

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНОЙ
СИСТЕМЕ ВОДА–ДИПРОПИЛАМИН–ДИИЗОПРОПИЛАМИН**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента IV курса 413 группы

направления 04.03.01 – «Химия»

Институт химии

Уметчикова Валерия Александровича

Научный руководитель
к. х. н., доцент

26.06.19 

М.П. Смотров

Зав. кафедрой
д. х. н., доцент

26.06.19 

Д.Г. Черкасов

Саратов 2019

Введение

Актуальность работы. Для выделения органических и неорганических солей из их водных растворов, их очистки, синтеза кристаллов определенного размера, технологии получения неорганических веществ и материалов, опреснения морской воды все большее значение приобретают процессы экстрактивной кристаллизации. Экстрактивная кристаллизация основана в том, что добавление некоторого органического растворителя (антирастворителя) в водный раствор соли, приводит к выделению этой соли в виде твердой фазы. При этом желательно, чтобы органический растворитель при низких температурах хорошо смешивался с водой, а при небольшом нагревании его растворимость в воде должна быть минимальной.

С целью эффективного проведения указанных процессов необходимо подобрать условия их реализации, т.е. концентрации, температуру и органический растворитель. Перспективным классом органических растворителей для экстрактивной кристаллизации являются вторичные и третичные амины. Они расслаиваются при достаточно низких температурах и имеют небольшие значения теплоты испарения. Например, широко используют в качестве антирастворителей дипропиламин и диизопропиламин, которые ограничено смешиваются с водой.

Возможно, использование смешенного растворителя (смесь аминов) в качестве антирастворителя позволит более точно управлять процессом экстрактивной кристаллизации.

С другой стороны, фазовые диаграммы тройных жидкостных систем, в которых две входящие двойные системы характеризуются расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР), а третья входящая характеризуется неограниченной смешиваемостью, практически не изучены.

Цель работы. Наше исследование посвящено политермическому изучению фазовых равновесий в тройной системе вода–дипропиламин–

диизопропиламин в интервале $-5-90^{\circ}\text{C}$ с целью построения и анализа фазовой диаграммы.

Основное содержание работы

Данная тройная система включает в себя такие бинарные жидкостные системы, как вода–дипропиламин, вода–диизопропиламин и дипропиламин–диизопропиламин. Системы вода–диизопропиламин и вода–дипропиламин характеризуются расслоением с нижней критической температурой растворения (НКТР). Про систему дипропиламин–диизопропиламин известно, что она при 20°C является гомогенной.

Политермическое изучение растворимости в тройной системе вода–дипропиламин–диизопропиламин было проведено для смесей компонентов по четырнадцать сечениям треугольника состава. Смеси компонентов сечений: I–X характеризовались переменным содержанием диизопропиламина и постоянным соотношением масс дипропиламина и воды: 5.00:95.00 (I), 14.00:86.00 (II), 30.00:70.00 (III), 45.00:55.00 (IV), 53.00:47.00 (V), 56.00:44.00 (VI), 58.00:42.00 (VII), 60.70:39.30 (VIII), 65.00:35.00 (IX), 73.00:27.00 (X). Смеси компонентов сечений XI–XIII характеризовались переменным содержанием дипропиламина и постоянным соотношением масс диизопропиламина и воды: 14.00:86.00 (XI), 29.00:71.00 (XII), 45.00:55.00 (XIII). Смеси компонентов сечения XIV характеризовались переменным соотношением воды и постоянным содержанием диизопропиламина и дипропиламина: 64.50:35.50 (XIV). На рисунке 1 представлено схематическое расположение сечений.

Политермы сечений II–IV, VII, IX аналогичны они состоят из нескольких кривых. Первая кривая представляет собой линию, отделяющую поле гомогенных растворов ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$. Вторая кривая отвечает плавлению льда. Она разделяет поле насыщенных растворов $\ell+S$ и поле гомогенно-жидкого состояния ℓ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая лед). Политермы

взаимной растворимости компонентов по сечениям I-XIV представлены на рисунок 2.

