

УДК 531.17

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНОЛ-ТОЛУОЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

ГАСАНОВ В.Г.

Азербайджанский Технический Университет

Получены P-V-T зависимости бинарных смесей метанол-толуол в жидкой фазе при различных концентрациях. Составлено эмпирическое уравнение состояния.

Экспериментальное изучение термических свойств смесей одноатомных спиртов и ароматических углеводородов составляет одну из важнейших задач термодинамики. Исследования в этой области стимулируются, прежде всего, тем, что понимание природы и свойств этих сложных систем необходимо для успешного решения многих прикладных задач, поскольку многие природные и технологические процессы протекают именно в смесях.

К настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных о плотности чистых ароматических углеводородов [1] и метилового спирта [2] при высоких температурах и давлениях. Однако опытные данные по плотности бинарных смесей метанол-толуол в литературе отсутствуют.

В настоящей работе нами была экспериментально изучена P-V-T зависимость бинарных смесей метанол-толуол в жидкой фазе в интервале температур 290-500К и давлений 0,1-58,9 МПа, через каждые 25% массовой концентрации.

С целью установления концентрационной зависимости плотности смесей предварительно была измерена плотность индивидуальных метанола и толуола в широком интервале параметров состояния. Результаты исследования ρ метанола опубликованы в [2], а толуола приводятся в данной работе.

Выбор систем метанол-ароматические углеводороды обусловлен тем, что вторые компоненты (бензол, толуол, ксилолы и др.) в своих молекулах имеют четное количество атомов углерода, их молекулы характеризуются сходной кольцевой структурой, и, как показывают результаты оптического исследования в углеводородах и их растворах, с изменением температуры, давления и концентрации изменяется межмолекулярное взаимодействие.

Для экспериментального исследования был выбран метод гидростатического взвешивания и собран модифицированный вариант экспериментальной установки [3], основной принцип работы которой изложен в [4]. Измерение проведено с максимальной погрешностью 0,08% во всей изученной области параметров состояния.

Чистота исследованных веществ контролировалась на хроматографе марки «Цвет» и составляла для метанола 99,87% и толуола 99,98%.

Исследуемые объекты имели следующие физико-химические характеристики:

метанол: показатель преломления $n_D^{20} = 1,3288$, плотность $\rho_4^{20} = 791,15 \text{ кг/м}^3$, температура плавления $T_{пл} = 175,49 \text{ К}$, температура кипения $T_{кип} = 337,70 \text{ К}$, критическая температура $T_{кр} = 512,64 \text{ К}$, критическое давление $P_{кр} = 8,096 \text{ МПа}$, критическая плотность $\rho_{кр} = 272 \text{ кг/м}^3$, молекулярная масса $\mu = 32,042$;

толуол: $n_D^{20} = 1,4969$, $\rho_4^{20} = 866,9 \text{ кг/м}^3$, $T_{пл} = 268,14 \text{ К}$, $T_{кип} = 383,77 \text{ К}$, $T_{кр} = 593,95 \text{ К}$, $P_{кр} = 4,05 \text{ МПа}$, $\rho_{кр} = 290 \text{ кг/м}^3$, $\mu = 92,134$.

Определив массу каждого компонента на аналитических весах ВЛА-200г-М с точностью 10^{-7} кг, необходимую для получения нужной концентрации смеси, проводили смешивание их в кварцевых сосудах.

Температура опытов измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления типа ПТС-10 с точностью $0,01^{\circ}\text{C}$. Термометр был изготовлен во ВНИИФТРИ и имеет следующие характеристики: $R_0=10,1792\text{Ом}$; $R_{100}/R_0=1,3940$.

Экспериментальные данные по плотности толуола и его смесей сведены в табл.1.

Таблица 1. Плотность толуола и бинарных систем метанол - толуол (ρ , кг/м³)

