

Л. КУДРЯВЦЕВА, Мерике ТООМЕ, О. ЭЙЗЕН

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВОВ БИНАРНЫХ ГОМО- И ГЕТЕРОАЗЕОТРОПОВ, ОБРАЗОВАННЫХ *n*-АЛКЕНАМИ-1 С ВОДОЙ И СПИРТАМИ, ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование влияния давления и температуры на составы бинарных гомо- и гетероазеотропов, содержащих в качестве одного из компонентов *n*-алкен-1, и проверка надежности полученных экспериментальных данных, необходимых в дальнейшем для обсуждения вопросов, связанных с температурным смещением тройных гетероазеотропов типа вода—спирт—углеводород (производное углеводорода).

Экспериментальная часть

Вещества, использованные в работе, имели следующие характеристики:

	n_D^{20}	d_4^{20}
<i>n</i> -гексен-1	1,3879	0,6731
<i>n</i> -гептен-1	1,4002	0,6973
<i>n</i> -октен-1	1,4087	0,7150
<i>n</i> -гексан	1,3749	0,6594
<i>n</i> -гептан	1,3876	0,6838
<i>n</i> -октан	1,3976	0,7025
этанол	1,3612	0,7895
изопропанол	1,3773	0,7850
пропанол	1,3854	0,8035
изобутанол	1,3958	0,8021
бутанол	1,3993	0,8096
вода	1,3333	1,0000

Чистота веществ проверялась газохроматографически на УХ-1 при максимальной чувствительности самописца, причем примеси обнаружены не были.

Бинарные азеотропы выделялись при помощи ректификации. Колонка имела головку специальной конструкции [1] и была соединена с вакуумной установкой, включающей автоматический маностат, что позволяло проводить ректификацию при любом значении давления в интервале от 200 до 760 мм рт. ст.

Точность определения состава азеотропа при нормальном давлении определяется практически точностью анализа. При пониженных давлениях точность несколько меньше. Можно считать, что температуры кипения

ния азеотропов установлены с точностью $0,2^{\circ}\text{C}$, а значения давления пара — с точностью $\pm 2,0$ мм рт. ст. Состав смесей определен газохроматографически на УХ-1. Методика ректификационного выделения гомо- и гетероазеотропов и способ расчета хроматограмм изложены в [2, 3].

Для анализа смесей использовалась колонка длиной 3 м с наполнителем из 20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе W. Температура анализа $70\text{--}110^{\circ}$, газ-носитель — гелий, скорость потока газа 50 мл/мин.

Таблица 1

Изменение составов бинарных гомо-
и гетероазеотропов при изменении давления и температуры

