

ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА КОЕФІЦІЄНТ АКТИВНОСТІ МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ У БІНАРНИХ СИСТЕМАХ

© Кос Ю.В., Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Раєвський Ю.А., 2008

Досліджено температурні залежності тиску насиченої пари для розчинів метакрилової кислоти з бензолом, гексаном, ацетонітрилом та оцтовою кислотою. Вивчено вплив природи розчинника на зміну коефіцієнта активності метакрилової кислоти у бінарних системах.

Investigated the depending of temperature on pressure of saturated vapor for solution of methacrylate acid with benzen, hexan, acetonitril and etanol acid. The influence of solvent nature at the changing of active coefficient of methacrylate acid in bicomponent systems.

Постановка проблеми. Високі вимоги щодо чистоти акрилових кислот та широкі сфери їхнього застосування зумовлюють великий науковий інтерес до цього класу сполук. Визначення термодинамічних параметрів, що характеризують поведінку метакрилової кислоти (МК) у розчині шляхом дослідження рівноваги між рідиною та парою, дають змогу оптимізувати очищення та розділення досліджених систем. Розраховані коефіцієнти активності дають змогу спрогнозувати поведінку речовин у розчині.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Термодинамічні характеристики розчинів МК практично відсутні – велика кількість систем, що мають практичне застосування, не мають надійних даних, що давали б змогу розрахувати розділення, очищення та реакційну здатність для компонентів цих систем. У статті [1] вивчено вплив розчинника на коефіцієнт розподілу акрилової кислоти. Досліджені системи, описані авторами [2], не дають необхідної бази даних для вибору розчинника під час роботи з акриловими кислотами.

Метою роботи було показати вплив природи розчинника на зміну коефіцієнта активності МК у бінарних розчинах за температурною залежністю тиску насиченої пари над розчинами.

Об'єктами досліджень були МК та розчинники – бензол, гексан, ацетонітрил, оцтова кислота, котрі очищали перегонкою, а МК та оцтову кислоту додатково перекристалізували. Чистота речовин перевірялась хроматографічним методом та за показником заломлення [3, 4].

Експериментальна частина. Дослідження виконували статичним методом за допомогою електронного давача тиску з кремнієвою мембраною виробництва фірми SensorTechnik. Металеві деталі установки з метою уникнення контакту з досліджуваними речовинами було покрито шаром золота товщиною до 10 мкм. Для забезпечення постійного складу рідкої фази при зміні температури конструкцією установки було передбачено, що об'єм парової фази буде співмірним з рідкою.

Для перевірки надійності роботи установки було виконано серію експериментів з випаровування чистих бензолу та МК. Відхилення експериментально одержаних даних від літературних [3, 4, 5] не перевищувало 1 відн. %.

Розчини досліджували у температурному інтервалі 290 – 360 К з похибкою вимірювання за температурою 0,05 К. Здатну до швидкої полімеризації МК стабілізували іонолом (до 0,02 мол %).

Для визначення температурної залежності тиску насиченої пари для бінарної системи МК – розчинник готували серію розчинів різної концентрації. Оскільки під час вакуумування склад розчину міг змінюватися, серію проб (8–10) відбирали в кінці експерименту та визначали концентрацію на газовому хроматографі “Цвет 400” з похибкою аналізу 3 % відн.

Отримані експериментальні результати вимірювання тиску насиченої пари подано у табл. 1.

