

А. ААРНА, Т. КАПС, С. МАЛЯНОВСКИЙ

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

### 1. ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР—ЖИДКОСТЬ В СМЕСЯХ ФЕНОЛ—УГЛЕВОДОРОДЫ

Определение равновесия пар—жидкость на соответственно выбранных бинарных смесях позволяет раскрыть сущность элементарных процессов, протекающих при ректификации сложных смесей — жидких продуктов термической переработки твердого топлива, нефти и пр. Двойные смеси, состоящие из одноатомных фенолов и углеводородов, представляют собой модельные смеси для изучения закономерностей взаимодействия между двумя характерными групповыми компонентами при дистилляции смол термического разложения твердых видов топлива. На основе данных равновесия пар—жидкость в модельных смесях с помощью корреляционных формул можно с достаточной точностью предсказать параметры всех возможных азеотропов в пределах конкретной полиазеотропной серии [1].

Литературные данные о равновесии пар—жидкость [2] в системах, состоящих из одноатомных фенолов и углеводородов, весьма неполные — совершенно отсутствуют, например, данные о смесях фенолов с непредельными углеводородами.

При измерении концентрации равновесных фаз всегда встречаются определенные трудности. Поэтому многими авторами [3–6] были предложены методы для вычисления равновесия пар—жидкость по косвенным данным. Авторы настоящей статьи применили метод Баркера [3] для вычисления изотермических данных о равновесии пар—жидкость на основе зависимостей  $P = \varphi(x)$  в случае, если один компонент сильно ассоциирован, а другой — неполярный или малополярный.

### Экспериментальная часть

Фенол подвергли перекристаллизации и затем ректифицировали на эффективной (~ 100 ТТ) лабораторной колонке при давлении 750 мм рт. ст. Применялась фракция в пределах кипения 0,05° С. *n*-Декал, *транс*-декагидронафталин, 1,2,3-триметилбензол и 1,2,3,4-тетрагидронафталин очищались от сернистых соединений обработкой металлическим натрием при 100°. При ректификации каждого углеводорода были собраны фракции в пределах кипения 0,1°. *n*-Нонен-1 и *n*-ундецен-1 синтезировались путем дегидратации соответствующих нормальных спиртов [7]. Продукты синтеза очищались через аддукт с мочевиной [8] и подвергались тщательной ректификации.

Для очищенного фенола определяли содержание примесей в криометре типа Свентославского [9], а для углеводородов — в криометре типа Россини [10]. Кроме того, для чистых веществ определяли показате-

тели лучепреломления  $n_D$  в рефрактометре типа Аббе и температуры кипения при 760 мм рт. ст. в двухступенчатом эбулиометре типа Свентославского [11]. Результаты определения приведены в табл. 1.

Упругость паров бинарных смесей определялась (см. табл. 2 и 3) в одноступенчатом эбулиометре типа Свентославского [11]. Давление измерялось с помощью барометрического эбулиометра с учетом известных из литературы [12] данных о зависимости температуры кипения воды от давления. Постоянное давление в системе поддерживалось с помощью электромагнитного маностата.

Таблица 1

## Чистота и физико-химические константы использованных веществ

Вещество	Содержание основного вещества, мол. %	Температура кипения, °C		$n_D^{20}$		Ссылка на литературу
		Проба	Данные литературы	Проба	Данные литературы	
Фенол	99,90	181,75	181,75	1,5360*	1,53610*	[13, 14]
<i>n</i> -Декан	99,93	174,12	174,123	1,4119	1,41189	[12]
<i>n</i> -Нонен-1	99,95	146,87	146,868	1,4160	1,41572	[12]
<i>n</i> -Ундецен-1	99,64	192,62	192,671	1,4261	1,42609	[12]
1,2,3-Триметил-бензол	99,94	176,08	176,084	1,5139	1,51393	[12]
1,2,3,4-Тетрагидронафталин	99,93	207,60	207,57	1,5399	1,54135	[12]
<i>транс</i> -Декагидронафталин	99,5	187,29	187,273	1,4691	1,46932	[12]

\* Измерялось  $n_D^{41}$ .

