EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1969, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1969.4.07

Л. КУДРЯВЦЕВА, ХЕЛЛЕ ВИЙТ, О. ЭЙЗЕН

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОЛЕФИНЫ

1. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ *н*-ГЕКСЕНОМ-1 С МЕТАНОЛОМ, ЭТАНОЛОМ, ИЗОПРОПАНОЛОМ И ПРОПАНОЛОМ

Для выделения олефинов из смеси с другими углеводородами может быть использован метод ректификации в присутствии так наз. разделяющего агента, правильный выбор которого производится на основе данных о фазовых равновесиях в бинарных системах и об их азеотропных свойствах. Изучению фазовых равновесий в системах, содержащих олефины, посвящен в последнее время ряд работ [1–7]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования изотермического равновесия между жидкостью и паром в бинарных системах, образованных гексеном-1 с метиловым, этиловым, изопропиловым и пропиловым спиртами. Наряду с этим были исследованы бинарные системы, образованные *н*-гептеном-1 и *н*-октеном-1 с некоторыми кислородными соединениями, данные о которых будут опубликованы позднее. Целью этих работ было получить результаты, которые позволили бы обсудить круг вопросов термодинамики тройных систем, содержащих олефины.

Экспериментальная часть

Использованные в работе реактивы имели следующие характеристики:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. кип., °С
гексен-1	1,3879	0,6731	63,5
метанол	1,3285	0,7928	64,7
этанол	1,3612	0,7894	78,3
изопропанол	1,3775	0,7851	82,5
пропанол	1,3853	0,8035	97,5

Чистота веществ проверялась также хроматографически на приборе УХ-1 (чувствительность самописца 1 *ма*, газ-носитель — гелий, скорость потока 50 *мл/мин*), причем примеси не были обнаружены.

В качестве исходных веществ применялись гексен-1, метанол, этанол, изопропанол и пропанол. Гексен-1 марки «ч» дважды перегонялся на ректификационной колонке эффективностью 25 теоретических тарелок, причем отобранная фракция имела указанные выше характеристики. Помимо того, часть гексена-1 была синтезирована методом гидрирования гексина-1 [8]. Последний был получен алкилированием натриевого производного ацетилена бромбутаном в жидком аммиаке [9].

Продукт синтеза очищался ректификацией [10]. Метанол «технический» предварительно очищался от ацетона обработкой гипойодидом натрия [11], после чего сушился над прокаленным поташом и перегонялся. Этанол обезвоживался методом азеотропной ректификации [12]. Изопропиловый и пропиловый спирты марки «чда» дважды перегонялись на ректификационной колонке.

Для изучения фазового равновесия применялся микроприбор, сконструированный Вихтерле и Хала [13], общий объем исследуемой жидкости в котором составляет около 2 *мл*. Методика исследования равновесия и определения составов сосуществующих фаз и азеотропов приведена в [14, 15]. Смещение составов азеотропов и изменение их температур кипения при изменении давления изучались в вакуумной колонке [15]. Температура определялась выверенным ртутным термометром с точностью $\pm 0{,}2°$, давление — с точностью 2 *мм рт. ст.* Для газохроматографического анализа систем, образованных гексеном с метанолом * и этанолом, применялась колонка длиной 3 *м* с наполнителем 20% полиэтиленгликоля на хромосорбе *W* при температуре 110°. Анализ смесей гексен-1—изопропанол проводился при той же температуре на пятиметровой колонке с наполнителем 20% твина 80 на хромосорбе *P*. Смеси гексен-1—пропанол анализировали при 80° на двухметровой колонке с наполнителем 20% твина 80 на хромосорбе *W*.

Экспериментальные данные

Основные результаты исследования приводятся в табл. 1 и 2. Для термодинамической корреляции полученных данных применялось уравнение Редлиха—Кистера IV порядка [16], константы для которого определялись из экспериментальных данных методом наименьшего квадрата с использованием постепенного приближения [17] (мы ограничились вторым приближением). На рис. 1—4 корреляционные кривые сравниваются с результатами расчета по формуле $\lg \gamma_1/\gamma_2 = \lg \alpha_{12} \cdot p_2^0/p_1^0$ при температуре 55°.

