

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

ХII МЕЖДУНАРОДНОЕ
КУРНАКОВСКОЕ СОВЕЩАНИЕ
ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ

Сборник статей

27–29 сентября 2022 года

Санкт-Петербург



ПОЛИТЕХ-ПРЕСС

Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

Санкт-Петербург

2022

XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу : сборник статей, 27–29 сентября 2022 г., Санкт-Петербург. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2022. – 130 с.

В Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого 27–29 сентября 2022 года проводилось обсуждение новейших достижений фундаментальной науки и современных технологий в области методов физико-химического анализа неорганических и органических систем. В мероприятии принимали участие видные научные деятели, а также молодые ученые, аспиранты и студенты.

Обсуждаемый круг вопросов имеет высокую значимость как для практического внедрения в технологические этапы производства, так и для прогнозирования свойств еще разрабатываемых материалов.

В рамках мероприятия были выделены следующие тематические секции: «Развитие теории и методов физико-химического анализа»; «Физико-химический анализ неорганических систем»; «Современные технологии производства конструкционных и функциональных материалов. Применение методов физико-химического анализа для их контроля»; «Физико-химический анализ органических систем, включая биологически активные соединения».

ВЗАИМНОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – АМИЛОВЫЙ СПИРТ – АМИЛАЦЕТАТ – ВОДА В ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Мисиков Г.Х.¹, Самаров А.А.¹, Тойкка М.А.¹, Тойкка А.М.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
zakgeor@list.ru

Одной из задач физико-химического исследования многокомпонентных систем является изучение их фазового поведения. Вместе с тем, с практической точки зрения особый интерес представляют системы, в которых возможно протекание химической реакции, например, реакции этерификации, используемой в качестве метода синтеза ряда сложных эфиров в промышленных и лабораторных условиях. Известна и значимость продуктов указанных реакций. В частности, амилацетат находит применение в производстве целлюлозы, пенициллина, лаков, красок, в пищевой промышленности и при производстве биодизельного топлива [1]. Для организации и оптимизации совмещенных процессов синтеза/разделения в технологии получения амилацетата необходим именно комплекс данных о расслаивании растворов, фазовом и химическом равновесии, общих особенностях топологии диаграмм состояния, включая закономерности взаимного расположения области расслоения и поверхности химического равновесия в концентрационном тетраэдре четырёхкомпонентной системы. Однако имеющиеся в литературе данные как о равновесии жидкость-жидкость, так и о химическом равновесии в указанной системе весьма ограничены.

Целью данной работы являлось комплексное изучение равновесия жидкость-жидкость в системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетата – вода и её тройных подсистемах, а также химического равновесия в четверной системе при нескольких температурах (293.15 К, 313.15 К и 323.15 К).

Предварительно методом изотермического титрования по методике аналогичной известной cloud point technique было проведено исследование взаимной растворимости компонентов. Методика была модифицирована так, чтобы сочетать фиксацию конечной точки титрования как по гомогенизации системы, так и по появлению второй фазы, то есть «помутнению»: это увеличивало точность определения составов. Кроме того, в модифицированной методике предусмотрено упрощение определения растворимости для нескольких температур [2].

Определение составов сосуществующих фаз в четверной и тройных системах проводилось газохроматографическим методом [3]. В качестве примера на Рисунке 1 приведена диаграмма равновесия жидкость –

жидкость для тройной подсистемы уксусная кислота – амилацетат – вода при 323.15 К.

Сравнение новых данных и общего вида диаграмм для подсистем с полученными нами ранее результатами для 303.15 К [4] подтверждает хорошую согласованность данных для политермических условий. На Рисунке 1 также приводится критическая точка равновесия жидкость-жидкость, состав которой качественно оценен по данным о равновесии жидких фаз. Подобная же оценка критических составов проведена для четверной системы в целом.

Составы химически равновесных смесей при четырёх температурах также определялись методом газовой хроматографии. В данном случае применялся газовый хроматограф “Shimadzu GC-2010 Plus” (Япония) с детектором по теплопроводности и колонкой HP-FFAP (50 m × 0.32 mm × 0.5 μm). Исходные составы при определении химического равновесия выбирались так, чтобы их фигуративные точки максимально равномерно располагались на поверхности химического равновесия.

Результаты показывают, что химическое равновесие достигается преимущественно в гетерогенной области. Эти данные согласуются с результатами наших исследований при 318.15 К [5]. Комплекс полученных данных о фазовом и химическом равновесии позволил оценить взаимное расположение соответствующих термодинамических поверхностей при политермических условиях, определяющих общую топологию фазовой диаграммы четверной системы.