Таблица 2

## Экспериментальные данные об упругости паров в бинарных смесях фенол—алифатические углеводороды

Фенол— <i>n</i> -декан			Фенол— <i>n</i> -нонен-1			Фенол— <i>n</i> -ундецен-1		
Молярная доля фенола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.		Молярная доля фенола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.		Молярная доля фенола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.	
	при 145°	при 160°		при 120°	при 140°		при 155°	при 170°
0,000	337,9	525,7	0,000	345,9	627,3	0,000	266,3	416,3
0,017	352,8	536,6	0,036	351,5	638,0	0,014	273,1	426,2
0,042	384,9	560,1	0,097	355,8	646,2	0,079	315,9	483,3
0,141	418,4	636,8	0,129	357,0	648,8	0,169	364,9	558,4
0,296	448,1	688,6	0,157	356,4	649,3	0,222	389,7	595,8
0,306	456,0	691,6	0,193	355,8	648,4	0,299	413,6	634,2
0,384	459,0	697,2	0,294	350,2	638,9	0,396	431,6	666,2
0,412	459,9	698,4	0,368	345,9	631,4	0,470	440,3	679,2
0,439	459,7	698,9	0,452	339,2	617,8	0,528	443,5	686,6
0,501	458,8	698,4	0,526	333,0	604,3	0,601	445,8	691,9
0,556	457,9	694,9	0,589	326,0	590,5	0,652	445,6	692,4
0,667	450,7	683,1	0,596	325,3	588,5	0,692	444,2	689,4
0,721	446,8	675,2	0,664	316,2	570,5	0,727	442,1	688,4
0,776	438,2	660,6	0,745	298,1	537,0	0,784	438,5	681,4
0,821	426,5	641,7	0,843	255,0	461,5	0,870	421,8	658,7
0,879	398,6	624,7	0,914	195,4	372,3	0,970	364,7	577,8
0,951	325,3	501,0	0,958	144,1	289,3	1,000	337,2	542,5
0,995	252,8	402,4	1,000	97,0	207,9			
1,000	248,4	396,1						

Таблица 3

Экспериментальные данные об упругости паров в бинарных смесях  
фенол—циклические углеводороды

Фенол—транс-декагидро- нафталин			Фенол—1,2,3-триметил- бензол			Фенол—1,2,3,4-тетра- гидронафталин		
Моляр- ная доля фенола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.		Моляр- ная доля фенола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.		Моляр- ная доля фенола в жидкости	Упругость паров, мм рт. ст.	
	при 155°	при 170°		при 140°	при 165°		при 155°	при 175°
0,000	330,2	493,6	0,000	279,5	560,6	0,000	189,4	338,9
0,044	368,1	548,4	0,028	283,7	569,7	0,040	203,9	363,0
0,172	448,4	669,1	0,117	294,2	592,7	0,107	229,3	407,4
0,315	482,1	728,5	0,213	299,7	606,5	0,170	249,0	443,4
0,421	491,0	747,1	0,318	301,5	614,4	0,267	275,7	491,1
0,512	492,8	751,9	0,348	302,1	615,3	0,352	294,2	525,1
0,610	490,7	753,0	0,374	301,1	616,9	0,439	308,8	553,4
0,682	484,0	743,9	0,431	299,7	616,7	0,535	322,6	581,7
0,776	470,9	722,3	0,466	298,5	614,4	0,601	329,1	—
0,889	421,3	664,2	0,505	297,1	611,9	0,653	333,5	605,2
0,952	382,7	602,9	0,608	289,2	594,9	0,729	339,0	617,6
0,990	361,9	566,3	0,702	278,5	581,5	0,803	343,1	627,0
1,000	337,2	542,5	0,813	260,2	546,3	0,852	343,1	629,3
			0,907	238,2	513,2	0,887	343,3	631,9
			0,985	213,1	471,3	0,920	342,1	631,7
			1,000	209,3	465,3	0,943	341,7	631,2
						0,970	340,6	629,6
						0,991	340,3	—
						1,000	337,2	626,3