Бинарный азеотроп	P=760 мм рт. ст.		P=600 мм рт. ст.		P=400 мм рт. ст.		P=200 мм рт. ст.	
	$t_{\text{аз.}}, ^{\circ}\text{C}$	x_1	$t_{\text{аз.}}, ^{\circ}\text{C}$	x_1	$t_{\text{аз.}}, ^{\circ}\text{C}$	x_1	$t_{\text{аз.}}, ^{\circ}\text{C}$	x_1
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гексан(1)—этанол(2)	58,5	0,659 [4]	52,3	0,669 [4]	41,9	0,695 [4]	25,5	0,767 [4]
Гексан(1)— изопропанол(2)	62,6	0,729	55,8	0,746	45,1	0,766	29,0	0,789
Гексан(1)— пропанол(2)	65,3	0,845 [4]	58,7	0,850	47,6	0,875	30,3	0,916
Гептан(1)— этанол(2)	72,0	0,333 [4]	66,1	0,363	56,1	0,398	40,9	0,418
Гептан(1)— изопропанол(2)	77,1	0,374	70,7	0,394	60,5	0,430	45,1	0,471
Гептан(1)— пропанол(2)	85,1	0,538	78,0	0,557	67,3	0,603	51,6	0,637
Октан(1)— изопропанол(2)	81,6	0,103	76,3	0,113	66,1	0,127	51,7	0,149
Октан(1)— пропанол(2)	94,1	0,253	87,0	0,285	77,7	0,313	61,7	0,352
Октан(1)— изобутанол(2)	103,3	0,324	96,1	0,352	84,5	0,382	69,0	0,444
Октан(1)— бутанол(2)	109,4	0,446	102,2	0,481	91,2	0,516	74,1	0,582
Гексен-1(1)— пропанол(2)	61,7	0,902 [1]	55,3	0,904	43,7	0,920	26,7	0,948
Гептен-1(1)— изопропанол(2)	76,0	0,420	70,2	0,432	60,2	0,453	44,9	0,478
Гептен-1(1)— пропанол(2)	83,5	0,600	76,5	0,632	65,7	0,673	49,3	0,700
Октен-1(1)— изопропанол(2)	82,0	0,125 [5]	76,1	0,141	66,3	0,163	51,8	0,196
Октен-1(1)— пропанол(2)	93,7	0,286	87,4	0,311	77,3	0,326	61,7	0,378
Октен-1(1)— изобутанол(2)	102,8	0,379	95,8	0,405	85,3	0,437	70,0	0,512
Октен-1(1)— бутанол(2)	108,7	0,511 [6]	101,0	0,542	90,3	0,574	72,0	0,635
Гексан(1)—вода(2)	62,3	0,788	55,8	0,802	44,6	0,825	28,4	0,858
Гептан(1)—вода(2)	79,2	0,549 [4]	72,9	0,559	63,2	0,578	47,1	0,611
Октан(1)—вода(2)	89,6	0,316 [4]	82,7	0,328	72,9	0,336	57,1	0,347
Гексен-1(1)—вода(2)	58,4	0,838 [1]	51,9	0,850	41,4	0,858	24,8	0,887
Гептен-1(1)—вода(2)	77,1	0,590 [1]	70,3	0,603	61,0	0,622	45,4	0,662
Октен-1(1)—вода(2)	88,6	0,353 [1]	81,8	0,363	72,1	0,370	56,1	0,389

Результаты экспериментального определения температур кипения и составов бинарных гомо- и гетероазеотропов в интервале давлений 200—760 мм рт. ст. приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Для оценки надежности полученных данных о составах и температурах кипения гетероазеотропов, образованных компонентами с ограниченной взаимной растворимостью, пользовались критерием надежности, приведенным в [7].

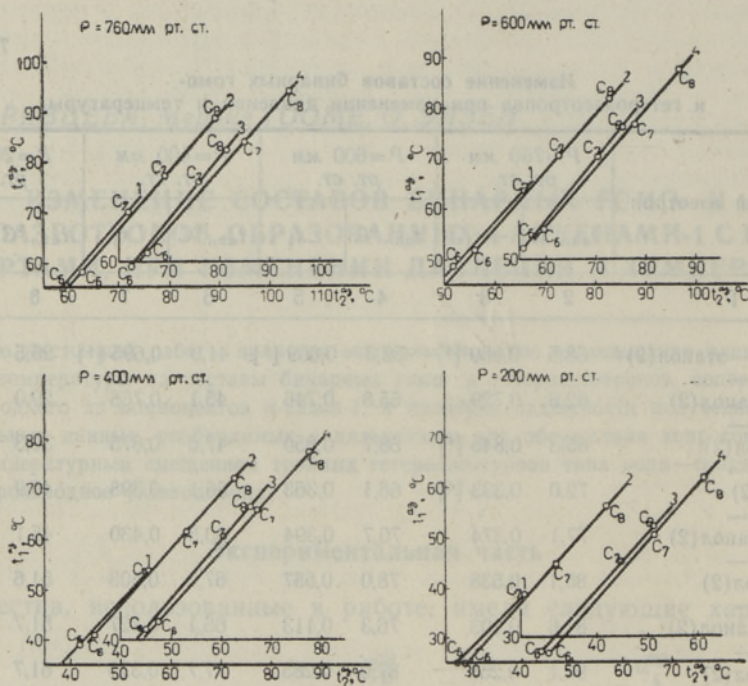


Рис. 1. Взаимосвязь между температурами кипения азеотропов, образованных *n*-алкенами-1 и *n*-алканами с водой и спиртами.

