



УДК 544.344.2:544.344.012-013-016:544.344.015.32-33

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–ДИПРОПИЛАМИН



М. П. Смотров, В. А. Уметчиков, В. В. Данилина, Д. Г. Черкасов

Смотров Максим Павлович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Уметчиков Валерий Александрович, студент 4-го курса Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Данилина Вероника Владимировна, магистрант 2-го года Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Дипропиламин является одним из перспективных антирастворителей для экстрактивной кристаллизации солей, однако его растворимость в воде и фазовые равновесия в его водных растворах в широком интервале температур до сих пор подробно не изучены. Обзор литературы показал, что систему вода–дипропиламин относят к расслаивающимся системам с нижней критической температурой растворения (НКТР). Нами визуально-политермическим методом в интервале  $-25$ – $90$  °С изучены фазовые равновесия в двойной системе вода–дипропиламин, построена фазовая диаграмма системы. Детальное изучение фазовых состояний выявило, что расслоение ниже  $-1.9$  °С осуществляется в переохлажденных смесях воды и дипропиламина, т.е. является неравновесным. На той части бинадальной кривой, которая находится в метастабильной области, методом отношения объема фаз определены координаты нижней критической точки: НКТР =  $-4.7$  °С, 27.2 мас.% дипропиламина. Впервые установлено, что при  $-1.9$  °С в системе осуществляется невариантное монотектическое равновесие, твердой фазой которого является лед. Впервые определено, что вода и дипропиламин образуют конгруэнтно плавящееся при  $-15.6$  °С соединение  $2(C_3H_7)_2NH \cdot H_2O$ . При температуре  $-20.4$  °С в системе осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед и химическое соединение  $2(C_3H_7)_2NH \cdot H_2O$ .

**Ключевые слова:** растворимость, фазовые равновесия, критические явления, двойная система, фазовая диаграмма, монотектическое состояние, расслоение, алифатические амины, дипропиламин.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382>

Алифатические амины широко используются в производстве гербицидов, эмульгаторов, ингибиторов коррозии металлов, при стабилиза-

ции трихлор- и перхлорэтилена. Относительно новой областью применения низкомолекулярных аминов является их использование в качестве антирастворителей в процессе экстрактивной кристаллизации солей. Для данного способа получения солей наиболее подходящими свойствами обладают вторичные и третичные амины, так как их водные растворы имеют достаточно низкую нижнюю критическую температуру растворения (НКТР). Одним из перспективных антирастворителей является дипропиламин.

Двойную систему вода–дипропиламин многие исследователи относят к расслаивающимся системам с нижней критической температурой растворения [1–5]. Впервые эта система была исследована R. W. Hobson с соавторами [1] в интервале  $-4.8$ – $74.8$  °С. Было установлено, что НКТР в этой системе равна  $-4.8$  °С. Растворимость компонентов в работе определяли визуально-политермическим методом. Авторы отмечают, что состав смеси, отвечающий критическому раствору, приблизительно составляет 34 мас.% амина, однако не указывают метод, с помощью которого он определен. В статье также указано, что при температуре  $-5$  °С в смеси состава 25.21 мас.% дипропиламина наблюдается голубая опалесценция. Вероятно, опалесценция является свидетельством критических явлений в околоскритической области. Анализ представленных в работе [1] данных позволяет сомневаться в точности приведенных авторами состава и температуры критического раствора.

В работе [2] приводятся данные по взаимной растворимости для смесей компонентов 51 двойной системы вода–амин в интервале температур  $0$ – $90$  °С, в том числе для двойной системы вода–дипропиламин. Растворимость автор определял методом стандартных добавок. Смеси воды и амина термостатировали при определенной температуре, затем отбирали равновесные фазы и с помощью газовой-жидкостной хроматографии определяли их состав. В работе [2] не исследовали растворимость компонентов ниже  $0$  °С и не определили координаты нижней критической точки (НКТ).

Э. И. Степанова с соавторами [3] определили взаимную растворимость компонентов двойной



системы *вода–дипропиламин* при 30°C. Содержание амина в водной фазе составляло 3.7 мас.%, а в органической – 80.4 мас.%.

I. Nagata с соавторами [4], используя модели UNIQUAC и расширенный UNIQUAC, рассчитали бинодальную кривую в двойной системе *вода–дипропиламин*. Рассчитанная с помощью расширенной модели UNIQUAC бинодальная кривая для системы *вода–дипропиламин* хорошо согласуется с данными, приведенными в [1]. Однако состав, отвечающий НКТ, авторы работы [4] не указали.

