

Л. КУДРЯВЦЕВА, ХЕЛЛЕ КИРСС, О. ЭЙЗЕН

РАСЧЕТ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМАХ ГЕПТЕН-1—ГЕПТАН—ОКТАН И БЕНЗОЛ—ТИОФЕН—ГЕПТАН

Настоящая работа содержит результаты расчета и экспериментально-го исследования равновесия жидкость—пар при температуре 55° С в тройных системах гептен-1—гептан—октан и бензол—тиофен—гептан. В предыдущем сообщении [1] на основе данных о бинарных системах, входящих в состав исследуемых, были сделаны выводы о влиянии добавки парафина на величину относительной летучести (α_{12}) смесей гептен-1 (1)—гептан (2) и бензол (1)—тиофен (2). Результаты настоящей работы иллюстрируют эти выводы.

Расчет составов равновесного пара ($x_i^{(2)}$) и общего давления (P) в тройных системах осуществлялся методом Сусарева-Горбунова, разработанным для систем, в которых одна из бинарных по свойствам близка к идеальным [2], и по уравнению Вильсона, широко применяемому в последнее время для расчета равновесия в многокомпонентных системах [3-5]

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ki}}$$

где γ_i — коэффициент активности и $x_i^{(1)}$ — молярная доля в растворе i -го компонента.

Константы уравнения Вильсона для бинарных систем, рассчитанные по данным о равновесии жидкость—пар [1] и связанные между собой соотношением:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[- \left[\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \right],$$

где V_i^L — молярный объем компонента i , R — универсальная газовая постоянная и T — абсолютная температура, приводятся в табл. 1.

Значение функции ω_i , характеризующей стандартное отклонение расчетных значений коэффициентов активности γ_i компонентов бинарных систем от приведенных в [1], рассчитывалось по формуле [6]

$$\omega_i = \frac{\sum k_i^2 - (\sum k_i)^2 \cdot n^{-1}}{n_i - 1}$$

где $k_i = \gamma_{i \text{ расч.}} - \gamma_i$, n — число экспериментальных точек.

Таблица 1

Система	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Λ_{12}	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$	Λ_{21}	ω_1	ω_2
Гептен-1(1)—гептан(2)	340,06	0,6179	-228,36	1,3638	-0,000707	-0,000601
Гептен-1(1)—октан(2)	46,99	1,0703	100,74	0,7448	-0,018693	-0,004276
Гептан(1)—октан(2)	-303,13	1,7592	583,29	0,3699	0,000004	-0,000090
Бензол(1)—тиофен(2)	359,13	0,5105	-190,23	1,5110	-0,000049	-0,000051
Бензол(1)—гептан(2)	532,39	0,7299	-185,72	0,8051	-0,081688	-0,012193
Тиофен(1)—гептан(2)	314,84	1,1495	336,16	0,3204	-0,061479	-0,505246

С целью проверки результатов расчета, а также надежности данных по бинарным системам, положенных в его основу, для некоторых растворов общее давление было определено экспериментально предложенным нами ранее статическим методом [7].

Среднее отклонение экспериментальных данных от расчетных, вычисленное по формуле

$$\Delta P = \frac{\sum_{i=1}^n |P_{\text{эксп.}} - P_{\text{расч.}}|}{n},$$

отвечает следующим значениям (табл. 2):

Поскольку результаты расчета общего давления по методу Сусарева-Горбунова несколько ближе к экспериментальным данным, то состав

Таблица 2

Система	ΔP , мм рт. ст.	
	Метод Сусарева-Горбунова	Уравнение Вильсона
Гептен-1—гептан—октан	1,83	2,50
Бензол—тиофен—гептан	1,24	1,36

пара и коэффициенты активности компонентов тройных систем были рассчитаны с помощью этого метода. Значения γ_i , вычисленные по уравнению Вильсона, приводятся с целью сравнения лишь для выборных точек.

Результаты расчета равновесных данных для систем гептен-1(1)—гептан(2)—октан(3) и бензол(1)—тиофен(2)—гептан(3) представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

На рис. 1 и 2 изображены проекции изотермо-изобар поверхности общего давления исследованных систем в переменных состава раствора и в переменных состава пара.

Влияние добавленного парафина на величину относительной летучести (α_{12}) компонентов смесей гептен-1(1)—гептан(2) и бензол(1)—тиофен(2) при их молярном отношении 1:1 характеризуют данные, приведенные в табл. 5.