Индекс 1 относится к *n*-алкену-1, 2 — к *n*-алкану.

Азеотропы, содержащие этанол (1), воду (2), изопропанол (3) и пропанол (4).

Для проверки согласованности данных о температурах кипения гомоазеотропов использовался метод сравнения [8]. Полученные ранее [6, 9] и в настоящей работе данные о составах и температурах кипения бинарных азеотропов *n*-алкен-1—спирт и *n*-алкен-1—вода были графически сопоставлены с азеотропными свойствами систем, содержащих вместо алкена-1 *n*-алкан с тем же числом атомов углерода в молекуле. Результаты сравнения изображены на рис. 1 и 2. Необходимые для сравнения азеотропные характеристики бинарных систем, содержащих *n*-алканы, приведены в литературе [4] для нормального давления, за исключением азеотропа гексан—этанол, изменение состава которого исследовано в интервале давлений 200—760 мм рт. ст. [4]. Изменение составов остальных азеотропов, образованных *n*-алканами с водой и спиртами, в зависимости от изменения давления исследовано в настоящей работе; результаты приведены в табл. 1.

Данные о зависимости температур кипения бинарных азеотропов от давления коррелировались с помощью уравнения Антуана, константы которого приведены в табл. 2.

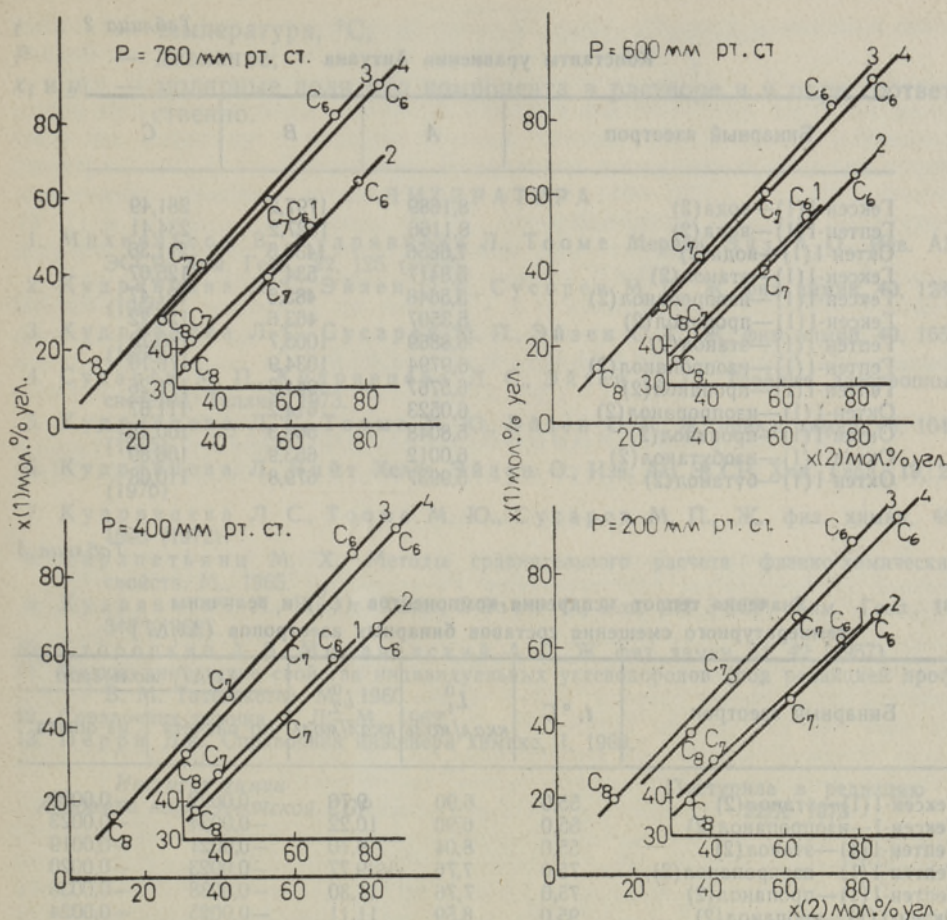


Рис. 2. Взаимосвязь между составами азеотропов, образованных *n*-алкенами-1 и *n*-алканами с водой и спиртами. Обозначения см. рис. 1.

Смещение составов азеотропов с изменением температуры было определено по уравнению [10]

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_{\text{аз.}} = \frac{x_1 \cdot x_2}{1 - \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}^{\text{аз.}}} \cdot \frac{L_1 - L_2}{RT^2}$$

Величина $\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}^{\text{аз.}}$ для гомоазеотропов рассчитана по данным о равновесии жидкость—пар, приведенным в [6, 9]. Для гетероазеотропов

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}^{\text{аз.}} = 0.$$