Т,К	P, МПа							
	0,1	5	9,9	19,7	29,5	39,3	49,1	58,9
Толуол								
298,15	863,0	867,0	870,7	877,7	884,5	890,7	896,5	901,9
323,15	839,6	844,0	848,1	856,1	863,4	870,7	877,0	883,2
348,15	815,5	820,6	825,6	835,0	843,6	851,3	858,5	865,3
373,15	-	797,3	803,2	813,9	823,4	832,0	839,9	847,4
398,15	-	772,2	779,4	791,8	803,0	812,4	821,5	829,4
423,15	-	745,4	753,9	768,8	781,1	792,1	802,5	811,6
448,15	-	718,4	729,0	746,2	760,5	772,9	784,0	794,0
473,15	-	689,2	702,3	722,3	739,4	753,0	765,5	776,0
498,15	-	657,5	674,3	699,0	717,9	733,8	746,9	758,0
75% метанол - 25% толуол								
293,15	812,4	816,3	820,9	828,6	835,9	843,0	849,4	855,2
314,54	793,2	797,6	802,4	810,4	818,4	825,6	833,0	839,0
335,2	-	778,7	783,1	792,4	801,4	809,2	816,7	823,8
353,16	-	760,0	765,2	775,6	785,3	794,0	801,7	810,0
373,06	-	737,4	743,6	756,0	766,8	776,8	785,4	794,0
394,24	-	711,5	719,0	734,0	746,2	757,4	766,7	776,4
412,56	-	685,5	695,0	713,4	727,4	739,6	749,7	760,6
433,55	-	651,8	666,0	687,5	705,0	718,5	729,5	742,0
454,46	-	615,5	634,0	661,4	681,7	696,8	710,0	723,4
475,05	-	568,0	599,5	632,2	655,3	672,6	689,0	704,0
496,65	-	486,4	552,9	600,0	627,7	647,2	666,5	683,5
50% метанол + 50% толуол								
291,65	831,0	835,3	839,5	846,8	854,0	860,5	866,7	872,8
312,25	812,5	816,9	821,4	829,4	841,3	848,4	855,0	861,0
333,56	-	797,2	802,0	811,0	819,5	827,3	834,5	840,8
352,15	-	778,4	784,0	794,3	803,7	812,2	819,6	826,7
372,05	-	756,2	763,4	776,0	786,4	795,3	803,4	811,0
390,38	-	734,5	743,0	758,0	770,0	779,6	788,2	796,4
414,74	-	700,5	712,3	731,4	745,2	756,6	766,4	775,8
435,17	-	667,6	683,0	706,2	722,5	735,8	747,2	757,8
453,15	-	639,0	656,0	682,1	711,5	716,7	729,7	741,1
475,34	-	594,5	620,4	651,5	673,4	691,0	706,5	720,4
498,05	-	528,3	575,4	616,3	642,4	663,4	680,6	697,5
25% метанол + 75% толуол								
292,65	848,3	852,4	856,2	863,6	870,7	877,0	883,0	888,6
314,54	828,4	832,5	836,4	844,6	852,5	859,4	865,6	872,0
335,2	-	813,4	817,8	827,0	835,4	843,0	850,0	856,6
353,16	-	795,4	800,6	811,5	820,4	828,5	836,0	842,7
373,06	-	774,5	780,6	792,8	803,5	812,7	820,8	828,0
394,24	-	750,0	758,0	772,3	785,0	795,0	803,6	811,8
412,56	-	725,8	735,9	754,0	767,1	778,7	788,3	797,0
433,55	-	698,0	710,3	732,0	746,7	760,0	770,7	779,8
454,46	-	666,4	682,0	707,0	724,0	740,0	752,0	761,7
475,05	-	634,3	652,0	680,5	701,0	719,3	731,2	743,4
496,65	-	590,0	612,5	646,0	672,0	692,5	706,7	721,0

Результаты измерений толуола показали хорошую сходимость с наиболее достоверными литературными данными [1] - расхождение не более 0,05%.

Подробный анализ концентрационной зависимости P-V-T данных исследованных систем показал, что зависимость плотности от концентрации отклоняется от линии аддитивности и изменяется с изменением температуры и давления.

Обобщение экспериментальных данных представляет интерес с точки зрения хранения информации в виде уравнения и прогнозирования свойств изучаемого объекта.

На практике для расчета табличных данных широко используются эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния. Анализ экспериментального материала показывает, что для изученных веществ пригодно уравнение состояния [5].

$$\rho^4 = A + B \cdot P^{0,5} + C \cdot P, \quad (1)$$

где P-давление МПа; ρ - плотность вещества, г/см³; A, B, C - коэффициенты, зависящие от температуры (Т, К).

