

Э. ОТСА, И. КИРЬЯНЕН, Л. КУДРЯВЦЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ *n*-АЛКИНЫ

Представлена О. Эйзенем

До настоящего времени равновесие жидкость—пар в системах *n*-алкан—*n*-алкин C_6 и C_7 изучалось лишь в изотермических условиях [1].

Нами исследовались системы *n*-октан—октин-1, *n*-нонан—нонин-1, *n*-нонан—нонин-3 и нонен-3-транс—нонин-3. Основная цель работы заключалась в проверке возможности расчета полных данных равновесия жидкость—пар по концентрационной зависимости температур кипения $t=f(x)$ при постоянном давлении (заданные давления: 760, 600, 400 и 200 мм рт. ст.). Опыты проводились в полумикроэбуллиометре, конструкция которого описана в [2]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Состав пара y_i рассчитан путем интегрирования уравнения Дюгема—Маргулеса методом Рунге—Кутты (для $P=\text{const}$):

$$dy_1 = 2,303 \frac{y_1(1-y_1) \left[\frac{B_1 x_1}{(t+c_1)^2} + \frac{B_2 x_2}{(t+c_2)^2} - \frac{\Delta H_{\text{см}}}{RT^2} \right]}{(x_1 - y_1)} dT. \quad (1)$$

Константы уравнения Антуана, использованные для расчетов, определены на основе наших данных по $P-t$ (табл. 1).

На примере системы *n*-октан—октин-1 при нормальном давлении мы попытались выяснить влияние на результаты расчета состава паровой фазы: 1) члена уравнения (1), содержащего величину теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}$, и 2) поправки на неидеальность паровой фазы.

Теплоты смешения системы *n*-октан—октин-1 при 25, 35 и 45 °С определены в дифференциальном автоматическом калориметре ДАК 1-1 и скоррелированы при помощи уравнения Редлиха—Кистера:

$$\frac{\Delta H_{\text{см}}}{x_1 x_2} = H_1 + H_2(x_1 - x_2) + H_3(x_1 - x_2)^2. \quad (2)$$

Константы уравнения (2) даны в табл. 2. Относительное расхождение экспериментальных и расчетных данных не превышает 4%.

Расчет состава пара системы *n*-октан—октин-1 проводился с учетом (y_i') и без учета (y_i) теплоты смешения (табл. 3). Учет $\Delta H_{\text{см}}$ не вносит существенных изменений в результаты расчета состава пара. К аналогичным выводам пришли авторы [3]. Поэтому для остальных систем состав паровой фазы был рассчитан по приближенному уравнению (1) без члена, содержащего $\Delta H_{\text{см}}$.