Значения коэффициентов активности компонентов вычислялись с помощью уравнений

$$\begin{aligned} \lg \gamma_1 &= x_2^2 [b - c(1-4x_1) + d(1-8x_1+12x_1^2)], \\ \lg \gamma_2 &= x_1^2 [b + c(1-4x_2) + d(1-8x_2+12x_2^2)]. \end{aligned} \tag{1}$$

Соответствие рассчитанных по уравнениям (1) и полученных из соотношений

$$\bar{\gamma}_i = \frac{P \cdot x_i^{(2)}}{p_i^0 \cdot x_i^{(1)}}, \tag{2}$$

$$\gamma_i = \bar{\gamma}_i \exp \frac{(P - p_1^0)(B_i - \bar{V}_i)}{RT} \tag{3}$$

значений коэффициентов активности проверяли по данным о равновесии жидкость—пар при температуре 55° в системе гексан—этанол, полученным одним из нас ранее [18]. Результаты расчетов сравниваются между

* В смесях гексен-1 — метанол, содержащих гексена-1 больше $x_1 = 0{,}5$, при температурах ниже 20° наблюдалось расслаивание.

Таблица 1

Равновесие жидкость—пар в системе при 55° С

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	α_{12}	$\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$	γ_1	γ_2
		гексен-1 (1)—метанол (2)			
		$b=1{,}0399$; $c=0{,}0584$; $d=0{,}2288$; $p_2^0/p_1^0=0{,}887$			
0,105	0,496	8,410	0,8717	7,233	1,043
0,201	0,526	4,411	0,5925	4,351	1,142
0,292	0,539	2,837	0,4012	3,093	1,276
0,393	0,541	1,821	0,2081	2,349	1,471
0,431	0,554	1,641	0,1629	2,159	1,562
0,601	0,557	0,835	−0,1277	1,577	2,187
0,746	0,559	0,432	−0,4186	1,258	3,511
0,886	0,569	0,170	−0,8219	1,060	7,676
		гексен-1 (1)—этанол (2)			
		$b=0{,}8541$; $c=0{,}0456$; $d=0{,}0580$; $p_2^0/p_1^0=0{,}482$			
0,100	0,535	10,364	0,6985	4,840	1,022
0,200	0,630	6,812	0,5163	3,438	1,085
0,299	0,685	5,094	0,3901	2,600	1,191
0,498	0,688	2,223	0,0302	1,685	1,587
0,724	0,724	1,000	−0,3170	1,198	2,731
0,873	0,770	0,487	−0,6295	1,043	4,741
		гексен-1 (1)—изопропанол (2)			
		$b=0{,}6597$; $c=-0{,}0284$; $d=0{,}1466$; $p_2^0/p_1^0=0{,}395$			
0,100	0,513	9,481	0,5735	3,858	1,029
0,201	0,607	6,131	0,3842	2,589	1,104
0,343	0,660	3,718	0,1671	1,816	1,256
0,400	0,673	3,085	0,0859	1,646	1,331
0,598	0,744	1,956	−0,1121	1,295	1,689
0,800	0,817	1,116	−0,3557	1,090	2,554
0,900	0,866	0,718	−0,5473	1,027	3,617
		гексен-1 (1)—пропанол (2)			
		$b=0{,}5882$; $c=-0{,}0874$; $d=-0{,}0070$; $p_2^0/p_1^0=0{,}199$			
0,064	0,541	18,421	0,5642	3,706	1,008
0,200	0,740	11,384	0,3551	2,444	1,073
0,398	0,798	5,976	0,0753	1,567	1,294
0,550	0,830	3,995	−0,0996	1,251	1,582
0,800	0,898	2,201	−0,3585	1,035	2,321
0,900	0,944	1,873	−0,4287	1,008	2,705

Таблица 2

Влияние давления на состав и температуру кипения азеотропов

P, *мм рт. ст.*	Гексен-1 (1)—метанол (2)			Гексен-1 (1)—этанол (2)			Гексен-1 (1)—изопропанол (2)		
	Т. кип., °С	x_1	x_2	Т. кип., °С	x_1	x_2	Т. кип., °С	x_1	x_2
760	48,2	0,591	0,409	54,8	0,720	0,280	59,2	0,813	0,187
600	42,0	0,610	0,390	48,6	0,738	0,262	52,1	0,832	0,168
400	32,6	0,617	0,383	39,2	0,774	0,226	41,9	0,854	0,146
200	20,0	0,628	0,372	24,9	0,807	0,193	27,2	0,880	0,120