При криометрических измерениях температура определялась платиновым термометром сопротивления (W. C. Heraeus GmbH) и мостом Смита (Cambridge Instruments) или калиброванной медь-константановой терморпарой. В эбулиометрах температура измерялась калиброванными термометрами типа Аншюца и Роберту.

#### Вычисление данных о равновесии пар—жидкость по методу Баркера

Из зависимостей  $P = \varphi(x)$ , определенных экспериментально, на электронно-вычислительной машине «Gieg» вычислялись данные об изотермическом равновесии пар—жидкость методом Баркера [3]. Вычисления основывались на применении метода наименьших квадратов и последовательных приближений для уравнения Скотчарда об избыточном потенциале

$$G^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3]. \quad (1)$$

Коэффициенты активности рассчитывались с помощью уравнения

$$\lg \gamma = G^E + \frac{\partial G^E}{\partial x} - \sum_{i=1}^2 x_i \frac{\partial G^E}{\partial x_i}. \quad (2)$$

Составы равновесных фаз вычислены через уравнение

$$x_i p_i^0 \gamma_i = y_i \Phi_i P, \quad (3)$$

где

$$\Phi_i = \exp \left[ \frac{(V_i - \beta_i)(P - p_i^0)}{RT} - \frac{P\delta_{i2}y^2}{RT} \right] \quad (4)$$

при условии

$$\delta_{12} = 2\beta_{12} - \beta_1 - \beta_2. \quad (5)$$

Таблица 4

Система фенол—*n*-декан

Молярная доля фенола в жидкости	При 145°					При 160°				
	$p_h$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$	$p_h$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$
0,000	339,9	0,000	5,742	1,000	—	523,1	0,000	3,692	1,000	—
0,017	356,9	0,063	5,354	1,001	3,862	539,4	0,046	3,654	1,000	2,809
0,042	377,6	0,133	4,863	1,004	3,497	562,6	0,108	3,579	1,001	2,747
0,141	426,0	0,288	3,533	1,036	2,459	636,1	0,280	3,132	1,015	2,366
0,296	452,9	0,389	2,419	1,151	1,514	688,2	0,405	2,334	1,105	1,617
0,306	453,7	0,393	2,367	1,162	1,468	689,6	0,409	2,287	1,114	1,571
0,384	456,8	0,418	2,018	1,264	1,150	695,9	0,436	1,959	1,210	1,239
0,412	457,1	0,424	1,911	1,310	1,051	696,7	0,442	1,856	1,253	1,133
0,439	457,1	0,429	1,816	1,360	0,962	697,0	0,448	1,764	1,301	1,037
0,501	456,5	0,439	1,624	1,503	0,778	696,6	0,458	1,580	1,435	0,842
0,556	455,5	0,444	1,479	1,668	0,639	695,0	0,466	1,444	1,587	0,696
0,667	452,2	0,455	1,254	2,165	0,417	687,6	0,484	1,239	2,022	0,468
0,721	448,2	0,464	1,173	2,520	0,335	679,5	0,498	1,166	2,321	0,384
0,776	439,9	0,481	1,108	2,987	0,267	665,2	0,520	1,106	2,710	0,312
0,821	427,2	0,504	1,067	3,468	0,221	646,1	0,546	1,068	3,115	0,262
0,879	387,5	0,559	1,029	4,249	0,174	606,0	0,601	1,032	3,796	0,208
0,951	325,8	0,718	1,005	5,517	0,131	511,5	0,748	1,005	5,019	0,153
0,995	253,9	0,957	1,000	6,467	0,111	412,9	0,961	1,000	6,087	0,125
1,000	244,1	1,000	1,000	6,583	—	398,9	1,000	1,000	6,230	—