Таблица 1

Равновесие жидкость—пар в системах при постоянном давлении

№ раст-вора	Состав раствора, x_1	760 мм рт. ст.		600 мм рт. ст.		400 мм рт. ст.		200 мм рт. ст.	
		Т. кип., °C	y_1	Т. кип., °C	y_1	Т. кип., °C	y_1	Т. кип., °C	y_1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
н-октан—октин-1									
		$A_1 = 6,86973$	$B_1 = 1325,850$	$C_1 = 206,533$	$A_2 = 6,93838$	$B_2 = 1352,047$	$C_2 = 206,916^*$		
1	0,000	126,30	0,000	118,06	0,000	104,88	0,000	84,64	0,000
2	0,109	125,55	0,126	117,28	0,127	104,10	0,129	83,80	0,136
3	0,180	125,23	0,200	117,01	0,202	103,73	0,205	83,40	0,210
4	0,301	124,74	0,320	116,47	0,322	103,24	0,325	82,90	0,331
5	0,398	124,51	0,413	116,22	0,415	102,96	0,418	82,61	0,423
6	0,496	124,39	0,504	116,09	0,505	102,84	0,507	82,46	0,510
7	0,530	124,38	0,530	116,07	0,546	102,80	0,556	82,43	0,573
8	0,602	124,44	0,594	116,11	0,594	102,81	0,595	82,43	0,597
9	0,701	124,58	0,686	116,28	0,686	102,97	0,686	82,56	0,686
10	0,800	124,83	0,784	116,52	0,783	103,19	0,783	82,76	0,781
11	0,902	125,25	0,888	116,89	0,887	103,54	0,887	83,06	0,886
12	1,000	125,85	1,000	117,49	1,000	104,14	1,000	83,66	1,000
н-нонан—нонин-1									
		$A_1 = 7,33126$	$B_1 = 1695,09$	$C_1 = 230,121$	$A_2 = 7,53521$	$B_2 = 1826,16$	$C_2 = 241,552^*$		
1	0,000	150,80	0,000	142,26	0,000	128,63	0,000	107,34	0,000
2	0,100	150,33	0,111	141,77	0,114	128,00	0,113	106,82	0,115
3	0,251	149,78	0,265	141,20	0,265	127,44	0,269	106,26	0,271
4	0,400	149,52	0,408	141,02	0,409	127,17	0,411	105,93	0,414
5	0,403	149,54	0,410	140,96	0,411	127,14	0,413	105,92	0,416
6	0,500	149,39	0,503	140,84	0,504	127,06	0,505	105,80	0,506
7	0,598	149,50	0,547	140,89	0,547	127,07	0,548	105,81	0,550
8	0,598	149,51	0,593	140,90	0,593	127,12	0,593	105,73	0,595
9	0,696	149,70	0,687	141,09	0,687	127,27	0,687	105,96	0,687
10	0,800	149,89	0,786	141,33	0,786	127,46	0,784	106,12	0,784
11	0,885	150,21	0,863	141,64	0,863	127,70	0,862	106,35	0,862
12	1,000	150,76	1,000	142,11	1,000	128,31	1,000	106,86	1,000

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
н-нонан **—нонин-3										
$A_1 = 7,09828$	156,67	0,000	156,67	0,000	148,09	0,000	134,29	0,000	113,01	0,000
	155,60	0,125	155,60	0,150	146,96	0,152	133,05	0,155	111,83	0,159
	154,77	0,205	154,77	0,239	146,18	0,240	132,37	0,246	111,10	0,253
	154,94	0,211	154,94	0,248	146,28	0,249	132,42	0,253	111,16	0,259
	153,80	0,347	153,80	0,396	145,17	0,397	131,35	0,402	109,94	0,410
	152,79	0,501	152,79	0,543	144,23	0,544	130,36	0,548	109,02	0,556
	151,90	0,640	151,90	0,673	143,35	0,674	129,56	0,677	108,30	0,683
	151,35	0,777	151,35	0,799	142,76	0,800	128,92	0,801	107,57	0,805
	151,16	0,793	151,16	0,808	142,65	0,809	128,83	0,810	107,53	0,814
	151,18	0,801	151,18	0,817	142,69	0,818	128,84	0,819	107,53	0,823
	150,95	0,903	150,95	0,908	142,35	0,908	128,53	0,908	107,11	0,910
	150,73	1,000	150,73	1,000	142,14	1,000	128,27	1,000	106,96	1,000
нонен-3-транс—нонин-3										
$A_1 = 7,23713$	156,67	0,000	156,67	0,000	148,09	0,000	134,29	0,000	113,01	0,000
	155,41	0,121	155,41	0,148	146,80	0,148	133,04	0,150	111,76	0,155
	153,80	0,302	153,80	0,352	145,26	0,353	131,45	0,357	110,14	0,365
	152,06	0,499	152,06	0,557	143,59	0,560	129,75	0,565	108,44	0,573
	150,87	0,649	150,87	0,699	142,31	0,702	128,52	0,706	107,08	0,714
	149,65	0,799	149,65	0,833	141,11	0,835	127,30	0,838	105,98	0,843
	148,24	1,000	148,24	1,000	139,69	1,000	125,86	1,000	104,53	1,000
$B_1 = 1527,63$ $C_1 = 211,487$ $A_2 = 7,11999$ $B_2 = 1537,688$ $C_2 = 206,059$ *										
$B_1 = 1621,14$ $C_1 = 223,896$ $A_2 = 7,11999$ $B_2 = 1537,688$ $C_2 = 206,059$ *										

* Константы уравнения Антуана.
 ** Другая партия нонана.