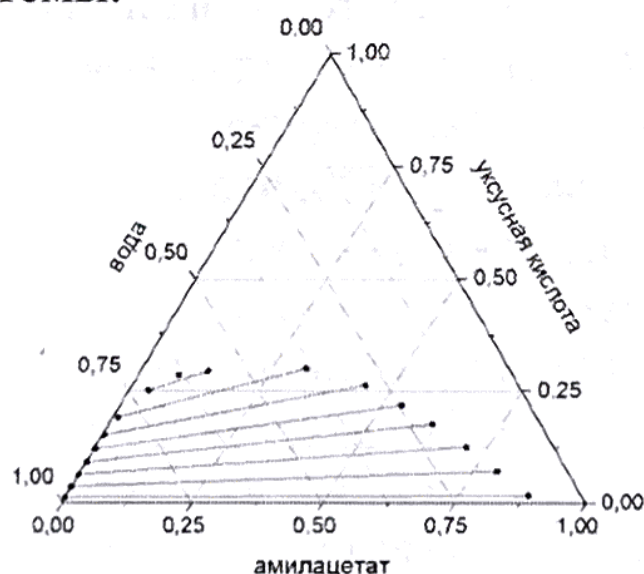


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы уксусная кислота – амилацетат – вода при 323.15 К: ●—● – ноды, ■ критическая точка

Авторы благодарны Российскому Научному Фонду за финансовую поддержку в изучении взаимной растворимости компонентов (грант РФФ № 20-73-10007) и в исследовании равновесия жидкость-жидкость, критических фаз и химического равновесия (грант РФФ № 21-13-00038).

Библиографический список

[1] Li H., Xiao C., Li X., Gao X. Synthesis of *n*-Amyl Acetate in a Pilot Plant Catalytic Distillation Column with Seepage Catalytic Packing Internal // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2017. – Vol. 56 – P. 12726–12737.

- [2] Trofimova M., Misikov G., Samarov A., Prikhodko I., Toikka M. Solubility in the system acetic acid –n-amyl alcohol –n-amyl acetate –Water at 293.15K, 303.15K, 313.15 K and 323.15K and atmospheric pressure // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – Vol. 161 – No. 106515.
- [3] Misikov G., Toikka M., Samarov A., Toikka A. Phase equilibria liquid-liquid for ternary systems n-amyl alcohol –water – (acetic acid, n-amyl acetate), n-amyl acetate –water –acetic acid at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K // *Fluid Phase Equilib.* – 2022. – Vol. 552 – No. 113265.
- [4] Toikka M., Vernadskaya V., Samarov A. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for quaternary system acetic acid –n-amyl alcohol –n-amyl acetate –water at 303.15K and atmospheric pressure // *Fluid Phase Equilib.* – 2018. – Vol. 471 – P. 68–73.
- [5] Senina A., Samarov A., Toikka M., Toikka A. Chemical equilibria in the quaternary reactive mixtures and liquid phase splitting: a system with n-amyl acetate synthesis reaction at 318.15 K and 101.3 kPa // *Journal of Molecular Liquids.* – 2022. – Vol. 345 – No. 118246.

УДК 544.344

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄

Портнова И.С.¹, Егорова А.С.¹, Сухаренко М.А.¹, Кондратюк И.М.¹

¹Самарский Государственный Технический Университет

Стабильный тетраэдр LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄ является стабильным секущим элементом пятикомпонентной взаимной системы Li⁺,K⁺||F⁻,Cl⁻,Br⁻,CrO₄²⁻. Развертка граневых элементов тетраэдра приведена на рис. 1. Элементами ограничения тетраэдра являются две трехкомпонентные системы эвтектического типа (LiF–KCl–K₂CrO₄ и LiF–KBr–K₂CrO₄) [1] и две системы с образованием непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) на основе хлорида и бромида калия (LiF–KCl–KBr и KCl–KBr–K₂CrO₄) [2, 3]. Согласно [2], это является условием отсутствия в исследуемой системе точек невариантных равновесий. Таким образом, в стабильном тетраэдре ожидается кристаллизация трех твердых фаз – LiF, K₂CrO₄ и НРТР KCl_xBr_{1-x}.

Экспериментальное исследование стабильного тетраэдра LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄ проводилось методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении. Все используемые в работе реактивы были предварительно прокалены и просушены, температуры плавления индивидуальных веществ соответствовали справочным данным.

В объеме кристаллизации фторида лития для экспериментального изучения выбрано двумерное политермическое сечение *abc* (*a* [52 экв. % KCl + 48 экв. %LiF]; *b*[52 экв. %KBr + 48 экв. % LiF]; *c*[52 экв. % K₂CrO₄ + 48 экв. % LiCl]). В данном сечении изучен политермический разрез АВ (А [50% *a* ,50 %*c*];В[50%*b*,50%*c*]). Установлено отсутствие эффектов эвтектической кристаллизации. НРТР KCl_xBr_{1-x} являются устойчивыми и не распадаются внутри системы. Точки невариантных равновесий в исследуемом тетраэдре отсутствуют. Тройные эвтектики E₁ и E₂ на