

Л. КУДРЯВЦЕВА, О. ЭЙЗЕН

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМЕ АЦЕТОН-ГЕКСЕН-1 ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 35° С

Данные о равновесии между жидкостью и паром составляют основу всех технологических расчетов, связанных с очисткой веществ путем ректификации, в том числе путем применения таких современных методов, как азеотропная и экстрактивная ректификация.

К настоящему времени, однако, экспериментальные данные о равновесии между жидкостью и паром имеются лишь для сравнительно немногих систем, содержащих олефины [1]. В частности, для систем, встречающихся в природных смесях и смесях продуктов органического синтеза, такие данные почти полностью отсутствуют. Мало изучены также азеотропные свойства указанных систем [2-4]. Объясняется это отчасти тем, что указанные исследования, проводимые, как правило, в циркуляционных приборах и с помощью ректификационных колонок, требуют большого количества (до 200 мл для одного определения) чистых исходных веществ, в том числе и дорогостоящих олефинов.

В последнее время рядом авторов [5-7] разработаны приборы для определения фазового равновесия, позволяющие проводить исследования с количеством исходной смеси, не превышающим 10 мл. Подобные исследования стали возможны благодаря применению газо-жидкостного метода анализа. Количество пара, отбираемого в этих приборах для газохроматографического анализа, настолько мало (~ 5 мкл), что оно практически не влияет на состав сосуществующей с паром жидкости.

При определении равновесия жидкость — пар в системах, содержащих олефины, мы пользовались прибором, сконструированным чешскими исследователями И. Вихтерле и Э. Хала [7]. Прибор емкостью 5 мл впаив в стеклянную рубашку, соединенную с ультратермостатом, поддерживающим в нем необходимую температуру. Прибор устанавливается перед газохроматографической колонкой и закрывается специальным краном. Поворотом крана, имеющим углубление, часть равновесного пара отсекается и уносится газом-носителем в колонку для анализа. Объем исследуемой жидкости в приборе 2 мл. Во время опыта жидкость непрерывно перемешивается с помощью магнитной мешалки.

Настоящее сообщение содержит результаты исследования равновесия между жидкостью и паром в системе ацетон-гексен-1 при температуре 35°. Для отработки методики и проверки полученных данных на приборе были исследованы также системы хлороформ-этанол при 55°, гексан-этанол при 35° и ацетон-гексан при 35°. Термодинамическая согласованность данных, полученных для этих систем в циркуляционных приборах [8,9], была проверена ранее [10].

Экспериментальная часть

Исходные вещества подвергались тщательной очистке. Хлороформ, ацетон, гексан дважды перегонялись на ректификационной колонке эффективностью 25 теоретических

тарелок. Этиловый спирт предварительно сушился на молекулярных ситах типа **NaA**, а затем обезвоживался методом азеотропной ректификации с бензолом [11]. Гексен-1 (производства США) очищался от изомеров на препаративном газовом хроматографе нашей конструкции. Чистота веществ проверялась газохроматографически на приборе УХ-1* и рефрактометрически. Значения показателей преломления n_D^{20} веществ приводятся ниже:

этиловый спирт	1,3613
хлороформ	1,4460
гексан	1,3750
ацетон	1,3590
гексен-1	1,3879

Для газохроматографического анализа всех названных выше систем применялась 3-метровая колонка с наполнителем из твина 60 (20%) на диатомите. Газ-носитель — гелий, скорость потока газа 50 мл/мин. Температура анализа для систем ацетон-гексен-1 90°; гексан-этанол 95°; хлороформ-этанол 115°; ацетон-гексан 80°. Растворы составлялись точно по весу и для определения поправочных коэффициентов вводились с помощью микрошприца в газовый хроматограф УХ-1, после чего в количестве 2 мл загружались в прибор. Состав равновесных фаз рассчитывался по методу, описанному ранее [12].