Поправка на неидеальность паровой фазы вычислена по уравнению:

$$\gamma_i = \frac{P y_i}{P_i^0 x_i} Z_i, \quad (3)$$

где

$$Z_i = \exp \frac{(B_{ii} - V_i^0)(P - P_i^0)}{RT} \quad (4)$$

и

$$P_i^0 = \exp \left[2,303 \left(A - \frac{B}{C+t} \right) \right]. \quad (5)$$

Значения молярных объемов компонентов (V_i^0) были рассчитаны на основе данных о температурной зависимости плотности чистых веществ, уравнения которой приведены в табл. 4.

Значения вторых вириальных коэффициентов (B_{ii}) *n*-октана даны в [4, 5]. Для октана-1 они были вычислены по уравнению [6]:

$$B_{ii} = \frac{RT_c}{P_c} \left(0,197 - 0,013T_r - \frac{0,4}{T_r} - \frac{0,146}{T_r^{3,27}} \right). \quad (6)$$

Возможность расчета по (6) была проверена сопоставлением результатов расчета и экспериментов для *n*-октана. Значения критических температуры и давления октана-1 определены методом инкрементов [5].

Сравнение результатов расчета коэффициентов активности системы *n*-октан—октан-1 с учетом (γ_i') и без учета (γ_i) поправки на неидеальность паровой фазы (табл. 3) показывает, что внесенная поправка лишь незначительно изменяет

Таблица 2

Константы уравнения Редлиха—Кистера, кал/моль			
Температура калориметра, °C	H_1	H_2	H_3
25	489,87	26,202	-33,064
35	470,48	6,0894	-63,140
45	437,97	41,883	30,963

Таблица 3

Результаты расчета состава пара и коэффициентов активности компонентов системы октан—октан-1 при нормальном давлении

№ раствора	Состав пара		Коэффициенты активности			
	y_1	y_1'	γ_1	γ_1'	γ_2	γ_2'
1	0,0000	0,0000	1,188	1,186	1,000	1,000
2	0,1258	0,1257	1,153	1,152	1,003	1,002
3	0,2002	0,2001	1,133	1,132	1,006	1,004
4	0,3197	0,3195	1,099	1,097	1,016	1,013
5	0,4132	0,4130	1,073	1,070	1,029	1,026
6	0,5035	0,5035	1,052	1,050	1,044	1,043
7	0,5300	0,5300	1,041	1,040	1,054	1,052
8	0,5936	0,5937	1,030	1,028	1,072	1,069
9	0,6861	0,6863	1,016	1,014	1,099	1,096
10	0,7836	0,7837	1,007	1,006	1,128	1,125
11	0,8877	0,8877	1,003	1,002	1,157	1,156
12	1,0000	1,0000	1,000	1,000	1,210	1,208

Таблица 4

Физико-химические показатели веществ

Вещество	Степень чистоты* (%) не менее	Опытные данные			Литературные данные		
		Т. кип., °С	n_D^{20} **	d_4^{20} **	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
n-Октан	99,97	125,85	1,39742	0,7025	125,655 [7]	1,39743 [7]	0,70252 [7]
Октин-1	99,94	126,30	1,41607	0,7457	126,25 [7]	1,4159 [7]	0,7460 [7]
n-Нонан	99,97	150,76	1,40544	0,7177	150,798 [7]	1,40542 [7]	0,71763 [7]
Нонин-1	99,93	150,80	1,42215	0,7575	150,7 [8]	1,4200 [9]	0,7924 [9]
Нонин-3	99,96	156,67	1,43021	0,7624	157,1 [8]	1,4305 [9]	—
Нонен-3-транс	99,92	148,24	1,4195	0,7325	148,18 [11]	1,4195 [10]	0,7325 [10]

$$d_4^t = 0,7025 - 8,261 \cdot 10^{-4}(t-20) - 2,58 \cdot 10^{-7}(t-20)^2 \quad (7)$$

$$d_4^t = 0,7457 - 8,651 \cdot 10^{-4}(t-20) - 2,58 \cdot 10^{-7}(t-20)^2 \quad (8)$$

