

УДК 544.015.32

КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЛОТНОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОПИЛЕН, БЕНЗОЛ, ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ

© 2011 С.В. Востриков, Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров, Е.А. Журавский

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 25.11.2011

В полном диапазоне составов экспериментально определены критические температуры и плотности бинарных смесей бензол + изопрропилбензол, пропилен + бензол, пропилен + изопрропилбензол. Рассмотрены вопросы организации эксперимента, обеспечивающие получение достоверных данных для критических свойств смесей.

Ключевые слова: *критическая температура, критическая плотность, эксперимент, смеси, пропилен, бензол, изопрропилбензол*

В последнее время значимость сведений по критическим свойствам органических соединений существенно возросла в связи с открывшимися новыми областями их технического применения. Ранее [1] нами было выполнено исследование, показавшее, что перевод жидкофазного алкилирования бензола пропиленом в субкритические условия несёт ряд преимуществ. В создании новых и совершенствовании действующих крупнотоннажных технологий основой является надёжная информация о критических свойствах реальных технологических смесей. Для получения такой информации необходимо обладать уверенностью в достижении критической области при выполнении эксперимента. В случае классического ампульного метода такую уверенность могут дать сведения о зависимости температуры межфазного перехода от плотности при фиксированных составах, если в эксперименте участвуют смеси.

Нами был выполнен анализ работ, посвящённых изучению критических свойств смесей за период с 1996 по 2011 гг., а так же единичные статьи 1938 г., 1962, 1964 и 1968 гг. Из всего массива данных, накопленных к настоящему времени, только для двух систем –

диформетан (R-32)+пентафторэтан (R-125) [2] и этан+н-гептан [3] приведены зависимости температуры межфазного перехода от плотности смеси с входом системы в критическую область. Причем в работе Хигаси 1997 г. [2] эта зависимость в координатах «плотность-температура» (рис. 1а) по своему виду совпадает с аналогичными зависимостями для индивидуальных веществ (рис. 1б), как, например, в [4, 5], и представляет собой параболу с экстремумом, значения температуры и плотности которого считаются критическими.

В тоже время в работе Кэя 1938 г. [3] даются совершенно иные соотношения «плотность-температура» (рис. 1с) и показано сильное увеличение температуры межфазного перехода при плотности ниже критической во всем диапазоне составов смесей. Критической авторы считают температуру, соответствующую точке перегиба на правой ветви кривой для каждого состава смеси, а отнюдь не принадлежащую точке экстремума. Современные исследования [6-9], посвященные определению критической температуры (T_c) промышленно важных смесей и имеющие целью создание на основе этих данных сверхкритических технологий, не сопровождаются сведениями о соотношениях «плотность-температура» смесей для критической области. Итак, существует серьезная проблема обеспечения достоверными сведениями критических свойств смесей, в первую очередь представляющих практический интерес.

Цель работы: решение вышеуказанной проблемы для конкретного процесса – алкилирования бензола. Одновременно рассмотренные модели позволяют решить ряд важных

Востриков Сергей Владимирович, аспирант. E-mail: vossier@mail.ru

Нестерова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза». E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Нестеров Игорь Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза». E-mail: xiao3xiong@gmail.com

Журавский Евгений Алексеевич, студент

общих задач организации эксперимента по определению критических (жидкость-пар) свойств смесей.

Экспериментальная часть. Определение температуры межфазного перехода смесей проводилось ампульным методом в воздушном термостате на установке, созданной доцентом кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического университета А.Г. Назмутдиновым. Для эксперимента использовались ампулы из молибденового стекла переменного диаметра – 65x5 мм с сужением до 5x1 мм. Такое сужение необходимо для того, чтобы сохранить неизменным состав смеси на этапе запаивания ампулы путем сокращения времени указанной процедуры. Это особенно важно при работе с летучими веществами. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, откалиброванной нами по температурам плавления реперных веществ (свинец, олово, цинк) и по эталонному платиновому термометру сопротивления в диапазоне температур от 0 до 90°C. Погрешность измерения $\leq 0,5$ К. Контроль состава исследуемой смеси выполнялся гравиметрически на аналитических

весах «Shimadzu AUW 120D» с точностью не менее $\pm 0,0003$ г.

