

УДК 546.621

Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов

Т.А. Джаппаров, А.Р. Базаев

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала

E-mail: Timur507@mail.ru

Исследовано термическое разложение чистых и растворенных в воде алифатических спиртов (метанола, этанола, 1-пропанола, 1-бутанола) методом определения роста давления в закрытой системе при постоянной температуре опыта в диапазоне 513,15÷643,15 К. Определены температуры начала термического разложения молекул спиртов в зависимости от их концентрации в растворах. По росту давления в единицу времени ($\Delta P/\Delta t$) в реакторе (пьезометре) постоянного объема оценена величина скорости разложения в зависимости от температуры и состава раствора.

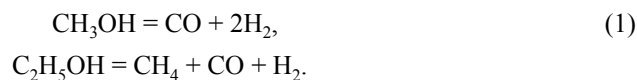
Ключевые слова: термическая стабильность, термическое разложение, скорость термического разложения, концентрация.

Алифатические спирты и их водные растворы в различных агрегатных состояниях являются эффективными рабочими средами (растворителями, теплоносителями) в технологических процессах химической, нефтехимической, фармацевтической и энергетической отраслей промышленности [1]. Для оптимизации технологических процессов необходимо знание всех теплофизических свойств данных веществ, в том числе их термической стабильности, т. е. способности сохранять свой химический состав и эксплуатационные свойства во всем диапазоне рабочих температур [2, 3].

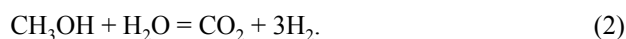
В научной литературе имеется противоречивая информация о термической стабильности алифатических спиртов и их водных растворов, полученная различными авторами [4–12]. Так, например, в работе [4] утверждается, что термическое разложение нестабильных веществ, к которым относятся спирты, начинается еще при докритических температурах. В работе [5] исследовались p , v , T -зависимости этанола и отмечалась его термическая стабильность при температурах до 573 К ($T_{кр} = 518,15$ К). Авторы работы [6] исследовали фазовое равновесие в системе вода–этанол и установили хроматографическим анализом наличие термического разложения молекул этанола при температуре 548 К на водород, альдегиды и алкены. Работы [7–10] посвящены исследованию механизма кинетики термического разложения метанола и этанола при высоких температурах в проточном реакторе. В работе [11] в p , v , T -измерениях метанола установлено разложение его молекул при температуре 573,15 К ($T_{кр} = 515,15$ К) с образованием продуктов: формальдегида (5,16 % масс.), диметилового эфира (1,19 % масс) и газов (водород, метан). В работе [12] экспериментально установлено, что этанол разлагается

в сверхкритической области (673,15 К) и при этом материал рабочей ячейки (сталь 12Х17Н10Т, сплав ХН77ТЮР-ВД, сплав ВТЗ-1) не влияет на процесс термического разложения молекул спирта.

Установлено, что реакции термического разложения молекул метанола при температуре 942,15 К [13] и этанола в диапазоне температур 846,15÷902,15 К [14] в закрытой системе протекают по схеме:



Образование продуктов разложения молекул растворенного в воде метанола в проточном реакторе в диапазоне температур 673,15÷873,15 К имеет следующий вид [15]:



Как видно из уравнений (1) и (2), в результате термического разложения метанола и этанола происходит изменение (рост) числа молекул в системе, т. е. изотермический рост давления в закрытой системе.

Несмотря на значительный объем проведенных исследований, вопрос о температуре начала термического разложения как чистых алифатических спиртов, так и их молекул в водных растворах остается недостаточно изученным. Представляет практический интерес и степень термического разложения молекул спиртов в зависимости от их концентрации в воде при температурах ниже и выше критических. Важно знать также скорость протекания химических реакций в этих системах.

Настоящая работа посвящена исследованию термической стабильности алифатических спиртов и их водных растворов в диапазоне температур 513,15÷643,15 К методом измерения роста давления в закрытой системе при постоянной температуре опыта [16].