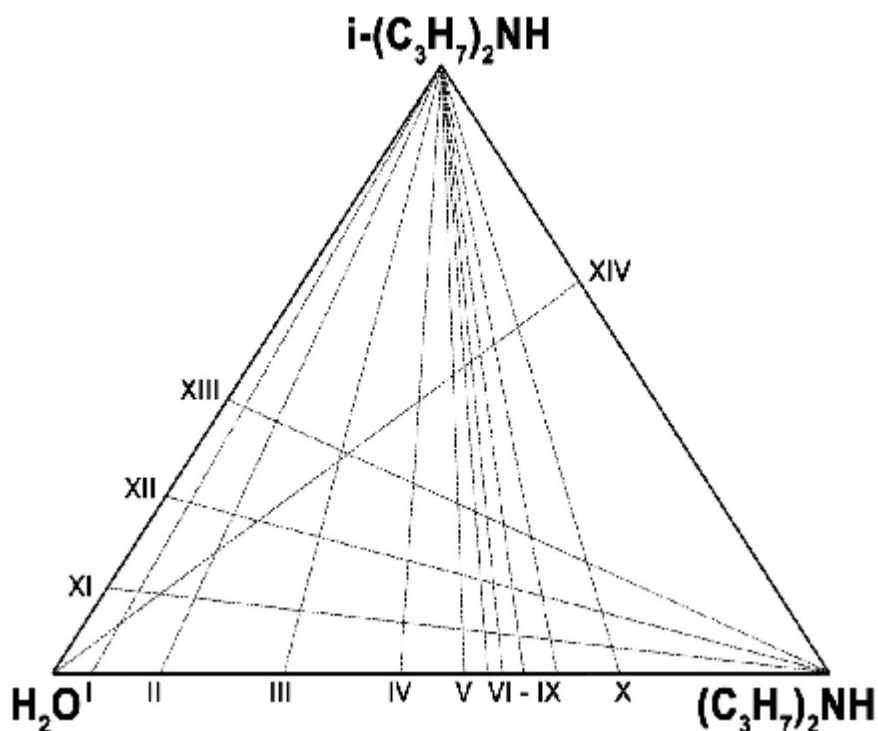


Рисунок 1 – Положение сечений I-XIV на треугольнике состава вода–дипропиламин–диизопропиламин.

Политермы сечений I, V, VI, VIII, X–XIV состоят из одной кривой, которая представляет собой линию, отделяющую поле гомогенных растворов ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза). Политермы взаимной растворимости компонентов по сечениям I–XIV представлены на рисунке 2. Для построения линий критических точек системы вода–дипропиламин–диизопропиламин были исследованы смеси по 8 дополнительным сечениям.