Экспериментальные данные

Данные о равновесии между жидкостью и паром, полученные в настоящей работе и ранее, представленные в виде зависимости величины

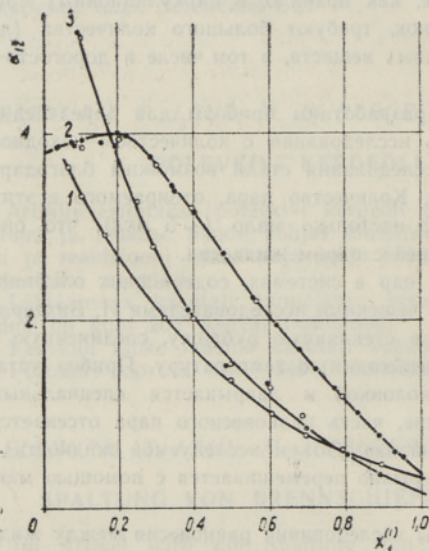


Рис. 1. Зависимость относительной летучести (α_{12}) более летучего компонента (1) от состава раствора: 1 — для системы ацетон(1)-гексен-1(2) при температуре 35°; 2 — для системы хлороформ(1)-этанол(2) при температуре 55°; 3 — для системы ацетон(1)-гексан(2) при температуре 35°.

* — данные настоящей работы.

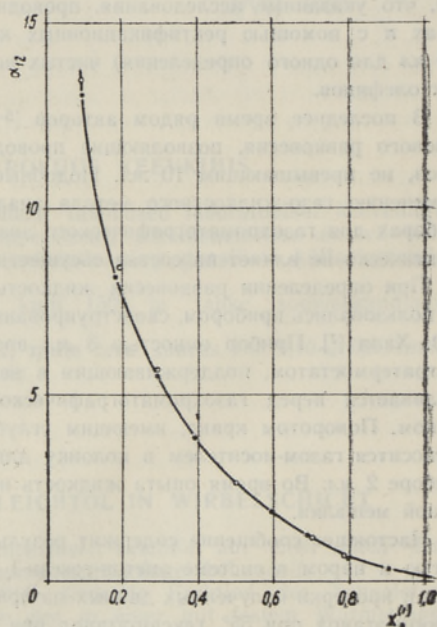


Рис. 2. Зависимость относительной летучести гексана (α) от состава раствора гексан(1)-этанол(2) при температуре 35°.

* Отсутствие примеси воды проверялось на колонке с наполнителем из полиэтил-ленгликоля 4000 на тефлоне.

относительной летучести** более летучих компонентов исследованных систем от состава растворов, сопоставляются на рис. 1 и 2. Результаты исследования системы ацетон-гексен-1 приведены в таблице.

Равновесие жидкость — пар в системе ацетон(1)-гексен-1(2) при температуре 35°

$x_1^{(1)} \cdot 100$	$x_1^{(2)} \cdot 100$	α_{12}
5,9	18,6	3,64
9,8	26,5	3,320
16,4	36,3	2,905
31,6	48,3	2,022
50,1	57,7	1,359
60,9	61,0	1,004
69,9	64,5	0,783
80,1	71,2	0,614
90,4	81,5	0,468

На рис. 3 изображены результаты термодинамической проверки полученных данных по методу Редлиха—Кистера [13]. Разность между площадями, лежащими выше и ниже оси x , определенная взвешиванием вырезанных площадей, равна $0,2477 - 0,2280 = 0,0197$.

Как следует из данных, приведенных на рис. 1 и 2, все исследованные системы, в том числе и система ацетон-гексен-1, характеризуются положительным отклонением от закона Рауля. Данные, полученные ранее и в настоящей работе, вполне удовлетворительно согласуются между собой. Несколько больший разброс точек наблюдается для системы ацетон-гексан (рис. 1, см. кривую 3), что характерно и для данных, полученных на циркуляционном приборе.

