



УДК 544.544.344.012-14-13+54.062

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НИЗКОЛЕТАУЧИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Р.В. Ралис<sup>а</sup>, Г.С. Яблонский<sup>б</sup>, А.А. Слободов<sup>а</sup><sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация<sup>б</sup> Сент-Луисский университет, Сент-Луис, 63103, США

Адрес для переписки: aslobd@gmail.com

### Информация о статье

Поступила в редакцию 16.10.15, принята к печати 25.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-1072-1080

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Ралис Р.В., Яблонский Г.С., Слободов А.А. Определение давления насыщенного пара низколетучих веществ на основе изучения скорости испарения методом термогравиметрического анализа // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 6. С. 1072–1080.

### Аннотация

**Предмет исследования.** Исследование давления насыщенного пара низколетучих индивидуальных соединений представляет сложную задачу с точки зрения как экспериментальной реализации, так и корректности анализа и обработки опытных данных. В силу этого требуется, как правило, привлечение эталонных веществ с хорошо изученными давлениями паров. Последнее резко снижает эффективность применяемых экспериментальных методов и сужает область их применимости. В работе предложен подход к описанию процесса испарения (сублимации) низколетучих веществ, основанный на молекулярно-кинетическом описании процесса с учетом диффузионных и конвективных процессов. Предложенный подход опирается на результаты экспериментальных термогравиметрических исследований в широкой области температур, скоростей потоков продувочных газов и времени. **Метод.** Метод основан на расчете давления насыщенного пара на основе данных скорости испарения методом термогравиметрического анализа в зависимости от температуры, скорости потока продувочного газа и времени испарения. В основе расчета лежит диффузионно-кинетическое описание процесса испарения (потери массы) вещества с открытой поверхности. Метод применим для определения термодинамических характеристик как испарения (равновесие жидкость–пар), так и сублимации (равновесие твердое тело–пар). Предложен соответствующий метод постановки эксперимента и анализа его данных с целью нахождения давлений насыщенного пара индивидуальных низколетучих веществ. **Основные результаты.** Метод апробирован на веществах с недостаточно надежно и полно изученными термодинамическими характеристиками, но нередко используемыми (в силу ограниченности других данных) в качестве эталонных. Изучены процессы испарения (жидкость–пар) для ди-*n*-бутилфталата C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (при 323,15–443,15 К) и сублимации для бензойной кислоты C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (при 303,15–183,15 К). Оба процесса осуществлялись в токе азота N<sub>2</sub> (20–250 мл·мин<sup>-1</sup>), продолжительность испарения-сублимации (термогравиметрического опыта) – 10 час. Получены значения давления насыщенного пара для исследованных веществ, проведен анализ зависимости коэффициента испарения от условий термогравиметрического эксперимента, даны рекомендации по их выбору для определения энтальпии испарения и сублимации по скорости испарения. **Практическая значимость.** Представленный теоретико-экспериментальный аппарат позволяет определять давление насыщенного пара методом термогравиметрического анализа для широких классов соединений с различной летучестью, в том числе низколетучих. Предложенный метод базируется на данных по изотермическому испарению (сублимации) и не требует использования эталонов. Рекомендуется его применение для исследования широкого круга высококипящих соединений – таких как фармакологически активные субстанции, масла, «зеленые растворители», включая ионные жидкости, и другие вещества.

### Ключевые слова

термогравиметрия, поток, равновесие, насыщенный пар, коэффициент испарения, сублимация, давление, жидкость–пар, твердое тело–пар, плотность, коэффициент диффузии.

## DETERMINATION OF SATURATION VAPOR PRESSURE OF LOW VOLATILE SUBSTANCES THROUGH THE STUDY OF EVAPORATION RATE BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

R.V. Ralys<sup>а</sup>, G.S. Yablonsky<sup>б</sup>, A.A. Slobodov<sup>а</sup><sup>а</sup> ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russian Federation<sup>б</sup> Saint Louis University, St. Louis, 63103, USA

Corresponding author: aslobd@gmail.com

**Article info**

Received 16.10.15, accepted 25.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-1072-1080

Article in Russian

**For citation:** Ralys R.V., Yablonsky G.S., Slobodov A.A. Determination of saturation vapor pressure of low volatile substances through the study of evaporation rate by thermogravimetric analysis. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 1072–1080.