Таблиця 1

Експериментальні дані для системи МК-бензол

МК-бензол							
32,2 %мол. МК		46,2 %мол. МК		67,0 %мол. МК		84,7 %мол. МК	
Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа
291,4	9,04	291,0	7,45	293,2	6,02	296,4	4,59
306,0	16,28	305,0	14,32	308,2	11,59	303,8	6,25
314,5	22,87	314,4	21,03	315,9	15,54	314,1	9,30
325,0	33,41	323,6	29,40	322,9	20,32	323,4	12,88
333,6	44,99	333,3	40,65	334,1	29,79	333,8	18,01
343,3	61,91	343,8	57,39	343,6	41,06	343,5	24,35
352,3	82,40	352,7	75,43	353,0	54,94	354,4	33,32
362,9	111,53	362,5	99,42	362,0	71,77	362,9	42,07
МК-ацетонітрил							
21,8 %мол. МК		43,7 %мол. МК		66,9 %мол. МК		78,5 %мол. МК	
Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа
289,4	8,14	294,1	7,44	303,5	10,94	296,8	6,49
306,8	16,70	303,9	11,52	314,6	16,77	305,0	8,62
315,7	23,47	313,1	16,80	324,5	24,05	312,9	11,80
322,8	30,32	323,5	24,91	335,8	35,12	323,1	16,89
334,3	44,94	333,3	35,02	343,5	45,44	333,3	22,98
342,2	58,68	342,1	47,34	343,1	44,74	342,3	30,33
342,0	58,48	342,1	47,30	352,7	60,55	352,1	40,14
352,0	80,57	355,4	71,84	352,6	59,93	351,9	39,81
МК-гексан							
22,9 %мол. МК		42,1 %мол. МК		61,8 %мол. МК		84,1 %мол. МК	
Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа
288,8	12,19	290,5	11,37	295,9	13,24	292,2	8,30
295,0	16,15	294,0	13,37	304,7	19,14	305,7	14,67
304,6	24,43	304,6	21,16	316,0	29,33	315,3	20,91
315,8	37,84	314,6	31,29	323,2	37,76	323,9	27,86
327,2	56,58	324,6	44,58	334,2	54,81	332,8	36,85
335,6	75,44	334,9	63,16	343,7	73,88	342,4	49,05
342,9	95,84	345,3	88,07	343,7	73,76	342,4	49,17
353,9	134,06	352,6	110,24	354,2	100,07	352,3	64,70
МК-оцтова кислота							
21,0 %мол. МК		41,7 %мол. МК		60,8 %мол. МК		79,3 %мол. МК	
Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа	Т,К	Р,кПа
291,9	1,39	291,5	1,18	291,1	1,07	296,9	0,79
305,0	2,85	305,1	2,47	303,8	2,03	308,9	1,58
314,6	4,61	314,9	3,93	313,5	3,11	315,5	2,17
324,6	6,86	327,9	6,81	324,9	4,86	324,7	3,21
334,5	10,91	333,4	8,56	334,1	6,98	333,8	4,67
342,8	15,41	342,6	12,36	343,7	10,21	345,6	7,59
353,9	23,71	353,0	18,53	352,9	14,52	357,3	12,01
362,9	32,81	362,1	25,67	363,0	20,47		

Для визначення складу пари було зроблено ізотермічні перерізи з кроком 10 градусів на графіках залежності тиску пари від температури для розчинів різного складу. За 0 та 100 % приймали тиск насиченої пари над чистими МК та розчинником відповідно [3, 4, 5]. Отримані залежності апроксимували поліномом, ступінь якого вибирали на підставі середньоквадратичного відхилення між експериментальними значеннями та величинами, розрахованими за поліномом. Хоча коефіцієнти полінома не мають фізичного змісту, він може відтворювати доволі складні концентраційні залежності різних характеристик (коефіцієнтів активності, ентальпій змішування).

Для розрахунку термодинамічних функцій потрібно мати значення парціальних тисків кожного компонента у розчині. Для цього ми використали модифіковане рівняння [6]

$$\left(1 - \frac{P}{P_1} x\right) \times \Delta P_1 - \frac{dP}{dx} (1 - x) \times \Delta x = 0.$$

Отримане рівняння інтегрували методом Рунге – задаючи деякий невеликий приріст у концентрації розчинника ΔX . За початкові умови приймали $x_0 = \Delta x = 0,0001$, $y_0 = 2\Delta x$, $P_0 = P(\Delta x)$ і інтегрували рівняння до значення $x = 1 - \Delta x$. За отриманими значеннями парціальних тисків було розраховано коефіцієнти активності компонентів розчину та рівноважний склад газової та рідкої фаз розчину. Розв’язок рівняння при температурах 300 і 360 К наведено у табл. 2, де x – мольна частка розчинника у рідкій фазі, y – мольна частка розчинника у газовій фазі, p_1 – парціальний тиск розчинника, p_2 – парціальний тиск МК, g_1 – коефіцієнт активності розчинника, g_2 – коефіцієнт активності МК.

