

Л. КУДРЯВЦЕВА, О. ЭЙЗЕН

## БИНАРНЫЕ АЗЕОТРОПЫ УГЛЕВОДОРОДОВ СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА

Ректификация смеси углеводородов сланцевого бензина представляет собой весьма сложную задачу вследствие образования азеотропов. Однако данные о наличии и составе даже простейших из них — бинарных азеотропов — весьма малочисленны и зачастую противоречивы [1-3]. Некоторые авторы ограничиваются ссылкой на наличие углеводородных азеотропов, не называя конкретных систем [4]. В то же время выяснение этого вопроса позволило бы решить проблему о возможности разделения компонентов сланцевого бензина путем ректификации. В настоящем сообщении сделана попытка на основании данных литературы и результатов собственных исследований равновесия жидкость — пар, полученных для нескольких систем, выявить бинарные азеотропные системы некоторых главных компонентов фракции сланцевой смолы, выкипающей до 150°С [5].

Для систем, исследованных нами, составы сосуществующих фаз и азеотропов определялись методом газо-жидкостной хроматографии на приборе УХ—1. Хроматограммы рассчитывались по методике, изложенной в [6].

Ректификационные опыты проводились на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок. Согласованность данных по равновесию жидкость — пар в системах гексен-1-бензол и тиофен-гептен-1 проверялась методом Редлиха—Кистера [18].

Для анализа составов систем гексен-1-гексан, гептен-1-гептан, гексен-1-бензол, гептан-изооктан, гексан-бензол и тиофен-гептен-1 применялась 5-метровая колонка с наполнителем, состоявшим из 20% твина 80 на хромосорбе W; рабочая температура была 60, 60; 115, 65; 100 и 140° соответственно. Системы циклогексан-циклогексен и бензол-гептан анализировались на 3-метровой колонке с наполнителем из 20% твина 60 на диатомите при температурах 95 и 100° соответственно. Газом-носителем служил гелий со скоростью 60 мл/мин.

Как известно, образование азеотропов является следствием отклонения свойств растворов от идеальных. При этом степень отклонения от идеальности не должна быть меньше некоторого предела, зависящего от соотношения давлений паров чистых компонентов. Чем меньше различие между значениями давлений паров компонентов, тем при меньшем отклонении от идеальности образуется азеотроп и тем ближе его состав к эквимолярному. С ростом различия между величинами давлений паров состав положительного азеотропа будет обогащаться более летучим компонентом, состав отрицательного азеотропа — менее летучим.

чим компонентом. Чем больше степень неидеальности системы и чем ближе состав азеотропа к эквимолярному, тем легче выделить его из системы [6]. Наиболее трудны для ректификационного выделения так наз. касательные или почти касательные азеотропы [7], состав которых весьма близок к составу одного из компонентов.

Смещение состава азеотропа с температурой (давлением) определяется законом Вревского [8], согласно которому при повышении температуры состав положительного азеотропа обогащается компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше, а состав отрицательного азеотропа — компонентом, указанная теплота испарения которого меньше. Изменения давления и температуры на состав азеотропа влияют симбатно.

Так как азеотроп характеризуется равенством составов сосуществующих фаз, то относительная летучесть двух компонентов в азеотропной точке равна единице:

$$\alpha_{12} = \frac{X_1^{(2)}/X_1^{(1)}}{X_2^{(2)}/X_2^{(1)}} = 1, \quad (1)$$

где  $X_i^{(2)}$  — молярная доля компонента в паре,  $X_i^{(1)}$  — то же в растворе, индекс 1 относится к более летучему компоненту.

При условии идеальности паровой фазы относительная летучесть равна

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \quad (2)$$

где  $P_i^0$  — давление пара чистого компонента,  $\gamma_i$  — рациональный коэффициент активности компонента. В азеотропной точке ( $\alpha_{12} = 1$ )

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^0}{P_1^0}. \quad (3)$$

Для идеального раствора ( $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ ) при постоянной температуре величина  $\alpha_{12}$  является постоянной и равна отношению давлений паров чистых компонентов:

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^0}{P_2^0}.$$

Для изобарических условий это соотношение перестает быть постоянным.

Из условия  $\alpha_{12} = 1$  и условия идеальности системы следует условие равенства давлений паров чистых компонентов.

Азеотропы, образуемые компонентами углеводородной части сланцевой смолы, являются положительными азеотропами, характеризующимися минимумом температуры кипения (максимумом давления) раствора.

Согласно [5] рассматриваемая углеводородная фракция состоит из предельных, ароматических и непредельных соединений.

В таблицах мы приводим сведения о наличии («есть») или отсутствии («нет») бинарных азеотропов на основании данных, приводимых в справочниках [1-3] и данных, полученных нами. Прочерк указывает на отсутствие данных об азеотропности.

Для членов одного и того же гомологического ряда в силу малой степени отклонения от идеальности и достаточно большого различия в температурах кипения образование азеотропов не характерно.

Главными компонентами среди *n*-алканов являются пентан, гексан, гептан, октан и нонан. Содержание изоалканов в указанной фракции мало, более всего содержится 2-метилбутана и 2-метилпентана.

Для бинарных систем *n*-алкан-изоалкан мы располагаем лишь сведениями об отсутствии при нормальном давлении азеотропов в системах 2-метилбутан-пентан [1] и гептан-изооктан [3]. Несмотря на то, что изооктана в названной фракции не содержится, последняя система представляет собой существенный интерес как своего рода предельный случай. При проверке согласованности данных литературы и исследовании равновесия жидкость — пар при 35° было обнаружено, что в интервале температур 99—35° относительная летучесть системы должна равняться единице во всей концентрационной области. Это означает, что при этой температуре компоненты смеси будут кипеть нераздельно, независимо от состава. Система является идеальной (в пределах погрешности газохроматографической экспериментальной методики определения состава [4]), и поэтому для этой температуры давления паров компонентов должны быть равными. Температура, соответствующая указанным условиям, определенная путем интерполяции данных зависимости  $\alpha_{12}$  от температуры и из кривых зависимости давлений паров компонентов от температуры [10], оказалась равной 77,5°. Данные о равновесии жидкость — пар в системе гептан-изооктан при нормальном давлении, температурах 35 и 77,5° приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Данные по равновесию жидкость — пар в системе гептан (1)-изооктан(2)

760 мм Hg					35° C				77,5° C			
$X_1^{(1)}$	$X_1^{(2)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{12}$	$P_1^0/P_2^0$	$X_1^{(1)}$	$X_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$P_1^0/P_2^0$	$X_1^{(1)}$	$X_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$P_1^0/P_2^0$
0,0	0,0	92,2	—	—	11,6	11,2	0,95	0,94	11,6	11,5	0,99	1,00
20,0	20,6	99,01	1,04	1,03	19,8	19,0	0,95	0,94	19,8	19,6	0,99	1,00
35,0	52,5	98,73	2,05	1,02	—	—	—	—	—	—	—	—
51,7	55,7	98,87	1,18	1,03	58,0	56,9	0,96	0,94	58,0	58,1	1,00	1,00
66,0	66,7	98,60	1,03	1,02	—	—	—	—	—	—	—	—
81,0	81,6	98,50	1,04	1,02	80,1	79,3	0,95	0,94	80,1	80,1	1,00	1,00
35,0*	35,7	98,7	1,03	1,02	—	—	—	—	—	—	—	—
51,7*	52,9	98,9	1,04	1,02	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Переделаны нами для указанных температур, так как приведенные в справочнике [9] данные не согласовывались с остальными.

Подобный «сплошной» азеотроп может иметь место и для других почти идеальных систем с очень близкими значениями температур кипения компонентов. Не исключено, что подобное явление может наблюдаться для системы 2-метилгексан-2,3-диметилпентан, компоненты которой имеют одинаковую температуру кипения.

Наибольшее содержание в группе циклоалканов характерно для циклопентана, метилциклопентана и особенно этилциклопентана, а также циклогексана и метилциклогексана. В табл. 2 приведены данные литературы об образовании азеотропов в системах циклоалкан-*n*-алкан и циклоалкан-изоалкан.

Как показывают данные, приведенные в табл. 2, азеотроп образуют лишь компоненты с очень близкими значениями температур кипения, что в свою очередь указывает на малую степень отклонения от идеального поведения в системах, образованных предельными углеводородами.

Таблица 2

## Наличие азеотропов в бинарных системах алкан-циклоалкан

Соединение и т. кип., °С	Циклопен- тан 49,4	Метил- циклопен- тан 71,81	Циклогек- сан 80,75	Метил- циклогексан 100,93	Этилцикло- гексан 131,78
Пентан 36,2	Нет [1]	Нет [2]	Нет [2]	Нет [2]	—
Гексан 68,7	—	Нет [2, 3]*	Нет [1, 2]	Нет [2]	—
Октан 125,6	—	—	—	—	Нет [3]
Гептан 98,4	—	—	Нет [3]**	Нет [3]*	—
2,4-Диметилпентан 80,5	—	—	Есть [2]	—	—
2,3-Диметилбутан 58,0	Нет [1]	—	—	—	—
2,5-Диметилгексан 109,4	—	—	Нет [1]	Нет [1]	—

\* Согласно [1] — азеотропна.

\*\* Проверяться также нами.

В табл. 3 приведены данные литературы об образовании бинарных азеотропов в системах ароматическое соединение—предельный углеводород. Анализ данных о равновесии жидкость — пар [3] показывает, что в таких системах степень отклонения от идеальности больше, чем в ранее рассмотренных.

Если для системы предельных углеводородов образование азеотропа имело место лишь в случае различия температур кипения компонентов в пределах одного градуса, то для систем предельный углеводород—ароматический углеводород образование азеотропа наблюдается при различии в температурах кипения в пределах  $\sim 10$  градусов. При этом в ряде систем образуется так называемый касательный или почти касательный азеотроп. Наличием такого вида азеотропов объясняется, видимо, тот факт, что многие из приведенных в табл. 3 данных, полученных разными авторами, не согласуются между собой. Для установления наличия азеотропа указанного вида путем исследования равновесия жидкость — пар нужно особенно тщательно исследовать концентрационную область, прилегающую к одному из компонентов (в случае положительного азеотропа — к более летучему компоненту). В противном случае можно прийти к ложному выводу об отсутствии азеотропа в системе. Четкость ректификационного выделения такого азеотропа в большой степени зависит от эффективности колонки. Помимо этого, относительная погрешность определения состава в указанной концентрационной области велика. Ниже в качестве примера приводим данные о составе азеотропа гексан-бензол, полученные различными авторами для нормального давления (см. стр. 18).

Результаты ректификационных опытов по определению наличия и состава азеотропа бензол-гептан, проведенные нами при 784 мм Hg, показали наличие азеотропа с содержанием бензола 1,3 мол. %.

Данные о наличии и составах азеотропов изоалкан—ароматическое соединение и циклоалкан—ароматическое соединение, полученные разными авторами, лучше согласуются между собой.

Как уже отмечалось [16], равновесные свойства систем, содержащих алкены, изучены недостаточно. В табл. 4 мы приводим данные о рав-

новесии жидкость — пар, полученные нами для систем гексан-гексен-1, гептан-гептен-1, циклогексан-циклогексен-1 и гексен-1-бензол при изотермических условиях.\* При этих условиях в указанных системах азе-

	Источник литературы							Наши данные
	[1]	[2]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	
Состав азеотропа	Неазеотропна							
гексан-бензол, мол. % гексана	94,9	Неазеотропна	94*	99,8*	96,5*	Неазеотропна*	79,5	96,2

\* Найдено нами по данным о равновесии жидкость — пар, полученным указанными авторами.

Таблица 3

Наличие бинарных азеотропов в системах типа ароматическое соединение—  
предельный углеводород

Соединение и т. кип., °С	Бензол 80,1	Толуол 110,7	Этил- бензол 136,31	Ксилолы		
				пара 138,4	мета 139,1	орто 144,4
Пентан 36,2	Нет [2]	—	—	—	—	—
Гексан 68,7	Есть [2, 3]**	Нет [3]	—	—	—	—
Гептан 98,4	Нет [2]**	**	Нет [2]	—	—	—
Октан 125,6	Нет [2]	Нет [1]	Нет [2, 3]**	Нет [2, 3]	—	—
Нонан 150,7	—	—	Нет [2]	—	—	Есть [2]
2,5-Диметилгексан 109,4	—	Есть [1]	—	—	—	—
2,2-Диметилпентан 78,9	Есть [1]	—	—	—	—	—
2,3-Диметилпентан 89,7	Есть [2]	—	—	—	—	—
2,4-Диметилпентан 80,8	Есть [2]	—	—	—	—	—
2-Метилгептан 117,2	—	Есть [1]	—	—	—	—
Циклопентан 49,3	Нет [3]	—	—	—	—	—
Метилциклопентан 71,8	Есть [1, 3]	Нет [3]	—	—	—	—
Этилциклопентан 103,47	—	Есть [1]	—	—	—	—
Циклогексан 80,75	Есть [1, 3]	Нет [2, 3]	—	—	—	—
Метилциклогексан 100,93	Нет [2, 3]	Нет [3]	—	—	—	—
Этилциклогексан 131,78	—	—	Нет [3]	—	—	—
1,3-Диметилциклогексан 120—124	—	Есть [1]	—	—	—	—
1,1,3-Триметилциклопентан 104, 89	—	Есть [1]	—	—	—	—

\* Методика исследования равновесия жидкость — пар для всех исследованных нами систем изложена в [16].

\*\* Данные противоречивы [1, 2].

Таблица 4

Данные о равновесии жидкость — пар в системах, содержащих  
непрелетельные углеводороды

Гексен-1 (1)-гексан(2)				Циклогексан(1)-циклогексен(2)				Гексен-1 (1)-бензол(2)						
$t, ^\circ\text{C}$	$X_1^{(1)}$	$X_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$P_1^0/P_2^0$	$t, ^\circ\text{C}$	$X_1^{(1)}$	$X_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$P_1^0/P_2^0$	$t, ^\circ\text{C}$	$X_1^{(1)}$	$X_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$P_1^0/P_2^0$
35	20,2	23,4	1,21	1,23	35	9,8	10,5	1,08	1,09	35	20,1	34,1	2,05	1,88
45	19,9	23,7	1,25	1,20	55	9,7	10,9	1,14	1,08	45	19,9	32,9	1,97	1,81
55	19,8	23,4	1,24	1,20	75	9,6	11,2	1,19	1,07	55	19,7	31,8	1,90	1,78
35	40,1	44,9	1,22		35	20,1	21,4	1,08		35	10,4	18,0	1,90	
45	39,7	43,8	1,18		55	20,0	21,6	1,10		45	9,6	21,2	2,32	
55	39,4	43,3	1,18		75	19,9	21,0	1,07		55	8,8	20,7	2,25	
35	59,9	64,3	1,21		35	29,5	31,3	1,09		35	31,5	42,2	1,59	
45	59,7	64,5	1,23		55	29,5	30,2	1,03		45	31,2	41,9	1,57	
55	59,5	63,6	1,19		75	29,5	31,6	1,10		55	30,9	41,7	1,56	
Гептен-1 (1)-гептан(2)														
$t, ^\circ\text{C}$	$X_1^{(1)}$	$X_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$P_1^0/P_2^0$	$t, ^\circ\text{C}$	$X_1^{(1)}$	$X_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$P_1^0/P_2^0$					
35	10,5	12,8	1,26	1,23	35	60,0	61,6	1,07	1,07					
45	10,3	12,9	1,29	1,17	55	59,8	61,2	1,06	1,06					
55	10,1	12,2	1,24	1,18	75	59,6	61,0	1,06	1,06					
35	20,0	22,3	1,15		35	69,9	71,1	1,06						
45	19,8	22,9	1,22		55	69,8	70,7	1,04						
55	19,6	22,3	1,19		75	69,7	70,8	1,05						
35	40,4	44,3	1,17		35	90,0	90,9	1,11						
45	40,4	44,3	1,17		55	90,0	90,7	1,08						
55	40,4	44,1	1,16		75	90,0	90,7	1,08						
35	60,7	65,8	1,25		35	98,0	98,2	1,11						
45	60,7	65,7	1,24		55	98,0	98,1	1,05						
55	60,7	65,8	1,25		75	98,0	98,5	1,34						
35	80,0	82,6	1,19		35	89,6	91,3	1,29						
45	79,8	82,4	1,19		45	89,3	92,3	1,38						
55	79,6	82,9	1,24		55	89,0	91,2	1,40						

