

УДК 541.123

Л. КУДРЯВЦЕВА, Марина ГРИНЧАК, Эне КИРЬЯНЕН,
И. БАЛАШОВА, Э. СИЙМЕР

ИЗОБАРИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМАХ 1-АЛКИН—1-АЛКАНОЛ

(Представил О. Эйзен)

Практическая ценность соединений ацетиленового ряда определяется возможностью их использования при получении безвредных средств защиты растений и биологически активных соединений. Весьма интенсивно развиваются в последнее время исследования процессов полимеризации ацетиленовых соединений, в том числе алкинов, что связано с поисками новых органических полупроводниковых материалов.

Алкины привлекают внимание химиков-органиков в связи с их высокой реакционной способностью. Своеобразие последней обусловлено наличием π -электронов, их слабой поляризуемостью, высокой электронной плотностью тройной связи.

Как и другие ненасыщенные соединения, *n*-алкины являются акцепторами протонов при образовании водородной связи, а их терминальные изомеры (1-алкины) могут выступать и как протоно-доноры, что позволяет предположить ассоциацию между их молекулами в жидком состоянии.

Для физико-химиков интерес представляет исследование корреляций между строением *n*-алкинов и их термодинамическими свойствами в связи с установлением общих закономерностей влияния структуры химических соединений на свойства содержащих их смесей и поисками путей разделения смесей.

Для целей разделения наиболее существенно знание фазовых равновесий и азеотропных характеристик, имеющих решающее значение в процессе ректификации. Основные причины недостатка такой информации о системах с *n*-алкинами кроются в трудоемкости синтезов и очистки изомеров, а также в их химической неустойчивости. Опубликованные до настоящего времени данные о равновесии жидкость—пар относятся преимущественно к углеводородным системам [1-6]. Известны также равновесные данные о смесях 1-гексина с полярными компонентами [7], 3-гексина с ацетоном [8] и 1-нонина с 1-пропанолом [9].

В настоящей работе приведены данные о парожидкостном равновесии в системах 1-октин—1-пропанол, 1-октин—1-бутанол, 1-нонин—1-бутанол, а также результаты описания равновесных данных с помощью моделей Вильсона, Редлиха—Кистера и УНИФАК [10].

Изготовление чистых образцов 1-алкинов описано в [11]. Спирты квалификации «хч» (для хроматографии) применяли без дополнительной очистки. По данным капиллярной хроматографии, чистота веществ, определенная на хроматографе «Хром 5» с пламенно-ионизационным детектором, была не ниже 99,9 мас. %.

Концентрационная зависимость температур кипения измерена в полумикробуллиметре [12] при шести заданных давлениях (100, 200, 300, 400, 600, 760 мм рт. ст.), поддерживаемых с помощью маностата с

точностью $\pm 0,2$ мм (табл. 1). Зависимость температур кипения чистых компонентов от давления аппроксимирована уравнением Антуана, средние абсолютные отклонения экспериментальных температур от расчетных (ΔT) характеризуют точность аппроксимации (табл. 2).

Таблица 1

Концентрационная зависимость температур кипения (T , К)
в бинарных системах при давлении P

