

Л. КУДРЯВЦЕВА, Мерике ТООМЕ, Э. ОТСА

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМЕ *n*-ГЕПТЕН-1—*n*-ГЕПТАН—*n*-ГЕПТИН-1

L. KUDRIAVTSEVA, Merike TOOME, E. OTSA. SÜSTEEMI *n*-HEPTEEN-1—*n*-HEPTAAN—*n*-HEPTOON-1 VEDELIKU—AURU TASAKAAL

L. KUDRYAVTSEVA, Merike TOOME, E. OTSA. VAPOUR—LIQUID EQUILIBRIA IN THE SYSTEM OF *n*-HEPTENE-1—*n*-HEPTANE—*n*-HEPTYNE-1

(Представил О. Эйзен)

При синтезе изомеров *n*-алкенов путем гидрирования *n*-алкинов возникает проблема очистки целевого продукта синтеза от углеводородных примесей. Цель настоящей работы заключалась в получении данных о равновесии жидкость—пар в названной выше тройной системе, необходимых для прогнозирования результатов ректификационного разделения смесей подобного типа. В литературе отсутствуют равновесные данные для рассматриваемой системы.

Экспериментальная часть

Концентрационная зависимость температур кипения бинарных и тройных смесей измерена в полумикроэбуллиометре, конструкция которого описана ранее [1]. Результаты измерения приведены на рисунке и в табл. 1 и 2. Использованные реактивы подвергались тщательной очистке. По данным капиллярной газовой хроматографии, степень чистоты веществ после очистки была не меньше 99,97%. На основании результатов измерения в бинарных смесях рассчитаны константы уравнения Вильсона (табл. 1). Температурная зависимость давлений паров компонентов, исследованная также в полумикроэбуллиометре, вводилась в программу в форме уравнения Антуана, значения констант которого приведены в табл. 1.

Ход изотерм-изобар (сплошные линии) и дистилляционных линий (пунктирные линии) в тройной системе *n*-гептен-1—*n*-гептан—*n*-гептин-1.

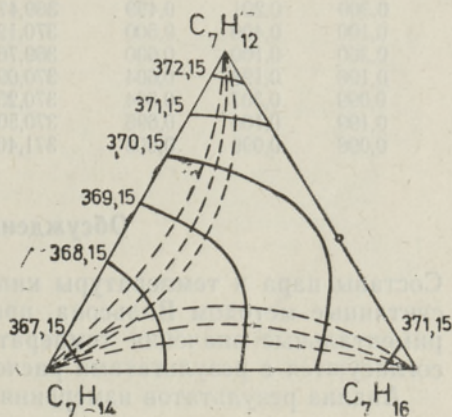


Таблица 1

Зависимость $T=f(x)$ в бинарных системах при $P=101325$ Па

| н-Гептен-1 (1) — н-гептан (2) | | н-Гептен-1 (1) — н-гептин-1 (3) | | н-Гептан (2) — н-гептин-1 (3) | | Константы уравнения Антуана | Параметры уравнения Вильсона |
|----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|----------------------------------|--------|-----------------------------------|------------------------------------|
| x_1 | T | x_1 | T | x_2 | T | | |
| 0,000 | 371,59 | 0,000 | 372,99 | 0,000 | 372,99 | $A_1=9,01406$ | $\Lambda_{12}=1,2306$ |
| 0,108 | 371,00 | 0,100 | 371,98 | 0,201 | 371,35 | $B_1=1249,078$ | $\Lambda_{21}=0,7803$ |
| 0,215 | 370,41 | 0,202 | 371,16 | 0,352 | 370,63 | $C_1=-55,161$ | |
| 0,294 | 369,99 | 0,359 | 369,99 | 0,502 | 370,29 | | $\Lambda_{13}=1,0230$ |
| 0,401 | 369,49 | 0,495 | 369,10 | 0,602 | 370,21 | $A_2=9,10934$ | $\Lambda_{31}=0,8951$ |
| 0,501 | 369,02 | 0,695 | 367,98 | 0,698 | 370,29 | $B_2=1318,677$ | |
| 0,739 | 367,90 | 0,851 | 367,33 | 0,848 | 370,76 | $C_2=-50,247$ | $\Lambda_{23}=0,8875$ |
| 0,784 | 367,66 | 1,000 | 366,79 | 1,000 | 371,59 | | $\Lambda_{32}=0,8831$ |
| 0,897 | 367,19 | | | | | $A_3=9,26435$ | |
| 1,000 | 366,79 | | | | | $B_3=1394,263$ | |
| | | | | | | $C_3=-45,659$ | |

Примечание: x_i — молярная доля компонента в растворе, T — температура, К.