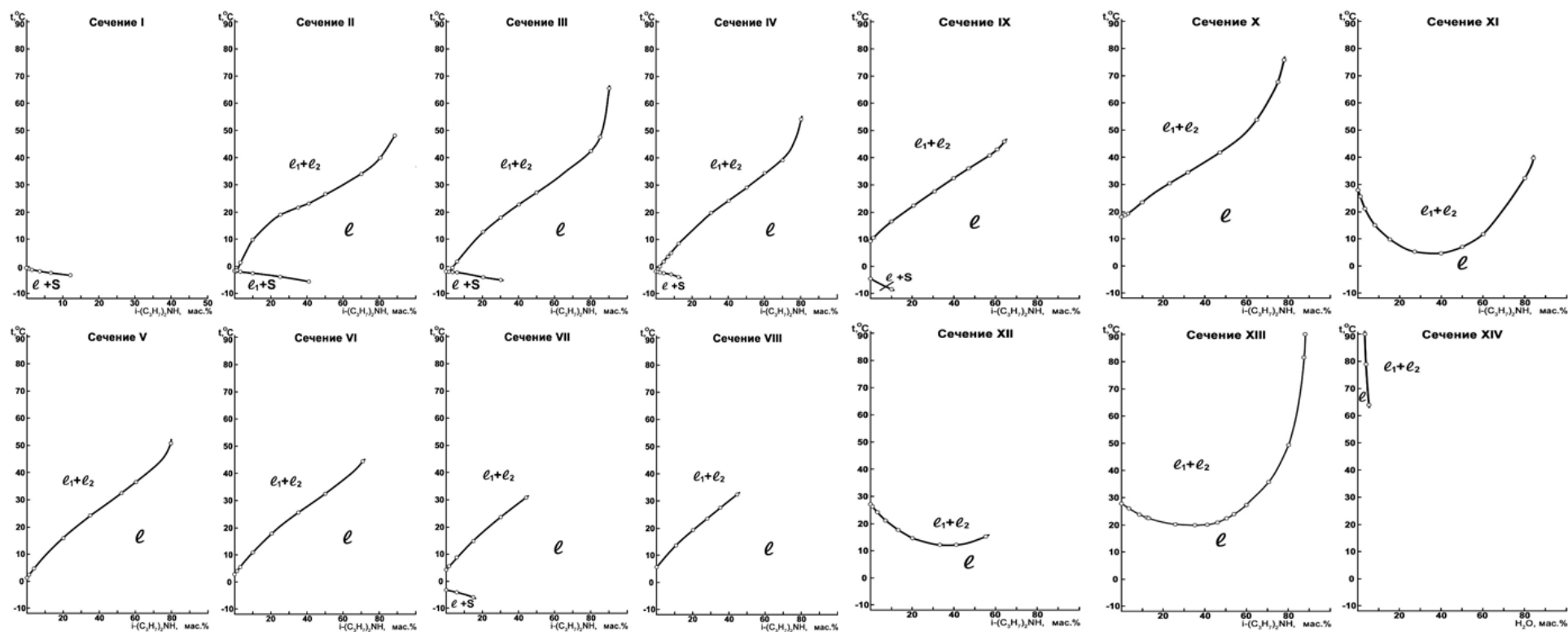


Рисунок 2 – Политермы сечений I– XIV системы вода–дипропиламин–диизопропиламин.

Критические линии представляют собой плавные кривые, которые начинаются при температуре отвечающей нижней критической точке жидкостной системы вода–дипропиламин (-4.7°C), и заканчиваются при температуре 27.3°C , отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы вода–диизопропиламин (рисунок 3).

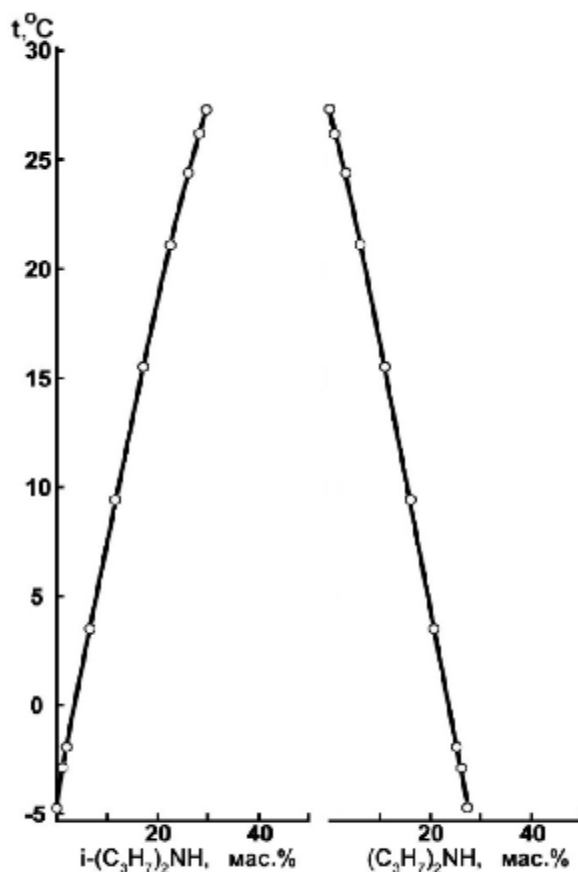


Рисунок 3 – Зависимости содержания дипропиламина и диизопропиламина в критических растворах от температуры в системе вода–дипропиламин–диизопропиламин.