**Abstract**

**Subject of Study.** Research of vapor pressure of low volatile substances is a complicated problem due to both direct experimental implementation complexity and, most significantly, the issues faced correctness of the analysis and processing of experimental data. That is why it is usually required engaging the reference substances (with vapor pressures well studied). The latter drastically reduces the effectiveness of the experimental methods used and narrows their applicability. The paper deals with an approach to the evaporation process description (sublimation) of low volatile substances based on molecular kinetic description in view of diffusive and convection processes. The proposed approach relies on experimental thermogravimetric findings in a wide range of temperatures, flow rates of the purge gas and time. **Method.** A new approach is based on the calculation of the vapor pressure and uses the data about the speed of evaporation by thermogravimetric analysis depending on the temperature, the flow rate of the purge gas, and the evaporation time. The basis for calculation is the diffusion-kinetic description of the process of evaporation (mass loss) of the substance from the exposed surface. The method is applicable to determine the thermodynamic characteristics for both the evaporation (the equilibrium liquid - vapor) and sublimation (the equilibrium solid - vapor). We proposed the appropriate method of the experiment and analysis of its data in order to find the saturated vapor pressure of individual substances of low volatility. **Main Results.** The method has been tested on substances with insufficiently reliable and complete study of the thermodynamic characteristics but, despite this, are often used (because of the other data limitations) as reference ones. The vaporization process (liquid-vapor) has been studied for di-n-butyl phthalate C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> at 323,15–443,15 K, and sublimation for benzoic acid C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> at 303,15–183,15 K. Both processes have been carried in a stream of nitrogen N<sub>2</sub> (20–250 ml·min<sup>-1</sup>); the duration of evaporation-sublimation (each TGA experiment) is 10 hours. As a result, the vapor pressure of these substances has been determined in a wide temperature range; analysis of the dependence for the evaporation coefficients on TGA experiment conditions has been carried out; recommendations on their choice for determination of the enthalpy of vaporization and sublimation of the evaporation rate have been given. **Practical Relevance.** The presented theoretical and experimental apparatus allows determining the vapor pressure by TGA method for wide classes of compounds with varying volatility (including low volatility). The proposed method requires only necessary data on isothermal evaporation (sublimation) and no standards. It is advisable to use this approach for the study of a wide range of high boiling compounds, such as pharmacologically active substances, oils, "green solvents", including ionic liquids, and others.

**Keywords**

thermogravimetry, flow, equilibrium, saturated vapor, evaporation rate, sublimation, pressure, liquid - vapor, solid - vapor, density, diffusion coefficient

**Введение**

Давление насыщенного пара  $p^{(S)}$  представляет собой фундаментальную характеристику, описывающую равновесие жидкость–пар и твердое тело–пар как для индивидуальных веществ, так и для многокомпонентных систем, включая реакционные [1–3]. Особое внимание привлекают многочисленные низкотлетучие соединения, поскольку они представляют собой широкий класс соединений, имеющих многочисленные области применения, такие как фармакологически активные вещества, гербициды и пестициды, биотоплива, а также растворители, используемые во множестве промышленных процессов, – так называемые «ионные жидкости» [4–7].

Знание величины  $p^{(S)}$  позволяет не только описать термодинамические свойства индивидуальных веществ, но и определять с применением аппарата термодинамики фазовых равновесий оптимальные условия проведения реакций синтеза и разделения как в условиях индивидуальных превращений, так и в условиях одновременных химических и фазовых превращений. Последнее особо ценно, поскольку позволяет повышать эффективность технологических процессов путем сокращения энергозатрат и повышения выхода конечного продукта [2].

На данный момент экспериментальное определение значений  $p^{(S)}$  для низкотлетучих веществ является непростой задачей. Существуют классические экспериментальные техники, позволяющие находить эту величину, такие как статический метод, эбуллиометрия, метод переноса, метод Кнудсена [8–11]. Однако эти методы, несмотря на высокую точность и возможность измерений в широких температурных диапазонах, имеют существенные ограничения. К ним относятся необходимость в больших навесках изучаемого вещества, значительная продолжительность экспериментов, необходимость в высоком вакууме. Большие навески далеко не всегда доступны, особенно в случае продуктов тонкого органического синтеза, например, лекарств. Значительная длительность экспериментов также является ограничением, поскольку длительный нагрев при повышенных температурах может приводить к разложению анализируемого образца. Высокий вакуум требуется для эбуллиометрических измерений, а также экспериментов по статическому методу и методу Кнудсена, при этом нарушение вакуума требует повторения эксперимента, делая полученные величины ненадежными, а процессы сорбции паров образца – громоздкой конструк-

ции измерительных установок, отделения сорбированных атмосферных газов, а также его декомпозиции, что не позволяет достоверно получить интересующие давления.

Одним из новых методов, позволяющих обойти эти ограничения, является метод термогравиметрического анализа (ТГА), в рамках которого возможно определение давления насыщенного пара, а также энтальпий испарения или сублимации с использованием небольших навесок вещества, без необходимости применения вакуума и за короткое время [6, 12–14]. К числу достоинств ТГА можно отнести высокую точность и воспроизводимость измеряемых сигналов, позволяющих надежно определять требуемые свойства, а также простоту и надежность самой экспериментальной установки.

