

Л. КУДРЯВЦЕВА, ХЕЛЛЕ ВИЙТ, О. ЭЙЗЕН

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОЛЕФИНЫ

2. ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ГЕПТЕНОМ-1 И ОКТЕНАМИ С НЕКОТОРЫМИ КИСЛОРОДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Настоящее сообщение наряду с предшествующим. [1] содержит результаты экспериментального определения составов сосуществующих жидкости и пара и азеотропов бинарных систем, образованных гептен-1, октен-1 и октен-2 с некоторыми кислородными соединениями. Равновесие жидкость — пар в системах, образованных гептен-1 с этанолом, пропанолом и метилэтилкетон, исследовалось при температуре 75°С. Температура исследования равновесия в системах изобутанол — октен-1, октен-1 — бутанол, изобутилацетат — октен-1 и октен-2 — бутилацетат — 95°. Изменение составов и температур кипения азеотропов названных систем, а также азеотропов изопропанол — гептен-1, пропанол — октен-1, октен-1 — бутилацетат, бутанол — октен-2 изучалось в интервале значений давления 760—200 мм рт. ст.

Экспериментальная часть

Использованные в работе реактивы имели следующие характеристики:

	Т. кип., °С	n_D^{20}
гептен-1	93,6	1,3996
октен-1	121,5	1,4091
октен-2	123,8	1,4128
этанол	78,3	1,3612
изопропанол	82,5	1,3775
пропанол	97,5	1,3853
изобутанол	107,9	1,3958
бутанол	118,2	1,3993
изобутилацетат	118,0	1,3907
бутилацетат	126,0	1,3960
метилэтилкетон	79,6	1,3784

Чистота олефинов проверялась также методом капиллярной хроматографии на приборе Хром-2. Было установлено, что октен-2 (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) содержит 7,9% октена-1. В остальных олефинах примесей не обнаружено.

Гептен-1 был синтезирован методом гидрирования гептина-1 [2,3] и очищен от примесей ректификацией [4]. Способ очистки этанола, изопропанола и пропанола описан в [1]. Остальные реактивы очищались двойной ректификацией в колонке эффективностью 25 теоретических тарелок.

Чистота кислородных соединений также проверялась хроматографически на приборе УХ-1 при максимальной чувствительности самописца.

Для исследования равновесия жидкость — пар и азеотропов применялась та же методика, что и в [1].

Таблица 1

Условия газохроматографического анализа бинарных систем

Система	Длина и наполнитель газохроматографической колонки	Температура, °С
Этанол — гептен-1	5 м, 20% твина 80 на хромосорбе P	115
Изопропанол — гептен-1	3 м, 20% полиэтиленгликоля 4000 на тефлоне	90
Гептен-1 — пропанол	То же	100
Метилэтилкетон — гептен-1	5 м, 20% твина 80 на хромосорбе P	115
Изобутанол — октен-1	3 м, 20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе W	110
Октен-1 — бутанол	То же	110
Изобутилацетат — октен-1	" "	100
Октен-1 — бутилацетат	" "	100
Октен-2 — бутилацетат	" "	105
Бутанол — октен-2	" "	115
Пропанол — октен-1	" "	100

В табл. 1 приводятся условия газохроматографического анализа бинарных смесей на хроматографе УХ-1 при чувствительности самописца 5 $ма$ в токе гелия со скоростью потока газа 50 $мл/мин$.

Значения давлений паров гептена-1 и октена-1 были взяты из [5]. Для октена-2 исследовалась зависимость температуры кипения от давления. Результаты исследования — в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость температуры кипения октена-2 от давления

P , мм рт. ст.	Т. кип. °С	P , мм рт. ст.	Т. кип., °С
756,0	123,4	400	101,8
600,0	114,3	300	92,9
500,0	108,6	200	82,2

Результаты исследования

Основные результаты исследования приводятся в табл. 3, 4 и 5. Корреляция экспериментальных данных проведена по уравнению Редлиха—Кистера IV порядка [8], константы которого определялись так же, как и в [1]. В табл. 3 и 4 для каждого из значений x приводится значение $\lg \gamma_1/\gamma_2$ эксп., рассчитанное из соотношения $\lg [\alpha_{12} \cdot p_2^0/p_1^0]$, и $\lg \gamma_1/\gamma_2$ расч., вычисленное по уравнению Редлиха—Кистера.

Для расчета значений коэффициентов активности компонентов мы пользовались уравнениями IV порядка [1], а также уравнениями III порядка Ван-Лаара, константы A и B которых определялись для азеотропных смесей [9] на основе данных, приведенных в табл. 5.

