

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СРЕДЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ ОКСИДАТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Article is devoted to consideration of dependence of dielectric permeability of environment and electroconductivity of oxidat from temperature and acid number. Measurements in a working range of temperatures under normal conditions are lead. For definition of a confidential interval *t*-criterion Student was used. The statistical analysis of experimental data is lead. As result, the equations of the temperature correction for dielectric permeability of environment and electroconductivity of oxidat are received. Further these dependences can be used at an indirect method of measurement of acid number of oxidat.

Введение. На заводе органического синтеза (ОАО «Могилевхимволокно») в цехах ДМТ-3,4 производится продукт диметилтерефталат (ДМТ). Диметилтерефталат используется как исходное сырье для синтеза полиэтилентерефталата, который в свою очередь имеет чрезвычайно широкое народно-хозяйственное значение. Из него получают волокна, нити, пленки, литьевые изделия и т. д.

Выходным продуктом цехов является диметилтерефталат с эмпирической формулой $C_{10}O_4H_{10}$ и структурной формулой (рис. 1).



Рис. 1. Структурная формула ДМТ

Исследование свойств оксидата. Основными стадиями производства ДМТ, на которых происходит образование основного продукта – сырого ДМТ, являются окисление, этерификация, дистилляция сырого эфира.

Стадия окисления предназначена для получения оксидата путем окисления параксилола и паратолуолового эфира (монометилловый эфир паратолуоловой кислоты) кислородом воздуха в паратолуоловую кислоту, монометилловый эфир терефталевой кислоты и терефталевую кислоту в присутствии катализатора.

Совместное каталитическое окисление параксилола и паратолуолового эфира кислородом воздуха в паратолуоловую кислоту, монометилловый эфир терефталевой кислоты и терефталевую кислоту ведется непрерывно в двух потоках, каждый из которых состоит из трех последовательно установленных оксидаторов. Потоки идентичны между собой и имеют одинаковое аппаратное и приборное оснащение.

Процесс окисления состоит из нескольких «элементарных» процессов: движение потоков фаз, массообмен между фазами, теплопередача, изменение агрегатного состояния, химические превращения. Анализируя процесс окисления, можно сделать вывод, что для математического

описания процесса необходимо использовать дифференциальные уравнения первого и более высоких порядков. Основные переменные изменяются как во времени, так и в пространстве. Также для окисления применяются катализаторы, которые воздействуют на процесс и усложняют математическое описание процесса [2].

Ход реакции окисления контролируется по кислотному числу оксидата, которое должно лежать в пределах 90–120, 170–220, 240–260 мг/г для трех последовательных оксидаторов соответственно [1].

Кислотное число X , мг KOH/г продукта, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2)C \cdot 56,1}{m},$$

где V_1 – объем раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см³; V_2 – объем раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование контрольной пробы, см³; C – молярная концентрация раствора гидроксида калия, моль/дм³; 56,1 – молярная масса эквивалента гидроксида калия, г/моль; m – масса анализируемого оксидата, г.

Измерение кислотного числа оксидата выполняют титрометрическим методом кислотно-основного титрования. При этом содержащиеся в оксидате кислоты – паратолуоловая кислота, терефталевая кислота, монометилловый эфир терефталевой кислоты, уксусная кислота, муравьиная кислота – нейтрализуются водным раствором гидроксида калия. Реакция сопровождается образованием слабодиссоциированных молекул воды:



При использовании метода кислотно-основного титрования точка эквивалентности определяется при помощи индикатора фенолфталеина. Окраска раствора меняется от бесцветной до розовой. Интервал перехода водородного показателя составляет от 8,2 до 10,0 pH.

За результат испытаний принимают одно наблюдение. Измерения проводятся каждые четыре часа. Погрешность измерения составляет ±8,2%.

Вследствие действия возмущающих воздействий изменяется кислотное число оксидата, что в свою очередь приводит к ухудшению показателей качества конечного продукта.

При снижении температуры уменьшается скорость реакции. При более высоких температурах окисление протекает быстрее, но снижается химический выход целевого продукта, так как сырье при этом в большом количестве окисляется до окиси, двуокиси углерода и низших жирных кислот. Кроме того, увеличивается количество высококипящих компонентов.

Возникает необходимость в автоматическом измерении кислотного числа для получения более полной информации о протекании процесса окисления.

Были проведены измерения емкости и электропроводности оксидата.

В зависимости от природы токопроводящих частиц и от их электропроводности все вещества можно условно разделить на пять групп:

1. Непроводящие тела, или изоляторы.
2. Проводники первого рода, или электропроводящие тела.
3. Полупроводники.
4. Проводники второго рода, или ионные проводники, — вещества, в которых ток переносится ионами.
5. Смешанные проводники — тела, сочетающие электронную и ионную проводимости.