Как известно, величина давления идеального газа, состоящего из N молекул и занимающего объем V при температуре T , равна $p_{\text{ид}} = RTN/V$, где R — универсальная газовая постоянная. Величина давления реального газа определяется выражением $p_p = ZRTN/V$, где Z — коэффициент, учитывающий степень отклонения давления реального газа от давления идеального газа при одних и тех же условиях (фактор сжимаемости). Следовательно, величина давления в закрытой системе ($V = \text{const}$) при постоянной температуре зависит не только от фактора сжимаемости, но и от числа частиц (молекул). В отсутствие термического разложения число частиц не меняется, поэтому остается постоянной и величина давления. В случае термического разложения происходит рост числа частиц, чем объясняется рост давления. В частности, это характерно для алифатических спиртов и их водных растворов.

Для исследования процесса термической стабильности авторами была сконструирована и реализована пьезометрическая экспериментальная установка (рис. 1). Установка состоит из рабочей ячейки — пьезометра постоянного объема (I), системы регулирования температуры (II), системы заполнения ячейки исследуемыми веществами (III), системы измерения давления в ячейке (IV), системы отбора и анализа проб (V).

Корпус пьезометра формы цилиндра внутренним диаметром 19 мм и наружным — 55 мм изготовлен из нержавеющей стали марки 12Х17Н10Т. Рабочий объем пьезометра при нормальных условиях равен 25,5 см³. На одном торце цилиндра установлен запорный (регулируемый) вентиль 2 с возвратно-поступательным

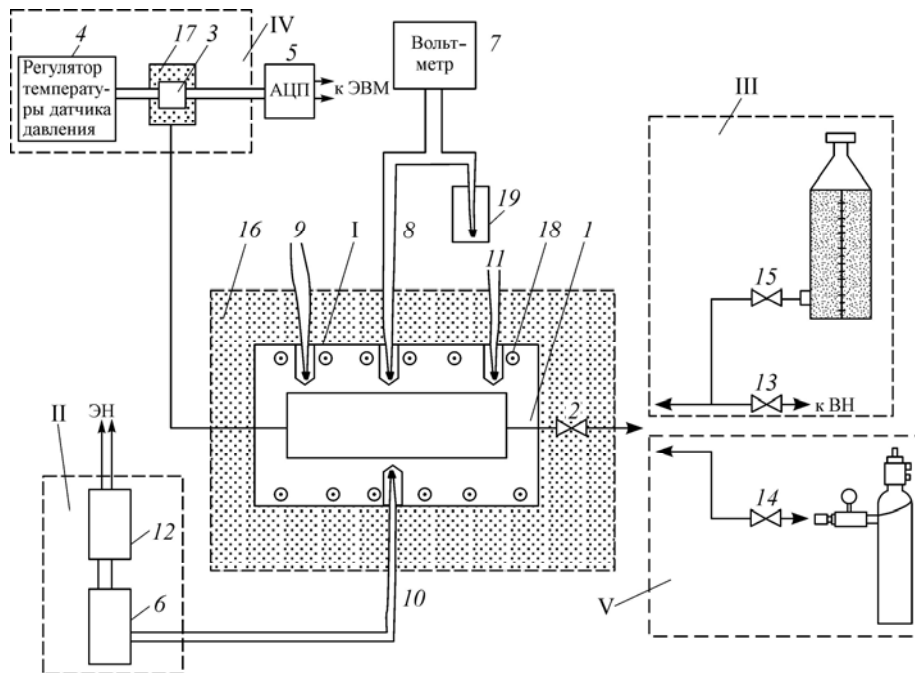


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 — рабочая ячейка, 2 — запорный вентиль, 3 — интегральный тензопреобразователь Д100, 4 — регулятор температуры датчика давления, 5 — АЦП (аналого-цифровой преобразователь), 6 — микропроцессорный регулятор температуры (МИНИТЕРМ 300), 7 — вольтметр (В7-78), 8–11 — термопары, 12 — усилитель мощности, 13–15 — вентили, 16–17 — теплоизоляция, 18 — электроннагреватель, 19 — сосуд Дьюара, ВН — вакуумный насос, ЭН — электроннагреватель.