Из-за отсутствия данных о парциальных молярных теплотах испарения при расчете мы пользовались значениями теплот испарения чистых компонентов, полученными для *n*-алкенов-1 и воды интерполяцией на необходимую температуру результатов, приведенных в [11] и [12] соответственно.

Таблица 2

Константы уравнения Антуана

Бинарный азеотроп	A	B	C
Гексен-1(1)—вода(2)	8,1689	1797,2	281,49
Гептен-1(1)—вода(2)	8,1166	1627,2	234,41
Октен-1(1)—вода(2)	7,6856	1439,5	211,36
Гексен-1(1)—этанол(2)	5,8417	534,1	125,67
Гексен-1(1)—изопропанол(2)	5,5648	483,6	121,47
Гексен-1(1)—пропанол(2)	5,3507	463,6	125,22
Гептен-1(1)—этанол(2)	6,8869	1003,7	180,70
Гептен-1(1)—изопропанол(2)	6,9794	1034,9	176,16
Гептен-1(1)—пропанол(2)	6,5767	941,3	171,26
Октен-1(1)—изопропанол(2)	6,0523	614,2	111,67
Октен-1(1)—пропанол(2)	5,8048	568,3	100,48
Октен-1(1)—изобутанол(2)	6,0012	653,9	106,89
Октен-1(1)—бутанол(2)	5,9937	679,8	110,08

Таблица 3

Значения теплот испарения компонентов (L_i^0) и величины температурного смещения составов бинарных азеотропов ($\Delta x/\Delta T$)

Бинарный азеотроп	$t, ^\circ\text{C}$	L_1^0 ккал/моль	L_2^0 ккал/моль	$\Delta x/\Delta T$, моль/град	
				по расчету	из опыта
Гексен-1(1)—этанол(2)	55,0	6,90	9,70	-0,0029	-0,0029
Гексен-1—изопропанол(2)	55,0	6,90	10,22	-0,0024	-0,0023
Гептен-1(1)—этанол(2)	55,0	8,04	9,70	-0,0021	-0,0019
Гептен-1(1)—изопропанол(2)	75,0	7,76	9,77	-0,0023	-0,0020
Гептен-1(1)—пропанол(2)	75,0	7,76	11,30	-0,0038	-0,0036
Октен-1(1)—пропанол(2)	95,0	8,59	11,11	-0,0025	-0,0024
Октен-1(1)—изобутанол(2)	95,0	8,59	11,23	-0,0034	-0,0030
Октен-1(1)—бутанол(2)	95,0	8,59	11,61	-0,0038	-0,0037
Гексен-1(1)—вода(2)*	51,9	6,95	10,22	-0,0020	-0,0021
Гептен-1(1)—вода(2)*	70,3	7,83	10,02	-0,0023	-0,0023
Октен-1(1)—вода(2)*	81,8	8,78	9,90	-0,0011	-0,0011

* При расчете $\Delta x/\Delta T$ использовались данные для давления 760 мм рт. ст. Минус означает, что с понижением температуры содержание спирта и воды в азеотропах уменьшается.

