

6. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1974. — 119 с.
7. Александров В.Д., Фролова С.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации сплавов в системе In-Bi // *Материалы науч. конфер. «Стародубовские чтения 2003»*, г. Днепропетровск, 2003. — Т. 1. — С. 164–169.
8. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки на плавление и кристаллизацию серы. // *Материаловедение*, 2003. — № 10. — С. 44–47.
9. *Свойства элементов*. Справочник. Под ред. М.Е. Дрица. М.: Мет., 1985. — 672 с.
10. Александров В.Д., Петренко В.И. Новый метод термического анализа для исследования кинетики кристаллизации селена // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1990. — Т. 26. — № 10. — С. 2091–2096.
11. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi // *Расплавы*, 2003. — № 3. — С. 14–21.
12. Александров В.Д., Постников В.А. Анализ свободной энергии Гиббса при образовании кристаллов с реальной структурой при кристаллизации переохлажденных расплавов // *Физ. Химия*, 2004. — № 2. — С. 256.
13. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: АН УССР, 1962. — 660 с.
14. Padmanbhan V.M., Vadava V.S., Navarro Q.O. and ather. Neutron diffractions study of sodium thiosulphate pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr.*, 1971. — В-27. — № 2. — Р. 253–257.

Ó Александров В.Д., Соболев О.В., 2006

УДК 541.122.2

Куковинец Е.В., Афанасенко Л.Д., Матвиенко В.Г.,
Калиниченко В.П. (ДонНТУ)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Исследованы вязкостные и объемные свойства двухкомпонентной системы N-метилпирро-лидон-этиленгликоль в широком температурном интервале от +20°C до температур, близких к температурам начала кристаллизации растворов, во всей области составов. Получены уравнения для расчета мольных объемов и плотностей во всем интервале составов при температурах -10°C, 0°C, +10°C, +20°C. Сделаны предположения о наличии неспецифических взаимодействий между компонентами системы.

Настоящая работа посвящена изучению объёмных и вязкостных свойств двухкомпонентной системы N-метилпирролидон(НМП)–этиленгликоль(ЭГ). Данные по изученным свойствам представляют интерес, с одной стороны, для анализа характера взаимодействия между N-метилпирролидоном и этиленгликолем, с другой — необходимы для конструктивных и технологических расчетов, в связи с тем, что смеси, составленные из НМП и ЭГ, имеют важное практическое значение как бифункциональный поглотитель ряда компонентов из газовой фазы [1,2].

Исследования плотности и вязкости в системе НМП–ЭГ проводились в интервале температур от 20°C до температур, близких к температурам начала кристаллизации изучаемых бинарных смесей. Значения температур начала кристаллизации рассматриваемых составов были взяты из работы [3].

Определения плотности жидких смесей проводились политермическим методом с помощью установки, схема которой приведена на рис.1. Основной частью установки являлся дилатометр 1, изготовленный из кварцевого стекла.

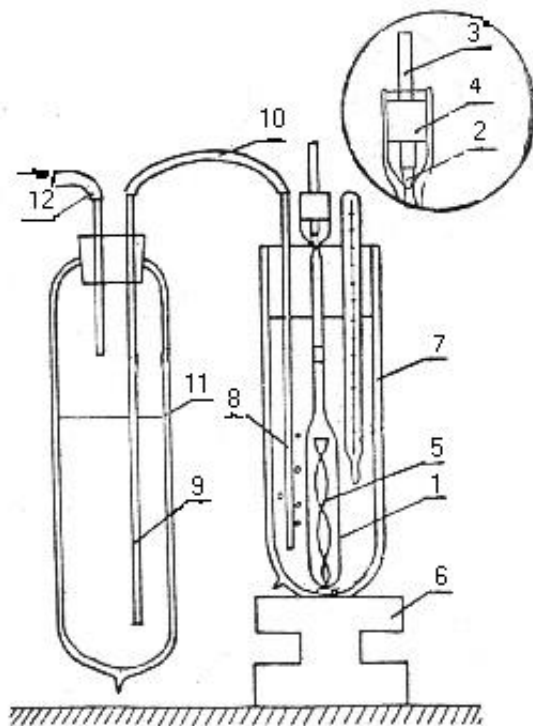


Рис.1. Схема установки для определения плотности растворов при низких температурах:

- 1 — дилатометр;
- 2 — пробка;
- 3 — шпилька;
- 4 — втулка;
- 5 — никелевая полоска;
- 6 — магнитная мешалка;
- 7, 11 — сосуды Дьюара.