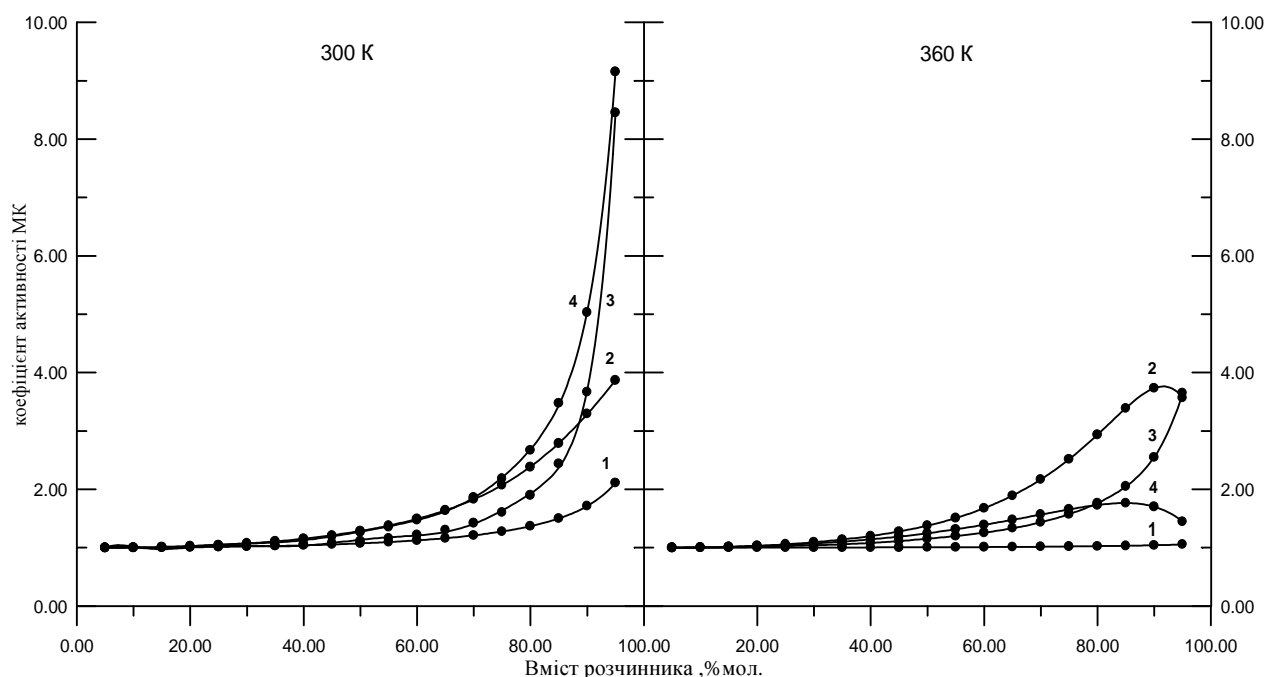
Таблиця 2

Рівноважні характеристики рідина –пара досліджених систем

Система МК-бензол											
300 К						360 К					
1						2					
x, %мол	y, %мол	p1, кПа	p2, кПа	g1	g2	x, %мол	y, %мол	p1, кПа	p2, кПа	g1	g2
5,0	71,1	1,35	0,55	2,038	0,996	5,0	62,8	11,71	6,93	1,927	0,998
15,0	88,7	3,87	0,49	1,949	1,001	15,0	83,9	32,63	6,25	1,788	1,006
25,0	93,3	6,15	0,44	1,856	1,013	25,0	90,0	50,5	5,62	1,660	1,025
35,0	95,4	8,16	0,39	1,759	1,037	35,0	92,9	65,65	5,03	1,541	1,058
45,0	96,6	9,88	0,34	1,655	1,080	45,0	94,6	78,38	4,47	1,431	1,112
55,0	97,4	11,28	0,30	1,547	1,157	55,0	95,8	89,04	3,94	1,330	1,197
65,0	97,9	12,34	0,26	1,432	1,301	65,0	96,6	97,96	3,41	1,238	1,334
75,0	98,2	13,05	0,23	1,312	1,602	75,0	97,3	105,48	2,87	1,155	1,570
85,0	98,4	13,36	0,21	1,186	2,437	85,0	98,0	111,99	2,25	1,083	2,051
95,0	98,2	13,22	0,24	1,050	8,452	95,0	98,9	118,02	1,33	1,021	3,651
Система МК-ацетонітрил											
300 К						360 К					
x, %мол	y, %мол	p1, кПа	p2, кПа	g1	g2	x, %мол	y, %мол	p1, кПа	p2, кПа	g1	g2
5,0	77,4	1,93	0,56	2,993	0,995	5,0	64,1	12,80	7,17	2,019	0,998
15,0	91,0	5,15	0,51	2,661	1,008	15,0	83,8	33,79	6,51	1,774	1,013
25,0	94,3	7,61	0,46	2,360	1,039	25,0	89,3	49,60	5,93	1,562	1,046