Техника эксперимента по определению зависимости температуры межфазного перехода от плотности заключалась в следующем. Подготавливалась серия ампул с различным количеством исследуемой смеси. Состав смеси во всех ампулах был одинаковым. После этого ампулы нагревались в воздушном термостате до температуры, при которой система становилась однофазной. Затем начинали медленное охлаждение. Межфазный переход фиксировался при помощи цифровой камеры. Считаем необходимым обратить внимание на особое поведение смесей в области высоких температур. Дело в том, что при работе со смесями мы неизбежно сталкиваемся с ситуацией, когда один из компонентов оказывается в его закритической области. Следствием этого является следующее. Вид зависимости температуры фазового перехода от плотности имеет точку экстремума, которая находится вне критической области для смеси конкретного состава, и точку перегиба, которая принадлежит критическому состоянию смеси, т.е. реализуется общая картина, представленная на рис. 3.

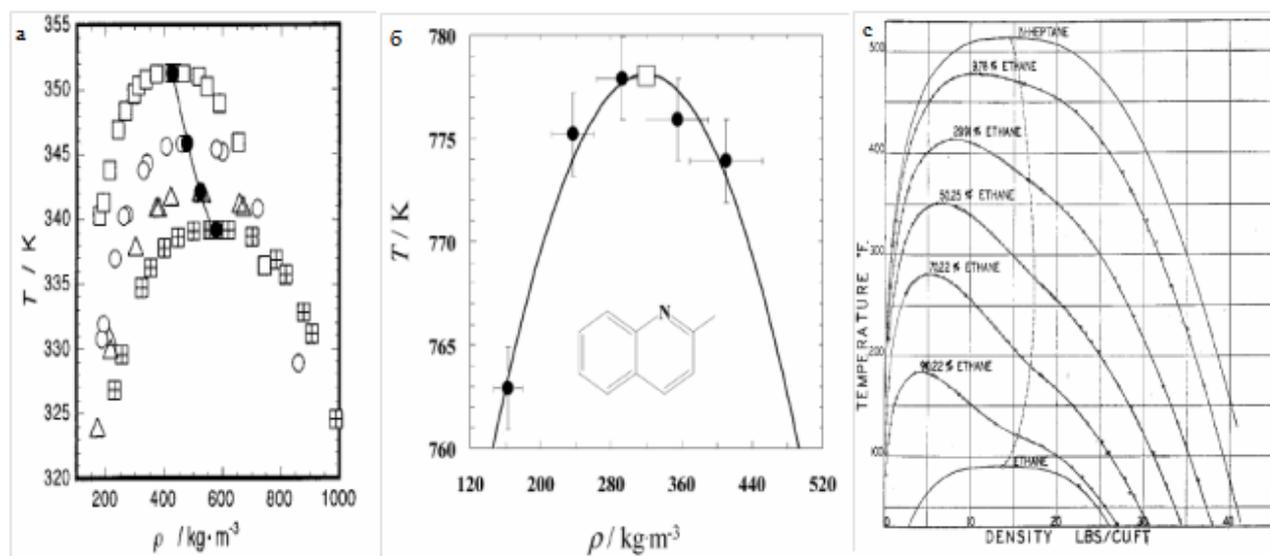


Рис. 1. Пар-жидкость сосуществующие кривые для:

а) R-32+R-125 смесей в критической области с R-32 – (●) Критическая точка, (---) критическая линия [2]. б) (Пар-жидкость) сосуществующая область для 2-метилхинолина [5]. в) Плотность насыщенной жидкости и пара для смесей этан+н-гептан [3].

В качестве примера рассмотрим систему пропилен ($0,6 \pm 0,05$ мол. доля) + бензол ($0,4 \pm 0,05$ мол. доля) с критическими температурами $365,2 \pm 0,8$ К и $562,05 \pm 0,07$ К соответственно. При температурах выше T_c легкокипящего компонента и малом заполнении до 15% от объема ампулы, имеем обычный переход исследуемой жидкой смеси в газовую

фазу. Дальнейшее увеличение заполнения ампулы от 15 до 23% приводит к тому, что сначала довольно быстро происходит уменьшение уровня жидкости по объёму примерно равное количеству легкокипящего компонента в смеси. Т.е. в этом случае, вероятно, имеет место преимущественное испарение компонента с более низкой критической температурой. Затем