Метод ТГА, однако, не лишен и недостатков. Существующие на данный момент подходы требуют использования эталонных веществ с хорошо изученными давлениями пара, что значительно сужает область применения метода. Таким образом, актуальной задачей является такая постановка ТГА экспериментов, в которой использование эталонных веществ не является необходимым.

### Проблематика решения на основе ТГА исследований

В основе метода лежит уравнение Лэнгмюра [15] для испарения вещества с открытой поверхности, связывающее скорость испарения с давлением насыщенного пара:

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha p^{(s)} S_V \sqrt{\frac{RT}{2\pi m^2}}, \quad (1)$$

где  $\frac{dm}{dt}$  – скорость испарения образца,  $\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $\alpha$  – так называемый коэффициент испарения (конденсации);  $p^{(s)}$  – давление насыщенного пара, Па;  $S_V$  – поверхность испарения, численно равная площади сечения тигля с образцом,  $\text{м}^2$ ;  $M$  – молярная масса образца,  $\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ;  $T$  – температура, К.

Уравнение Лэнгмюра (1) базируется на молекулярно-кинетической теории и распределении Больцмана в состоянии равновесия, и справедливо в условиях химической устойчивости вещества при переходе его из конденсированной фазы в парообразное состояние.

Таким образом, в соответствии с (1), при известной величине коэффициента испарения давление насыщенного пара определяется напрямую через скорость испарения. В частном случае насыщенного пара, т.е. наличия динамического равновесия между потоками испаряющегося и конденсирующегося вещества, коэффициент испарения равен нулю. В другом крайнем случае – при испарении с открытой поверхности в вакуум, когда отсутствует поток конденсирующегося вещества – коэффициент испарения равен единице. В целом же коэффициент испарения представляет собой сложную функцию, определяемую свойствами вещества и условиями опытов.

В присутствии потока постороннего газа, уносящего молекулы испаряющегося вещества, коэффициент испарения принимает значения, значительно меньшие единицы (в зависимости от скорости потока), как это и имеет место при испарении в условиях ТГА эксперимента. Здесь всегда присутствует продувочный газ, уносящий продукты разложения или испарения от чувствительного элемента термомикровесов [12, 16, 17].

Для практического применения данной методологии и нахождения коэффициента испарения используют так называемые эталонные вещества, однако распространение полученных результатов от эталонных на неисследованные соединения приводит к значительным погрешностям [5, 18, 19]. Основная причина этого – предположение, что коэффициент испарения зависит только от условий эксперимента, но не зависит от изучаемого вещества. При условии, что это предположение верно, можно определить коэффициент испарения через скорость испарения вещества с известным заранее давлением. Однако при различии структур эталонных и изучаемых соединений погрешности в результатах неизбежны. Эта проблема становится особенно актуальной в случае, если нет веществ с подобной структурой и известными давлениями насыщенного пара.

Другой подход, учитывающий структуру и свойства соединений, был предложен Фоке [20], когда коэффициент испарения рассматривается как функция коэффициента диффузии:

$$\alpha = \frac{D}{x_0} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии испаряемого вещества в продувочном газе,  $\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $x_0$  – расстояние, на которое диффундируют испаряющиеся молекулы, м. Недостаток этого метода заключается в двух факторах:

1. необходимо знать коэффициент диффузии изучаемого вещества для определения давлений насыщенного пара, а этот параметр изучен хуже, чем давления;
2. полученная модель (2) не объясняет наблюдаемую экспериментально зависимость скорости испарения от расхода продувочного газа.

Таким образом, существующие на данный момент подходы, применяемые для определения давлений насыщенного пара, не дают удовлетворительного ответа на вопрос, каким образом можно с высокой точностью определить эту величину без применения эталонных веществ, а также знания дополнительных свойств изучаемого вещества.

### Описание предлагаемого метода расчета

Для решения данной проблемы может быть использована физико-химическая модель рассматриваемого процесса [21], учитывающая как молекулярно-кинетические аспекты (типа уравнения (1) Лэнгмюра), так и диффузионные (выраженные уравнением (2) Фокке). На этой основе может быть найден коэффициент испарения и давление насыщенного пара низкотлетучих соединений соответственно. Данная модель позволяет учитывать в полной мере как свойства вещества, так и условия эксперимента.

В соответствии с этим подходом для решения задачи о коэффициенте испарения рассматривается молярный поток вещества, испаряющегося с плоской поверхности конденсированной фазы в условиях ТГА эксперимента. В ТГА эксперименте вещество испаряется в слой практически неподвижного газа, массоперенос в котором описывается первым законом Фика. Далее поток вещества поступает в область движущегося в направлении вверх от тигля подвижного газа-носителя, при этом концентрация паров вещества равна в этом потоке концентрации пара на выходе из диффузионного слоя.

