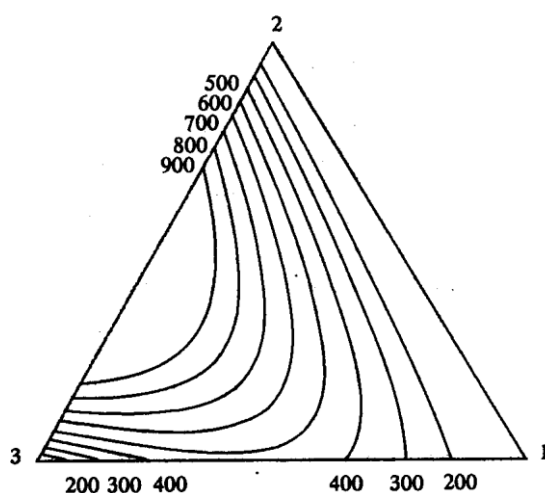


Рисунок 93. Изолинии избыточной энергии Гиббса (Дж/моль) в системе уксусная кислота (1) – пропанол (2) – вода (3) при 313.15 К [136]

Равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость пар для ряда бинарных и тройных систем, содержащих пропионовую кислоту, н-бутанол, н-бутилпропионат и воду для нескольких температур (323.15 К – 393.15 К) изучали авторы [137]. Авторы также оценили значения коэффициентов активности в приближении идеального пара, что вызывает некоторые вопросы в связи с наличием в системе пропионовой кислоты, а многие карбоновые кислоты известны существенными отклонениями от идеального поведения из-за наличия ассоциации в паре. Однако, как сообщают авторы, полученные расчётные значения удовлетворительно прошли термодинамическую проверку. На рисунке 94 изображена фазовая диаграмма системы н-бутанол – н-бутилпропионат – вода при 343.15 К

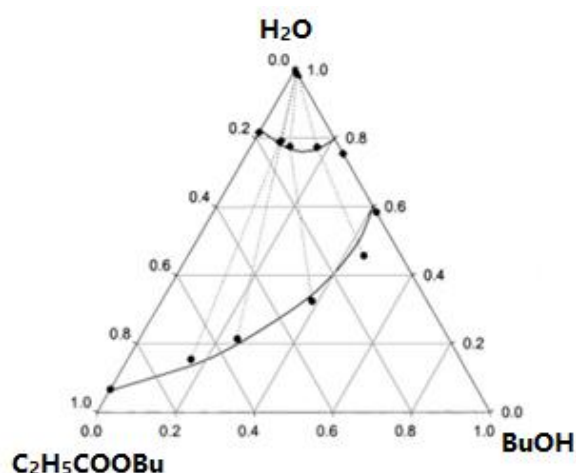


Рисунок 94. Равновесия жидкость-жидкость-пар в системе н-бутанол – н-бутилпропионат – вода при 343.15 К: ● – органическая фаза, ▲ – водная фаза, ◆ – паровая фаза, — – NRTL [137]

Равновесия между жидкостью и паром вдоль поверхности химического равновесия системы уксусная кислота – изоамиловый спирт – изоамилацетат - вода в изобарических условиях (760 мм рт. ст.) изучались в работе [138]. Авторы также оценили значение термодинамической константы равновесия при разных температурах. На рисунке 95 приведена диаграмма составов паровой фазы над химически равновесными растворами при 760 мм рт. ст. Была проведена корреляция экспериментальных данных с помощью уравнения Вильсона и моделей UNIQUAC и NRTL.

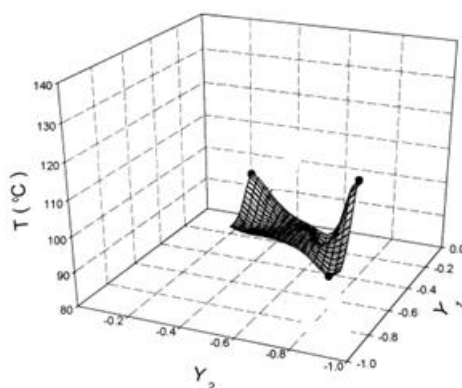


Рисунок 95. Состав пара над химически равновесными растворами в системе уксусная кислота – изоамиловый спирт – изоамилацетат – вода в трансформированных переменных при 760 мм рт. ст. [138]

В работе [139] представлено аналогичное исследование системы с реакцией синтеза н-амилацетата (Рис. 96).

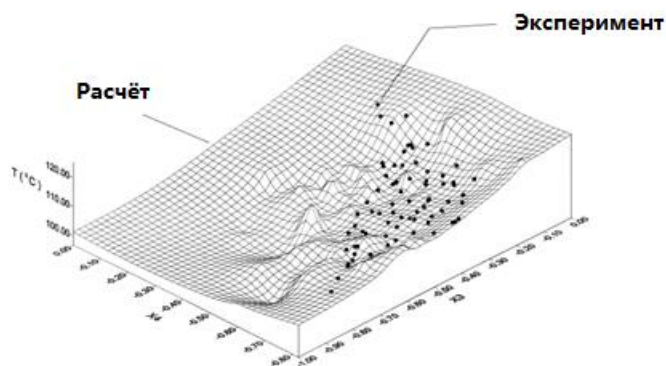


Рисунок 96. Состав пара над химически равновесными растворами в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода в трансформированных переменных при 760 мм рт. ст. [139]

1.3 Термодинамика фазовых равновесий и критических состояний

Термодинамическое описание всевозможных фазовых процессов базируется на теории гетерогенных систем, которая была заложена еще в работах Дж. У. Гиббса [140] и получила дальнейшее развитие усилиями других ученых, например Мюнстера [21], И. Р. Пригожина [141], А. В. Сторонкина [142] и др.

Для детального термодинамического описания всевозможных равновесий прежде всего необходимо определиться с понятием равновесия и его критериями. Наиболее общий критерий равновесия изолированной от внешних воздействий материальной системы сформулировал Гиббс в своей знаменитой монографии [140]. На сегодняшний день этот фундаментальный критерий носит название принципа равновесия Гиббса. Согласно этому принципу необходимым и достаточным условием равновесия изолированной системы является неположительное значение вариации энтропии системы при любых возможных изменениях состояния, которые не приводят к изменению энергии [140]. Это положение может быть записано в виде следующего неравенства:

$$(\delta S)_{U,V,n_i} \leq 0 \quad (8)$$

Гиббс также предлагает альтернативную формулировку этого принципа и доказывает их эквивалентность. В энергетическом выражении принцип равновесия Гиббса утверждает, что для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы вариация внутренней энергии системы, связанная с изменением её состояния без изменения энтропии, была равна нулю или положительная [140], что можно записать следующим образом:

$$(\delta U)_{S,V,n_i} \geq 0 \quad (9)$$

В целом используя хорошо известные преобразования контактной геометрии (преобразования Лежандра) [21] можно получить формулировку принципа равновесия Гиббса и для других термодинамических потенциалов. В общем случае состоянию равновесия отвечает условный минимум потенциала при закреплении соответствующих ему естественных переменных:

$$(\delta H)_{S,p,n_i} \geq 0 \quad (10)$$

$$(\delta F)_{T,V,n_i} \geq 0 \quad (11)$$

$$(\delta G)_{T,p,n_i} \geq 0 \quad (12)$$

Легко заметить, что этот критерий носит универсальный, общий характер и потому применим к любой системе, однако для описания разнообразных равновесий во всевозможных условиях необходимо также ввести некоторую классификацию этих состояний и предложить соответствующий математический аппарат.

Начнем рассмотрение со стабильного равновесия, которое по определению является состоянием равновесия, в котором энтропия системы максимально (внутренняя энергия, энтальпия, энергии Гиббса и Гельмгольца минимальны) относительно всех возможных значений при указанных условиях. С математической точки зрения стабильное равновесие характеризуется абсолютным условным экстремумом характеристической функции (вид экстремума зависит от того, какую функцию мы рассматриваем). Соответственно, стабильное равновесие можно описать следующими неравенствами в полных приращениях [142]:

$$(\Delta S)_{U,V,n_i} < 0 \quad (13)$$

$$(\Delta U)_{S,V,n_i} > 0 \quad (14)$$

$$(\Delta H)_{S,p,n_i} > 0 \quad (15)$$

$$(\Delta F)_{T,V,n_i} > 0 \quad (16)$$

$$(\Delta G)_{T,p,n_i} > 0 \quad (17)$$

Метастабильное равновесие характеризуется тем, что ему соответствует относительный условный экстремум термодинамического потенциала, то есть при этих же закреплениях существуют другие состояния с большим значением энтропии (соответственно, меньшим значением U , H , F , G). Иными словами, метастабильное равновесие характеризует систему как устойчивую к бесконечно малым возмущениям и образованию микроскопических фаз, при этом фаза остаётся неустойчивой к конечным возмущениям и образованию фаз макроскопических размеров. Таким образом, метастабильное состояние описывается соотношениями, сходными с (13) – (17), но записанными для бесконечно малых полных приращений [142].

Безразличное (нейтральное) равновесие имеет место на границе устойчивости относительно непрерывных изменений. Ему соответствуют нестрогие экстремумы термодинамических потенциалов [142].

Если система находится в состоянии лабильного равновесия, то любые бесконечно малые возмущения приведут к возрастанию энтропии (убыванию U , H , F , G). Такое состояние абсолютно неустойчиво к любым изменениям состояния, поэтому не может быть реализовано. Лабильное равновесие соответствуем минимуму энтропии и максимумам U , H , F и G [142].

Используя принцип равновесия Гиббса в применении к гетерогенным системам, можно получить условие равновесия сосуществующих фаз. В общем случае для системы из n компонентов и r фаз условие фазового равновесия может быть записано в виде системы уравнений [142]:

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(r)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(r)} \\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \quad \quad \quad \cdot \\ \quad \quad \quad \cdot \\ \mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(r)} \end{array} \right. \quad (18)$$

Иными словами, если фазы гетерогенной системы находятся в равновесии друг с другом, то они характеризуются одинаковыми значениями температуры (термическое равновесие), давления (механическое равновесие) и химических потенциалов всех компонентов (диффузионное равновесие).

Для теоретического анализа фазовых равновесий как в однокомпонентных, так и многокомпонентных системах при различных условиях необходимо найти те области пространства состояний, которые соответствуют реализации рассмотренных выше видов равновесия. Этот вопрос решается в рамках теории устойчивости, основы которой также были заложены Дж. У. Гиббсом [142]. Кратко рассмотрим вопрос об условии устойчивости.

Начнем с условия устойчивости системы относительно непрерывных (бесконечно малых) изменений состояния. Гиббс предлагает прежде всего рассмотреть две фазы, бесконечно мало отличающиеся друг от друга (примыкающие). Будем обозначать их с помощью знаков ' и ". Нетрудно показать, что в таком случае условие устойчивости будет записано с помощью следующих эквивалентных неравенств [140]:

$$U'' - T'S'' + p'V'' - \mu'_1 m'_1 - \dots - \mu'_n m'_n > 0 \quad (19)$$

$$U'' - T'S'' + p'V'' - \mu'_1 m'_1 - \dots - \mu'_n m'_n - U' + T'S' - p'V' + \mu'_1 m'_1 + \dots + \mu'_n m'_n > 0 \quad (20)$$

$$-T'S'' + p'V'' - \mu'_1 m'_1 - \dots - \mu'_n m'_n + T''S'' - p''V'' + \mu''_1 m''_1 + \dots + \mu''_n m''_n > 0 \quad (21)$$

В более кратком виде это условие может быть переписано следующим образом [140]:

$$\Delta U > T\Delta S - p\Delta V + \mu_1 \Delta m_1 + \mu_n \Delta m_n \quad (22)$$

В формулировке (22) важно отметить, что символ Δ обозначает полные бесконечно малые приращения в строгом смысле. Это означает, что мы не можем рассматривать их как первые дифференциалы, а обязаны учитывать бесконечно малые высших порядков. Тогда и только тогда (22) будет эквивалентно уравнениям (19) – (21). Еще одно важное замечание: в такой формулировке условие устойчивости в строгом смысле применимо только к бесконечно малым изменениям состояния, но как указывает Гиббс, в некоторых пределах оно может быть справедливо и для конечных разностей [140]. Из всего этого можно заключить, что условие устойчивости относительно непрерывных изменений состояния определяется условиями относительно второй и высших производных внутренней энергии как функции энтропии состава, которые обеспечивают минимум энергии, при условии, что необходимые условия для первых производных выполнены [140]. Формулировку критерия устойчивости относительно бесконечно малых изменений даёт Сторонкин: если состояние фазы устойчиво относительно любого примыкающего состояния, то

при образовании фазы, находящейся в том или ином примыкающем состоянии, необходимо затратить работу [142].

Анализируя рассмотренные выше соотношения, можно получить ряд интересных следствий. В частности, с помощью теоремы Эйлера можно показать справедливость следующих неравенств [142]:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_a > 0 \quad (23)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_a < 0 \quad (24)$$

$$\left(\frac{\Delta \mu_i}{\Delta n_i}\right)_a > 0 \quad (25)$$

Эти неравенства указывают на определённые ограничения, налагаемые на изменение параметров стабильных систем. Как видно из (23) и (25), температура и энтропия, а также химический потенциал компонента и его количество изменяются симбатно. При этом (24) свидетельствует об антибатной зависимости давления и объёма. Аналогично с условиями равновесия, (23) – (25) представляют собой критерии термической, механической и диффузионной устойчивости системы относительно непрерывных возмущений. В этих соотношениях также стоят бесконечно малые полные приращения, в связи с чем они являются необходимыми и достаточными. Если же разложить их в ряд Тейлора и пренебречь членами высших порядков, то можно перейти к дифференциалам [142]:

$$dTdS + dpdV + d\mu_1 dn_1 + \dots + d\mu_n dn_n > 0 \quad (26)$$

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_a > 0 \quad (27)$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_a < 0 \quad (28)$$

$$\left(\frac{d\mu_i}{dn_i}\right)_a > 0 \quad (29)$$

В этом случае мы получим достаточные условия устойчивости. А если заменить неравенства на нестрогие, получатся необходимые критерии устойчивости [142].

Рассмотрим вывод еще одного соотношения, которое часто используется в термодинамическом анализе устойчивости и критических состояний. Будем следовать логике, изложенной Мюнстером [21], так как этот вариант вывода позволяет наглядно увидеть некоторые важные особенности, которые порой не уделяют должного внимания. Как предлагает Мюнстер, изучим возможность распада гомогенной системы

на две примыкающие (по Гиббсу) фазы. При это исключим из рассмотрения случай сосуществования примыкающих фаз (по сути нейтральное равновесие). Обозначив эти фазы * и **, имеем [21]:

$$\begin{cases} U^* - \frac{1}{2}T(S + \delta S) + \frac{1}{2}PV - \frac{1}{2}\mu(n + \delta n) > 0 \\ U^{**} - \frac{1}{2}T(S - \delta S) + \frac{1}{2}PV - \frac{1}{2}\mu(n - \delta n) > 0 \end{cases}, (30)$$

здесь знак δ обозначает, по Мюнстеру, вариацию. В случае примыкающих фаз для них можно записать [21]:

$$U^* = \frac{1}{2} \left[U + \frac{\partial U}{\partial S} \delta S + \frac{\partial U}{\partial n} \delta n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} (\delta n)^2 + \dots \right] (31)$$

$$U^{**} = \frac{1}{2} \left[U - \frac{\partial U}{\partial S} \delta S - \frac{\partial U}{\partial n} \delta n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} (\delta n)^2 - \dots \right] (32)$$

Сразу заметим, что в (31) и (32) используются разложение в ряд с учётом высших порядков, как того и требует использование полных бесконечно малых приращений в (22). Если подставить (31) и (32) в (30), то по отношению к первоначальной фазе, как пишет Мюнстер, соотношение:

$$U^* + U^{**} > U (33)$$

Имеет место тогда и только тогда, когда [21]

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} (\delta n)^2 > 0 (34)$$

Левая часть (34) представляет собой квадратичную форму, которая из знака (34) должна быть положительно определённой. А для этого необходимо и достаточно, чтобы матрица квадратичной формы и все её главные миноры были положительными [21]:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} & \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0, \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} > 0 (35)$$

Здесь важно отметить, что, хотя в соотношениях (31) и (32) использованы разложение в полный ряд, неравенство (34) получено в пренебрежении членами порядка, выше второго. Очевидно, что это не отнимает у вывода его справедливости, так как выполнение необходимых условий для членов первого порядка оговаривается исходно [140], а наибольший вклад в полное приращение дают именно эти два порядка. Однако в дальнейшем при рассмотрении границы устойчивости следуют иметь в виду, что соотношения (34) и (35) получены в пренебрежении членами высших порядков.

Также преобразованием условий, сходных с (20) и (21), Мюнстер приводит ещё одну формулировку условия стабильности [21]:

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \sum_i \Delta \mu_i \Delta n_i > 0, \quad (36)$$

или в общем виде

$$\sum_i \Delta P_i \Delta X_i, \quad (37)$$

где P_i – интенсивный параметр, а X_i – сопряженный экстенсивный параметр. После чего, опять же в пренебрежении высшими порядками, показывает, что для любого термодинамического потенциала общую квадратичную форму, аналогичную (34), можно разбить на две квадратичные формы: квадратичную форму интенсивных параметров и квадратичную форму экстенсивных параметров [21]:

$$[\delta^2 \Psi_k(X_j)]_{P_i} - [\delta^2 \Psi_k(P_i)]_{X_j} > 0, \quad (38)$$

где Ψ_k – термодинамический потенциал. Условие (38) справедливо тогда и только тогда, когда форма интенсивных параметров отрицательна, а форма экстенсивных положительна [21]:

$$[\delta^2 \Psi_k(P_i)]_{X_j} < 0, \quad (39)$$

$$[\delta^2 \Psi_k(X_j)]_{P_i} > 0, \quad (40)$$

Теперь же обсудим условие устойчивости системы относительно конечных изменений состояния. Следуя логике Сторонкина [142], рассмотрим случай, когда в системе существует r старых фаз и s новых фаз. Тогда можно записать:

$$U = \sum_{i=1}^r U^{(i)} + \sum_{k=1}^s U^{(k)} \quad (41)$$

$$\left(\sum_{i=1}^r \delta U^{(i)} + \sum_{k=1}^s \delta U^{(k)} \right)_{S,V,n_j} \geq 0 \quad (42)$$

Воспользовавшись теоремой Эйлера для характеристических функций, (42) можно привести к следующему виду [142]:

$$\delta U^{(k)} - T \delta S^{(k)} - \mu_1 \delta n_1^{(k)} + \dots + \mu_n \delta n_n^{(k)} \geq 0, \quad (43)$$

где для экстенсивных параметров берутся их значения в новых фазах, а для интенсивных – в старых, из которых образовались новые. Неравенство (43) представляет собой необходимое и достаточное условие устойчивости фаз относительно конечных возмущений [142].

К достаточному критерию устойчивости относительно прерывных изменений состояния можно прийти посредством рассмотрения новых фаз в диспергированном состоянии как гомогенных. В общем случае это, конечно же, неверно, так как при

образовании новых фаз важную роль играют поверхностные силы, и зародыши новых фаз не являются однородными по свойствам. Таким образом, можно прийти к следующему соотношению [142]:

$$U^{(k)} - TS^{(k)} - \mu_1 n_1^{(k)} + \dots + \mu_n n_n^{(k)} \geq 0 \quad (44)$$

Сторонкин приводит следующую формулировку достаточного критерия устойчивости относительно конечных изменений: фаза устойчива относительно конечных изменений состояния, если работа образования новой фазы макроскопических размеров положительна [142]. Соотношение (44) нельзя считать необходимым критерием устойчивости, так как оно по уже указанным причинам не выполняется для новых микроскопических фаз, следовательно, для метастабильных состояний. Однако в этом случае можно прибегнуть, как писал Гиббс [140], к соотношениям относительно непрерывных возмущений, которые в некоторых пределах будут верны и для конечных изменений состояния. А уравнением границы между областями стабильных и метастабильных состояний является система уравнений (18) [142].

1.4 Термодинамика критических фаз

Классический термодинамический подход к рассмотрению критических состояний был сформирован в работах Дж. У. Гиббса [140]. В данном разделе кратко обсудим логику этого подхода и основные соотношения.

Критическое состояния – это такое состояние системы, при котором исчезает различие между сосуществующими фазами. Можно сказать, что оно является конечным случаем двухфазного равновесия, когда обе фазы становятся тождественными друг другу [142].

В своей монографии [142] Сторонкин указывает, что две фазы могут иметь критическое состояния только в том случае, когда они описываются одним и тем же уравнением состояния. Аргументом в пользу такого утверждения является положение о том, что только в этом случае разница между фазами носит количественный, а не качественный характер, что делает возможным непрерывный переход одной фазы в другую. На сегодняшний день это положение носит спорный характер, так как феноменологическая термодинамика не рассматривает вопрос вида уравнения состояния, для неё важен лишь факт наличия этого уравнения. Таким образом,

описание фаз двумя уравнениями состояния или одним общим зависит от выбора конкретного вида уравнения состояния системы. И в целом Сторонкин [142] и ряд других авторов, например, [143], также указывают, что вопрос существования критического состояния в конкретной системе неразрешим с позиции термодинамики, так как это зависит от природы компонентов системы.

Вариантность критической фазы n -компонентной системы равна $n-1$. Этот вопрос рассматривается и подробно доказывается в работах [21, 142]. Таким образом, в однокомпонентной системе критическое состояние неинвариантно, в случае бинарной системы – моновариантно и т.д. Кроме того, n -компонентная критическая фаза может сосуществовать не более, чем с $n-1$ фазами [142]. Из вариантности критической фазы вытекает и тот факт, что она должна описываться двумя уравнениями (уравнениями критической фазы). Таким образом, при подсчете степеней свободы по правилу фаз Гиббса критическую фазу следует считать троекратно, так как два уравнения накладывают дополнительные связи на параметры состояния [142].

Критическое состояние одновременно принадлежит границе устойчивости как относительно бесконечно малых, так и конечных изменений состояния. Таким образом, критическая фаза может рассматриваться как случай слияния стабильного, метастабильного и лабильного состояний [142].

На основе этих рассуждений можно прийти к следующим уравнениям критического состояния, которые были впервые получены еще Гиббсом [140], а позднее ими активно пользовались, как Пригожин [141], так и Сторонкин [142]:

$$\begin{cases} \left(\frac{d\mu_i}{dn_1} \right)_{V,T,\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \dots, \mu_n} = 0 \\ \left(\frac{d^2\mu_i}{dn_i^2} \right)_{V,T,\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \dots, \mu_n} = 0 \end{cases} \quad (45)$$

Равносильные уравнения критического состояния можно записать в виде двух определителей [140, 142]:

$$U_{n-1}^{(k)} = \begin{vmatrix} \mu_{11}^{(k)} & \mu_{12}^{(k)} & \cdots & \mu_{1,n-1}^{(k)} \\ \mu_{21}^{(k)} & \mu_{22}^{(k)} & \cdots & \mu_{2,n-1}^{(k)} \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \\ \mu_{n-1,1}^{(k)} & \mu_{n-1,2}^{(k)} & \cdots & \mu_{n-1,n-1}^{(k)} \end{vmatrix} = 0 \quad (46)$$

$$V_{n-1}^{(k)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_1}\right)^{(k)} & \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_2}\right)^{(k)} & \dots & \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\right)^{(k)} \\ \mu_{21}^{(k)} & \mu_{22}^{(k)} & \dots & \mu_{2,n-1}^{(k)} \\ & \vdots & & \\ \mu_{n-1,1}^{(k)} & \mu_{n-1,2}^{(k)} & \dots & \mu_{n-1,n-1}^{(k)} \end{vmatrix} = 0 \quad (47)$$

Такую же форму записи уравнений критической фазы предлагает и Мюнстер [21]. Легко заметить, что соотношение (46) представляет собой уравнение спинодали как границы устойчивости. В общем случае это уравнение может быть записано в виде обнуления определителей, соответствующих квадратичным формам (38) – (40).

Условие устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния для критической фазы принимает вид [142]:

$$\left(\frac{d^3 \mu_i}{dn_i^3}\right)_{V,T,\mu_1,\mu_2,\dots,\mu_{i-1},\mu_{i+1},\dots,\mu_n} > 0, \quad (48)$$

где строгое неравенство соответствует достаточному критерию, а нестрогое – необходимому. Этот критерий также можно записать в следующей форме [142]:

$$\begin{cases} B \equiv \frac{\partial(\mu_1,\mu_2,\dots,\mu_n)}{\partial(n_1,n_2,\dots,n_n)} = 0 \\ C \equiv \frac{\partial(\mu_1,\dots,\mu_{i-1},B,\mu_{i+1},\dots,\mu_n)}{\partial(n_1,n_2,\dots,n_n)} = 0 \\ D \equiv \frac{\partial(\mu_1,\dots,\mu_{i-1},C,\mu_{i+1},\dots,\mu_n)}{\partial(n_1,n_2,\dots,n_n)} > 0 \end{cases} \quad (49)$$

1.5 Методы численного описания, моделирования и прогнозирования фазовых равновесий

Одним из главных преимуществ феноменологического подхода в классической термодинамике является его универсальность – соотношения классической термодинамики, как правило дифференциальные, выполняются для любых систем вне зависимости от их природы. Вместе с тем подобная универсальность обуславливает некоторые особенности практического применения термодинамических соотношений. В частности, приложение термодинамического аппарата к конкретным системам требует знания в том или ином виде уравнения состояния системы. Этот вопрос лежит за рамками классической термодинамики и может быть решен либо экспериментально, либо на основе модельных подходов. В этом разделе мы кратко рассмотрим некоторые уравнения и модельные подходы, которые активно используются не только для

корреляции экспериментальных данных о гетерогенных равновесиях, но и для предсказания фазового поведения многокомпонентных систем.

