

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.012:013:016.2

ФАЗОВЫЕ ДИГРАММЫ СИСТЕМЫ ДИФЕНИЛОКСИД–*n*-ГЕКСАДЕКАН

© 2020 г. И. Г. Яковлев^{a,*}, И. К. Гаркушин^a, А. В. Колядо^a

^aСамарский государственный технический университет, Самара, Россия

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

Поступила в редакцию 10.09.2019 г.

После доработки 23.10.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Рассмотрены теоретическое и экспериментальное изучение фазовых равновесий “жидкость–твердое” в двухкомпонентной системе дифенилоксид–*n*-гексадекан. По результатам исследований выявлено, что данная система является эвтектической. Для теоретического исследования системы были выбраны два метода: Шредера–Ле Шателье и оригинальный UNIFAC. Экспериментальные исследования проводились с помощью метода дифференциального термического анализа на аппарате DSC. Результаты теоретических и экспериментальных исследований представлены в виде *T*–*x* диаграммы системы. Теоретические и экспериментальные данные были сравнены между собой и в работе дана оценка и рекомендации о применении каждого расчетного метода. Экспериментально определены координаты эвтектики: температура плавления и состав. Для эвтектического расплава были экспериментально определены и приведены в работе: значения энтальпии плавления, плотности при 25°C, кинематической вязкости в диапазоне температур от 25 до 50°C, температура вспышки в открытом тигле, температура кипения и показатель преломления в диапазоне температур от 25 до 40°C. Расплав эвтектического состава может быть применен в промышленности в качестве теплоносителя.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, дифенилоксид, *n*-гексадекан, UNIFAC

DOI: 10.31857/S0044453720080336

На производстве при синтезе различных материалов применяют высококипящие теплоносители. Для температур выше 200°C применяют теплоносители, состоящие из органических соединений; например, дифенил, дифенилоксид, нафталин, глицерин и др., которые способны поддерживать температуру от 100 до 400°C [1]. Однако температура плавления таких веществ высока, вследствие чего возможна их кристаллизация в обогревательном контуре реакционных аппаратов. В случае проведения процесса при низких температурах окружающей среды в качестве теплоносителя применяют смеси из двух и более органических соединений. Например, широко применяется в химической промышленности теплоноситель динил (Даутерм А), представляющий собой смесь эвтектического типа с содержанием 26.5 мас. % дифенила и 73.5 мас. % дифенилоксида [2]. Теплоноситель динил характеризуется температурой плавления равной 12.3°C, тогда как температура плавления составляет для дифенилоксида 26.84°C и для дифенила 68.93°C.

Поиск новых составов теплоносителя с оптимальными свойствами является актуальной задачей для современного производства. Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное изучение фазовых равновесий в системе дифенилоксид–*n*-гексадекан и определение свойств эвтектического сплава для применения в качестве теплоносителя.

Среди работ, описывающих подобные системы, можно отметить работы [3–7], но системы типа *n*-алкан–ароматический углеводород с двумя и более кольцами изучены сравнительно мало. Некоторые исследования систем типа дифенилоксид–*n*-алкан представлены в работах [8–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Построение ликвидуса системы проведено двумя методами – Шредера–Ле Шателье [11] и UNIFAC [12]. Экспериментальные исследования проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр DSC-500) [13, 14], термостатирование холодных спаев осуществляли с помощью ультратермостата U-10. Точность измерения