Таблица 2

Равновесие между жидкостью и паром в тройной системе
н-гептен-1(1) — н-гептан(2) — н-гептин-1(3) при $P=101325$ Па

| Экспериментальные данные | | | | Расчетные данные | | | |
|--------------------------|-------|-------|--------|------------------|-------|-------|--------|
| x_1 | x_2 | x_3 | T, K | y_1 | y_2 | y_3 | T, K |
| 0,100 | 0,800 | 0,100 | 370,57 | 0,111 | 0,778 | 0,111 | 370,50 |
| 0,199 | 0,700 | 0,101 | 370,08 | 0,219 | 0,672 | 0,109 | 370,04 |
| 0,400 | 0,500 | 0,100 | 369,17 | 0,428 | 0,470 | 0,102 | 369,14 |
| 0,600 | 0,300 | 0,100 | 368,33 | 0,626 | 0,277 | 0,097 | 368,30 |
| 0,799 | 0,102 | 0,099 | 367,46 | 0,816 | 0,093 | 0,091 | 367,51 |
| 0,704 | 0,103 | 0,193 | 367,84 | 0,727 | 0,096 | 0,177 | 367,86 |
| 0,602 | 0,200 | 0,198 | 368,16 | 0,627 | 0,187 | 0,186 | 368,22 |
| 0,401 | 0,400 | 0,199 | 368,96 | 0,426 | 0,379 | 0,195 | 368,96 |
| 0,199 | 0,601 | 0,200 | 369,79 | 0,216 | 0,578 | 0,206 | 369,75 |
| 0,400 | 0,300 | 0,300 | 368,86 | 0,425 | 0,290 | 0,285 | 368,93 |
| 0,199 | 0,502 | 0,299 | 369,59 | 0,214 | 0,489 | 0,297 | 369,62 |
| 0,100 | 0,600 | 0,300 | 370,04 | 0,109 | 0,587 | 0,304 | 369,97 |
| 0,498 | 0,099 | 0,403 | 368,80 | 0,533 | 0,098 | 0,369 | 368,77 |
| 0,298 | 0,303 | 0,399 | 369,33 | 0,321 | 0,301 | 0,378 | 369,33 |
| 0,100 | 0,500 | 0,400 | 369,99 | 0,109 | 0,498 | 0,393 | 369,93 |
| 0,300 | 0,201 | 0,499 | 369,47 | 0,328 | 0,206 | 0,466 | 369,52 |
| 0,100 | 0,400 | 0,500 | 370,12 | 0,110 | 0,409 | 0,481 | 370,04 |
| 0,300 | 0,100 | 0,600 | 369,76 | 0,336 | 0,107 | 0,557 | 369,88 |
| 0,198 | 0,198 | 0,604 | 370,09 | 0,222 | 0,211 | 0,567 | 370,09 |
| 0,099 | 0,307 | 0,594 | 370,25 | 0,110 | 0,324 | 0,566 | 370,26 |
| 0,199 | 0,106 | 0,695 | 370,50 | 0,229 | 0,118 | 0,653 | 370,50 |
| 0,098 | 0,099 | 0,803 | 371,40 | 0,117 | 0,116 | 0,767 | 371,27 |

Обсуждение результатов

Составы пара и температуры кипения изучаемых тройных смесей, рассчитанные методом Вильсона, приведены в табл. 2. Полученные экспериментальные значения температур кипения тройных смесей хорошо согласуются с результатами расчета.

Анализ результатов измерения и расчета температур кипения, а так-

же выявленного на их основе хода изотерм-изобар показал, что в исследованной системе имеется два семейства дистилляционных линий, начальная точка которых отвечает вершине компонента с минимальной температурой кипения — вершине *n*-гептена-1. Конечными точками кривых дистилляции каждого семейства являются соответственно вершины двух остальных компонентов. Бинарный азеотроп *n*-гептан — *n*-гептин-1 (58,5% *n*-гептана), характеризующийся промежуточной температурой кипения (370,2 К), является промежуточным продуктом ректификации. Тройной азеотроп в системе отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михкельсон В. Я., Кирсс Х. Х., Тооме М. Ю., Кудрявцева Л. С. Эбуллиометрическая установка для определения температур кипения жидкостей. — Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 1046—1048.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/XI 1980