медленнее начинает уменьшаться уровень оставшейся жидкости, возможно в этот момент идёт испарение преимущественно тяжелокипящего компонента. При охлаждении жидкость появляется на дне ампулы. В этом случае получаем значения температуры межфазного перехода, превышающие критическую температуру смеси. При ещё большем увеличении степени заполнения ампулы от 23 до 60% температура межфазного перехода начинает снижаться, при этом исчезновение и появление мениска происходит в объёме ампулы. В этот момент на зависимости температуры межфазного перехода от плотности смеси наблюдается наличие «полочки» (температура постоянна при изменении плотности в некотором диапазоне). При других соотношениях компонентов в смеси зависимость имеет точку перегиба. В общем случае характер кривой зависит от типа системы. Дальнейшее увеличение степени заполнения ампулы больше 60% приводит к тому, что жидкость, расширяясь при нагреве, полностью заполняет весь объём ампулы. При охлаждении мениск появляется в самом верху ампулы, и уровень жидкости медленно опускается до исходной позиции. Результаты эксперимента для систем, рассматриваемых в данной работе, приведены ниже. Техника эксперимента по определению критической температуры смесей и использованная аппаратура подробно описаны в [10].

Обсуждение результатов. При анализе свойств смесей широко используется понятие – избыточное свойство. Избыточная критическая температура T_{cm}^E представляет собой отклонение критической температуры смеси T_{cm} от аддитивности, то есть равна [11]:

$$T_{cm}^E = T_{cm} - (x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2}) \quad (1)$$

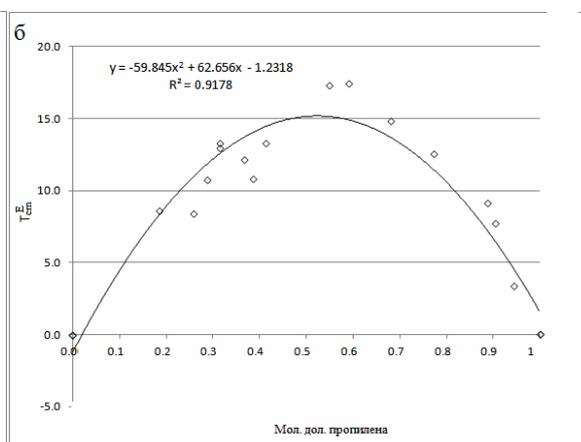
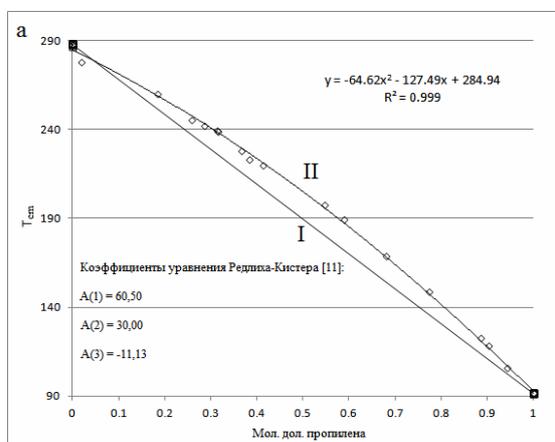


Рис. 3. Критические и избыточные критические температуры смеси пропилен + бензол: а – массовые концентрации; б – мольные концентрации; I – аддитивная зависимость; II – наши экспериментальные данные

где x_1 и x_2 – мольные доли компонентов в бинарной смеси, а T_{c1} и T_{c2} – их критические температуры, К.

В нашем случае эффективно также понятие «избыточная температура межфазного перехода смеси» $T_{lp,m}^E$, которая представляет собой отклонение температуры межфазного перехода смеси от аддитивности для критических температур:

$$T_{lp,m}^E = T_{lp,m} - (x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2}) \quad (2)$$

где $T_{lp,m}$ – температура межфазного перехода смеси, К.

Система пропилен+бензол. Характерный вид зависимости $T_{lp,m}^E$ от плотности для системы пропилен + бензол, имеющей разность их критических температур равную 197 К, показан на рис. 2.

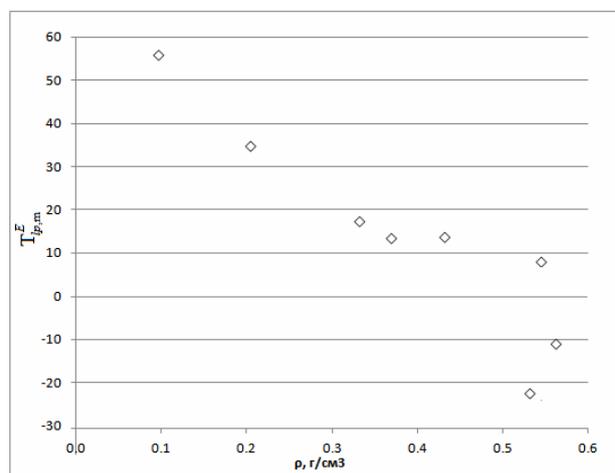


Рис. 2. Зависимость $T_{lp,m}^E$ от плотности для смеси пропилен + бензол (мол. доля пропилена $0,60 \pm 0,05$)