температуры составляла $\pm 0.25^\circ\text{C}$. Регистрацию тепловых эффектов осуществляли с помощью ПЭВМ с программным обеспечением DSC Tools 2.0 [15]. Исследования проводили в диапазоне температур от -40 до 80°C , используя в качестве охлаждающего агента сухой лед. Образцы нагревали со скоростью 4 К/мин . Постоянная скорость нагрева обеспечивалась с помощью программатора, встроенного в микрокалориметр. Данная скорость была подобрана экспериментально. Более низкая скорость приводит к затрудненной регистрации термических эффектов, трудно различить термический эффект и шум. Более высокая скорость затрудняет регистрацию тепловых эффектов тоже, поскольку высока вероятность не зарегистрировать какой-либо тепловой эффект из-за его совмещения с близким по температуре. Перед началом работы проверяли точность калибровки по реперным веществам [16]. Масса исследуемых образцов составляла от 10 до 15 мг . В качестве эталона, не имеющего фазового перехода в изучаемом диапазоне температур, использовали пустой алюминиевый тигель. Температуру плавления определяли с помощью максимума на графике первой производной, взятой от экспериментального пика на кривой ДТА, отвечающей плавлению образца [16]. Максимум на первой производной соответствует точке на эндотермическом пике, через которую в программе DSC Tools 2.0 проводится касательная к стороне экспериментального пика. Данная функция реализована в соответствии с рекомендациями ИСТАС. Энтальпию плавления определяли по площади пика под кривой ДТА.

Образцы для исследования готовили гравиметрически, добавляя каждый компонент в точно известном количестве. Экспериментальные составы готовили на основании данных, полученных расчетными методами (уравнение Шредера–Ле Шателье, оригинальный метод UNIFAC). Точность взвешивания составляла $2 \times 10^{-4}\text{ г}$ (весы AND HR-300, Япония).

Определение показателей преломления расплавов эвтектической смеси проводили с использованием рефрактометра Аббе марки ИРФ-454 Б2М. Исследования проводили в температурном диапазоне от 25 до 40°C . С помощью жидкостного термостата U10 поддерживали постоянную температуру в призмных блоках с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Показатель преломления устанавливали с погрешностью 2×10^{-4} [17].

Определение остальных изученных свойств эвтектики (плотность при 25°C , зависимость кинематической вязкости от температуры, температура кипения, температура вспышки в открытом тигле) подробно описаны в работе [16].

Для исследования использовали *n*-гексадекан (Новочеркасский завод синтетических продуктов, Россия) и дифенилоксид [(Ph)₂] CAS 101-84-8 (“Универхим”, Россия) с содержанием основного вещества 99.0 мас. \% . Вещества использовали без предварительной очистки.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Первый этап – прогнозирование характеристик фазовых равновесий в исследуемых системах, осуществлялся с помощью уравнения Шредера–Ле Шателье:

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

где x_i – мольная доля компонента, $\Delta_{\text{пл}} H_i$ – энтальпия плавления компонента, Дж/моль, $T_{\text{пл},i}$ – температура плавления чистого компонента, К; R – универсальная газовая постоянная, равна $8.314\text{ кДж/(моль К)}$. Энтальпия плавления по справочным данным составляет для дифенилоксида 22.63 кДж/моль (133.1 кДж/кг), для *n*-гексадекана 53.37 кДж/моль (235.76 кДж/кг) [18].

При расчете по уравнению Шредера–Ле Шателье раствор считали идеальным и поэтому коэффициенты активности компонентов принимали равными 1.

Данное уравнение описывает ход ликвидуса системы со стороны как первого, так и второго компонента. Пересечение кривых ликвидуса дает точку эвтектики. Для нахождения эвтектики необходимо решить систему, составленную из уравнений Шредера–Ле Шателье, относительно x_i и T :

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

где T_e – температура плавления эвтектического состава, К.

Методика построения фазовой диаграммы с использованием уравнения Шредера–Ле Шателье приведена в работах [11, 19]. T - x -диаграмма системы приведена на рис. 1.

Расчетное значение координат эвтектики: температура плавления 9.3°C при содержании компонентов 43.0 мол. \% (49.9 мас. \%) дифенилоксида и 57.0 мол. \% (50.1 мас. \%) *n*-гексадекана.

