

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 ± 0.0004) мм и (0.4467 ± 0.0005) мм). Эффузионная ячейка объемом 2 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 ± 0.19	-6968 ± 51	57.94 ± 0.42	131.9 ± 1.6
<i>орто</i> -метилтолуилат	287.56	27.06 ± 0.61	-7019 ± 176	58.36 ± 1.5	129.3 ± 5.1
<i>мета</i> -метилтолуилат	283.37	27.83 ± 0.42	-7448 ± 119	61.93 ± 0.99	135.7 ± 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