отропов нет. Из приведенных данных видно, что состав пара раствора заданного состава для первых трех систем при изменении температуры остается практически постоянным в пределах погрешности определения состава, что согласуется с близкими значениями теплот испарения компонентов [8]. Поэтому можно полагать, что они близки также к составам паров соответствующих растворов при температурах, отвечающих нормальному давлению. Поведение трех первых из названных систем практически идеально, что для первых двух подтверждается данными других авторов [17].

Большее отклонение от идеального поведения наблюдается для системы гексен-1-бензол. Ректификационные опыты, проведенные нами, показали отсутствие в ней азеотропа. Неазеотропной, согласно [3], является также система этилбензол-октен-1. Сравнение величин коэффициентов активностей компонентов последней системы и системы этилбензол-октан [3] показывает, что эти величины очень близки для растворов соответствующих концентраций. Это означает, что при практически одинаковой степени отклонения от идеальности компоненты с одинаковым числом атомов углерода в растворе *n*-алкен-1-ароматическое соединение характеризуются большим различием в значениях температур кипения, чем соответствующие компоненты системы *n*-алкан-ароматическое соединение. Поэтому, если в последней образуется касательный азеотроп\*, то в системе с соответствующим алкеном его может не быть.

Таблица 5

Наличие азеотропов в бинарных системах, содержащих непредельные углеводороды

Соединение и т. кип., °С	Гексен-1 65,3	Гептен-1 93,6	Гептен-2 98,2	Гептен-3 95,5	Октен-1 121,3	3-Метилбутен-1 22,5	2-Метилбутен-2 37,7	Циклогексен 82,98	Метил- циклопентен-1 75,65
Пентан 36,2	—	—	—	—	—	—	Нет [2]*	—	—
Гексан 68,7	Нет	—	—	—	—	—	—	Нет [1]	Есть [1]
Гептан 98,43	—	Нет	Нет [2]	Нет [1]	—	—	—	Нет [1]	—
2-Метилбутан 27,6	—	—	—	—	—	Нет [2]*	—	—	—
Циклопентан 49,3	—	—	—	—	—	—	Нет [1]	—	—
Циклогексан 80,7	—	—	—	—	—	—	—	Нет [2]*	—
Метилциклогексан 100,9	—	—	—	—	—	—	—	Нет [2]	—
Бензол 80,1	Нет	—	—	—	—	—	—	Есть [2]	—
Этилбензол 136,2	—	—	—	—	Нет [2]	—	—	—	—

\* Данные противоречивы [1].

