

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ПЕРФТОРБЕНЗОЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В.И. Жучков, А.В. Анисимов, С.А. Решетов, П.Г. Румянцев,
А.К. Фролова

Получены экспериментальные зависимости давления насыщенного пара от температуры для чистых диметилсульфоксида и перфторбензола в диапазоне температур, соответствующем экстрактивной ректификации при атмосферном давлением.

Экспериментальные значения давления насыщенного пара чистого вещества $P_i^0(T)$ при различных значениях температуры (T) используются для определения коэффициентов уравнений, предназначенных для расчета этой характеристики в широком температурном диапазоне. На их основе можно получать значения теплоты испарения и конденсации индивидуальных веществ как функции температуры. Эмпирические зависимости $P_i^0(T)$, хорошо описывающие экспериментальные данные, могут быть использованы для поиска точек Банкрофта, которые являются достаточным условием существования азеотропов в бинарных смесях. Наконец, надежные зависимости $P_i^0(T)$ позволяют на основе данных по парожидкостному равновесию вычислять значения коэффициентов активности компонентов в смесях γ_i и относительные летучести α_{ij} по известным соотношениям:

$$\gamma_i = \frac{x_i P_i^0(T)}{y_i P_{\text{общ}}}, \quad \alpha_{ij} = \frac{P_i^0(T) \gamma_i}{P_j^0(T) \gamma_j},$$

где x_i и y_i – мольная доля компонента с номером i в жидкости и паре, соответственно; $P_{\text{общ}}$ – общее давление в системе. Информация, получаемая на основе экспериментальных данных о давлении насыщенного пара чистого вещества, может потребоваться и при решении других задач.

Целью настоящей работы было получение данных по давлению паров чистых диметилсульфоксида (ДМСО) и перфторбензола (ПФБ) при различных температурах. Эти данные необходимы для проверки различных вариантов технологических схем ректификации для разделения бинарной смеси бензол – перфторбензол, в которой присутствуют два азеотропа [1]. При этом

диметилсульфоксид предполагается использовать в качестве разделяющего агента.

Материалы

ДМСО, марки «химически чистый», произведен на Шосткинском заводе химических реактивов. Для дополнительной очистки он выдерживался под щелочью около 12 часов, затем перегонялся на лабораторной ректификационной колонке эффективностью 12 теоретических тарелок при остаточном давлении 2 – 3 мм рт. ст. [2]. Содержание основного вещества – 99.9%.

ПФБ, произведенный ЗАО «П и М инвест» г. Москва, с заявленной чистотой 99.9 %, использовался без дополнительной очистки.

В табл. 1 сопоставлены плотности и показатели преломления использованных веществ, найденные в литературе и определенные экспериментально при температуре 20°C.

Таблица 1. Свойства веществ.

Вещество	Плотность, г/см ³		Показатель преломления	
	эксп.	[3]	эксп.	[3]
ДМСО	1.099	1.1005	1.4770	1.4795
ПФБ	1.624	1.6184	1.3747	1.3777

Анализ примесей в ДМСО и ПФБ проводился методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет-100» с детектором катарометром. Содержание воды (примеси, сильно искажающей истинные значения температуры кипения) в ДМСО и ПФБ, найденное по методу внутреннего стандарта, не превышало 0.1 % масс. В качестве стандарта использовался абсолютный *n*-бутанол.

Эксперимент

Опыты проводились на модифицированном А.С. Мозжухиным циркуляционном приборе Свентославского в изо-

барических условиях [4]. Заданное давление в нем поддерживалось с помощью автоматического маностата, разработанного на кафедре «Химии и технологии основного органического синтеза» МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Таблица 2. Зависимость давления паров диметилсульфоксида от температуры.

$T_{\text{экс}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{экс}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{расч}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{экс}} - P_{\text{расч}}$
80.3	12.50	12.76	-0.26
86.0	16.75	17.32	-0.57
96.9	30.00	29.80	0.20
102.5	40.00	38.62	1.38
107.0	50.00	47.14	2.86
120.0	80.50	80.60	-0.10
125.95	100.00	101.19	-1.19
130.9	120.00	121.32	-1.32
137.7	152.50	153.97	-1.47
143.0	182.50	183.91	-1.41
146.0	202.50	202.75	-0.25
151.9	243.00	244.16	-1.16
156.5	281.25	280.75	0.50
159.0	302.00	302.32	-0.32
Средние погрешности:	абсолютная 0.93		относительная 1.45%

Температура регистрировалась электронным термометром фирмы «Hucers Electronics GmbH». Давление измерялось с точностью 0.05 мм рт. ст., точность измерения температуры была 0.1°C . Управление прибором в процессе проведения экспериментов осуществлялось автоматизированной системой научных исследований (АСНИ). Экспериментальные данные приведены в табл. 2 и 3. Там же помещены расчетные значения давлений и разности между экспериментальными и расчетными значениями.

Измерения давлений насыщенного пара ДМСО были прекращены при 159°C , т.к. уже при 156°C стали наблюдаться первые признаки его разложения, выражающиеся в появлении желтоватой окраски вещества. На рис. 1 приведены зависимости давления насыщенных паров ДМСО и ПФБ от

температуры, рассчитанные по уравнению Антуана (сплошные линии). Маркерами на графике обозначены величины, полученные экспериментально.