из никелевой фольги 5, которая приводилась во вращение магнитной мешалкой 6. Калибровка дилатометра проводилась по воде. Объем жидкости определялся по величине смещения мениска исследуемого раствора относительно метки. Отклонение мениска от нанесенной метки на 10^{-3} см соответствовало изменению объема жидкой фазы на 0,01%. Положение уровня жидкой фазы определялось с помощью катетометра с погрешностью $1,5 \cdot 10^{-4}$ см.

Дилатометр с навеской исследуемого раствора помещался в сосуд Дьюара 7 с прозрачными стенками, что давало возможность визуально определять уровень жидкой фазы. Для термостатирования при температурах ниже 0°C использовался этиловый спирт, охлаждаемый жидким азотом, который поступал по трубкам 8,9,10 из сосуда Дьюара 11. Подача жидкого азота осуществлялась путем нагнетания воздуха через трубку 12. Это позволяло поддерживать температуру термостатирующей жидкости или регулировать скорость её изменения путем изменения скорости подачи воздуха. При температурах выше 0°C для термостатирования использовалась вода, при 0°C — смесь воды и тающего льда.

Опыты по определению плотности проводились как при понижении температуры, так и при её повышении. Значения плотности, полученные в процессе охлаждения и в процессе нагревания, ложатся на одну кривую, что указывает на достижение равновесия. По описанной методике равновесие

Поскольку, температурный коэффициент расширения кварцевого стекла очень низкий (при 0°C $\alpha = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$; при -100°C $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), емкость дилатометра оставалась практически постоянной во всем исследуемом температурном интервале. В верхней части дилатометра была нанесена поперечная метка, относительно которой фиксировалось смещение уровня жидкости при изменении температуры опыта. Для уменьшения погрешности при определении объема жидкой фазы нижняя часть дилатометра была изготовлена широкой (внутренний диаметр 1,1 см), а верхняя часть — узкой (диаметр 0,4 см). Объем дилатометра составлял около 13 см^3 . Сверху дилатометр герметично закрывался конусной фторопластовой пробочкой 2, запрессованной в нижнюю часть шпильки 3 перемещающейся во втулке 4 по резьбе. Перемешивание исследуемой жидкости осуществлялось с помощью согнутой в виде архимедова винта полоски

устанавливалось в течение 5–10 мин. При отсутствии перемешивания исследуемого раствора равновесие устанавливалось в течение 1–1,5 часов. Это обстоятельство было учтено при изучении смесей богатых этиленгликолем. Из-за высокой вязкости таких растворов при низких температурах перемешивание жидкости происходило менее интенсивно и время, необходимое для установления равновесия достигало 20–30 мин.

Описанная методика измерения плотности при низких температурах позволяла получать надежные данные. Ошибка в определении плотности при низких температурах не превышала $2 \cdot 10^{-4}$ г/см³.

