

УДК 665.12.002

UDC 665.12.002

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ  
ДВОЙНЫХ СИСТЕМ ЖИРНЫХ КИСЛОТ****ANALYSIS OF PHASE DIAGRAMS OF  
DOUBLE SYSTEMS OF FAT ACIDS**

Доценко Сергей Павлович  
д. х. н., доцент

Dotsenko Sergey Pavlovich  
Dr. Sci. Chem., associate professor

Боровский Анатолий Борисович  
к. т. н., доцент

Borovskiy Anatoliy Borisovich  
Cand. Tech. Sci., associate professor

Фурсина Ангелина Борисовна  
к.х.н  
*Кубанский государственный аграрный  
университет, Краснодар, Россия*

Fursina Angelina Borisovna  
Cand. Chem. Sci.  
*Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia*

Статья посвящена исследованию двойных смесей  
жирных кислот экспериментальными и  
расчетными методами

The article is devoted to research of binary mixtures of  
fat acids by means of experimental and calculation  
methods

Ключевые слова: ДИАГРАММЫ, ЖИРНЫЕ  
КИСЛОТЫ, ПЛАВЛЕНИЕ, СОЕДИНЕНИЯ

Keywords: DIAGRAMS, FAT ACIDS, MELTING,  
COMPOUNDS

Индивидуальные жирные кислоты и их смеси могут использоваться в качестве ТАМ в системах термостабилизации электронных приборов, в системах накопления тепловой энергии, в том числе солнечной. В некоторых технологических процессах масложировой промышленности температура плавления смесей насыщенных жирных кислот является важным производственным параметром (мыловарение). Исследование термодинамических характеристик расплавов жирных кислот позволяет усовершенствовать методы прогноза физико-химических свойств многокомпонентных смесей жирных кислот. В научном плане изучение фазовых равновесий жирных кислот позволяет усовершенствовать общие подходы к изучению растворов, которые наиболее просты при изучении смесей углеводов.

Нами были исследованы фазовые равновесия двойных систем насыщенных жирных кислот. Энтальпии плавления смесей и чистых компонентов, их температуры плавления и теплоемкости определяли по описанным методикам, приведенным в [1]. Термограммы процесса плавления записывали в интервале 30 - 80 °С, данные по теплоемкости

снимали с шагом в 10 °С в том же температурном интервале. Скорость сканирования составляла 0,5 К/мин., чувствительность определения тепловых эффектов – 0,15 Дж/г [1].

Были исследованы 6 систем жирных кислот: миристиновая - пальмитиновая (Ми - Па), пальмитиновая - стеариновая (Па - Ст), миристиновая - стеариновая (Ми - Ст), пентадекановая - стеариновая (Пе - Ст), миристиновая -пентадекановая (Ми - Пе), пентадекановая - пальмитиновая (Пе - Па). Суммарные тепловые эффекты при кристаллизации различных составов в исследуемых системах, определенные методом ДСК, приведены в таблице.

Калориметрические данные по теплотам кристаллизации смесей необходимы для расчета теплот смешения, по величине которых можно прогнозировать образование молекулярных соединений.

Энтальпия плавления системы в каждой точке на диаграмме фазового равновесия складывается из энтальпий [2]:

плавления  $i$  - го и  $j$  - го компонентов  $N_i \Delta H_i^{CM}$  и  $N_j \Delta H_j^{CM}$ ;

(где  $N_i$  и  $N_j$  – мольные доли компонентов).

образования сплава при смешении  $\Delta H_{ij}^{CM}$ ;

переохлаждения  $i$  - го и  $j$  - го компонентов, вычисляемых в соответствии с законом Кирхгофа:

$$N_j \int_{T_{пл}}^{T_c} (C_p^{жс} - C_p^{мес})_i dT, \quad \frac{N_i N_j}{N_j} \int_{T_{пл}}^{T_c} (C_p^{жс} - C_p^{мес})_i dT; \quad (1)$$

Переохлаждения свободного  $i$ -го компонента

$$\left( N_i - \frac{N_i N_j}{N_j} \right) \int_{T_{пл}}^{T_c} (C_p^{жс} - C_p^{мес})_i dT. \quad (2)$$