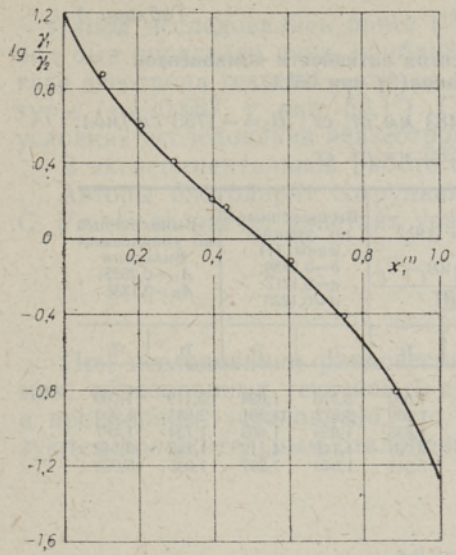

Рис. 1. Зависимость логарифма отношения коэффициентов активности от состава жидкой фазы в системе гексен-1—метанол (2).

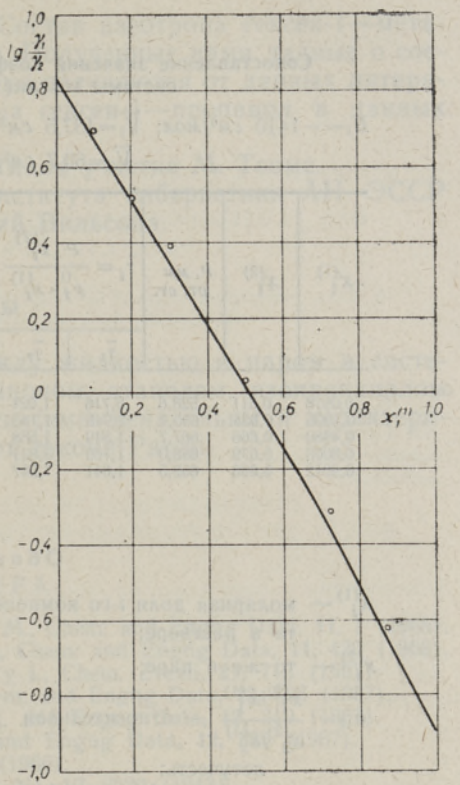

Рис. 2. Зависимость логарифма отношения коэффициентов активности от состава жидкой фазы в системе гексен-1 (1)—этанол (2).

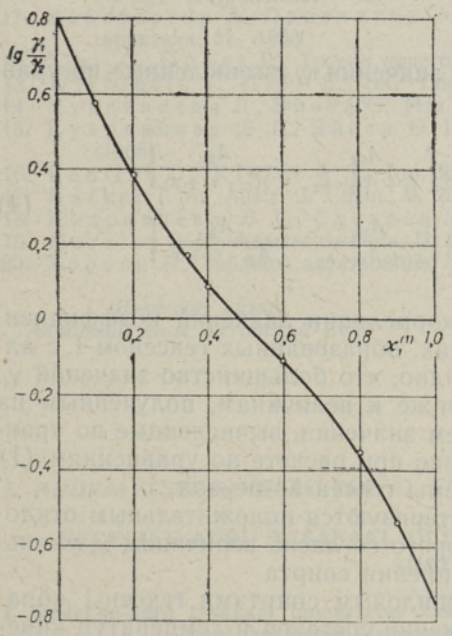

Рис. 3. Зависимость логарифма отношения коэффициентов активности от состава жидкой фазы в системе гексен-1 (1)—изопропанол (2).