Нами были построены изотермы фазовых состояний изучаемой системы при тринадцати температурах: 90.0, 30.0, 27.3, 25.0, 15.0, 10.0, 0.0, -1.9 , -2.0 , -2.4 , -3.0 , -4.7 , -5.0 . Данные изотермы позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

На изотерме при 90.0°C (рисунок 4) существует большое по размерам поле расслоения l_1+l_2 , и поле гомогенных растворов l . При этой температуре на диаграмме тройной системы вода–дипропиламин–диизопропиламин существует область расслоения, которая простирается от стороны H_2O – i -

$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$ до стороны $\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$. С понижением температуры область расслоения уменьшается, и взаимная растворимость компонентов тройной системы увеличивается (рисунок 4).

При 27.3°C область расслоения касается стороны треугольника $\text{H}_2\text{O}-i-(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$ в точке, отвечающей нижней критической точки в системе вода–диизопропиламин (рисунок 4). Таким образом, при этой температуре диаграмма расслоением с полосой переходит в диаграмму расслоения кусочного типа (рисунок 4). При понижении температуры область расслоения отрывается от стороны $\text{H}_2\text{O}-i-(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$ и уменьшается в размерах. При 25°C критическая точка на поле расслоения располагается напротив стороны вода–диизопропиламин (рисунок 5), это говорит о том, что преобладающей системой при этой температуре является дипропиламин–диизопропиламин. С понижением температуры критическая точка смещается ближе к центру бинадальной кривой, что указывает на возрастание силы межмолекулярных взаимодействий в двойной системе вода–диизопропиламин (рисунок 5).

Начиная с 0°C , в системе начинается кристаллизация льда (рисунок 5). При дальнейшем понижении температуры поле кристаллизации льда увеличивается в размерах и пересекается при -1.9°C с полем расслоения, на стороне отвечающей двойной системе вода–диизопропиламин появляется поле монотектического равновесия, вырожденное в линию (рисунок 5). Далее поле монотектики должно трансформироваться в монотектический треугольник, однако поле кристаллизации льда увеличивается так быстро, что закрывает поле расслоения при понижении температуры меньше, чем 0.1°C (рисунок 5). Зафиксировать изменение данных фазовых состояний не представляется возможным. Поэтому на изотерме при -2.0°C (рисунок 5) существует только поле кристаллизации льда. Также на изотерме имеется небольшое метастабильное поле, отвечающее расслоению в переохлажденных смесях тройной системы (обозначено пунктирной линией). С дальнейшим понижением температуры поле кристаллизации льда

увеличивается в размерах, метастабильное поле расслоения уменьшается (рисунок 5). При температуре -4.7°C поле расслоения, находящееся в метастабильной области, вырождается в точку, соответствующую нижней критической точке в двойной системе вода–дипропиламин (рисунок 5). С дальнейшим понижением температуры существует только поле кристаллизации льда, которое будет увеличиваться в размерах (рисунок 5).

Мы определили растворимость в тройной системе вода–дипропиламин–диизопропиламин в интервале температур от -5°C до 90°C . Установлено, что диаграмма данной тройной системы в интервале температур $27.3-90^{\circ}\text{C}$ отвечает диаграммам расслоения с полосой, а ниже 27.3°C к диаграммам расслоения кусочного типа. При этом диизопропиламин выступает в качестве гомогенизатора для смесей воды и дипропиламина. Установлено, что в данной тройной жидкостной системе при 25°C , преобладающей является двойная система дипропиламин–диизопропиламин. С понижением температуры происходит увеличение межмолекулярных взаимодействий в системе вода–дипропиламин.

