

## Фізична хімія

УДК 544.344.2

### РІВНОВАГА РІДИНА–ПАРА В СИСТЕМІ АЦЕТОНІТРИЛ–МЕТАКРИЛОВА КИСЛОТА ЗА АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ

В. Сергєєв, Ю. Кос, **Ю. Ван-Чин-Сян**

*Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна,  
e-mail: vsergeev@lp.edu.ua*

На модифікованому ебуліометрі Свентославського досліджено рівновагу між рідиною та парою в бінарній системі ацетонітрил–метакрилова кислота. Визначено склад рівноважних фаз та їхні температури кипіння і конденсації за атмосферного тиску. На підставі експериментальних даних розраховано коефіцієнти апроксимаційних поліномів ліній рідини та пари. Побудовано діаграму кипіння дослідженої системи. Одержані експериментальні дані добре узгоджуються з даними, що отримані тензиметричним методом.

*Ключові слова:* рівновага рідина–пара, метакрилова кислота, ацетонітрил, діаграма кипіння.

Кислоти акрилового ряду та їхні естери завдяки поєднанню в них карбонільної групи та подвійного зв'язку є важливими вихідними речовинами, полімеризацією яких одержують полімери з широким спектром властивостей. Сьогодні опубліковано результати багатьох досліджень [1–6], автори яких вивчали рівновагу рідина–пара для розчинів акрилової та метакрилової кислот і їхніх естерів в ізобарних умовах за атмосферного тиску. Проте в доступній нам літературі ми не знайшли експериментальних даних рівноваги рідина–пара для системи ацетонітрил–метакрилова кислота. Дослідження рівноваги рідина–пара для згаданої системи дасть змогу оптимізувати процеси розділення сполук цієї системи, що необхідно для виробництва якісних мономерів.

Для проведення досліджень використовували вихідні речовини виробництва фірми MERK (Німеччина). Компоненти дослідженої системи додатково очищали багаторазово перегонкою, а метакрилову кислоту, крім того, ще і перекристалізацією. Речовини ідентифікували за їхньою густиною, показниками заломлення і температурами кипіння. Вміст домішок в очищених речовинах не перевищував 0,2 мас. %.

Дослідження проводили на модифікованому ебуліометрі Свентославського [7] з циркуляцією парової фази й об'ємом куба 10 мл. Температуру кипіння вимірювали ртутним термометром з точністю 0,1 К. Склад рівноважних фаз визначали хроматографічно, використовуючи наперед побудовану калібрувальну криву, точність визначення концентрації становила 5 % відн. Надійність роботи установки перевірено серією дослідів з дослідження рівноваги рідина–пара для системи *n*-бутанол–бензен. Одержані дані рівноваги рідина–пара відрізнялися від літературних [8] не більше, ніж на похибку експерименту.

Для проведення дослідів попередньо готували серію розчинів з концентрацією 20–80 мол. %. Оскільки метакрилова кислота схильна до полімеризації, особливо за підвищених температур, то перед експериментом у розчини додавали інгібітор гідрокінон у кількості до 0,1 мас.%, що не могло суттєво вплинути на одержані результати. Дослідження виконували за атмосферного тиску, який для різних дослідів дещо відрізнявся. Для узгодження отриманих результатів та побудови діаграми кипіння значення температури кипіння перераховували з тиску, за якого проводили експеримент, на 101,3 кПа за допомогою температурної залежності тиску насиченої пари компонентів розчину та їхньої концентрації у рідкій фазі [9].

У табл. 1 наведено експериментально визначені та перераховані на тиск 101,3 кПа температури кипіння і конденсації для системи ацетонітрил–метакрилова кислота, де  $x$  – вміст ацетонітрилу в рідкій фазі, мол.%;  $y$  – вміст ацетонітрилу в газовій фазі, мол. %;  $T_{\text{екс}}$  – експериментально визначена температура кипіння (конденсації) розчину, за тиску, зазначеного в дужках;  $T_{\text{нтк}}$  – температура кипіння (конденсації) розчину, перерахована на тиск 101,3 кПа.

