

А. ААРНА, Т. КАПС, С. МАЛЯНОВСКИЙ

РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОДНОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ И УГЛЕВОДОРОДЫ

II. ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ В СМЕСЯХ *o*-КРЕЗОЛ — УГЛЕВОДОРОДЫ

o-Крезол является типичным представителем *орто*-замещенных одноатомных фенолов в жидких продуктах термической обработки твердых топлив [1-3]. До сих пор, однако, на бинарные смеси, в состав которых входит *o*-крезол с предельными, непредельными или ароматическими углеводородами, обращалось мало внимания. Данные об азеотропизме [4] в этих смесях свидетельствуют о том, что *o*-крезол образует зеотропные смеси с ароматическими углеводородами, которые имеют температуру кипения 168,2°С и ниже, а также 216° и выше. Лишь в системе *o*-крезол — 1-метил-4-изопропилбензол указано на понижение температуры кипения на 0,3° по сравнению с чистым углеводородом. Единственная смесь *o*-крезола с углеводородом, для которого известны азеотропные параметры — это *o*-крезол — инден.

В настоящей работе при двух температурах определялась упругость паров в двойных смесях: *o*-крезол — *n*-декан, *o*-крезол — *n*-додекан, *o*-крезол — *n*-ундецен-1, *o*-крезол — 1,2,3-триметилбензол. Изотермическое равновесие пар — жидкость рассчитано методом Баркера.

Экспериментальная часть

Примеси нейтрального и основного характера были удалены из *o*-крезола путем дистилляции с водяным паром в щелочной среде. При ректификации *o*-крезола на эффективной колонке (~ 100 ТТ) была отобрана фракция в пределах кипения 0,1°.

n-Додекан, а также *n*-декан, *n*-ундецен-1 и 1,2,3-триметилбензол очищались, как описано ранее [5]. Для очищенного *o*-крезола содержание основного вещества определяли dilatометрическим криометром [6]. Содержание примесей в использованных углеводородах определяли на хроматографе «Carlo Erba» и в криометре типа Россини [7]. Так как результаты определений чистоты и некоторые физико-химические константы

Таблица 1

Чистота и физико-химические константы использованных веществ

Вещество	Содержание основного вещества, мол. %	Температура кипения, °С		n_D^{20}		Ссылка на литературу
		Проба	Данные литературы	Проба	Данные литературы	
<i>o</i> -Крезол	99,70	190,91	190,95	1,5335 *	1,53362 *	[8, 9]
<i>n</i> -Додекан	99,67	216,28	216,278	1,4217	1,42160	[10]

* Определено n_D^{46} .

Таблица 2

**Экспериментальные данные упругости паров в бинарных смесях
о-крезол — углеводороды**

о-Крезол — <i>n</i> -декан			о-Крезол — <i>n</i> -додекан			о-Крезол — <i>n</i> -ундецен-1			о-Крезол — 1,2,3-триметилбензол		
Молярная доля о-крезола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.		Молярная доля о-крезола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.		Молярная доля о-крезола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.		Молярная доля о-крезола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.	
	при 155°	при 172°		при 155°	при 185°		при 155°	при 175°		при 155°	при 170°
0,000	449,2	719,2	0,000	134,3	342,9	0,000	266,3	476,0	0,000	426,5	644,6
0,115	486,2	780,3	0,047	154,2	382,9	0,021	273,1	488,7	0,018	426,2	644,1
0,151	492,3	788,4	0,157	200,7	479,9	0,114	301,5	529,9	0,068	424,8	642,7
0,263	501,8	804,2	0,215	221,7	—	0,201	321,3	568,3	0,187	418,8	634,7
0,305	500,8	807,0	0,314	237,5	559,9	0,285	334,9	592,9	0,296	409,8	622,6
0,363	499,5	804,2	0,402	259,6	613,3	0,400	345,7	614,7	0,394	399,1	610,8
0,455	494,9	801,0	0,435	265,5	—	0,476	348,0	621,0	0,477	396,4	595,8
0,533	486,4	786,7	0,480	272,4	639,1	0,524	349,7	623,1	0,580	373,8	575,0
0,589	479,0	773,7	0,542	279,9	666,2	0,564	350,0	622,6	0,689	352,8	545,3
0,658	466,9	751,1	0,598	284,6	681,5	0,610	348,8	622,2	0,769	335,7	519,3
0,740	448,6	722,3	0,662	288,3	691,6	0,675	345,3	616,9	0,860	312,2	485,9
0,849	405,3	652,9	0,759	290,8	700,7	0,756	338,1	605,4	0,917	293,3	459,9
0,936	340,1	557,3	0,791	291,1	701,2	0,846	324,5	581,5	0,973	275,0	435,3
1,000	264,7	449,1	0,817	290,9	701,7	0,925	300,9	546,8	1,000	269,6	421,7
			0,838	289,8	700,7	0,978	276,2	508,0			
			0,852	289,5	699,2	1,000	263,8	489,4			
			0,877	288,3	696,4						
			0,930	282,3	685,6						
			0,979	270,7	664,0						
			1,000	263,8	651,5						