Эмпирическое уравнение для описания двухфазных равновесий было предложено Хандом [144]. Хорошо известно, что при представлении данных о взаимной растворимости компонентов на треугольнике Гиббса-Розебома ноды в общем случае не параллельны основанию треугольника, соответствующему расслаивающейся бинарной подсистеме, при этом их наклон меняется при движении по бинодали. Таким образом и критическая точка находится не в максимуме бинодальной кривой, а смещена в сторону одного из углов треугольника. Обобщив и проанализировав достаточно большой объём имеющейся на тот момент литературной информации о равновесиях жидкость-жидкость в смесях трёх веществ, два из которых ограничено смешиваются (соответственно имеется только одна расслаивающаяся бинарная подсистема), Ханд эмпирически показал, что можно найти такую замену переменных (посредством умножения массы одного из компонентов на некую константу), что ноды в новых переменных будут параллельны основанию треугольника (Рис. 98, 99).



Рисунок 98. Фазовая диаграмма системы ацетон – хлороформ – вода [144]

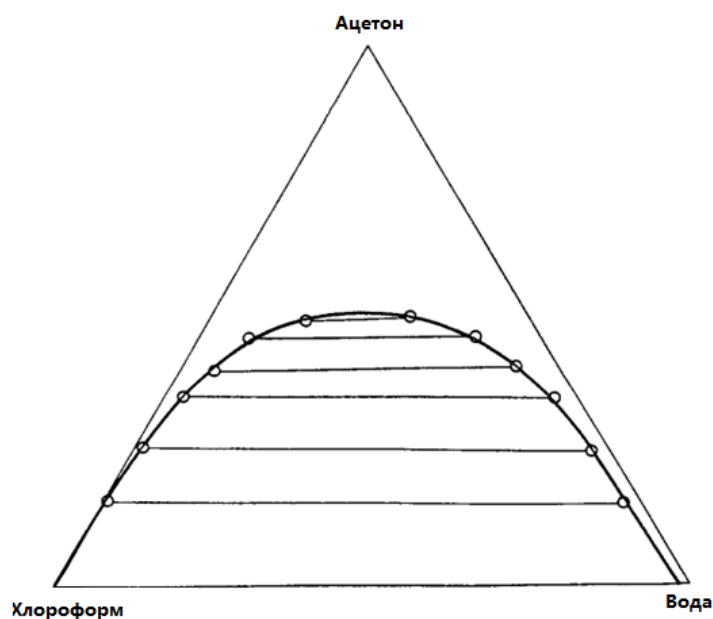


Рисунок 99. Фазовая диаграмма системы ацетон – хлороформ – вода в трансформированных переменных состава [144]

Математически это можно записать следующим образом [144]:

$$\frac{m_1^1}{m_1^1 + m_2^1 + Km_3^1} = \frac{m_1^2}{m_1^2 + m_2^2 + Km_3^2} \quad (50)$$

где m_i^j – масса компонента i в фазе j , K – некоторая константа. Подобная зависимость является эмпирической, поэтому константу, на которую необходимо умножить массу компонента можно найти только на основании опыта. Вместе с тем возможность привести ноды к параллельному виду сильно упрощает экспериментальное исследование и представление данных о равновесии жидкость-жидкость. В таком случае для описания фазового поведения системы в концентрационных переменных необходимо и достаточно знание взаимной растворимости компонентов и всего лишь одной ноды.

Авторы работ [145, 146] рассмотрели возможность линеаризации бинодали для более удобного анализа данных о равновесии жидкость-жидкость в системах с одной расслаивающейся бинарной подсистемой. Бахман предложил эмпирическое уравнение следующего вида [146]:

$$w_{11}w_{22} = aw_{11} + bw_{22}, \quad (51)$$

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. Более наглядной замена переменных становится, если переписать (51) в другом виде:

$$w_{11} = a \frac{w_{11}}{w_{22}} + b \quad (52)$$

В работе [147] Отмер и Тобиас модифицировали способ линеаризации, предложенный Бахманом. Рассмотрим вывод уравнения Отмера-Тобиаса из уравнения Бахманам. Запишем (52) в следующем виде:

$$\frac{w_{11}}{w_{22}} = k w_{11} - m \quad (53)$$

Очевидно, что параметры уравнений (52) и (53) связаны соотношениями:

$$m = \frac{1}{a} \quad (54)$$

$$k = \frac{b}{a} \quad (55)$$

Пренебрегая взаимной растворимостью двух компонентов, положим, что в отсутствие третьего вещества $w_{11} = 1$ и $w_{22} = 1$. Подставим эти условия в (53), тогда получим уравнение связи между параметрами:

$$-k = 1 - m \quad (56)$$

Далее подставим (56) в (53) и придем к следующей записи:

$$w_{11} = m w_{11} w_{22} + w_{22} (1 - m) \quad (57)$$

Вычтем из левой и правой части уравнения (57) $w_{11}w_{22}$:

$$w_{11}(1 - w_{22}) = w_{22} (1 - m)(1 - w_{11}) \quad (58)$$

После преобразования и логарифмирования (58) получим соотношение [147]:

$$\log \frac{(1 - w_{11})}{w_{11}} = \log \frac{(1 - w_{22})}{w_{22}} + Const, \quad (59)$$

где Const - эмпирическая константа. Уравнение (59) получено при условии, что два компонента тройной системы совершенно не смешиваются друг с другом. Для преодоления этого недостатка Отмер и Тобиас [147] предложили эмпирическое уравнение с двумя параметрами:

$$\log \frac{(1 - w_{11})}{w_{11}} = n \log \frac{(1 - w_{22})}{w_{22}} + Const, \quad (60)$$

где Const и n - эмпирические параметры.

Графический метод определения критической точки по данным о равновесии жидкость-жидкость был предложен A.S. Coolidge [148]. Иллюстрация этого метода изображена на рисунке 100. Суть метода заключается в построении из точек, соответствующих концам нод, прямых, параллельных боковым сторонам треугольника

Гиббса-Розебома. Если соединить точки пересечения этих кривых, то получится кривая. Критической точкой считается точка пересечения этой кривой с бинодалью. Этот графический метод до сих пор известен как метод Колиджа.

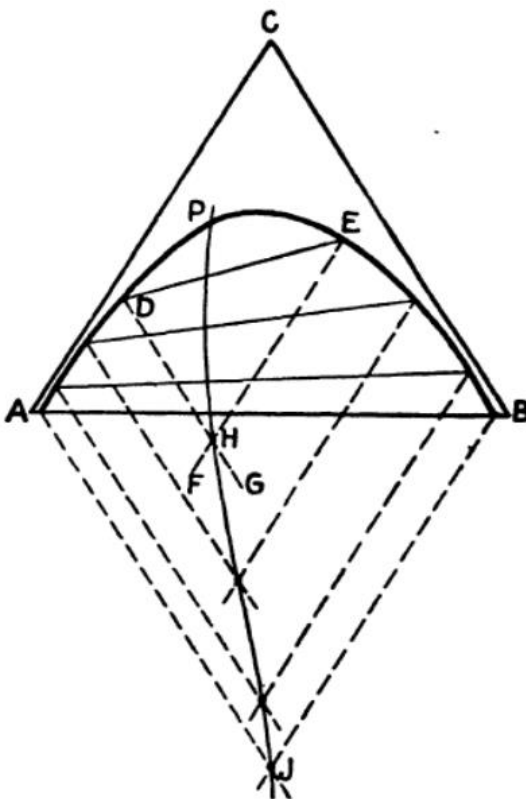


Рисунок 100. Определение критической точки по методу Колиджа [149]

Другой графический способ определения критической точки предложили Sherwood T.K. и Pigford R.L. [150]. Принципиально он похож на метод Колиджа, только прямые проводятся параллельно одной боковой стороне и основанию треугольника, которое соответствует расслаивающейся бинарной подсистеме (Рис. 101). Критическая точка определяется аналогично как точка пересечения бинодали и кривой, проведённой через точки пересечения прямых, параллельных сторонам треугольника.

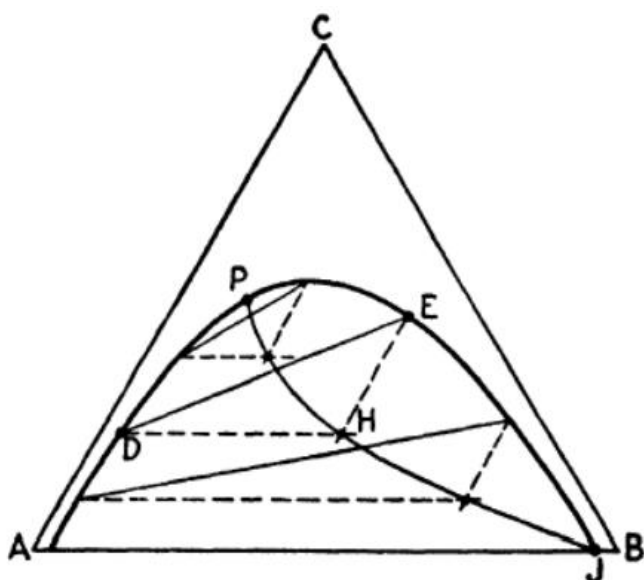


Рисунок 101. Определение критической точки по методу Шервуда [149]

Еще один способ оценки состава критической фазы представлен в работе [151]. Он заключается в построении на одном графике двух зависимостей: $\log(x_{11}/x_{21}) - \log(x_{12}/x_{32})$ и $\log(x_1/x_2) - \log(x_1/x_3)$, где x_{ij} – мольная доля компонента i в фазе j , а x_i – мольная доля компонента i на бинодале. Пересечение этих двух линий даёт критическую точку (Рис. 102).

Аналогичным образом можно оценить состав в критической точке и с помощью уравнений Ханда (Рис. 103) и Бахмана, если проводить соответствующие построения для нод и для бинодала в целом.

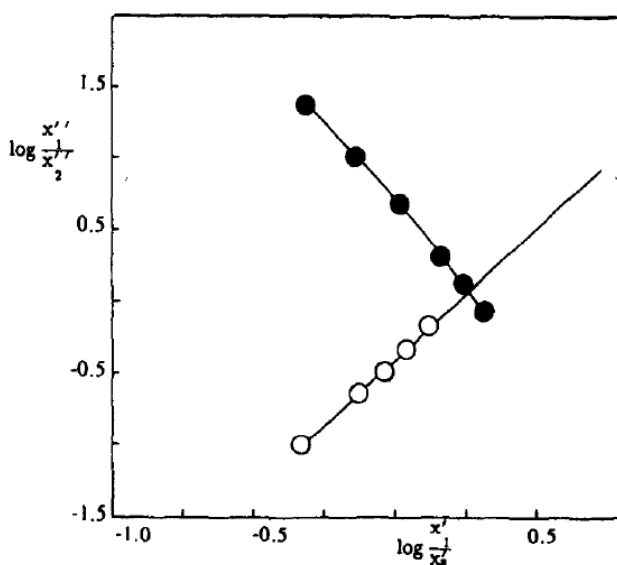


Рисунок 102. Определение критической точки по методу Трейбала [91]

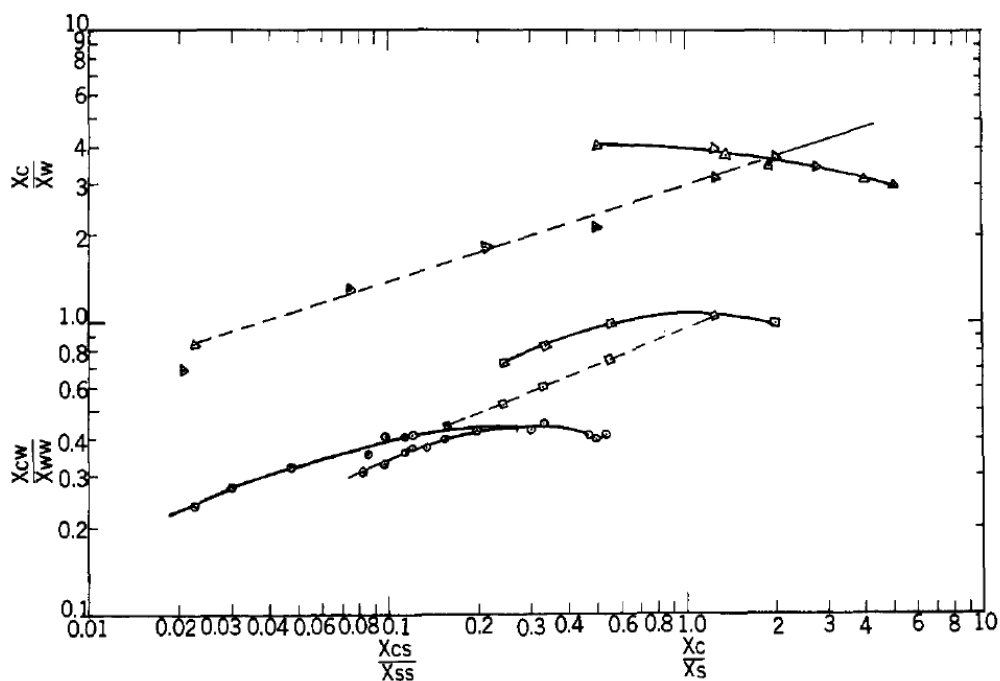


Рисунок 103. Определение критической точки с помощью построения Ханда [98]

Все описанные выше методы корреляции и оценки носят исключительно эмпирический характер и не имеют в своей основе каких-либо физических принципов о природе и структуре растворов. Теперь же перейдем к обсуждению ряда моделей, базирующихся на определённых предположениях относительно физической природы изучаемых систем.

Рассмотрим несколько распространённых моделей из довольно обширной группы моделей локального состава, которые и сегодня широко применяются для описания и предсказания фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Особенность этих моделей в том, что все они получены в рамках предположения о неидентичности локального и брутто-состава раствора, что обусловлено наличием межмолекулярных взаимодействий, которые способствуют тому, что молекулы неоднородно распределяются в окружении других частиц. При этом брутто-состав раствора остаётся неизменным в силу баланса масс. Наглядной иллюстрацией этой концепции представляется двумерная решётка на рисунке 104. Легко заметить, что макроскопически соотношение белых и черных частиц в обоих случаях одинаково, однако их распределение, а, следовательно, и локальный состав систем разный [152].

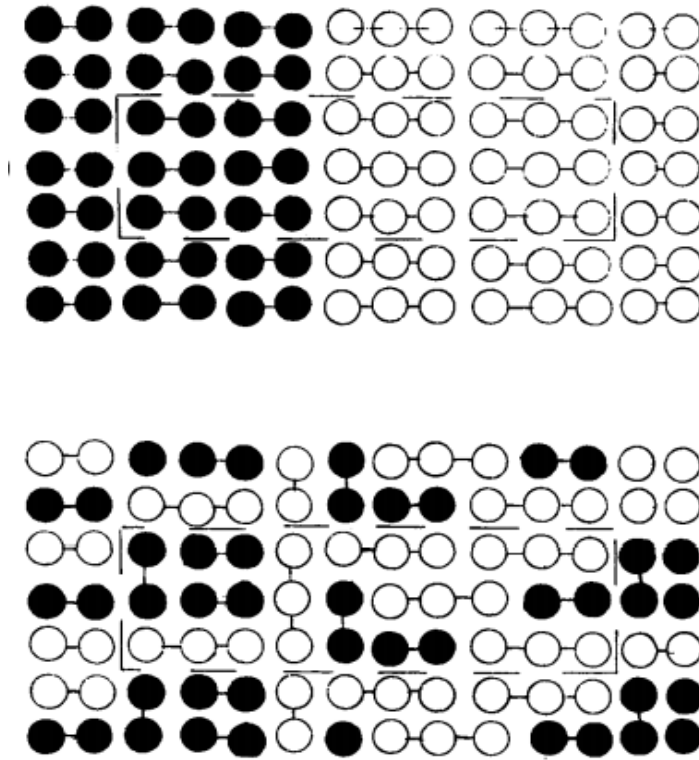


Рисунок 104. Иллюстрация концепции локального состава [152]

В работе [153] Вильсон представил модель, описывающую молярную энергию Гиббса смешения зависимостью, вид которой аналогичен уравнению, полученному в рамках теории Флори-Хаггинса:

$$\frac{\bar{G}^M}{RT} = \sum_i x_i \ln \xi_i \quad (61),$$

где \bar{G}^M – 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.

Предполагая макроскопический и локальный состав раствора различными, Вильсон предложил следующей уравнение связи:

$$\frac{x_{ji}}{x_{si}} = \frac{x_j \exp\left(-\frac{g_{ji}}{kT}\right)}{x_s \exp\left(-\frac{g_{si}}{kT}\right)} \quad (62),$$

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:

$$\xi_i = \frac{x_i \bar{V}_i \exp\left(\frac{-g_{ii}}{kT}\right)}{\sum_j x_j \bar{V}_j \exp\left(\frac{-g_{ij}}{kT}\right)} \quad (63),$$

где \bar{V}_i – молярный объём компонента i . Введём обозначение такого вида:

$$A_{j/i} = 1 - \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_i} \exp\left(-\frac{g_{ji} - g_{ii}}{kT}\right) \quad (64)$$

Далее подставим (63) и (64) в (61) и получим соотношение, известное как уравнение Вильсона:

$$\frac{\bar{G}^M}{RT} = -\sum_i x_i \ln(1 - \sum_j x_j A_{j/i}) \quad (65)$$

Откуда нетрудно получить зависимость коэффициента активности от состава:

$$\ln \gamma_i = -\ln(1 - \sum_j x_j A_{j/i}) + 1 - \sum_j \left[\frac{x_j(1 - A_{i/j})}{1 - \sum_s x_s A_{s/i}} \right] \quad (66)$$

Уравнение Вильсона является хорошим способом описания равновесий жидкость-пар для довольно широкого круга систем. Однако его нельзя применить к расслаивающимся системам, соответственно, равновесия жидкость-жидкость также не попадают в область его применимости.

Дальнейшее развитие модели локального состава получили в работе [154], в которой была предложена модель под названием nonrandom two liquid equation (NRTL). Рассмотрим её на примере бинарной системы. Renon Н. и Prausnitz J. М. модифицировали уравнение связи макроскопических и локальных концентраций, предложенное Вильсоном:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12} g_{21}}{kT}\right)}{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{12} g_{11}}{kT}\right)} \quad (67)$$

Как видно соотношение (67) отличается от (62) наличием множителя α_{12} , характеризующего неслучайность распределения частиц. Аналогично для локального состава вокруг частицы сорта 2 имеем:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{21} g_{12}}{kT}\right)}{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{21} g_{22}}{kT}\right)} \quad (68)$$

Так как локальный состав задан мольными долями, то их сумма равна единице:

$$x_{11} + x_{21} = 1 \quad (69)$$

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (70)$$

Объединив уравнения (67) – (70) получим:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})}{kT}\right)}{x_1 + x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})}{kT}\right)} \quad (71)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{21}(g_{12} - g_{22})}{kT}\right)}{x_2 + x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{21}(g_{12} - g_{22})}{kT}\right)} \quad (72)$$

Дальнейший вывод связан с привлечением положений теории Скотта о двухкомпонентных растворах [155]. В рамках теории Скотта предполагается, что двухкомпонентный раствор состоит из ячеек двух типов, которые построены по одному и тому же принципу: центральная частица окружена другими молекулами разных сортов (Рис. 105).

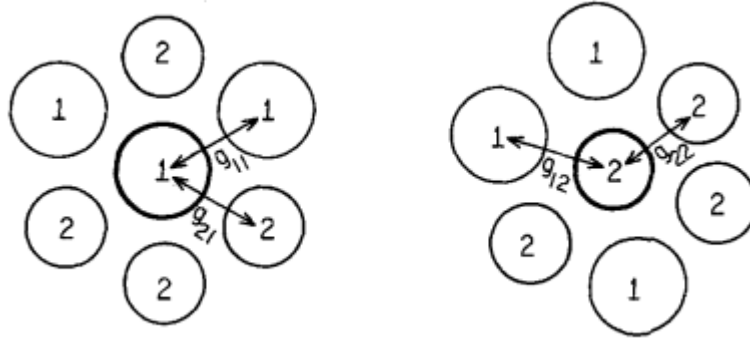


Рисунок 105. Строение ячеек двух типов [154]

В таком случае вклад межмолекулярных взаимодействий в энергию Гиббса ячейки с молекулой типа 1 в центре ($g^{(1)}$) можно разбить на две составляющие:

$$g^{(1)} = g_{11}x_{11} + g_{21}x_{21}, \quad (73)$$

где x_{ij} – локальная мольная доля частиц i вокруг центральной частицы j , g_{ij} – вклад взаимодействий частиц сорта i с центральной частицей сорта j в энергию Гиббса ячейки. Аналогично и для ячейки с частицей сорта 2 в центре ($g^{(2)}$):

$$g^{(2)} = g_{12}x_{12} + g_{22}x_{22} \quad (74)$$

В случае чистых веществ 1 и 2 вклад межмолекулярных взаимодействий в энергию Гиббса можно записать следующим образом:

$$g_{pure}^{(1)} = g_{11} \quad (75)$$

$$g_{pure}^{(2)} = g_{22} \quad (76)$$

В таком случае для молярной избыточной энергии Гиббса будет справедливо соотношение:

$$g^E = x_1(g^{(1)} - g_{pure}^{(1)}) + x_2(g^{(2)} - g_{pure}^{(2)}) \quad (77)$$

Подставив (73) – (76) в (77) приходим к уравнению, которое и является основным уравнением модели NRTL для бинарных систем:

$$g^E = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}) \quad (78)$$

Соотношение (78) можно обобщить на случай многокомпонентных систем [154]:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{s=1}^N G_{si} x_s}, \quad (79)$$

где N – число компонентов системы. Параметры определяются следующими уравнениями:

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad (80)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (81)$$

Дифференцированием зависимости (79) можно получить формулы для расчёта коэффициентов активности:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{s=1}^N G_{si} x_s} + \sum_{j=1}^N \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{s=1}^N G_{sj} x_s} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{s=1}^N G_{sj} x_s} \right) \right] \quad (82)$$

Модель NRTL в отличие от уравнения Вильсона можно использовать для расчёта фазовых равновесий в расслаивающихся системах. Как и в случае модели Вильсона параметры уравнения NRTL подбираются на основании экспериментальных данных, что свидетельствует о полуэмпирическом характере обоих подходов. Всё это обуславливает популярность модели NRTL для корреляции и интерполяции равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость в многокомпонентных системах.

Abrams D. S. и Prausnitz J. M. в статье [152] предложили для описания фазовых равновесий в многокомпонентных системах модель UNIQUAC (universal quasi-chemical equation). В рамках этой модели концепция локального состава совмещается с решёточной теорией растворов. Таким образом система представляется в виде трёхмерной решётки, объём которой разделен на ячейки, а в каждой молекуле выделяются сегменты, занимающие одну ячейку [156]. Кроме того, авторы прибегают к концепции деления коэффициента активности на две составляющие, отвечающие за геометрию частиц и межмолекулярные соединения. Эта идея была высказана ранее в работе [157].

Итак, Abrams D. S. и Prausnitz J. M. [152] предлагают разделить логарифм коэффициента активности на две части – комбинаторную и остаточную:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (83),$$

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

Для каждого из вкладов предлагаются следующие соотношения:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (84)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_s \theta_s \tau_{sj}} \right) \right], \quad (85)$$

Параметры уравнение (84), (85) рассчитываются по уравнениям:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (86)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (87)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (88)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (89),$$

где Φ_i – объёмная доля компонента i , θ_i – доля площади поверхности компонента i , r_i – Ван-дер-Ваальсов 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.

В работе [152] также показано, что модель UNIQUAC представляет собой обобщение целого ряда уравнений и моделей, полученных ранее. В частности, её можно свести к уравнениям моделей Флори-Хаггинса, Вильсона, Ван-Лаара, NRTL.

Важно отметить, что сама по себе модель UNIQUAC, как и NRTL, и уравнение Вильсона, является полуэмпирической. Она хорошо подходит для описания и корреляции экспериментальных данных. Однако отсутствие возможности предсказания фазовых равновесий многокомпонентных систем является недостатком всех рассмотренных выше моделей локального состава.

Одно из решений этой проблемы было предложено коллективом Fredenslund A., Jones R. L. и Prausnitz, J. M. [158]. Они предложили модификацию модели UNIQUAC, которая заключается в разбиении параметров модели на вклады от функциональных групп, входящих в состав молекулы. Этот подход получил название UNIFAC (UNIQUAC functional-group activity coefficients).

Геометрические параметры r_i и q_i , представляются как суммы Ван-дер-Ваальсовых объёмов и площадей групп:

$$r_i = \sum_j v_j^{(i)} R_j \quad (91)$$

$$q_i = \sum_j v_j^{(i)} Q_j \quad (92),$$

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:

$$R_j = \frac{V_j}{15.17} \quad (93)$$

$$Q_j = \frac{A_j}{(2.5 \cdot 10^9)} \quad (94),$$

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

Параметры, отвечающие за межмолекулярные взаимодействия, аналогичным образом разбиваются на вклады от разных функциональных групп. А сами вклады в эти параметры можно оценить на основе имеющихся экспериментальных данных о фазовых равновесиях и затабулировать, например, в статье [159]. Как отмечают авторы модели [158], такой подход даёт возможность с помощью данных об уже изученных системах предсказывать фазовое поведение систем, ранее не исследованных экспериментально.