35,0	95,7	9,43	0,42	2,086	1,096	35,0	91,9	61,45	5,42	1,381	1,103
45,0	96,5	10,69	0,39	1,840	1,192	45,0	93,4	70,52	4,95	1,233	1,190
55,0	96,9	11,52	0,36	1,622	1,354	55,0	94,6	78,06	4,47	1,117	1,314
65,0	97,2	12,00	0,34	1,430	1,637	65,0	95,6	85,34	3,91	1,033	1,476
75,0	97,4	12,26	0,32	1,267	2,182	75,0	96,8	93,65	3,13	0,983	1,656
85,0	97,6	12,40	0,31	1,130	3,475	85,0	98,1	104,36	2,00	0,966	1,762
95,0	97,9	12,55	0,27	1,024	9,154	95,0	99,5	118,58	0,55	0,982	1,445

1						2					
Система МК-гексан											
300 К						360 К					
x, %мол	y, %мол	p1, кПа	p2, кПа	g1	g2	x, %мол	y, %мол	p1, кПа	p2, кПа	g1	g2
5,0	69,7	23,40	10,19	2,678	0,997	5,0	76,8	3,60	1,08	3,250	0,996
15,0	86,9	61,65	9,25	2,349	1,012	15,0	90,3	9,20	0,99	2,768	1,014
25,0	91,4	90,02	8,44	2,058	1,047	25,0	93,5	12,99	0,91	2,345	1,057
35,0	93,4	110,31	7,75	1,800	1,109	35,0	94,8	15,34	0,85	1,978	1,138
45,0	94,5	124,29	7,16	1,578	1,211	45,0	95,4	16,63	0,80	1,667	1,276
55,0	95,3	133,82	6,66	1,390	1,376	55,0	95,7	17,22	0,78	1,414	1,507
65,0	95,8	140,75	6,17	1,237	1,640	65,0	95,8	17,51	0,76	1,215	1,891
75,0	96,3	147,01	5,57	1,120	2,071	75,0	96,1	17,88	0,72	1,075	2,516
85,0	97,2	154,75	4,49	1,040	2,786	85,0	97,0	18,79	0,58	0,997	3,387
95,0	98,8	166,63	2,08	1,002	3,868	95,0	99,0	20,75	0,20	0,985	3,566