Действие третьего компонента на величину α_{12} определяется: 1) соотношением степеней отклонения от свойств идеальных растворов в системах 1—3 и 2—3 и 2) разбавлением исходной бинарной смеси третьим компонентом [8]. При добавлении октана к смеси гептен-1—гептан оба

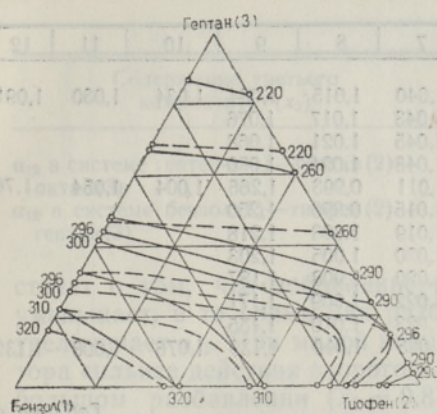


Рис. 1. Проекция изотермо-изобар поверхности общего давления в переменных состава раствора (сплошная линия) и в переменных состава пара (пунктир) системы гептен-1—гептан—октан.

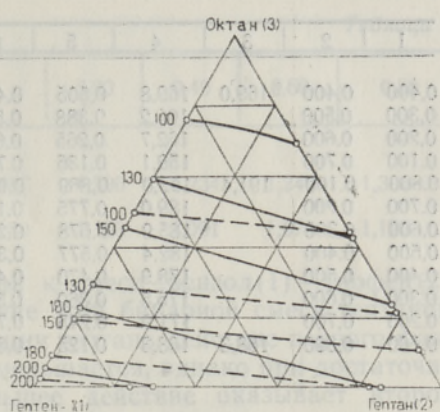


Рис. 2. Проекция изотермо-изобар поверхности общего давления в переменных состава раствора (сплошная линия) и в переменных состава пара (пунктир) системы бензол—тиофен—гептан.

Таблица 3

Равновесие жидкость—пар в тройной системе гептен-1(1)—гептан(2)—октан(3) при температуре 55°C

$x_1^{(1)}$	$x_2^{(1)}$	$P_{эксп.}$	Расчетные данные								
			Метод Сусарева-Горбунова						Уравнение Вильсона		
			$P_{расч.}$	$x_1^{(2)}$	$x_2^{(2)}$	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1	γ_2	γ_3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,246	0,182	120,7	124,4	0,443	0,263	1,086	1,037	1,012	1,100	1,047	1,019
0,422	0,385	178,2	171,1	0,527	0,395	1,037	1,012	1,098	1,031	1,031	1,096
0,555	0,241	177,3	174,7	0,677	0,242	1,034	1,013	1,094	1,022	1,040	1,108
0,206	0,569	158,1	159,6	0,279	0,627	1,050	1,015	1,055	1,061	1,023	1,070
0,314	0,362	152,4	153,7	0,446	0,413	1,059	1,013	1,055	1,058	1,035	1,053
0,100	0,100		93,0	0,257	0,197	1,159	1,057	1,005			
0,200	0,100		109,1	0,425	0,165	1,125	1,039	1,010			
0,100	0,200		104,3	0,224	0,350	1,135	1,054	1,004			
0,300	0,100		123,5	0,543	0,145	1,085	1,033	1,015			
0,200	0,200	119,2	119,5	0,377	0,303	1,091	1,045	1,010	1,112	1,049	1,014
0,100	0,300		115,3	0,196	0,474	1,096	1,051	1,005			
0,400	0,100	136,2	138,6	0,638	0,128	1,072	1,028	1,025	1,069	1,044	1,037
0,300	0,200		134,5	0,494	0,266	1,075	1,031	1,022			
0,200	0,300		130,3	0,341	0,412	1,077	1,033	1,019			
0,100	0,400		126,0	0,176	0,568	1,077	1,033	1,019			
0,500	0,100		153,6	0,713	0,116	1,062	1,028	1,040			
0,400	0,200		149,4	0,587	0,238	1,063	1,025	1,036			
0,300	0,300	144,9	145,4	0,453	0,367	1,064	1,028	1,036	1,069	1,039	1,040
0,200	0,400		141,3	0,311	0,504	1,065	1,029	1,032			
0,100	0,500		137,3	0,161	0,650	1,072	1,030	1,028			
0,600	0,100		167,5	0,774	0,104	1,048	1,005	1,076			
0,500	0,200		163,4	0,663	0,213	1,050	1,008	1,065			
0,400	0,300		159,7	0,546	0,329	1,056	1,012	1,055			
0,300	0,400		155,9	0,422	0,451	1,064	1,015	1,044			
0,200	0,500		151,9	0,290	0,581	1,067	1,020	1,034			
0,100	0,600	146,7	147,9	0,150	0,719	1,072	1,024	1,023	1,089	1,027	1,045
0,700	0,100		180,4	0,825	0,097	1,032	1,005	1,116			
0,600	0,200		176,6	0,723	0,198	1,032	1,008	1,108			
0,500	0,300		173,4	0,616	0,304	1,037	1,014	1,092			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,400	0,400	169,0	169,8	0,505	0,414	1,040	1,015	1,084	1,034	1,030	1,091
0,300	0,500		166,2	0,388	0,530	1,043	1,017	1,076			
0,200	0,600		162,7	0,265	0,652	1,045	1,021	1,068			
0,100	0,700		159,1	0,136	0,780	1,048	1,024	1,060			
0,800	0,100	191,4	192,0	0,869	0,089	1,011	0,993	1,266	1,004	1,054	1,76
0,700	0,200		189,0	0,775	0,183	1,015	0,999	1,250			
0,600	0,300		185,9	0,678	0,280	1,019	1,003	1,218			
0,500	0,400		182,4	0,577	0,381	1,020	1,005	1,203			
0,400	0,500		178,9	0,470	0,488	1,020	1,008	1,187			
0,300	0,600		175,5	0,360	0,598	1,022	1,009	1,171			
0,200	0,700		171,9	0,245	0,712	1,023	1,010	1,155			
0,100	0,800	168,3	168,3	0,125	0,832	1,023	1,010	1,139	1,076	1,008	1,132

Таблица 4

Равновесие жидкость—пар в тройной системе бензол(1)—тиофен(2)—гептан(3)
при температуре 55 °С

$x_1^{(1)}$	$x_2^{(1)}$	$P_{\text{антисп.}}$	Расчетные данные								
			Метод Сусарева-Горбунова						Уравнение Вильсона		
			$P_{\text{проеч}}$	$x_1^{(2)}$	$x_2^{(2)}$	y_1	y_2	y_3	y_1	y_2	y_3
0,100	0,100	225,8	229,7	0,200	0,178	1,379	1,450	1,031	1,401	1,501	1,017
0,200	0,100		251,3	0,336	0,154	1,265	1,368	1,058			
0,100	0,200		248,2	0,171	0,315	1,274	1,384	1,052			
0,300	0,100		269,1	0,442	0,137	1,189	1,308	1,089			
0,200	0,200	266,9	267,2	0,300	0,278	1,201	1,315	1,086	1,212	1,330	1,077
0,100	0,300		264,4	0,152	0,422	1,205	1,317	1,084			
0,400	0,100	283,7	284,4	0,531	0,123	1,132	1,241	1,136	1,132	1,269	1,132
0,300	0,200		281,4	0,402	0,248	1,129	1,239	1,137			
0,200	0,300		278,6	0,270	0,376	1,127	1,238	1,139			
0,100	0,400		276,0	0,136	0,506	1,124	1,239	1,140			
0,500	0,100		298,4	0,611	0,112	1,092	1,188	1,194			
0,400	0,200		295,1	0,493	0,226	1,091	1,180	1,197			
0,300	0,300	292,8	292,0	0,373	0,342	1,089	1,180	1,199	1,084	1,198	1,201
0,200	0,400		288,9	0,251	0,461	1,087	1,180	1,202			
0,100	0,500		285,7	0,127	0,581	1,088	1,176	1,205			
0,600	0,100		309,9	0,684	0,104	1,059	1,141	1,266			
0,500	0,200		306,4	0,575	0,209	1,056	1,138	1,272			
0,400	0,300		303,1	0,464	0,317	1,054	1,137	1,276			
0,300	0,400		299,9	0,351	0,427	1,053	1,133	1,282			
0,200	0,500		296,8	0,237	0,538	1,052	1,133	1,286			
0,100	0,600	291,6	293,6	0,119	0,653	1,049	1,132	1,289	1,063	1,118	1,333
0,700	0,100		318,3	0,750	0,097	1,022	1,095	1,409			
0,600	0,200		314,9	0,648	0,196	1,019	1,092	1,423			
0,500	0,300		311,5	0,544	0,296	1,017	1,089	1,435			
0,400	0,400	309,4	308,2	0,439	0,398	1,015	1,087	1,446	1,017	1,100	1,435
0,300	0,500		304,8	0,332	0,502	1,012	1,085	1,458			
0,200	0,600		301,6	0,224	0,607	1,010	1,082	1,472			
0,100	0,700		298,4	0,113	0,715	1,007	1,080	1,487			
0,800	0,100	323,8	324,7	0,820	0,091	0,998	1,042	1,674	1,003	1,097	1,510
0,700	0,200		320,8	0,725	0,183	0,996	1,042	1,703			
0,600	0,300		317,0	0,628	0,278	0,994	1,040	1,732			
0,500	0,400		313,2	0,529	0,374	0,992	1,039	1,761			
0,400	0,500		309,6	0,426	0,473	0,988	1,039	1,801			
0,300	0,600		305,9	0,322	0,574	0,984	1,037	1,842			
0,200	0,700		302,4	0,217	0,675	0,982	1,034	1,888			
0,100	0,800	299,1	299,0	0,109	0,779	0,977	1,032	1,940	1,053	1,024	1,845