Для данной смеси критическая температура равна 458,8 К, находится в диапазоне плотностей 0,3320 - 0,4315 г/см³, а максимальное значение $T_{lp,m}^E$ соответствует плотности 0,0963 г/см³ и составляет 56 К, что на 42 К выше критической температуры. Зависимость критической температуры смеси от ее состава приведена на рис. 3а. Вид зависимости $T_{см}^E$ от состава смеси (рис. 3б) параболический, симметричный. Значения $T_{см}^E$ положительны при максимуме в 15 К.

Система пропилен+изопропилбензол. Характерный вид зависимости (2) для системы пропилен + изопропилбензол, имеющей разность их критических температур равную 266 К, показан на рис. 4.

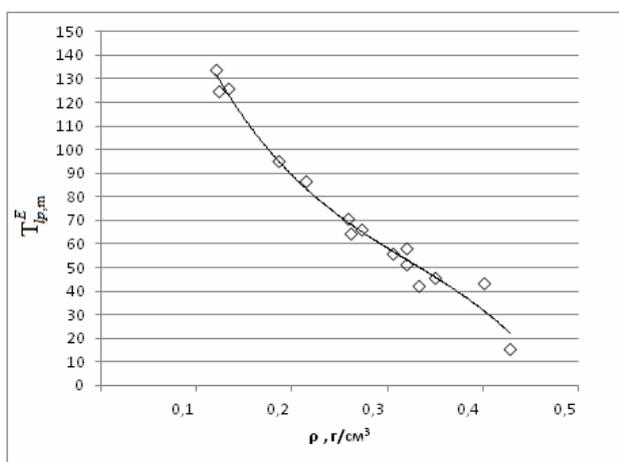


Рис. 4. Зависимость T_{lp}^E от плотности для смеси пропилен + изопропилбензол (мол. доля пропилена 0,69±0,05)

Для приведенной смеси критические температура и плотность соответствуют точке перегиба на зависимости:

$$T_{lp}^E = -3730,4 \cdot x^3 + 3589,1 \cdot x^2 - 1394,6 \cdot x + 254,8$$

где $x = \rho_m$ (плотность смеси, г/см³). Критические свойства определяются из условия – вторая производная равна нулю и составляют 499,3 К и 0,3207 г/см³. Для этой смеси значение T_c^E достигает 52 К.

Зависимость критической температуры смеси от ее состава приведена на рис. 5а. Вид зависимости $T_{см}^E$ от состава смеси (рис. 5б) параболический, асимметричный. Значения $T_{см}^E$ положительны при максимуме в 60,7 К, смещенном в сторону больших концентраций пропилена.

Система бензол+изопропилбензол. Характерный вид зависимости T_{lp} от плотности для системы бензол + изопропилбензол, имеющей разность критических температур компонентов равную 69 К, показан на рис. 6.

Для данной смеси критическая температура находится в диапазоне плотностей 0,2730 - 0,3305 г/см³, максимальное значение T_{lp}^E соответствует плотности 0,2049 г/см³ и составляет 600,5 К, что всего на 3 К выше критической температуры. Однако результаты, приведенные выше для других систем, и общая погрешность эксперимента, не превышающая 0,5 К, позволяют считать величину 3 К значимой. Зависимость критической температуры смеси от ее состава приведена на рис. 7а. Вид зависимости $T_{см}^E$ от состава смеси (рис. 7б) параболический, асимметричный. Значения $T_{см}^E$ положительны при максимуме в 7 К, несколько смещенном в сторону больших концентраций бензола.