М. Gógal с соавторами [5] провели литературный обзор по взаимной растворимости компонентов 24 двойных систем *вода–алифатический амин*, в том числе и *вода–дипропиламин*. В работе с помощью математических уравнений провели аппроксимацию из данных, полученных в работах [1–3] и построили бинодальную кривую. Для расчетов было использовано значение НКТР, равное 268.4 К (–4.75°C), а содержание дипропиламина в смеси, отвечающей критическому составу, было равно 5 мол.% (22.8 мас.%). Данная критическая температура близка к НКТР, определенной R. V. Hobson с соавторами [1], однако критический состав значительно отличается от полученного в [1]. Следует отметить, что критический состав рассчитывался в [5] с помощью математических уравнений.

Таким образом, экспериментальные данные по взаимной растворимости в двойной системе *вода–дипропиламин*, полученные R. V. Hobson [1] и Э. И. Степановой с соавт. [3], хорошо согласуются и значительно отличаются от полученных в [2]. Значительные отклонения (~5 мас.%) проявляются в области концентраций, богатой амином. Примерные координаты НКТ определены только в [1], причем их достоверность вызывает сомнение. Фазовые состояния в смесях компонентов двойной системы *вода–дипропилами* при температурах ниже –4.8°C вообще не исследованы.

Настоящая работа посвящена политермическому изучению фазовых равновесий и критических явлений в двойной системе *вода – дипропиламин* с целью построения ее фазовой диаграммы и определения растворимости компонентов в широком интервале температур.

### Материалы и методы

В работе были использованы вода и дипропиламин. Бидистиллированную воду ( $n_D^{20}=1.3330$ ) получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат дипропиламина (Acrossorganics) с

содержанием основного вещества  $\geq 99.0\%$  ( $t_{\text{кип}}=110.7^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1.4050$ ) не подвергали дополнительной очистке. Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления  $n_D^{20}$ ; их физические константы совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [6].

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы  $\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  изучали визуально-политермическим методом [7] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале –25–90°C. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [8] и подтверждали графически путем построения диаметра В. Ф. Алексеева [9] на поле расслоения фазовой диаграммы системы. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 и низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» с погрешностью 0.1°C. Температуру измеряли калиброванными децимальными ртутными термометрами с погрешностью 0.1°C. Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур для переходов  $l_1 \rightleftharpoons l_1 + l_2$  и  $l_2 \rightleftharpoons l_1 + l_2$  или только со стороны более низких температур для переходов  $l_1 + S \rightleftharpoons l_1$ ,  $l_2 + S \rightleftharpoons l_2$ ,  $l_1 + S_1 \rightleftharpoons l_1$ ,  $l_1 + S \rightleftharpoons l_1 + l_2 + S \rightleftharpoons l_1 + l_2$ .

### Результаты и их обсуждение

Для построения фазовой диаграммы двойной системы *вода–дипропиламин* политермически исследованы фазовые равновесия и критические явления в тридцати трех смесях компонентов (табл. 1). На полученной фазовой диаграмме (рисунок) бинодальная кривая отделяет поле расслоения  $l_1 + l_2$  от полей гомогенно-жидкого состояния (обозначены как  $l_1$  и  $l_2$ ). На поле двухжидкофазного равновесия построены ноды и определены графически составы равновесных жидких фаз при восемнадцати температурах (табл. 2). Состав критической смеси (26.5 мас.% дипропиламина) был определен графически с помощью диаметра Алексеева, проведенного через середины нод до пересечения с бинодальной кривой. Этот состав немного отличается



Таблица 1

## Температуры переходов фазовых состояний в зависимости от содержания дипропиламина в двойной системе вода–дипропиламин

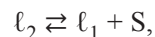
ДПА, мас.%	$l_2 \rightleftharpoons l_2+S$	$l_2 \rightleftharpoons l_1+l_2$	$l_1+S \rightleftharpoons l_1+l_2$	$l_1+l_2 \rightleftharpoons l_1$	$l_1 \rightleftharpoons l_1+S$	$l_1 \rightleftharpoons l_1+S_1$
0.00	0.0					
1.34	-0.1	87.4				
1.68	-0.1	62.6				
2.01	-0.1	53.8				
3.52	-0.4	30.6				
5.13	-0.6	18.8				
8.18	-1.2	2.8				
10.48			-1.9			
16.03			-1.9			
20.26			-1.9			
25.13			-1.9			
25.85			-1.9			
26.24			-1.9			
27.04			-1.9			
27.20			-1.9			
29.96			-1.9			
39.90			-1.9			
46.94				-1.7	-2.0	
49.97				-0.1	-2.6	
59.94				5.7	-3.5	
70.06				13.5	-6.8	
75.64				21.8	-13.3	
78.73				27.6	-18.8	
80.83				30.5		-19.8
82.48				34.4		-19.6
85.01				39.1		-18.4
87.54				45.4		-17.8
90.33				58.0		-16.4
91.49				65.2		-16.2
92.62				70.7		-15.6
93.04				75.8		-16.2
93.56						-16.6
95.02						-17.8
97.20						-20.0