x_1	P , мм рт. ст.					
	100	200	300	400	600	760
1-Октин(1)—1-пропанол(2)						
0	324,98	338,79	347,58	354,19	364,08	370,10
0,1234	322,62	336,77	345,77	352,64	362,72	368,96
0,2063	322,48	336,71	345,80	352,59	362,90	369,27
0,2565	322,31	336,56	345,69	352,60	362,90	369,29
0,4146	322,47	336,96	346,22	353,21	363,74	370,33
0,5589	322,87	337,84	347,31	354,50	365,38	372,13
0,6509	323,26	338,18	347,86	355,38	366,46	373,35
0,8427	326,41	342,33	352,93	361,07	373,59	381,62
1,0	340,10	357,79	369,28	377,99	391,23	399,39
1-Октин(1)—1-бутанол(2)						
0	342,73	357,33	366,75	373,77	384,26	390,74
0,1266	—	353,81	—	370,65	381,39	388,08
0,1704	337,27	352,56	362,38	369,74	380,77	387,60
0,2655	—	351,21	—	368,69	379,89	386,83
0,3767	—	350,57	—	368,15	379,50	386,56
0,4368	334,24	350,12	360,22	367,85	379,33	386,47
0,5909	—	350,02	—	368,12	379,83	387,17
0,6464	334,10	350,09	360,44	368,29	380,17	387,55
0,7164	—	350,42	—	368,89	380,90	388,44
0,8045	334,67	351,12	361,86	370,05	382,49	390,23
0,8351	—	351,72	—	370,91	383,51	391,44
1,0	340,10	357,79	369,28	377,99	391,23	399,39
1-Нонин(1)—1-бутанол(2)						
0	342,73	357,33	366,75	373,77	384,26	390,74
0,089	342,03	356,73	366,23	373,46	384,18	390,82
0,213	341,83	356,74	366,32	373,67	384,57	391,32
0,379	342,19	357,45	367,31	374,81	386,01	393,01
0,628	343,32	359,18	369,38	377,30	389,33	396,72
0,779	346,13	362,88	373,91	382,38	395,36	403,47
0,882	350,32	368,39	380,42	389,70	403,66	412,48
1,0	362,01	380,53	392,58	401,77	415,55	424,21

Таблица 2

Константы уравнения Антуана $T(K) = B / (A - \ln P, \text{ мм рт. ст.}) - C$
и оценка точности аппроксимации

Соединение	A	B	C	$\overline{\Delta T}^*$
1-Октин	15,92721	3077,446	-68,272	0,02
1-Нонин	15,79138	3141,934	-81,124	0,02
1-Пропанол	17,72940	3245,537	-77,693	0,00
1-Бутанол	17,84784	3516,933	-77,130	0,02

* $\overline{\Delta T} = (T_{\text{эксп}} - T_{\text{расч}}) / n$, n — число заданных давлений.

Параметры уравнений Вильсона (I) и Редлиха—Кистера (II)

P, мм рт. ст.	I		II		
	Λ_{12}	Λ_{21}	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1-Октин(1)—1-пропанол(2)					
760	0,2180	0,8417	1,1427	-0,3079	0,0478
100	0,2804	0,4004	1,5763	-0,0434	0,1000
1-Октин(1)—1-бутанол(2)					
760	0,4128	0,7106			
100	0,5828	0,2811			
1-Нонин(1)—1-пропанол(2)					
760	0,0740	1,3473	0,9288	-0,6026	-0,0500
100	0,1727	0,6159	1,4752	-0,2951	0,1567
1-Нонин(1)—1-бутанол(2)					
760	0,1835	1,2421	0,8463	-0,4185	-0,2960
100	0,3593	0,5182	1,3181	-0,0701	-0,1416

Во всем исследованном интервале давлений максимальное отклонение не превышает 0,05 градуса.

Для корреляции полученных здесь и ранее для системы 1-нонин—1-пропанол [9] результатов использованы уравнения Вильсона

$$G^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}), \quad (1)$$

где G^E — избыточная энергия Гиббса, x_i — молярная доля компонента i в растворе, и Редлиха—Кистера

$$G^E/RT = x_1 x_2 [b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2], \quad (2)$$

значения констант которых, определенные методом итерации Ньютона, приведены для давлений 100 и 760 мм рт. ст. (табл. 3). По данным о равновесии жидкость—пар в системе 1-октин—1-пропанол при названных давлениях оценены методом Марквардта [13] неизвестные ранее [14] энергетические параметры групп $C \equiv CH$ и OH модели УНИФАК:

$$a_{OH/C \equiv CH} = 574,24, \quad a_{C \equiv CH/OH} = 168,47.$$

Параметры взаимодействия других пар групп в рассматриваемых системах заимствованы из [15, 16].

