

А. ААРНА, Т. КАПС

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБАРИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПАР—ЖИДКОСТЬ В ДВОЙНЫХ СМЕСЯХ ФЕНОЛЫ— КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нейтральные кислородные соединения смолы эстонского сланца-кукерсита отличаются разнообразием строения молекулы. Индивидуальный состав нейтральных кислородных соединений сланцевой смолы изучен в меньшей мере по сравнению с углеводородами. Известно, что основная масса кислорода находится в составе карбонильных и, по всей вероятности, простых эфирных группировок. Идентифицирован ряд кетон-ов [1, 2] и только один представитель простых эфиров [3]. Вполне вероятно существование в смоле и полифункциональных соединений.

Характерной чертой названных классов соединений является способность образования молекулярных комплексов с фенолами [4]. К настоящему времени, однако, не опубликовано систематических исследований о том, как образование вышеуказанных молекулярных комплексов отражается в поведении соответствующих двойных и более сложных смесей при ректификации. В настоящей работе определялось изобарическое равновесие между жидкостью и паром в 7 двойных смесях фенол—кетон и в 4 смесях фенол—сложный эфир.

Экспериментальная часть

Вещества, использованные в настоящей работе, очищались комбинированием химических и физико-химических методов (табл. 1). Очистка и

Таблица 1

Методика очистки, температуры кипения и степени чистоты использованных веществ

Вещество	Методика очистки *	Температура кипения		Содержание основного вещества, вес. %
		Проба, °С	Литературные данные [7], °С	
n-Октанон-2	ОХК+Р	173,18	172,9	99,9
n-Нонанон-5	ОХК+Р	188,08	181 ÷ 182; 186 ÷ 187	99,7
Циклогексанон	ОХК+Р	155,51	155; 156,7	99,9
Ацетофенон	ФК+Р	202,02	202,3	99,9
Гексилацетат	Р	171,31	169,2	99,8
Гептилацетат	Р	192,22	191,5	99,7

* ОХК — обработка хромовой кислотой; Р — ректификация в лабораторной колонке с 70 ТТ; ФК — фракционирующая кристаллизация.

характеристика использованных фенолов, а также методика эксперимента опубликованы ранее [5, 6].

Чистота очищенных веществ проверялась методом газовой хроматографии на приборе «Цвет». Составы обоих равновесных фаз определялись при помощи рефрактометра ИРФ-22 с использованием соответствующих калибровочных кривых. Полученные результаты представлены в табл. 2—4.

Таблица 2

Изобарическое равновесие пар—жидкость в двойных смесях
гидроксibenзол—кетоны при 760 мм рт. ст.

Гидроксibenзол— н-октанон-2			Гидроксibenзол— н-нонанон-5			Гидроксibenзол— циклогексанон			Гидроксibenзол— ацетофенон		
x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$
0,000	0,000	173,18	0,000	0,000	188,08	0,000	0,000	155,51	0,000	0,000	202,02
0,126	0,077	176,11	0,084	0,058	189,12	0,153	0,020	162,82	0,036	0,027	202,64
0,201	0,118	178,17	0,175	0,132	190,08	0,296	0,082	169,92	0,079	0,077	202,75
0,362	0,248	181,83	0,310	0,284	190,86	0,440	0,216	177,66	0,093	0,093	202,76
0,445	0,363	183,90	0,353	0,350	191,01	0,539	0,357	182,06	0,175	0,211	202,43
0,499	0,439	184,75	0,396	0,403	191,00	0,657	0,596	185,37	0,288	0,357	201,38
0,543	0,497	185,37	0,461	0,496	190,69	0,726	0,718	185,90	0,401	0,513	199,71
0,604	0,590	185,78	0,532	0,606	189,87	0,758	0,767	185,79	0,495	0,643	197,88
0,645	0,645	185,89	0,635	0,708	188,61	0,808	0,850	185,29	0,571	0,736	195,83
0,676	0,690	185,69	0,721	0,809	187,29	0,842	0,888	184,64	0,657	0,833	193,46
0,731	0,761	185,37	0,843	0,907	184,99	0,904	0,934	183,61	0,846	0,960	187,09
0,797	0,836	184,68	0,946	0,971	182,76	0,943	0,960	182,87	0,889	0,978	185,24
0,878	0,905	183,76	1,000	1,000	181,75	0,944	0,974	182,90	1,000	1,000	181,75
0,920	0,948	182,96				0,964	0,977	182,50			
0,960	0,980	182,30				1,000	1,000	181,75			
0,998	0,999	181,77									
1,000	1,000	181,75									

Таблица 3

Изобарическое равновесие пар—жидкость в двойных смесях о-крезол—кетоны
при 760 мм рт. ст.