Таблица 3

Система о-крезол — *n*-декан

Молярная доля о-крезола в жидкости	При 155°					При 172°				
	p_K	y	y_1	y_2	α	p_K	y	y_1	y_2	α
0,000	454,8	0,000	3,166	1,000	—	719,8	0,000	3,122	1,000	—
0,115	487,4	0,161	2,517	1,014	1,478	779,5	0,170	2,515	1,014	1,574
0,151	492,8	0,196	2,353	1,025	1,367	789,9	0,205	2,347	1,025	1,452
0,263	500,4	0,276	1,934	1,079	1,067	805,2	0,285	1,906	1,082	1,116
0,305	500,5	0,299	1,806	1,108	0,970	806,4	0,307	1,774	1,113	1,009
0,363	499,2	0,326	1,653	1,159	0,849	805,0	0,333	1,616	1,166	0,878
0,455	493,9	0,363	1,455	1,266	0,684	797,6	0,370	1,420	1,276	0,705
0,533	486,7	0,393	1,323	1,389	0,567	785,9	0,401	1,295	1,395	0,587
0,589	479,7	0,414	1,246	1,500	0,494	774,2	0,425	1,224	1,500	0,516
0,658	468,2	0,444	1,167	1,671	0,415	754,5	0,459	1,153	1,655	0,441
0,740	448,5	0,489	1,095	1,937	0,336	721,4	0,509	1,089	1,890	0,364
0,849	404,0	0,585	1,032	2,440	0,251	651,5	0,611	1,032	2,335	0,279
0,936	341,2	0,743	1,006	3,022	0,198	558,5	0,763	1,006	2,882	0,220
1,000	268,4	1,000	1,000	3,601	—	450,8	1,000	1,000	3,482	—

для *n*-декана, *n*-ундецена-1 и 1,2,3-триметилбензола были уже представлены в предыдущем сообщении [5], в табл. 1 приведены только данные о о-крезоле и *n*-додекане.

Методика определения упругости паров бинарных смесей (см. табл. 2) нами описана ранее [5].

Таблица 4

Система *o*-крезол — *n*-додекан

Молярная доля <i>o</i> -крезола в жидкости	При 155°					При 185°				
	p_k	y	γ_1	γ_2	α	p_k	y	γ_1	γ_2	α
0,000	135,4	0,000	2,482	1,000	—	338,7	0,000	2,485	1,000	—
0,047	158,0	0,181	2,280	1,002	4,489	389,3	0,168	2,158	1,003	4,084
0,157	199,4	0,416	1,976	1,018	3,832	472,6	0,379	1,769	1,025	3,283
0,215	217,2	0,495	1,865	1,031	3,572	—	—	—	—	—
0,314	242,8	0,592	1,707	1,065	3,168	565,8	0,562	1,564	1,063	2,804
0,402	260,5	0,653	1,758	1,113	2,805	610,9	0,637	1,491	1,091	2,606
0,435	265,9	0,672	1,531	1,138	2,661	—	—	—	—	—
0,480	272,2	0,694	1,466	1,180	2,459	643,8	0,689	1,422	1,133	2,396
0,542	278,9	0,720	1,380	1,258	2,170	664,5	0,722	1,361	1,187	2,191
0,598	283,4	0,739	1,304	1,355	1,904	678,5	0,746	1,302	1,260	1,974
0,662	286,9	0,758	1,224	1,511	1,603	689,7	0,769	1,231	1,385	1,700
0,759	289,9	0,788	1,120	1,880	1,179	699,0	0,799	1,131	1,711	1,264
0,791	290,3	0,799	1,092	2,054	1,052	700,3	0,810	1,102	1,873	1,124
0,817	290,3	0,810	1,071	2,220	0,955	700,8	0,819	1,080	2,033	1,015
0,838	290,0	0,820	1,056	2,374	0,881	700,6	0,828	1,064	2,185	0,931
0,852	289,7	0,828	1,047	2,488	0,833	700,1	0,835	1,054	2,299	0,877
0,877	288,7	0,843	1,033	2,715	0,753	698,4	0,848	1,038	2,533	0,784
0,930	284,1	0,889	1,011	3,327	0,601	688,7	0,890	1,013	3,189	0,607
0,979	274,8	0,957	1,001	4,101	0,483	666,3	0,956	1,001	4,072	0,470
1,000	268,4	1,000	1,000	4,512	—	649,9	1,000	1,000	4,563	—