Применение данного подхода, расчетного аппарата молекулярно-кинетической теории, диффузионной кинетики и теории конвекции приводит в итоге [21–23] к определению всех необходимых параметров модели и, в частности, к следующему выражению для коэффициента испарения:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \frac{D}{\sqrt{(DS_V / \dot{V} + x_0)^2 + 2DKt}}, \quad (3)$$

где  $\dot{V}, K$  – соответственно скорость потока (расхода) продувочного газа и отношение плотности пара к плотности конденсированной фазы (жидкой или твердой) исследуемого вещества.

В общем случае коэффициент испарения (конденсации) существенно зависит от свойств испаряющегося вещества и от условий эксперимента. Свойства вещества, оказывающие влияние на величину этого параметра, включают молярную массу  $M$ , коэффициент диффузии  $D$  в продувочном газе, отношение  $K$  плотностей паровой и конденсированной фаз исследуемого соединения. Из этих свойств только молярная масса вещества (при условии отсутствия химических превращений) остается постоянной. Остальные свойства зависят также и от температуры.

Условия эксперимента, влияющие на значение коэффициента испарения, – это температура, свойства продувочного газа (вязкость и давление), расход продувочного газа, геометрические характеристики используемых термовесов, а также продолжительность изотермического испарения. Свойства продувочного газа определяют коэффициент диффузии испаряющегося вещества, а следовательно, и скорость испарения в ТГА эксперименте, что подтверждено экспериментальными наблюдениями за скоростью испарения ионных жидкостей [24]. При увеличении расхода  $\dot{V}$  продувочного газа коэффициенты испарения, при фиксированных значениях остальных экспериментальных параметров, асимптотически сходятся.

Геометрические параметры термогравиметрического анализатора – площадь свободного сечения и диаметр тигля с образцом – определяют величины  $x_0$  и  $S_V$ . Чем меньше площадь свободного сечения, определяемая разностью диаметров ячейки термовесов и тигля с образцом, тем больше значение исходного диффузионного пути  $x_0$  из-за большей толщины диффузионного слоя неподвижного газа над образцом. Большая поверхность  $S_V$  испарения, соответствующая тиглю с широким диаметром, приводит к уменьшению коэффициента испарения в случае небольших расходов продувочного газа. В случае же больших расходов продувочного газа коэффициент испарения практически перестает зависеть от поверхности испарения.

Продолжительность испарения по-разному влияет на его скорость в зависимости от температуры, а следовательно, и от значения параметра  $DK$ . Поскольку этот параметр зависит от температуры экспоненциально, из-за входящей туда плотности паровой фазы, то при высоких температурах коэффициент испарения убывает со временем гораздо быстрее, чем при невысоких.

При высоких расходах продувочного газа и небольшой длительности изотермы полученная зависимость (3), как нетрудно видеть, асимптотически приближается снизу к оценке (2) [20]:

$$\lim_{t \rightarrow 0, \dot{V} \rightarrow \infty} \alpha = \lim_{t \rightarrow 0, \dot{V} \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \frac{D}{\sqrt{(DS_V / \dot{V} + x_0)^2 + 2DKt}} = \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \frac{D}{x_0}.$$

Поскольку коэффициент диффузии в паровой фазе незначительно изменяется с ростом температуры, то при испарении низкотлетучих соединений в течение достаточно короткого времени и при высоком расходе продувочного газа коэффициент испарения может быть принят константой для данного вещества. Длительность изотермы, которая может быть принята небольшой, зависит от температуры: при невысо-

ких температурах, а следовательно, и небольших давлениях, коэффициент испарения изменяется со временем незначительно даже при длительном изотермическом испарении.

Эти результаты и соображения позволяют обоснованно использовать изотермическую термогравиметрию для определения энтальпии испарения и сублимации, как в работах [6, 14, 25], считая коэффициент испарения постоянным для выбранных (фиксированных) условий опытов. Интегрирование выражения (1) для скорости испарения с учетом (3) и начальных условий приводит, как можно видеть, к следующей зависимости испаряющейся массы от времени (здесь  $\rho_s$  – плотность конденсированной фазы):

$$m(t) = m_0 - S_V \rho_s \left( \sqrt{(DS_V/\dot{V} + x_0)^2 + 2DKt} - (DS_V/\dot{V} + x_0) \right). \quad (4)$$

Выражение же (4) для зависимости массы испаряющегося вещества от всех вышеуказанных характеристик представляет собой, по сути, функционально-параметрическую зависимость. Единственной переменной здесь является время (продолжительность испарения), все остальные характеристики – неизменные величины, т.е. параметры данного описания процесса испарения, которые могут быть найдены на основе опытных данных по экспериментальным ТГА измерениям зависимости массы испаряющегося вещества от времени.