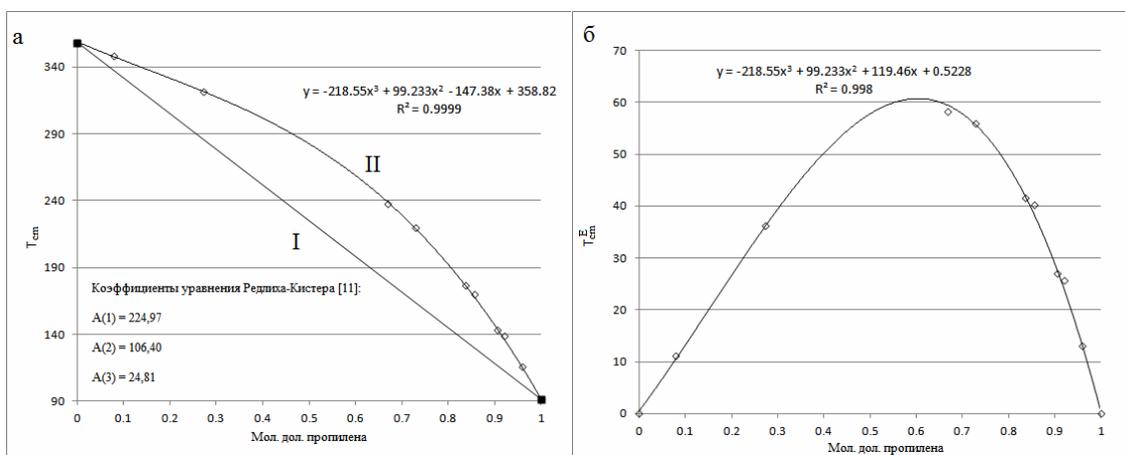


Рис. 5. Критические и избыточные критические температуры смеси пропилен + изопропилбензол: а – массовые концентрации; б – молярные концентрации; I – аддитивная зависимость; II – наши экспериментальные данные

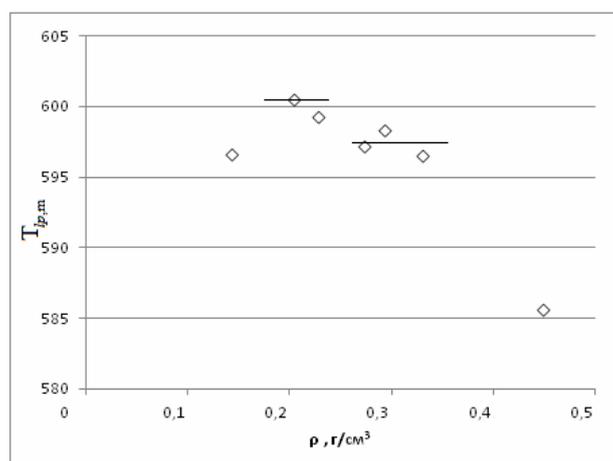


Рис. 6. Зависимость температуры межфазного перехода от плотности для смеси бензол + изопропилбензол (мол. доля бензола – 0,58)

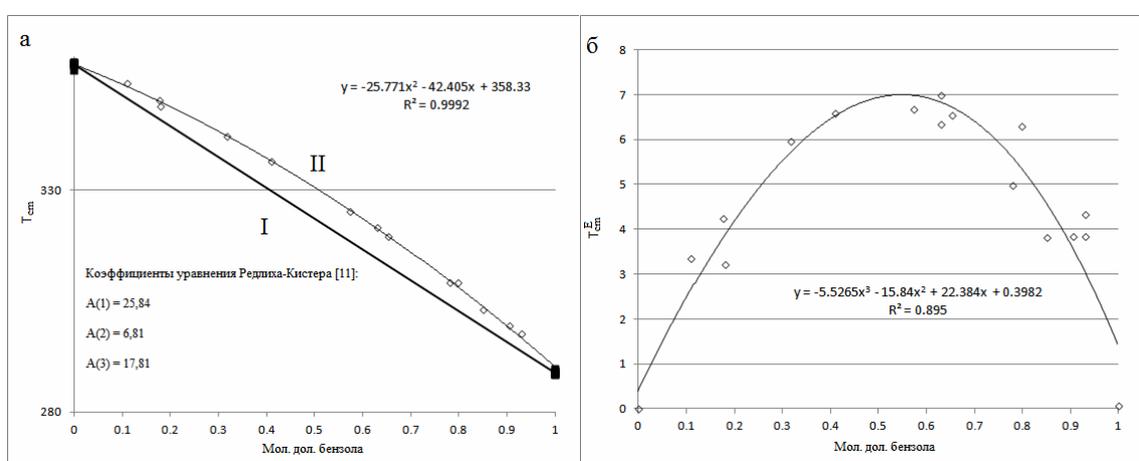


Рис. 7. Критические и избыточные критические температуры смеси бензол + изопропилбензол: а – массовые концентрации; б – мольные концентрации; I – аддитивная зависимость; II – полученные экспериментальные данные

Таким образом, можно сделать вывод, что для смесей зависимость температуры межфазного перехода от плотности имеет сложный вид и зависит от различия физических свойств компонентов смеси. Для каждой из систем положение критической точки уникально и поэтому невозможно заранее предсказать критическую плотность. При определении критической температуры смесей необходимым является информация о том, как достигалась критическая плотность, только такие данные являются критерием того, что температура межфазного перехода измерена в критической точке.

