

**– ПРОЦЕССЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И АППАРАТЫ  
ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ –**

УДК 544.015; 517.958; 544.275.5; 544.275

**З.Н. Есина, А.М. Мирошников, М.Р. Корчуганова**

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ  
ГЛИКОЛЕЙ И ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ**

Приводятся аналитические выражения для энтальпии испарения и энтальпии плавления гликолей и эфиров гликолей, полученные с помощью теории подобия. Показано, что прогнозирование этих параметров позволяет рассчитать фазовые диаграммы «жидкость – твердое» и «жидкость – пар», а также эвтектические и азеотропные параметры в системах «эфир гликоля – вода» и «эфир гликоля – алкан».

Энтальпия испарения, энтальпия плавления, термодинамическое подобие, эвтектика, азеотроп.

**Введение**

Энтальпия испарения и плавления для некоторых членов гомологических рядов неизвестна или измерена недостаточно точно. В работе [1] отмечается, что расчет параметров эвтектических и азеотропных смесей, используемых в технологических процессах кристаллизации и ректификации, осложняется отсутствием точных данных об энтальпии фазового перехода чистых компонентов. Особенно следует отметить эту проблему при расчете термодинамических параметров растворов насыщенных жирных кислот, а также эфиров гликолей, имеющих важное значение при разработке составов медицинских и косметических препаратов, тормозных жидкостей, антифризов, теплоаккумуляторов.

Температура кипения  $T^{\text{кип}}$  и температура плавления  $T^{\text{пл}}$ , давление  $P$ , плотность  $\rho$ , энтальпия испарения  $H^{\text{исп}}$  и теплота плавления  $H^{\text{пл}}$  имеют определяющее значение для расчета термодинамических свойств чистых компонентов и растворов. Прогнозирование свойств соединения предполагает их определение на основе структурной формулы. Теория, связывающая структуру молекулы известного состава с макроскопическими параметрами, в настоящее время не завершена, поэтому необходимо обобщить эмпирические данные о свойствах соединений. Теоретической основой обобщения является метод термодинамического подобия, представляющий собой часть общей теории подобия [2].

В качестве основного математического метода изучения фазового равновесия в реальных растворах взят метод термодинамических потенциалов.

**Объект и методы исследования**

В теорию подобия в зависимости от природы изучаемого объекта вводится система единиц измерения, и затем делается переход к безразмерным, так называемым приведенным величинам. Для изменения масштаба, т.е. перехода от одной системы к другой, необходимо совершить линейное преобразование соответственных величин:

$$x'_i = c_{x_i} x_i,$$

где  $c_{x_i}$  – постоянная, называемая множителем подобия;  $x_i$  и  $x'_i$  – соответственные величины.

Закономерности, выявленные для одной системы, справедливы для группы подобных систем, что позволяет получить информацию о свойствах неизвестных систем.

Метод термодинамического подобия кратко можно охарактеризовать как способ выделения определенного числа параметров, однозначно определяющих термодинамические свойства веществ. В качестве параметров приведения применяются энтальпия плавления  $H^{\text{пл}}$  и испарения  $H^{\text{исп}}$ , относительная молекулярная масса  $M$ , температура плавления  $T^{\text{пл}}$  и кипения  $T^{\text{кип}}$ .

Теплоту фазового перехода жидкость – пар можно найти по зависимости давления от температуры на соответствующей кривой двухфазного равновесия, которая выражается уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$\ln P = -H^{\text{исп}} / RT + \text{const}. \quad (1)$$

Уравнение (1) получено при условии, что энтальпия испарения не зависит от температуры, пар является идеальным газом и объем жидкости мал по сравнению с объемом газа. При отсутствии данных о давлении пара энтальпия испарения может быть вычислена по эмпирическим уравнениям зависимости от температуры кипения или от критических параметров. Группа веществ, имеющих близкое химическое строение, характеризуется параметрами подобия, которые варьируются при переходе к другой группе. Соотношения подобия связаны с понятием критического состояния. В [3] приводится эмпирическая формула

$$H^{\text{исп}} = H_{\text{тр}} \left[ \frac{T_{\text{кр}} - T}{T_{\text{кр}} - T_{\text{тр}}} \right]^{Z_{\text{кр}}^2 [(T - T_{\text{тр}}) / (T_{\text{кр}} - T_{\text{тр}})] + Z_{\text{кр}}},$$

где  $H_{тр}$  – энтальпия испарения в тройной точке;  $T_{кр}$  – критическая температура;  $T_{тр}$  – температура тройной точки;  $z_{кр}$  – определяющее число подобия.