Таблица 5

Система фенол—*n*-нонен-1

Молярная доля фенола в жидкости	При 120°					При 140°				
	$p_h$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$	$p_h$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$
0,000	345,9	0,000	6,472	1,000	—	630,6	0,000	4,849	1,000	—
0,036	353,3	0,052	5,240	1,004	1,476	641,4	0,049	4,214	1,003	1,385
0,097	357,4	0,104	3,917	1,024	1,081	649,0	0,106	3,421	1,017	1,108
0,129	357,5	0,122	3,454	1,041	0,938	649,8	0,128	3,105	1,030	0,993
0,157	356,9	0,135	3,131	1,058	0,837	649,3	0,144	2,870	1,044	0,906
0,193	355,5	0,149	2,797	1,083	0,730	647,4	0,162	2,611	1,065	0,808
0,294	349,7	0,178	2,162	1,177	0,520	637,7	0,199	2,072	1,147	0,596
0,368	344,3	0,194	1,854	1,269	0,413	628,4	0,218	1,792	1,232	0,480
0,452	338,0	0,208	1,591	1,412	0,319	616,4	0,236	1,550	1,363	0,375
0,526	332,2	0,218	1,410	1,585	0,252	604,3	0,251	1,386	1,517	0,302
0,589	326,6	0,227	1,287	1,778	0,205	591,8	0,264	1,275	1,685	0,250
0,596	325,9	0,228	1,275	1,803	0,200	590,2	0,265	1,264	1,706	0,245
0,664	317,3	0,240	1,173	2,079	0,159	571,4	0,283	1,172	1,940	0,200
0,745	299,0	0,264	1,085	2,502	0,123	536,5	0,314	1,092	2,299	0,157
0,843	252,8	0,333	1,023	3,124	0,093	460,8	0,390	1,031	2,865	0,119
0,914	194,5	0,460	1,005	3,566	0,080	369,8	0,514	1,008	3,361	0,099
0,958	147,2	0,633	1,001	3,769	0,076	293,4	0,673	1,002	3,691	0,090
1,000	97,0	1,000	1,000	3,861	—	205,3	1,000	1,000	4,008	—

Вторичные вириальные коэффициенты для чистых неполярных и полярных компонентов вычислялись соответственно на основе потенциалов Леннарда—Джонса и Стокмайера [15]. Для двойных смесей при комбинации компонентов полярный+полярный вириальные коэффициенты вычислялись с помощью потенциала Стокмайера, а при комбинации неполярный+полярный — потенциала Леннарда—Джонса.

Данные о критических параметрах и о дипольных моментах, а также константы уравнения Антуана брались из литературы [16-19]. Упругость паров в эквимолекулярных смесях определялась графически на основе экспериментальных данных. Конечные результаты вычислений, составы равновесных фаз, скорректированная упругость паров  $p_k$ , коэффициенты активности для фенола  $\gamma_1$  и углеводорода  $\gamma_2$ , а также относительная летучесть  $\alpha$  приведены в табл. 4—9.