Раздел 2 Экспериментальная часть.

2.1 Замечания об объекте экспериментального исследования.

Как уже было обозначено выше, объектом экспериментального исследования являются две четырёхкомпонентные системы: уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода и уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода, а также их подсистемы. При этом в случае системы, содержащей н-амилацетат, проводилось изучение равновесий жидкость-жидкость при четырёх разных температурах. А для системы с н-бутилацетатом был проведен комплекс экспериментов, направленных на изучение равновесий жидкость-жидкость и жидкость-пар, но при одной температуре. Подобная избирательность в распределении экспериментов между двумя системами продиктована рядом факторов. Прежде всего стоит указать, что системы типа карбоновая кислота – спирт – сложный эфир – вода в целом удобны и интересны для экспериментального и теоретического рассмотрения по нескольким причинам. Они представляют собой многокомпонентные смеси, в которых за счет наличия бинарных подсистем с ограниченной растворимостью имеется область гетерогенности, а также критические состояния (в смысле равновесия жидкость-жидкость). Одновременно с этим системы являются реакционными, так как в них возможно протекание реакции этерификации / гидролиза сложного эфира. Таким образом, на их примере можно наглядно рассматривать взаимное расположение поверхностей фазового и химического равновесия и критической кривой. Вместе с тем для целого ряда систем такого типа все вещества являются жидкими, что также удобно с экспериментальной точки зрения. Также, в частности, в случае алкилацетатов можно с хорошей точностью пренебречь диссоциацией уксусной кислоты и рассматривать систему, как смесь неэлектролитов. Реакция этерификации для достаточно тяжелых спиртов проходит довольно медленно, но может быть ускорена с помощью катализатора. Таким образом, для этих систем можно без особых трудностей провести эксперименты по изучению как кинетики реакции, химического равновесия, так и равновесий жидкость-пар, которые накладывают разные требования и ограничения на скорость изучаемых реакций.

Также стоит отметить, что исследуемые сложные эфиры находят широкое промышленное применение, а реакция этерификации является распространенным и эффективным методом их получения, как уже было указано во введении. Таким

образом, данные по изучению разного рода равновесий и процессов в этих системах обладают не только теоретической, но и практической значимостью.

Что касается выбора экспериментов для каждой конкретной системы, мы прежде всего отталкивались от того объёма данных, которые имеются для каждой системы на данный момент в литературе. Естественно, конечной целью является получение наиболее полной термодинамической картины для как можно более широкого круга смесей. И это требует накопления как концентрационных, так и термодинамических (в смысле химических потенциалов и термодинамических констант) характеристик. Однако, как мы могли наглядно убедиться ранее, степень изученности равновесий жидкость-жидкость и критических состояний для системы, содержащей н-бутилацетат, и её подсистем заметно выше, чем для системы н-амилацетата. Поэтому в случае системы с н-амилацетатом мы сконцентрировались на пополнении базы данных о равновесии жидких фаз. А в случае системы с н-бутилацетатом, основываясь на литературных данных о равновесии жидкость-жидкость, провели исследование равновесий жидкость-пар, а также кинетического эксперимента для лучшего понимания закономерностей процессов в системы с точки зрения термодинамических характеристик. Однако нам также было необходимо провести экспериментальное изучение равновесия жидкость-жидкость в определённой области составов системы с н-бутилацетатом в качестве вспомогательного эксперимента.

2.2 Реактивы

Для проведения исследований использовались следующие реактивы:

1. Уксусная кислота марки “ХЧ” - 99.7% (масс.)
2. н-Амиловый спирт марки “ХЧ” очищали методом ректификации и выдерживали над молекулярными ситами. Итоговая чистота составила 99.8% (масс.)
3. н-Амилацетат марки “ХЧ” очищали методом ректификации и выдерживали над молекулярными ситами. Итоговая чистота составила 99.9% (масс.)
4. н-Бутиловый спирт марки “ХЧ” очищали методом ректификации и выдерживали над молекулярными ситами. Итоговая чистота составила 99.9% (масс.)
5. н-Бутилацетат марки “ХЧ” очищали методом ректификации и выдерживали над молекулярными ситами. Итоговая чистота составила 99.9% (масс.)

6. n-Пропилацетат марки “ХЧ” очищали методом ректификации и выдерживали над молекулярными ситами. Итоговая чистота составила 99.9% (масс.)
7. Ацетон марки “ХЧ” сушили над молекулярными ситами. Итоговая чистота составила 99.7%. (масс.)
8. Дистиллированная вода.
9. Глицерин марки “ХЧ”. Так как использовался только в качестве теплопроводящей среды в термометрической ячейке, проверка чистоты не проводилась.

Проверку чистоты реактивов проводили с помощью газовой хроматографии. Хроматографический анализ подтвердил чистоту реактивов, достаточную для проведения исследований. Небольшие примеси связаны, главным образом, с наличием следовых количеств воды, но её содержание настолько мало, что не имеет заметного влияния на получаемые результаты.

2.3 Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – n-амиловый спирт – n-амилацетат – вода.

Для определения составов сосуществующих фаз уже опробованная на кафедре химической термодинамики и кинетики [103–106] и хорошо себя зарекомендовавшая для изучения равновесий жидкость-жидкость в изотермических условиях методика была модифицирована для изучения равновесий при разных температурах в рамках одного эксперимента [160].

Исходные гетерогенные составы (тройные или четверные) готовили в виалах объёмом 8 мл весовым методом на аналитических весах Shinko VIBRA HT-120CE (погрешность массы составляла 0.0001 г). Виалы снабжали магнитной мешалкой, закрывали крышкой и выдерживали при постоянном перемешивании в водном термостате при 293.15 К (погрешность температуры составляла 0.05 К) в течение 30 минут. В предыдущих работах было показано, что этого времени достаточно для установления фазового равновесия [106]. После этого перемешивание прекращали и виалы держали в термостате при той же температуре до полного расслоения фаз. Процесс расслоения считали завершённым, когда система представляла собой две прозрачные фазы с четкой границей раздела между ними. После этого из каждой фазы отбирали аликвоту объёмом 150 мкл, к которой добавляли 300 мкл ацетона

(растворитель) и 50 мкл пропилацетата (стандарт). Затем хроматографическим шприцом «Hamilton» отбирали 1 мкл каждого образца, соотношение компонентов в котором определяли методом газовой хроматографии. Затем повышали температуру термостата, в котором находится виала, до 303.15 К, включали перемешивание и повторяли процедуру для этой температуры. Аналогично проводили эксперимент при 313.15 К и 323.15 К.

Хроматографический анализ проводили с помощью газового хроматографа Shimadzu GC-2010 с детектором по теплопроводности, снабженным капиллярной колонкой HP – FFAP (длина колонки – 50 м, диаметр – 0.32 мм; слой полиэтилен гликоля, модифицированного нитротерефталевой кислотой, толщиной 0.5 мкм). Детектор и испаритель поддерживали при постоянной температуре 523.15 К. Хроматографическая колонка в ходе анализа нагревалась от 473.15 К до 523.15 К со скоростью 10 К/мин. В качестве газа-носителя использовали гелий, который подавался со скоростью 37.7 мл/мин. Для каждой пробы проводили 3 – 5 параллельных измерения до получения 3 сходящихся значений.

На рисунке 106 приведен пример полученной хроматограммы. Качественную идентификацию пиков осуществляли на основании времени выхода. Времена выхода пиков веществ на хроматограмме представлены в таблице 1.

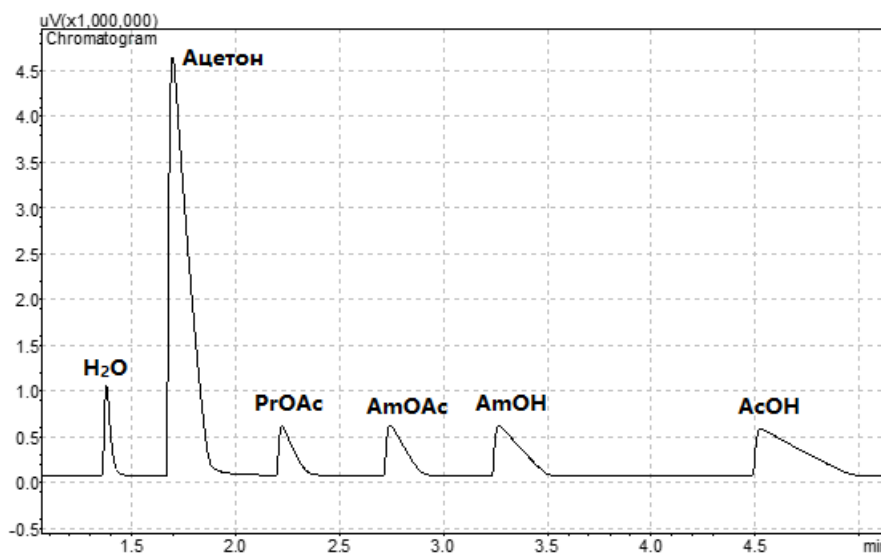


Рисунок 106. Пример хроматограммы

Таблица 1. Времена выхода компонентов, калибровочные коэффициенты (k_i , b_i) и коэффициенты детерминации (R^2) калибровочных зависимостей.

Вещество	Время выхода, мин	k_i	b_i	R^2
Уксусная кислота	4.5	0.963±0.005	-	0.9998
н-Амиловый спирт	3.3	1.960±0.009	-	0.9996
н-Амилацетат	2.8	1.013±0.005	-	0.9999
Вода	1.4	0.493±0.006	0.09±0.03	0.9994
Ацетон	1.7	-	-	-
н-Пропилацетат	2.3	-	-	-

Количественный анализ состава проводили на основе площадей пиков методом калибровочного графика. Так как в каждую пробу исходно добавляли пропилацетат в качестве стандарта, то отношение массы вещества к массе добавленного стандарта было связано с отношением пиков вещества и стандарта зависимостью, полученной в ходе градуировки хроматографа. Для уксусной кислоты, н-амилового спирта и н-амилацетата соотношение имело вид прямой пропорциональности:

$$\frac{m_i}{m_{ст}} = k_i \frac{S_i}{S_{ст}}, \quad (96)$$

где m_i – масса i -компонента в пробе, $m_{ст}$ – масса стандарта в пробе, S_i – площадь пика i -компонента, $S_{ст}$ – площадь пика стандарта, k_i – калибровочный коэффициент i -компонента. В случае воды линейная зависимость также имела свободный член, который учитывал содержание некоторого количества воды в растворителе и стандарте:

$$\frac{m_B}{m_{ст}} = k_B \frac{S_B}{S_{ст}} + b_B, \quad (97)$$

где m_B – масса воды в пробе, S_B – площадь пика воды, k_B – калибровочный коэффициент воды, b_B – свободный член калибровочной зависимости.

Зная отношение масс всех веществ к массе добавленного стандарта, можно легко рассчитать мольную долю вещества в смеси.

$$x_i = \frac{m_i}{M_i \sum_{j=1}^N m_j}, \quad (98)$$

где x_i – мольная доля i -компонента в пробе, M_i – молярная масса i -компонента.

Для определения градуировочных коэффициентов, используемых для пересчета площадей в мольные доли, предварительно была проведена процедура градуировки. Для этого готовили серию составов по следующей схеме. В виалу с помощью дозатора добавляли определенный объем ацетона как растворителя. Помещали её на весы, тарировали, добавляли дозатором 50 мкл н-пропилацетата в качестве стандарта, записывали массу н-пропилацетата. Затем снова тарировали и дозатором добавляли аликвоту калибруемого вещества. Объем растворителя, исходно добавляемый в виалу каждый раз рассчитывался так, чтобы максимально имитировать разбавление пробы в реальном анализе. Если при анализе пробы мы к 150 мкл пробы добавляли 50 мкл н-пропилацетата и 300 мкл ацетона, то суммарный объем составлял 500 мкл. Поэтому объем ацетона всегда рассчитывали так, чтобы суммарный объем смеси составлял 500 мкл. Затем проводили хроматографический анализ этих образцов по описанной ранее процедуре. На основании полученных данных строили градуировочные графики (Рис. 107 – 110).

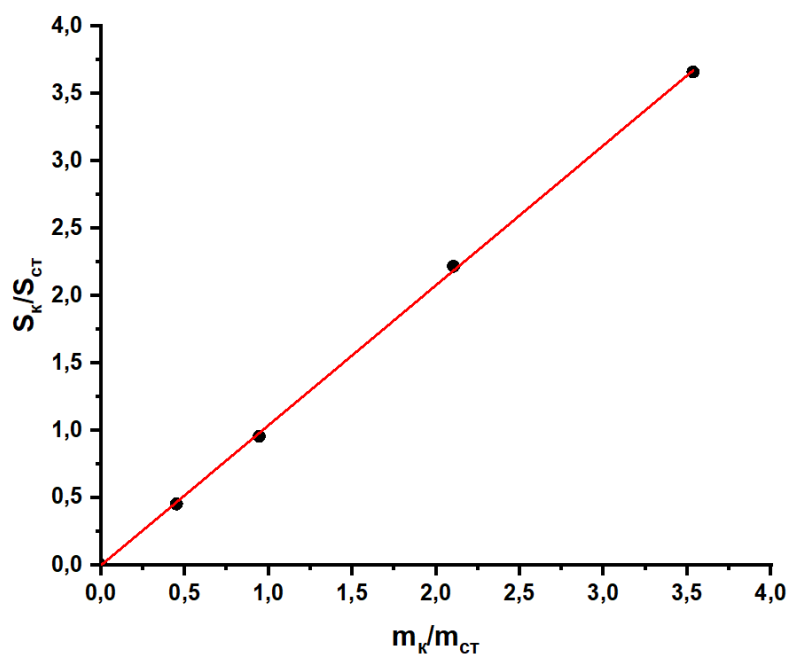


Рисунок 107. Калибровочный график уксусной кислоты

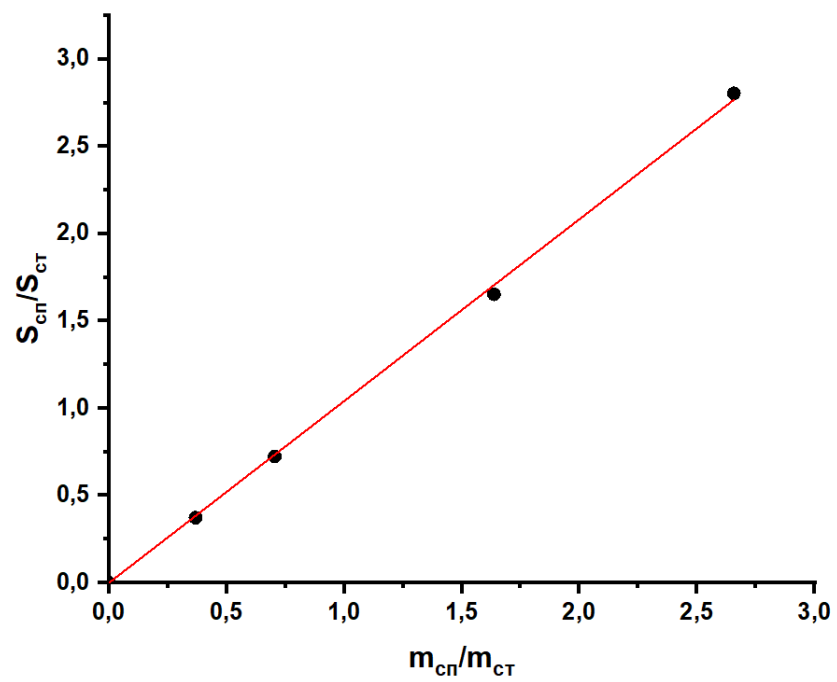


Рисунок 108. Калибровочный график n-амилового спирта

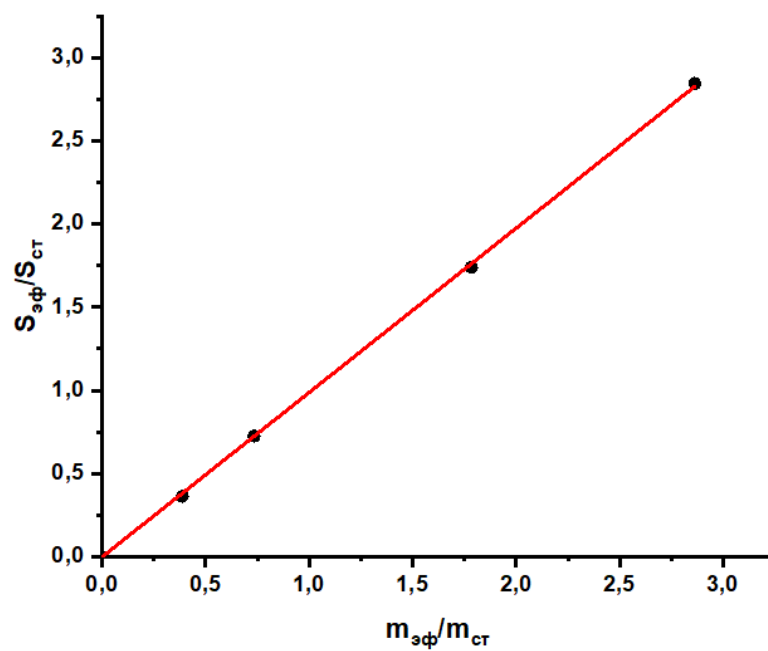


Рисунок 109. Калибровочный график n-амилацетата

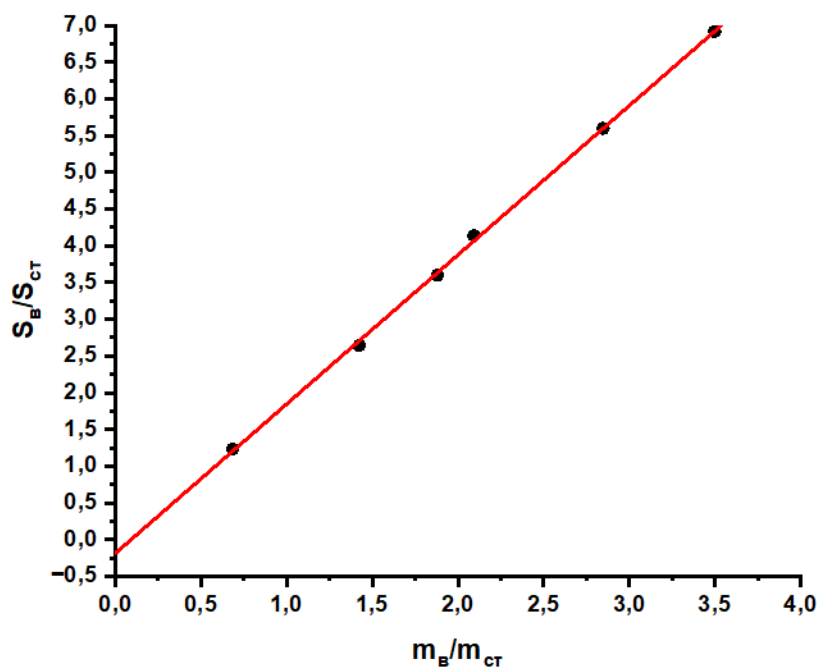


Рисунок 110. Калибровочный график воды

Так как метод наименьших квадратов предполагает, что значения аргумента определены абсолютно точно, на практике необходимо, чтобы аргументом была величина, которая может быть измерена с наименьшей погрешностью. Поэтому исходно градуировочные графики строили в виде:

$$\frac{S_i}{S_{CT}} = C_i \frac{m_i}{m_{CT}}, \quad (99)$$

$$\frac{S_B}{S_{CT}} = C_B \frac{m_B}{m_{CT}} + B_B, \quad (100)$$

По графикам методом наименьших квадратов определяли коэффициенты C_i , B_i и B_B , из которых рассчитывали искомые калибровочные коэффициенты по формулам:

$$k_i = \frac{1}{C_i} \quad (101)$$

$$k_B = \frac{1}{C_B} \quad (102)$$

$$b_B = -\frac{B_B}{C_B} \quad (103)$$

Калибровочные коэффициенты и значения R^2 приведены в таблице 1. Значения $R^2 > 0.999$ свидетельствуют о том, что найденные соотношения с хорошей точностью описывают экспериментальные зависимости.

Для оценки погрешности хроматографического эксперимента находили среднеквадратичное отклонение между параллельными измерениями по известной формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^l (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{pl-1}}, \quad (104)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение, x_{ij} – значения полученное в ходе i -измерения j -величины, \bar{x}_j – среднее арифметическое значение j -величины, p – количество параллельных измерения, l – количество измеряемых величин. Далее с помощью коэффициента Стьюдента считали непосредственно погрешность анализа:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{t_{pl,\alpha} \sigma}{pl}}, \quad (105)$$

Где Δx – погрешность определения мольной доли, $t_{pl,\alpha}$ – коэффициент Стьюдента. Таким образом общая погрешность мольных долей, определённых хроматографически, составила 0.005.

Составы сосуществующих фаз в четверной системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода и её подсистемах, полученные методом газовой хроматографии представлены в таблицах 2 – 4.

Таблица 2. Экспериментальные данные о составах сосуществующих фаз (в мольных долях) в системе уксусная кислота (1) – н-амиловый спирт (2) – вода (4) при 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К и атмосферном давлении.^a

Органическая фаза		Водная фаза	
x_1	x_2	x_1	x_2
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.024	0.615	0.005	0.007
0.067	0.543	0.019	0.006
0.111	0.462	0.037	0.006
0.146	0.374	0.056	0.007
0.167	0.314	0.072	0.009
0.179	0.276	0.081	0.012
0.180	0.200	0.093	0.012

Продолжение таблицы 2			
T = 303.15 K			
0.022	0.609	0.006	0.006
0.066	0.533	0.019	0.005
0.114	0.445	0.036	0.006
0.145	0.363	0.055	0.008
0.164	0.297	0.070	0.010
0.172	0.256	0.081	0.012
0.173	0.185	0.096	0.014
T = 313.15 K			
0.022	0.600	0.005	0.005
0.070	0.518	0.022	0.005
0.111	0.429	0.036	0.006
0.143	0.344	0.058	0.009
0.160	0.282	0.072	0.011
0.169	0.242	0.082	0.013
0.168	0.169	0.095	0.016
T = 323.15 K			
0.020	0.592	0.005	0.005
0.069	0.504	0.020	0.005
0.109	0.413	0.038	0.006
0.137	0.329	0.055	0.008
0.157	0.260	0.071	0.012
0.163	0.219	0.082	0.015
0.159	0.154	0.096	0.020
^a Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta T = 0.05$ K, $\Delta p = 0.5$ кПа			

Таблица 3. Экспериментальные данные о составах сосуществующих фаз (в мольных долях) в системе уксусная кислота (1) – н-амилацетат (3) – вода (4) при 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К и атмосферном давлении.^a

Органическая фаза		Водная фаза	
x ₁	x ₃	x ₁	x ₃
T = 293.15 К			
0.020	0.900	0.013	0.001
0.062	0.825	0.036	0.001
0.121	0.727	0.063	0.001
0.175	0.644	0.090	0.001
0.229	0.548	0.119	0.002
0.269	0.466	0.150	0.004
0.310	0.341	0.187	0.008
0.326	0.216	0.243	0.020
T = 303.15 К			
0.020	0.894	0.012	0.001
0.067	0.814	0.036	0.001
0.122	0.722	0.063	0.001
0.177	0.636	0.090	0.001
0.226	0.545	0.119	0.002
0.266	0.457	0.154	0.004
0.309	0.334	0.189	0.008
0.325	0.203	0.239	0.024
T = 313.15 К			
0.015	0.888	0.012	0.001
0.067	0.807	0.036	0.001
0.123	0.716	0.063	0.001
0.176	0.627	0.091	0.001
0.223	0.542	0.121	0.003
0.260	0.454	0.149	0.005
0.305	0.326	0.190	0.009

Продолжение таблицы 3			
0.313	0.189	0.241	0.029
T = 323.15 K			
0.017	0.883	0.012	0.001
0.071	0.795	0.036	0.001
0.125	0.709	0.063	0.001
0.176	0.618	0.091	0.002
0.218	0.538	0.120	0.003
0.263	0.446	0.151	0.005
0.300	0.314	0.191	0.011
0.294	0.130	0.251	0.038
^a Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta T = 0.05$ К, $\Delta p = 0.5$ кПа			

Таблица 4. Экспериментальные данные о составах сосуществующих фаз (в мольных долях) в системе уксусная кислота (1) – н-амиловый спирт (2) – н-амилацетат (3) – вода (4) (соотношение н-амиловый спирт : н-амилацетат в исходных брутто-составах = 1:1) при 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К и атмосферном давлении.^a

Органическая фаза			Водная фаза		
x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
T = 293.15 К					
-	0.380	0.386	-	0.003	0.000 ^b
0.075	0.326	0.332	0.020	0.003	0.000 ^b
0.136	0.274	0.280	0.043	0.003	0.000 ^b
0.185	0.229	0.236	0.069	0.004	0.001
0.219	0.188	0.198	0.095	0.005	0.001
0.244	0.149	0.160	0.122	0.007	0.002
0.259	0.088	0.097	0.174	0.015	0.009
T = 303.15 К					
-	0.380	0.385	-	0.003	0.000 ^b
0.074	0.322	0.327	0.020	0.003	0.000 ^b
0.135	0.271	0.277	0.043	0.003	0.000 ^b
0.182	0.225	0.232	0.069	0.004	0.001
0.216	0.183	0.193	0.095	0.006	0.002
0.241	0.145	0.156	0.124	0.008	0.003
0.249	0.080	0.088	0.177	0.018	0.012
T = 313.15 К					
-	0.377	0.381	-	0.003	0.000 ^b
0.073	0.321	0.325	0.019	0.003	0.000 ^b
0.134	0.268	0.272	0.043	0.003	0.000 ^b
0.180	0.223	0.230	0.069	0.004	0.001
0.213	0.179	0.189	0.095	0.006	0.002
0.237	0.140	0.152	0.125	0.009	0.003
0.238	0.070	0.076	0.183	0.022	0.017
T = 323.15 К					
-	0.370	0.372	-	0.003	0.000 ^b
0.072	0.318	0.322	0.019	0.003	0.000 ^b

Продолжение таблицы 4					
0.131	0.264	0.269	0.043	0.003	0.000 ^b
0.178	0.218	0.225	0.069	0.005	0.001
0.210	0.175	0.186	0.096	0.006	0.002
0.233	0.134	0.146	0.126	0.010	0.004
0.217	0.052	0.054	0.192	0.031	0.027
^a Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta T = 0.05$ К, $\Delta p = 0.5$ кПа					
^b меньше чем 0.001					

2.4 Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода.