движением иглы. К другому торцу с помощью капиллярной трубки с внутренним диаметром 0,3 мм присоединен датчик давления 3 (тензопреобразователь типа «Д100»). Выходной сигнал Д100 подается через аналого-цифровой преобразователь (АЦП) 5 типа ADCS24-2Т на ЭВМ. Д100 сильно чувствителен к изменениям температуры окружающей среды. Для минимизации этой зависимости температура его поддерживалась постоянной термостатированием при температуре 313,15 К с помощью электронного регулятора температуры 4 с точностью $\pm 0,1$ К. Этим обеспечивалась линейная зависимость между давлением в пьезометре и величиной выходного сигнала тензопреобразователя. Предельная допустимая погрешность измерения давления составляет $\pm 0,002$ МПа. Постоянство температуры в опыте поддерживалось с помощью микропроцессорного регулятора температуры «МИНИТЕРМ 300» 6 с точностью $\pm 0,1$ градуса, измерение производилось цифровым вольтметром 7 типа «В7-78» в комплекте с хромель-копелевой термопарой 8, установленной в корпусе пьезометра.

В вакуумированный пьезометр при комнатной температуре подавали одинаковое количество раствора (8 см^3), состав которого (x : 0,2, 0,5, 0,8 мольных долей спирта) определяли взвешиванием компонентов на аналитических весах, и задавали температуру ниже критического значения чистых спиртов. После установления термодинамического равновесия в системе измеряли давление через равные промежутки времени (через 1 час). По постоянству давления в течение длительного времени (до 24–48 часов) судили об отсутствии термического разложения молекул спиртов при данной температуре. В последующем повышали температуру на 5 градусов и повторяли процедуру. Если наблюдался рост давления при постоянной

Таблица 1

Температуры начала термического разложения для систем вода–спирт

Концентрация спирта: x , мол. доли	Температура, К	Рост давления ΔP , МПа	Время выдержки, час
1	518,15	0,055	48
0,8	523,15	0,074	48
0,5	533,15	0,072	48
0,2	548,15	0,070	48
Вода–этанол			
1	528,15	0,058	48
0,8	533,15	0,072	48
0,5	543,15	0,074	48
0,2	558,15	0,072	48
Вода–1-пропанол			
1	543,15	0,056	48
0,8	548,15	0,074	48
0,5	558,15	0,072	48
0,2	573,15	0,075	48
Вода–1-бутанол			
1	558,15	0,060	48
0,8	563,15	0,062	48
0,5	573,15	0,070	48
0,2	588,15	0,068	48

температуре, шаг уменьшали до 1 К и эксперимент повторяли. Таким образом определяли температуры начала термического разложения молекул спиртов в растворе данного состава (табл. 1).

Характер зависимости температуры начала термического разложения молекул чистых растворенных в воде спиртов от состава и числа атомов углерода иллюстрируют рис. 2 и 3. Как видно, в водной среде температура начала термического разложения молекул спиртов выше, чем температуры начала разложения для чистых спиртов, т. е. вода, как более термически стабильное вещество, подавляет процесс разложения. В гомологическом ряду спиртов температура начала термического разложения растет с ростом их молекулярной массы.

В табл. 2 приведены значения скорости термического разложения ($\Delta P/\Delta t$, Па/с) молекул спиртов в их водных растворах в зависимости от температуры и состава. Рисунок 4 иллюстрирует концентрационную зависимость скорости термического

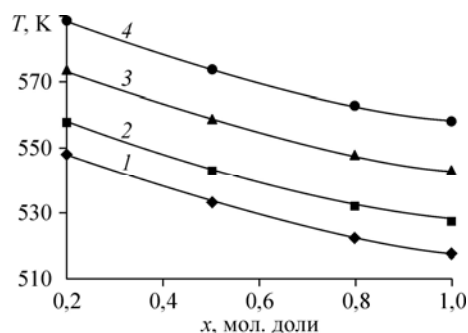


Рис. 2. Зависимость температуры начала термического разложения молекул спиртов в водных растворах от значений концентрации спирта: вода–метанол (1), вода–этанол (2), вода–1-пропанол (3), вода–1-бутанол (4).