Система ацетон-гексен-1 при температуре 35° имеет положительный азеотроп, содержащий ~61 мол. % ацетона (см. рис. 1, кривая 1, точка $\alpha_{12} = 1$), что согласуется с данными, полученными С. Огородниковым и соавторами [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган В. Б., Фридман В. И., Справочник по равновесию между жидкостью и паром, Л., 1957.
2. Хорсли Л., Таблицы азеотропных смесей, М., 1951.
3. Horsley L. H., Azeotropic Data Adv. in Chem. Ser. Amer. Chem. Soc., No. 6, 1952.
4. Horsley L. H., Azeotropic Data II. Adv. in Chem. Ser. Amer. Chem. Soc., No. 35, 1962.
5. Комарова Е. Г., Коган В. Б., Ж. прикл. химии, 37, 8 (1964).
6. Katayama Takashi, Sung E. K., Lightfoot E. N., A. J. Ch. E. Journal, 11, No. 5, 924 (1965).

** Значения относительной летучести α_{12} рассчитывались по отношению

$$\alpha_{12} = \frac{x_1^{(2)}/x_2^{(2)}}{x_1^{(1)}/x_2^{(1)}}$$

где $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$ — молярная доля компонента в растворе и в паре соответственно; индекс 1 относится к более летучему компоненту каждой системы.

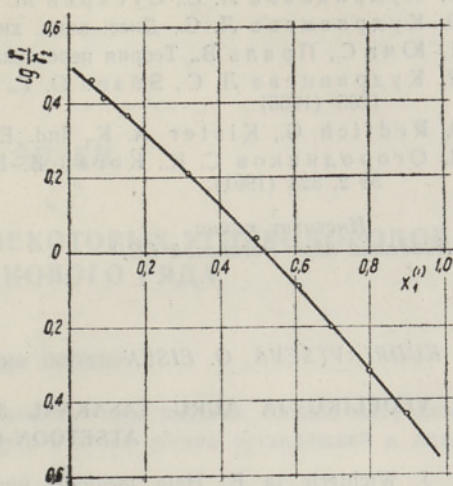


Рис. 3. Проверка полученных данных о равновесии жидкость — пар в системе ацетон(1)-гексен-1(2); γ_i — коэффициент активности.

7. Wichterle J., Hala E., *Industr. and Engng Chem. Fundaments*, **2**, 155 (1963).
8. Scatchard G., Raymond G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938).
9. Кудрявцева Л. С., Сусарев М. П., *Ж. прикл. химии*, **36**, № 7, 1471 (1963).
10. Кудрявцева Л. С., Дисс. канд. хим. н., Лен. гос. ун-т, 1964.
11. Юнг С., Праль В., *Теория перегонки*, М., 1937.
12. Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г., Сусарев М. Г., *Ж. физ. химии*, **40**, № 6, 1285 (1966).
13. Redlich G., Kister A. K., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 545 (1948).
14. Огородников С. К., Коган В. Б., Немцов М. С., *Ж. прикл. химии*, **34**, № 2, 323 (1961).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/IX 1966

L. KUDRJAVTSEVA, O. EISEN

VEDELIKU JA AURU TASAKAAL 35°C TEMPERATUURIL SÜSTEEMIS ATSETOON-HEKSEEN-1

J. Wichterle ja E. Hala meetodil uuriti vedeliku ja auru tasakaalu süsteemis atsetoon-hekseen-1. Süsteemile on omane positiivne kõrvalekalle Raoult'i seadusest. Süsteemis esineb positiivne aseoetroop, mis sisaldab ca 61 mool% atsetooni.

L. KUDRJAWZEWA, O. EISEN

DAS DAMPF-FLÜSSIGKEITSGLEICHGEWICHT IM SYSTEM AZETON-HEXEN-1 BEI 35°C

Es werden die Ergebnisse von Phasengleichgewichtsmessungen am genannten System bei einer Temperatur von 35°C mitgeteilt. Die Vermessung der Phasengleichgewichtsdaten erfolgte unter Verwendung einer von J. Wichterle und E. Hala entwickelten Apparatur (7). Im System ist das Vorhandensein eines positiven Azeotrops mit 61 mol.% Azeton festgestellt worden.