Таблица 5

Система *o*-крезол — *n*-ундецен-1

Молярная доля <i>o</i> -крезола в жидкости	При 155°					При 175°				
	p_k	y	γ_1	γ_2	α	p_k	y	γ_1	γ_2	α
0,000	266,3	0,000	2,253	1,000	—	476,0	0,000	1,892	1,000	—
0,021	273,2	0,045	2,237	1,000	2,213	486,0	0,041	1,918	1,000	1,968
0,114	301,2	0,211	2,117	1,004	2,084	531,1	0,204	1,937	1,000	1,986
0,201	321,6	0,323	1,956	1,020	1,897	567,9	0,321	1,848	1,009	1,877
0,285	335,3	0,401	1,783	1,051	1,678	593,9	0,403	1,712	1,035	1,694
0,400	345,7	0,475	1,551	1,131	1,356	614,3	0,481	1,505	1,107	1,391
0,476	348,5	0,511	1,415	1,215	1,151	620,4	0,519	1,381	1,184	1,195
0,524	349,2	0,531	1,338	1,286	1,029	622,2	0,541	1,307	1,251	1,070
0,564	349,1	0,547	1,280	1,355	0,934	622,5	0,558	1,254	1,315	0,977
0,610	348,2	0,566	1,220	1,450	0,832	621,5	0,578	1,199	1,401	0,877
0,675	345,6	0,594	1,149	1,615	0,704	617,4	0,609	1,134	1,548	0,750
0,756	339,0	0,638	1,081	1,883	0,568	606,5	0,657	1,073	1,781	0,617
0,846	324,3	0,711	1,031	2,281	0,447	582,6	0,733	1,028	2,115	0,498
0,925	300,7	0,818	1,007	2,733	0,365	545,5	0,837	1,006	2,487	0,415
0,978	276,4	0,934	1,001	3,096	0,320	508,4	0,943	1,001	2,786	0,369
1,000	263,8	1,000	1,000	3,261	—	489,4	1,000	1,000	2,922	—

Обсуждение результатов

В предыдущем сообщении [5] подтверждается возможность использования метода Баркера [11] для расчета равновесия между жидкостью и паром для двойной смеси, состоящей из одноатомного фенола и углеводорода. На электронно-вычислительной машине «Gier», пользуясь предыдущей программой, вычислялось изотермическое равновесие пар — жидкость, скорректированная упругость паров, коэффициенты активности и относительная летучесть для двойных смесей, изучаемых в настоящей работе (см. табл. 3—6).

Таблица 6

Система *о*-крезол — 1,2,3-триметилбензол

Молярная доля <i>о</i> -крезола в жидкости	При 155°					При 170°				
	p_k	y	γ_1	γ_2	α	p_k	y	γ_1	γ_2	α
0,000	426,5	0,000	1,473	1,000	—	644,6	0,000	1,460	1,000	—
0,018	426,0	0,017	1,467	1,000	0,932	644,1	0,017	1,449	1,000	0,954
0,068	424,4	0,063	1,440	1,001	0,914	642,2	0,064	1,414	1,001	0,930
0,187	418,7	0,162	1,343	1,012	0,843	634,6	0,165	1,320	1,012	0,860
0,296	410,8	0,242	1,242	1,037	0,761	623,5	0,248	1,233	1,034	0,786
0,394	401,3	0,308	1,160	1,075	0,686	610,2	0,319	1,164	1,066	0,720
0,477	391,4	0,364	1,104	1,118	0,628	596,0	0,378	1,115	1,102	0,667
0,580	375,6	0,439	1,052	1,179	0,567	574,5	0,457	1,067	1,158	0,608
0,689	354,3	0,535	1,018	1,247	0,520	545,5	0,552	1,032	1,226	0,556
0,769	335,3	0,623	1,005	1,290	0,497	519,7	0,636	1,015	1,280	0,524
0,860	310,4	0,748	1,000	1,319	0,483	485,1	0,753	1,004	1,341	0,495
0,917	293,7	0,841	1,000	1,322	0,482	460,6	0,842	1,001	1,376	0,481
0,973	277,3	0,946	1,000	1,310	0,487	434,8	0,944	1,000	1,407	0,471
1,000	269,6	1,000	1,000	1,297	—	421,7	1,000	1,000	1,419	—