о-Крезол — н-октанон-2			о-Крезол — циклогексанон			о-Крезол — ацетофенон		
x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$
0,000	0,000	173,18	0,000	0,000	155,51	0,000	0,000	202,02
0,106	0,050	176,41	0,146	0,010	160,70	0,032	0,022	203,16
0,186	0,088	178,58	0,242	0,035	165,21	0,062	0,050	203,58
0,326	0,191	183,42	0,347	0,092	172,39	0,109	0,082	204,01
0,393	0,251	185,32	0,448	0,196	179,46	0,165	0,143	204,38
0,498	0,362	188,10	0,596	0,415	186,87	0,260	0,261	204,52
0,558	0,448	189,55	0,661	0,541	188,92	0,330	0,353	204,25
0,618	0,545	190,68	0,748	0,693	190,70	0,388	0,437	203,91
0,693	0,659	191,64	0,820	0,809	191,33	0,460	0,531	203,29
0,773	0,766	192,00	0,870	0,872	191,37	0,575	0,689	201,59
0,776	0,768	191,94	0,903	0,908	191,34	0,700	0,823	199,08
0,830	0,832	191,84	0,910	0,920	191,31	0,888	0,954	194,70
0,872	0,882	191,64	1,000	1,000	190,91	0,954	0,971	192,80
0,938	0,945	191,22				1,000	1,000	190,91
0,971	0,972	191,01						
1,000	1,000	190,91						

Таблица 4

Изобарическое равновесие пар—жидкость в двойных смесях
фенолы—сложные эфиры при 760 мм рт. ст.

Гидроксibenзол — гексилацетат			Гидроксibenзол — гептилацетат			o-Крезол — гексилацетат			o-Крезол — гептилацетат		
x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t, ^\circ\text{C}$
0,000	0,000	171,31	0,000	0,000	192,22	0,000	0,000	171,31	0,000	0,000	192,22
0,067	0,030	172,86	0,055	0,049	192,52	0,068	0,031	172,87	0,069	0,050	193,06
0,172	0,096	175,42	0,086	0,076	192,69	0,110	0,040	174,31	0,101	0,069	193,56
0,284	0,172	177,66	0,125	0,111	192,84	0,262	0,120	178,76	0,234	0,181	195,35
0,379	0,270	179,69	0,215	0,207	193,12	0,362	0,199	181,76	0,300	0,251	195,99
0,490	0,403	181,42	0,263	0,267	193,12	0,434	0,280	183,92	0,405	0,373	196,71
0,555	0,492	182,29	0,316	0,326	193,02	0,600	0,486	187,76	0,474	0,463	196,83
0,618	0,589	182,92	0,423	0,461	192,40	0,683	0,614	189,25	0,547	0,560	196,75
0,695	0,690	183,39	0,493	0,562	191,68	0,766	0,730	190,27	0,608	0,637	196,43
0,729	0,734	183,36	0,594	0,696	190,12	0,819	0,797	190,62	0,707	0,764	195,75
0,798	0,814	183,19	0,665	0,778	188,81	0,860	0,854	190,89	0,810	0,869	194,42
0,850	0,874	182,81	0,754	0,863	186,87	0,892	0,889	191,04	0,919	0,943	191,33
0,899	0,918	182,54	0,849	0,925	184,79	0,916	0,916	191,11	1,000	1,000	190,91
0,932	0,948	182,27	0,923	0,965	183,25	0,948	0,950	191,10			
0,964	0,972	181,98	0,985	0,982	181,95	0,971	0,975	191,04			
0,985	0,990	181,82	1,000	1,000	181,75	0,988	0,990	191,02			
1,000	1,000	181,75				1,000	1,000	190,91			

Обсуждение результатов

Необходимый термодинамический контроль данных о равновесии пар—жидкость (например, по методу Редлиха-Кистера) осложняется:

- 1) из-за сильных межмолекулярных взаимодействий в жидкости и в паре (для оценки неидеальности паровой фазы соответствующих данных в литературе не имеется);
- 2) потому, что литературные данные о зависимости давления пара чистых веществ от температуры [8] для некоторых кислородных соединений отсутствуют (гексилацетат, гептилацетат) или являются весьма приближенными (*n*-нонанон-5).

Поэтому при помощи ранее опубликованных эмпирических уравнений [9] были выявлены только несистематические ошибки, которые не превышали точность рефрактометрического анализа (0,2÷0,4 мол. %).