Исследуемый оксидат относится к проводникам второго рода, для которых характерна ионная проводимость.

Мерой способности веществ проводить электрический ток является электрическая проводимость K — величина, обратная электрическому сопротивлению R . Так как

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

то

$$K = \frac{1}{\rho} \frac{l}{S},$$

где ρ — удельное электрическое сопротивление, Ом · м; S — поперечное сечение, м².

Удельная электрическая проводимость раствора электролита K (Ом⁻¹ · м⁻¹) — это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 см² и расположенными на расстоянии 1 см друг от друга.

Кривая зависимости удельной электропроводности раствора от концентрации обычно имеет максимум. Наличие максимумов кривых становится понятным, если учесть, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов почти не зависит от концентрации и электропроводность растет почти прямо пропорционально числу ионов, ко-

торое, в свою очередь, увеличивается при росте концентрации. В концентрированных растворах сильных электролитов ионная атмосфера существенно уменьшает скорость движения ионов и электропроводность падает. В слабых электролитах плотность ионной атмосферы мала и скорость движения ионов слабо зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора заметно снижается степень диссоциации, что приводит к уменьшению концентрации ионов и падению электропроводности.

Электропроводность растворов электролитов определяется в первую очередь природой электролита и растворителя. Если сравнить между собой значения молярной электропроводности, измеренной в водных растворах при бесконечно больших разбавлениях, то наибольшей она будет у кислот, затем у щелочей и, наконец, у солей.

В водных растворах удельная электрическая проводимость электролитов при повышении концентрации раствора сначала увеличивается, достигает некоторого максимума и затем при дальнейшем росте концентрации уменьшается.

При повышении температуры на 1°С K увеличивается приблизительно на 2,0–2,5% вследствие уменьшения гидратации ионов и понижения вязкости раствора.

На электропроводность слабых и сильных электролитов влияет, кроме температуры, также давление, под которым находится раствор. Молярная электропроводность для большинства сильных электролитов при прогрессирующем увеличении давления вначале возрастает, достигает некоторого максимума, а затем вновь уменьшается часто до значений более низких, чем те, которые наблюдаются при обычном давлении.

Так как состав оксидата существенно изменяется в зависимости от стадии окисления, то изменяются и его физико-химические свойства, влияющие на электропроводность и емкость. Измерения электропроводности и емкости проводились при атмосферном давлении с помощью моста переменного тока и датчика, помещаемого в оксидат. В качестве датчика использовался алюминиевый конденсатор переменной емкости (рис. 2).

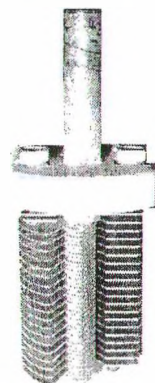


Рис. 2. Емкостной датчик

Были проведены измерения емкости и электропроводности вещества с кислотными числами 82 и 178 мг/г соответственно для первого и второго оксидаторов при изменении температуры в рабочем диапазоне. Были получены следующие графики, усредненные данные по семи измерениям: зависимость емкости оксида (рис. 3) и зависимость электропроводности (рис. 4).

Графики под номерами 1 и 2 получены при нагреве и охлаждении оксида с кислотным числом 82 мг/г, а 3 и 4 – при нагреве и охлаждении оксида с кислотным числом 178 мг/г.

Различие кривых нагрева и охлаждения 1(3) и 2(4) обусловлено постепенным плавлением веществ, входящих в состав оксида.

В ходе измерений были получены выборки данных, состоящих из семи значений для диапазона температур от 120 до 148°C с шагом 2.

Все данные статистического анализа сведены в табл. 1 для оксида с кислотным числом, равным 82 мг/г, и в табл. 2 – для оксида с кислотным числом, равным 178 мг/г. Так как элементов выборки всего семь, то используем для определения доверительного интервала *t*-критерий Стьюдента.

Распределение Стьюдента связывает между собой ширину доверительного интервала, соответствующую ему вероятность и объем выборочной совокупности.