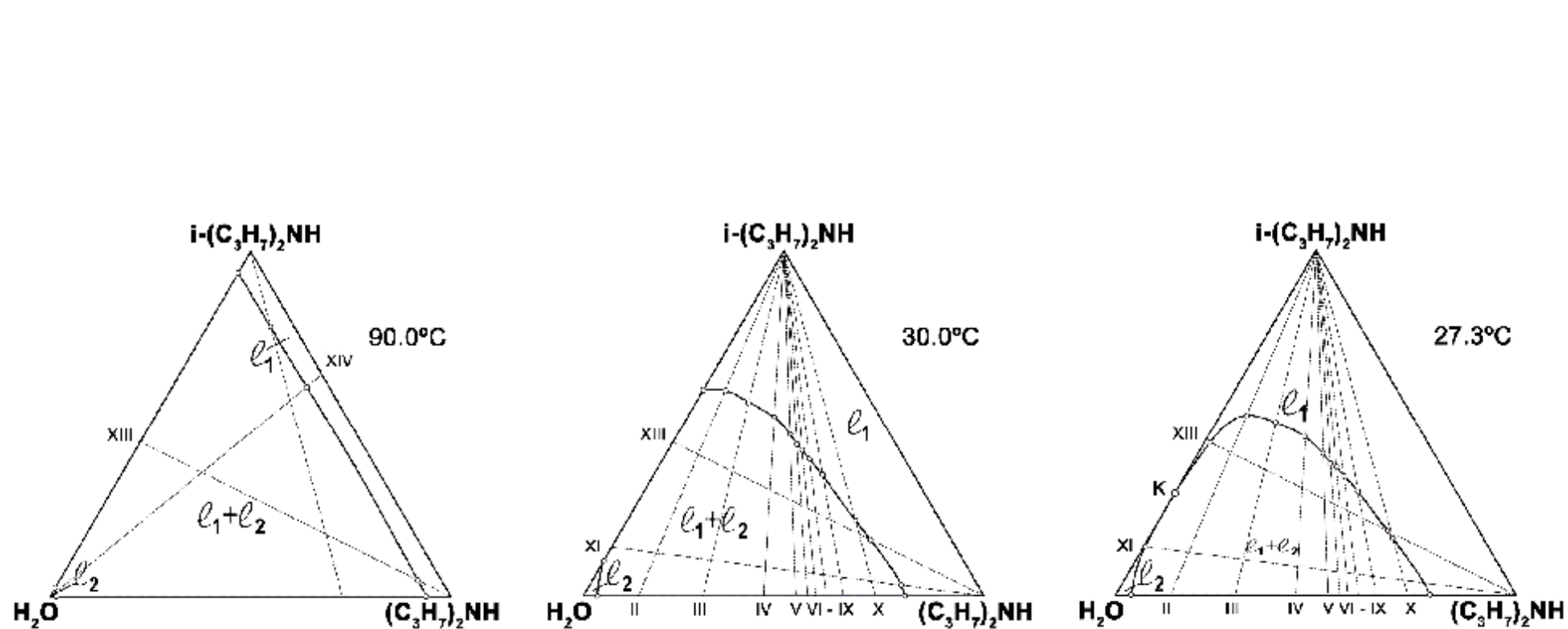


Рисунок 4 – Изотермы тройной системы вода–дипропиламин–диизопропиламин при 90.0°C, 30.0°C и 27.3°C.