### Методика эксперимента

Построенная физико-химическая модель процесса испарения (сублимации) и описанная процедура обработки данных (с целью определения корректных значений давления пара на основании измерений скорости испарения) определяет, по сути, следующую процедуру организации экспериментальных исследований. Необходимо провести серию экспериментов по изотермическому испарению (сублимации) изучаемых веществ для заданной температуры при различных расходах продувочного газа. Обработка полученных данных позволит тогда определить значения всех введенных физико-химических характеристик (параметров) модели (1)–(4) и, как результат, найти искомые значения  $p^{(s)}$  давления насыщенного пара.

Для обеспечения постоянства начального диффузионного пути  $x_0$  образцы испаряемых веществ при различных расходах продувочного газа загружались в тигель с отличиями в массе, не превышавшими  $2 \cdot 10^{-8}$  кг. Для определения воспроизводимости и погрешности давления насыщенного пара каждый эксперимент повторяли не менее трех раз.

Бензойная кислота ( $C_{16}H_{22}O_4$ , CASRN 84-74-2, Флюка) чистотой не менее 99,5% была подвергнута сублимации в условиях вакуума. Чистота соединения после сублимации составила более 99,9 % по данным хроматографического анализа. Ди-*n*-бутилфталат ( $C_{16}H_{22}O_4$ , CASRN 84-74-2, Мерк) чистотой не менее 99,5% был подвергнут перегонке в ротационном испарителе в условиях вакуума. Чистота соединения после дистилляции составила более 99,9 % по данным хроматографического анализа. В качестве продувочного газа использовался сухой азот с чистотой не менее 99,999%, с давлением не более 1,5 атм. В линии прибора давление азота сравнивалось с атмосферным, расход контролировался встроенными диафрагменными расходомерами.

ТГА эксперименты осуществлялись в приборе Netzsch TG Libra 209 F1. Калибровка термодатчика чувствительного датчика производилась по точкам плавления высокочистых металлов, полученных в калибровочном наборе от фирмы Нетч – In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au, с чистотой более 99,999%. Калибровка датчика термовесов была выполнена с использованием внутреннего стандарта, встроенного в прибор, с помощью программы измерения, идущей в комплекте с анализатором. После калибровки погрешность определения температуры составила менее 0,1 К, а массы – менее  $2 \cdot 10^{-10}$  кг. Дрифт сигнала массы детектирован не был. По рекомендации производителя, такая калибровка проводилась для каждого расхода сухого азота, использованного в экспериментах. Скорость нагрева при калибровке составляла  $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

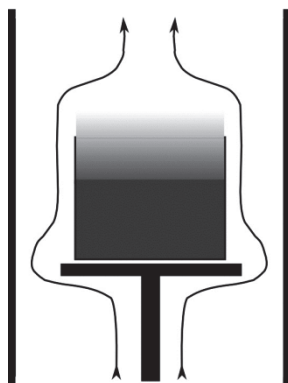


Рис. 1. Схематическое изображение измерительной ячейки ТГА с испаряющимся образцом и потоком продувочного газа

Использован корундовый тигель диаметром 6,8 мм и объемом 85 мкл, идущий в стандартном комплекте прибора. Расположение тигля и схема потока продувочного газа схематически отображены на рис. 1. Тигель заполнялся до верха жидким образцом очищенной бензойной кислоты с помощью микролитрового шприца. Для каждого эксперимента требовалось одинаковое заполнение тигля, что контролировалось по величине массы, расхождение которой между экспериментами не превышало  $2 \cdot 10^{-8}$  кг.

После загрузки образцы бензойной кислоты и ди-*n*-бутилфталата нагревались при заданной скорости азота до требуемой температуры со скоростью  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ , а далее оставались в изотермическом режиме на время не более 24 часов: при температурах менее 343,15 К – на 20 часов, при температурах от 343,15 К и выше – на 10 часов.

### Основные результаты и обсуждение

Далее была осуществлена экспериментальная проверка предлагаемой модели, т.е. определена зависимость коэффициента испарения от свойств низколетучих соединений и параметров эксперимента. Для этого в широком температурном диапазоне изучен как переход жидкость–пар (т.е. процесс испарения) для ди-*n*-бутилфталата  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (CASRN 84-74-2), так и переход твердое тело–пар (процесс сублимации) для бензойной кислоты  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  (CASRN 65-85-0). Выбор этих соединений обусловлен, с одной стороны, тем, что они представляют значительный практический интерес – нередко используются как эталонные при исследовании других низколетучих веществ. С другой стороны, результаты имеющихся исследований их давления пара характеризуются заметной рассогласованностью и недостаточностью экспериментальных данных. Исходя из этого, исследование их давлений пара позволяет не только проверить корректность предложенной модели, но и улучшить качество существующих данных.