Таблица 6

Система фенол—*n*-ундецен-1

Молярная доля фенола в жидкости	При 155°					При 170°				
	$p_k$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$	$p_k$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$
0,000	266,3	0,000	2,691	1,000	—	416,3	0,000	2,326	1,000	—
0,014	275,3	0,046	2,680	1,000	3,385	428,4	0,041	2,330	1,000	3,028
0,079	315,9	0,220	2,608	1,001	3,285	484,7	0,206	2,327	1,000	3,017
0,169	364,9	0,383	2,451	1,011	3,054	557,3	0,370	2,249	1,005	2,893
0,222	388,5	0,450	2,330	1,023	2,865	593,8	0,440	2,167	1,015	2,758
0,299	414,3	0,519	2,128	1,057	2,532	635,5	0,515	2,012	1,042	2,489
0,396	433,6	0,574	1,857	1,137	2,051	668,5	0,575	1,783	1,112	2,066
0,470	440,7	0,598	1,657	1,241	1,677	681,6	0,604	1,607	1,204	1,718
0,528	443,2	0,610	1,514	1,358	1,401	686,9	0,619	1,478	1,309	1,453
0,601	444,4	0,621	1,357	1,565	1,089	689,7	0,633	1,334	1,496	1,148
0,652	444,3	0,628	1,265	1,762	0,902	690,0	0,643	1,248	1,672	0,960
0,692	443,8	0,635	1,203	1,954	0,773	689,3	0,651	1,190	1,844	0,830
0,727	442,7	0,642	1,156	2,154	0,673	687,8	0,660	1,146	2,022	0,729
0,784	438,7	0,661	1,093	2,557	0,537	681,9	0,681	1,088	2,378	0,588
0,870	421,6	0,720	1,031	3,380	0,384	657,5	0,741	1,029	3,094	0,428
0,970	365,7	0,897	1,001	4,704	0,268	580,7	0,908	1,001	4,216	0,306
1,000	337,2	1,000	1,000	5,169	—	542,5	1,000	1,000	4,600	—

Таблица 7

## Система фенол—транс-декагидронафталин

Молярная доля фенола в жидкости	При 155°					При 170°				
	$p_k$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$	$p_k$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$
0,000	329,9	0,000	3,528	1,000	—	495,1	0,000	3,434	1,000	—
0,044	368,1	0,141	3,423	1,001	3,562	548,5	0,136	3,330	1,001	3,414
0,172	448,8	0,370	2,810	1,027	2,829	669,4	0,378	2,819	1,023	2,929
0,315	483,8	0,465	2,078	1,134	1,888	732,3	0,492	2,164	1,116	2,107
0,421	490,5	0,493	1,672	1,287	1,337	746,1	0,527	1,755	1,261	1,524
0,512	491,7	0,509	1,423	1,482	0,988	748,9	0,539	1,485	1,461	1,116
0,610	489,8	0,530	1,239	1,768	0,720	748,2	0,552	1,273	1,779	0,788
0,682	484,6	0,553	1,146	2,037	0,578	744,1	0,568	1,163	2,096	0,613
0,776	468,6	0,605	1,066	2,474	0,442	726,2	0,611	1,069	2,630	0,454
0,889	425,1	0,725	1,015	3,155	0,329	664,6	0,731	1,013	3,416	0,339
0,952	383,6	0,848	1,003	3,633	0,281	602,5	0,857	1,002	3,863	0,302
0,990	350,3	0,962	1,001	3,968	0,256	555,1	0,966	1,000	4,104	0,288
1,000	340,1	1,000	1,000	4,063	—	541,5	1,000	1,000	4,161	—

Таблица 8

## Система фенол—1,2,3-триметилбензол

Молярная доля фенола в жидкости	При 140°					При 165°				
	$p_k$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$	$p_k$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$
0,000	279,5	0,000	2,107	1,000	—	560,6	0,000	1,841	1,000	—
0,028	283,8	0,042	2,035	1,000	1,525	569,0	0,042	1,823	1,000	1,514
0,117	294,0	0,152	1,822	1,009	1,353	592,0	0,158	1,713	1,005	1,415
0,213	299,9	0,241	1,620	1,033	1,176	607,9	0,254	1,555	1,025	1,260
0,318	301,8	0,317	1,436	1,079	0,997	615,6	0,334	1,386	1,069	1,078
0,348	301,7	0,336	1,390	1,097	0,950	616,2	0,354	1,343	1,086	1,028
0,374	301,3	0,352	1,353	1,114	0,910	616,3	0,371	1,308	1,102	0,986
0,431	299,8	0,386	1,278	1,157	0,829	615,0	0,406	1,239	1,143	0,901
0,466	298,5	0,406	1,238	1,188	0,782	613,3	0,427	1,202	1,172	0,853
0,505	296,6	0,428	1,197	1,226	0,733	610,4	0,450	1,166	1,206	0,804
0,608	289,3	0,490	1,111	1,346	0,620	598,0	0,518	1,092	1,309	0,694
0,702	278,8	0,558	1,057	1,480	0,536	579,8	0,592	1,048	1,416	0,616
0,813	260,2	0,667	1,019	1,660	0,461	548,0	0,704	1,017	1,552	0,546
0,907	237,7	0,802	1,004	1,815	0,416	511,5	0,830	1,004	1,678	0,499
0,985	214,2	0,962	1,000	1,928	0,390	473,5	0,968	1,000	1,798	0,465
1,000	209,3	1,000	1,000	1,946	—	465,3	1,000	1,000	1,823	—