Равновесие жидкость — пар в системе при температуре 75° С

Таблица 3

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	α_{12}	$\lg \gamma_1/\gamma_2$ эксп.	$\lg \gamma_1/\gamma_2$ расч.	Вычисленные по уравнениям (1) [1]		Вычисленные по уравнениям Ван-Лаара		Исходные данные
					γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	
этанол(1) — гептен-1(2)									
			$p_2^0/p_1^0 = 0,635$;	$b = 0,7359$;	$c = -0,0713$;	$d = -0,0377$			$P = 880,0$ мм рт. ст.
0,100	0,402	6,054	0,5848	0,6131	4,178	1,018	5,190	1,023	$p_1^0 = 665,9$
0,227	0,528	3,806	0,3832	0,4063	2,806	1,101	3,220	1,123	$p_2^0 = 422,8$
0,463	0,568	1,526	-0,0137	0,0221	1,570	1,493	1,693	1,571	$x_1^{az} = 0,601$
0,579	0,598	1,082	-0,1629	-0,1549	1,292	1,845	1,368	1,981	$A = 0,9101$
0,601	0,601	1,000	-0,1972	-0,1869	1,253	1,928	1,323	2,079	$B = 0,7892$
0,744	0,646	0,628	-0,3992	-0,3789	1,083	2,592	1,117	2,939	
0,900	0,788	0,413	-0,5812	-0,5474	1,009	3,561	1,016	4,082	
гептен-1(1) — пропанол(2)									
			$p_2^0/p_1^0 = 0,712$;	$b = 0,6941$;	$c = 0,0351$;	$d = 0,0531$			$P = 580,0$ мм рт. ст.
0,089	0,336	5,179	0,5666	0,5679	3,752	1,015	3,877	1,009	$p_1^0 = 422,8$
0,118	0,389	4,754	0,5295	0,5238	3,426	1,025	3,640	1,016	$p_2^0 = 301,0$
0,196	0,480	3,783	0,4305	0,4117	2,755	1,068	3,083	1,048	$x_1^{az} = 0,631$
0,335	0,547	2,397	0,2321	0,2272	2,016	1,195	2,317	1,163	$A = 0,6728$
0,631	0,631	1,000	-0,1475	-0,1560	1,280	1,832	1,372	1,927	$B = 0,9479$
0,800	0,695	0,570	-0,3916	-0,4090	1,086	2,784	1,111	3,299	
0,894	0,762	0,380	-0,5677	-0,5724	1,025	3,831	1,032	4,965	
метилэтилкетон(1) — гептен-1(2)									
			$p_2^0/p_1^0 = 0,650$;	$b = 0,4029$;	$c = -0,0604$;	$d = 0,0325$			$P = 700,0$ мм рт. ст.
0,150	0,351	3,074	0,3007	0,2957	2,043	1,034	1,832	1,014	$p_1^0 = 650,9$
0,298	0,478	2,155	0,1464	0,1386	1,540	1,120	1,566	1,061	$p_2^0 = 422,8$
0,449	0,561	1,568	0,0080	0,0086	1,276	1,251	1,352	1,159	$x_1^{az} = 0,754$
0,583	0,637	1,240	-0,0937	-0,0895	1,144	1,406	1,206	1,310	$A = 0,3357$
0,680	0,697	1,082	-0,1528	-0,1548	1,082	1,545	1,125	1,478	$B = 0,4553$
0,748	0,747	0,995	-0,1893	-0,1995	1,051	1,663	1,079	1,639	
0,849	0,825	0,838	-0,2638	-0,2666	1,019	1,882	1,039	1,974	