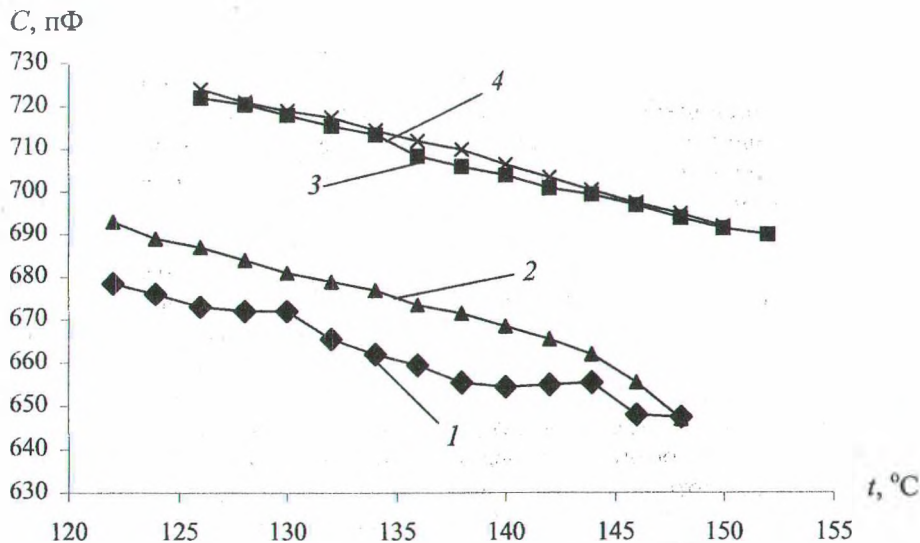


Рис. 3. Зависимость емкости от температуры и кислотного числа:

1 – нагрев оксида с кислотным числом 82 мг/г; 2 – охлаждение оксида с кислотным числом 82 мг/г; 3 – нагрев оксида с кислотным числом 178 мг/г; 4 – охлаждение оксида с кислотным числом 178 мг/г

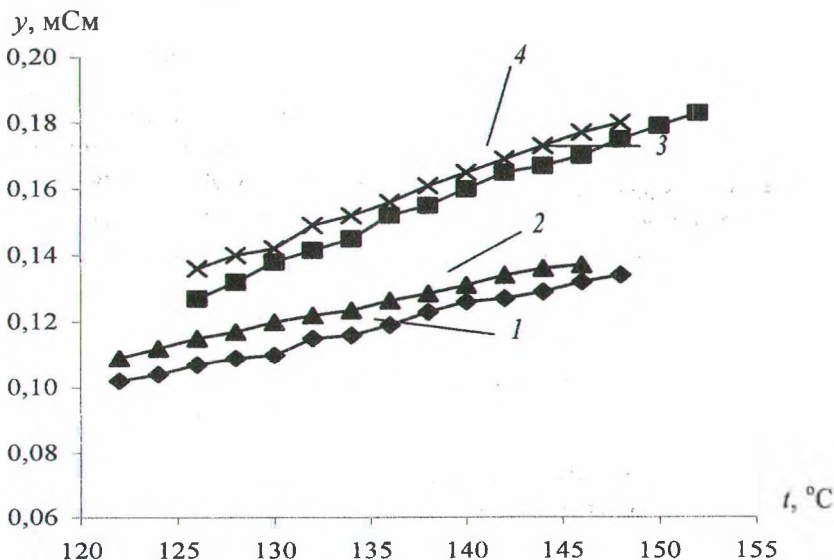


Рис. 4. Зависимость электропроводности от температуры и кислотного числа:

1 – нагрев оксида с кислотным числом 82 мг/г; 2 – охлаждение оксида с кислотным числом 82 мг/г; 3 – нагрев оксида с кислотным числом 178 мг/г; 4 – охлаждение оксида с кислотным числом 178 мг/г

Статический анализ данных измерений емкости и электропроводности оксидата
с кислотным числом 82 мг/г

<i>t</i>	C				K			
	\bar{X}	D	S	E_a	\bar{X}	D	S	E_a
120	689,4	92,48	9,62	16,08	0,10275	0,000021	0,00460	0,00768
122	685,95	105,125	10,25	17,14	0,1055	0,000025	0,00495	0,00828
124	682,7	84,5	9,19	15,37	0,108	0,000032	0,00566	0,00946
126	680,05	93,845	9,69	16,20	0,111	0,000032	0,00566	0,00946
128	678,2	72	8,49	14,19	0,113	0,000032	0,00566	0,00946
130	676,45	43,245	6,58	11,00	0,115	0,000050	0,00707	0,01182
132	672,2	92,48	9,62	16,08	0,1185	0,000024	0,00495	0,00828
134	669,55	111,005	10,54	17,62	0,11975	0,000028	0,00530	0,00887
136	666,4	98	9,90	16,55	0,12275	0,000028	0,00530	0,00887
138	663,45	129,605	11,38	19,04	0,12575	0,000015	0,00389	0,00650
140	661,5	103,68	10,18	17,03	0,1285	0,000013	0,00354	0,00591
142	660,25	55,125	7,42	12,41	0,1305	0,000025	0,00495	0,00828
144	658,65	22,445	4,74	7,92	0,1325	0,000025	0,00495	0,00828
146	651,75	28,125	5,30	8,87	0,1345	0,000013	0,00354	0,00591
148	647,25	0,125	0,35	0,59	0,1355	0,000005	0,00212	0,00355