* По данным газо-жидкостной хроматографии.

** Измерения проводились А. Эльвельт.

значение коэффициентов активности. Из-за отсутствия надежных экспериментальных данных для *n*-алкинов, необходимых для расчета поправки, рассчитанные значения γ_i' не отличаются высокой точностью. Расхождение только между экспериментальными и рассчитанными значениями B_{ii} для *n*-октана, например, достигает 6 отн. %. Поэтому для остальных систем поправка на неидеальность пара не учитывалась.

Системы *n*-алкан—*n*-алкин-1 при всех избранных давлениях образуют азеотропы, остальные системы неазеотропны (табл. 1 и 3). Эти данные подтверждают результаты, приводимыми в [1].

Все расчеты проводились на ЭВМ по программе, составленной на языке ФОРТРАН (см. приложение).

n-Алкины и нонен-3-*транс* синтезированы в секторе физико-химических исследований Института химии АН Эстонской ССР.* Все индивидуальные соединения очищены ректификацией на колонке «Бюхи» (Швейцария) эффективностью 30 ТТ и методом препаративной ГХ на хроматографе «Выру-хром П-2». Препаративные колонки $6 \text{ м} \times 14 \text{ мм}$ были заполнены сорбентом, изготовленным путем нанесения 15%-ной жидкой фазы полиэтиленгликоля 4000 на твердый носитель хезасорб А (размер частиц 0,250—0,360 мм). Степень чистоты определялась методом капиллярной ГХ (прибор Хром-4) на колонке с наполнителем из сквалана.

Физико-химические показатели использованных соединений сопоставлены с литературными данными (табл. 4).

Приложение

```

C 1-DUHEM-MARGULESI VORRAND
SUBROUTINE AA (YY, FF, XO, A)
DIMENSION YY(1), FF(1), A(1)
B1=A(4)
B2=A(5)
C1=A(6)
C2=A(7)
A1=A(1)
A2=A(2)
A3=A(3)
H1=A(8)
H2=A(9)
H3=A(10)
R=A(11)
X1=XO
X2=1.0-X1
T=A1*X1*X1+A2*X1+A3
H=X1*X2*(H1+H2*(X1-X2)+H3*(X1-X2)*(X1-X2))
Y1=YY(1)
AB1=(T+C1)*(T+C1)
AB2=(T+C2)*(T+C2)
FF(1)=2.303*(B1*X1/AB1+B2*X2/AB2-H/(R*(T+273.16)*(T+273.16)))
FF(1)=FF(1)*Y1*(1.0-Y1)*(2.0*A1*X1+A2)/(X1-Y1)
RETURN
END
MAIN
DIMENSION V1(1), V2(1), YO(1), Y1(1), F(1), AP(1)
DIMENSION YK(1), G1(1), G2(1), G3(1), G4(1), XK(1)
C 2-ALGANDMETE SISESTUS
READ (05, 10) XOO, XOMAX, H, N
10 FORMAT (3F12.6,I3)
READ (05,11) (YO(I), I=1, N)
11 FORMAT (F12.6)
READ (05,11) (AP(I), I=1,11)
READ (05,11) W1, W2, W3, W4, W5, W6, W7, W8, W9, W10
READ (05,11) W11, W12, W13, W14

```

* Авторы благодарят старшего научного сотрудника Института химии АН Эстонской ССР Х. Кирсс за синтез *n*-алкинов.

