

УДК 531.756

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Р-р-Т ЗАВИСИМОСТИ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Н.АМИЛОВЫЙ СПИРТ-ДИБУТИЛОВЫЙ ЭФИР

А. ДЖ. САРКИСЯН, К. С. АРАМЯН

В работе приводятся результаты комплексных экспериментальных исследований Р-р-Т зависимости бинарной системы н.амилового спирта-дибутилового эфира в интервале температур $290^{\circ}\text{--}530^{\circ}\text{K}$ и давления $0,1\text{--}98\text{ МПа}$.

Дибуттиловый эфир и амиловый спирт, а также их смеси, широко применяются в химической промышленности. Однако в литературе нет данных о термических свойствах этой системы. Учитывая это, нами исследовалась Р-р-Т зависимость бинарных смесей этих веществ в интервале температур $290^{\circ}\text{--}520^{\circ}\text{K}$ и давлений $0,1\text{--}98\text{ МПа}$.

Измерения проводились на усовершенствованной экспериментальной установке методом гидростатического взвешивания (1). В опытах температура измерялась образцовым термометром сопротивления 1-го разряда типа ПТС-10 с применением потенциометрической установки V 309, давление - грузопоршневым манометром типа МП-2500 класса 0,05, архимедова сила определялась аналитическими весами типа ВЛА200г-М с применением равновесов 2-го класса.

Особое внимание уделялось определению констант элементов подвесной системы (2). Они сравнивались с послеопытными значениями. Результаты этих проверок показали стойкость элементов подвесной системы к исследованным веществам. Перед опытами дибутиловый эфир и н.амиловый спирт тщательно очищались по методике, описанной в (3). Хроматографический анализ показал, что н.амиловый спирт был чистоты 99,92%, а дибутиловый эфир - 99,87%.

Смеси изготовлялись в массовом соотношении на аналитических весах типа ВЛА200г-М. Для данной системы были изготовлены четыре концентрации через каждые 20%. При этом максимальная погрешность составляла 0,005%. Измерения плотности проводились по изотермам с шагом давления $5\text{--}10\text{ МПа}$ и температуры $20^{\circ}\text{--}25^{\circ}\text{K}$. Всего для четырех смесей на 40 изотермах получены 450 новых значений плотности, каждое из которых является усреднением 3-4-х кратных измерений. Часть этих значений приводится в таблицах.

Нами также измерялась Р-р-Т зависимость н.амилового спирта и дибутилового эфира в чистом виде в указанном интервале параметров состояния. Результаты экспериментов в пределах погрешности экспериментальной установки согласовывались с результатами работ (4, 5).

На основании полученного экспериментального материала для каждой смеси и чистых веществ нами были составлены индивидуальные уравнения состояния следующего вида [6].

Температура		Давление						
T, K	0,1	5,0	9,91	29,53	49,15	68,77	78,58	98,20
1	2	3	4	5	6	7	8	9
80% амиловый спирт + 20% дибутиловый эфир								
291,51	809,2	812,4	815,8	827,3	838,4	847,2	851,8	960,6
313,46	791,7	795,8	799,7	812,4	824,6	834,9	839,3	849,4
332,83	775,8	779,7	784,3	799,2	811,3	822,9	827,6	836,9
356,55	755,8	760,3	765,2	781,8	795,4	807,4	813,0	823,1
419,69	-	702,8	708,9	732,0	751,1	766,5	773,5	786,0
450,43	-	669,6	678,4	707,7	730,2	746,9	753,7	767,6
470,20	-	635,2	645,9	682,4	707,5	726,7	734,5	750,0
500,83	-	607,4	622,3	663,1	691,3	711,5	720,5	737,2
536,03	-	552,5	576,6	531,2	664,2	688,2	698,4	717,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
60% амиловый спирт + 40% дибутиловый эфир								
289,75	801,9	804,8	808,4	820,6	831,6	841,6	846,1	854,7
312,23	783,5	787,1	791,2	805,1	817,6	827,6	832,9	841,9
336,67	763,0	768,0	772,0	787,7	800,9	912,6	818,0	828,0
371,20	731,9	737,6	743,2	761,9	777,8	790,8	796,6	807,4
392,51	711,4	718,2	724,4	745,0	761,8	775,9	982,5	794,9
418,73	-	692,4	700,1	724,56	743,7	759,2	766,1	779,3
449,02	-	660,2	669,2	690,0	721,5	739,3	746,4	761,5
478,32	-	625,2	638,4	674,8	700,5	720,6	727,9	744,6
504,87	-	590,6	607,8	652,5	681,6	703,8	713,1	730,1
533,57	-	548,5	572,7	627,8	662,1	685,6	696,0	814,5

40% амиловый спирт + 60% дибутиловый эфир								
292,22	290,7	794,0	797,5	810,5	822,0	832,4	837,0	845,8
321,04	765,9	770,3	774,4	790,2	803,0	814,1	819,3	828,9
344,87	745,2	750,3	755,1	772,1	786,4	798,7	804,3	815,0
372,03	719,9	725,9	731,9	751,8	768,1	781,5	787,8	799,1
398,25	693,6	701,1	768,2	731,5	749,8	764,6	771,5	784,1
424,49	-	675,0	683,9	710,6	731,5	748,0	755,4	769,2
452,09	-	645,6	656,6	688,4	711,9	730,5	738,6	653,0
481,79	-	611,4	625,0	664,9	691,5	711,9	720,8	736,5
512,88	-	570,9	589,7	639,1	670,2	693,1	702,8	719,3
530,94	-	543,1	568,3	624,7	657,6	681,8	692,3	709,9