Коэффициенты A, B и C вычислены для каждой изотермы методом наименьших квадратов и описаны в аналитическом виде:

$$A = \sum_{i=0}^5 a_i T^i; B = \sum_{i=0}^6 b_i T^i; C = \sum_{i=0}^6 c_i T^i \quad (2)$$

Значения a_i, b_i, c_i - приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения (2) для толуола и системы метанол-толуол

i	Толуол		
	a_i	b_i	c_i
0	-0,91123683698	-39,36222473369	4,31016633496
1	$2,0066881114 \cdot 10^{-2}$	0,629592835447	$-6,8867859605 \cdot 10^{-2}$
2	$-8,3405130549 \cdot 10^{-5}$	$-4,1551509324 \cdot 10^{-3}$	$4,54319706599 \cdot 10^{-4}$
3	$1,2451680888 \cdot 10^{-7}$	$1,4483605412 \cdot 10^{-5}$	$-1,58339167296 \cdot 10^{-6}$
4	$-3,9386124032 \cdot 10^{-11}$	$-2,812590845 \cdot 10^{-8}$	$3,075223236 \cdot 10^{-9}$
5	$3,959517061 \cdot 10^{-14}$	$2,88577744 \cdot 10^{-11}$	$-3,1563825246 \cdot 10^{-12}$
6		$-1,2224922489 \cdot 10^{-14}$	$1,337861606 \cdot 10^{-15}$
50% метил + 50% толуол			
0	29,42922764968	70,2573900928	-6,81163376566
1	-0,3883249041	-1,10953874199	0,107213361869
2	$2,083842861 \cdot 10^{-3}$	$7,2698563724 \cdot 10^{-3}$	$-6,9980469747 \cdot 10^{-4}$
3	$-5,5609512069 \cdot 10^{-6}$	$-2,5296313555 \cdot 10^{-5}$	$2,425390326 \cdot 10^{-6}$
4	$7,3379597707 \cdot 10^{-9}$	$4,92961988 \cdot 10^{-8}$	$-4,707350355 \cdot 10^{-9}$
5	$-3,831085516 \cdot 10^{-12}$	$-5,09999017408 \cdot 10^{-11}$	$4,8504605104 \cdot 10^{-12}$
6		$2,1878537184 \cdot 10^{-14}$	$-2,0726618165 \cdot 10^{-15}$
75% метил + 25% толуол			
0	34,2706702064	38,08868515129	-2,90370649824
1	-0,4558690916	-0,6146222311	$4,71554817167 \cdot 10^{-2}$
2	$2,4547637008 \cdot 10^{-3}$	$4,1213442074 \cdot 10^{-3}$	$-3,18162679222 \cdot 10^{-4}$
3	$-6,5751490806 \cdot 10^{-6}$	$-1,4694675302 \cdot 10^{-5}$	$1,141700583373 \cdot 10^{-6}$
4	$8,724091989 \cdot 10^{-9}$	$2,9370087907 \cdot 10^{-8}$	$-2,2967549909 \cdot 10^{-9}$
5	$-4,5895246345 \cdot 10^{-12}$	$-3,1184249832 \cdot 10^{-11}$	$2,4544423128 \cdot 10^{-12}$
6		$1,3736879896 \cdot 10^{-14}$	$-1,0880759666 \cdot 10^{-15}$
25% метил + 75% толуол			
0	16,407568806	117,0681909129	-11,2093465435
1	-0,2041938256	-1,8336785327	0,1754902225
2	$1,05696582 \cdot 10^{-3}$	$1,189503495 \cdot 10^{-2}$	$-1,137525317 \cdot 10^{-3}$
3	$-2,727215363 \cdot 10^{-6}$	$-4,0903376629 \cdot 10^{-5}$	$3,90811907903 \cdot 10^{-6}$
4	$3,465893313 \cdot 10^{-9}$	$7,863016373 \cdot 10^{-8}$	$-7,5053502956 \cdot 10^{-9}$
5	$-1,734435923 \cdot 10^{-12}$	$-8,010678261 \cdot 10^{-11}$	$7,6384604356 \cdot 10^{-12}$
6		$3,378600624 \cdot 10^{-14}$	$-3,218305825 \cdot 10^{-15}$

Уравнение (1) с учетом зависимостей (2) описывает весь массив экспериментальных данных со средней погрешностью $0,05 \div 0,1\%$. С целью обобщения полученных результатов интерес представляет метод сравнительного расчета своей простотой и универсальностью [6].

Этот способ позволяет прогнозировать свойства третьего раствора с помощью двух других и проводить экстраполяцию и интерполяцию свойств системы. На рис.1 показаны результаты обобщения опытных данных по плотности ρ системы метанол-толуол в жидкой фазе при температурах 290-500К и давлениях 0,1-58,9 МПа для концентрации 25,50 и 75 мас.% метанола.