Таблица 4

Оценка точности расчета давления (δP , %) по методам УНИФАК (I), Вильсона (II) и Редлиха—Кистера (III)

P, мм рт. ст.	1-Октин					1-Нонин					
	1-пропанол			1-бутанол		1-пропанол			1-бутанол		
	I	II	III	I	II	I	II	III	I	II	III
760	3,63	0,60	0,67	3,05	0,72	8,76	2,98	0,53	6,45	2,37	0,61
		(0,41)*			(0,51)		(1,59)			(1,69)	
100	0,89	0,48	0,25	1,95	0,69	1,64	0,41	0,27	0,81	1,03	0,23
		(0,38)			(0,50)		(0,68)			(1,68)	

* Цифры в скобках отвечают расчету по модифицированному уравнению Вильсона [9].

Представление о качестве описания равновесия тремя моделями дает сравнение величин относительного расхождения экспериментальных и расчетных данных о давлении

$$\delta P = [(P_{\text{эксп}} - P_{\text{расч}}) / P_{\text{эксп}}] \cdot 100\%$$

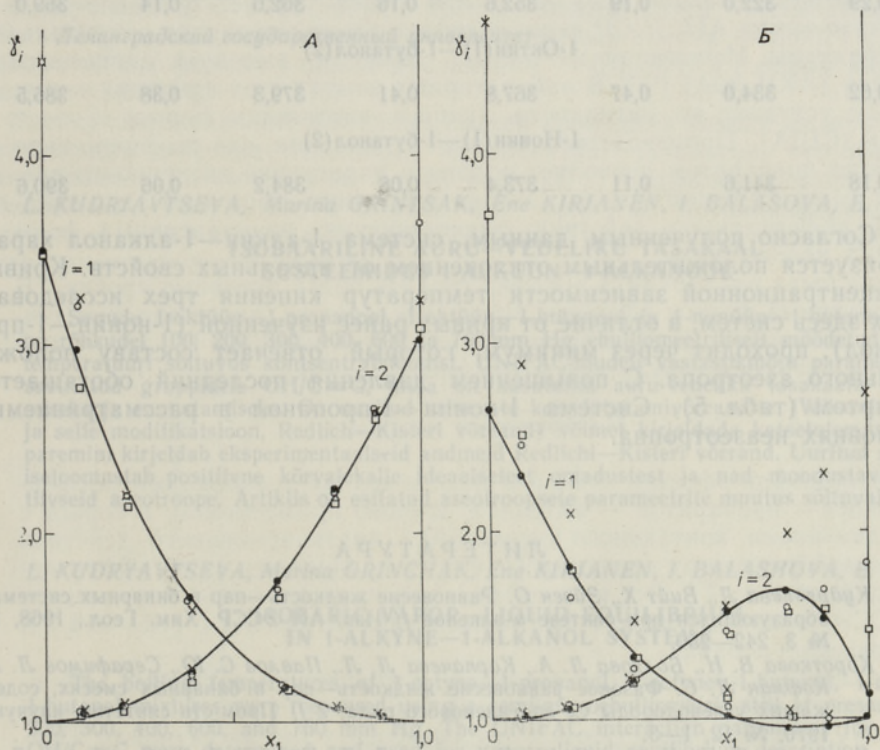
в системе 1-октин—1-пропанол (табл. 4). В трех остальных системах модель УНИФАК, в отличие от двух других моделей, предсказывает равновесие жидкость—пар.

Для описания равновесия в бинарных системах использовано также предложенное ранее [9] модифицированное уравнение Вильсона (табл. 4, цифры в скобках), в котором температурная зависимость приведенных параметров

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp - \frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT} \quad (3)$$

учитывается через температурные зависимости отношения молярных объемов компонентов (V_j/V_i) и энергетических параметров ($\Delta\lambda_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ii}$).