В итоге тепловой баланс сводится к виду:

$$\Delta H_{ij}^{пл} = N_i \Delta H_i^{пл} + N_j \Delta H_j^{пл} + \Delta H_{ij}^{см} + N_j \int_{T_{пл}}^{T_0} (C_p^{ж} - C_p^{тв})_i dT + \quad (3)$$

$$+ \frac{N_i N_j}{N_j} \int_{T_{пл}}^{T_0} (C_p^{ж} - C_p^{тв})_i dT + (N_i - \frac{N_i N_j}{N_j}) \int_{T_{пл}}^{T_0} (C_p^{ж} - C_p^{тв})_i dT,$$

где  $N_i, N_j$  - мольные доли компонентов;

$\Delta H_i^{пл}, T_i^{пл}$  - теплота и температура плавления компонентов;

$C_p^{ж}, C_p^{тв}$  - мольные теплоемкости чистых компонентов в жидком и твердом состоянии;

$\Delta H_{ij}^{см}$  - энтальпия образования (смешения) жидкого раствора;

$T_0$  - температура плавления эвтектики;  $T_{пл}$  - температура ликвидус.

Теплоемкости миристиновой, пентадекановой, пальмитиновой и стеариновой кислот в твердом (а) и жидком (б) состоянии получены методом ДСК[1].

Результаты исследований, проведенные методами калориметрии и ДТА показали, что в бинарных системах насыщенных жирных кислот образуются молекулярные соединения, которые с учетом ошибки определения температуры, а, следовательно, и состава можно идентифицировать в общем как промежуточные  $\gamma$ -фазы. На основании полученных диаграмм плавкости и последующего анализа промежуточных  $\gamma$ - фаз были предложены стехиометрические составы образующихся в системах жирных кислот молекулярных соединений:

миристиновая - пальмитиновая,

$Mi_3Pa_2$

пальмитиновая - стеариновая, ПаСт

Экспериментальные диаграммы фазового равновесия бинарных систем жирных кислот с областями промежуточных  $\gamma$ -фаз представлены на рис. 1, 2.

Конгруэнтно плавящиеся соединения при отсутствии диссоциации в твердом и жидком состоянии разделяют двойную систему А - В на соответствующее число подсистем, в пределах которых фазовое равновесие может быть представлено простой диаграммой состояния [2]. Устойчивость соединения  $A_mB_n$  в твердом и жидком состоянии подтверждается сингулярным максимумом в точке плавления. Если соединение  $A_mB_n$  частично диссоциировано в жидкой фазе, то кривая ликвидуса несколько сглажена, причем степень диссоциации прямо связана с радиусом кривизны ликвидуса [2].

Если же соединение  $A_mB_n$  диссоциирует не только в жидком, но и в твердом состоянии, сглаженный максимум будет также и на кривой солидуса. Следует иметь в виду, что при существенной диссоциации соединения максимум на диаграмме состояния может быть сдвинут относительно стехиометрического состава. Вполне очевидно, что на основе частично диссоциированного в твердом состоянии соединения формируется только одна, а не две фазы, как в случае недиссоциированного соединения. Однако независимо от вида максимума общий характер фазового равновесия в системе с промежуточной фазой определяется характером ее взаимодействия с компонентами в твердом и жидком состоянии, а, следовательно, и видом возникающих трехфазных равновесий [2].

В исследованных в данной работе двойных системах жирных кислот геометрический характер линий ликвидуса показывает, что молекулярные

соединения образуются не по перитектической реакции, а значит, достаточно устойчивы в жидком и твердом состояниях, поэтому для теоретического прогнозирования фазовых равновесий в двухкомпонентных диаграммах плавкости каждая диаграмма разбивалась на две простые диаграммы с эвтектикой, принимая, что молекулярные соединения ( $A_mB_n$ ) слабо диссоциируют и плавятся без разложения и, следовательно, с относительно небольшой ошибкой ведут себя как чистые вещества.