Обработка данных

Зависимость давления паров чистых ДМСО и ПФБ от температуры была аппроксимирована с помощью уравнения Антуана, которое в настоящее время является одним из наиболее употребительных:

$$\lg P = A - \frac{B}{T + C}$$

где $\lg P$ – десятичный логарифм давления паров чистых веществ (давление измерялось в мм ртутного столба), T – температура в градусах Цельсия. Это уравнение было выбрано потому, что содержит всего три параметра и при этом дает хорошее согласие с экспериментальными данными в широком диапазоне температур. Значения констант уравнения Антуана приведены табл. 4, а рассчитанные с этими значениями величины давлений присутствуют в таблицах 2 и 3.

Таблица 3. Зависимость давления паров перфторбензола от температуры.

$T_{\text{экс}},$ $^\circ\text{C}$	$P_{\text{экс}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{расч}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{экс}} - P_{\text{расч}}$
23.8	80.0	81.44	-1.44
27.8	100.0	99.07	0.93
36.5	150.0	148.03	1.97
43.4	200.0	199.17	0.83
48.95	250.0	249.67	0.33
53.75	300.0	301.00	-1.00
57.9	350.0	351.70	-1.70
61.5	400.0	400.85	-0.85
64.75	450.0	449.63	0.37
67.8	500.0	499.45	0.55
70.7	550.0	550.65	-0.65
73.3	600.0	599.88	0.12
75.8	650.0	650.31	-0.31
78.55	710.0	709.44	0.56
80.8	760.0	760.78	-0.78
Средние погрешности:	абсолютная 0.83		относительная 0.41%

Таблица 4. Значения параметров уравнения Антуана.

Вещества	A	B	C
Перфторбензол	6.432233	943.0724	184.7811
Диметилсульфоксид	6.197741	1083.627	132.5117

Выводы

Анализ полученных результатов показывает, что лабораторное оборудование, оснащенное АСНИ «Фазовые равновесия и

лабораторная ректификация», позволило заметно повысить точность экспериментов за счет устранения ошибок, связанных с индивидуальными особенностями экспери-

ментатора и применения в установке высокоточных электронных датчиков температуры. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных подтверждает правильность выбора для описания зависимости $P_i^0(T)$ уравнения Антуана. Во всем диапазоне температур относительная погреш-

ность измерения давления не превышает 1.5%. Это позволит получать надежные значения коэффициентов активности компонентов для всех бинарных пар смеси бензол-ПФБ-ДМСО, что необходимо для адекватного описания парожидкостного равновесия для этой смеси и выбора схемы для ее разделения.

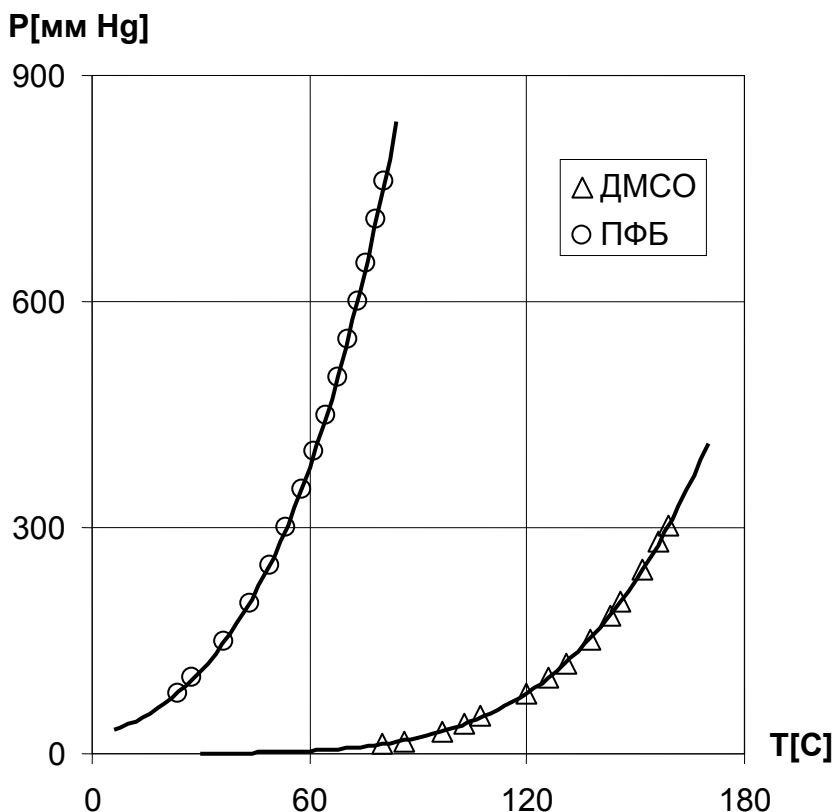


Рис. 1. Зависимость давления насыщенных паров ДМСО и ПФБ от температуры.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. / С. Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – 663 с.
2. Даванков, В. А. Лигандообменная хроматография / В. А. Даванков, Дж. Навратил, Х. Уолтон. – М. : Мир, 1989. – 294 с.
3. Крестов, Г. А. Физико-химические свойства бинарных растворителей / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова. – Л. : Химия, 1988. – 688 с.
4. Анисимов, А. В. Экспериментальное изучение равновесия жидкость-пар с помощью автоматизированной системы / А. В. Анисимов, Т. В. Челюскина. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 39 с.