Выводы: экспериментально определены зависимости температур межфазного перехода от плотности для бинарных смесей, содержащих пропилен, бензол и изопропилбензол. На основании полученных данных установлены критические плотности смесей и экспериментально

определены критические температуры. Полученная информация необходима для успешного создания технологии получения изопропилбензола в субкритических условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Востриков, С.В.* Физико-химические основы алкилирования бензола пропиленом в субкритических условиях / *С.В. Востриков, И.А. Нестеров, С.Е. Сосин* и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12, № 4(3). С. 664-667.
2. *Yukihiro Higashi.* Vapor-Liquid Equilibrium, Coexistence Curve, and Critical Locus for Difluoromethane + Pentafluoroethane (R-32 + R-125) // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. Vol. 42. P. 1269-1273.
3. *Kay, W.B.* Liquid-Vapor Phase Equilibrium Relations in the Ethane - n-Heptane System // *Industrial and Engineering Chemistry.* 1938. Vol. 30. P. 459-465.

4. *Chirico, R.D.* Thermodynamic properties of methylquinolines: Experimental results for 2,6-dimethylquinoline and mutual validation between experiments and computational methods for methylquinolines / *R.D. Chirico, R. D. Johnson III, W.V. Steele* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2007. V. 39. P. 698-711.
5. *Chirico, R.D.* Thermodynamic Properties of 2-Methylquinoline and 8-Methylquinoline / *R. D. Chirico, W.V. Steele* // *J. Chem. Eng. Data*. 2005. V. 50. P. 697-708.
6. *Liu, T.* Gas-Liquid Critical Properties of Ethylene + Benzene / *T. Liu, J-Y. Fu, K. Wang* et al. // *J. Chem. Eng.* 2001. V. 46. P. 809-812.
7. *Liu, T.* Critical Properties of Ethylene + Benzene + Ethylbenzene / *T. Liu, J-Y. Fu, K. Wang* et al. // *J. Chem. Eng.* 2001. V. 46. P. 1319-1323.
8. *Hu, T.* Critical Properties of the Reacting Mixture in the Esterification of Acetic Acid with Ethanol / *T. Hu, Zh. Qin, G. Wang* et al. // *J. Chem. Eng.* 2004. V. 49. P. 1809-1814.
9. *Wang, G.* Critical Properties of the Reacting Mixture in the Alkylation of Benzene with Propene / *G. Wang, Zh. Qin, J. Liu* et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 6531-6535.
10. *Nazmutdinov, A.G.* Study of the Liquid-Vapor Critical Temperatures for Methyladamantanes and Their Mixtures with Cyclohexane / *A.G. Nazmutdinov, V.S. Sarkisova, N.N. Vodenkova* et al. // *Petroleum Chemistry*. 2006. V. 46. P. 428-433.
11. *Lide, D.R.* CRC handbook of thermophysical and thermochemical data / *D.R. Lide, H.V. Kehiaian*. – CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2000. 517 p.

CRITICAL TEMPERATURES AND DENSITY OF THE BINARY MIXES CONTAINING PROPYLENE, BENZOL, IZOPROPYLBENZOL

© 2011 S.V. Vostrikov, T.N. Nesterova, I.A. Nesterov, E.A. Zhuravskiy

Samara State Technical University

In a full range of compositions critical temperatures and density of binary mixes benzol + izopropylbenzol, propylene + benzol, propylene + izopropylbenzol are experimentally defined. Questions of the experiment organization, providing reception of the authentic data for critical properties of mixes are considered.

Key words: *critical temperature, critical density, experiment, mixes, propylene, benzol, izopropylbenzol*

Sergey Vostrikov, Post-graduate Student. E-mail: vosser@mail.ru
Tatiana Nesterova, Candidate of Chemistry, Professor at the
Department "Technology of organic and Petrochemical Syntesis".
E-mail: nesterovtn@yandex.ru
Igor Nesterov, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the
Department "Technology of organic and Petrochemical Syntesis.
E-mail: xiao3xiong@gmail.com
Evgeniy Zhuravskiy, Student