Таблица 9

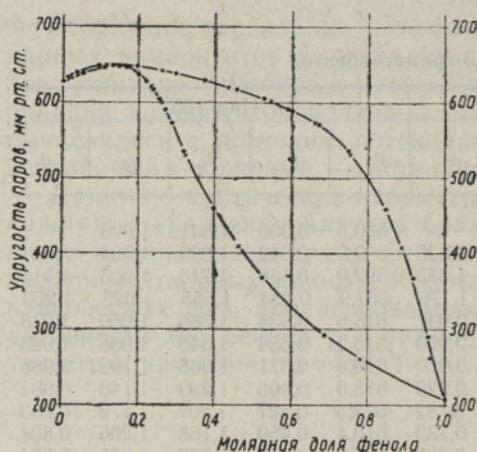
## Система фенол—1,2,3,4-тетрагидронафталин

Молярная доля фенола в жидкости	При 155°					При 175°				
	$p_k$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$	$p_k$	$y$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\alpha$
0,000	187,8	0,000	1,861	1,000	—	334,8	0,000	1,728	1,000	—
0,040	204,5	0,117	1,770	1,001	3,190	363,6	0,115	1,674	1,001	3,110
0,107	229,0	0,262	1,653	1,006	2,963	407,2	0,260	1,589	1,005	2,940
0,170	249,0	0,363	1,568	1,015	2,786	443,3	0,363	1,516	1,012	2,782
0,267	275,3	0,481	1,459	1,036	2,540	490,8	0,481	1,414	1,032	2,543
0,352	294,2	0,558	1,372	1,065	2,323	525,2	0,559	1,334	1,060	2,336
0,439	309,6	0,620	1,287	1,110	2,089	554,5	0,624	1,260	1,100	2,124
0,535	322,5	0,677	1,199	1,188	1,819	580,8	0,685	1,187	1,164	1,890
0,601	329,2	0,711	1,145	1,262	1,635	—	—	—	—	—
0,653	333,6	0,738	1,108	1,335	1,494	605,5	0,751	1,111	1,283	1,605
0,729	338,6	0,778	1,062	1,466	1,304	617,4	0,793	1,071	1,393	1,425
0,803	341,8	0,823	1,030	1,621	1,144	626,1	0,836	1,040	1,538	1,253
0,852	343,0	0,858	1,016	1,736	1,053	629,9	0,869	1,023	1,660	1,142
0,887	343,2	0,887	1,008	1,820	0,997	631,6	0,893	1,014	1,764	1,064
0,920	342,9	0,916	1,004	1,899	0,951	632,0	0,919	1,007	1,878	0,993
0,943	342,4	0,939	1,001	1,952	0,923	631,6	0,939	1,003	1,967	0,945
0,970	341,5	0,967	1,000	2,011	0,895	630,2	0,966	1,001	2,085	0,889
0,991	340,6	0,990	1,000	2,052	0,877	—	—	—	—	—
1,000	340,1	1,000	1,000	2,068	—	627,1	1,000	1,000	2,235	—