Обозначения

p_k — скорректированная упругость паров двойной смеси, мм рт. ст.;

y — молярная доля *о*-крезола в паровой фазе;

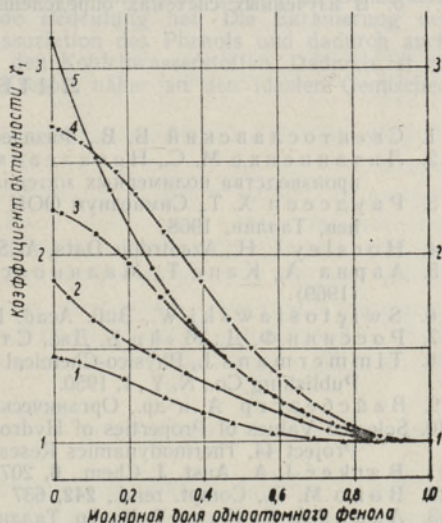
γ_1 — коэффициент активности *о*-крезола в жидкой фазе;

γ_2 — коэффициент активности углеводорода в жидкой фазе;

α — относительная летучесть *о*-крезола.

Известно [12], что метиловая группа в *орто*-положении является причиной пространственных препятствий при ассоциации одноатомных фенолов. Анализ данных о коэффициентах активности в изученных смесях (учитывая и данные [5]) приводит к выводу, что для бинарных смесей в одинаковых условиях коэффициент активности одноатомного фенола более близок к единице для системы, содержащей *орто*-замещенный фенол (см. рисунок). Следовательно, чем более экранирована фенольная гидроксильная группа, тем более близка к идеальной смеси соответствующая смесь одноатомного фенола с углеводородом.

То же самое обстоятельство сказывается на азеотропных параметрах (табл. 7). Фенол имеет границу нижнего азеотропного предела к ароматическим углеводородам 149,3° [13] (азеотропное понижение температуры на 32,5°), а *о*-крезол образует азеотропную смесь с 1,2,3-триметилбензолом, имеющую температуру кипения 176,1° (разница между температурами кипения 14,8°). Также можно заключить, что коэффициенты активности фенола в смесях, в состав которых входят одноатомные фенолы и углеводороды, уменьшаются в следующей последовательности: фенол-предельный углеводород > фенол-непредельный углеводород > фенол-ароматический углеводород.



Коэффициенты активности одноатомных фенолов в смесях с углеводородами при 155°:

- 1 — *о*-крезол — 1,2,3-триметилбензол;
2 — фенол — 1,2,3,4-тетрагидронафталин;
3 — *о*-крезол — *n*-ундецен-1; 4 — фенол — *n*-ундецен-1; 5 — *о*-крезол — *n*-декан.

Таблица 7

Азеотропные параметры

Наименование системы	Давление, мм рт. ст.	Температура кипения, °C	Содержание <i>о</i> -крезола, вес. %
<i>о</i> -Крезол — <i>н</i> -декан	501,8 807,0	155,0 185,0	75,2 77,6
<i>о</i> -Крезол — <i>н</i> -додекан	291,1 701,7	155,0 172,0	21,0 22,2
<i>о</i> -Крезол — <i>н</i> -ундецен-1	350,0 623,1	155,0 175,0	44,7 46,3
<i>о</i> -Крезол — 1,2,3-триметилбензол	— —	155,0 170,0	Зеотропная смесь То же

Относительная летучесть в изученных системах увеличивается с понижением температуры кипения смеси (кроме систем, в состав которых входит 1,2,3-триметилбензол).

Выводы

1. При двух температурах определена упругость паров для бинарных смесей: *о*-крезол — *н*-декан, *о*-крезол — *н*-додекан, *о*-крезол — *н*-ундецен-1 и *о*-крезол — 1,2,3-триметилбензол.