C 3-DUHEM-MARGULESI VÖRRANDI INTEGREERIMINE

```

XO=XOO
N1=IFIX(ABS((XO-XOMAX)/H))
N2=1
6 DO 1 I=1, N
1 Y1(I)=YO(I)
  CALL AA (Y1, F, XO, AP)
  DO 2 I=1, N
  V1(I)=H*F(I)
  Y1(I)=YO(I)+V1(I)/2.0
2 V2(I)=V1(I)/6.0
  XO=XO+H/2.0
  CALL AA (Y1, F, XO, AP)
  DO 3 I=1, N
  V1(I)=H*F(I)
  Y1(I)=YO(I)+V1(I)/2.0
3 V2(I)=V2(I)+V1(I)/3.0
  CALL AA (Y1, F, XO, AP)
  DO 4 I=1, N
  V1(I)=H*F(I)
  Y1(I)=YO(I)+V1(I)
4 V2(I)=V2(I)+V1(I)/3.0
  XO=XO+H/2.0
  CALL AA (Y1, F, XO, AP)
  DO 5 I=1, N
  V1(I)=H*F(I)
  V2(I)=V2(I)+V1(I)/6.0
5 YO(I)=YO(I)+V2(I)
  YK(N2)=YO(I)
  N2=N2+1
  IF (N2-N1) 6, 6, 7

```

C 4-AKTIIVSUSKOEFITSENTIDE ARVUTAMINE

```

7 DO 12 I=1, N1
X1=FLOAT(I)*H+XOO
XK(I)=X1
T=AP(1)*X1+AP(2)*X1+AP(3)
D1=W1+W2*(T-20.0)+W3*(T-20.0)*(T-20.0)
D2=W4+W5*(T-20.0)+W6*(T-20.0)*(T-20.0)
R1=W7/D1
R2=W8/D2
P1=EXP(2.30259*(W9-AP(4)/(T+AP(6))))
P2=EXP(2.30259*(W10-AP(5)/(T+AP(7))))
Z1=EXP((W11-R1)*(W13-P1)/(W14*(T+273.16)))
Z2=EXP((W12-R2)*(W13-P2)/(W14*(T+273.16)))
G1(I)=W13*YK(I)/(P1*X1)
G2(I)=W13*(1.0-YK(I))/(P2*(1.0-X1))
G3(I)=G1(I)*Z1
G4(I)=G2(I)*Z2
12 WRITE (10, 20) XK(I), YK(I), G1(I), G2(I), G3(I), G4(I)
20 FORMAT (1H, 10F10.5)
STOP
END

```

Обозначения:

XOO — начальная точка переменной x_1 в (1).
XOMAX — конечная точка переменной x_1 в (1).
H — шаг интегрирования системы (1).
N — число уравнений в (1) (в данном случае $N=1$).
YO(1) — начальная точка переменной y_1 в (1).
AP(1—11) — параметры уравнения (1) в последовательности: A_1, A_2, A_3 , константы Антуана B_1, B_2, C_1, C_2 и H_1, H_2, H_3, R .
W1, W2, ..., W14 — константы уравнений (3) W13; (4) W7, W8; (5) W9, W10; (7) W1, W2, W3; (8) W4, W5, W6.

Перевод комментариев:

1. Интегрируемое уравнение (1) в виде подпрограммы.
2. Ввод начальных данных.
3. Начало интегрирования уравнения (1).
4. Вычисление коэффициентов активности с учетом и без учета неидеальности паровой фазы.

Минимальные размеры массивов:

V1(N), V2(N), YO(N), Y1(N), F(N), AP (11), YK(N1),
G1(N1), G2(N1), G3(N1), G4(N1), XK(N1),

где

$$N1 = \frac{X_{OO} - X_{Omax}}{H}$$

Выводится информация по столбцам из N1 элементов:

XK — переменные x_1 в (1).

YK — переменные y_1 в (1).

G1 и G2 — коэффициенты активности компонентов.