Таблица 4

Равновесие жидкость — пар в системе при температуре 95° С

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	a_{12}	$\lg \gamma_1/\gamma_2$ эксп.	$\lg \gamma_1/\gamma_2$ расч.	Вычисленные по уравнениям (1) [']			Вычисленные по уравнениям Ван-Лаара		
					γ_1	γ_2		γ_1	γ_2	Исходные данные
1	2	3	4	5	6	7		8	9	10
изобутанол (1) — октен-1 (2)										
			$p_2^0/p_1^0 = 0,728$;	$b = 0,5624$;	$c = -0,0706$;	$d = 0,1208$				
0,099	0,325	4,373	0,5030	0,5115	3,334	1,027		3,172	1,014	$P = 480,0$ мм рт. ст.
0,199	0,411	2,809	0,3107	0,3217	2,296	1,095		2,486	1,058	$p_1^0 = 470,3$ "
0,400	0,506	1,535	0,0483	0,0592	1,496	1,305		1,663	1,256	$p_2^0 = 342,6$ "
0,599	0,605	1,025	-0,1272	-0,1203	1,214	1,603		1,254	1,665	$x_1^{33} = 0,611$
0,701	0,663	0,839	-0,2141	-0,2114	1,129	1,838		1,134	2,008	$A = 0,6185$
0,794	0,718	0,661	-0,3177	-0,3075	1,069	2,168		1,061	2,443	$B = 0,6132$
0,899	0,812	0,485	-0,4521	-0,4431	1,019	2,826		1,014	3,137	
октен-1 (1) — бутанол (2)										
			$p_2^0/p_1^0 = 0,942$;	$b = 0,5853$;	$c = 0,0275$;	$d = 0,0375$				
0,102	0,262	3,114	0,4673	0,4615	2,939	1,016		3,032	1,012	$P = 480,0$ мм рт. ст.
0,202	0,380	2,420	0,3579	0,3414	2,325	1,059		2,481	1,049	$p_1^0 = 342,5$ "
0,399	0,486	1,424	0,1274	0,1233	1,635	1,231		1,743	1,223	$p_2^0 = 322,9$ "
0,600	0,564	0,862	-0,0904	-0,0981	1,268	1,589		1,305	1,635	$x_1^{33} = 0,545$
0,700	0,607	0,662	-0,2051	-0,2167	1,152	1,898		1,169	2,007	$A = 0,5757$
0,896	0,755	0,358	-0,4721	-0,4833	1,020	3,102		1,021	3,454	$B = 0,7014$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
изобутилацетат (1) — октен-1(2)									
$p_2^0/p_1^0 = 0,941; b = 0,1619; c = -0,0221; d = 0,0572$									
0,100	0,144	1,514	0,1538	0,1525	1,434	1,009	1,590	1,004	$P = 415,0$ мм рт. ст.
0,197	0,245	1,300	0,0874	0,0900	1,269	1,031	1,476	1,017	$p_1^0 = 364,0$
0,400	0,422	1,094	0,0128	0,0122	1,116	1,085	1,277	1,082	$p_2^0 = 342,6$
0,599	0,597	0,991	-0,0304	-0,0315	1,061	1,141	1,131	1,225	$x_1^{a3} = 0,586$
0,794	0,770	0,869	-0,0872	-0,0844	1,023	1,244	1,038	1,497	$A = 0,2352$
0,900	0,876	0,785	-0,1315	-0,1321	1,007	1,366	1,009	1,748	$B = 0,3218$
октен-2(1) — бутилацетат (2)									
$p_2^0/p_1^0 = 0,883; b = 0,1809; c = -0,0204; d = -0,0027$									
0,100	0,152	1,613	0,1535	0,1536	1,431	1,005	1,398	1,039	$P = 325,0$ мм рт. ст.
0,201	0,265	1,433	0,1021	0,1094	1,313	1,021	1,132	1,075	$p_1^0 = 323,0$
0,403	0,448	1,200	0,0253	0,0266	1,148	1,081	1,027	1,116	$p_2^0 = 285,3$
0,600	0,605	1,021	-0,0451	-0,0457	1,057	1,174	1,007	1,138	$x_1^{a3} = 0,618$
0,801	0,779	0,873	-0,1130	-0,1084	1,012	1,299	1,001	1,152	$A = 0,5929$
0,900	0,882	0,831	-0,1344	-0,1348	1,002	1,368	1,000	1,156	$B = 0,0646$

Таблица 5

Зависимость температур кипения и составов азеотропов, образованных гептен-1, октен-1 и октен-2 с некоторыми кислородными соединениями