20% амиловый спирт + 80% дибутиловый эфир								
295,44	778,6	782,4	786,6	800,4	812,2	822,8	827,9	836,9
324,69	753,3	757,6	762,2	778,0	792,0	803,7	809,5	820,3
358,12	732,3	737,7	742,8	760,5	776,1	789,3	795,2	806,0
382,62	699,6	706,2	712,9	735,4	753,6	767,9	774,3	786,6
394,19	688,2	695,5	702,7	726,1	745,4	760,8	767,7	780,8
424,49	-	666,1	674,8	702,8	724,2	741,1	748,9	762,6
445,14	-	644,6	654,6	685,8	710,1	728,2	736,5	751,0
483,14	-	603,8	616,1	656,6	684,2	705,9	715,2	731,0
503,56	-	578,7	595,2	641,3	671,8	694,1	703,8	720,5
529,79	-	542,3	565,8	622,0	655,3	679,4	689,6	707,7

$$P=A(T)p^2 + B(T)p^8 \quad (1)$$

где P -внешнее давление, МПа; ρ - плотность г/см³ $A(T)$ и $B(T)$ - функции температуры.

Для всех экспериментально исследованных смесей и чистых веществ $A(T)$ и $B(T)$ по изотерме вычислены методом наименьших квадратов.

Попытка обобщения составленных индивидуальных уравнений состояния для двухкомпонентной системы н.амиловый спирт-дибутиловый эфир как чистых составляющих, так и их смесей, а анализ различных вариантов и способов обобщения температурных функций $A(T)$ и $B(T)$ показал, что они собираются на единую усредняющую кривую, если воспользоваться безразмерными координатами следующего вида [7]:

$$A(T)/A_x(T_x) \sim T/T_x; \quad B(T)/B_x(T_x) \sim T/T_x;$$

$$\text{где } T_x = T_a + (100-X)(T_b - T_a)/100$$

T_a и T_b - нормальная температура кипения соответственно н.амилового спирта и дибутилового эфира; x - массовая процентная доля амилового спирта. Эти усредняющие кривые аппроксимированы полиномами следующего вида [8]

$$A(T)/A_x(T_x) = \sum_{i=0}^4 a_i (T/T_x)^i; \quad B(T)/B_x(T_x) = \sum_{i=0}^2 b_i (T/T_x)^i \quad (2)$$

Зависимости A_x и B_x от T_x оказались гладкими кривыми, которые также описаны полиномами вида: [9]

$$A_x T_x = \sum_{i=0}^2 c_i T_x^i; \quad B_x T_x = \sum_{i=0}^2 d_i T_x^i \quad (3)$$

Значение коэффициентов a_i , b_i , c_i , d_i найдены методом наименьших квадратов на ЭВМ с помощью специально составленной программы на алгоритмическом языке "Бейсик", которые приводятся ниже:

$a_0=150638847$; $a_1=-48.432481$; $a_2=67.268212$; $a_3=-44.635917$; $a_4=11.169280$
 $b_0=0.85875137$; $b_1=-49212449$; $b_2=0.632888492$; $c_0=-0.19196571.10$
 $c_1=0.91728607.10$; $c_2=-1.09639383$; $d_0=-0.191795511.10$; $d_1=0.879824887.10$
 $d_2=-0.998063683$.

Окончательно обобщенное уравнение состояния для системы н.амиловый спирт - дибутиловый эфир имеет следующий вид

$$P = \left[\sum_{i=0}^4 a_i (T/T_x)^i \sum_{i=0}^2 c_i T_x^i \right] p^2 + \left[\sum_{i=0}^2 b_i T_x^i \right] p^8 \quad (4)$$

Уравнение состояния (4) описывает экспериментальные P - p - T данные системы н.амиловый спирт - дибутиловый эфир со среднеарифметической погрешностью 0.3%.

Լիտերատուրա

1. *А. Дж. Саркисян и др.* Экспериментальная установка для исследования плотности жидкости и их паров в состоянии насыщения. Изд. МВ и ССО СССР, Нефть и газ, N 3, с. 39-44.
2. *Гаузер С. И.* и др. Измерение масс, объема и плотности. М. Изд. Стандартов, 1972 г., с. 623.
3. *Юрьев Ю. К.* Практические работы по органической химии. М. Изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, вып. 1. 1961 г. с. 419.
4. *А. Дж. Саркисян и др.* Исследование P-v-T зависимости бутил - бутилового эфира в широком интервале параметров состояния. Журнал физической химии, вып. Химическая термодинамика и термохимия. 1979 г., с. 64-65.
5. *В. С. Золин, И. Ф. Голубев, Т. Н. Васильковская.* Плотность н.амилового спирта при различных температурах и давлениях. Труды ГИАП, вып. 54, М., 1979 г.
6. *А. Дж. Саркисян и др.* Экспериментальное исследование P-p-T зависимости бинарной системы изоамиловый спирта - дибутиловый эфир. Нефть и газ. N 6. 1988 г., с. 66-69.
7. *Т. А. Алаев, С. И. Липовоцкий, А. А. Гыланов.* Исследование плотности изоамилового спирта в широком интервале P и T. И.Ф.Ж. 1986 г., N 5. с. 821.

Ա. Չ. Մարգարյան, Կ. Ս. Արամյան

Ն. ամիլ սպիրտ - դիբուտիլ եթեր բինար համակարգի P-ρ-T կախվածության փորձարական հետազոտությունը

Ամփոփում

Աշխատանքում բերված են ն. ամիլ սպիրտ - դիբուտիլ եթեր բինար համակարգի P-ρ-T կախվածության կոմպլեքս փորձարարական հետազոտությունների արդյունքները ջերմաստիճանների 290-530 K և ճնշումների 0,1 - 98 ՄՊա միջակայքում: