

УДК 541.123

Хелле КИРСС, И. ВИНК

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ 1-БУТИЛЦИКЛОПЕНТЕН—*n*-НОНАН, —1-БУТАНОЛ, —ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ

(Представил О. Эйзен)

Настоящая работа является частью комплексного исследования систем с ненасыщенными углеводородами, конечная цель которого заключается в выявлении связи между структурой этих соединений и термодинамическими свойствами содержащих их систем, а также в получении корреляционных уравнений, описывающих концентрационную и температурную зависимости термодинамических свойств.

Повышенный интерес к алкилцикланам обусловлен возможностью получения из них ценных кислородсодержащих продуктов, душистых веществ, биологически активных соединений. Это стимулирует разработку и совершенствование методов синтеза алкилцикланов и изучение их термодинамических свойств.

В данной работе приведены результаты исследования фазового равновесия жидкость—пар в системах, образованных 1-бутилциклопентеном с *n*-нонаном, изопропилбензолом и 1-бутанолом во всем диапазоне концентраций при нескольких давлениях.

1-Бутилциклопентен получали дегидратацией 1-бутилциклопентанола [1] с последующей очисткой на высокоэффективной ротаторной ректификационной колонке [2]. Хранили 1-бутилциклопентен в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Ректификацией очищали также 1-бутанол. *n*-Нонан и изопропилбензол квалификации «хч» (для хроматографии) применяли без дополнительной очистки.

Чистота веществ, проверенная методом капиллярной газовой хроматографии на приборе «Хром 5», была не менее 98,6% мас. для 1-бутилциклопентена и 99,9% мас. для всех остальных.

Температуры кипения чистых веществ и смесей определяли эбуллиометрически [3]. Для каждого состава смесей фиксировали зависимость температуры кипения от давления в интервале 200—600 мм рт. ст. (табл. 1).

Зависимость температуры кипения (T , К) чистых веществ от давления (P , мм рт. ст.) аппроксимировали уравнением Антуана

$$T = \frac{B}{A - \ln P} - C,$$

значения констант которого (A , B , C) определяли методом наименьших квадратов. Стандартную ошибку аппроксимации рассчитывали по уравнению

$$S = \sqrt{\frac{\sum (P_{\text{эксп}} - P_{\text{расч}})^2}{N - 1}},$$

где N — число экспериментальных точек (табл. 2).

Таблица 1

Зависимость температуры кипения и состава пара от состава раствора в исследованных системах при нескольких давлениях

x_1^*	600 мм рт. ст.		400 мм рт. ст.		200 мм рт. ст.	
	T, K	y_1^*	T, K	y_1^*	T, K	y_1^*
н-Нонан (1)—1-бутилциклопентен (2)						
0,000	421,48	0,000	407,17	0,000	385,30	0,000
0,158	420,16	0,185	405,81	0,187	384,03	0,190
0,302	419,20	0,340	404,97	0,342	383,28	0,345
0,499	418,06	0,540	403,84	0,541	382,17	0,544
0,699	416,73	0,731	402,64	0,732	381,15	0,733
0,897	415,76	0,910	401,66	0,911	380,24	0,911
1,000	415,22	1,000	401,20	1,000	379,86	1,000
Изопропилбензол (1)—1-бутилциклопентен (2)						
0,000	421,48	0,000	407,17	0,000	385,30	0,000
0,103	420,65	0,124	406,12	0,127	384,25	0,131
0,162	419,98	0,190	405,63	0,194	383,83	0,199
0,303	419,21	0,338	404,83	0,342	382,97	0,348
0,501	418,22	0,532	403,81	0,534	381,99	0,539
0,686	417,49	0,706	403,09	0,707	381,27	0,710
0,849	416,90	0,858	402,56	0,859	380,77	0,859
1,000	416,60	1,000	402,31	1,000	380,52	1,000
1-Бутанол (1)—1-бутилциклопентен (2)						
0,000	421,48	0,000	407,17	0,000	385,30	0,000
0,089	406,16	0,434	391,88	0,452	370,12	0,479
0,172	395,84	0,585	382,72	0,593	363,12	0,605
0,268	391,33	0,674	379,14	0,675	360,64	0,672
0,407	388,06	0,746	376,48	0,739	358,78	0,724
0,549	386,02	0,791	374,82	0,780	357,62	0,758
0,700	384,78	0,830	373,81	0,817	356,89	0,793
0,799	384,20	0,859	373,36	0,847	356,65	0,825
0,898	383,89	0,903	373,21	0,894	356,74	0,878
0,947	383,89	0,938	373,35	0,932	357,01	0,923
1,000	384,22	1,000	373,78	1,000	357,60	1,000

* x_1 — мольная доля первого компонента в растворе; y_1 — его мольная доля в паре, рассчитанная по уравнению Вильсона.