Таблиця 1

Дані рівноваги рідина–пара для системи ацетонітрил – метакрилова кислота

Лінія рідини					
$x$ , мол.%	$T_{\text{екс}}$ , К	$T_{\text{нтк}}$ , К	$x$ , мол.%	$T_{\text{екс}}$ , К	$T_{\text{нтк}}$ , К
Серія I (97,8 кПа)			Серія IV (97,7 кПа)		
4,0	422,2	423,1	60,5	362,1	363,2
4,1	422,2	423,1	62,3	359,9	361,0
4,2	422,0	422,9	63,4	359,9	361,0
Серія II (98,1 кПа)			Серія V (97,8 кПа)		
11,9	401,5	402,5	63,5	359,9	361,0
12,1	401,1	402,1	65,0	360,4	361,5
12,5	400,5	401,5	67,1	359,9	361,0
Серія III (97,8 кПа)					
16,4	395,6	396,6	86,8	354,9	356,0
16,7	394,3	395,3	86,9	355,9	357,0
18,6	393,3	394,3	87,1	353,9	355,0
18,6	393,5	394,5			
18,9	393,1	394,1			
Лінія пари					
$y$ , мол.%	$T$ , К	$T_{\text{нтк}}$ , К	$y$ , мол.%	$T_{\text{екс}}$ , К	$T_{\text{нтк}}$ , К
Серія I (97,8 кПа)			Серія III (97,8 кПа)		
63,9	420,1	421,1	91,6	382,1	383,0
63,9	420,2	421,2	93,9	380,6	381,5
65,9	418,6	419,6	95,4	371,6	372,5
74,1	412,7	413,6	Серія IV (97,7 кПа)		
77,1	409,7	410,6	95,7	366,1	367,0
77,6	409,2	410,1	95,7	366,6	367,5
Серія II (98,1 кПа)			96,9	367,0	367,9
85,5	401,4	402,5	97,7	363,1	364,0
85,9	396,4	397,5	Серія V (97,8 кПа)		
88,2	386,4	387,5	99,0	357,0	357,9
			99,1	357,1	358,0

Унаслідок відбору проб для аналізу складу фаз у системі відбувалося незначне порушення стану рівноваги. Під час відбору проби з кубової рідини (збагаченої важкокиплячим компонентом) температура кипіння знижувалася, і навпаки – після забирання частини дистилату (збагаченого легкокиплячим компонентом) температура кипіння підвищувалася. Одночасно відбирати пробу для визначення складу обох рівноважних фаз доволі складно, тому аналіз фаз проводили послідовно, фіксуючи температуру в момент відбору кожної проби.

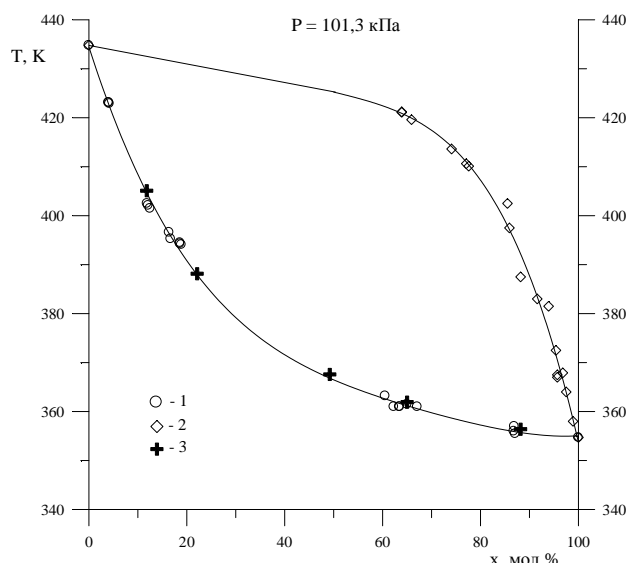


Рис. 1. Діаграма кипіння системи ацетонітрил–метакрилова кислота.  
1 – точки лінії рідини (точки кипіння); 2 – точки лінії пари (точки конденсації);  
3 – точки лінії рідини, одержані тензиметричним методом.

Незначний зсув рівноваги, що простежувався в системі під час відбору проби, не дає змоги проаналізувати склад пари і розчину за однієї температури. Концентрації рівноважних фаз за ізотермічних умов є необхідними не лише в разі перевірки отриманих результатів на термодинамічну узгодженість, а й для технологічних розрахунків. Тому для одержання ізотермічних характеристик рівноваги рідина–пара експериментальні значення на лініях рідини та пари апроксимували поліномами вигляду:

$$T = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4,$$

де  $T$  – температура, К;  $a_i$  – коефіцієнти полінома;  $x$  – вміст ацетонітрилу, мол.%.

Степінь полінома вибирали, виходячи з середнього квадратичного відхилення  $S_n$  між експериментальними точками та значеннями, розрахованими за поліномом. Уважали, що для значення відхилення, сумірного з похибкою експерименту, поліном добре описує експериментальні точки. Така процедура також є корисною для виявлення випадкових похибок експерименту [7].