2. Вычислено изотермическое равновесие пар — жидкость в перечисленных выше системах.

3. Бинарные смеси, содержащие одноатомные фенолы и углеводороды, более близки к идеальным смесям в случае экранирования гидроксильной группы фенола.

4. Относительная летучесть одноатомного фенола в смеси с углеводородами при понижении температуры кипения системы, как правило, увеличивается.

5. В изученных системах определены азеотропные параметры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свентославский В. В., Физическая химия каменноугольной смолы, М., 1958.
2. Литвиненко М. С., Носалевич И. М., Химические продукты коксования для производства полимерных материалов, Харьков, 1962.
3. Раудсепп Х. Т., Симпозиум ООН по разработке и использованию горючих сланцев, Таллин, 1968.
4. Horsley L. H., Azeotropic Data, ACS, Washington, 1952.
5. Аарна А., Капс Т., Маляновский С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 312 (1969).
6. Swiętosławski W., Bull. Acad. Polon. Sci. et Lettres, Ser. A, 113 (1948).
7. Россини Ф. Д., Мэйр Б. Дж., Стрейф А. Дж., Углеводороды нефти, Л., 1957.
8. Timmermans J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier Publishing Co., N. Y., 1, 1950.
9. Вайсбергер А. и др., Органические растворители, М., 1958.
10. Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, API Research Project 44, Thermodynamics Research Center, Texas A.C.M. University, Texas.
11. Barker J. A., Aust. J. Chem., 6, 207 (1953).
12. Воно М. Д., Compt. rend., 242, 637 (1956).
13. Аарна А. Я., Капс Т. К., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 270, 15 (1969).

Таллинский политехнический институт

Институт физической химии
Польской Академии наук (Варшава 42)

Поступила в редакцию
7/1 1969

A. AARNA, T. KAPS, S. MALANOVSKI

AURU-VEDELIKU TASAKAAL ÜHEALUSELISTEST FENOOLIDEST JA SÜSIVESINIKEST KOOSNEVATES BINAARSETES SEGODES

II. Isotermiline auru-vedeliku tasakaal ortokresooli—süsivesinike segudes

Uurit auru-vedeliku tasakaalu ortokresooli ja mõnede süsivesinike (*n*-dekaan, *n*-dodekaan, *n*-undetseen, 1,2,3-trimetüülbenseen) binaarsetes segudes. Aururõhud määrati kahel temperatuuril. Katseandmete alusel arvutati auru-vedeliku isotermiline tasakaal mainitud süsteemides ja määrati aseoetroopsed parameetrid.

Selgus, et fenooli asendaja paiknemisel aromaatses tuumas on oluline mõju aseoetroobi moodustamisele. Mida enam on fenooli hüdroksüülrühm varjestatud asendajaga, seda lähedasemad on vastava fenooli ja süsivesiniku binaarse segu omadused ideaalsele, sest varjestatud hüdroksüülrühmaga fenoolidel on nõrgem kalduvus assotsiatsioonile. Seetõttu on ortokresooli ja süsivesiniku segu ideaalsele lähedasem kui vastavad para- ja metaisomeeride süsteemid.

A. AARNA, T. KAPS, S. MALANOWSKY

DAS DAMPF-FLÜSSIGKEIT-GLEICHGEWICHT DER BINÄREN SYSTEME DER EINBASISCHEN PHENOLE UND KOHLENWASSERSTOFFE

II. Isothermisches Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht der Gemische *o*-Kresol—Kohlenwasserstoff

In vorliegender Arbeit wurde das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht des *o*-Kresols mit Kohlenwasserstoffen (*n*-Dekan, *n*-Dodekan, *n*-Undecen, 1,2,3-Trimethylbenzol) untersucht. Es wurde der Dampfdruck bei zwei Temperaturen des binären Gemisches bestimmt. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde das isothermische Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht und die azeotropischen Parameter bestimmt.

Aus den Versuchsangaben folgt, daß die Stellung der Methylgruppe im Benzolkern bei der Azeotropbildung eine ausschlaggebende Bedeutung hat. Die Ekranierung der Hydroxylgruppe des Phenols vermindert die Assoziation des Phenols und dadurch auch die Bildung des azeotropischen Gemisches mit den Kohlenwasserstoffen. Dadurch ist zu erklären, warum die binären Gemische des *o*-Kresols näher an den idealen Gemischen liegen als die des *meta*- oder *para*-Kresols.