Во всех изученных нами двойных смесях образовались отрицательные азеотропы (табл. 5). Параметры шести азеотропов определялись впервые. Найденные азеотропные параметры в смесях гидроксибензола с *n*-октанон-2 [10, 11], циклогексанон-2 [12] и ацетофеноном [13, 14] и в смесях *o*-крезола с *n*-октанон-2 [10, 11] и ацетофеноном [10, 11] не совпадают с литературными данными. Публикации М. Лека [10, 11] не содержат, однако, данных о чистоте использованных им веществ и, по-видимому, в настоящее время к ним нужно относиться критически. Следует также отметить, что интерполированный из экспериментальных данных [13] состав азеотропа в системе гидроксибензол—ацетофенон противоречит более современным измерениям при пониженном давлении [14].

Нами было доказано [15], что для описания полиазеотропной серии (ПАС) гидроксибензол—сложный эфир оптимальными являются уравнения Денъера—Фидлера—Лоури [16] и Скольника [17]. Можно полагать, что названные уравнения подходят и для описания аналогичных ПАС. Исходя из этого, представлены конкретные уравнения (табл. 6) для вычисления состава и температуры кипения азеотропов в 4 ПАС.

Таблица 5

Азеотропные параметры в изученных смесях при 760 мм рт. ст.

Двойная смесь	Азеотропные параметры		Литературные данные		
	Мол. доля фенола	Т. кип., °C	Мол. доля фенола	Т. кип., °C	Ссылка
Гидроксibenзол —					
— <i>n</i> -октанон-2	0,645	185,9	0,745	184,5	[11]
— <i>n</i> -нонанон-5	0,369	190,0	—	—	—
— циклогексанон	0,747	185,9	—	—	—
— ацетофенон	0,093	202,8	0,720	184,5	[10]
			—	—	[12]
			0,102	202,25	[10]
			0,190	—	[11]
			—	—	[13]
— гексилацетат	0,709	183,4	—	—	—
— гептилацетат	0,255	193,1	—	—	—
<i>o</i> -Крезол —					
— <i>n</i> -октанон-2	0,815	192,0	0,897	191,5	[11]
— циклогексанон	0,860	191,4	—	—	—
— ацетофенон	0,259	204,5	0,283	203,8	[11]
— гексилацетат	0,916	191,1	—	—	—
— гептилацетат	0,508	196,8	—	—	—

Таблица 6

Уравнения для предсказания азеотропных параметров в ПАС фенолы—кислородные соединения

1. Уравнение Денъера—Фидлера—Лоури

Гидроксibenзол—кетоны*:

$$x_1^{az} = 3,859 - 1,856 \cdot 10^{-2} t_2$$

o-Крезол—кетоны*:

$$x_1^{az} = 4,154 - 1,928 \cdot 10^{-2} t_2$$

Гидроксibenзол—

сложные эфиры:

$$x_1^{az} = 4,429 - 2,171 \cdot 10^{-2} t_2$$

o-Крезол—

сложные эфиры:

$$x_1^{az} = 4,259 - 1,951 \cdot 10^{-2} t_2$$

2. Уравнение Сколника:

Гидроксibenзол—кетоны*:

$$t^{az} = -16,892 (\lg x_1^{az} - 10,809)$$

o-Крезол—кетоны*:

$$t^{az} = -25,126 (\lg x_1^{az} - 7,559)$$

Гидроксibenзол—

сложные эфиры:

$$t^{az} = -21,834 (\lg x_1^{az} - 8,247)$$

o-Крезол—

сложные эфиры:

$$t^{az} = -22,272 (\lg x_1^{az} - 8,545)$$

* Системы, в состав которых входит циклогексанон, не подчиняются данным уравнениям.

Величина азеотропного эффекта* фенола по отношению к кислородным соединениям определяется суммой многих факторов, из которых решающим является энергия связи образующегося молекулярного комплекса. Азеотропные эффекты гидроксibenзола и *o*-крезола по отношению к кетонам отличаются только 1,04 раза, а азеотропные эффекты тех же самых фенолов по отношению, например, к предельным углеводородам отличаются в 1,48 раза [6]. Следовательно, влияние константы ассоциации фенола, которая являлась основным фактором при образовании азеотропов в смесях фенолы—углеводороды [5, 6], в смесях данного сос-

* Азеотропным эффектом в настоящей работе называется обратное значение тангенса угла в уравнении Денъера—Фидлера—Лоури.