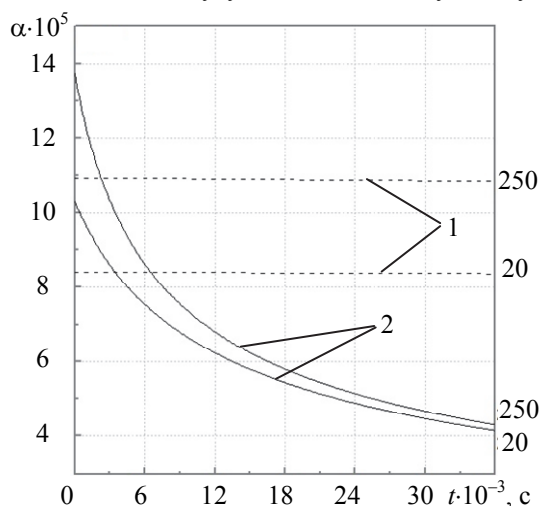


Рис. 2. Зависимости коэффициента испарения ди-*n*-бутилфталата  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  от времени испарения (в диапазоне – 0–10 ч) при температурах 343,15 К (1) и 433,15 К (2) и расходе продувочного газа азота 20 и 250 мл/мин. Все промежуточные кривые от 20 до 250 мл/мин симбатно располагаются между двумя крайними

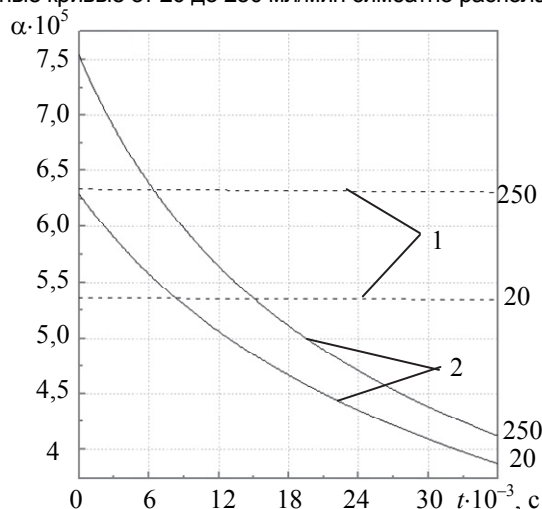


Рис. 3. Зависимости коэффициента испарения при сублимации бензойной кислоты  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  от времени испарения (в диапазоне – 0–10 ч) при температурах 313,15 К (1) и 373,15 К (2) и расходе продувочного газа азота 20 и 250 мл/мин. Все промежуточные кривые от 20 до 250 мл/мин симбатно располагаются между двумя крайними

В соответствии с развиваемым подходом для каждого из гетерогенных процессов была проведена серия ТГА-экспериментов, в которых в изотермическом режиме (при нескольких температурах в изученном диапазоне) измерялась скорость испарения (сублимации) в зависимости от скорости потока продувочного газа (азота  $N_2$ ) и времени. Для проверки воспроизводимости результатов каждый из изотермических опытов повторялся (с практически той же массой навески вещества) не менее трех раз. Полученные зависимости коэффициента испарения от времени (при двух температурах и двух скоростях потока газа) иллюстрируются данными рис. 2, 3. Экспериментальные зависимости скорости испарения и сублимации от температуры, скорости продувки и времени обработаны в соответствии с предложенной моделью (1)–(4). Рассчитанные в итоге этого величины давления насыщенного пара как для ди-*n*-бутилфталата, так и для бензойной кислоты не только хорошо согласованы с группами известных величин, но и заметно их пополняют и уточняют (рис. 4, 5).

Отметим также, что, помимо главной цели – определения давления насыщенного пара, найдены, в соответствии с расчетной моделью (3), также и другие физико-химические параметры исследуемого соединения: коэффициент диффузии  $D$  его паров в продувочном газе, а также плотность его конденсированной фазы (на основе значения  $K$  – отношения плотностей паровой и конденсированной фаз). При этом соблюдается необходимая корректность и согласованность [26] всех полученных равновесных термодинамических и неравновесных кинетических (диффузионных) характеристик рассматриваемого процесса испарения.