## Обозначения

$p_i$  — упругость паров чистого компонента, мм рт. ст.;  
 $P$  — упругость паров двойных смесей, мм рт. ст.;  
 $p_k$  — скорректированная упругость паров двойной смеси, мм рт. ст.;  
 $x_i$  — молярная доля фенола в жидкой фазе;  
 $y_i$  — молярная доля фенола в паровой фазе;

$\gamma_1$  — коэффициент активности фенола в жидкой фазе;  
 $\gamma_2$  — коэффициент активности углеводорода в жидкой фазе;  
 $G^E$  — избыток термодинамического потенциала;  
 $\beta$  — вторичный вириальный коэффициент;  
 $V$  — молярный объем чистого компонента;  
 $A, B, C, D$  — константы.



Равновесие пар—жидкость в системе фенол—*n*-нонен-1 при 140°C:

● рассчитано; × определено экспериментально.

интегрированием функции  $\ln \gamma_1/\gamma_2 = \varphi(x_1)$  найдена разница (+0,009) между положительной и отрицательной площадью. Сопоставимость расчетных и экспериментальных данных (см. рисунок) была удовлетворительной.

Для контроля надежности данных, вычисленных по методу Баркера, экспериментально определили изотермическое равновесие пар—жидкость для системы фенол—*n*-нонен-1 при 140° в модифицированном эбулиометре типа Свентославского [20]. При измерении состава фаз рефрактометром типа Аббе использовали соответствующие калибровочные кривые. Погрешности при определении концентрации равновесных фаз не превышали  $\pm 0,2$  мол.%. Для экспериментальных данных о равновесии пар—жидкость в указанной системе устанавливалась методом корреляции Редлиха—Кистера [21] средняя несистематическая погрешность. Графическим

### Азеотропные параметры

Все изученные в настоящей работе бинарные смеси являются азеотропными, причем заранее было известно [22] о наличии азеотропа при давлении 760 мм рт. ст. только в системе фенол—*n*-декан. Так как взаимодействие компонентов в двойной смеси фенол—углеводород приводит, как правило, к существенному разрушению ассоциатов фенола, то и

изученные нами системы образуют типичные положительные гомоазеотропы.

Точные составы азеотропных смесей (см. табл. 10) найдены графически на основе данных о равновесии пар—жидкость.

Таблица 10

Азеотропные параметры

Наименование системы	Давление, мм рт. ст.	Температура кипения °С	Концентрация фенола, вес. %
Фенол- <i>n</i> -декан	459,9	145,0	33,3
	698,9	160,0	35,0
Фенол- <i>n</i> -нонен-1	357,0	120,0	8,5
	649,3	140,0	10,0
Фенол- <i>n</i> -ундецен-1	445,8	155,0	50,4
	692,4	170,0	52,3
Фенол-1,2,3-триметилбензол	299,7	140,0	25,6
	616,9	165,0	30,6
Фенол-1,2,3,4-тетрагидронафталин	343,3	155,0	83,3
	631,9	175,0	86,9
Фенол-транс-декагидронафталин	491,7	155,0	41,3
	748,9	170,0	44,6

### Выводы

1. Определены упругости паров при двух температурах для шести двойных смесей, в состав которых входят фенол и различные углеводороды.

2. Данные об изотермическом равновесии пар—жидкость, вычисленные по методу Баркера, удовлетворительно согласуются с экс-

периментальными данными для бинарных систем, состоящих из одноатомных фенолов и углеводов.

3. Вычислено изотермическое равновесие пар—жидкость для шести двойных смесей.

4. Фенол образует полназеотропные серии с предельными, непредельными и ароматическими углеводородами.