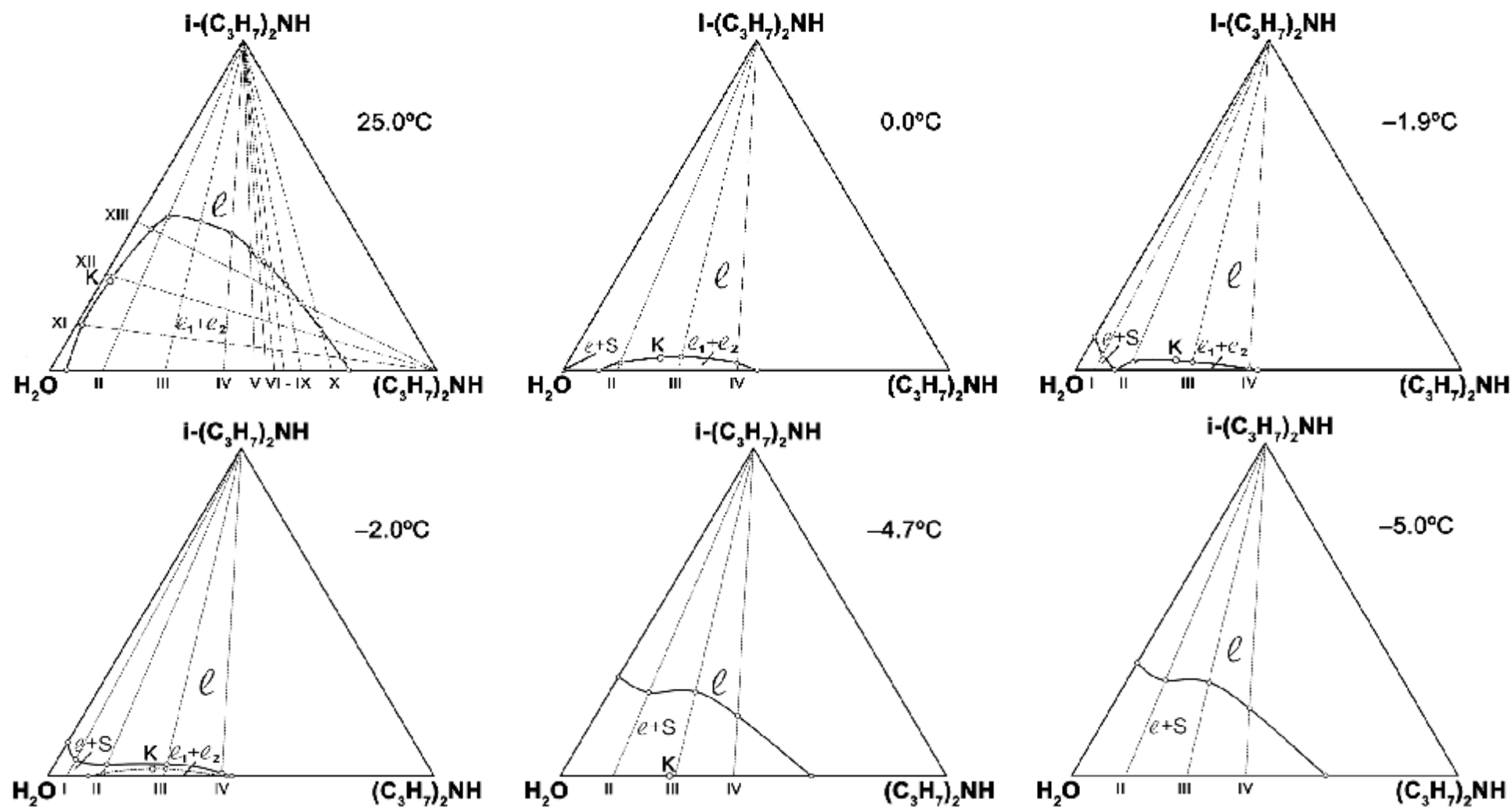


Рисунок 5 – Изотермы тройной системы вода–дипропиламин–диизопропиламин при 25.0°C, 0.0°C, -1.9°C, -2.0°C, -4.7°C, -5.0°C.

Закключение. Мы определили растворимость в тройной системе вода–дипропиламин–диизопропиламин в интервале температур от -5°C до 90°C .

Установлено, что диаграмма данной тройной системы в интервале температур $27.3-90^{\circ}\text{C}$ отвечает диаграммам расслоения с полосой, а ниже 27.3°C к диаграммам расслоения кусочного типа.

Установлено, что в данной тройной жидкостной системе при 25°C , преобладающей является двойная система дипропиламин–диизопропиламин.

При -2.0°C расслоение в этой системе исчезает так как, его полностью закрывает область кристаллизации льда, и оно находится в метастабильной области, которая наблюдается в переохлаждённых жидкостях.

Публикации автора

1. М.П. Смотров, В.А. Уметчиков, В.В. Данилина, Д.Г. Черкасов
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В
ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–ДИПРОПИЛАМИН // Изв. Саратов. ун-та. Нов.
сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2018. – №Т. 18, – вып. 4. – С. 378-
382.

2. В.А.Уметчиков, В.В. Данилина, М.П. Смотров ФАЗОВАЯ
ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–ДИПРОПИЛАМИН В
ИНТЕРВАЛЕ $-20-90^{\circ}\text{C}$ // ДОСТИЖЕНИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ:
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ. – УФА: РИЦ БашГУ, – 2018. – С. 410-411.

20.06.19
Лив