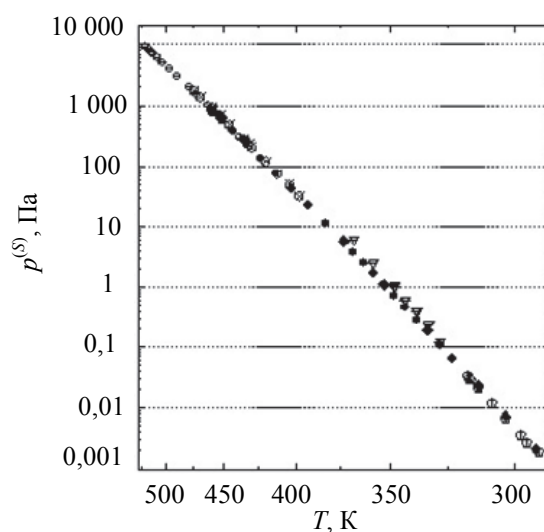


Рис. 4. Сравнение полученных в настоящей работе величин давления насыщенного пара (испарение) ди-*n*-бутилфталата  $C_{16}H_{22}O_4$  (●) и литературных данных (○) [12, 13]

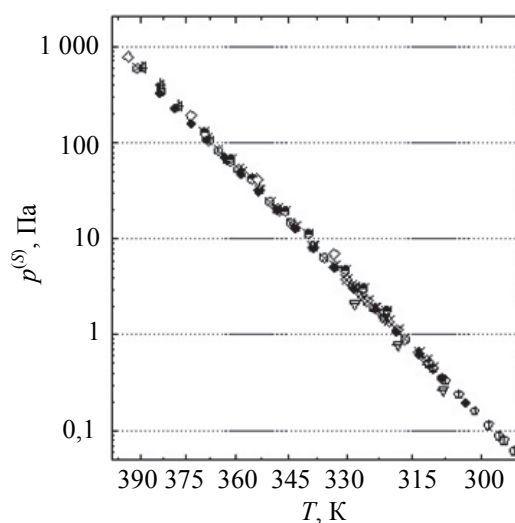


Рис. 5. Сравнение полученных в настоящей работе величин давления насыщенного пара (сублимация) бензойной кислоты  $C_7H_6O_2$  (●) и литературных данных (○) [12, 13]

### Заключение

Разработанный подход к описанию процесса испарения (сублимации) низколетучих веществ, основанный на молекулярно-кинетическом описании процесса с учетом диффузионных и конвективных процессов, опирается на результаты экспериментальных термогравиметрических исследований в широкой области температур, скоростей потоков продувочных газов и времени. Он позволяет после соответствующей параметризации и обработки результатов экспериментов получать достаточно надежные значения давления паров во всей области значений параметров состояния и условий опытов.

При этом показана корректность описания процессов испарения и сублимации, что обеспечивает необходимую достоверность получаемых величин давления паров без привлечения эталонных соединений (которые обычно используются при исследовании низколетучих соединений), что резко расширяет возможности и спектр применения данного подхода по сравнению с традиционными методами.

Показано, что предложенная модель, описывающая испарение с открытой поверхности, корректно учитывает влияние на коэффициент (скорость) испарения как свойств изучаемого вещества, так и условий эксперимента. Данная модель предсказывает влияние расхода продувочного газа, наблюдаемое в эксперименте, а также показывает, что предположение о независимости коэффициента испарения от свойств вещества не является верным в общем случае.

Полученная модель была проверена для веществ с известными, но недостаточно полными и отчасти противоречивыми данными по давлению паров – ди-*n*-бутилфталата  $C_{16}H_{22}O_4$  (процесс испарения) и бензойной кислоты  $C_7H_6O_2$  (процесс сублимации), что позволило для обоих веществ не только обосновать корректность подхода, но также уточнить и пополнить имеющиеся данные по давлению насыщенного пара в зависимости от температуры.

Предложенный подход и аппарат описания процессов испарения (сублимации), его параметризация позволяют получить и другие (помимо давления паров) термодинамические и физико-химические характеристики исследуемых веществ – энтальпии испарения, коэффициенты диффузии, плотности конденсированной фазы.