Коефіцієнти апроксимаційних поліномів, що описують лінії рідини та пари на діаграмі кипіння системи ацетонітрил–метакрилова кислота, наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Коефіцієнти поліномів, що описують лінії рідини та пари

Лінія	$a_0$	$a_1$	$a_2 \cdot 10^2$	$a_3 \cdot 10^4$	$a_4 \cdot 10^6$	$Sn, K$
Рідини	434,5	-3,117	5,621	-5,128	1,829	1,07
Пари	434,5	0,2131	-2,538	5,453	-3,933	2,03

На рис. 1 показано діаграму кипіння дослідженої системи за атмосферного тиску. На діаграмі позначено точки кипіння та конденсації дослідженої системи, лініями відображено значення, розраховані за поліномами. Також на діаграмі кипіння поставлено точки, одержані тензіметричним методом [10], збіг одержаних різними методами експериментальних даних свідчить про їхню вірогідність та відсутність систематичних похибок у наших дослідженнях.

Одержані експериментальні дані рівноваги рідина–пара дали змогу побудувати діаграму кипіння системи ацетонітрил–метакрилова кислота за атмосферного тиску та розрахувати коефіцієнти апроксимаційних поліномів лінії рідини та пари. Діаграма кипіння дослідженої системи дає змогу оптимізувати процеси розділення, що необхідно для одержання чистих індивідуальних сполук.

1. Пилюгин А. Б., Коноплева Т. К., Лузянина Г. Н., Томащук В. И. Фазовое равновесие жидкость – пар в системе метанол–метилакрилат, метанол–акриловая кислота при остаточном давлении 266.6 ГПа // Журнал прикладной химии. 1983. Т. 56. № 8. С. 1723–1725.
2. Bernd Eck, Maurer G. Modeling of phase equilibria for the evaporative precipitation of methacrylic acid and acetic acid from aqueous solutions // Fluid Phase Equilibria. 2003. Vol. 209. Is. 2. P. 281–307.
3. Chein-Hsiun Tu, Yuh-Shen Wu, Tzu-Ling Liu Isobaric vapor–liquid equilibria of the methanol, methyl acetate and methyl acrylate system at atmosphere pressure // Fluid Phase Equilibria. 1997. N 135. С.97–108.
4. Чубаров Г. А., Данов С. М., Ефремов Р. В. Равновесие жидкость–пар в системах вода – метилакриловая кислота и метилметакрилат–метилакриловая кислота // Журнал прикладной химии. 1974. Т. 47. № 9. С. 2130–2134.
5. Данов С. М., Обмелюхина Т. Н., Чубаров Г. А. и др. Исследование и расчет равновесия жидкость–пар в бинарных системах метилметакрилат–примеси // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. № 3. С. 596–600.
6. Долгополов А.А., Обмелюхина Т. Н., Данов С. М. Фазовое равновесие между жидкостью и паром в бинарных системах, образованных продуктами синтеза метилметакрилата // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 64. № 9. С. 1994–1995.
7. Сергеев В.В. Термодинамічні властивості алкілакролеїнів та рівновага рідина–пара в розчинах акрилових сполук: Дисертація канд. хім. наук. Львів. Держ. ун-т ім. І. Франка, Львів, 1997.
8. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966. Т. 1. 340 с.
9. Ван-Чин-Сян Ю. Я., Собечко І. Б., Дібрівний В. М. та ін. Термодинамічні властивості кисневмісних органічних сполук: довідник. Львів: Видавництво національного університету “Львівська політехніка”, 2012. 141с.

10. Кос Ю. В., Сергеев В. В., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Герасимчук С. І. Рівновага рідина–пара та надлишкові термодинамічні функції розчину метакрилової кислоти–ацетонітрилу // Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 2. С. 160–163.

### VAPOR–LIQUID EQUILIBRIUM IN SYSTEM ACETONITRILE– METHACRYLIC ACID

V. Serheev, Yu. Kos, **Yu. Van-Chin-Syan**

*Lviv Polytechnic National University  
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine,  
e-mail: vsergeev@lp.edu.ua*

The vapor–liquid equilibrium for binary system acetonitrile – methacrylic acid has been investigated by ebulliometric methods at atmospheric pressure from Swentoslawskiy's ebulliometer. The equilibrium's phase concentrations and their temperature of boiling and condensation were been determined. The polynomial coefficients of lines of vapour and liquid were calculated from results of experiment. The diagram of boiling for binary system at atmospheric pressure was draw. These results compared well to the results of the tenzometric method.

*Key words:* vapour – liquid equilibrium, methacrylic acid, acetonitrile, boiling diagram.

Стаття надійшла до редколегії 30.12.2014  
Прийнята до друку 30.12.2014