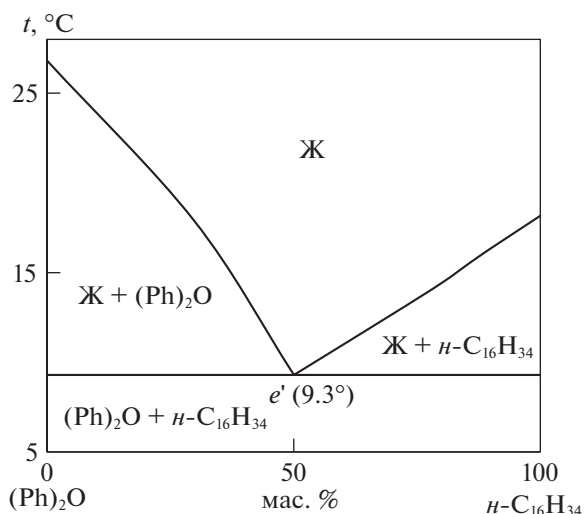


Рис. 1. Диаграмма системы $(\text{Ph})_2\text{O}-h\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ по уравнению Шредера–Ле Шателье.

Для уточнения данных использовали модифицированное уравнение Шредера–Ле Шателье с введением в него коэффициента активности:

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

где γ_i – коэффициент активности компонента i .

Коэффициент активности компонента определяли с помощью метода UNIFAC [12]:

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

где γ_i^C – комбинаторная часть коэффициента активности, γ_i^R – остаточная часть коэффициента активности. Подробный расчет комбинаторной части γ_i^C и остаточной части γ_i^R коэффициента активности приведен в [12].

$T-x$ -диаграмма, построенная по приведенному методу, представлена на рис. 2. Температура плавления эвтектической смеси из 39.4 мол. % (33.0 мас. %) дифенилоксида и 60.6 мол. % (67.0 мас. %) составляет 12.8°C.

В работах [12] продемонстрирована хорошая сходимость данного метода с экспериментальными данными при изучении систем с n -алканами, в связи с чем, данный метод был выбран для уточнения расчета, но вместе с тем было также показано его возможное отклонение [11].

Результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системе дифенилоксид– n -гексадекан частично опубликованы в [20], а полные данные приведены в настоящей работе.

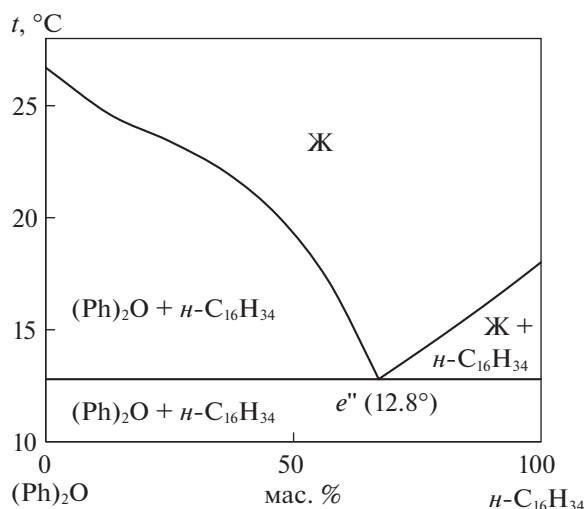


Рис. 2. Диаграмма системы $(\text{Ph})_2\text{O}-h\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ с учетом коэффициента активности по методу UNIFAC.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По виду фазовой диаграммы, построенной теоретически, установлено, что данная система относится к системам эвтектического типа. Анализ термограмм расчетных эвтектических составов выявил отклонение данных составов от эвтектических, т.е. показал наличие двух термоэффектов, поэтому были исследованы ДТА девять смесей, по данным которых построена $T-x$ диаграмма изученной системы (рис. 3), определена температура плавления эвтектического сплава $T_e = 10.5^\circ\text{C}$ при содержании компонентов в эвтек-