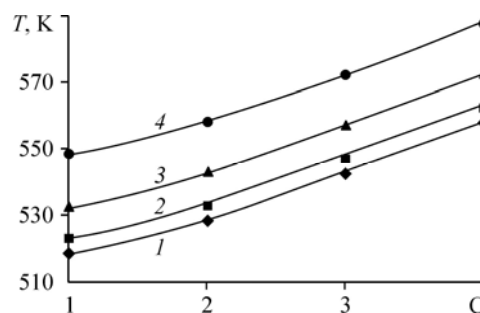


Рис. 3. Зависимость температуры начала термического разложения молекул спиртов в водных растворах от числа атомов углерода для различных значений концентраций спирта x , мол. доли: 1 (1), 0,8 (2), 0,5 (3), 0,2 (4).

Таблица 2

Зависимость скорости термического разложения ($\Delta P/\Delta t$, Па/сек) молекул спиртов в их водных растворах от температуры и состава

Температура, К	Концентрация спирта: x , мол. доли			
	1	0,8	0,5	0,2
	вода–метанол			
603,15	58,33	46,39	33,33	24,44
623,15	133,33	108,05	80,00	58,89
643,15	344,44	275,55	203,61	151,39
	вода–этанол			
603,15	31,94	26,39	20,00	15,00
623,15	83,33	68,05	51,39	40,00
643,15	213,89	175,00	130,55	97,22
	вода–1-пропанол			
603,15	15,55	12,78	9,17	6,67
623,15	44,44	34,72	25,56	18,89
643,15	108,33	86,11	62,5	44,44
	вода–1-бутанол			
603,15	8,33	6,944	5,14	3,78
623,15	23,61	19,17	14,17	10,83
643,15	55,83	45,16	33,06	24,72

разложения молекул спиртов при температуре $T = 623,15$ К. Такая же зависимость характерна и для других исследованных температур разложения. На рис. 5 представлена температурная зависимость скорости термического разложения молекул этанола в его водном растворе для различных значений концентрации. Аналогичная зависимость наблюдается и для остальных систем.

Из анализа результатов исследования термической стабильности алифатических спиртов и их водных растворов можно сделать следующее заключение.

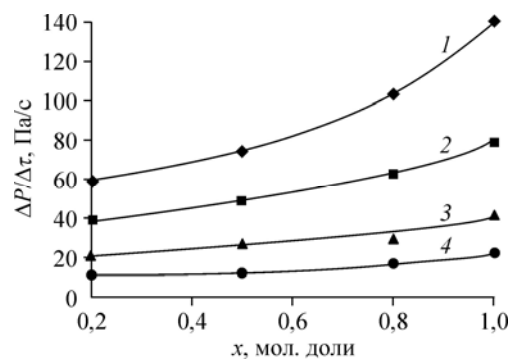
1. Алифатические спирты менее стабильны, чем их водные растворы, при одинаковых условиях. Температуры начала термического разложения спиртов ниже, чем их водных растворов, т. е. вода подавляет процесс термического разложения молекул спиртов.

2. Температура начала термического разложения молекул спиртов, растворенных в воде, уменьшается с ростом их концентрации и увеличивается с ростом числа атомов углерода.

3. При прочих одинаковых условиях скорость термического разложения ($\Delta P/\Delta t$) молекул спиртов в их водных растворах уменьшается с ростом числа атомов углерода и увеличивается с ростом температуры и концентрации спирта.