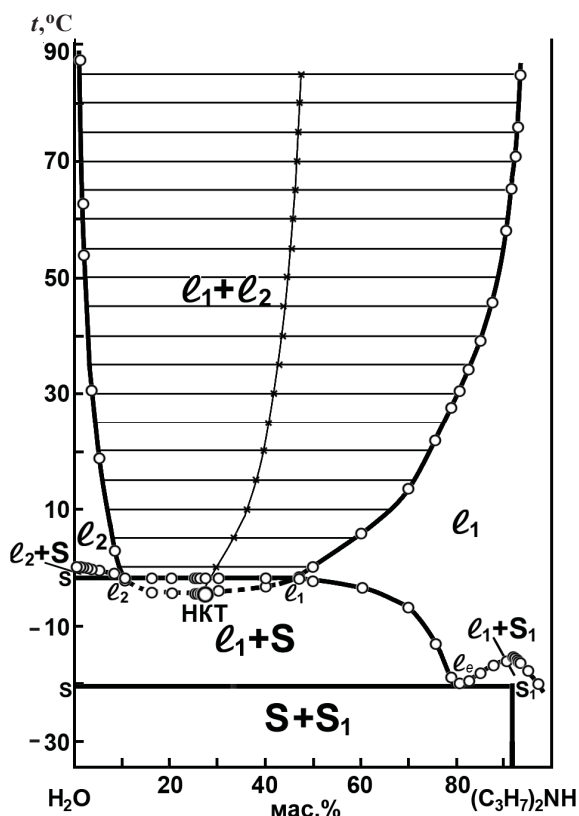
от определенного нами экспериментально по методу отношения объемов фаз (27.2 мас.% дипропиламина). Нижняя критическая температура растворения составила  $-4.7^\circ\text{C}$ .

Было установлено, что часть бинальной кривой ниже  $-1.9^\circ\text{C}$  (на рисунке обозначена пунктиром) соответствует метастабильному равновесию  $l \rightleftharpoons l_1 + l_2$ , которое наблюдается в переохлажденных жидких смесях. На этой части

бинальной кривой располагается НКТ (температура  $-4.7^\circ\text{C}$ , содержание амина 27.2 мас.%). Фазовая диаграмма системы вода–дипропиламин представлена на рисунке.

На фазовой диаграмме при  $-1.9^\circ\text{C}$  линия кристаллизации льда  $l_1+S$  соприкасается с бинальной кривой и образуется трехфазное инвариантное монотектическое состояние:





Фазовая диаграмма двойной системы вода–дипропиламин в интервале  $-25-90^{\circ}\text{C}$

Таблица 2

Составы равновесных жидких фаз в двойной системе вода–дипропиламин

$t, ^{\circ}\text{C}$	Содержание дипропиламина в равновесных жидких фазах, мас.%	
	Водная фаза	Органическая фаза
0.0	9.2	50.2
5.0	7.5	59.2
10.0	6.2	66.0
15.0	5.8	70.8
20.0	5.0	74.0
25.0	4.2	77.1
30.0	3.5	80.1
35.0	2.8	82.8
40.0	2.4	85.2
45.0	2.2	87.2
50.0	2.1	88.8
55.0	2.0	89.8
60.0	1.9	90.8
65.0	1.8	91.5
70.0	1.6	92.6
75.0	1.5	93.0
80.0	1.4	93.3
85.0	1.2	93.5

где  $l_1$  – органическая фаза,  $l_2$  – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая собой кристаллы льда. Ниже неинвариантной температуры наблюдается двухфазное моновариантное состояние  $l_1+S$ , представляющее собой насыщенный в отношении кристаллов льда раствор с большим содержанием амина. Выше неинвариантной температуры на фазовой диаграмме находятся поля насыщенных в отношении кристаллов льда растворов с высоким содержанием воды в жидкой фазе  $l_2+S$  и двух жидких фаз  $l_1+l_2$ . С повышением температуры взаимная растворимость воды и дипропиламина уменьшается и область расслоения увеличивается.

В области высоких концентраций амина на линии ликвидуса существует четко выраженный максимум. Этот максимум, вероятно, соответствует химическому соединению воды и дипропиламина. Исходя из вида максимума, можно сделать вывод, что данное соединение плавится без разложения при  $-15.6^{\circ}\text{C}$ , т.е. является конгруэнтным. Состав соединения определен только графически по диаграмме:  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . На рисунке твердая фаза, отвечающая этому химическому соединению, обозначена как  $S_1$ .