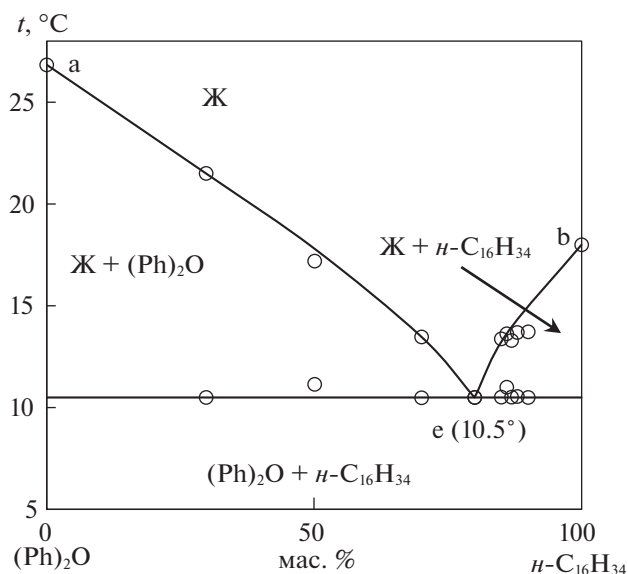


Рис. 3. Диаграмма системы $(\text{Ph})_2\text{O}-h\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ по данным эксперимента.

Таблица 1. Зависимость кинематической вязкости от температуры в системе дифенилоксид–*n*-гексадекан

$T, ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$	D
25.00 ± 0.01	3.29 ± 0.01	1.4515 ± 0.0001
30.00 ± 0.01	3.16 ± 0.01	1.4495 ± 0.0001
35.00 ± 0.01	2.78 ± 0.01	1.4475 ± 0.0001
40.00 ± 0.01	2.55 ± 0.01	1.4460 ± 0.0001
45.00 ± 0.01	2.32 ± 0.01	
50.00 ± 0.01	2.14 ± 0.01	

тике $(\text{Ph})_2\text{O} - 20.0 \text{ мас. \% (24.9 мол. \%)}$ и $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34} - 80.0 \text{ мас. \% (75.1 мол. \%)}$.

Для оценки возможности применения как теплоносителя были изучены относительная плотность при 25°C (819.1 кг/м^3), кинематическая вязкость (ν) в диапазоне температур от 25 до 50°C , показатель преломления (D) от 25 до 40°C , энтальпия плавления ($198, \text{ кДж/кг}$), температура вспышки в открытом тигле (103.0°C) и температура кипения (278.2°C). Величины приведены в табл. 1. Температура вспышки в открытом тигле была установлена для оценки противопожарной безопасности сплава эвтектического состава.

Для каждого элемента фазовой диаграммы (рис. 3) характерны следующие фазовые реакции:

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

точка e : $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Ph})_2\text{O} + n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ (нонвариантное равновесие),

линия eb : $\text{Ж} \rightleftharpoons n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ (моновариантное равновесие).

Сравнение экспериментальных и теоретических данных по координатам эвтектики приведено в табл. 2.

Отклонения расчетных данных состава эвтектики и температуры плавления идеальной системы от экспериментальных данных свидетельствуют

о наличии в системе межмолекулярного взаимодействия. Данные взаимодействия, как видно, не всегда учитываются даже с помощью коэффициентов активности, вычисленных по параметрам группового взаимодействия, на которых основан метод UNIFAC. В связи с этим для исследования физико-химических свойств использовали эвтектический сплав экспериментального состава.

ВЫВОДЫ

1. Расчет ликвидуса системы дифенилоксид–*n*-гексадекан проведен методами Шредера–Ле Шателье и UNIFAC. Расчетные фазовые диаграммы не совпадают с экспериментальной и среднее отклонение содержания компонентов в эвтектике составляет для метода Шредера–Ле Шателье 29.90% и для метода UNIFAC 14.95% . Очевидно, что метод UNIFAC более перспективен для расчета равновесия фаз “жидкость–твердое тело” и который был использован для планирования эксперимента.