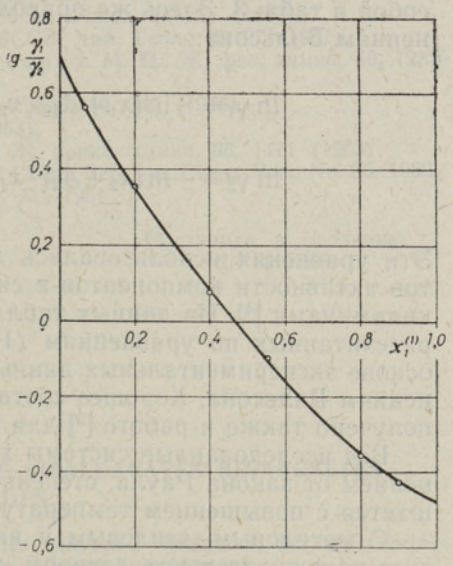

Рис. 4. Зависимость логарифма отношения коэффициентов активности от состава жидкой фазы в системе гексен-1 (1)—пропанол (2).

Таблица 3

Сопоставление значений коэффициентов активности компонентов системы гексан(1)—этанол(2) при 55° С

$B_1 = -1410$ *см³/мол*; $\overline{V}_1 = 137{,}5$ *см³*; $p_1^0 = 483$ *мм рт. ст.*; $B_2 = -1755$ *см³/мол*; $\overline{V}_2 = 60{,}7$ *см³*; $p_2^0 = 280$ *мм рт. ст.*

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	*P, мм рт. ст.*	$\bar{\gamma}_i = \frac{P \cdot x_i^{(2)}}{p_i^0 \cdot x_i^{(1)}}$		$\gamma_i = \bar{\gamma}_i \exp \frac{(P-p_i^0)(B_i-\overline{V}_i)}{RT}$		Вычисленные по уравнениям (1) $b=0{,}9489$; $c=0{,}1217$; $d=0{,}1228$		Вычисленные по уравнениям Вильсона $A_{12}=0{,}2825$; $A_{21}=0{,}1338$	
			$\bar{\gamma}_1$	$\bar{\gamma}_2$	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2
0,0978	0,511	528,6	5,716	1,024	5,697	1,002	5,576	1,024	5,119	1,000
0,2995	0,655	650,4	2,945	1,145	2,907	1,109	2,872	1,201	2,633	1,203
0,4980	0,666	667,7	1,849	1,588	1,823	1,535	1,859	1,603	1,734	1,587
0,8003	0,679	668,0	1,169	3,831	1,153	3,701	1,148	4,112	1,142	3,547
0,9012	0,693	652,5	1,041	7,247	1,028	7,011	1,040	7,297	1,045	6,005

Обозначения

$x_i^{(1)}$ — молярная доля i-го компонента в растворе;

$x_i^{(2)}$ — то же в паре;

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

γ_i — рациональный коэффициент активности;

p_i^0 — давление пара компонента i;

P — общее давление;

b, c, d — константы уравнений Редлиха—Кистера;

A_{12} и A_{21} — константы уравнений Вильсона;

B_i — второй вириальный коэффициент;

V_i — молярный объем компонента i;

R — универсальная газовая константа;

T — температура.

собой в табл. 3. Здесь же приводятся значения γ_i, вычисленные по уравнениям Вильсона:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12} \cdot x_2) + x_2 \left[\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} \cdot x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} \cdot x_1 + x_2}\right],$$
$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21} \cdot x_1) - x_1 \left|\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} \cdot x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} \cdot x_1 + x_2}\right|. \quad (4)$$

Эти уравнения использовались для корреляции значений коэффициентов активности компонентов в системах, образованных гексеном-1 с алкиламинами [4]. Из данных табл. 3 видно, что большинство значений γ_i, рассчитанных по уравнениям (1), ближе к величинам, полученным на основе экспериментальных данных, чем значения, вычисленные по уравнениям Вильсона. Хорошее соответствие при расчете по уравнениям (1) получено также в работе [3] для системы гексен-1—бензол.

Все исследованные системы характеризуются положительным отклонением от закона Рауля, степень которого согласно величинам γ_i уменьшается с повышением температуры кипения спирта.

С метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами гексен-1 образует положительные азеотропы, изменение составов и температур кипения которых при изменении давления характеризуют данные, приведенные в табл. 2. Азеотропные свойства систем гексен-1—метанол и гексен-1

—этанол исследовались ранее [19, 20]. Состав азеотропа гексен-1—метанол был определен лишь приближенно. Полученные нами данные о составе азеотропа гексен-1—этанол заметно отличаются от данных литературы (x_1=0,687, т. кип. 56,1°). Система гексен-1—пропанол в данных условиях исследования неазеотропна.