эти фактора действуют в одном направлении, увеличивая относительную летучесть исходной смеси.

Степень отклонения от идеальных свойств в системе бензол(1)—гептан(3) меньше, чем в системе тиофен(2)—гептан(3) [1], что свидетель-

Таблица 5

Содержание третьего компонента (x_3)	0	0,20	0,40	0,60	0,80
α_{12} в системе гептен-1(1)—гептан(2)—октан(3)	1,187	1,220	1,234	1,244	1,305
α_{12} в системе бензол(1)—тиофен(2)—гептан(3)	1,159	1,103	1,091	1,079	1,123

ствует о том, что добавление гептана к смеси бензол(1)—тиофен(2) уменьшает, в то время как разбавление этой бинарной смеси гептаном увеличивает α_{12} . При малой концентрации гептана действие первого фактора сильнее действия второго и α_{12} уменьшается, однако при достаточно большом разбавлении ($x_3 = 0,8$) большее действие оказывает второй фактор, в результате чего α_{12} начинает увеличиваться.

Авторы благодарят сотрудницу Института кибернетики АН ЭССР Ю. Вярс за расчет констант Вильсона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцева Л., Вийт Хелле, Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 292 (1971).
2. Сусарев М. П., Горбунов А. Н., Ж. физ. химии, 38, 583 (1964).
3. Wilson, G. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 127 (1964).
4. Holmes Michael J., van Winkle Matthew, Industr. and Engng Chem., 62, 21A (1970).
5. Hudson John W., van Winkle Matthew, Industr. and Engng Chem. Process Des. Develop., 9, 466 (1970).
6. Raju B. N., Rao D. P., J. Chem. Engng Data, 14, 283 (1969).
7. Жаров В., Витман Татьяна, Вийт Хелле, Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 206 (1971).
8. Коган Б. В., Азеотропная и экстрактивная ректификация, М., 1961.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/IV 1971

L. KUDRYAVTSEVA, HELLE KIRSS, O. EISEN

VEDELIKU-AURU TASAKAALU ARVUTAMINE JA MÄÄRAMINE
KOLMIKSÜSTEEMIDES HEPTEN-1—HEPTAAN—OKTAAN JA
BENSEEN—TIOFEEN—HEPTAAN

Esitatakse arvutatud ja eksperimentaalselt saadud andmed vedeliku-auru tasakaalu kohta kolmiksisüsteemides hepten-1—heptaan—oktaan ja benseen—tiofeen—heptaan 55° C juures. Üldrõhk nendes süsteemides määrati staatilisel meetodil. Eksperimenti tulemusi võrreldakse Sussarevi-Gorbunovi meetodil ja Wilsoni võrrandi järgi arvutatud tasakaaluandmetega.

L. KUDRYAVTSEVA, HELLE KIRSS, O. EISEN

CALCULATION AND MEASUREMENT OF VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIA
IN THE TERNARY SYSTEMS HEPTENE-1—HEPTANE—OCTANE AND
BENZENE—THIOPHENE—HEPTANE

Results of vapour-liquid equilibrium calculation and measurements are presented on the systems heptene-1—heptane—octane and benzene—thiophene—heptane at the temperature 55° C. Total vapour pressure for the title systems were measured, using a static vapour pressure apparatus. The data were compared with calculated values obtained by means of the Sussarev-Gorbunov method and the multicomponent form of the Wilson equation.