2. Экспериментально было установлено содержание компонентов и температура двойной эвтектики. Для расплава эвтектической смеси изучены кинематическая вязкость в диапазоне температур от 25 до 50°C и показатель преломления в диапазоне температур от 25 до 40°C . В указанном интервале температур кинематическая вязкость изменяется в диапазоне значений от 2.14 до $3.29 (\pm 0.01) \text{ мм}^2/\text{с}$. Показатель преломления в изученном температурном диапазоне изменяется от 1.4515 до $1.4460 (\pm 0.0001)$. Измерены для эвтектического состава удельная энтальпия плавления, температура вспышки в открытом тигле (103°C) и температура кипения (278.2°C).

3. Изученный сплав не относится к легковоспламеняющимся жидкостям, но относится к горючим. Температура вспышки в открытом тигле составляет 106°C , но применять в качестве теплоносителя данный состав в жидком состоянии возможно в диапазоне от 10 до 270°C при условии герметичной аппаратуры обогревательного контура.

Таблица 2. Сравнение параметров эвтектического сплава

Метод	Содержание компонентов			Температура эвтектики	
	Значение, мас. %		Среднее отклонение от эксперимента, %	Значение, К	Отклонение от эксперимента, %
	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	$(\text{Ph})_2\text{O}$			
Эксперимент	80.0	20.0	—	283.65	—
Шредер–Ле Шателье	50.1	49.9	29.90	287.56	1.38
UNIFAC	67.2	32.8	16.00	287.87	1.49

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каган С.З., Четкин А.В.* Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности. М.: Гос. науч.-технич. изд. химич. литер., 1951. С. 172.
2. *Четкин А.В.* Высокотемпературные теплоносители. М.: Энергия, 1971. С. 496.
3. *Sheng Fang, Xiao-Bo Zuo, Xue-Jiao Xu, Da-Hai Ren* // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2014. V. 68. P. 281.
4. *Sharma S., Makavana M.* // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 375. P. 219.
5. *Rice P., Teja Aryn S.* // J. Chem. and Eng. Data. 1980. V. 25. № 4. P. 346.
6. *Lijiao Yu, Hong Dong, Chuan Wu, Yindi Zhang* // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2014. V. 72. P. 139.
7. *Yindi Zhang, Hong Dong, Yan Yue, Chuan Wu* // Ibid. 2013. V. 57. P. 114.
8. *Garkushin I.K., Kolyado A.V., Yakovlev I.G.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90. № 8. P. 1574.
9. *Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V.* // Ibid. 2017. V. 91. № 6. P. 1146.
10. *Яковлев И.Г., Гаркушин И.К., Колядо А.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. 9. С. 1491.
11. *Гаркушин И.К., Дорохина Е.В., Колядо А.В.* // Журн. "Бутлеровские сообщения". 2009. Т. 16. № 3. С. 41–46.
12. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.
13. *Моценский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 6. С. 143.
14. Микрокалориметр ДСК: Метод. указ. к лаб. работе. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. С. 19.
15. *Федотов С.В., Моценский Ю.В.* Интерфейсное программное обеспечение DSC Tool: Руководство пользователя. Самара: СамГТУ, 2004. С. 23.
16. *Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V.* // J. of thermal analysis and calorimetry. 2018. V. 131. № 1. P. 455.
17. ГОСТ 18995.2-73 Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления. М.: ИПК Издательство стандартов, 2009. С. 2.
18. *Татевский В.М.* Физико-химические свойства индивидуальных углеводов. М.: Гостоптехиздат, 1960. С. 413.
19. *Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В.* Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 191.
20. *Гаркушин И.К., Колядо А.В., Яковлев И.Г.* // Теоретические и прикладные вопросы образования и науки. Материалы Международной научно-практической конф. Тамбов: б.н., 2014. С. 186.