Система МК-оцтова кислота											
300 К						360 К					
x, %мол	y, %мол	p1, кПа	p2, кПа	g1	g2	x, %мол	y, %мол	p1, кПа	p2, кПа	g1	g2
5,0	24,6	0,17	0,52	1,408	1,001	5,0	20,0	1,77	7,10	1,0313	0,9996
15,0	51,4	0,49	0,46	1,360	1,004	15,0	45,5	5,30	6,36	1,0264	0,9999
25,0	65,6	0,79	0,41	1,313	1,012	25,0	61,1	8,81	5,62	1,0118	1,0008
35,0	74,6	1,07	0,36	1,267	1,028	35,0	71,6	12,30	4,87	1,0193	1,0022
45,0	80,7	1,32	0,32	1,221	1,054	45,0	79,2	15,76	4,13	1,0159	1,0043
55,0	85,3	1,55	0,27	1,175	1,095	55,0	85,0	19,20	3,39	1,0126	1,0075
65,0	88,9	1,77	0,22	1,130	1,162	65,0	89,5	22,62	2,65	1,0094	1,0123
75,0	91,9	1,96	0,17	1,086	1,276	75,0	93,2	26,02	1,91	1,0063	1,0194
85,0	94,6	2,13	0,12	1,044	1,500	85,0	96,2	29,40	1,16	1,0035	1,0311
95,0	97,6	2,30	0,06	1,008	2,108	95,0	98,8	32,78	0,40	1,0009	1,0555



Концентраційна залежність коефіцієнта активності МК
(Розчинники: 1 – оцтова кислота, 2 – гексан, 3 – бензол, 4 – ацетонітрил)

Значення коефіцієнта активності для обох складових всіх розчинів у дослідженому інтервалі вказують на додатне відхилення від закону Рауля. На рисунку наведено залежність коефіцієнта активності МК від вмісту розчинника у бінарному розчині при 300 та 360 К. Як видно, при незначному вмісті розчинника коефіцієнт активності МК близький до одиниці – тобто сили взаємодії між одно- та різнотипними молекулами є практично однаковими – розчин близький до ідеального. З підвищенням вмісту розчинника до 60 % взаємодія між молекулами зростає, особливо у розчинах з бензолом та ацетонітрилом. Якщо розглядати температурну залежність коефіцієнта активності МК у розчинах, то для гексану він практично не змінюється у дослідженому температурному інтервалі, що вказує на відсутність істотних змін у міжмолекулярних зв'язках при зростанні температури. Для бензолу таки спостерегається незначна зміна коефіцієнта активності МК. У випадку оцтової кислоти розчин близький до ідеального, особливо із збільшенням температури, у всьому інтервалі концентрацій. Для ацетонітрилу відзначена істотна зміна коефіцієнта активності МК зі зростанням температури, що зумовлено складною взаємодією між компонентами розчину. Подальший розрахунок термодинамічних функцій змішування (ентальпії утворення, випаровування, теплоємність, ентропія) може точніше вказати на сили взаємодії, що виникають при змішуванні МК з розчинником та дати їхню числову оцінку.

Висновки. Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані під час прогнозування реакційної поведінки досліджених речовин у розчинах, розрахунках їхнього розділення та очищення. Ці дані також можна використати при виборі оптимального розчинника під час одержання МК, а також під час розроблення нових систем із заданим набором властивостей.

1. *Thickett Stuart C., Gilbert Robert G. Propagation rate coefficient of the solvent effect. Polymer. 2004, 45. – № 20. – С.6993–6999.* 2. *Чубаров Г.А., Данов С.М., Балашов А.Л. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, содержащих метакриловую кислоту / Горький. Горьковский политехнический институт. – Горький, 1986. – 9 с. – Деп. В ОНИИТЭХИМ г.Черкассы 10.03.89, N259-хп89.* 3. *Carl Yaws. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds – Knovel. 2003.* 4. *Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб./ Под ред. А.А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.* 5. *Ван-Чин-Сян Ю.Я., Сергеев В.В., Кочубей В.В, Раевский Ю.А., Герасимчук С.И., Котович Х.З.. Термодинамические свойства некоторых кислот и альдегидов акрилового ряда // Журн. физ. химии. – 1996. – Т.70. – № 11. – С.1932–1937.* 6. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М., и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.*