Методика изучения равновесий жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода была аналогична описанной выше для системы, содержащей н-амилацетат. Так как в рамках данного эксперимента были необходимы только изотермические данные при 323.15 К, то проводили эксперимент только при одной температуре.

Исходные составы готовили таким образом, чтобы соотношение уксусной кислоты и н-амилового спирта в брутто-составе смеси было 1:1. В данном случае важно подчеркнуть эквивалентное содержание кислоты и спирта именно в брутто-составе, так как при расслоении ноды поворачивается относительно этого сечения тетраэдра составов. Подобный выбор исследуемого многообразия точек обусловлен тем фактом, что именно сечение эквимолярного соотношения уксусной кислоты и н-амилового спирта в концентрационном симплексе представляет интерес для дальнейшего изучения равновесий жидкость-пар.

Процедура пробоподготовки также была аналогична описанной выше для н-амилацетата: объём аликвоты исследуемой фазы составлял 150 мкл. К ней добавляли 50 мкл н-пропилацетата (стандарт) и 300 мкл ацетона (растворитель).

Хроматографический анализ проводили на хроматографе Shimadzu GC-2010 с детектором по теплопроводности, снабженным капиллярной колонкой HP – FFAP (длина колонки – 50 м, диаметр – 0.32 мм; слой полиэтилен гликоля, модифицированного нитротерефталевой кислотой, толщиной 0.5 мкм). Детектор и испаритель поддерживали при постоянной температуре 523.15 К. Хроматографическая

колонка в ходе анализа нагревалась от 453.15 К до 523.15 К со скоростью 10 К/мин. В качестве газа-носителя использовали гелий, который подавался со скоростью 37.7 мл/мин. Для каждой пробы проводили 3 – 5 параллельных измерения до получения 3 сходящихся значений. Пример получаемой хроматограммы представлен на рисунке 111.

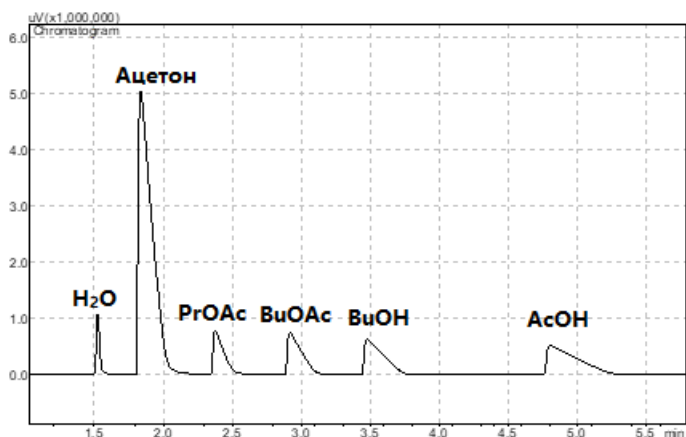


Рисунок 111. Пример хроматограммы

Качественный анализ проводили по времени выхода пика компонента, а количественный – по площадям пиков с помощью соотношений методом градуировочного графика (Рис. 112 – 115) (96) – (98). Для этого предварительно была проведена процедура калибровки хроматографа, сходная с описанной выше для системы *n*-амилацетата. Времена выхода компонентов, а также найденные по формулам (99) – (103) калибровочные коэффициенты приведены в таблице 5. Погрешность анализа, рассчитанная по уравнениям (104), (105) составила 0.005.

Таблица 5. Времена выхода компонентов, калибровочные коэффициенты (k_i , b_i) и коэффициенты детерминации (R^2) калибровочных зависимостей.

Вещество	Время выхода, мин	k_i	b_i	R^2
Уксусная кислота	4.8	1.001 ± 0.004	-	0.9999
н-Бутиловый спирт	3.5	0.908 ± 0.007	-	0.9998
н-Бутилацетат	2.9	1.0139 ± 0.0007	-	1.0000
Вода	1.5	0.717 ± 0.004	0.004 ± 0.001	0.9999
Ацетон	1.8	-	-	-
н-Пропилацетат	2.4	-	-	-

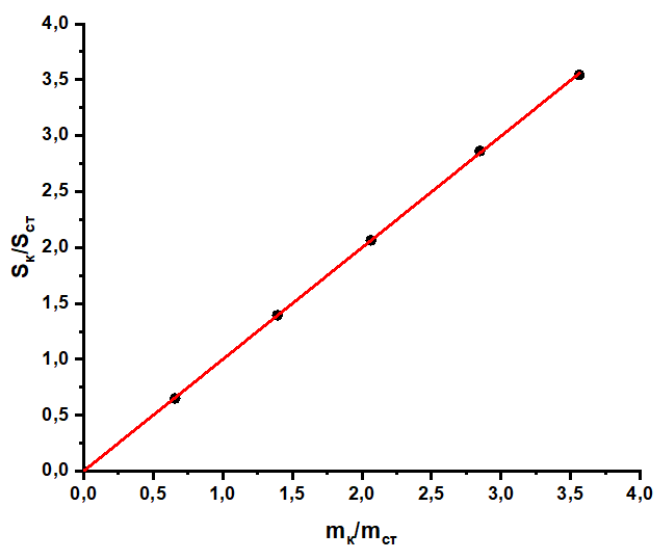


Рисунок 112. Калибровочный график уксусной кислоты

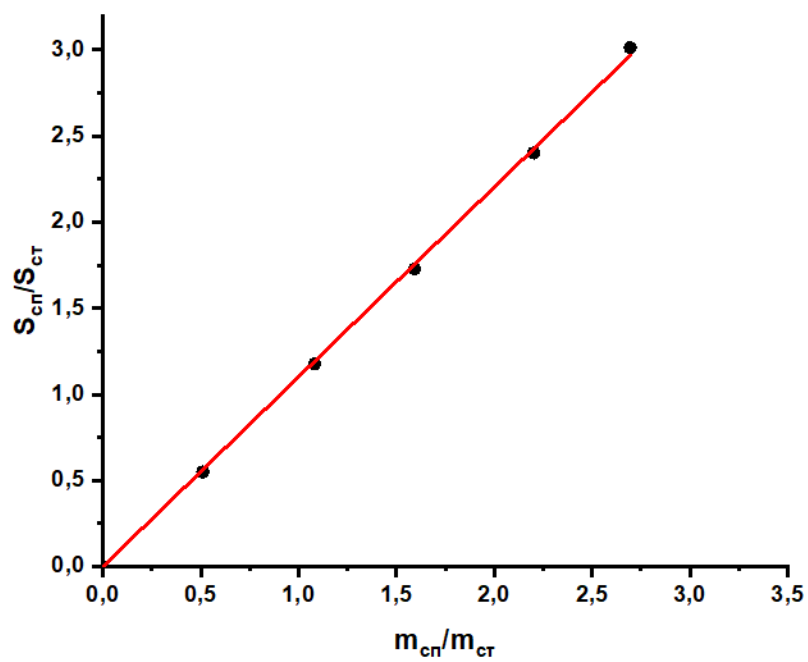


Рисунок 113. Калибровочный график н-бутилового спирта

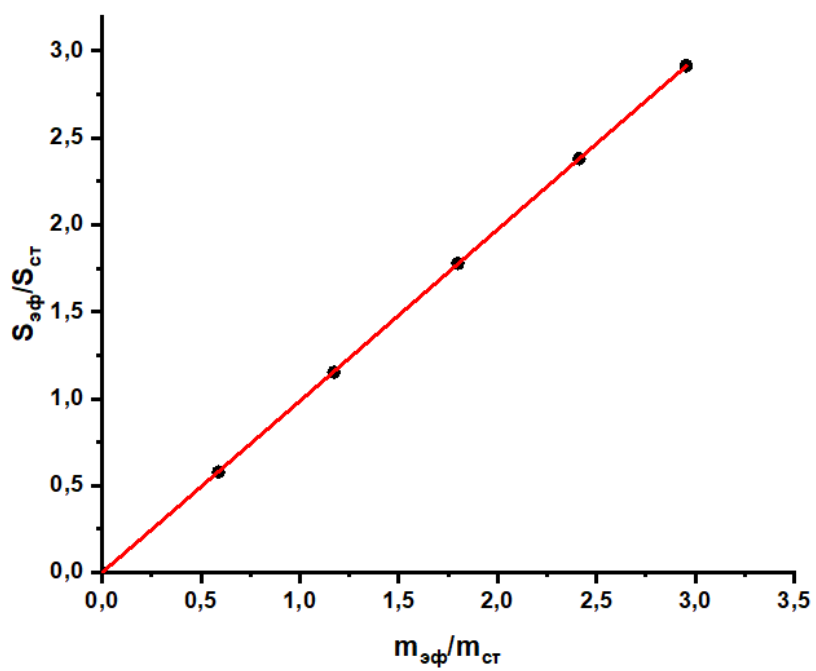


Рисунок 114. Калибровочный график н-бутилацетата

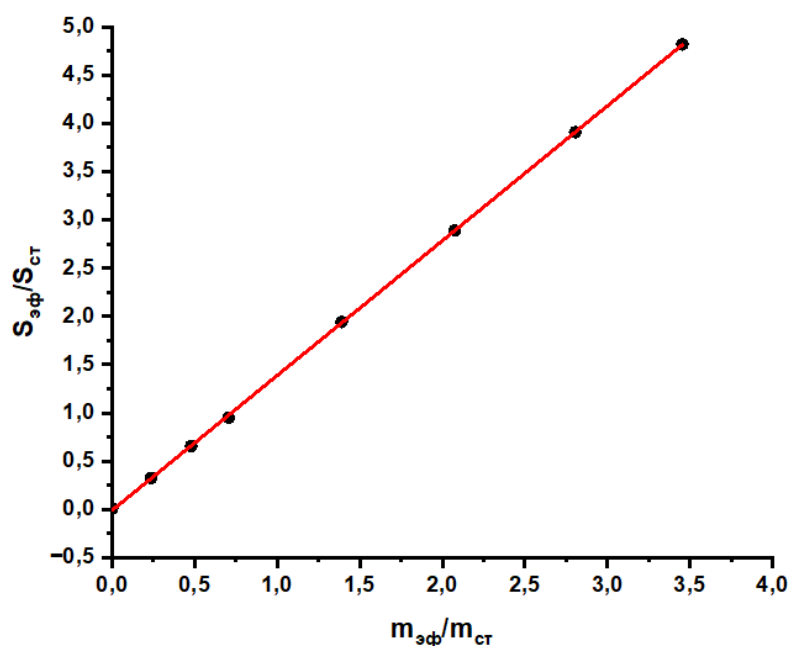


Рисунок 115. Калибровочный график воды

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 6.

Таблица 6. Экспериментальные данные о составах сосуществующих фаз (в мольных долях) в системе уксусная кислота (1) – н-бутиловый спирт (2) – н-бутилацетат (3) – вода (4) (соотношение уксусная кислота : н-бутиловый спирт в исходных брутто-составах = 1:1) при 323.15 К и атмосферном давлении.^a

Органическая фаза			Водная фаза		
x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
-	-	0.899	-	-	0.001
0.013	0.065	0.768	0.006	0.002	0.001
0.036	0.111	0.655	0.019	0.002	0.001
0.058	0.142	0.559	0.023	0.004	0.001
0.080	0.165	0.487	0.032	0.005	0.001
0.90	0.181	0.431	0.034	0.006	0.001
0.119	0.184	0.349	0.043	0.007	0.001
0.120	0.191	0.317	0.50	0.008	0.002
0.119	0.200	0.287	0.054	0.008	0.002
0.139	0.200	0.246	0.056	0.010	0.001
0.143	0.198	0.220	0.069	0.015	0.004
0.144	0.194	0.191	0.065	0.011	0.002

Продолжение таблицы 6					
0.148	0.192	0.179	0.076	0.012	0.002
0.152	0.185	0.148	0.084	0.014	0.002
0.153	0.161	0.100	0.085	0.020	0.004
0.153	0.152	0.088	0.097	0.026	0.004
0.108	0.219	0.130	0.100	0.027	0.003
^a Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta T = 0.05$ К, $\Delta p = 0.5$ кПа					

2.5 Исследование взаимной растворимости компонентов и критических состояний в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода.

Взаимную растворимость компонентов в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода (соотношение кислота: спирт = 1:1) при 323.15 К методом изотермического титрования на помутнение (cloud point technique). Экспериментальная установка, состоящая из специальной термостатируемой ячейки, шприца, магнитной мешалки, резиновой пробки и жидкостного термостат представлена на рисунке 116:

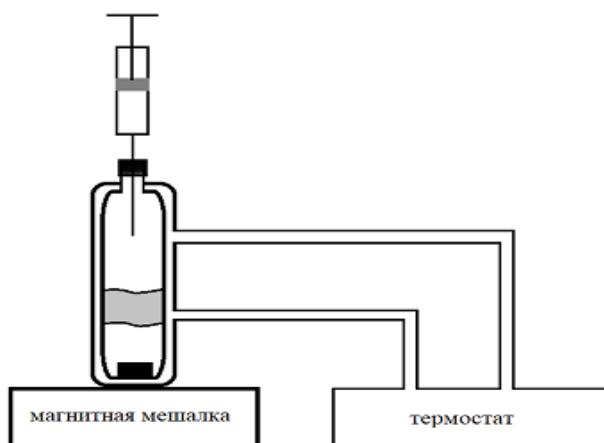


Рисунок 116. Схема экспериментальной установки

Так как этот эксперимент был нами использован как вспомогательный для определения критической точки четверной системы, принадлежащей сечению тетраэдра составов с эквимолярным соотношением кислоты и спирта для дальнейшего исследования равновесий жидкость-пар, то исследовался ход не всей бинодальной кривой в этом сечении, а только часть вблизи критической фазы. Для этого готовили исходную гомогенную четверную смесь вблизи состава водной фазы самой узкой из

экспериментально определённых нод. Смесь готовили весовым методом на аналитических весах Shinko VIBRA HT-120CE (погрешность измерения массы составляла 0.0001 г). В шприц набирали некоторое количество одного вещества, взвешивали его, затем переносили некоторое количество вещества из шприца в ячейку, заранее снабжённую магнитной мешалкой, после чего шприц снова взвешивали. Массу вещества, добавленного таким образом в ячейку, рассчитывали, как разность масс шприца до и после добавления компонента в ячейку:

$$m_{\text{в}} = m_{\text{до}} - m_{\text{после}} \quad (106),$$

где $m_{\text{в}}$ – масса добавленного вещества, $m_{\text{до}}$ – масса шприца до добавления вещества в ячейку, $m_{\text{после}}$ – масса шприца после добавления вещества в ячейку. Аналогичную процедуру повторяли с другими веществами смеси. При этом уксусную кислоту и н-бутиловый спирт добавляли не по отдельности, а исходно приготовили эквимольную смесь и перенесли в ячейку необходимую массу этой смеси. Эта же смесь использовалась в дальнейшем в титриметрическом эксперименте. Это было сделано для того, чтобы зафиксировать соотношение кислоты и спирта постоянным в ходе всего эксперимента.

Когда исходная системы была готова, ячейку закрывали резиновой пробкой, которую заматывали фум-лентой, чтобы минимизировать испарение компонентов системы. Ячейку помещали в жидкостной термостат при 323.15 К и выдерживали при перемешивании некоторое время для установления термического равновесия. Затем гомогенную систему титровали н-бутилацетатом из шприца, который предварительно взвесили вместе с титрантом. Конечную точку титрования фиксировали визуально, как точку, в которой гомогенная система (Рис. 117) от добавления одной капли титранта стала гетерогенной – визуально помутнела (Рис. 118).

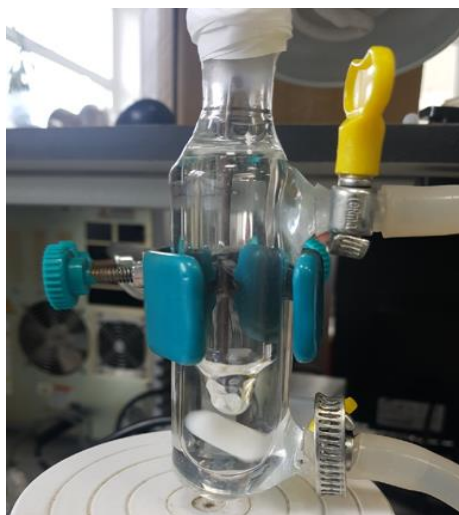


Рисунок 117. Гомогенная система.



Рисунок 118. Гетерогенная система.

Затем шприц вновь взвешивали и определяли массу добавленного *n*-бутилацетата по формуле (106). При этом рассчитывали состав смеси в полученной точке с помощью следующего соотношения:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^3 n_j}, \quad (107)$$

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

После этого в гетерогенную систему из шприца добавляли эквимольную смесь уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта, чтобы гомогенизировать смесь. По формуле (106) рассчитывали массу добавленной смеси. А затем повторяли титрование по описанной процедуре.

Таким образом изучали ход бинодальной кривой вблизи критической фазы четверной системы. Определение же состава критической точки основано на том, что при приближении к критической фазе становится заметным своеобразное голубое свечение, так называемая критическая опалесценция (Рис. 119). Опалесценция становится тем интенсивнее, чем ближе к критическому составу наша система. Таким образом критическую точку определяли визуально, как точку на бинодальной кривой, в которой критическая опалесценция наиболее интенсивна. В таблице 7 представлены полученные данные о взаимной растворимости компонентов и критических состояниях.

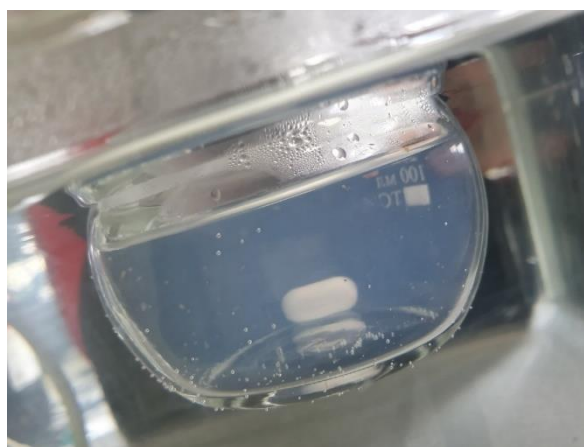


Рисунок 119. Критическая опалесценция.

Таблица 7. Экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов и критической точке (в мольных долях) в системе уксусная кислота (1) – н-бутиловый спирт (2) – н-бутилацетат (3) – вода (4) (соотношение уксусная кислота: н-бутиловый спирт = 1:1) при 323.15 К и атмосферном давлении.^a

X ₁	X ₂	X ₃
0.131	0.131	0.055
0.135	0.135	0.054
0.134	0.134	0.053
0.132	0.132	0.051
0.129	0.129	0.047
0.128	0.128	0.045
0.125	0.125	0.043
0.124	0.124	0.041

Продолжение таблицы 7		
0.122	0.122	0.039
0.118	0.118	0.036
0.114	0.114	0.030
0.111	0.111	0.026
0.106	0.106	0.024
0.080	0.080	0.010
0.082	0.082	0.011
0.083	0.083	0.011
0.084	0.084	0.012
0.085 ^б	0.085 ^б	0.012 ^б
0.087	0.087	0.013
0.089	0.089	0.014
0.091	0.091	0.015
0.093	0.093	0.016
0.095	0.095	0.018
0.096	0.096	0.018
0.097	0.097	0.019
0.099	0.099	0.020
^а Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.001$, $\Delta T = 0.05$ К, $\Delta p = 0.5$ кПа ^б Критическая точка		

2.6 Исследование равновесий жидкость-пар в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода.

Изотермические данные о равновесии жидкость – пар в четверной системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода при 323.15 К были получены циркуляционным методом с помощью модифицированного циркуляционного эбулиометра конструкции Свентославского с насосом Коттреля и возможностью отбора жидкой и паровой фаз (Рис. 79). Эбулиометр подключали к двум ресиверам (вакуум и форвакуум для более плавного и тонкого контроля давления), вакуумному насосу и системе контроля давления. Эта конструкция использовалась для создания необходимого давления в системе. Холодильник эбулиометра подключался к

жидкостному криотермостату, в котором поддерживалась температура 268.15 К (погрешность температуры = 0.1 К). Это было необходимо для обеспечения конденсации паров, поступающих в холодильник. Для измерения температуры кипения в термометрический карман помещали термометр, а пространство термометрического кармана заполняли глицерином для обеспечения лучшей теплопроводности. Сосуд, в котором находится жидкая фаза обмотали нихромовой нитью, которую подключили к лабораторному автотрансформатору для нагрева смеси. Сам эбулиометр дополнительно обмотали слоем теплоизоляции, чтобы минимизировать потери тепла, таким образом избежать одного из источников ошибки эксперимента.

В подготовленный эбулиометр помещали заранее приготовленную смесь определённого состава (гомогенную или гетерогенную), подключали к системе контроля давления, криотермостату, сбрасывали давление до некоторого начального значения, после чего включали нагрев. Затем приоткрывали кран отбора жидкой фазы для обеспечения небольшой барботации воздуха через пространство эбулиометра, но так чтобы это не оказывало существенного влияния на давление в системе. Это необходимо для эффективного перемешивания жидкости в эбулиометре, что особенно важно в том случае, когда исследуемая смесь гетерогенна. Через некоторое время, когда системе закипела, наблюдали как жидкостно-паровая смесь перебрасывается через насос Коттреля в термометрическую зону, измеряемая температура при этом начинала расти. Еще через некоторое время замечали, как из холодильника начинает капать сконденсированный пар. Когда колебания измеряемой температуры становились несущественными, а конденсат капал равномерно, считали, что парожидкостное равновесие достигнуто. После этого корректировали давление в системе таким образом, чтобы температура кипения смеси была равна 323.15 К. Когда равновесие устанавливалось при этой температуре, отбирали пробы жидкой и паровой фаз, состав которых устанавливали газохроматографически по методике, описанной ранее.

Были проведены две серия экспериментов: для составов вдоль реакционной линии, проходящей через экспериментально определённую критическую точку, и вдоль реакционной линии, соответствующей реакции этерификации в эквимольной смеси уксусной кислоты и н-бутилового спирта.

На основании данных о давлении пара и составах равновесных фаз рассчитывали коэффициенты активности компонентов смеси. В ходе расчёта предполагали, что пары *n*-бутилового спирта, *n*-бутилацетата и воды в данных условиях могут быть описаны уравнением состояния идеального газа. В случае уксусной кислоты подобное приближение неправомерно ввиду сильной неидеальности паров кислоты из-за наличия ассоциации молекул кислоты в паре. Ассоциацию учитывали с помощью модели идеального ассоциированного пара [160], в рамках которой пары кислоты представляются состоящими из мономеров и димеров, и считается, что такой пар является идеальным газом. Также предполагается, что константа ассоциации не зависит от давления. Тогда химический потенциал уксусной кислоты будет равен химическому потенциалу мономера в рамках модельного представления. Для расчёта активностей компонентов такой подход совмещался с уравнением закона Рауля в частной формулировке для идеального газа в равновесии с реальным раствором:

$$p y_i = p_i^0 a_i, \quad (108)$$

где p – общее давление паров над жидкостью, y_i – мольная доля компонента i в паре, p_i^0 – давление пара над чистым веществом i , a_i – активность компонента i в растворе.

С помощью рассчитанных активностей компонентов оценили значения переменной части химического сродства для исследуемых составов. Химическое сродство – величина, введённая Де Донде, которая для реакции этерификации уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта задаётся следующим соотношением [141]:

$$A = \mu_{AcOH} + \mu_{BuOH} - \mu_{BuOAc} - \mu_{H_2O}, \quad (109)$$

где A – химическое сродство, μ_{AcOH} – химический потенциал уксусной кислоты, μ_{BuOH} – химический потенциал *n*-бутилового спирта, μ_{BuOAc} – химический потенциал *n*-бутилацетата, μ_{H_2O} – химический потенциал воды. Чтобы понять физический смысл этой величины, рассмотрим термодинамическое условие химического равновесия [141]:

$$\mu_{AcOH} + \mu_{BuOH} - \mu_{BuOAc} - \mu_{H_2O} = 0 \quad (110)$$

Подставим (110) в (109), тогда условие химического равновесия можно записать как обращение в ноль химического сродства [141]:

$$A = 0 \quad (111)$$

Таким образом, химическое сродство можно рассматривать как энергетическую меру удалённости системы от состояния химического равновесия. Преимуществом

использования химического средства для описания химических реакций является тот факт, что эта величина учитывает изменение всех химических потенциалов.