Таблица 2

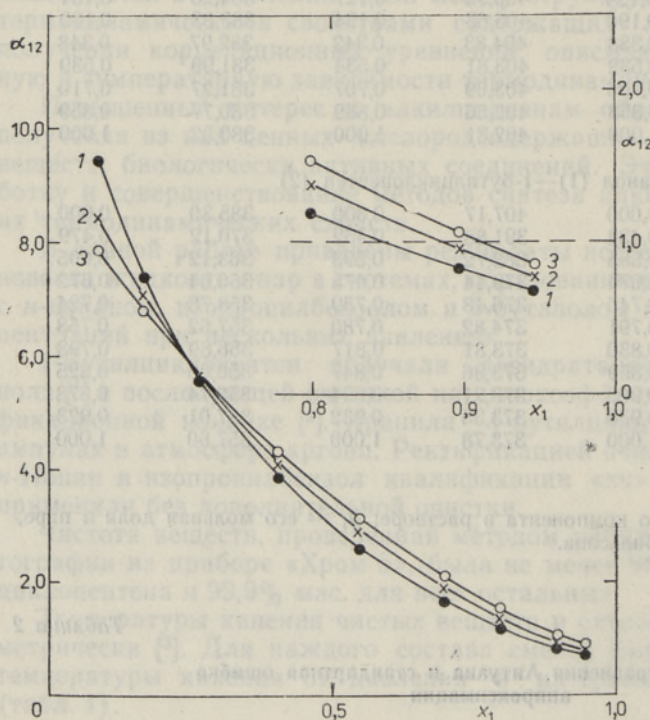
Константы уравнения Антуана и стандартная ошибка аппроксимации

Вещество	A	B	C	S
1-Бутилциклопентен	15,5261	3074,456	—84,707	0,144
н-Нонан	15,0979	2743,455	—99,914	0,380
Изопропилбензол	15,2026	2864,350	—91,331	0,194
1-Бутанол	16,7841	2891,324	—105,873	0,104

Концентрационная зависимость коэффициентов активности компонентов представлена уравнением Вильсона [4]. Энергетические параметры ($\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$) этого уравнения рассчитывали по экспериментальным данным $T-x$, используя методику [5] (табл. 3).

Параметры уравнения Вильсона

Бинарная система	P, мм рт. ст.	$\Delta\lambda_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ii}$, кДж/моль	
		$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{21}$
н-Нонан (1)—1-бутилциклопентен (2)	200	1,1928	-0,7078
	400	1,6708	-1,0180
	600	1,2790	-0,7970
Изопропилбензол (1)—1-бутилциклопентен (2)	200	1,7488	-1,1509
	400	2,0552	-1,4093
	600	1,7432	-1,2514
1-Бутанол (1)—1-бутилциклопентен (2)	200	3,9037	1,8562
	400	3,2007	2,2067
	600	2,7762	2,4691



Зависимость относительной летучести компонентов (α_{12}) от состава раствора 1-бутанол (1)—1-бутилциклопентен (2) при давлениях 200 (1), 400 (2) и 600 (3) мм рт. ст.

Таблица 4

Влияние давления на состав и температуру кипения азеотропа в системе 1-бутанол (1)—1-бутилциклопентен (2)

P, мм рт. ст.	T, К	x_1
200	356,7	0,845
400	373,2	0,887
600	383,9	0,910

Исследованные бинарные системы характеризуются положительным отклонением от идеальных свойств, малым в системе с н-нонаном, промежуточным в системе с изопропилбензолом и значительным в системе с 1-бутанолом. В последней из названных систем образуется азеотроп, состав которого с повышением давления обогащается спиртом (табл. 4). Значения составов азеотропа ($\alpha_{12}=1$) определяли из графика концентрационной зависимости относительной летучести $\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} = f(x_1)$ (рисунок), а отвечающие им температуры кипения — по данным о зависимости $T=f(x_1)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винк Й. О синтезе 1-алкилциклопентенов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 1, 44—46.
2. Михкельсон В., Кыбу А., Эйзен О. Исследование работы колонки с щеточным ротом. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 2, 109—112.
3. Mihkelson, V., Kirss, H., Kudrjavzeva, L., Eisen, O. Vapor-liquid equilibrium $T-x$ measurements by a new semi-micro method. — Fluid Phase Equil., 1977/1978, 201—209.
4. Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. A new expression for the excess free energy of mixing. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 2, 127—130.
5. Сиймер Э. Х., Гринчак М. Б., Курсс Х. Х., Куус М. Э., Кудрявцева Л. С. Определение параметров уравнения Вильсона по равновесию жидкость—пар бинарных систем. — Деп. ЭстНИИТИ, 8. 09. 87, № 13-Эс.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/XII 1987

Helle KIRSS, I. VINK

VEDELIKU JA AURU TASAKAAL BINAARSETES SÜSTEEMIDES 1-BUTÜÜLSÜKLOPENTEEN— n -NONAAN, —1-BUTANOO, —ISOPROPUÜLBENSEEN

Nimetatud binaarsetes süsteemides on määratud ebulliomeetrilisel meetodil keemistemperatuuri sõltuvus lahuse kontsentratsioonist rõhkudel 200, 400 ja 600 mm Hg. Saadud andmete ($T-x$) järgi on arvutatud Wilsoni võrrandi energiaalised parameetrid $\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$. Kõiki uuritud süsteeme iseloomustab positiivne kõrvalekalle ideaalsete lahuste käitumisest. On uuritud aseptroobi 1-butanool—1-bütüülsüklopenteen omaduste sõltuvust rõhust.

Helle KIRSS, I. VINK

VAPOR—LIQUID EQUILIBRIUM IN THE BINARY SYSTEMS OF 1-BUTYLCYCLOPENTENE WITH n -NONANE, 1-BUTANOL AND ISOPROPYLBENZENE

The boiling temperatures for the above binary systems have been measured as a function of liquid composition at pressures 200, 400 and 600 mm Hg using an ebulliometric method. The $T-x$ data have been correlated using the Wilson equation. All the binary systems show a positive deviation from ideal behaviour. The pressure dependence of azeotropic parameters has been investigated for the binary system 1-butanol—1-butylcyclopentene.