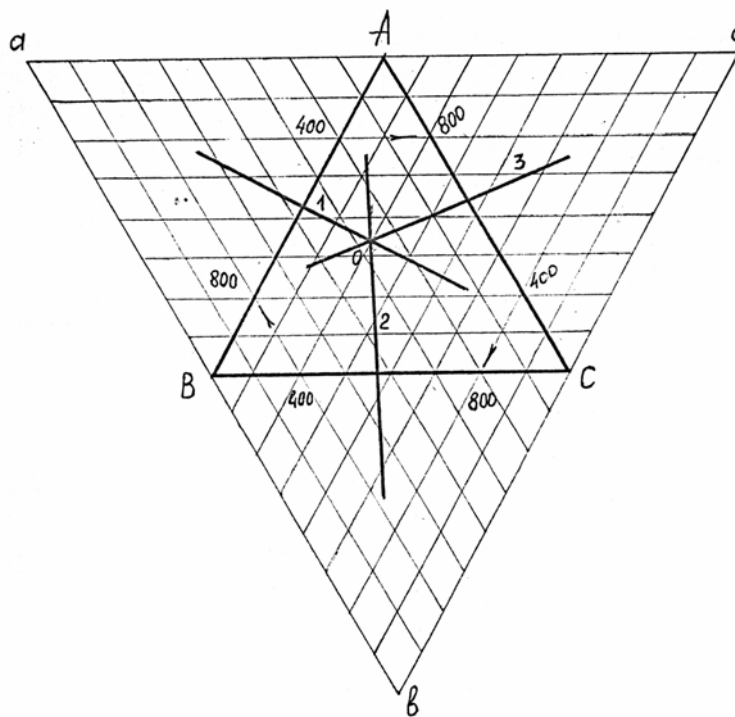


Рис.1.Взаимозависимости плотностей системы метанол-толуол при различных концентрациях: 1 - для смесей (A - B), 2 - для (B - C), 3 - для (C - A), где A = 25% метанол + 75% толуол, B=50% + 50%, C=75% + 25%, соответственно

Концентрационная зависимость ρ всех изученных нами систем не подчиняется правилу аддитивности. Несмотря на это, взаимозависимости плотностей смесей имеют прямолинейный характер. Как видно из рисунка, опытные точки, соответствующие высоким плотностям, располагаются на единых линиях внутри вписанного основного треугольника ABC, а точки, обозначающие более низкие плотности, находятся вне треугольника. Поэтому система координат дополнена описанным внешним треугольником abc.

Обобщающие линии 1,2,3 выражаются уравнениями вида $\rho_2 = m\rho_1 + n$ [6], где m и n коэффициенты.

Разброс опытных точек от обобщающих линий по плотности не превышает 0,1%.

1. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. Вып.5. Углеводороды ароматического ряда //Мамедов А.М., Ахундов Т.С. Госстандарт; ВНИЦ ГСССД; АН СССР. -М.; Изд-во стандартов, 1978, 139с.

2. Назиев Я.М., Гасанов В.Г. Экспериментальное исследование плотности метанола и растворов метанол - бензол при высоких давлениях НАН АР, жур. Проблемы энергетики. Баку.: 2001, №2. С.57-60.
3. Гасанов В.Г., Назиев Дж.Я. Плотность бензола при различных параметрах состояния //АзТУ, Ученые записки. 1999. VIII том, №1, часть II. С.137.
4. Голубев И.Ф. Определение удельного веса жидкостей и газов при высоких давлениях методом гидростатического взвешивания // Науч.тр. ГИАП., М.: 1957, Вып. VII, С.47-61.
5. Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Уравнение состояния углеводородов для жидкой фазы // ЖПХ, Санкт-Петербург. 1995. Т.68, вып.2. С.210-213.
6. Назиев Я.М., Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Обобщение экспериментальных данных по теплофизическим свойствам растворов углеводородов и спиртов // ТВТ, Москва. 2001, т.39, №2, С.235-240.

YÜKSƏK TƏZYİQLƏRDƏ METANOL-TOLUOL BİNAR QARIŞIĞININ SİXLİĞİN TƏDQIQI

HƏSƏNOV V.N.

Toluol və metanol - toluol qarışığının sıxlığı 290-500K temperatur və 0,1-58,19 MPa təzyiq intervalllarında hidrostatik çəkmə metodu ilə təyin olunmuşdur. Ölçmənin maksimal xətası 0,08% təşkil edir.

THE RESEARCH OF METANOL-TOLUOL BINARIES MIXTURES DENSITY AT HIGH PRESSURES

GASANOV V.H.

The density of toluol and metanol-toluol mixtures in the temperature interval of 290-500K and the pressure interval of 0,1-58,9 MPa was defined by the method of hydrostatic weight. Maximum error of measure is 0,08 percent.