В работе [3] утверждается, что широкий класс жидкостей, за исключением квантовых жидкостей, имеет универсальное поведение на кривой испарения.

В данной работе молярная энтальпия плавления чистого компонента для гомологических рядов: алканов, спиртов, кислот, гликолей и эфиров гликолей – представлена как функция числа углеродных атомов  $N$ , относительной молекулярной массы  $M$ , температуры кипения  $T^{кнп}$  и универсальной газовой постоянной  $R$ :

$$H^{исп} = \frac{\alpha(N)M}{NR} RT^{кнп} + B(N), \quad (2)$$

где  $\alpha(N)M/NR$  – определяющий параметр подобия, безразмерный коэффициент;  $B(N) = \beta(N)(-1)^N + \gamma(N)$  – функция, введенная для более точного моделирования энтальпии испарения членов гомологического ряда с четным и нечетным числом атомов углерода;  $\beta(N)$ ,  $\gamma(N)$  имеют размерность Дж/моль.

В табл. 1 представлен коэффициент уравнения (2):  $\alpha(N)$  как функции от числа атомов углерода в молекуле, для гликолей и эфиров гликолей  $\beta(N) = \gamma(N) = 0$ .

Таблица 1

Параметры уравнения для расчета энтальпии испарения членов гомологических рядов гликолей и эфиров гликолей

Гомологический ряд	$\alpha(N)$ , Дж/моль К
Гликоли	$\frac{N(N+1)}{1,7(N-1)}$
Эфиры гликолей	$\frac{N(N+1)}{1,15(N-1)}$

На рис. 1 приведены экспериментальные данные и результаты прогнозирования энтальпии испарения для гомологического ряда этиловых эфиров гликолей.

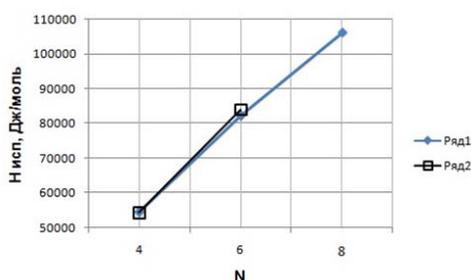


Рис. 1. Энтальпия испарения гомологического ряда

этиловых эфиров гликолей: ряд 1 –  $H_{\text{мод}}^{\text{исп}} = \frac{(N+1,1)}{1,15(N-1)} MT$ ,

ряд 2 –  $H_{\text{эсп}}^{\text{исп}}$

Для подобных членов различных гомологических рядов в данной работе предлагается отношение:

$$\frac{H_n^{\text{исп}} - B_n(N)}{H_m^{\text{исп}} - B_m(N)} = \frac{\alpha_n(N)M_n T_n^{\text{кнп}}}{\alpha_m(N)M_m T_m^{\text{кнп}}},$$

где  $B_i(N) = \beta_i(N)(-1)^N + \gamma_i(N)$ ,  $i = n, m$ .

Для связи энтальпии испарения различных членов одного гомологического ряда с числом углеродных атомов  $N_1$ ,  $N_2$  можно использовать соотношение:

$$\frac{H_{N_2}^{\text{исп}} - B(N_2)}{H_{N_1}^{\text{исп}} - B(N_1)} = \frac{\alpha(N_2)M(N_2)T_{N_2}^{\text{кнп}}}{\alpha(N_1)M(N_1)T_{N_1}^{\text{кнп}}},$$

где  $\alpha(N_2)/\alpha(N_1)$  – отношение определяющих параметров подобия.