Учтём форму записи химического потенциала по Льюису:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i, \quad (112)$$

где μ_i – химический потенциал i -компонента системы, $\mu_i^0(T, p)$ – стандартная часть химического потенциала, которая является функцией только температуры и давления и не зависит от состава, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, a_i – активность i -компонента системы, γ_i – коэффициент активности i -компонента системы, x_i – мольная доля i -компонента системы. После подстановки (112) в (109) придём к следующему соотношению:

$$A = A^0 + RT \ln \frac{a_{AcOH} a_{BuOH}}{a_{BuOAc} a_{H_2O}}, \quad (113)$$

где A^0 – стандартная часть химического средства, которая задаётся соотношением:

$$A^0 = \mu_{AcOH}^0 + \mu_{BuOH}^0 - \mu_{BuOAc}^0 - \mu_{H_2O}^0 \quad (114)$$

Теперь перепишем (113) в следующей формуле:

$$A - A^0 = RT \ln \frac{a_{AcOH} a_{BuOH}}{a_{BuOAc} a_{H_2O}} \quad (115)$$

Соотношение (115) было использовано для расчёта химического средства.

Полученные экспериментальные данные о равновесии жидкость-пар, рассчитанные значения коэффициентов активностей компонентов и переменной части химического средства приведены в таблицах 8 – 11.

Таблица 8. Составы равновесных жидкой (x_i) и паровой (y_i) фаз и давление пара (p , мбар) в системе уксусная кислота (1) – *n*-амиловый спирт (2) – *n*-амилацетат (3) – вода (4) для составов вдоль реакционной линии, проходящей через критическую точку, при 323.15 К.^a

Гомогенная область									
Жидкая фаза			Паровая фаза			Давление пара			
x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	p			
0.097	0.096	0.001	0.006	0.087	0.002	184			
0.091	0.093	0.005	0.007	0.062	0.009	161			
0.087	0.088	0.817	0.003	0.051	0.012	198			
0.084	0.085	0.010	0.007	0.048	0.015	195			
Гетерогенная область									
Органическая фаза			Водная фаза			Паровая фаза			p
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	
0.001	0.004	0.914	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.463	223
0.037	0.120	0.663	0.013	0.007	0.002	0.003	0.053	0.314	190
0.079	0.205	0.419	0.025	0.006	0.001	0.004	0.079	0.264	183
0.115	0.242	0.220	0.037	0.011	0.002	0.010	0.125	0.254	185
0.122	0.215	0.075	0.053	0.021	0.002	0.007	0.065	0.059	184
0.083	0.205	0.411	0.024	0.007	0.001	0.003	0.030	0.085	205
^a Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta y = 0.005$, $\Delta T = 0.01$ К, $\Delta p = 1$ мбар									

Таблица 9. Коэффициенты активности (γ_i) и переменная часть химического сродства ($A-A^0$, кДж/моль) в системе уксусная кислота (1) – n-амиловый спирт (2) – n-амилацетат (3) – вода (4) для составов вдоль реакционной линии, проходящей через критическую точку, при 323.15 К.

Гомогенная область

x_1	x_2	x_3	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$A-A^0$
0.097	0.096	0.001	0.54	2.86	11.43	1.65	0.6
0.091	0.093	0.005	0.63	1.81	7.78	1.46	-3.5
0.087	0.088	0.817	0.41	1.93	8.28	1.81	-6.7
0.084	0.085	0.010	0.72	1.85	7.12	1.77	-6.0

Гетерогенная область

Органическая фаз			Водная фаз							
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$A-A^0$
0.001	0.004	0.914	0.001	0.001	0.001	3.70	2.29	2.35	11.77	-29.6
0.037	0.120	0.663	0.013	0.007	0.002	0.98	1.40	1.88	5.30	-14.2
0.079	0.205	0.419	0.025	0.006	0.001	0.55	1.17	2.41	3.22	-12.2
0.115	0.242	0.220	0.037	0.011	0.002	0.68	1.59	4.46	2.15	-9.1
0.122	0.215	0.075	0.053	0.021	0.002	0.51	0.92	3.06	2.17	-8.5
0.083	0.205	0.411	0.024	0.007	0.001	0.46	0.51	0.88	4.80	-13.1

^a Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta T = 0.01$ К, $\Delta p = 1$ мбар, $\delta\gamma = 5\%$, $\delta(A-A^0) = 10\%$

Таблица 10. Составы равновесных жидкой (x_i) и паровой (y_i) фаз и давление пара (p , мбар) в системе уксусная кислота (1) – н-амиловый спирт (2) – н-амилацетат (3) – вода (4) для составов вдоль реакционной линии, соответствующей эквимольной смеси кислоты и спирта, при 323.15 К.^a

Гомогенная область												
x_1			x_2			x_3			y_1	y_2	y_3	p
0.488			0.490			0.005			0.585	0.318	0.011	52
0.445			0.442			0.057			0.377	0.230	0.081	69
0.397			0.400			0.101			0.238	0.167	0.150	80
0.356			0.359			0.158			0.139	0.107	0.107	91
0.286			0.287			0.197			0.060	0.071	0.108	122
0.254			0.248			0.254			0.068	0.130	0.296	135
0.191			0.187			0.293			0.068	0.129	0.296	154
0.152			0.151			0.364			0.013	0.056	0.223	166
Гетерогенная область												
Органическая фаза			Водная фаза			Паровая фаза						
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	p			
0.098	0.112	0.513	0.020	0.006	0.002	0.006	0.030	0.196	173			
0.040	0.073	0.693	0.012	0.006	0.002	0.001	0.031	0.315	180			
0.001	0.004	0.914	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.463	223			
^a Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta y = 0.005$, $\Delta T = 0.01$ К, $\Delta p = 1$ мбар												

Таблица 11. Коэффициенты активности (γ_i) и переменная часть химического сродства ($A-A^0$, кДж/моль) в системе уксусная кислота (1) – н-амиловый спирт (2) – н-амилацетат (3) – вода (4) для составов вдоль реакционной линии, соответствующей эквимольной смеси кислоты и спирта, при 323.15 К.

Гомогенная область

x_1	x_2	x_3	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$A-A^0$
0.488	0.490	0.005	1.05	0.74	3.15	2.60	14.9
0.445	0.442	0.057	0.99	0.71	2.41	3.63	4.3
0.397	0.400	0.101	0.90	0.61	2.73	3.08	0.1
0.356	0.359	0.158	0.78	0.48	1.35	3.91	-2.2
0.286	0.287	0.197	0.69	0.51	1.42	3.29	-5.4
0.254	0.248	0.254	0.89	1.21	3.36	2.29	-5.3
0.191	0.187	0.293	1.27	1.81	3.32	1.95	-5.4
0.152	0.151	0.364	0.58	1.03	2.13	2.83	-10.7

Гетерогенная область

Органическая фаза			Водная фаза							
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$A-A^0$
0.098	0.112	0.513	0.020	0.006	0.002	0.536	0.773	1.378	3.841	-13.7
0.040	0.073	0.693	0.012	0.006	0.002	0.308	1.274	1.705	4.847	-18.5
0.001	0.004	0.914	0.001	0.001	0.001	3.704	2.287	2.354	11.767	-29.6

^a Погрешность определения величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta T = 0.01$ К, $\Delta p = 1$ мбар, $\delta\gamma = 5\%$, $\delta(A-A^0) = 10\%$

2.7 Расчёт фазовых равновесий

Расчёт равновесия жидкость-жидкость производили с помощью модели NRTL, для чего использовали формулу для коэффициентов активности (82). Расчёт осуществлялся в два этапа. Первый этап – подбор параметров взаимодействия:

$$\Delta g_{ji} = g_{ji} - g_{ii} \quad (116)$$

где Δg_{ji} – подбираемый параметр, характеризующий межмолекулярные взаимодействия в системе. В качестве калибровочного набора данных для подбора параметров использовали полученные экспериментально составы сосуществующих фаз в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода и её

подсистемах. В качестве критерия подбора параметров использовали минимизацию среднеквадратичного отклонения активностей компонентов в равновесных фазах. Такой выбор вытекает из условия равновесия фаз – равенства химических потенциалов компонентов (а при одинаковой нормировке химических потенциалов в обеих фаза и равенство активностей) в сосуществующих фазах. Среднеквадратичное отклонение активностей рассчитывали по формуле:

$$RMSE_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^n (a_{ij}^{ex,wat} - a_{ij}^{ex,org})^2}{d-1}}, \quad (117)$$

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

На втором этапе использовали оцененные на первой стадии параметры взаимодействия и при фиксированных значения параметров проводили оптимизацию составов на концах нод. В качестве критерия также использовали минимум среднеквадратичного отклонения активностей, которое рассчитывали по формуле (109). Погрешность модели оценивали как среднеквадратичное отклонение расчетных составов от экспериментальных:

$$RMSE_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^n [(x_{ij}^{ex,wat} - x_{ij}^{th,wat})^2 + (x_{ij}^{ex,org} - x_{ij}^{th,org})^2]}{d-1}} \quad (118)$$

где $RMSE_x$ – среднеквадратичное отклонение рассчитанных мольных долей компонентов в органической и водной фазах, $x_{ij}^{ex,wat}$ – мольная доля j -ого компонента в водной фазе на i -ой экспериментальной ноде, $x_{ij}^{ex,org}$ – мольная доля j -ого компонента в органической фазе на i -ой экспериментальной ноде, $x_{ij}^{th,wat}$ – мольная доля j -ого компонента в водной фазе на i -ой теоретической ноде, $x_{ij}^{th,org}$ – мольная доля j -ого компонента в органической фазе на i -ой теоретической ноде, n – число компонентов в системе, d – число нод.

Оптимизацию проводили в программе Microsoft Office Excel с помощью функции «Поиск решения». В таблице 12 представлены полученные значения параметров модели NRTL.

Таблица 12. Параметры модели NRTL, полученные на основе аппроксимации данных о равновесии жидкость-жидкость: параметры взаимодействия Δg_{ji} (Дж/моль), параметр неслучайности α_{ji}

	Уксусная кислота –н- амиловый спирт	Уксусная кислота – вода	Уксусная кислота – н- амилацетат	н- амиловый спирт – вода	н-амиловый спирт – н- амилацетат	н- амилацетат – вода
T = 293.15K						
Δg_{ji} ,	7661	466333	-1268	-6973	-13308	-6640
Δg_{ij} ,	-17135	-6309	-13615	14207	2592	12152
α_{ji}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
RMSE _x = 0.011						
T = 303.15K						
Δg_{ji} ,	419	-1708	-2218	-8107	-14067	-7367
Δg_{ij} ,	-7129	-10109	-12131	16281	4734	10889
α_{ji}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
RMSE _x = 0.008						
T = 313.15K						
Δg_{ji} ,	-5767	4413	-2435	-8402	-12869	-8234
Δg_{ij} ,	-5356	-4562	-8644	11142	-905	11416
α_{ji}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
RMSE _x = 0.010						
T = 323.15K						
Δg_{ji} ,	1195	89133	6734	-4585	-11775	-2891
Δg_{ij} ,	-18683	-14633	-9226	14618	5719	20136
α_{ji}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
RMSE _x = 0.012						

Расчёт равновесий жидкость-пар проводили с помощью модели UNIFAC по уравнениям (83) – (89). Параметры модели были взяты из статьи [159]. Расчёт производили в программе Microsoft office excel. Для каждого из исследуемых

экспериментально составов рассчитывали значение активности и переменной части химического средства.

Раздел 3 Обсуждение результатов

3.1 Система уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода

Для наглядного представления данных о равновесии жидкость-жидкость в тройных подсистемах четверной системы использовали треугольник Гиббса-Розебома, который представляет собой равносторонний треугольник, каждая из вершин которого соответствует чистым веществам, основания треугольника отвечают бинарным смесям, а внутреннее пространство отображает множество составов тройных систем. На основании экспериментально измеренных составов сосуществующих фаз были построены фазовые диаграммы тройных систем уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода и уксусная кислота – н-амилацетат – вода при четырёх температурах (Рис. 120 – 127). Ноды на диаграммах приведены в сравнении с данными о взаимной растворимости компонентов, полученными нами ранее [65].

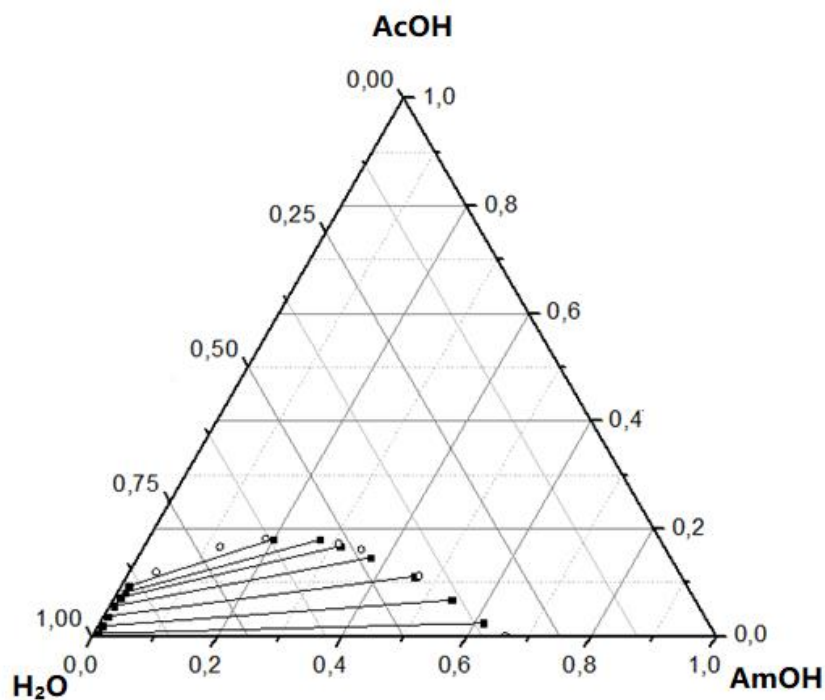


Рисунок 120. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода при 293.15 К (в мольных долях): ■ – составы сосуществующих фаз (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

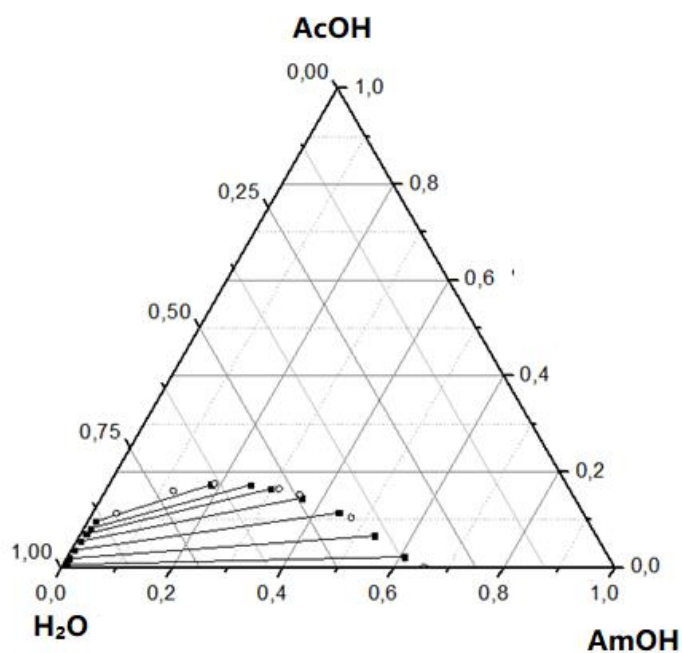


Рисунок 121. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода при 303.15 К (в мольных долях): ■ – составы сосуществующих фаз (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

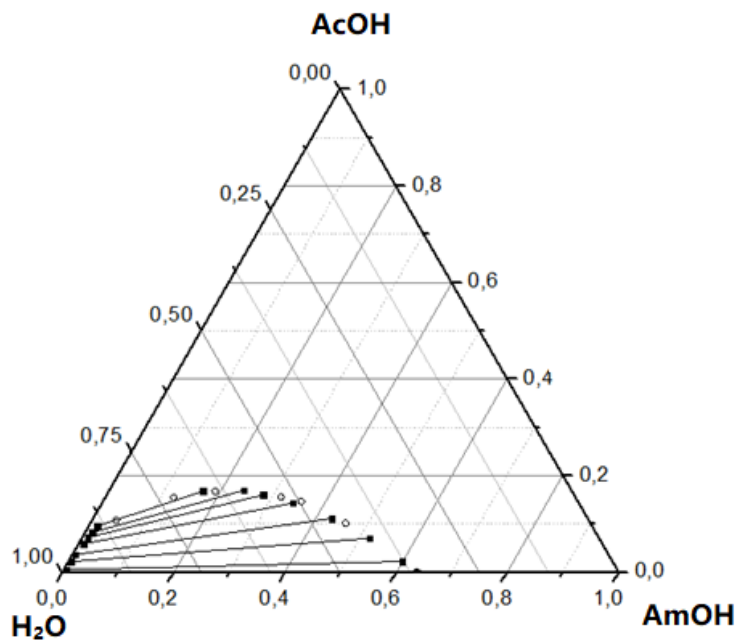


Рисунок 122. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода при 313.15 К (в мольных долях): ■ – составы сосуществующих фаз (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

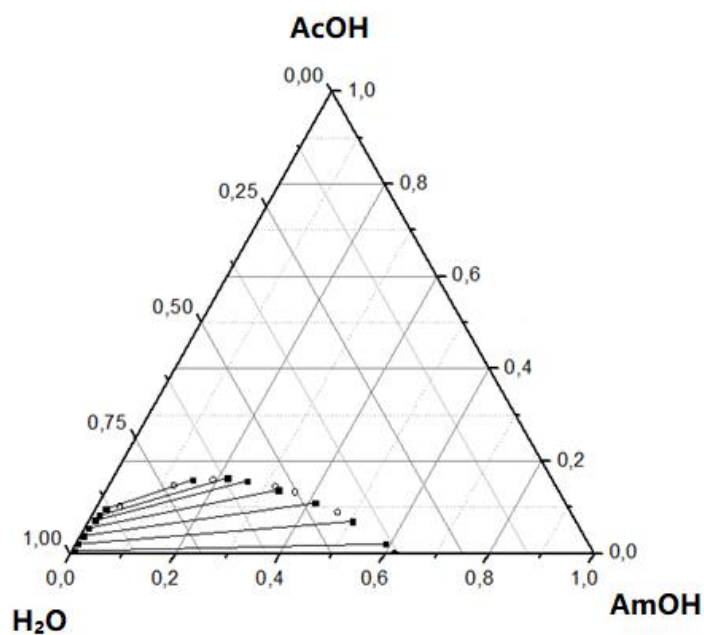


Рисунок 123. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода при 323.15 К (в мольных долях): ■ – составы сосуществующих фаз (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

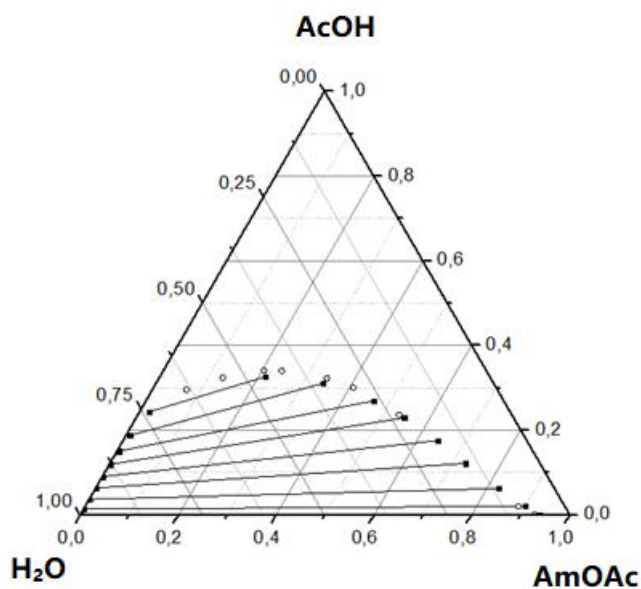


Рисунок 124. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – н-амилацетат – вода при 293.15 К (в мольных долях): ■ – составы сосуществующих фаз (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

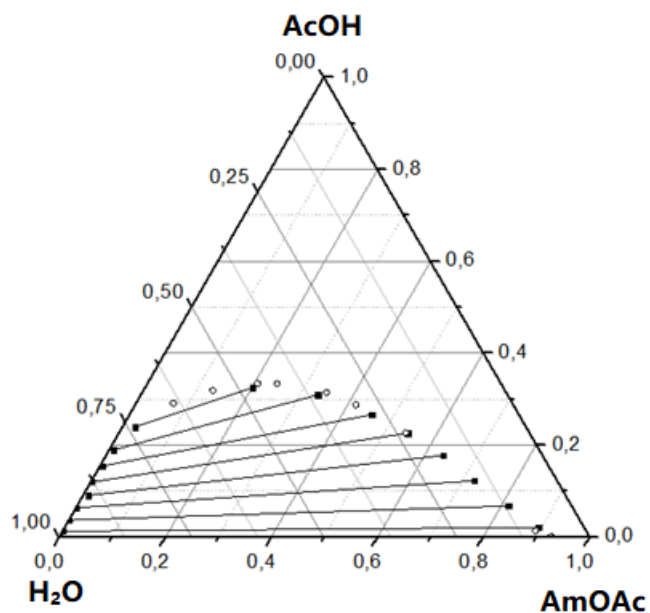


Рисунок 125. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – н-амилацетат – вода при 303.15 К (в мольных долях): ■ – составы сосуществующих фаз (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

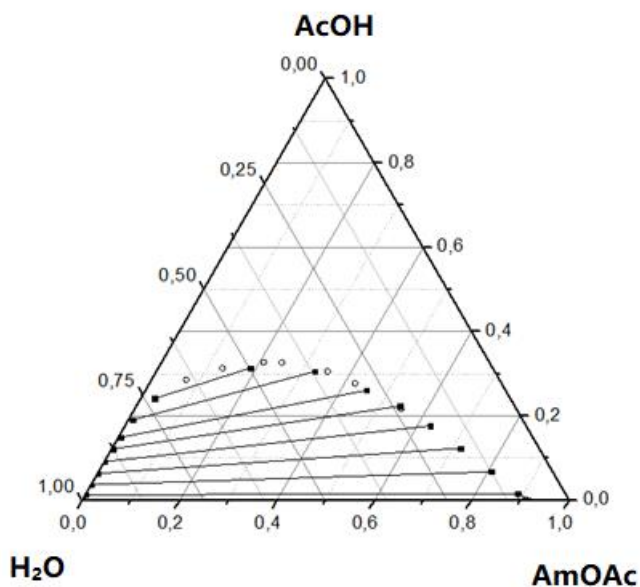


Рисунок 126. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – н-амилацетат – вода при 313.15 К (в мольных долях): ■ – составы сосуществующих фаз (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

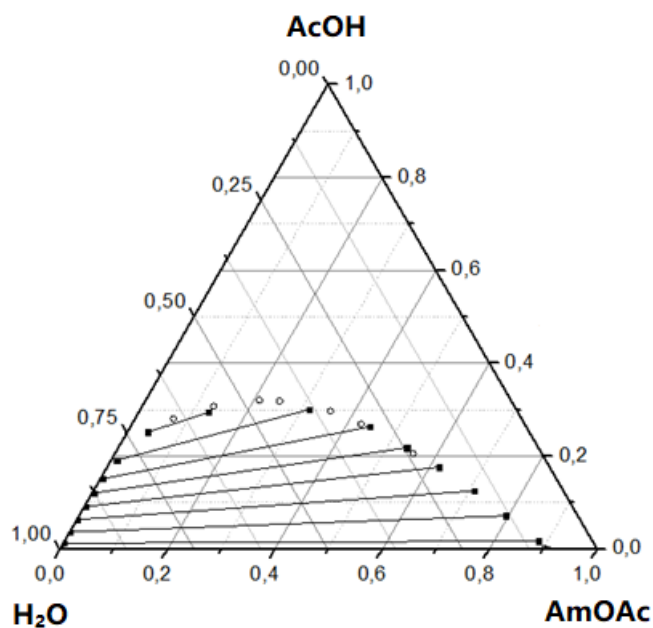


Рисунок 127. Фазовая диаграмма для системы уксусная кислота – н-амилацетат – вода при 323.15 К (в мольных долях): ■ – составы сосуществующих фаз (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

Анализ фазовых диаграмм тройных систем (Рис. 120 – 127) показывает, что результаты хроматографического и титриметрического экспериментов согласуются между собой в пределах экспериментальной погрешности. Это является одним из косвенных свидетельств правильности тех и других данных.