Азеотроп	760 мм рт. ст.		600 мм рт. ст.		400 мм рт. ст.		200 мм рт. ст.	
	Т. кип., °C	x_1	Т. кип., °C	x_1	Т. кип., °C	x_1	Т. кип., °C	x_1
Этанол(1) — гептен-1(2)	70,0	0,585	63,6	0,566	53,6	0,537	38,4	0,503
Изопропанол(1) — гептен-1(2)	74,7	0,584	68,2	0,568	58,4	0,547	44,2	0,522
Гептен-1(1) — пропанол(2)	82,4	0,606	75,4	0,630	64,4	0,659	50,0	0,681
Метилэтилкетон(1) — гептен-1(2)	77,5	0,756	70,6	0,750	65,3	0,746	58,5	0,743
Изобутанол(1) — октен-1(2)	103,5	0,624	95,8	0,615	85,7	0,581	69,8	0,520
Октен-1(1) — бутанол(2)	108,7	0,513	102,2	0,525	89,4	0,561	73,7	0,627
Изобутилацетат(1) — октен-1(2)	114,0	0,625	105,8	0,605	94,0	0,585	77,5	0,568
Октен-1(1) — бутилацетат(2)	118,1	0,697	110,3	0,693	97,6	0,685	81,2	0,670
Октен-2(1) — бутилацетат(2)	122,2	0,585	114,2	0,603	101,5	0,612	81,8	0,619
Бутанол(1) — октен-2(2)	109,7	0,544	102,3	0,524	91,1	0,503	74,0	0,443
Пропанол(1) — октен-1(2)	93,6	0,725	87,6	0,720	77,3	0,705	61,3	0,647

Соответствие рассчитанных по уравнению Ван-Лаара и на основе экспериментальных данных значений γ компонентов проверялось по результатам исследования равновесия жидкость — пар в системе гексан — этанол. Результаты расчета сравниваются в табл. 6.

Таблица 6

Значения коэффициентов активности компонентов системы гексан(1) — этанол(2) при 55° C

x_1	$\gamma_i = \frac{P \cdot x_i^{(2)}}{P_i^0 \cdot x_i^{(1)}}$		Вычисленные по уравнениям Ван-Лаара		Исходные данные
	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	
0,0978	5,716	1,024	4,615	1,019	$P = 656,0$ мм рт. ст.
0,1983	3,950	1,056	3,610	1,057	$P_1^0 = 483,0$..
0,2995	2,945	1,145	2,833	1,147	$P_2^0 = 280,0$..
0,3984	2,289	1,333	2,271	1,291	$x_1^{az} = 0,674$
0,4980	1,849	1,588	1,839	1,533	$A = 0,771$
0,5995	1,550	1,968	1,514	1,945	$B = 1,081$
0,6990	1,339	2,581	1,286	2,632	
0,8003	1,169	3,831	1,127	3,914	
0,9012	1,041	7,247	1,032	6,480	

Из данных табл. 6 видно, что в системе гексан — этанол значительное расхождение в соответствующих значениях γ компонента наблюдается при малом содержании последнего (для больших значений γ). Следует также отметить, что различие при расчете значений γ на основе экспериментальных данных о равновесии жидкости и пара и по уравнениям Ван-Лаара больше, чем при расчете по уравнениям (1) [1].

Для систем изопропанол — гептен-1, октен-1 — бутилацетат, бутанол — октен-2, пропанол — октен-1 значения коэффициентов активности компонентов были рассчитаны с помощью азеотропных данных только по уравнениям Ван-Лаара (см. табл. 7). При этом предполагалось,

Таблица 7

Значения коэффициентов активности, вычисленные
по уравнениям Ван-Лаара

$x_1^{(1)}$	Изопропанол(1) — гептен-1(2)		Пропанол(1) — октен-1(2)		Октен-2(1) — бутанол(2)		Октен-1(1) — бутилацетат(2)	
	$A=0,7738$ $B=0,8170$		$A=0,6489$ $B=0,8267$		$A=0,6544$ $B=0,6138$		$A=0,2151$ $B=0,2338$	
	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2
0,100	4,300	1,018	3,540	1,013	3,336	1,016	1,503	1,005
0,200	3,206	1,071	2,841	1,052	2,559	1,064	1,388	1,019
0,400	1,953	1,325	1,904	1,252	1,673	1,277	1,210	1,081
0,500	1,600	1,561	1,599	1,445	1,423	1,456	1,144	1,132
0,600	1,355	1,912	1,371	1,745	1,250	1,707	1,091	1,199
0,800	1,081	3,246	1,091	2,989	1,055	2,528	1,023	1,395
0,900	1,020	4,512	1,023	4,310	1,014	3,187	1,006	1,535

Примечание. Исходные данные для расчета по уравнениям Ван-Лаара значений γ_i , приведенных в табл. 7: изопропанол(1) — гептен-1(2) — $t=75^\circ$, $P=772,0$, $p_1^0=552,0$, $p_2^0=422,8$, $x_1^{az}=0,579$; пропанол(1) — октен-1(2) — $t=95^\circ$, $P=812,0$, $p_1^0=692,0$, $p_2^0=342,6$, $x_1^{az}=0,724$; октен-2(1) — бутанол(2) — $t=95^\circ$, $P=465,0$, $p_1^0=323,0$, $p_2^0=322,9$, $x_1^{az}=0,492$; октен-1(1) — бутилацетат(2) — $t=95^\circ$, $P=362,0$, $p_1^0=342,6$, $p_2^0=285,3$, $x_1^{az}=0,683$.