Экспериментальные определения кинематической вязкости проводились с использованием вискозиметров ВПЖ-2. Вискозиметры термостатировались в прозрачных сосудах Дьюара. При 20°C сосуд Дьюара был соединен с ультратермостатом, при 0°C для термостатирования использовалась смесь воды и тающего льда, а ниже 0°C — криогидратные смеси, составленные из льда и солей [4]. Диаметры капилляров вискозиметров подбирались таким образом, чтобы время истечения жидкости находилось в интервале от 0,5 до 3 мин. До начала измерений при низких температурах вискозиметры с

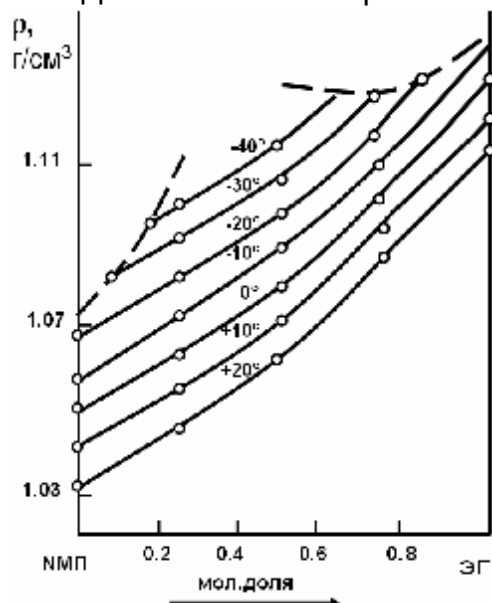


Рис.2. Изотермы плотности системы N-метилпирролидон- этиленгликоль при различных температурах.

исследуемыми растворами выдерживались в термостате не менее 30 мин. Для каждого исследованного состава проводилось 5–10 параллельных опытов, отклонения результатов параллельных измерений от среднего значения вязкости при 0°C не превышали 1%, при температурах ниже 0°C составляли не более 2%. Политермические зависимости плотности, полученные опытным путем, использовались для построения изотерм (рис.2.). Изотермы плотности на рис.2 ограничены пунктирной линией, отвечающей началу области кристаллизации растворов.

Результаты определения плотности были использованы для расчета псевдомольных объемов и отклонений псевдомольных объемов от аддитивности, которые вычислялись по известным соотношениям :

$$V = (x_1 M_1 + x_2 M_2) / \rho \quad (1)$$

$$\Delta V = V - (x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad (2)$$

где V — псевдомольный объем смеси; ρ — плотность смеси; V_1 и V_2 $\frac{3}{4}$ мольные объемы чистых НМП и ЭГ; x_1 , x_2 $\frac{3}{4}$ мольные доли НМП и ЭГ в смеси, соответственно; M_1 , M_2 — молярные массы НМП и ЭГ.

Если принять, что для зависимости псевдомольного объема от состава, выраженного в мольных долях, выполняется уравнение регрессии третьей степени, то величина $D V / x(1-x)$ должна быть линейной функцией состава.

Тогда выполняется уравнение

$$\Delta V / x(1 - x) = k + l/x \quad (3)$$

где k , l — константы.

В табл.1 приведены значения коэффициентов k и l в уравнении (3) при температурах от +20°C до -10°C, при этом в качестве переменной величины x выбрана мольная доля этиленгликоля. Для температур ниже -10°C эти значения не могли быть рассчитаны из-за кристаллизации этиленгликоля.

Таблица 1. Значения коэффициентов k , l для системы N-метилпирролидон-этиленгликоль

Температура, °C	$k, (\text{см}^3/\text{г})$	$l, (\text{см}^3/\text{г})$
+20	-0,1298	0,8356
+10	-0,0688	0,6897
0	0,0936	0,6553
-10	0,1856	0,4885

Данные в табл. 1 позволяют рассчитывать мольные объемы и плотности растворов НМП-ЭГ для любых составов по уравнениям 3→2→1. Среднеквадратичная относительная ошибка при расчетах мольных объемов, соответственно и плотности, составляет 0,05%.

По экспериментально найденным величинам кинематической вязкости и плотности исследованных растворов рассчитаны значения динамической вязкости (табл.2). Эти величины использованы для построения изотерм вязкости (рис.3).

Таблица 2. Вязкость растворов этиленгликоль-N-метилпирролидон.