### Литература

1. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Тензиметрические исследования гетерогенных равновесий. Л.: Химия, 1970. 208 с.
2. de Nevers N. Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, 2012. 384 p.
3. Yaws C.L. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. 2<sup>nd</sup> ed. Elsevier, 2014. doi: 10.1016/B978-0-323-28659-6.00025-2
4. Brooks B.W., Huggett D.B. Human Pharmaceuticals in the Environment: Current and Future Perspectives. Springer, 2012. 302 p.
5. Järvik O., Rannaveski R., Roo E., Oja V. Evaluation of vapor pressures of 5-methylresorcinol derivatives by thermogravimetric analysis // *Thermochimica Acta*. 2014. V. 590. P. 198–205. doi: 10.1016/j.tca.2014.07.001
6. Verevkin S.P., Ralys R. V., Zaitsau D. H., Emel'yanenko V.N., Schick C. Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds // *Thermochimica Acta*. 2012. V. 538. P. 55–62. doi: 10.1016/j.tca.2012.03.018
7. Maton C., De Vos N., Stevens C.V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools // *Chemical Society Reviews*. 2013. V. 42. N 13. P. 5963–5977. doi: 10.1039/c3cs60071h
8. Verevkin S.P. 2 Phase changes in pure component systems: liquids and gases // *Experimental Thermodynamics*. 2005. V. 7. P. 5–30. doi: 10.1016/S1874-5644(05)80004-9
9. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I. Determination of saturated vapor pressure of organic substances from the triple to critical point // *High Temperature*. 2010. V. 48. N 3. P. 328–335. doi: 10.1134/S0018151X10030041
10. Lundblad R.L. Approaches to the Conformational Analysis of Biopharmaceuticals. CRC Press, 2009. 366 p.
11. Paulechka Y.U., Zaitsau Dz.H., Kabo G.J., Strechan A.A. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 439. N 1–2. P. 158–160. doi: 10.1016/j.tca.2005.08.035
12. Wunderlich B. Thermal Analysis of Polymeric Materials. Berlin: Springer, 2005. 907 p. doi: 10.1007/b137476
13. Goodrum J.W., Geller D.P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides // *Bioresource Technology*. 2002. V. 84. N 1. P. 75–80. doi: 10.1016/S0960-8524(02)00006-8
14. Price D.M., Hawkins M. Vapour pressures of hydroxybenzophenone UV absorbers // *Thermochimica Acta*. 1999. V. 329. N 1. P. 73–76.
15. Langmuir I. The Vapor pressure of metallic tungsten // *Physical Review*. 1913. V. 2. N 5. P. 329–342. doi: 10.1103/PhysRev.2.329



16. Gückel W., Synnatschke G., Rittig R. A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection // *Pesticide Science*. 1973. V. 4. N 1. P. 137–147. doi: 10.1002/ps.2780040119
17. Elder J.P. Sublimation measurements of pharmaceutical compounds by isothermal thermogravimetry // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1997. V. 49. N 2. P. 897–905. doi: 10.1007/BF01996775
18. Price D.M. Volatilisation, evaporation and vapour pressure studies using a thermobalance // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. V. 64. N 1. P. 315–322. doi: 10.1023/A:1011522020908
19. Burnham L., Dollimore D., Alexander K. Calculation of the vapor pressure–temperature relationship using thermogravimetry for the drug allopurinol // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 367–368. P. 15–22. doi: 10.1016/S0040-6031(00)00652-3
20. Pieterse N., Focke W.W. Diffusion-controlled evaporation through a stagnant gas: estimating low vapour pressures from thermogravimetric data // *Thermochimica Acta*. 2003. V. 406. N 1–2. P. 191–198. doi: 10.1016/S0040-6031(03)00256-9
21. Ralys R., Uspenskiy A.I., Slobodov A. Evaporation rate converted into saturated vapor pressure from TGA data // *Proc. 13<sup>th</sup> Joint European Thermodynamic Conference (JETC-2015)*. Nancy, France, 2015. P. 90–91.
22. Slobodov A., Uspenskiy A.I., Ralys R., Kremnev D. Thermodynamic modelling of phase-chemical transformations as the method for study of rheological properties of substances // *Építőanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2015. V. 67. N 4. P. 163–167. doi: 10.14382/epitoanyag-jsbcm.2015.27
23. Слободов А.А., Ралис Р.В., Успенский А.Б., Сочагин А.А., Гаврилов А.В. Разработка критериев качества систем и баз термодинамических данных для исследования многокомпонентных физико-химических природных и технологических систем // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2015. № 31 (57). С. 8–12.
24. Heym F., Etzold B.J.M., Kern C., Jess A. Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum // *Green Chemistry*. 2011. V. 13. N 6. P. 1453–1466. doi: 10.1039/c0gc00876a
25. Chatterjee K., Dollimore D., Alexander K. A new application for the Antoine equation in formulation development // *International Journal of Pharmaceutics*. 2001. V. 213. N 1–2. P. 31–44. doi: 10.1016/S0378-5173(00)00644-X
26. Marin G.B., Yablonsky G. *Kinetics of chemical reactions. Decoding complexity*. Wiley-VCH, 2011. 428 p.

- Ралис Ричардас Витаутасович*** – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ricardas.ralys@googlemail.com
- Яблонский Григорий Семенович*** – доктор наук, профессор, Сент-Луисский университет, Сент-Луис, 63103, США, gyablons@slu.edu
- Слободов Александр Арсеньевич*** – доктор химических наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, aslobd@gmail.com
- Ricardas V. Ralys*** – postgraduate, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russian Federation, ricardas.ralys@googlemail.com
- Gregory S. Yablonsky*** – D.Sc., Professor, Saint Louis University, St. Louis, 63103, USA, gyablons@slu.edu
- Alexander A. Slobodov*** – D.Sc., Professor, ITMO University, 197101, Saint Petersburg, Russian Federation, aslobd@gmail.com