

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЖИДКИХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ БЕНЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИНТЕГРАЛЬНЫМ ЭФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ КНУДСЕНА

Д.Г. Зайцев

Научный руководитель – д.х.н, профессор Г.Я. Кабо  
Белорусский государственный университет

Метилловые эфиры бензолкарбоновых кислот: метилбензоат, *орто*-метилтолуилат, *мета*-метилтолуилат – являются побочными продуктами синтеза полиэтилентерефталата на Могилевском производственном объединении «Химволокно» и используются в различных технологических процессах. Большое значение имеет изучение процесса парообразования метиловых эфиров для оптимизации процесса очистки целевого соединения–диметилтерефталата.

Давление насыщенного пара метиловых эфиров бензолкарбоновых кислот определялось интегральным эффузионным методом Кнудсена [1]. При измерении использовались мембраны диаметром  $(0.1833 \pm 0.0004)$  мм и  $(0.4467 \pm 0.0005)$  мм). Эффузионная ячейка объемом  $2 \text{ см}^3$  на  $2/3$  заполнялась стеклянными кольцами. Жидкость смачивала кольца, но поверхность ее была ниже верхних колец на 1 - 2 мм. Такой способ заполнения ячейки предотвращает механический унос жидкости газовой фазой через эффузионное отверстие.

Величина давления насыщенного пара эфиров корректировалась с учетом нарушения изотропии эффундирующего газа в ячейке согласно теории Уолбека [2]. Коррекция проводилась по итерационной схеме с применением разработанной автором компьютерной программы CORRECT. Пересчет необходим при значениях числа Кнудсена ( $K_n = \lambda / d_{отв}$ ) ниже 10. При  $K_n$  более 10 исправленное давление совпадает с рассчитанным по классической формуле [3]. Применение процедуры Уолбека при  $K_n$  менее 0.5 - 0.4 дает неудовлетворительные результаты.

Зависимости исправленной величины давления насыщенного пара от температуры аппроксимировались линейным уравнением:

$$\ln(p_{\text{нас}} / \text{Па}) = a + b/(T, \text{К}) \quad (1)$$

так как температурный интервал измерения не превышал 30 К.

Энтальпия и энтропия испарения эфиров были рассчитаны на основании значений параметров  $a$  и  $b$  уравнения (1). Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица

Термодинамические параметры парообразования метиловых эфиров бензолкарбоновых кислот

Соединение	$\langle T \rangle$ К	$a$	$b$	$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S_{\text{м}}^{\circ}}{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$
Метилбензоат	279.77	$27.37 \pm 0.19$	$-6968 \pm 51$	$57.94 \pm 0.42$	$131.9 \pm 1.6$
<i>орто</i> -метилтолуилат	287.56	$27.06 \pm 0.61$	$-7019 \pm 176$	$58.36 \pm 1.5$	$129.3 \pm 5.1$
<i>мета</i> -метилтолуилат	283.37	$27.83 \pm 0.42$	$-7448 \pm 119$	$61.93 \pm 0.99$	$135.7 \pm 3.5$

Энтальпии испарения, полученные из величин давления насыщенного пара согласуются с калориметрическими [4] в пределах экспериментальной погрешности использованных методов.

## Литература

1. Dz. Zaitsau, *et al* // J. Chem. Eng. Data 2003 (pub. on web)
2. P. Wahlbeck // J Chem. Physics 1971, 55, 1709
3. M. Knudsen // Ann. Phys., 1909, 29, 179
4. Y. Maksimuk, *et al* // J. Chem. Eng. Data 1998, 43, 293