Для спиртов пересчет значений L_i^0 на необходимую температуру проводился по формуле Ватсона [13].

Величины относительного смещения состава азеотропа $\Delta x/\Delta T$, определенные по экспериментальным данным, приведены в табл. 3.

Максимальное расхождение результатов расчета состава гомоазеотропа с экспериментальными данными $\pm 1,5$ мол. %, состава гетероазеотропа $\pm 0,5$ мол. %.

Обозначения

- L_i — парциально-молярная теплота испарения i -го компонента;
 L_i^0 — молярная теплота испарения i -го компонента;
 R — универсальная газовая постоянная;
 T — температура, К;

- t — температура, °С;
 P — давление;
 x_i и y_i — молярные доли i -го компонента в растворе и в паре соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михкельсон В., Кудрявцева Л., Тооме Мерике, Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 125 (1973).
2. Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г., Сусарев М. П., Ж. физ. химии, 40, 1285 (1966).
3. Кудрявцева Л. С., Сусарев М. П., Эйзен О. Г., Ж. физ. химии, 40, 1652 (1966).
4. Сусарев М. П., Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г., Тройные азеотропные системы, Таллин, 1973.
5. Кудрявцева Л. С., Тооме М. Ю., Эйзен О. Г., Ж. прикл. химии, 48, 1048 (1975).
6. Кудрявцева Л., Вийт Хелле, Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 19, 22 (1970).
7. Кудрявцева Л. С., Тооме М. Ю., Сусарев М. П., Ж. физ. химии, 46, 1698 (1972).
8. Карапетьянц М. Х., Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, М., 1965.
9. Кудрявцева Л., Вийт Хелле, Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 346 (1969).
10. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г., Ж. физ. химии, 31, 42 (1957).
11. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (под редакцией проф. В. М. Татевского), М., 1960.
12. Справочник химика, I, Л.—М., 1962.
13. Перри Дж., Справочник инженера химика, I, 1969.

Институт химии
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
 22/X 1973

L. KUDRJAVTSEVA, Merike TOOME, O. EISEN

HOMO- JA HETEROASEOTROOPSETE SEGUDE n -ALKEEN-1—VESI
 JA n -ALKEEN-1—ALKOHOL KOOSTISE SÖLTUVUS TEMPERAATUURIST
 JA RÖHUST

Määrati homo- ja heteroaseotroopsete segude n -alkeen-1—vesi ja n -alkeen-1—alkohol koostise sõltuvus temperatuurist ja rõhust vahemikus 200—760 mm Hg. Tulemusi võrreldi binaarsete homo- ja heteroaseotroopsete segudega, mis moodustuvad n -alkaanide ja vee ning n -alkaanide ja alkoholide vahel. Katseandmed esitatakse analüütiliste seoste abil.

L. KUDRIAWZEWA, Merike TOOME, O. EISEN

DIE DRUCK- UND TEMPERATURVERÄNDERLICHKEIT DER ZUSAMMENSETZUNG
 DER BINÄREN AZEOTROPE, WELCHE VON DEN ALKENEN MIT ALKOHOLEN
 UND WASSER GEBILDET WERDEN

Es wurde die Druck- und Temperaturveränderlichkeit der Zusammensetzung obenannter Homo- und Heteroazeotropen unter Verwendung der Destillationskolonne im Druckintervall 200—760 Torr untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den von Alkanen gebildeten Azeotropen verglichen und in analytischen Beziehungen ausgedrückt.