В табл. 5 приводятся данные о наличии азеотропов в системах, образованных непредельными углеводородами. Как следует из весьма малочисленных данных, азеотропной является система бензол-циклогексен-1. По аналогии можно ожидать образования азеотропов в системах циклоалкен—ароматическое соединение с близким значением температур кипения компонентов, например, в системах, образованных толуолом с 1-метилциклогексеном-1, этилбензолом и ксилолами с этилциклогексенами и диметилциклогексенами. Отсутствие азеотропа в системе гептан-гептен-2 ( $\Delta t_{\text{кип.}} = 0,2^\circ$ ) подтверждает данные об идеальном поведении системы алкен-алкан. Весьма вероятно образование азеотропа в системе 3-метилпентан(1)-гексен-1(2), различие в температурах кипения компонентов которой составляет  $0,2^\circ$ .

\* Данные о наличии азеотропа в системе октан-этилбензол противоречивы.

Таблица 6

Наличие бинарных азеотропов в системах, содержащих соединения тиофенового ряда

Соединение и т. кип., °С	Гексан 68,75	Гептан 98,4	Октан 125,7	2,3-Диметил- пентан 89,90	2,4-Диметил- пентан 80,53	2-Метилгеп- тан 117,7	2,5-Диметил- гексан 109,15	2,2-Диметил- гексан 106,85	Циклогексан 80,85	Метилцикло- пентан 71,85	Этилцикло- пентан 103,45	Циклогексен 82,73	Бензол 80,1	Гептен-1 93,6
Тиофен 83,97	Есть [2]*	Есть [2]	—	Есть [2]	Есть [2]	—	—	—	Есть [2]	Есть [2]*	—	Есть [1]	Нет [1, 2]	Есть
2-Метилтиофен 111,92	—	Есть [2]	—	—	—	Есть [2]	Есть [2]	Есть [2]	—	—	—	—	—	—
3-Метилтиофен 114,96	—	Нет [2]	Есть [2]	—	—	Есть [2]	Есть [2]	—	—	—	Есть [2]	—	—	—

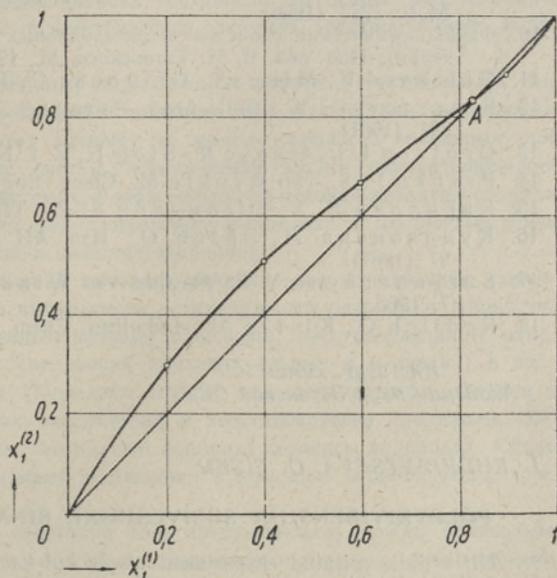
\* Согласно [1] азеотропа нет.

Из всех соединений рассматриваемой фракции наибольшее число известных бинарных азеотропов приходится на долю тиофена и метилтиофенов. Наличие атома серы в структуре последних является причиной появления большей степени отклонения от идеальности при взаимодействии их с углеводородами и возможности образования азеотропов при большем различии в значениях температур кипения компонентов.

В табл. 6 приводятся данные о наличии бинарных азеотропов в системах, образованных названными сернистыми соединениями и углеводородами.

На рисунке приведены результаты исследования равновесия жидкость — пар, полученные нами для системы тиофен-гептен-1 при температуре 75°. В этих условиях азеотроп (точка А на рисунке) указанной системы содержит 83 мол.% тиофена.

В экспериментальной части настоящей работы принимали участие М. Тооме и Х. Вийт.