В случае четырёхкомпонентной системы использовался аналогичный метод представления данных, но из-за увеличения вариантности системы мерность пространства также возрастает на единицу и вместо треугольника был использован тетраэдр составов, или симплекс, вершины которого также соответствуют чистым компонентам, рёбра – бинарным смесям, грани – тройным системам, а внутреннее пространство отображает четырёхкомпонентные составы. Ниже (Рис. 128 – 131) приведены полученные ноды равновесия жидкость-жидкость в четверной системе в сравнении с результатами проведённого ранее титриметрического эксперимента.

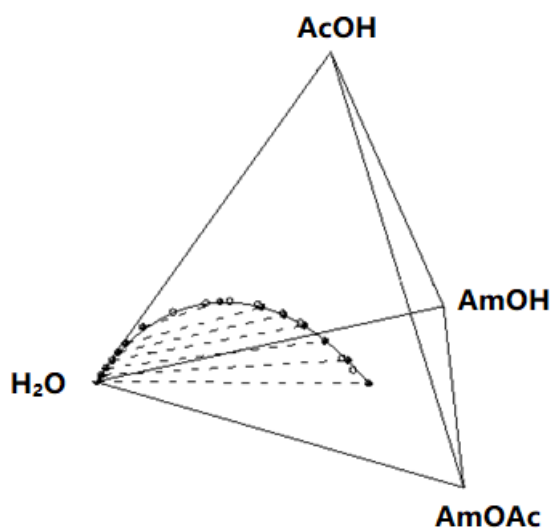


Рисунок 128. Равновесие жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат - вода при 293.15 К (в мольных долях): ■ – ноды (соотношение н-амиловый спирт : н-амилацетат в исходных брутто-составах = 1:1) (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

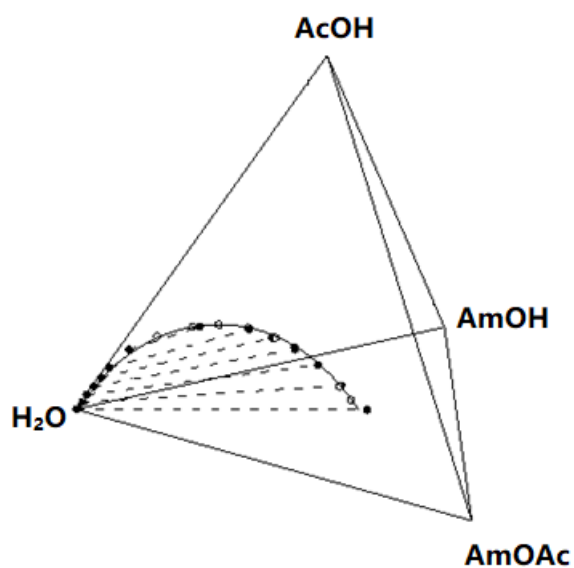


Рисунок 129. Равновесие жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат - вода при 303.15 К (в мольных долях): ■ – ноды (соотношение н-амиловый спирт : н-амилацетат в исходных брутто-составах = 1:1) (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

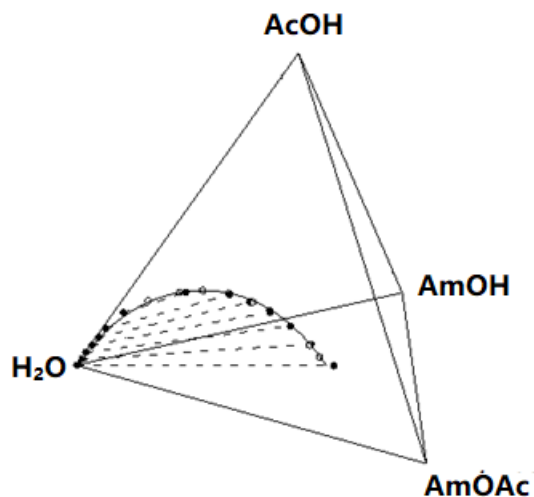


Рисунок 130. Равновесие жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат - вода при 313.15 К (в мольных долях): ■ – ноды (соотношение н-амиловый спирт : н-амилацетат в исходных брутто-составах = 1:1) (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

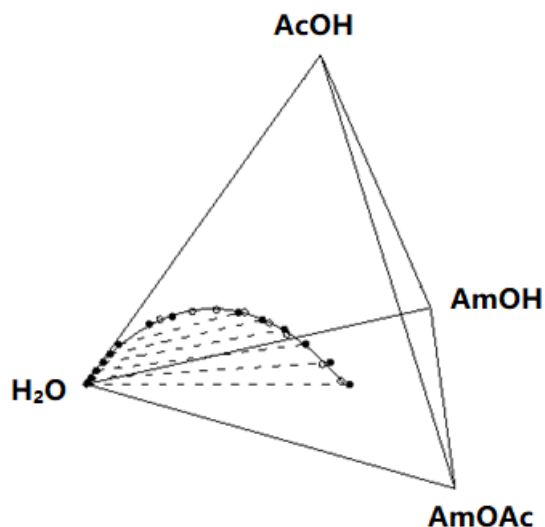


Рисунок 131. Равновесие жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат - вода при 323.15 К (в мольных долях): ■ – ноды (соотношение н-амиловый спирт : н-амилацетат в исходных брутто-составах = 1:1) (эта работа), ○ – взаимная растворимость [65].

В случае четверных смесей количественное сопоставление данных о равновесии жидкость-жидкость и взаимной растворимости осложнено тем, что ноды в четверной

системе немного развёрнуты относительно сечения исходного брутто-состава, иными словами, соотношение спирта и эфира в них отличается от такового в брутто-смеси. В то же время все точки бинодальной кривой, определённой титриметрическим методом, принадлежат одному сечению концентрационного симплекса. Однако специфика фазового поведения рассматриваемой системы такова, что угол поворота нод относительно исходного сечения невелик, что позволяет провести сравнение результатов двух экспериментов. Как видно из рисунков 128 – 131, и в случае четверной системы данные о равновесии жидкость-жидкость и взаимной растворимости хорошо коррелируют друг с другом.

С точки зрения формы полученных фазовых диаграмм наглядно видно, что тройные системы уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода и уксусная кислота – н-амилацетат – вода являются системами с одной расслаивающейся бинарной подсистемой (н-амиловый спирт – вода и н-амилацетат – вода соответственно), бинодаль которых имеет дугообразную форму и опирается на основание, соответствующее расслаивающейся бинарной смеси. Добавление уксусной кислоты в обе системы способствует уменьшению нод, следовательно, и увеличению взаимной растворимости компонентов в силу того, что уксусная кислота смешивается в любых соотношениях с каждым из трёх других компонентов системы. Отметим также, что область гетерогенности тройной системы, содержащей н-амилацетат, заметно больше области расслоения спиртосодержащей тройной системы. Это объясняется лучшей растворимостью н-амилового спирта в воде из-за наличия в его структуре полярной гидроксильной группы и меньшего количества атомов углерода в скелете. Форма бинодальной кривой, полученной в одном сечении четверной системы, качественно сходна с таковой у обсуждаемых выше тройных систем.

Сравнение полученных результатов с литературной информацией (Рис. 132 – 134) также показало их хорошую согласованность с большинством имеющихся на данный момент экспериментальных данных.

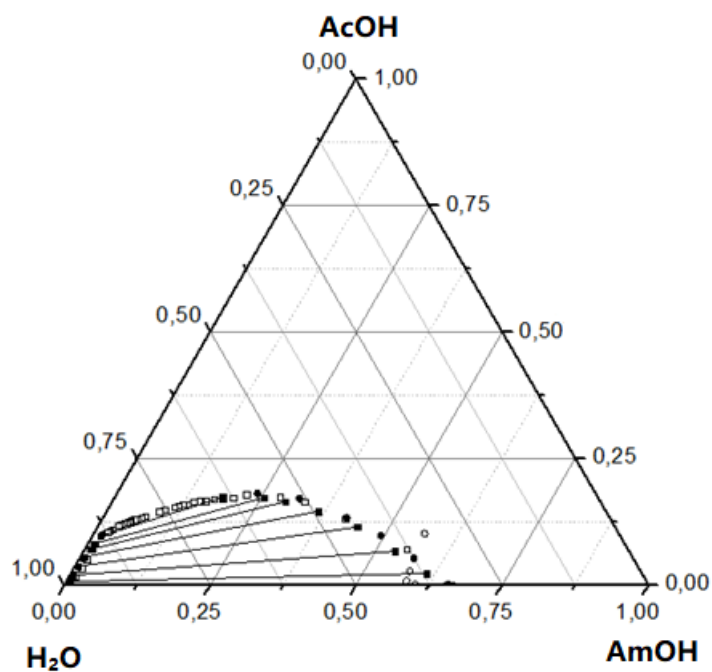


Рисунок 132. Равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода при 303.15 К (в мольных долях): ■—■ —эта работа, ● – [106], □ – [74] ○ – [75].

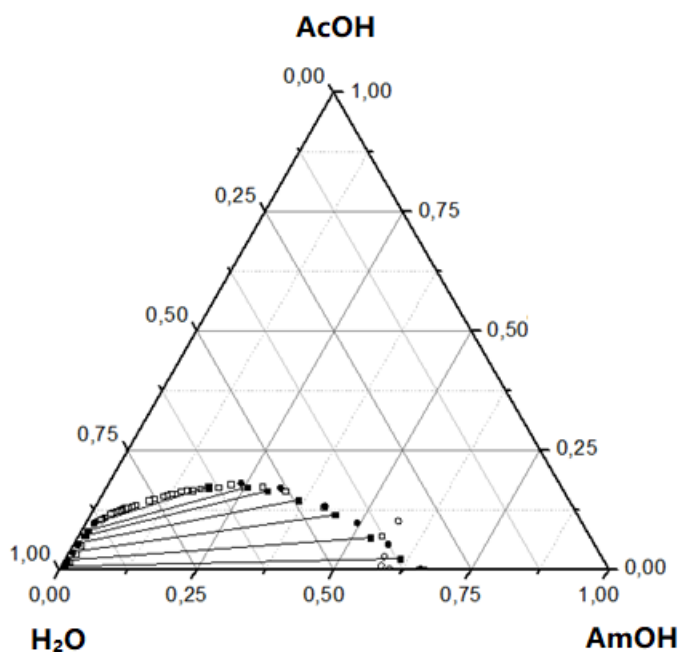


Рисунок 133. Равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода при 323.15 К (в мольных долях): ■—■ —эта работа, ● – [74], ○ – [75].

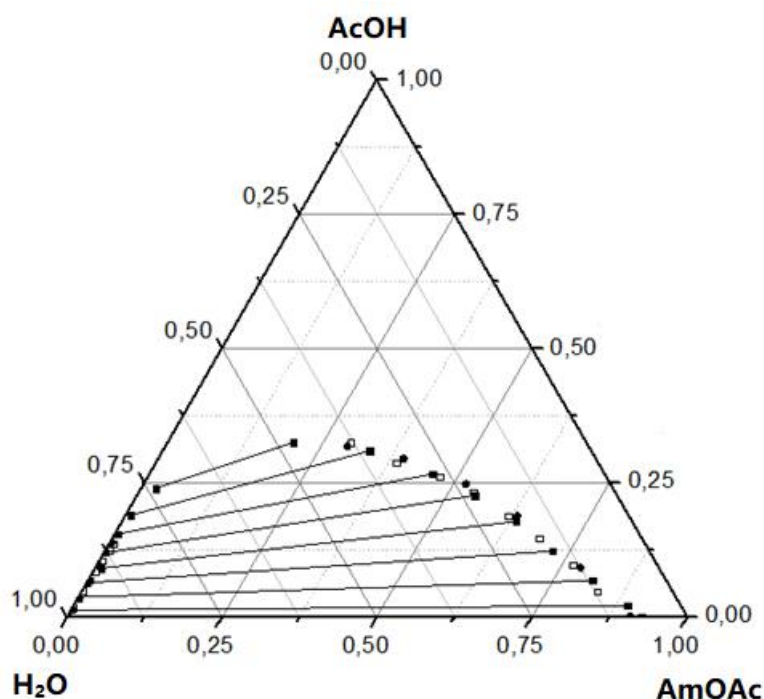


Рисунок 134. Равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амилацетат– вода (в мольных долях): ■–■ – 303.15 К (эта работа), ● – 303.15 К [106], □ – 304.15 К [76].

Наличие политермических данных (Рис. 135, 136) позволяет оценить температурную зависимость смешиваемости компонентов системы: как для тройных смесей, так и для четверной системы характерно уменьшение площади (объёма) области гетерогенности с ростом температуры (порядка 0.005 мольной доли на 10 К). Эта тенденция объясняется симбатной зависимостью температуры и взаимной растворимости компонентов и хорошо коррелирует как с ранее полученными данными [65], так и с информацией для других систем этого класса [107 – 111, 114].

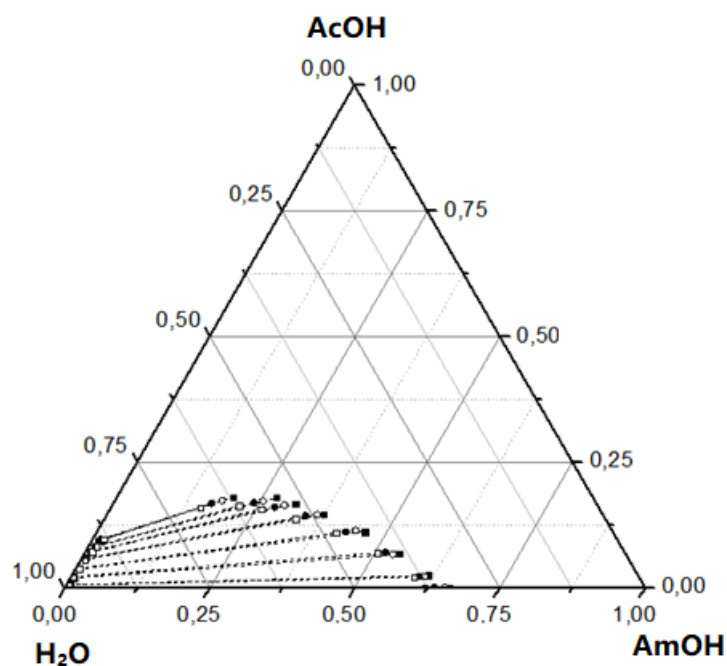


Рисунок 135. Равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода (в мольных долях): ■ – 293.15 К, ○ – 303.15 К, ● – 313.15 К, □ – 323.15 К.

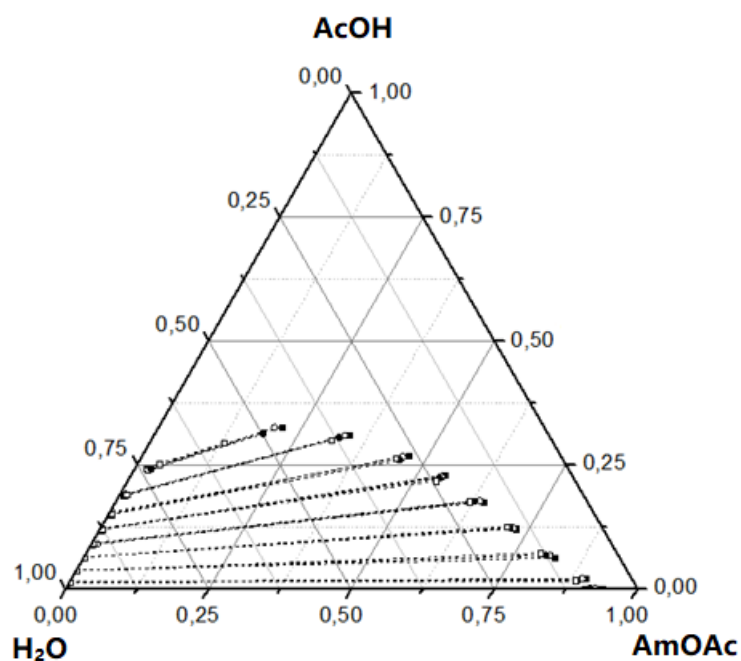


Рисунок 136. Равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-амилацетат – вода (в мольных долях): ■ – 293.15 К, ○ – 303.15 К, ● – 313.15 К, □ – 323.15 К.

Сравнение данных о равновесиях жидкость – жидкость для разных систем уксусная кислота – сложный эфир – вода в ряду этилацетат – н-амилацетат позволяет проследить закономерное увеличение области гетерогенности системы с ростом количества атомов углерода в цепи молекулы эфира (Рис. 137). Аналогичная тенденция наблюдается и для тройной системы уксусная кислота – спирт – вода и для четверной системы в целом.

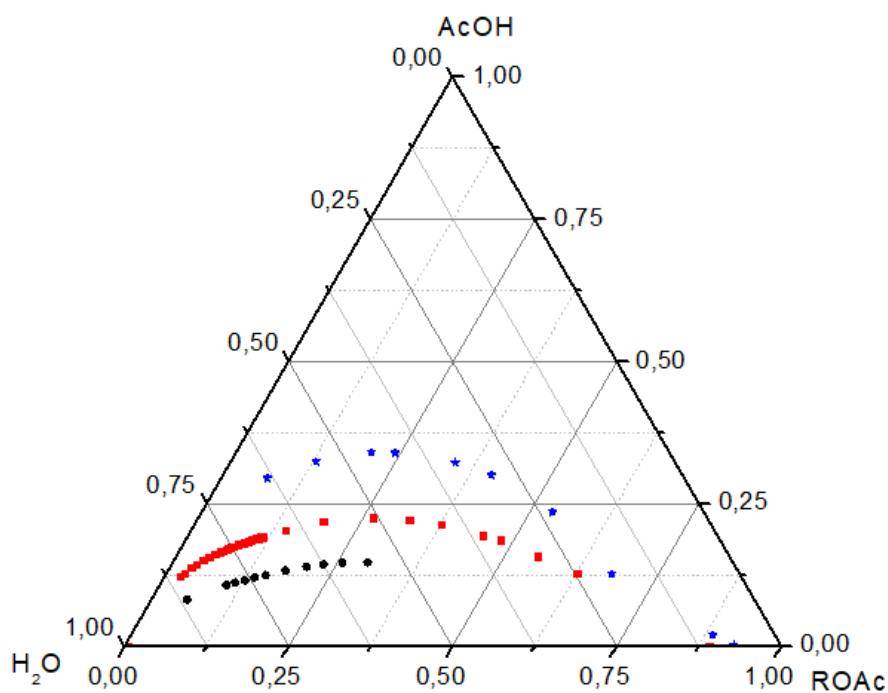


Рисунок 137. Взаимная растворимость в системах уксусная кислота – н-алкилацетат – вода при 293.15 К (в мольных долях): ● – этилацетат, ■ – пропилацетат, ★ – амилацетат

Рассчитанные по модели NRTL составы сосуществующих фаз хорошо согласуются с экспериментальными. Среднеквадратичное отклонение на уровне 0.01 мольной доли (0.011 для 293.15 К, 0.008 для 303.15 К, 0.010 для 313.15 К и 0.012 К) свидетельствует о точности немногим ниже экспериментальной (0.005). Как уже упоминалось ранее, модель NRTL является аппроксимационной и хорошо подходит для интерполяции эмпирических данных, поэтому подобное количественное согласие с экспериментом видится вполне ожидаемым результатом.

На основании данных о составах сосуществующих фаз и полученной ранее информации о взаимной растворимости [65] был проведён расчёт составов

критических фаз в исследуемых тройных и четверной системах. Оценку провели с помощью геометрического метода Трейбала [151]. Критическую точку определяли, как точку пересечения кривых, построенных на основании данных о нодах и о бинодали (Рис. 138).

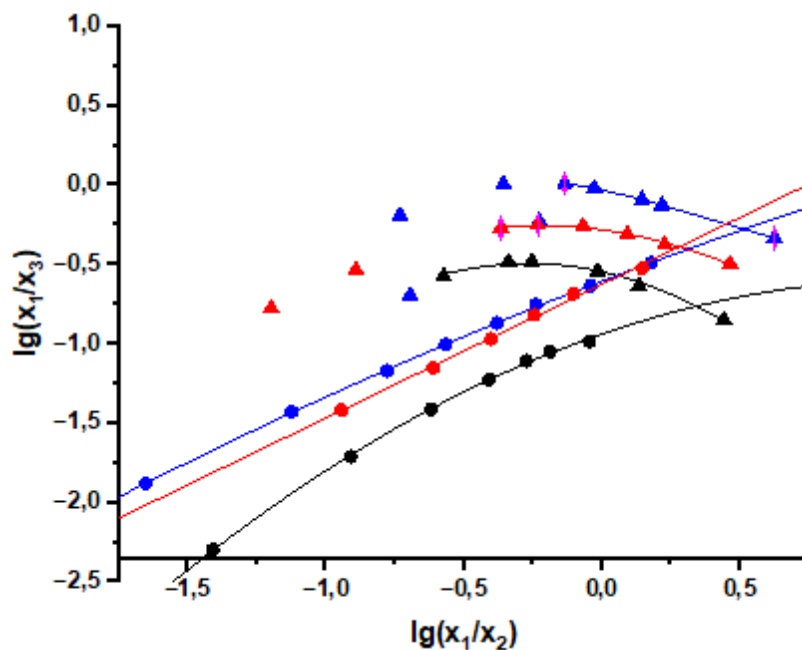


Рисунок 138. Оценка состава критических фаз при 293.15 К по методу Трейбала: ▲-▲ и ●-● – в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода, ▲-▲ и ●-● – в системе уксусная кислота – н-амилацетат – вода, ▲-▲ и ●-● – в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода.

В литературе имеются данные о критической кривой систему уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода при 303.15 К [106]. Сравнение рассчитанного таким методом состава с литературным показывает, что метод Трейбала позволяет определить состав критической фазы с точностью порядка 0.01 мольной доли, что является достаточно хорошим результатом при погрешности хроматографического эксперимента примерно 0.005 мольной доли.

На рисунке 139 показаны рассчитанные таким методом критические точки при четырёх температурах. Как видно из рисунка, в случае четверной системы отчетливо прослеживается следующая тенденция: с ростом температуры критическая фаза смещается в сторону большего содержания воды, что согласуется с данными для других подобных смесей. Для тройных систем сложно выделить определённую

закономерность. Однако стоит отметить, что в системах уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода и уксусная кислота – н-амилацетат – вода критическая точка расположена достаточно близко к углу воды, где температурная зависимость растворимости в целом проявляется заметно меньше, чем в других областях бинодали. Поэтому в случае тройных систем температурная зависимость состава критической фазы оказывается на уровне погрешности геометрического метода.

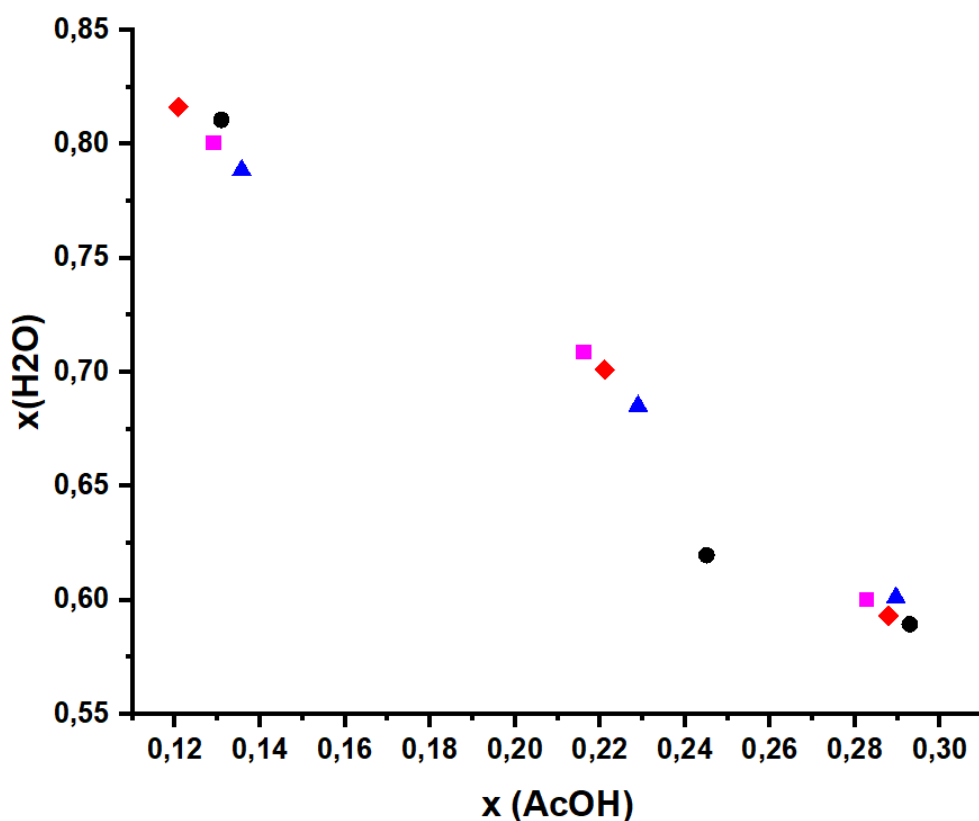


Рисунок 139. Рассчитанные критические точки в системе уксусная кислота – н-амилацетат – вода (в мольных долях): ● – 293.15 К, ▲ – 303.15 К, ◆ – 313.15 К, ■ – 323.15 К.