Энтальпия плавления чистого компонента может быть представлена для молекулы с числом углеродных атомов  $N$  как функция молярной массы  $M$ , температуры плавления  $T^{\text{пл}}$  и универсальной газовой постоянной  $R$ :

$$H^{\text{пл}} = \frac{a(N)M}{NR} RT^{\text{пл}} + A(N), \quad (3)$$

где  $A(N) = b(N)(-1)^N + c(N)$ . Здесь  $a(N)M/NR$  – определяющий параметр подобия, безразмерный коэффициент,  $b(N)$ ,  $c(N)$  имеют размерность Дж/моль.

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения (3):  $a(N)$ ,  $b(N)$ ,  $c(N)$  как функции от числа атомов углерода в молекуле. Это представление не является единственно возможным и зависит от точности экспериментальных данных, используемых для аппроксимации энтальпии.

Таблица 2

Параметры уравнения для расчета энтальпии плавления членов гомологических рядов гликолей и эфиров гликолей

Гомологический ряд	$a(N)$ , Дж/моль К	$b(N)$ , Дж/моль	$c(N)$ , Дж/моль
Гликоли и эфиры гликолей ( $1 \leq N \leq 10$ )	$\frac{N^2 + 1}{26,5}$	0	$-320$ $N+10755$

На рис. 2 приведены экспериментальные данные и результаты прогнозирования энтальпии плавления для гомологического ряда гликолей.

Рассматривается подобие энтальпии плавления, взятой с точностью до постоянной  $A(N)$ , соответствующих членов гомологических рядов гликолей и эфиров гликолей:

$$\frac{H_n^{\text{пл}} - A_n(N)}{H_m^{\text{пл}} - A_m(N)} = \frac{a_n(N)M_n T_n^{\text{пл}}}{a_m(N)M_m T_m^{\text{пл}}},$$

где  $A_i(N) = b_i(N)(-1)^N + c_i(N)$ ,  $i$  – номер ряда. Определяющим параметром подобия является безразмерный комплекс:  $a(N)M / NR$ .

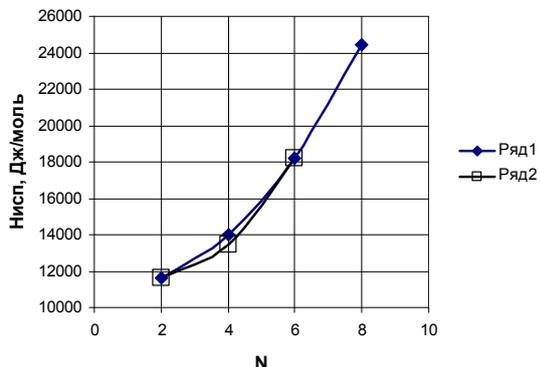


Рис. 2. Энтальпия плавления гликолей: ряд 1 –

$$H_{\text{мод}}^{\text{пл}} = \frac{N^2 + 1}{26,5N} MT - 320N + 10755, \text{ ряд 2} - H_{\text{экс}}^{\text{пл}}$$

Для подоби́я энтальпии плавления различных членов одного гомологического ряда с числом углеродных атомов  $N_1, N_2$  справедливо соотношение:

$$\frac{H_{N_2}^{\text{пл}} - A(N_2)}{H_{N_1}^{\text{пл}} - A(N_2)} = \frac{a(N_2)M(N_2)T_{N_2}^{\text{пл}}}{a(N_1)M(N_1)T_{N_1}^{\text{пл}}}$$

Выражение (4) позволяет рассчитать энтальпию плавления по известной энтальпии испарения

$$\frac{H^{\text{пл}} - b(N)(-1)^N - c(N)}{H^{\text{исп}} - \beta(N) - \gamma(N)} = \frac{a(N)}{\alpha(N)} \frac{T^{\text{пл}}}{T^{\text{кип}}} \quad (4)$$

В табл. 3 приведено отношение параметров подоби́я  $a(N)/\alpha(N)$  для такого сравнения.