Таблица 2

Статический анализ данных измерений емкости и электропроводности оксидата
с кислотным числом 178 мг/г

<i>t</i>	C				K			
	\bar{X}	D	S	E_a	\bar{X}	D	S	E_a
120	723,5	147,92	12,16	20,34	0,1235	0,000005	0,00212	0,00355
122	722,05	117,045	10,82	18,09	0,124	0,000018	0,00424	0,00709
124	721,15	63,845	7,99	13,36	0,1275	0,000025	0,00495	0,00828
126	722,95	1,445	1,20	2,01	0,1315	0,000041	0,00636	0,01064
128	720,8	0,18	0,42	0,71	0,136	0,000032	0,00566	0,00946
130	718,4	0,72	0,85	1,42	0,14	0,000008	0,00283	0,00473
132	716,6	2	1,41	2,36	0,14525	0,000028	0,00530	0,00887
134	713,85	0,605	0,78	1,30	0,1485	0,000025	0,00495	0,00828
136	710,35	6,845	2,62	4,37	0,154	0,000008	0,00283	0,00473
138	708,05	9,245	3,04	5,08	0,158	0,000018	0,00424	0,00709
140	705,25	2,645	1,63	2,72	0,1625	0,000013	0,00354	0,00591
142	702,25	3,125	1,77	2,96	0,167	0,000008	0,00283	0,00473
144	700,1	0,5	0,71	1,18	0,17	0,000018	0,00424	0,00709
146	697,25	0,125	0,35	0,59	0,1735	0,000024	0,00495	0,00828
148	694,3	0,5	0,71	1,18	0,1775	0,000013	0,00354	0,00591

Для выборки $n = 7$ результатов рассчитаем среднее:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

и дисперсию, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используем также стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{D} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Величину доверительного интервала измеряемой величины для заданной доверительной вероятности рассчитаем, пользуясь выражением

$$E_n = \bar{x} \pm \frac{t_{pf} S}{\sqrt{n}},$$

где t_{pf} – коэффициент Стьюдента при заданной вероятности; $f = n - 1$; S – стандартное отклонение измеряемой величины, рассчитанное для выборочной совокупности из n данных. Доверительную вероятность принимали равной 0,95. В нашем случае $f = 2,3646$.

Заключение. По результатам статистического анализа все экспериментальные данные попали в доверительный интервал.

Проанализировав графики, можно сделать вывод о возможности измерения кислотного числа оксидата косвенным методом, измеряя электропроводность и емкость. Так как эти физические величины зависят от температуры, то для измерения кислотного числа необходимо будет вводить температурную поправку.

На основании рис. 3 можно построить аппроксимирующие зависимости емкости от температуры:

$$C_1 = -1,228t + 828,25 \text{ (линия 1)}$$

при доверительности аппроксимации $R^2 = 0,964$;

$$C_2 = -1,5543t + 883,7 \text{ (линия 2)}$$

при доверительности аппроксимации $R^2 = 0,966$;

$$C_3 = -1,2836t + 884,12 \text{ (линия 3)}$$

при доверительности аппроксимации $R^2 = 0,996$;

$$C_4 = -1,336t + 893,07 \text{ (линия 4)}$$

при доверительности аппроксимации $R^2 = 0,995$.

А на основании рис. 4 можно построить аппроксимирующие зависимости электропроводности от температуры:

$$y_1 = 0,0013t - 0,0533 \text{ (линия 1)}$$

при доверительности аппроксимации $R^2 = 0,994$;

$$y_2 = 0,0012t - 0,0334 \text{ (линия 2)}$$

при доверительности аппроксимации $R^2 = 0,997$;

$$y_3 = 0,00216t - 0,1386 \text{ (линия 3)}$$

при доверительности аппроксимации $R^2 = 0,995$;

$$y_4 = 0,0021t - 0,1238 \text{ (линия 4)}$$

при доверительности аппроксимации $R^2 = 0,997$.

Данные аппроксимирующие кривые можно использовать для введения температурной поправки при определении емкости и электропроводности оксидата.

Литература

1. Колокович, Е. А. Анализ процесса производства диметилтерефталата как объекта управления / Е. А. Колокович // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2005. – Вып. XII. – С. 174–176.
2. Овчинников, В. И. Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира / В. И. Овчинников, В. Ф. Назимок, Т. А. Симонова. – М.: Химия, 1982. – 232 с.