Таблица - Суммарные тепловые эффекты смесей жирных кислот

Концентрация первого компо- нента, мольн. доля	Теплота кристаллизации смеси кислот, кДж/моль					
	М - Па	Па - С	М - С	Пе - С	М - Пе	Пе - Па
0,000	54,350	56,400	56,400	56,400	43,130	54,350
0,100	49,546	53,564	54,546	53,772	42,950	-
0,200	46,338	49,249	53,064	54,764	42,800	52,657
0,300	44,742	49,250	51,980	54,147	42,560	51,425
0,400	42,669	48,891	50,430	46,870	42,300	49,480
0,440	-	-	-	-	43,020	-
0,450	-	-	-	46,856	-	49,037
0,480	-	-	-	-	38,750	-
0,500	42,184	54,651	48,465	51,220	39,360	50,730
0,600	46,716	52,647	47,288	47,358	45,900	53,775
0,665	-	-	49,860	-	38,800	-
0,700	41,147	48,125	48,890	45,766	39,480	47,775
0,750	-	47,843	-	44,472	-	-
0,760	-	49,287	-	-	-	-
0,770	38,854	-	-	-	-	-
0,780	-	-	-	-	-	40,830
0,800	42,859	52,082	45,514	41,275	40,783	43,013
0,820	-	-	-	42,623	-	-
0,830	-	-	44,750	-	-	-
0,900	38,742	51,738	44,630	42,339	44,570	42,161
1,000	44,970	54,350	44,970	43,130	44,970	43,130