Таблица 3

Отношение параметров подоби́я для членов гомологических рядов гликолей и эфиров гликолей

Гомологический ряд	$\frac{a(N)}{\alpha(N)}$
Гликоли ( $1 \leq N \leq 10$ )	$\frac{(N^2 + 1)(N - 1)}{15,59N(N + 1)}$
Эфиры гликолей ( $1 \leq N \leq 10$ )	$\frac{(N^2 + 1)(N + 1)}{23,04N(N + 1)}$

### Результаты и их обсуждение

PCEAS (Phase Chart Eutectic and Azeotropic Systems) [4] является моделью уравнения состояния и основана на минимизации избыточной энергии Гиббса по параметру сольватации  $\lambda$ , характеризующему отношение числа молекул А к числу молекул В в молекулярном соединении.

Результатом работы является расчет фазовых равновесий «жидкость – твердое» и «жидкость – пар» в бинарных системах, содержащих эфиры гликолей с применением программы PCEAS [5]. Энтальпия плавления и испарения для эфиров гликолей и алканов, необходимые для расчета, взяты по моделям, предложенным в данной работе. Фазовые равновесия с учетом ассоциации и сольватации молекул изучались при нормальном атмосферном давлении.

На рис. 3–4 приведены кривые ликвидуса и солидуса в системах метилцеллозольв – вода и метилцеллозольв – циклогексан.

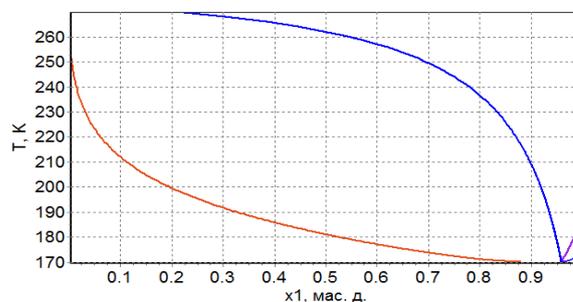


Рис. 3. Фазовая диаграмма «жидкость – твердое» системы «метилцеллозольв – вода»

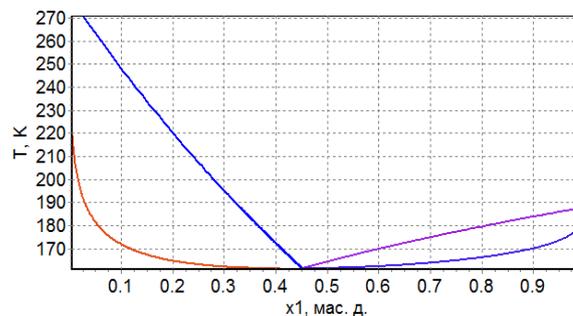


Рис. 4. Фазовая диаграмма «жидкость – твердое» системы «метилцеллозольв – циклогексан»

В табл. 4 приводится результат расчета эвтектических и азеотропных параметров в системах на основе эфиров гликолей.

Расчетные и экспериментальные эвтектические и азеотропные параметры в системах, содержащих эфиры гликолей

Раствор	$X_{эвт}$ , масс., расч.	$t_{эвт}$ , °С, расч.	$q_{аз}$ , масс., расч.	$t_{аз}$ , °С, расч.	$q_{аз}$ , масс., эсп. [6]	$t_{аз}$ , °С, эсп. [6]
Метилцеллозольв – вода	0,959	-102,87	0,21	99,77	0,212	99,75
Метилцеллозольв – циклогексан	0,452	-111,66	0,09	77,56	0,080	79,80
Метилцеллозольв – гептан	0,404	-102,40	0,18	91,88	0,230	92,50
Метилцеллозольв – октан	0,809	-88,73	0,329	105,59	0,480	110,00
Метилкарбитол – вода	0,948	-91,09	не азеотр.	не азеотр.	не азеотр.	не азеотр.
Метилкарбитол – ундекан	0,959	-85,65	0,340	173,59	0,400 (об.)	178,70
Этилцеллозольв – вода	0,909	-80,57	0,297	99,74	0,300	99,30
Этилцеллозольв – гептан	0,291	-97,74	0,147	93,69	0,140	94,50
Этилцеллозольв – октан	0,801	-78,54	0,294	110,11	0,380	116,00
Этилцеллозольв – нонан	0,606	-79,91	0,462	120,85	0,50	128,00

На рис. 5 приведена зависимость температуры кипения от массовой доли первого компонента в системе «метилцеллозольв – вода».