Все использованные здесь модели дают более точные результаты при пониженном давлении. Наименьшее различие в значениях δP для двух давлений наблюдается при расчете по модифицированному уравнению Вильсона, наибольшее — при расчете с помощью модели УНИФАК. Точность расчета по групповой модели значительно повышается при понижении давления от 760 до 100 мм рт. ст., и в системе 1-нонин—1-бутанол при $P=100$ мм рт. ст. она предсказывает парожидкостное равновесие более точно, чем его описывает уравнение Вильсона и



Концентрационная зависимость коэффициентов активности компонентов в системе 1-нонин—1-бутанол, рассчитанная по уравнениям Редлиха—Кистера (●), Вильсона (○), Вильсона (модификация) (□) и по модели УНИФАК (×) при давлениях 100 (А) и 760 мм рт. ст. (Б).

его модификация. В трех бинарных системах, равновесие в которых описано с помощью уравнения Редлиха—Кистера, результаты расчета по этому уравнению при 100 мм рт. ст. отличаются наибольшей точностью. В системах с 1-нонином это уравнение лучше других описывает равновесие и при нормальном давлении. Здесь расчет по уравнению Редлиха—Кистера выявляет экстремальные точки на кривых концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов $\gamma_i = f(x_i)$ (рисунок), что указывает на сложный характер межмолекулярного взаимодействия и может быть причиной плохой воспроизводимости экспериментальных данных расчетом по уравнению Вильсона и его модификации, характерной для систем такого типа. Максимум на кривой $\gamma_i = f(x_i)$ 1-нонина обнаруживается и при расчете по модифицированному уравнению Вильсона, но соответствующие ему минимумы на кривых спиртов отсутствуют, что следует, видимо, объяснить погрешностью расчета.

Таблица 5

Зависимость азеотропных характеристик бинарных систем от давления

100 мм рт. ст.		400 мм рт. ст.		600 мм рт. ст.		760 мм рт. ст.	
$x_1^{аз}$	T, К	$x_1^{аз}$	T, К	$x_1^{аз}$	T, К	$x_1^{аз}$	T, К
1-Октин(1)—1-пропанол(2)							
0,29	322,0	0,19	352,6	0,16	362,6	0,14	369,0
1-Октин(1)—1-бутанол(2)							
0,62	334,0	0,47	367,8	0,41	379,3	0,38	386,5
1-Нонин(1)—1-бутанол(2)							
0,18	341,6	0,11	373,4	0,08	384,2	0,06	390,6

Согласно полученным данным, система 1-алкин—1-алканол характеризуется положительным отклонением от идеальных свойств. Кривые концентрационной зависимости температур кипения трех исследованных здесь систем, в отличие от кривых ранее изученной (1-нонин—1-пропанол), проходит через минимум, который отвечает составу положительного азеотропа. С повышением давления последний обогащается спиртом (табл. 5). Система 1-нонин—1-пропанол в рассматриваемых условиях неазеотропна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О. Равновесие жидкость—пар в бинарных системах, образующихся при синтезе α -алкенов // Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, 17, № 3, 242—250.
2. Короткова В. Н., Болхова Л. А., Карпачева Л. Л., Павлов С. Ю., Серафимов Л. А., Кофман Л. С. Фазовое равновесие жидкость—пар в бинарных смесях, содержащих углеводороды C_5 ацетиленового ряда, 2 // Пром-сть синтетич. каучука, 1970, № 12, 1—3.
3. Короткова В. Н., Павлов С. Ю., Карпачева Л. Л., Кофман Л. С., Серафимов Л. А. Фазовое равновесие жидкость—пар в бинарных смесях, содержащих углеводороды C_5 ацетиленового ряда, 3 // Пром-сть синтетич. каучука, 1971, № 3, 7—8.
4. Отса Э., Кирьянен И., Кудрявцева Л. Исследование и расчет равновесия жидкость—пар в системах, содержащих n -алкины // Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 2, 113—121.