тава было незначительным. Из сравнения азеотропных эффектов в ПАС фенол—кетон и фенол—сложные эфиры вытекает, что, по-видимому, у моно- и полифункциональных кислородных соединений сланцевой смолы нет принципиальной разницы в способности образовывать отрицательные азеотропы.

Выводы

1. Определено изобарическое равновесие пар—жидкость в 7 двойных смесях фенол—кетон и в 4 двойных смесях фенол—сложный эфир.
2. Установлены параметры 11 отрицательных азеотропов. Выведены уравнения для предсказания азеотропов в 4 ПАС.
3. Установлено, что структура молекулы фенола не оказывает существенного влияния на азеотропный эффект фенола по отношению к моно- и полифункциональным кислородным соединениям сланцевой смолы.

Обозначения

x_1 — молекулярная доля фенола в жидкости;	x_1^{az} — молекулярная доля фенола в азеотропной смеси;
y_1 — молекулярная доля фенола в паре;	t^{az} — температура кипения азеотропа при 760 мм рт. ст., °C.
t_2 — температура кипения чистого кислородного соединения при 760 мм рт. ст., °C;	

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен О., Халлик А., Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, 230 (1966).
2. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Химия и технология продуктов переработки сланцев, вып. 2, Л., 1954, с. 164.
3. Эйзен О. Г., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 97, 152 (1957).
4. Аарна А., Мэлдер Л., Сиймер Э., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, 424 (1966).
5. Аарна А., Капс Т., Маляновский С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **18**, 312 (1969), **19**, 36 (1970).
6. Аарна А. Я., Капс Т. К., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 285, 3 (1970).
7. Справочник химика, 2, М.-Л., 1965.
8. Stull D. R., Ind. Engng. Chem., **39**, 517 (1947).
9. Мэлдер Л., Капс Т., Тамвелнус Х., Арро Я., Бюл. НТИ «Горючие сланцы». Инф. серия 1, № 5, 26 (1969).
10. Lecat M., L' Azeotropisme, Bruxelles, 1918.
11. Lecat M., Ann. Soc. Sci. Bruxelles, **49B**, 109. (1929).
12. Field E., Пат. США 2265929, 9. XII 1941.
13. Norrish R. S., Twigg G. H., Ind. Engng Chem., **46**, 201 (1954).
14. Fried V., Pick J., Coll. Czech. Chem. Commun., **26**, 954 (1961).
15. Аарна А. Я., Капс Т. К., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 270, 15 (1969).
16. Denyer R. L., Fidler F. A., Lowry R. A., Ind. Engng Chem., **41**, 2727 (1949).
17. Skolnik, Ind. Engng Chem., **40**, 442 (1948).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
10/V 1972

A. AARNA, T. KAPS

ISOBAARNE AURU-VEDELIKU TASAKAAL FENOOLI JA HAPNIKUÜHENDI KAKSIKSEGUDES

Normaalrõhu juures määrati isobaarne auru-vedeliku tasakaal 11-es fenoolist (hüdrosübenseen, o-kresool) ja hapnikuühendist (*n*-oktanoon-2, *n*-nonanoon-5, tsükloheksanoon, 1-fenüül-1-etanoon, heksüületanaat, heptüületsetaat) koosnevas kaksiksegus. Kõik uuritud segud moodustasid negatiivse aseoetroobi.

Tehti kindlaks, et fenooli molekuli ehitusel on fenooli aseptroopsele efektile ketoonide ja estrite suhtes minimaalne mõju. Artiklis on esitatud võrandid aseptroobi koostise ja keemistemperatuuri ennustamiseks neljas polüaseotroopse seerias.

A. AARNA, T. KAPS

UNTERSUCHUNG DES ISOBARISCHEN DAMPF-FLÜSSIGKEIT-GLEICHGEWICHTS DER ZWEIKOMPONENTENGEMISCHE: PHENOL-SAUERSTOFFVERBINDUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde das isobarische Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit bei Normaldruck für 11 Zweikomponentengemische bestimmt. Es wurden die Gemische von Phenol und *ortho*-Kresol mit *n*-Oktan-2, *n*-Nonan-5, Zyklohexanon, Azetophenon, Hexyletanat und Heptyletanat untersucht. Sämtliche untersuchten Gemische bilden negative Azeotrope.

Es wurde festgestellt, daß die chemische Struktur des Phenols in den Gemischen mit Ketonen und Estern nur eine geringe Wirkung auf den azeotropischen Effekt aufweist. In der Arbeit werden Gleichungen für die Bestimmung der Zusammensetzung und Siedetemperatur von 4 Polyazeotropenserien aufgestellt.