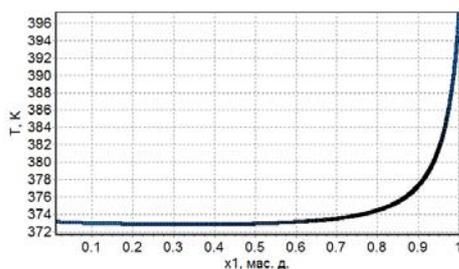


Рис. 5. Фазовая диаграмма «жидкость – пар» системы «метилцеллозольв – вода»

Результаты расчета, приведенные в табл. 4, согласуются с экспериментально полученными параметрами критических точек [6].

#### Выводы и рекомендации

Прогнозирование термодинамических параметров гликолей и эфиров гликолей на основе теории подобия позволяет рассчитать фазовые диаграммы бинарных систем, для которых отсутствуют экспериментальные данные об энтальпии плавления и энтальпии испарения чистых компонентов. Метод может быть рекомендован при выборе компонентов и состава с целью получения требуемых свойств раствора: температуры и энтальпии плавления, температуры и энтальпии испарения, что позволит значительно сократить время и средства на проведение экспериментов.

#### Список литературы

1. Kenisarin, M. Solar energy storage using phase change materials / M. Kenisarin, K. Mahkamov // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2007. – № 11. – P. 1913–1965.
2. Филиппов, Л.П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов / Л.П. Филиппов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 168 с.
3. Meyra, A.G. Universal behavior of the enthalpy of vaporization: an empirical equation / A.G. Meyra, V.A. Kuz, G.J. Zarragoicoechea // *Fluid Phase Equilibria*. – 2004. – № 218. – P. 205–207.
4. Есина, З.Н. Математическое моделирование фазового перехода жидкость – твердое / З.Н. Есина, М.Р. Корчуганова, В.В. Мурашкин // *Вестник Томского государственного университета. Управление, вычислительная техника и информатика*. – 2011. – № 3 (16). – С. 13–23.
5. А. с. 2012618394 Российская Федерация. Phase Chart Eutectic and Azeotropic System (PCEAS) / З.Н. Есина, В.В. Мурашкин, М.Р. Корчуганова. – № 2012616324; заявл. 25.07.2012; пер. 17.09.2012.
6. Огородников, С.К. Азеотропные смеси: Справочник / С.К. Огородников, Т.М. Лестева, В.Б. Коган; под ред. проф. В.Б. Когана. – Л.: Химия, 1971. – 849 с.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»,  
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.  
Тел/факс: (3842) 73-40-40,  
e-mail: office@kemtipp.ru

**SUMMARY**

**Z.N. Esina, A.M. Miroshnikov, M.R. Korchuganova**

**PREDICTION PHASE EQUILIBRIA IN THE GLYCOLS AND GLYCOL ETHERS**

The paper presents analytical expressions for the enthalpy of vaporization and the enthalpy of fusion of glycols and glycol ethers obtained by using the theory of similarity. It is shown that the prediction of these parameters allows us to calculate the phase diagrams of liquid-solid and liquid-vapor, and eutectic and azeotrope parameters in systems of glycol ether-water and glycol ether-alkane.

Enthalpy of vaporization, enthalpy of melting, thermodynamic similarity, eutectic, azeotrope.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology  
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia.  
Phone/fax: +7 (3842) 73-40-40,  
e-mail: office@kemtipp.ru

*Дата поступления: 08.07.2013*