5. Отса Э., Кудрявцева Л., Эйзен О. Равновесие жидкость—пар в углеводородных системах, содержащих изомерные *n*-алкины // Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 4, 271—275.
6. Кудрявцева Л., Тооме М., Отса Э. Равновесие жидкость—пар в системе *n*-гептен-1—*n*-гептан—*n*-гептин-1 // Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 147—149.
7. Harris, H. G., Prausnitz, J. M. Thermodynamics of binary mixtures of 1-hexyne and polar organic solvents // AIChE Journal, 1968, 14, N 5, 737—740.
8. Hirth, L. J., Harris, H. G., Prausnitz, J. M. Effect of triplebond position on thermodynamic properties of mixtures: phase equilibria for the system acetone—3-hexyne // AIChE Journal, 1968, 14, N 5, 812—815.
9. Siimer, E., Grinchak, M., Kuus, M., Kudryavtseva, L. Use of the modified Wilson equation for description of vapor-liquid equilibrium in the system 1-nonyne—1-propanol // Thermochim. Acta (в печати).
10. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукинский И. Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л., 1982.
11. Кудрявцева Л., Куус М., Хярсинг Н. Энтальпии смешения и сольватации в системах алифатический углеводород—спирт // Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, 36, № 3, 186—193.
12. Михкельсон В. Я., Курсс Х. Х., Тооме М. Ю., Кудрявцева Л. С. Эбуллиометрическая установка для определения температур кипения жидкостей // Ж. физ. хим., 1979, 53, № 4, 1046—1048.
13. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. М., 1979.
14. Tieg, D., Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension // Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, N 1, 159—161.
15. Skjold-Jorgensen, S., Kolbe, B., Gmehling, J., Rasmussen, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Develop., 1979, 18, N 4, 714—722.
16. Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 2. Revision and extension // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Develop., 1982, 21, N 1, 118—127.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/IX 1988

Ленинградский государственный университет

L. KUDRYAVTSEVA, Marina GRINTSAK, Ene KIRJANEN, I. BALASHOVA, E. SIIMER

ISOBAARILINE AURU—VEDELIKU TASAKAAL SUSTEEMIDES 1-ALKÜÜN—1-ALKANOL

Segude 1-oktüün—1-propanool, 1-oktüün—1-butanool ja 1-nonüün—1-butanool puhul on rõhkudel 100, 200, 300, 400, 600 ja 760 mm Hg ebulliomeetriliselt mõõdetud keemistemperatuuri sõltuvus kontsentratsioonist. UNIFAC-mudeli vastastikmõju parameetrid on arvatud gruppidele OH/C≡C, mida on kasutatud auru-vedeliku tasakaalu kirjeldamiseks ja ennustamiseks. On uuritud erinevate korrelatsioonivõrrandite (Wilsoni võrrand ja selle modifikatsioon, Redlich—Kisteri võrrand) võimet kirjeldada katsetulemusi. Kõige paremini kirjeldab eksperimentaalseid andmeid Redlichi—Kisteri võrrand. Uuritud süsteeme iseloomustab positiivne kõrvalekalle ideaalsetest omadustest ja nad moodustavad positiivseid aseoetroope. Artiklis on esitatud aseoetroopsete parameetrite muutus sõltuvalt rõhust.

L. KUDRYAVTSEVA, Marina GRINCHAK, Ene KIRJANEN, I. BALASHOVA, E. SIIMER

ISOBARIC VAPOR—LIQUID EQUILIBRIUM IN 1-ALKYNE—1-ALKANOL SYSTEMS

The boiling temperatures of 1-octyne—1-propanol, 1-octyne—1-butanol, 1-nonyne—1-butanol mixtures were measured using a semi-microebulliometric still at pressures 100, 200, 300, 400, 600, and 760 mm Hg. The UNIFAC interaction parameters for the pair OH/C≡C were determined and used for vapor—liquid equilibrium description and prediction. Comparative results for the Redlich—Kister, the Wilson, the modified Wilson and the UNIFAC equations show that the former gives the best correlation for the isobaric data in these systems. All the above systems present positive deviations from ideal solution behaviour and contain minimum boiling azeotropes. The pressure dependence of azeotropic parameters is presented.