G3 и G4 — коэффициенты активности компонентов с учетом неидеальности паровой фазы.

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, т. 17, № 3, с. 242—250.
2. Michkelson, V., Kirss, H., Kudryavtseva, L., Eisen, O. Vapour-liquid equilibrium T-x measurements by a new semimicromethod. — Fluid Phase Equilibria, 1978, v. 1, N 3, p. 201—209.
3. Буданцева Л. С., Лестева Т. М. Метод расчета состава паровой фазы по концентрационной зависимости температур кипения в бинарных системах. — Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 7, с. 1687—1690.
4. Маркузин Н. П. 2-е вириальные коэффициенты органических соединений и их смесей. — В кн.: Химия и термодинамика растворов. Вып. 2. Л., 1968, с. 212—238.
5. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1971.
6. Francesconi, R., Comelli, F., Canera, B. Liquid-vapour equilibrium with association of components the acetic acid-acetone and water-pyridine mixtures. — Chimica e industria, 1974, v. 56, N 7, p. 485—491.
7. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М., 1960.
8. Zwolinski, B. J., Wilhoit, R. Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds. Texas, 1971.
9. Queignec, R., Wojtkowiak, B. Étude par chromatographie en phase gazeuse des associations moléculaires entre les alcynes disubstitués et le nitrate d'argent en solution dans l'ithane-diol-1,2. — Bull. Soc. chim. France, 1970, N 11, p. 3829—3833.
10. Eisen, O., Kudrjawzewa, L., Elwelt, A. Dichten und Brechungsindices der stellungs- und konfigurationsisomeren n -Alkene. — Z. phys. Chem. (Neue Folge), 1973, Bd. 86, S. 33—42.
11. Michkelson, W. J., Elwelt, A. A., Kudrjawzewa, L. S., Eisen, O. G. Die Druckabhängigkeit der Siedetemperaturen der stellungs- und konfigurationsisomeren n -Octene, n -Nonene und n -Decene. — Monatsh. Chem., 1974, Bd. 105, S. 1379—1386.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/III 1978

E. OTSA, I. KIRJANEN, L. KUDRIJAVTSEVA

***n*-ALKÜÜNE SISALDAVATE SÜSTEEMIDE VEDELIKU—AURU
TASAKAALU MÄÄRAMINE JA ARVUTAMINE**

Poolmikrobulliomeetri abil on isobaarilistes tingimustes määratud süsteemide *n*-oktaan—oktüün-1, *n*-nonaan—nonüün-1, *n*-nonaan—nonüün-3 ja noneen-3-*trans*—nonüün-3 keemistemperatuuride sõltuvus lahuse koostisest. Aurufaasi koostis on arvatud Duhem-Margulesi võrrandi abil, mida on integreeritud Runge-Kutta meetodil. Süsteemi *n*-oktaan—oktüün-1 näite alusel on selgitatud, et Duhem-Margulesi võrrandi segunemissoojust sisaldava liikme ja aurufaasi mitteideaalsus ei mõjуста oluliselt arvutustulemuste täpsust.

E. OTSA, I. KIRJANEN, L. KUDRIJAWZEWA

**BESTIMMUNG UND BERECHNUNG DES GLEICHGEWICHTES VON
FLÜSSIGKEIT—DAMPF IN DEN *n*-ALKYNE BEHALTENDEN SYSTEMEN**

Es wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Siedetemperaturen der Systeme *n*-Oktan—Oktyn-1, *n*-Nonan—Nonyn-1, *n*-Nonan—Nonyn-3 und Nonen-3-*trans*—Nonyn-3 isobar mit einem Halbmikrobulliometer bestimmt. Die Dampfphasezusammensetzung wurde durch numerische Integration der Gleichung von Duhem-Margules nach Runge-Kutta berechnet. Die Aktivitätskoeffizienten des Systems *n*-Oktan—Oktyn-1 wurden mit und ohne Benutzung der Regalgaskorrektur berechnet.