что степень отклонения расчетных значений от истинных будет того же порядка, что и в остальных системах, исследованных в настоящей работе.

Все исследованные в настоящей работе системы характеризуются наличием положительных азеотропов.

Выводы

При исследовании равновесия жидкость — пар и азеотропных свойств систем, образованных гептеном-1 с этанолом, изопропанолом, пропанолом и метилэтилкетеном, октеном-1 с пропанолом, изобутанолом, бутанолом, изобутилацетатом и бутилацетатом, октеном-2 с бутанолом и бутилацетатом, установлено, что все указанные системы неидеальны, азеотропны и характеризуются положительным отклонением от закона Рауля.

В настоящей работе приняты те же обозначения, что и в предыдущем сообщении [1].

В экспериментальной работе принимала участие М. Тооме.

Авторы благодарят младшего научного сотрудника Ю. Эйзен за проверку чистоты олефинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 346 (1969).
2. Henne A. L., Greenlee K. W., IACS, No. 10, 2020 (1943).
3. Синтезы органических препаратов, Сб. 4, М., 1953, с. 111—114.
4. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 242 (1968).

5. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, М., 1960.
6. Стэлл Д. Р., Таблицы давлений паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
7. Вейсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Гупс Э., Органические растворители, ИЛ, 1958.
8. Redlich O., Kister A. T., Ind. Engng Chem., 40, 345 (1948).
9. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О., Равновесие между жидкостью и паром, ИЛ, 1962.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/XII 1968

L. KUDRIAVTSEVA, HELLE VIIT, O. EISEN

VEDELIKU-AURU TASAKAAL OLEFIINE SISALDAVATES BINAARSETES SÜSTEEMIDES

II. Vedeliku-auru tasakaal hepteen-1 ja okteenide poolt koos mõningate hapnikuühenditega moodustatud binaarsetes süsteemides

Vedeliku-auru tasakaalu uuriti süsteemides etanool—hepteen-1, hepteen-1—propanool ja metüülütüülketoon—hepteen-1 temperatuuril 75°C ning süsteemides isobutanool—okteen-1, okteen-1—butanool, isobutüülatsetaat—okteen-1 ja okteen-2—butüülatsetaat temperatuuril 95°C. Tulemuste põhjal arvutati Redlichi-Kisteri 4. järgu võrrandi konstandid. Võrreldi funktsiooni $\lg \gamma_1/\gamma_2 = f(x_1^{(1)})$ eksperimentaalselt saadud ja korreleeritud väärtusi.

Lisaks eespool märgitud süsteemidele määrati rektifikatsiooni abil aseoetroopide koostiste ja keemistemperatuuride sõltuvus rõhust süsteemides isopropanool—hepteen-1, propanool—okteen-1, butanool—okteen-2 ja okteen-1—butüülatsetaat.

L. KUDRIAWZEWA, HELLE VIIT, O. EISEN

DAS FLÜSSIGKEIT-DAMPF-GLEICHGEWICHT IN DEN DIE OLEFINE BEHALTENDEN SYSTEMEN

II. Das isothermische Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht der binären Systeme, die mit einigen Sauerstoffverbindungen Hepten-1 und Oktene bilden

Das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht wurde für die Systeme Äthanol—Hepten-1, Hepten-1—Propanol und Methyläthylketon—Hepten-1 bei der Temperatur von 75°C und für die Systeme Isobutanol—Okten-1, Okten-1—Butanol, Isobutylacetat—Okten-1 und Okten-2—Butylacetat bei der Temperatur von 95°C untersucht. Aus den gemessenen Gleichgewichtsangaben wurden die Konstanten der Redlich-Kisterschen Gleichung 4. Ordnung berechnet. Es wurden die gemessenen und die korrelierten Abhängigkeiten $\lg \gamma_1/\gamma_2 = f(x_1^{(1)})$ verglichen.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Siedetemperatur der Azeotrope der oben genannten Systeme und auch Isopropanol—Hepten-1, Propanol—Okten-1, Butanol—Okten-2 und Okten-1—Butylacetat von dem Drucke wurde durch Rektifikation untersucht.