Мол.доля НМП	Температура, °C	Вязкость, $\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	Мол.доля НМП	Температура, °C	Вязкость, $\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$
0,000	10,0	33,9	0,500	-22,0	31,2
	6,5	39,9		-25,0	39,0
	0,0	58,1		-34,0	65,0
	-10,0	116		-40,0	79,9
	-12,0	121		-48,0	202,1
0,249	17,0	13,3	0,752	15,0	3,65
	10,0	17,2		10,0	4,13
	7,0	19,9		9,0	4,20
	0,0	26,1		0,0	5,36
	-5,0	32,9		-2,0	5,49
	-15,0	58,9		-7,0	6,59
	-21,0	87,8		-17,0	9,36
	-30,0	209		-32,0	18,2
-39,0	362	-37,0	21,5		
0,500	19,0	6,35	1,000	20,0	1,86
	0,0	11,3		0,0	2,94
	-7,0	16,3		-10,0	4,13
	-9,0	16,5		-20,0	5,87

Как следует из рис.2 и рис.3, при выражении состава в мол. долях изотермы плотности и вязкости смесей N-метилпирролидона и этиленгликоля монотонно выпуклы к оси абсцисс.

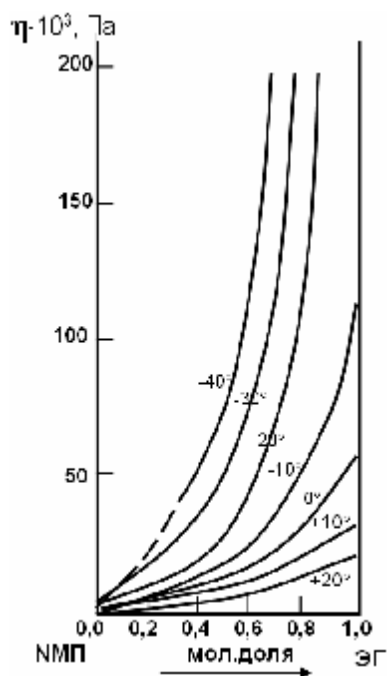


Рис.3. Изотермы вязкости системы N-метилпирролидон-этиленгликоль при различных температурах.

Интересно отметить, что добавление даже небольших количеств N-метилпирролидона к этиленгликолю резко понижает вязкость при всех исследованных температурах и в значительно меньшей степени оказывает влияние на плотность системы этиленгликоль — N-метилпирролидон. Так, добавление к ЭГ 25% мас. N-метилпирролидона при температуре -10°C снижает вязкость системы вдвое — до $0,057 \text{ Па}\cdot\text{с}$, плотность системы при этом понижается на 2%. Чтобы снизить вязкость до той же величины при температуре

-20°C , нужно добавить к ЭГ 42% мас. NMP; при температуре -30°C необходимо 60% мас. NMP; а при температуре -40°C , соответственно, 67% мас. NMP.

Полученные экспериментальные данные были использованы для анализа характера взаимодействия между компонентами раствора. С этой целью проведено сопоставление экспериментальных величин вязкостей с рассчитанными по способу Фиалкова [5] в предположении отсутствия химического взаимодействия в системе при температурах 20°C , 0°C и ниже. При 20°C и 0°C экспериментальные данные практически совпадают с величинами вязкости, рассчитанными для систем с отсутствием химического взаимодействия. При более низких температурах экспериментальные данные лежат выше расчетных. Изотермы псевдомольных объемов системы ЭГ-NMP близки к линейным. Максимальное положительное отклонение псевдомольного объема от аддитивности составляет 0,13% при температурах 0°C и -10°C .

Полученные данные говорят в пользу отсутствия химического взаимодействия между N-метилпирролидоном и этиленгликолем.

В то же время, как показано в [3], температуры начала кристаллизации этилен-гликоля из растворов богатых этиленгликолем лежат значительно ниже рассчитанных по уравнению Шредера в предположении идеальности системы.