5. Определены азеотропные параметры в изученных системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я., Канс Т. К., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, № 270, 15 (1969).
2. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В., Равновесие между жидкостью и паром, М.—Л., 1966.
3. Barker J. A., Aust. J. Chem., **6**, 207 (1953).
4. Tao L. C., Ind. Engng Chem., **53**, 307 (1961).
5. Mixon F. O., Gumovski B., Carpenter B. H., Ind. Engng Chem. Fundamentals, **4**, 455 (1965).
6. Prausnitz J. M. a. o., Computer Calculations for Multicomponent Vapour-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, N. Y., 1967.
7. Krafft F., Ber., **16**, 3018 (1883).
8. Redlich O. a. o., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4153 (1950).
9. Swietoslawski W., Bull. Acad. Polon. Sci. et Lettres, Ser. A, 113 (1948).
10. Россини Ф. Д., Мэйр Б. Дж., Стрейф А. Дж., Углеводороды нефти, Л., 1957.
11. Swietoslawski W., Ebulliometric Measurements, Reinhold Publishing Corporation, N. Y., 1945.
12. Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, API Research Project 44, Thermodynamics Research Center, Texas ACM University, Texas.
13. Timmermans J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier Publishing Co., N. Y., **1**, 1950.
14. Вайсбергер А. и др., Органические растворители, М., 1958.
15. Hirschfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons Inc., N. Y., 1954.
16. Кобе К. А., Lynn R. E., Chem. Reviews, **52**, 117 (1953).
17. Карапетьянц М. Х., ЖФХ, **30**, 2218 (1956).
18. Осипов О. А., Минкин В. И., Клетеник Ю. Б., Справочник по дипольным моментам, Изд. Ростовского ун-та, 1961.
19. Справочник химика, I, Л.—М., 1962.
20. Swietoslawski W., Zieborak K., Brzostowski W., Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, **5**, 305 (1957).
21. Redlich O., Kister A. K., Ind. Engng Chem., **40**, 345 (1948).
22. Horsley L. H., Azeotropic Data, ACS, Washington, 1952.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
7/1 1969

Институт физической химии

Польской Академии наук (Варшава 42)

A. AARNA, T. KAPS, S. MALANOVSKI

#### AURU-VEDELIKU TASAKAAL ÜHEALUSELISTEST FENOOLIDEST JA SÜSIVESINIKEST KOOSNEVATES BINAARSETES SEGUDES

##### I. Isotermiline auru-vedeliku tasakaal hüdroksübenseeni—süsivesinike segudes

Swietoslawski tüüpi ebulliomeetri abil määrati segude hüdroksübenseen—*n*-dekaan, hüdroksübenseen—*n*-noneen-1, hüdroksübenseen—*n*-undetseen-1, hüdroksübenseen—*trans*-dekahüdronaftaleen, hüdroksübenseen—1,2,3-trimetüülbenseen ja hüdroksübenseen—1,2,3,4-tetrahüdronaftaleen aururõhud kahel erineval temperatuuril. Neist aururõhkudest

arvutati Barkeri meetodil isotermiline auru-vedeliku tasakaal. Arvutatud ja katseliselt määratud auru-vedeliku tasakaalu andmed kaksiksegu hüdroksübenseen—*n*-noneen-1 puhul olid rahuldavas kooskõlas. Kõik kuus uuritud segu moodustavad positiivse homo-aseotroobi.

A. AARNA, T. KAPS, S. MALANOWSKY

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

### I. Isothermisches Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht der Gemische Phenol—Kohlenwasserstoff

Für die Gemische Phenol—*n*-Dekan, Phenol—*n*-Nonen-1, Phenol—*n*-Undecen-1, Phenol—Transdekahydronaphthalene, Phenol—1,2,3-Trimethylbenzene, Phenol—1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene wurde der Dampfdruck bei zwei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung des Ebulliometers nach Swietoslawsky bestimmt. Nach den Meßergebnissen des Dampfdrucks für binäre Gemische wurden nach der Barker-Methode das isothermische Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht errechnet. Die errechneten und die experimentellen Angaben über das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht für das Gemisch Phenol—*n*-Nonen-1 stimmen gut überein. Die sechs untersuchten Gemische bilden positive Homoazeotrope.