Таким образом, водные растворы алифатических спиртов, как более стабильные в широком температурном интервале и эффективные по сравнению с индивидуальными

Рис. 4. Концентрационная зависимость величины скорости термического разложения ($\Delta P/\Delta t$, Па/сек) молекул спиртов в их водных растворах при $T = 623,15$ К: вода–метанол (1), вода–этанол (2), вода–1-пропанол (3), вода–1-бутанол (4).



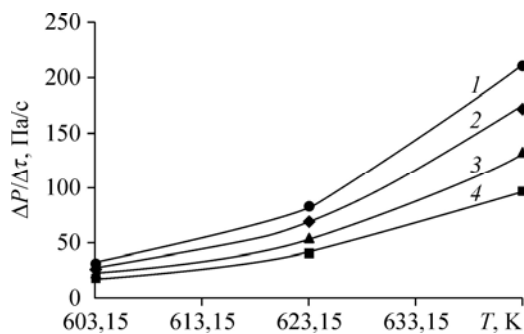


Рис. 5. Зависимость скорости термического разложения ($\Delta P/\Delta t$, Па/сек) молекул этанола в его водном растворе от температуры для значений состава x , в мол. долях спирта: 1 (1), 0,8 (2), 0,5 (3), 0,2 (4).

спиртами, могут быть использованы в качестве смесевых теплоносителей и растворителей для оптимизации различных технологических процессов и унифицирования тепло-механического оборудования.

Список литературы

1. Вукалович М.П., Бабиков Ю.М., Рассказов Д.С. Теплофизические свойства органических теплоносителей. М.: Атомиздат, 1970. 236 с.
2. Четкин А.В. Высокотемпературные теплоносители. М.: Энергия, 1971. 496 с.
3. Бабиков Ю.М., Рассказов Д.С. Органические и кремнийорганические теплоносители. 2-е изд. М.: Энергоатомиздат. 1985. 152 с.
4. Никитин Д.Е. Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляции // ТВТ. 1998. Т. 36, № 2. С. 322–337.
5. Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К. Экспериментальное исследование p , v , t -зависимости этилового спирта // Теплоэнергетика. 1967. Т. 14, № 5. С. 77–84.
6. Barr-David F., Dodge B.F. Vapor-liquid equilibrium at high pressures // Chem. Eng. Data. 1959. No. 2. P. 107–121.
7. Walter H., David A., Steven J. Methanol and ethanol decomposition in supercritical water // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 2005. Vol. 219, No. 3. P. 367–378.
8. Aronowitz D., Naegeli D.W., Glassman I. Kinetics of the pyrolysis of methanol // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81, No. 25. P. 2555–2559.
9. Juan Li., Kazakov A., Dryer F.L. Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor // Int. J. of Chemical Kinetics. 2001. Vol. 33, No. 12. P. 859–867.
10. Juan Li., Kazakov A., Dryer F.L. Experimental and numerical studies of ethanol decomposition reactions // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108, No. 38. P. 7671–7680.
11. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Алирзаев Б.А., Рабаданов Г.А. PVT измерения метанола в критической и сверхкритической областях параметров состояния // Фазовые переходы. критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сб. тр. междунар. конф., 11–14 сентября 2002 г., Махачкала. С. 147.
12. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // ТВТ. 2009. Т. 47, № 2. С. 215–220.
13. Fletcher C.J.M. The thermal decomposition of methyl alcohol // Proc. R. Soc. Lond. A. 1934. № 147. P. 119–128.
14. Barnard J. A., Hughes H.W.D. The pyrolysis of ethanol // Trans. Faraday Soc. 1960. № 56. P. 55–63.
15. Boukis N., Diem V., Galla U., Dinjus E. Methanol reforming in supercritical water for hydrogen production // Combustion Sci. and Technology. 2006. № 178. P. 467–485.
16. Straty G.C., Palavra A.M., Bruno T.J. PVT properties of methanol at temperatures to 300 °C // Int. J. of Thermophysics. 1986. No. 5. P. 1077–1089.

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2012 г.,
после переработки — 10 февраля 2012 г.