Несмотря на то, что совпадение экспериментальных и вычисленных изотерм рассматривается как признак отсутствия химического взаимодействия между компонентами, нельзя сделать однозначный вывод об отсутствии других видов взаимодействия в системе N-метилпирролидон-этиленгликоль. Оба компонента полярны, и NMP, как и этиленгликоль, значительно ассоциирован в чистом виде [6,7]. N-метилпирролидон содержит карбонильный атом кислорода, имеющий две неподеленные пары электронов, а этиленгликоль — полярные группы —OH, способные к образованию водородных связей [8]. Очевидно, при смешении N-метилпирролидона и этиленгликоля может происходить разрушение пространственной сетки водородных связей гликоля под действием апротонного растворителя, разрушение диполь-дипольных

ассоциатов N-метилпирролидона и образование водородных связей между компонентами.

Незначительные отклонения физико-химических свойств системы N-метилпирро-лидон-этиленгликоль от идеальности могут быть обусловлены суммарным влиянием различных видов неспецифического и специфического взаимодействия, не приводящими к образованию комплексов определенного состава.

Литература

1. Грищенко Н.Ф., Rogozkin В.А., Ласточкина И.И., Голубева К.В. Экстракция ароматических углеводородов смешанным растворителем N-метилпирролидон-гликоль // Химия и технология топлив и масел., 1974. — № 10. — С. 18–20.
2. Sebastianka S. Oczyszczanie gazuzimnodo od szazkonodory przyuzyciu sorben-tow selektywnych // Nafta, 1974. — № 8. — С. 357–362.
3. Калиниченко В.П., Афанасенко Л.Д., Короткова Е.В. Фазовые равновесия жидкость-пар, жидкость-твердое состояние системе N-метилпирролидон-этилен-гликоль. — В редакции «Укр.хим.журн.».
4. Справочник химика. — М.-Л.:Химия, 1964. — Т. 2. — 1168 с.
5. Фиалков Ю.Я. Двойные жидкие системы. — К.: Техніка, 1969. — 206 с.
6. Wagner K., Rudakoff G., Frölich P. Untersuchungen des Assoziationsverhaltens einiger lactame in unpolaren Lösungsmitteln // Z. Chem., 1975. — Bd. 15. — N 7. — P. 272–275.
7. Yonezawa T., Morischima I. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Intermolecular Interaction of Amides and Some Other Related Dipolar Molecules // Bulletin of Chem. Soc. of Japan, 1966. — Vol. 39. — № 11. — P. 2346–2351.
8. Пиментел Дж., Мак-Киллан О. Водородная связь. — М.: Мир, 1964. — 462 с.

О Куковинец Е.В., Афанасенко Л.Д., Матвиенко В.Г., Калиниченко В.П., 2006

УДК 541.123

Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л. (ДонНТУ)

РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАНА, ПРОПАНА И Н-БУТАНА В ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Изучена растворимость метана, пропана и н-бутана в диэтиленгликоле с использованием ячейки переменного объема при температурах 0–60°C в широком интервале давлений. Показано, что растворимость углеводородов даже при высоких давлениях не превышает 5 мол. % и описывается законом Генри. Для изученных систем определены константы Генри и их температурная зависимость. Найдены теплоты растворения углеводородов в диэтиленгликоле. Установлены параметры области расслоения в жидкой фазе систем ДЭГ $\frac{3}{4}$ пропан и ДЭГ $\frac{3}{4}$ н-бутан.

Диэтиленгликоль (ДЭГ) широко используется в промышленности для осушки природного газа [1,2]. Проведение расчетов, связанных с разработкой технологических схем очистки и переработки природного газа, требует информации о растворимости компонентов этого газа в используемых абсорбентах. В литературе отсутствуют или имеются в недостаточном объеме данные о растворимости многих компонентов природного газа, в частности, легких предельных углеводородов в ДЭГ [3,4]. В связи с этим нами было изучено равновесие жидкость – газ в двухкомпонентных системах, содержащих ДЭГ, метан, пропан и н-бутан.