3.2 Система уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-амилацетат – вода

Составы на поверхности расслоения, полученные методом газовой хроматографии и изотермического титрования, изображены в концентрационном симплексе на рисунке 140. Конечно, использование тетраэдра является в строгом смысле правильным способом представления фазовой диаграммы в четверной системе. Однако для удобства дальнейшего анализа полученная бинодаль была спроецирована

на сечение тетраэдра, соответствующего равному количеству (по мольным долям) уксусной кислоты и н-бутилового спирта, что также показано на рисунке 140.

Количественное сравнение с литературной информацией осложнено отсутствием данных о равновесиях жидкость – жидкость в рассматриваемом нами сечении четверной системы при 323.15 К, однако сопоставление с фазовыми диаграммами при более низких температурах [105, 115] на качественном уровне показывает взаимную согласованность наших результатов и данных в других работах.

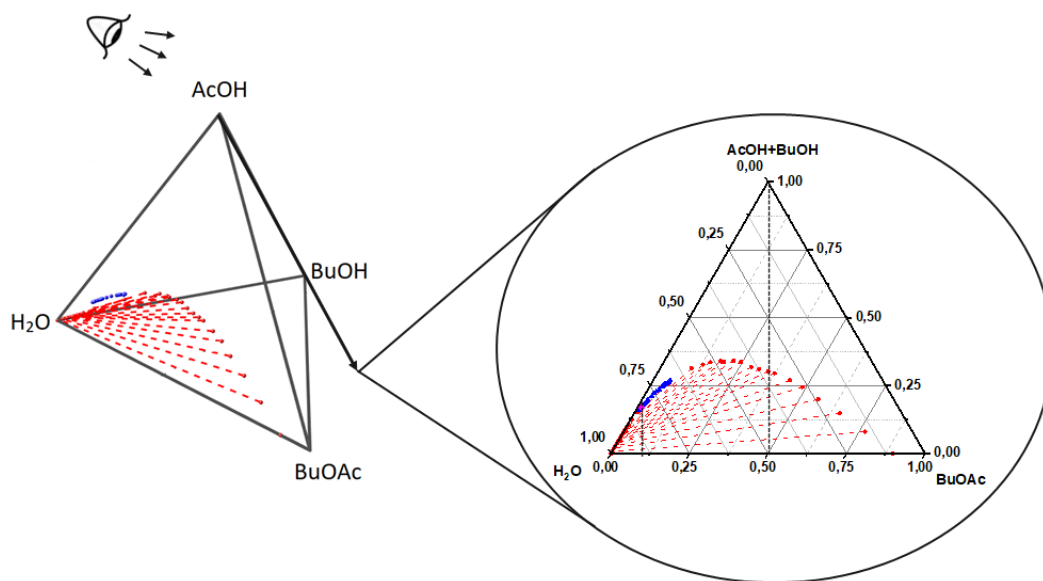


Рисунок 140. Равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода при 323.15 К в тетраэдре составов и в проекции на сечение равного содержания кислоты и спирта (в мольных долях): ● – составы сосуществующих фаз (соотношение уксусная кислота : н-бутиловый спирт в брутто-составах = 1:1), ▲ – взаимная растворимость компонентов (соотношение уксусная кислота : н-бутиловый спирт = 1:1), ◆ – критическая точка, ---- – реакционные линии вдоль которых проводилось изучение равновесий жидкость-пар.

Также на рисунке 140 выделены две реакционные линии, вдоль которых было проведено исследование равновесий жидкость-жидкость. Реакционные линии отображают стехиометрическое изменение состава системы в ходе реакции этерификации/гидролиза сложного эфира. И так как в случае равного соотношения кислоты и спирт (эфира и воды) в исходной реакционной смеси это соотношение не будет меняться в ходе реакции этерификации (гидролиза), то изображенные линии

принадлежать этому сечению в строгом смысле. Измерение состава пара, равновесного с жидкой фазой позволило нам рассчитать значение переменной части химического сродства по формулам (108), (109), (116). Ниже представлены (Рис. 141, 142) экспериментальные и рассчитанные по модели UNIFAC зависимости переменной части химического сродства от степени конверсии реакции этерификации вдоль рассматриваемых реакционных линий.

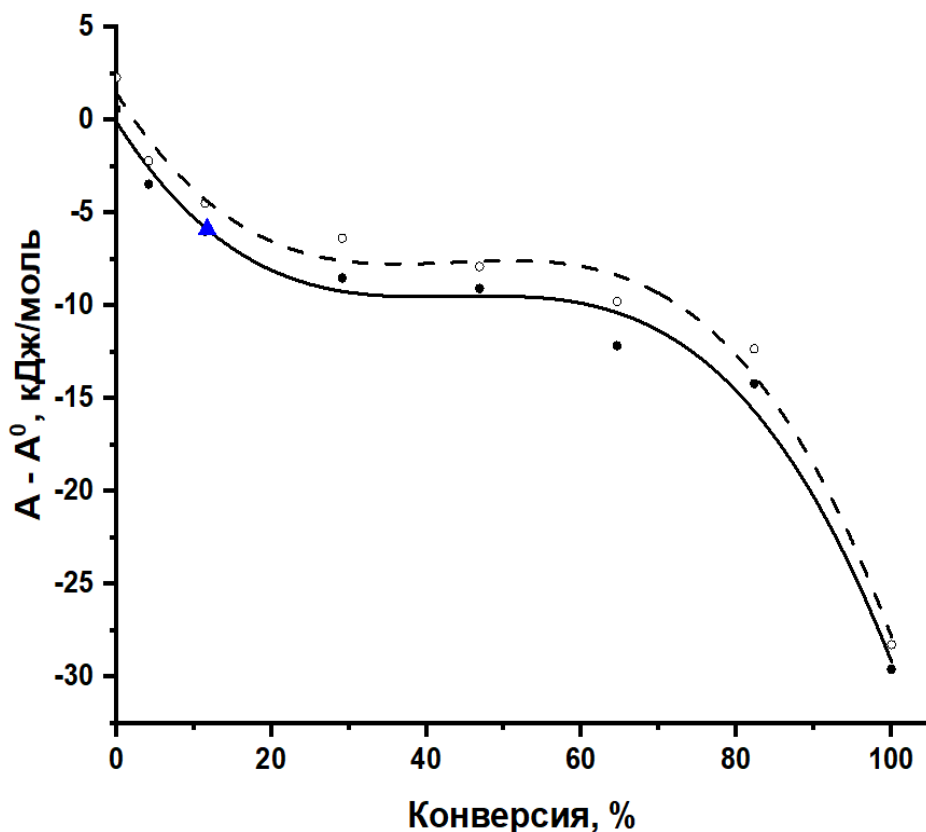


Рисунок 141. Зависимость переменной части химического сродства от степени конверсии реакции этерификации в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода, проходящей через критическую точку, при 323.15 К: ●—● эксперимент, ○- -○ – расчёт по модели UNIFAC, ▲ – критическая точка.

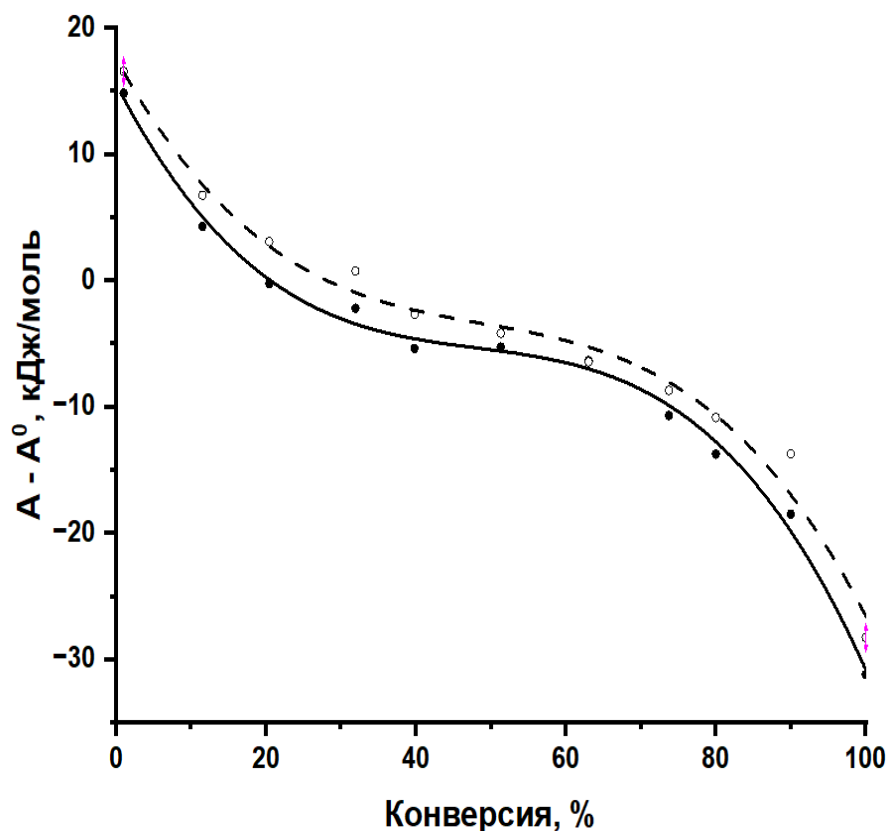


Рисунок 142. Зависимость переменной части химического сродства от степени конверсии реакции этерификации в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода, выходящей из эквимольярной смеси уксусной кислоты и н-бутилового спирта при 323.15 К: ●—● эксперимент, ○- -○ – расчёт по модели UNIFAC.

Как видно из рисунков, как в околокритической области, так и вдали от неё химическое сродство уменьшается в ходе реакции этерификации. Также на обеих кривых заметен перегиб, вблизи которого изменение химического сродства за счёт изменения состава системы значительно замедляется. Наличие перегиба может быть связано с переходом из гомогенной области в гетерогенную и появлением второй фазы. В пользу этого говорит также форма зависимости химического сродства не от степени конверсии, а от состава системы (Рис. 143, 144). Ввиду наличия уравнения связи (стехиометрия реакции этерификации) для обозначения составов четверной системы вдоль реакционной линии достаточно одной переменной состава.

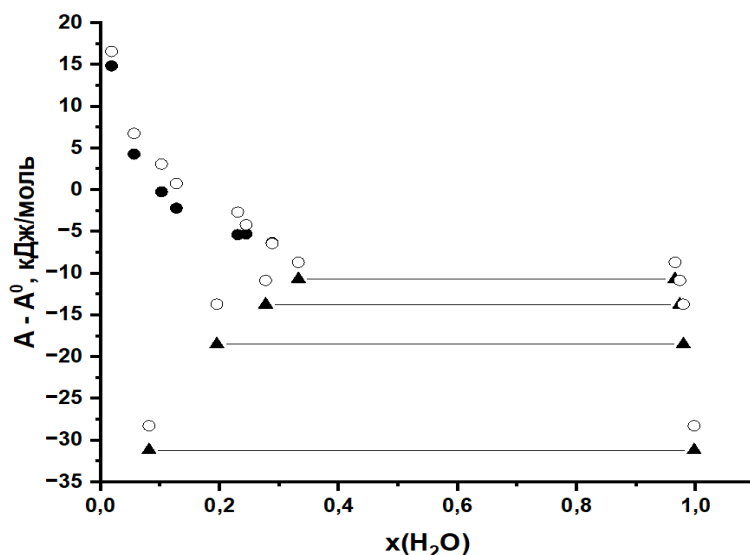


Рисунок 143. Зависимость переменной части химического сродства от состава (в мольных долях) системы вдоль стехиометрической линии реакции этерификации в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода, выходящей из эквимольярной смеси уксусной кислоты и н-бутилового спирта, при 323.15 К: ● – в гомогенной области (эксперимент), ▲ – в гетерогенной области (эксперимент), ○ – расчёт по модели UNIFAC.

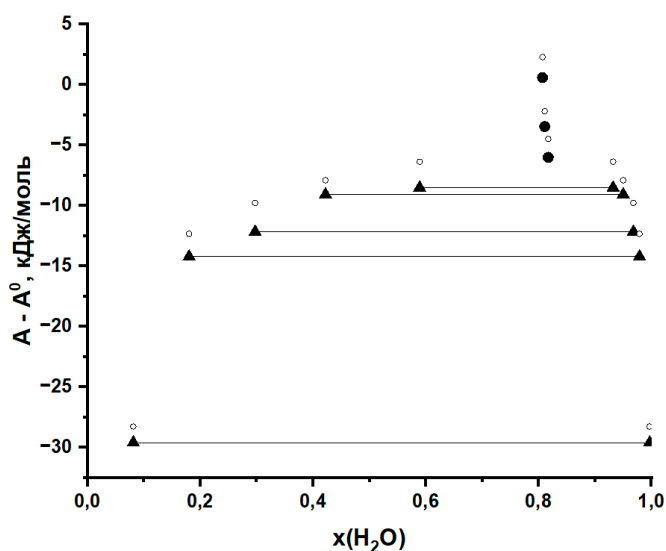


Рисунок 144. Зависимость переменной части химического сродства от состава (в мольных долях) системы вдоль стехиометрической линии реакции этерификации в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода, проходящей через критическую точку, при 323.15 К: ● – в гомогенной области (эксперимент), ▲ – в гетерогенной области (эксперимент), ○ – расчёт по модели UNIFAC.

В данном случае аналогично видно уменьшение химического сродства в ходе реакции этерификации, а на обеих зависимостях присутствует разрыв зависимости в той же области, в которой на рисунках 141 и 142 происходит выход на перегиб. Разрыв однозначно соответствует пересечению бинодали и появлению второй фазы. При этом часть, соответствующая гомогенной области составов, для реакционной линии, проходящей через критическую точку, заметно короче, чем аналогичная часть кривой, на рисунке 143. Такая разница обусловлена тем, что большая часть стехиометрической линии, выходящей из эквимолярной смеси кислоты и спирта, соответствует гомогенным составам, а большая часть стехиометрической линии, проходящей через критическую точку, наоборот, находится в области расслоения системы.

Также стоит отметить, что значения химического сродства, рассчитанные по модели UNIFAC, качественно воспроизводят полученные экспериментально зависимости. Вместе с тем заметны количественные отклонения систематического характера. Однако не стоит забывать, что модель UNIFAC не требует для расчёта опоры на непосредственно полученные экспериментальные данные, за счёт чего обладает предсказательной способностью. В таком случае этот результат видится вполне удовлетворительным для модели.

Интересным представляется совместный анализ зависимости сродства от состава и скорости самой реакции этерификации, что даст возможность делать выводы о скорости изменения сродства в ходе реакции. На рисунках 145 и 146 показаны зависимости переменной части химического сродства от времени и скорости изменения химического сродства от переменной части химического сродства, полученные совмещением наших данных (для реакционной линии, выходящей из эквимолярной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта) с информацией о кинетике реакции этерификации в гомогенной области системы уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода, полученной на кафедре химической термодинамики и кинетики Института Химии СПбГУ.

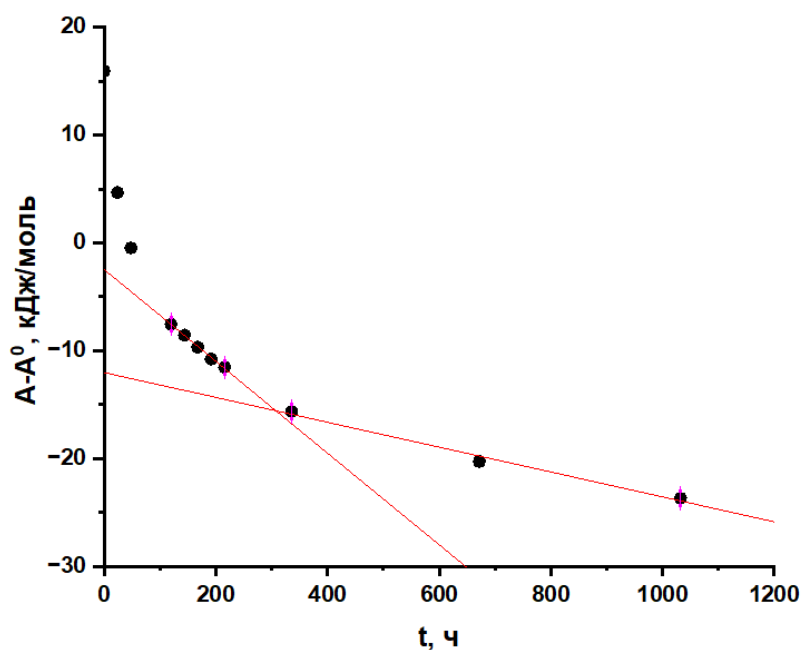


Рисунок. Зависимость переменной части химического средства от времени в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода для реакционной линии, выходящей из эквимольной смеси уксусной кислоты и н-бутилового спирта, при 323.15 К.

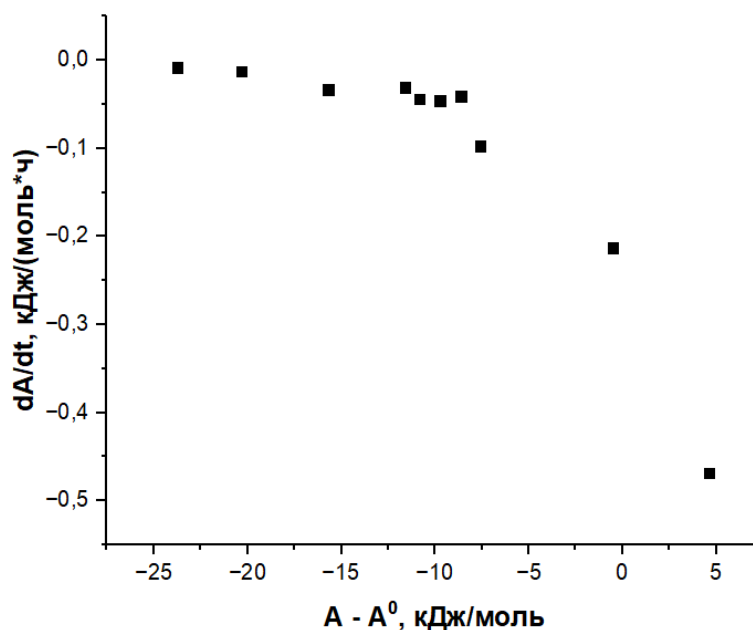


Рисунок. Зависимость скорости изменения химического средства от переменной части химического средства в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода для реакционной линии, выходящей из эквимольной смеси уксусной кислоты и н-бутилового спирта, при 323.15 К.

Наглядно видно, что в ходе реакции этерификации при приближении к области гетерогенности уменьшается скорость изменения химического сродства, следовательно, с точки зрения калорических параметров процесс замедляется.

С позиции теоретического рассмотрения наиболее интересными участками на кинетических графиках являются области линейной зависимости химического сродства от времени и линейной зависимости скорости изменения химического сродства от переменной части химического сродства, так как для них открывается возможность применения аппарата линейной неравновесной термодинамики для их описания. Однако этот вопрос остаётся предметом дальнейших изысканий и выходит за рамки данной работы.

Выводы

1. По результатам исследования растворимости в смесях уксусная кислота – н-амиловый спирт – вода и уксусная кислота – н-амилацетат – вода при 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К и 323.15 К и атмосферном давлении определены их границы расслаивания. Указанные системы имеют область нерастворимости вследствие наличия в них бинарных расслаивающихся подсистем: н-амиловый спирт – вода и н-амилацетат – вода, соответственно.
2. На основе полученных экспериментальных данных при 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К и 323.15 К и атмосферном давлении показано, что область гетерогенности системы уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода ограничена поверхностью, опирающейся на рёбра тетраэдра составов, соответствующим двум бинарным расслаивающимся подсистемам: н-амиловый спирт – вода и н-амилацетат – вода.
3. Проведение эксперимента при политермических условиях позволило установить зависимость растворимости от температуры, а именно: взаимная растворимость компонентов в системе уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода увеличивается с ростом температуры (в среднем на 0.005 мольной доли с шагом в 10 К).
4. В результате сравнения экспериментально полученных данных о растворимости для систем уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода и уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода установлено, что с ростом углеводородной цепи как спирта, так и сложного эфира, наблюдается расширение области расслоения системы.
5. Массив полученных экспериментальных данных о равновесии жидкость-жидкость позволил оценить температурную зависимость критических составов для системы уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода. Показано, что с ростом температуры критическая кривая в этой системе смещается в сторону большего содержания воды в критической фазе.
6. На базе расчётных значений химического сродства для системы уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода установлено, что с течением реакции этерификации (гидролиза) в системе происходит уменьшение (увеличение) химического сродства.

7. Результаты расчёта химического сродства позволили сделать вывод о том, что в ходе реакции этерификации в системе уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода при переходе через границу расслоения зависимость химического сродства от состава системы претерпевает разрыв, связанный с образованием двухфазной системы. Также наблюдается замедление изменения химического сродства.
8. Доказано, что модель NRTL позволяет моделировать равновесия жидкость-жидкость в многокомпонентных системах со сложным фазовым поведением с практически экспериментальной точностью; сам расчёт основан на корреляции непосредственно полученных экспериментальных данных, поэтому модель NRTL хорошо подходит для интерполяции результатов эксперимента.
9. Сравнительный анализ расчётных составов с помощью термодинамической модели UNIFAC и экспериментальных данных показал, что модель UNIFAC позволяет воспроизводить калорические свойства многокомпонентных систем со сложным фазовым поведением только на качественном уровне. С точки зрения количественного описания имеются заметные отклонения от эксперимента. Ввиду того, что для подобного расчёта не требуются экспериментальные данные, модель UNIFAC хорошо подходит для предсказания формы разного рода калорических зависимостей и топологии фазовых диаграмм.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю – кандидату химических наук, доценту кафедры химической термодинамики и кинетики Тойка Марии Александровне, кандидату химических наук, доценту кафедры химической термодинамики и кинетики Самарову Артемию Андреевичу и доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой химической термодинамики и кинетики Тойка 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 выражает отдельную благодарность Володиной Наталье Юрьевне, аспиранту кафедры химической термодинамики и кинетики Института Химии СПбГУ за предоставленные данные о кинетике реакции этерификации.

Автор также благодарен ресурсному центру СПбГУ «Методы анализа состава вещества» за помощь в проведении хроматографического анализа и ресурсному центру «Вычислительный центр СПбГУ» за помощь в проведении расчётов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-73-10007 «Глубокие эвтектические растворители в процессах производства и очистки биодизельного топлива» и грант № 21-13-00038 «Критические состояния в многокомпонентных системах с химическим взаимодействием компонентов»).

Список публикаций по результатам ВКР

1. Misikov G., Toikka M., Samarov A., Toikka A. Phase equilibria liquid-liquid for ternary systems n-amyl alcohol –water – (acetic acid, n-amyl acetate), n-amyl acetate –water –acetic acid at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 2022, 552, 113265.
2. Мисиков Г.Х. Экспериментальное изучение и моделирование равновесия жидкость-пар в системе уксусная кислота – бутанол – бутилацетат – вода вблизи критического состояния при изотермических условиях, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», Москва, Россия, Апрель 2022.
3. Мисиков Г. Х., Самаров А.А. Исследование равновесия жидкость-пар в околоскритической области системы уксусная кислота – бутилацетат – бутанол – вода при 323.15 К. XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология XXI века» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, Томск, Россия, Май 2022.
4. G. Misikov, A. Samarov, M. Toikka, A. Toikka, Solubility, liquid-liquid, vapor-liquid phase equilibria and critical states in the system with butyl acetate synthesis reaction at 323.15 K. The 20th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes, Virtual Meeting - Instituto Politécnico de Bragança, Portugal, September 2022.
5. Мисиков Г.Х., Самаров А.А., Тойкка М.А., Тойкка А.М. Исследование изменения химического сродства в ходе реакции этерификации в системе уксусная кислота – бутанол – бутилацетат – вода при 323.15 К. Всероссийская конференция по естественным и гуманитарным наукам с международным участием «Наука СПбГУ – 2022», Санкт-Петербург, Россия, Ноябрь 2022.
6. Мисиков Г.Х., Тойкка М.А., Самаров А.А., Тойкка А.М. Исследование критических фаз в системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода. X Межвузовская конференция конкурс (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР А.А. Яковкина, Санкт-Петербург, Россия, Ноябрь 2021.

7. Мисиков Г.Х., Тойкка М.А., Самаров А.А. Моделирование фазовых равновесий жидкость-жидкость в многокомпонентных системах кислота – спирт – эфир – вода. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», Москва, Россия, Апрель 2021.

Список литературы

1. С. Карно, Р. Клаузиус, У. Томсон (лорд Кельвин), Л. Больцман, М. Смолуховский. Второе начало термодинамики / Под ред. и с предисл. А. К. Тимирязева. Изд. Стереотип. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2018. – 312 с.
2. А.М. Тойкка, М.М. Шульц. Гетерогенные системы: равновесие и процессы. Краткое пособие для школьников и студентов. – СПб.: Печ.-множ. лаб. НИИХ СПбГУ, 2002.
3. В. Т. Жаров, Л.А. Серафимов. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.
4. Б.П. Никольский, Н.А. Смирнов, М.Ю. Панов, Н.В. Лутугина, В.В. Пальчевский, А.А. Пендин, Ф.А. Белинская, О.К. Первухин, А.К. Чарыков. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов/Под ред. акад. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. И доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
5. 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.
6. Imdad S., Dohare R.K. A Critical Review On Heavy Metals Removal Using Ionic Liquid Membranes From the Industrial Wastewater. Chemical Engineering & Processes: Process Intensification. 2022, 173, 108812. DOI: 10.1016/j.cep.2022.108812.
7. Poole C.F. Selectivity evaluation of extraction systems. Journal of Chromatography A. 2023, 1695, 463939. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.463939.
8. Baker R.W., Membrane Technology and Applications. 2nd Edition - John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken, 2004.
9. Г. Кристиан. Аналитическая химия: в 2 томах. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 504 с.
10. 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.