При  $-20.4^{\circ}\text{C}$  в изучаемой системе осуществляется трехфазное неинвариантное эвтектическое состояние:



где  $l_1$  – органическая фаза, S – твердая фаза, представляющая собой кристаллы льда,  $S_1$  – твердая фаза, отвечающая химическому соединению. Эвтектическая точка определена графически и соответствует смеси, содержащей 80.4 мас.% дипропиламина.

Таким образом, двойная система вода–дипропиламин не относится к двойным расслаивающимся системам с НКТР. Впервые установлено, что в данной системе при  $-1.9^{\circ}\text{C}$  происходит образование неинвариантного монотектического состояния. Фазовые переходы, отвечающие расслоению, при температурах ниже  $-1.9^{\circ}\text{C}$  осуществляются в переохлажденных смесях воды и дипропиламина, т.е. являются неравновесными. Стоит отметить, что определенная нами НКТР метастабильного фазового перехода ( $-4.7^{\circ}\text{C}$ ) совпала в пределах погрешности ( $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ) с критической температурой из работы [1], однако составы критических растворов сильно отличаются. Впервые определено, что вода и дипропиламин образуют конгруэнтно плавящееся соединение состава  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{пл}} = -15.6^{\circ}\text{C}$ ).



## Список литературы

1. Hobson R. W., Hartman R. J., Kanning E. W. A Solubility Study of Di-n-propylamine // J. Am. Chem. Soc. 1941. Vol. 63. P. 2094–2095.
2. Stephenson R. M. Mutual Solubility of Water and Aliphatic Amines // J. Chem. Eng. Data. 1993. Vol. 38. P. 625–629.
3. Степанова Э. И., Кухаренок И. С., Куражева А. В., Харисов М. А. Исследование фазового равновесия жидкость–жидкость в системе пропанол–вода–ди-н-пропиламин при 30°C // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 1180–1181.
4. Nagata I., Meyer T., Gmehling J. Correlation of binary liquid-liquid equilibrium data over a wide temperature range using UNIQUAC and extended UNIQUAC models // Fluid Phase Equilibria. 1991. Vol. 65. P. 19–39.
5. Góral M., Shaw D. G., Maczynski A., Wisniewska-Gocłowska B., Oracz P. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 96. Amines with Water. Part 1. C4–C6 Aliphatic Amines // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. 2012. Vol. 41, № 4. P. 043106 (40 p.).
6. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл., 1988–1998.
7. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
8. Трейбал Р. Жидкостная экстракция : пер. с англ. / под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
9. Алексеев В. Ф. О взаимной растворимости жидкостей // Горн. журн. 1879. Т. 4, № 10. С. 83–114.

### Phase Equilibria and Component Solubility in the Binary System *Water + Dipropylamine*

M. P. Smotrov, V. A. Umetchikov,  
V. V. Danilina, D. G. Cherkasov

Maksim P. Smotrov, <https://orcid.org/0000-0003-0692-9139>, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Valeriy A. Umetchikov, <https://orcid.org/0000-0001-6558-7381>, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Veronika V. Danilina, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Dmitry G. Cherkasov, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Dipropylamine is one of the promising antisolvents for extractive salt crystallization, but its solubility in water and phase equilibria in its aqueous solutions over a wide temperature range has not been studied in detail until now. The review of the literature shows that the water-dipropylamine system is classified as a self-separating system with a lower critical solution temperature (LCST). We used the visual-polythermal method in a  $-25$ – $90^\circ\text{C}$  range to study phase equilibria in the binary system water-dipropylamine and to plot the phase diagram of the system. A detailed study of phase states has revealed that the separation below  $-1.9^\circ\text{C}$  takes place in overcooled mixtures of water and dipropylamine, i.e. it is nonequilibrium. On the part of the binodal curve that is in the metastable region, the coordinates of the lower critical solution temperature were evaluated by the phase volume ratio method:  $\text{LCST} = -4.7^\circ\text{C}$ , 27.2 wt.% of dipropylamine. It was established for the first time that a non-invariant monotectic equilibrium takes place in the system at  $-1.9^\circ\text{C}$ , whose solid phase is ice crystals. It was found for the first time that water and dipropylamine form the compound  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  congruent melting at  $-15.6^\circ\text{C}$ . At  $-20.4^\circ\text{C}$ , the system has a eutectic equilibrium, whose solid phases are ice and the chemical compound  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

**Key words:** solubility, phase equilibria, critical phenomena, binary system, phase diagram, monotectic state, delamination, aliphatic amine, dipropylamine.

### Образец для цитирования:

Смотров М. П., Уметчиков В. А., Данилина В. В., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и растворимость компонентов в двойной системе вода–дипропиламин // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 4. С. 378–382. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382>

### Cite this article as:

Smotrov M. P., Umetchikov V. A., Danilina V. V., Cherkasov D. G. Phase Equilibria and Component Solubility in the Binary System *Water+Dipropylamine*. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 4, pp. 378–382 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382>