Равновесие жидкость — пар в системе тиофен-гептен-1 при температуре 75°С; А — азеотроп.

### Выводы

1. Бинарные системы углеводородов сланцевого бензина характеризуются сравнительно небольшим отклонением свойств от идеальных. Вследствие этого бинарные азеотропы образуются компонентами с наиболее близкими значениями температур кипения. Несколько большим отклонением характеризуются системы, содержащие ароматические углеводороды, и значительным — системы, одним из компонентов которых

является соединением ряда тиофена. Для последних среди рассмотренных систем известно наибольшее число бинарных азеотропов.

2. Системы гексен-1-гексан, гептен-1-гептан, циклогексен-циклогексан и гексен-1-бензол, равновесие между жидкостью и паром в которых при изотермических условиях исследовалось в настоящей работе, не-азеотропны. В системе тиофен-гептен-1 при 75° обнаружен положительный азеотроп, содержащий 83 мол. % тиофена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Horsley L. H., Azeotropic Data I.
2. Horsley L. H., Azeotropic Data II, Advances in Chemistry, Series Am. Chem. Soc., No. 35, Washington, 1962.
3. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В., Равновесие между жидкостью и паром, М.—Л., 1966.
4. Аарна А., Мелдер Л., Сиймер Э., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 3, 423 (1966).
5. Ранг С. А., Горючие сланцы, 4, 182 (1961); Эйзен О. Г., Ранг С. А., Горючие сланцы, 4, 171 и 200 (1961).
6. Менчинский А., Бюлл. Польск. АН, 13, 4, 297 (1965).
7. Malesinski W., Azeotropy and other Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium, London, 1966.
8. Вревский М. С., Работы по теории растворов, М.—Л., 1953.
9. Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г., Сусарев М. П., Ж. физ. хим., 40, № 6, 1285 (1966).
10. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), Под. ред. В. М. Татеевского, М., 1960.
11. Gotthard F., Minea I., Grigoras C., Rev. chim., 11, 12, 705 (1960).
12. Brzostovski W., Bull. Acad. Polan. Sci., Ser. sci. chim., geol., geogr., No. 6, 291 (1961).
13. Grützen I. L., Haase R., Sieg L., Z. f. Naturforschung, 5a, Nr. 10, 600 (1950).
14. Prabku P. S., van Winkle M., Chem. Eng. Data, 8, No. 2, 210 (1963).
15. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Термодинамика растворов, Л., 1956.
16. Кудрявцева Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Геология \* Химия, 16, № 2, 97 (1967).
17. Suryanarayana Y. S., Matthen van Winkle, Chem. and Eng. Data, 11, No. 1, 7, 1966.
18. Redlich O., Kister Ak., Ind. Eng. Chem., 40, 345 (1948).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
30/IV 1967

L. KUDRJA VTSEVA, O. EISEN

#### PÕLEVKIVIBENSIINI SÜSIVESINIKE BINAARSETEST ASEOTROOPIDEST

Nii artiklis esitatud eksperimentaalsete kui ka kirjanduses avaldatud andmete alusel koostati tabelid binaarsete azeotroopide olemasolu kohta põlevkivibensiini peamiste süsivesinikkomponentide vahel.

Azeotroopide olemasolu selgitamiseks uuriti isothermilistel tingimustel mõningate olefiinseid süsivesinikke sisaldavate binaarsete segude vedeliku — aurufaasi tasakaalu.

L. KUDRYAVTSEVA, O. EISEN

#### BINARY AZEOTROPES OF SHALE-OIL HYDROCARBONS

On the basis of literary and experimental data obtained in the course of the present study, tables have been compiled, characterizing either the presence or the absence of binary azeotropes of the essential hydrocarbon compounds of schale oil.

To establish the presence of azeotropes, the equilibrium of liquid—vapour was investigated for some binary olefin-containing systems in isothermic conditions.