В экспериментальной работе принимала участие М. Тооме.

Авторы благодарят сотрудника Института кибернетики АН ЭССР С. Ульма за расчет констант уравнений Вильсона.

Выводы

При исследовании равновесия между жидкостью и паром в системах, образованных гексеном-1 с метанолом, этанолом, изопропанолом и пропанолом, установлено, что все системы неидеальны и характеризуются положительным отклонением от закона Рауля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suryanarayana Y. S., van Winkle M., Chem. and Engng Data, **11**, 7 (1966).
2. Hollenshead R. N., van Winkle M., Chem. and Engng Data, **11**, 420 (1966).
3. Dojćansky I., Heinrich I., Surovy I., Chem. Zvesti, **21**, 713 (1967).
4. Humphrey I L., van Winkle M., Chem. and Engng Data, **12**, 526 (1967).
5. Hanson D. O., van Winkle M., Chem. and Engng Data, **12**, 319 (1967).
6. Tassios D., van Winkle M., Chem. and Engng Data, **12**, 555 (1967).
7. Steib H., J. prakt. Chem., 4R, **31**, 138 (1966).
8. Henne A. L., Greenlee K. W., IACS, No. 10, 2020 (1943).
9. Синтезы органических препаратов, сб. 4, М., 1953.
10. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 242 (1968).
11. Вейсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Гупс Э., Органические растворители, М., 1958.
12. Юнг С., Праль В., Теория перегонки, М., 1937.
13. Wichterle I., Hala E., Ind. Engng Chem. Fund., **2**, 155 (1963).
14. Кудрявцева Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, 97 (1967).
15. Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г., Сусарев М. П., Ж. физ. химии, **40**, 1285 (1966).
16. Redlich O., Kister A. T., Ind. Engng Chem., **40**, 345 (1948).
17. Barker I. A., Austr. J. Chem., **6**, 207 (1953).
18. Кудрявцева Л. С., Сусарев М. П., Ж. прикл. химии, **36**, 1471 (1963).
19. Horsley L. H., Azeotropic Data, II Adv. in Chem. Ser. Am. Chem. Soc., No. 35, 1962.
20. Хорсли Л., Таблицы азеотропных смесей, М., 1951.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/XII 1968

L. KUDRJAVTSEVA, HELLE VIIT, O. EISEN

VEDELIKU-AURU TASAKAAL OLEFIINE SISALDAVATES BINAARSETES SÜSTEEMIDES

I. Vedeliku-auru tasakaal binaarsetes süsteemides hekseen-1—metanool, hekseen-1—etanool, hekseen-1—isopropanool ja hekseen-1—propanool

Uuriti vedeliku-auru tasakaalu nimetatud binaarsetes süsteemides temperatuuril 55° C. Tulemuste põhjal arvutati Redlich-Kisteri 4. järku võrrandi konstandid. Võrreldi funktsiooni

lg $\gamma_1/\gamma_2=f(x)$ eksperimentaalselt saadud ja korreleeritud väärtusi. Aseotroopide koostiste ja keemistemperatuuride sõltuvus rõhust määrati rektifikatsiooni abil.

L. KUDRJAWZEWA, HELLE VIIT, O. EISEN

DAS FLÜSSIGKEIT-DAMPF-GLEICHGEWICHT IN DEN DIE OLEFINE BEHALTENDEN BINÄREN SYSTEMEN

I. Das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht der binären Systeme, die Hexen-1 mit Methanol, Äthanol, Isopropanol und Propanol bildet

Isothermes Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht der genannten binären Systeme wurde bei der Temperatur von 55° C gemessen. Aus den gelieferten Daten wurden die Konstanten der Redlich-Kisterschen Gleichung 4. Ordnung berechnet. Es wurden die gemessenen und die korrelierten Abhängigkeiten lg $\gamma_1/\gamma_2=f(x)$ verglichen. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Siedetemperatur der Azeotrope vom Drucke wurde durch Rektifikation untersucht.