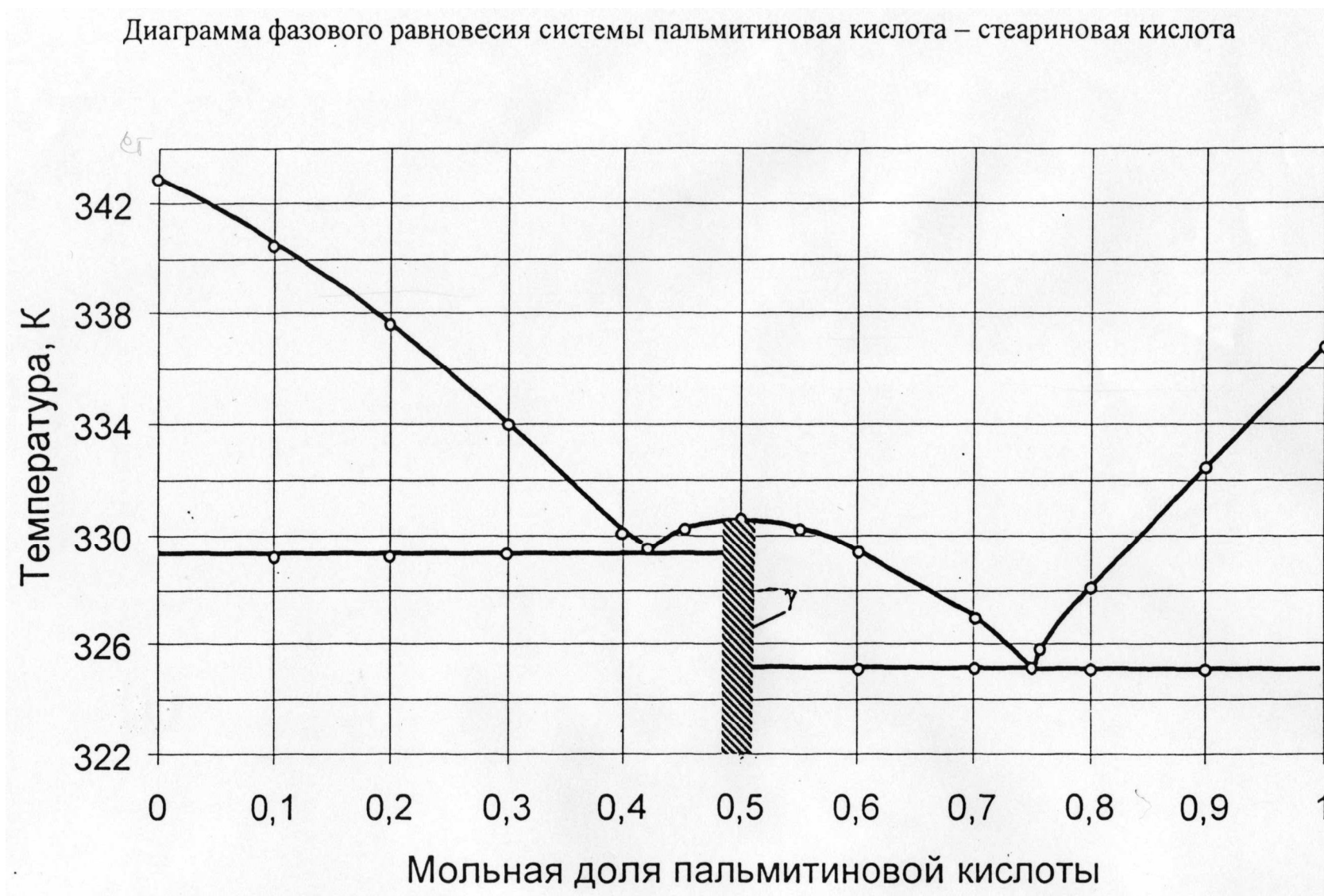


Рис. 1 – Диаграмма пальмитиновая кислота – стеариновая кислота

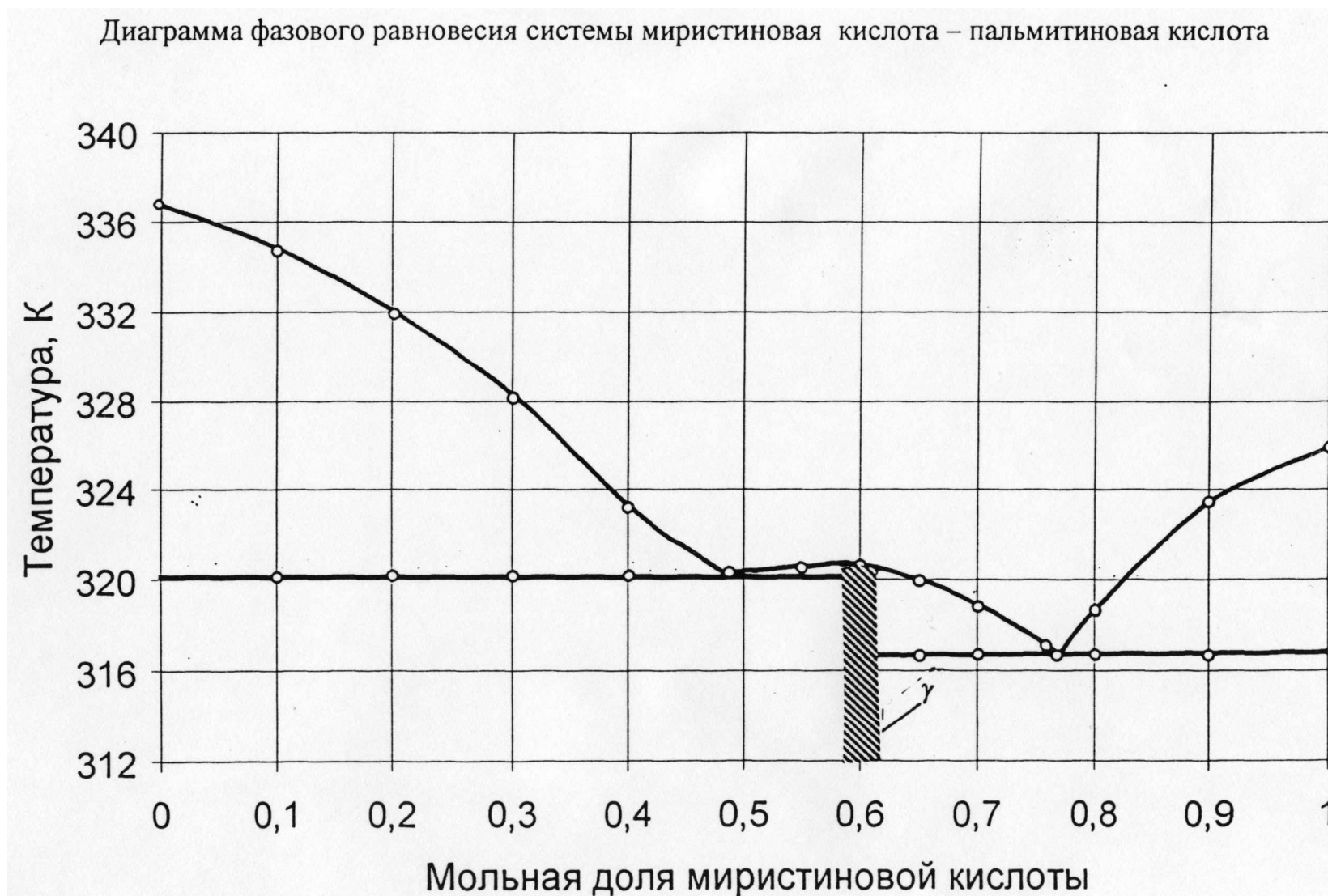


Рис.2 – Диаграмма миристиновая кислота – пальмитиновая кислота

### Литература

1. Топор Н.Д., Огородникова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений.- М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1987.-190 с.
2. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия.- М.: Металлургия, 1981.-336 с.