11. Serafimov L.A., Pisarenko Y.A., Kulov N.N. Coupling chemical reaction with distillation: thermodynamic analysis and practical applications. *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54(10), 1383–1388. DOI: 10.1016/S0009-2509(99)00051-2.
12. Cocks S., Wrigley S.K., Chicarelli-Robinson M., Smith R.M. High-performance liquid chromatography comparison of supercritical-fluid extraction and solvent extraction of microbial fermentation products. *Journal of Chromatography A.* 1995, 697(1–2), 115–122. DOI: 10.1016/0021-9673(94)00817-S.
13. Wittman K., Wisniewski W., Mynott. R. et al. Supercritical Carbon Dioxide as Solvent and Temporary Protecting Group for Rhodium-Catalyzed Hydroaminomethylation. *Chemistry.* 2001, 7(21), 4584–4589. DOI: 10.1002/1521-3765(20011105)7:21<4584::AID-CHEM4584>3.0.CO;2-P.
14. Li H., Xiao C., Li X., Gao X. Synthesis of n-Amyl Acetate in a Pilot Plant Catalytic Distillation Column with Seepage Catalytic Packing Internal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, 56, 12726–12737. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01980.
15. Zhang Q., Guo T., Yu C., Li Y. Design and control of different pressure thermally coupled reactive distillation for amyl acetate synthesis. *Chem. Eng. Process.: Process Intensific.* 2017, 121, 170–179. DOI: 10.1016/j.cep.2017.09.002.
16. Zhang Q., Liu Y., Guo T., Xu P., Wang Y. Comparison of the improved processes for amyl acetate synthesis by reactive distillation in different operating modes. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2019, 14(6), e2373. DOI: 10.1002/apj.v14.610.1002/apj.2373.
17. Gao X., Yan P., Ma X., Zhao Z., 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.
18. Hung W.J., Lai I.K., Hung S.B., Huang H.P., Lee M.J., Yu C.-C. Control of reactive distillation columns for amyl acetate production using dilute acetic acid. *J. Chin. Inst. Eng.* 2006, 29, 319e335. DOI: 10.1080/02533839.2006.9671128.
19. Steinigeweg S., Gmehling J. n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41(22), 5483–5490. DOI: 10.1021/ie020179h.
20. Sami H. Ali, Osama Al-Rashed, Fadhel A. Azeez, Sabiha Q. Merchant. Potential biofuel additive from renewable sources – Kinetic study of formation of butyl acetate by heterogeneously catalyzed transesterification of ethyl acetate with butanol.

- Bioresource Technology. 2011, 102, 10094-10103. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.08.033.
21. А. Мюнстер. Химическая термодинамика. Изд. 2-е, стереотипное. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 296 с.
 22. 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.
 23. 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.
 24. Goral M., Wisniewska-Gocłowska B. 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.
 25. 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.
 26. 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.
 27. 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.
 28. Maczynski A., Oracz P., Wisniewska-Gocłowska B., Owczarek I., Blazej K. 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), 013102. DOI: 10.1063/1.3243973.
 29. Maczynski A., Wisniewska-Gocłowska B. 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), 023102. DOI: 10.1063/1.3339774.
 30. 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), 033107. DOI: 10.1063/1.3457361.

31. Fühner H. Die Wasserlöslichkeit in homologen Reihen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1924, 57, 510. DOI: 10.1002/cber.19240570326.
32. Jones D.C. CXI.–The systems n-Butyl Alcohol–Water and n-Butyl Alcohol–Acetone–Water. J. Chem. Soc. (Resumed). 1929, 799–813.
33. Drouillon F. Study of the ternary mixture water– ethyl alcohol– normal butyl alcohol. J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. 1925, 22, 149-160. DOI: 10.1051/jcp/1925220149
34. Hill A. E., Malisoff W. M. The mutual solubility of liquids. III. The mutual solubility of phenol and water. IV. The mutual solubility of normal butyl alcohol and water. J. Am. Chem. Soc. 1926, 48(4), 918-927. DOI: 10.1021/ja01415a011.
35. Mueller A. J., Pugsley L. I., Ferguson J. B. The system: normal butyl alcohol-methyl alcohol water. J. Phys. Chem. 2002, 35(5), 1314-1327.
36. Butler J. A. V., Thomson D. W., MacLennan W. H. 173. The free energy of the normal aliphatic alcohols in aqueous solution. Part I. The partial vapour pressures of aqueous solutions of methyl, n-propyl, and n-butyl alcohols. Part II. The solubilities of some normal aliphatic alcohols in water. Part III. The theory of binary solutions, and its application to aqueous-alcoholic solutions. J. Chem. Soc. 1933, 674-686. DOI: 10.1039/JR9330000674
37. Reber L. A., McNabb W. W., Lucasse W. W. The Effect of Salts on the Mutual Miscibility of Normal Butyl Alcohol and Water. J. Ph. Chem. 1942, 46(4), 500-515. DOI: 10.1021/j150418a010.
38. Berkengeim T. I. Application of the Fischer Method for the Determination of the Solubility of Water in Organic Compounds and in their Mixtures at Various Temperatures. Zavodsk. lab. 1941, 10, 592.
39. Othmer D. F., Bergen W. S., Schlechter N., Bruins P. F. Liquid-Liquid Extraction Data. Ind. Eng. Chem. 1945, 37(9), 890–894. DOI: 10.1021/ie50429a026.
40. Donahue D. J., Bartell F. E. The boundary tension at water-organic liquid interfaces. J. Phys. Chem. 1952, 56(4), 480-484. DOI: 10.1021/j150496a016.
41. Von Erichsen L. The critical solution temperatures in the homologue series of primary normal Alcohols. Brennst. Chem. 1952, 33(9-10), 166-172.
42. Von Erichsen L. Solubility of homologous series of organic compounds: II the solubility decrement of the methylene group. Naturwissenschaften. 1952, 39, 189.

43. Jones J. H., McCants J. F. Ternary Solubility Data. *Ind. Eng. Chem.* 1954, 46(9), 1956-1958. DOI: 10.1021/ie50537a052.
44. Skrzec A. E., Murphy N. F. Liquid-Liquid Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry.* 1954, 46(10), 2245–2247. DOI: 10.1021/ie50538a065.
45. Hayashi M., Sasaki T. Measurement of Solubilities of Sparingly Soluble Liquids in Water and Aqueous Detergent Solution Using Non-ionic Surfactant. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1956, 29(8), 857–859. DOI: 10.1246/bcsj.29.857.
46. Kinoshita K., Ishikawa H., Shinoda K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1958, 31, 1081. DOI: 10.1246/BCSJ.31.1081.
47. Hansen R. S., Fu Y., Bartell F. E. Multimolecular Adsorption from Binary Liquid Solutions. *J. Phys. Chem.* 1949, 53(6), 769-785. DOI: 10.1021/j150471a003.
48. Aoki Y., Moriyoshi T. Mutual solubility of n-butanol+ water under high pressures. *J. Chem. Thermodyn.* 1978, 10(12), 1173-1179. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90034-4.
49. 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.
50. De Santis R., Marrelli L., Muscetta P. N. Liquid—liquid equilibria in water—aliphatic alcohol systems in the presence of sodium chloride. *The Chemical Engineering Journal.* 1976, 11(3), 207-214. DOI: 10.1016/0300-9467(76)80042-1.
51. Lladosa E., Montón J. B., Burguet M. C., Muñoz R. Phase equilibrium for the esterification reaction of acetic acid+ butan-1-ol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2008, 53(1), 108-115. DOI: 10.1021/je700411p.
52. Ochi K., Tada M., Kojima K. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria up to critical solution temperature. *Fluid Phase Equilibria.* 1990, 56, 341-359. DOI: 10.1016/0378-3812(90)85113-O.
53. Lim K. H., Smith D. H. Excess enthalpies (H^E) for 2-butoxyethanol/water and determination of liquid-liquid equilibrium phase boundaries from fits to H^E of Redlich-Kister, Pade, and critical-scaling equations. *Journal of Chemical Engineering of Japan.* 2001, 34(4), 513-522. DOI: 10.1252/jcej.34.513.
54. Řehák K., Voňka P., Dreiseitlová J. Revision of the volumetric method for measurements of liquid–liquid equilibria in binary systems. *Fluid phase equilibria.* 2005, 230(1-2), 109-120. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.12.004.

55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. 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.
59. 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.
60. Ginnings P. M. Baum Rh. Aqueous Solubilities of the Isomeric Pentanols. *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59(6), 1111–1113. DOI: 10.1021/ja01285a043.
61. Richon D., Viillard A. Water/ester systems. II. Solubility studies. *Fluid Phase Equilibria.* 1985, 21(3), 279–293. DOI: 10.1016/0378-3812(85)87006-0.
62. Bridgman J. A. Constants of nitrocellulose solvents. *Industrial & Engineering Chemistry.* 1928, 20(2), 184-187. DOI: 10.1021/ie50218a028.
63. Park J. G., Hofmann H. E. Aliphatic ketones as solvents. *Industrial & Engineering Chemistry.* 1932, 24(2), 132-134. DOI: 10.1021/ie50266a003.
64. Othmer D. F., White R. E., Trueger, E. Liquid-Liquid Extraction Data. *Industrial & Engineering Chemistry.* 1941, 33(10), 1240–1248. DOI: 10.1021/ie50382a007.
65. Trofimova M., Misikov G., Samarov A., Prikhodko I., Toikka M. Solubility in the system acetic acid –n-amyl alcohol –n-amyl acetate –Water at 293.15K, 303.15K, 313.15K and 323.15K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2021, 161, 106515. DOI: 10.1016/j.jct.2021.106515.
66. 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.

67. Özmen D., Cehreli S. 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.
68. 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+.
69. Duarte M. L., Lozar J., Malmay G., Molinier J. 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.
70. 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.
71. 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.
72. 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), 201-210. DOI: 10.1016/S0378-3812(97)00035-6.
73. 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.
74. 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.
75. 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.
76. 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.

77. Lintomen L., Pinto R. T., Batista E., Meirelles A. J., Maciel M. R. W. Liquid– liquid equilibrium of the water+ citric Acid+ short chain alcohol+ tricaprylin system at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2001, 46(3), 546-550. DOI: 10.1021/je000226h.
78. Naicker P. K., Sandler S. I., Reifsnnyder S. Measurement of the liquid– liquid equilibria for mixtures of water+ sodium hydroxide+ an alkanol or dimethyl ether using near-infrared spectroscopy. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2002, 47(2), 191-194. DOI: 10.1021/je015507j.
79. Ruiz F., Galan M. I., Prats D., Ancheta A. M. Temperature influence on the ternary system 1-butanol-butanone-water. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1984, 29(2), 143-146. DOI: 10.1021/je00036a014.
80. Chen J. T., Lin Y. M. Liquid–liquid equilibria of water+ 1-butanol+ methyl methacrylate or butyl methacrylate or isobutyl methacrylate at 288.15 K and 318.15 K. *Fluid phase equilibria*. 2007, 259(2), 189-194. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.07.011.
81. Sharma S., Pandya G., Chakrabarti T., Khanna P. Liquid-liquid equilibria for 2, 3-butanediol+ water+ organic solvents at 303.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1994, 39(4), 823-826. DOI: 10.1021/je00016a041.
82. Bevia F. R., Rico D. P. Quaternary liquid-liquid equilibria: experimental determination and correlation of equilibrium data. Part II. Systems water-acetone-1-propanol-1-butanol and water-acetone-1-propanol-2-butanone. *Fluid Phase Equilibria*. 1983, 10(1), 95-114. DOI: 10.1016/0378-3812(83)80007-7.
83. Letcher T. M., Ravindran S., Radloff S. E. Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol+ methyl tert-butyl ether+ water at 25 C. *Fluid phase equilibria*. 1991, 69, 251-260. DOI: 10.1016/0378-3812(91)90037-8.
84. Hlavatý K. Correlation of the binodal curve in a ternary liquid mixture with one pair of immiscible liquids. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1972, 37(12), 4005-4007. DOI: 10.1135/cccc19724005.
85. Letcher T. M., Sewry J. D., Naran D. Phase equilibria for mixtures of ethylether+ water+ an alcohol at 25° C. *Fluid phase equilibria*. 1989, 49, 187-193. DOI: 10.1016/0378-3812(89)80015-9.

86. Tan T. C., Aravinth S. Liquid-liquid equilibria of water/acetic acid/1-butanol system—effects of sodium (potassium) chloride and correlations. *Fluid phase equilibria*. 1999, 163(2), 243-257. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00231-9.
87. Eisen E. O., Joffe J. Salt effects in liquid-liquid equilibria. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1966, 11(4), 480-484. DOI: 10.1021/je60031a007.
88. Nakayama T., Sagara H., Arai K., Saito S. High-pressure ternary liquid-liquid equilibria for the systems of water, alcohol (1-propanol, 1-butanol and 1-pentanol) and 1,1-difluoroethane at 323.2 K. *Journal of chemical engineering of Japan*. 1988, 21(2), 129-134. DOI: 10.1252/jcej.21.129.
89. Marina J. M., Tassios D. P. Prediction of ternary liquid-liquid equilibrium from binary data. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1973, 12(3), 271-274. DOI: 10.1021/i260047a010.
90. Greve A., Kula M. R. Phase diagrams of new aqueous phase systems composed of aliphatic alcohols, salts and water. *Fluid Phase Equilibria*. 1991, 62(1-2), 53-63. DOI: 10.1016/0378-3812(91)87005-T.
91. Letcher T. M., Siswana P. M. Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol+ water+ a methyl substituted benzene at 25 C. *Fluid phase equilibria*. 1992, 74, 203-217. DOI: 10.1016/0378-3812(92)85062-D.
92. Ghanadzadeh H., Ghanadzadeh A., Bahrpaima K. Liquid phase equilibria of (water+ phosphoric acid+ 1-butanol or butyl acetate) ternary systems at T= 308.2 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2008, 40(12), 1666-1670. DOI: 10.1016/j.jct.2008.07.001.
93. Rao M. R., Rao C. V. Ternary liquid equilibria. IV. Various systems. *Journal of Applied Chemistry*. 1957, 7(12), 659-666. DOI: 10.1002/jctb.5010071204.
94. Rao R. J., Rao C. V. Ternary liquid equilibria: methanol-water-esters. *Journal of Applied Chemistry*. 1957, 7(8), 435-439. DOI: 10.1002/jctb.5010070804.
95. Beech D. G., Glasstone S. 17. Solubility influences. Part V. The influence of aliphatic alcohols on the solubility of ethyl acetate in water. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1938, 67-73. DOI: 10.1039/JR9380000067.
96. Rao R. J., Rao C. V. Ternary liquid equilibria systems: n-propanol-water-esters. *Journal of Applied Chemistry*. 1959, 9(2), 69-73. DOI: 10.1002/jctb.5010090202.

97. Ince E., Ismail Kirbaslar S. Liquid-liquid equilibria of the water-acetic acid-butyl acetate system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2002, 19(2), 243-254. DOI: 10.1590/S0104-66322002000200004.
98. Muralimohan S., Rao P. B. Ternary liquid equilibria of the water-phosphoric acid-1-butanol, butyl acetate, or methyl ethyl ketone systems at 35. degree. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1967, 12(4), 494-497. DOI: 10.1021/je60035a008.
99. Costa H. F., Lourenco H., Johnson I., Goncalves F. A., Ferreira A. G., Fonseca I. M. Liquid-liquid equilibria, density, viscosity, and surface and interfacial tension of the system water+ n-butyl acetate+ 1-propanol at 323.15 K and atmospheric pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2009, 54(10), 2845-2854. DOI: 10.1021/je900337a.
100. Laddha G. S., Smith J. M. The Systems: Glycol-n-Amyl Alcohol-Water and Glycol-n-Hexyl Alcohol-Water. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1948, 40(3), 494-496. DOI: 10.1021/ie50459a031.
101. Fernandez-Torres M. J., Gomis-Yagües V., Ramos-Nofuentes M., Ruiz-Beviá F. The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-pentanol-ethanol-water. *Fluid phase equilibria*. 1999, 164(2), 267-273. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00260-5.
102. Fernández M. J., Gomis V., Ramos M., Ruiz F. Influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-pentanol+ 1-propanol+ water. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2000, 45(6), 1053-1054. DOI: 10.1021/je000073y.
103. 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.
104. 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.

105. 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.
106. 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.
107. Toikka M., Samarov A., Trofimova M., Golikova A., Tsvetov N., Toikka A. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid-ethanol-ethyl acetate-water at 303.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. 2014, 373, 72-79. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.04.013.
108. Trofimova M., Sadaev A., Samarov A., Golikova A., Tsvetov N., Toikka M., Toikka A. Liquid-liquid equilibrium of acetic acid-ethanol-ethyl acetate-water quaternary system: Data review and new results at 323.15 K and 333.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. 2020, 503, 112321. DOI: 10.1016/j.fluid.2019.112321.
109. Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Toikka A. Solubility and critical surface in the system propionic acid-ethanol-ethyl propionate-water at 293.15, 303.15 and 313.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2019, 132, 113-121. DOI: 10.1016/j.jct.2018.12.026.
110. Trofimova M., Sadaev A., Samarov A., Toikka M., Toikka A. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system formic acid-ethanol-ethyl formate-water at 298.15 K and 308.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. 2019, 485, 111-119. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.12.024.
111. Toikka M.A., Tsvetov N.S., Toikka A.M. Splitting of the liquid solution and the compositions of liquid phases in the water-n-propanol-n-propyl acetate system at 293.15, 303.15, and 313.15 K. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011, 45, 429. DOI: 10.1134/S0040579511040142.
112. Toikka M. A., Gorovits B. I., Toikka A. M. Solubility in the system constituted by acetic acid, n-propanol, water, and n-propyl acetate. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2008, 81(2), 223-230. DOI: 10.1134/S1070427208020122.
113. Toikka M., Podryadova K., Kudryashova A. Liquid-liquid equilibria, solubility and critical states in the system propionic acid-1-propanol-n-propyl propionate-water

- at 303.15 K. The Journal of Chemical Thermodynamics. 2021, 152, 106265. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106265.
114. 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.
115. Smirnov A., Sadaeva A., Podryadova K., Toikka M. Quaternary liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states: acetic acid–n-butanol–n-butyl acetate–water at 318.15 K and atmospheric pressure. Fluid Phase Equilibria. 2019, 493, 102-108. DOI: 10.1016/j.fluid.2019.04.020.
116. Toikka M., Trofimova D., Samarov A. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system propionic acid–n-butanol–n-butyl propionate–water at 303.15 K. Fluid Phase Equilibria. 2018, 460, 17-22. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.12.023.
117. 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. The Journal of Chemical Thermodynamics. 2020, 141, 105957. DOI: 10.1016/j.jct.2019.105957.
118. А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар/Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.
119. В. В. Свентославский. Азеотропия и полиазеотропия. – М.: Химия, 1968. – 242 с.
120. Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим. Равновесие между жидкостью и паром. – М.: ИЛ, 1962. – 438 с.
121. Балашова И.М. Автореф. канд. дисс. Л.: ЛГУ. 1968. 16 с.
122. Жаров В.Т., Витман Т.М., Вийт Х.Х., Кудрявцева Л.С. // Изв. АН ЭССР. Химия, геология. 1971. № 3. С. 206 – 209.
123. И.Б. Пукинский, И.В. Приходько. Методические указания к работам спецпрактикума физической химии по исследованию фазовых равновесий. Учебное пособие. / Под ред. Н.А. Смирновой. – СПб.: ВВМ, 2011. – 40 с.

124. Sawistowski H., Pilavakis P. A. Vapor-liquid equilibrium with association in both phases. Multicomponent systems containing acetic acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1982, 27(1), 64-71. DOI: 10.1021/je00027a021.
125. Song W., Venimadhavan G., Manning J. M., Malone M. F., Doherty M. F. Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis. *Industrial & engineering chemistry research*. 1998, 37(5), 1917-1928. DOI: 10.1021/ie9708790.
126. Bernatová S., Aim K., Wichterle I. Isothermal vapour–liquid equilibrium with chemical reaction in the quaternary water+ methanol+ acetic acid+ methyl acetate system, and in five binary subsystems. *Fluid phase equilibria*. 2006, 247(1-2), 96-101. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.06.005.
127. Calvar N., Dominguez A., Tojo J. Vapor–liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate+ ethanol+ water+ acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3 kPa. *Fluid phase equilibria*. 2005, 235(2), 215-222. DOI: 10.1016/j.fluid.2005.07.010.
128. Kang Y. W., Lee Y. Y., Lee W. K. Vapor-Liquid Equilibria with Chemical Reaction Equilibrium—Systems Containing Acetic Acid, Ethyl Alcohol, Water, and Ethyl Acetate—. *Journal of chemical engineering of Japan*. 1992, 25(6), 649-655. DOI: 10.1252/jcej.25.649.
129. Song W., Huss R., Doherty M., Malone M. Discovery of a Reactive Azeotrope. *Nature*. 1998, 388, 561. DOI: 10.1038/41515.
130. Teodorescu M., Aim K., Wichterle I. Isothermal vapor– liquid equilibrium in the quaternary water+ 2-propanol+ acetic acid+ isopropyl acetate system with chemical reaction. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2001, 46(2), 261-266. DOI: 10.1021/je0001476.
131. Lee L. S., Kuo M. Z. Phase and reaction equilibria of the acetic acid-isopropanol-isopropyl acetate-water system at 760 mmHg. *Fluid Phase Equilibria*. 1996, 123(1-2), 147-165. DOI: 10.1016/S0378-3812(96)90021-7.
132. Н. А. Смирнова, А. Г. Морачевский, А. В. Сторонкин. Исследование равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость-пар в системе пропиловый спирт – пропилацетат – вода. *Вестник Ленинградского Университета*. 1959, 22, 70-80.

133. Н. А. Смирнова, А. Г. Морачевский, А. В. Сторонкин. Исследование равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость-пар в системе н-пропиловый спирт – н-пропилацетат – вода. Вестник Ленинградского Университета. 1963, 22, 97-104.
134. Н. А. Смирнова, А.Г. Морачевский. Равновесие жидкость-пар и взаимная растворимость компонентов в системе пропилацетат – вода. Журнал физической химии. 1960, 34(11), 2546-2553.
135. В.В. Кочербитов, А. М. Тойкка. Равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – н-пропиловый спирт – вода – н-пропилацетат при 313.15 К. Журнал прикладной химии. 1999, 72(10), 1615-1617.
136. В.В. Кочербитов, А. М. Тойкка. Равновесие жидкость-пар в системе уксусная кислота – н-пропиловый спирт – вода при 313.15 К. Журнал прикладной химии. 1997, 70(11), 1777-1781.
137. 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.
138. Lee L. S., Lin R. G. Reaction and phase equilibria of esterification of isoamyl alcohol and acetic acid at 760 mm Hg. Fluid Phase Equilibria. 1999, 165(2), 261-278. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00288-5.
139. Lee L. S., Liang S. J. Phase and reaction equilibria of acetic acid–1-pentanol–water–n-amyl acetate system at 760 mm Hg. Fluid Phase Equilibria. 1998, 149(1-2), 57-74. DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00270-2.
140. Дж. В. Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
141. И. Пригожин, Р. Дэфей Химическая термодинамика: пер. с англ. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 533 с.
142. А. Сторонкин Термодинамика гетерогенных систем. – Издательство ЛОЛГУ им. А. А. Жданова, 1967. – 447 с.
143. Лассо, Тиссе
144. Hand D.B. Dimeric Distribution. J. Phys. Chem. 1929, 34(9), 1961–2000. DOI: 10.1021/j150315a009.

145. 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.
146. Bachman I. Tie Lines in Ternary Liquid Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*. 1940, 12(1), 38–39. DOI:10.1021/ac50141a013.
147. Othmer D., Tobias P. Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1942, 34(6), 693–696. DOI: 10.1021/ie50390a600.
148. Coolidge A.S. *International Critical Tables*. Vol. 111. – McGraw-Hill, New York, 1928.
149. Treybal R. E. *Liquid Extraction*. 2nd Edition – McGraw-Hill, New York, 1963.
150. Sherwood T.K., Pigford R.L. *Absorption and Extraction*. 2nd Edition – McGraw-Hill, New York, 1952.
151. Treybal R.E., Webber L.D., Daley J.F. Plait point determination. *Ind. Eng. Chem.* 1946, 38, 817-825.
152. 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
153. 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
154. 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
155. Scott R. L. Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions. *J. Chem. Phys.* 1956, 25(2), 193–205. DOI: 10.1063/1.1742853
156. Guggenheim E. A., *Mixtures* – Clarendon Press, Oxford, 1952.
157. Derr E. L., Deal C. H. *Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters*. *Chem. E. Symp. Ser.* 1969, 32, 40. Instn. Chem. Engrs., London.

158. 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.
159. Magnussen T., Rasmussen P., Fredenslund A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20(2), 331–339. DOI: 10.1021/i200013a024.
160. В.А. Соколов, Н.П. Маркузин. Об изменении истинного состава пара трёхкомпонентных двухфазных систем с химическими реакциями при изотермических условиях. *Вестник ЛГУ*. 1982, 4, 58-61.