

Л. КУДРЯВЦЕВА, ХЕЛЛЕ ВИИТ, О. ЭЙЗЕН

**РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ
ГЕПТЕН-1—ГЕПТАН, ГЕПТЕН-1—ОКТАН, ГЕПТАН—ОКТАН,
БЕНЗОЛ—ТИОФЕН, БЕНЗОЛ—ГЕПТАН И ТИОФЕН—ГЕПТАН
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 55 °С**

В настоящем сообщении приводятся данные об изотермическом равновесии между жидкостью и паром в указанных бинарных системах. Работа проводилась с целью выявления влияния добавленного более высококипящего парафина на величину относительной летучести пар гептен-1—гептан и бензол—тиофен, которая характеризует их поведение при ректификации.

В основу расчета равновесия между жидкостью и паром была положена зависимость общего давления от состава раствора, измеренная предложенным ранее статическим методом [1].

Состав равновесного пара рассчитывался методом численного интегрирования [2, 3] уравнения Дюгема-Маргулеса

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{P(y_1-x_1)} dP, \quad (1)$$

где y_1 — молярная доля более летучего компонента в паре,
 x_1 — то же в растворе,
 P — общее давление.

Начальные условия интегрирования определялись методом подбора и испытаний*. Интегрирование велось в направлении увеличения общего давления [5, 6], т. е. для неазеотропных систем в направлении роста концентрации более летучего компонента. В азеотропной системе тиофен—гептан уравнение (1) интегрировали от $x_1=0$ и $x_1=1$ до азеотропной точки.

Коэффициенты активности компонентов (γ_i) рассчитывались в предположении идеального поведения паровой фазы из соотношения

$$\gamma_i = \frac{P \cdot y_i}{P_i^0 x_i}, \quad (2)$$

где P_i^0 — давление пара компонента i .

* Определение значения начальных точек при помощи ряда Тэйлора [4] привело к тем же результатам.

Использованные в работе вещества имели следующие характеристики:

Вещество	Опытные данные		Литературные данные	
	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}
Гептен-1	0,7030	1,3996	0,70290	1,39980 [7]
Гептан	0,6838	1,3878	0,68376	1,38764 [7]
Октан	0,7025	1,3976	0,70252	1,39743 [7]
Бензол	0,8791	1,5011	0,87901	1,50112 [7]
Тиофен	1,0649	1,5290	1,06485	1,5289 [8]

Чистота вещества проверялась также хроматографически, причем примеси не обнаружены.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментального измерения давления и расчета состава пара и коэффициентов активности компонентов приведены для систем гептен-1—гептан, гептен-1—октан, гептан—октан в табл. 1 и для систем бензол—тиофен, бензол—гептан, тиофен—гептан в табл. 2.

Как следует из данных, приведенных в таблицах, все бинарные системы характеризуются положительным отклонением от закона Рауля и, кроме системы тиофен—гептан, отсутствием азеотропа. Согласно полученным данным о равновесии жидкость—пар азеотроп тиофен-гептан содержит при температуре 55 °С и давлении 286 мм рт. ст. 85,3 мол. % тиофена (содержание тиофена в азеотропе при нормальном давлении равно 85,5 мол. % [9]).

Системы гептен-1—гептан и бензол—тиофен близки по свойствам к идеальным, однако некоторое отклонение от идеального поведения, более значительное в системе бензол—тиофен, для них все же характерно. Среднее расхождение между экспериментально измеренным давлением и рассчитанным в предположении идеального поведения этих систем составляет для системы гептен-1—гептан 3,2 мм рт. ст. и для системы бензол—тиофен 6,3 мм рт. ст., а максимальное расхождение в составах пара, рассчитанных для идеального раствора, с данными, приведенными в таблицах, для обеих систем равно 1,2 мол. %.

Величина относительной летучести

$$\alpha_{12} = \frac{y_1}{y_2} \bigg/ \frac{x_1}{x_2} \quad (3)$$

пар гептен-1—гептан и бензол—тиофен одного порядка. Изменение ее при добавлении третьего компонента (октана и гептана соответственно) можно оценить путем сравнения степеней отклонения от идеального поведения бинарных систем, образуемых каждым компонентом пары с добавляемым третьим компонентом [10]. Значения коэффициентов активности компонентов в системах гептен-1—октан и гептан—октан свидетельствуют о том, что степень отклонения от идеального поведения в первой из них больше, чем во второй, а это означает, что в присутствии октана пар раствора гептен-1—гептан будет обогащаться более летучим компонентом — гептеном-1 и относительная летучесть будет увеличиваться.

Отклонение от идеальности в системе бензол—гептан меньше, чем в системе тиофен—гептан, следовательно, добавка гептана к раствору бен-

Таблица 1

Равновесие жидкость—пар при температуре 55 °С										
Гептан-1 (1)—гептан (2)					Гептан-1 (1)—октан (2)					
x_1	y_1	P	V_1	V_2	α_{12}	x_1	y_1	P	V_1	V_2
0,000	0,000	173,2	1,070	1,000	1,275	0,000	0,000	63,2	1,153	1,000
0,100	0,124	177,9	1,064	1,000	1,266	0,100	0,294	81,0	1,124	1,006
0,124	0,152	179,0	1,045	1,005	1,237	0,162	0,412	90,9	1,100	1,009
0,240	0,281	184,0	1,037	1,008	1,225	0,244	0,533	103,8	1,096	1,014
0,291	0,335	186,1	1,032	1,012	1,215	0,320	0,623	116,0	1,080	1,016
0,342	0,387	188,1	1,025	1,017	1,200	0,451	0,694	127,6	1,070	1,025
0,421	0,466	191,1	1,019	1,022	1,188	0,530	0,736	135,3	1,058	1,031
0,488	0,531	193,2	1,016	1,029	1,176	0,631	0,790	147,0	1,044	1,037
0,555	0,599	195,6	1,014	1,032	1,170	0,737	0,897	162,0	1,039	1,044
0,599	0,636	196,9	1,012	1,035	1,164	0,869	0,947	176,0	1,021	1,086
0,642	0,676	198,1	1,008	1,043	1,150	0,940	0,972	191,9	1,004	1,172
0,692	0,721	199,4	1,005	1,051	1,139	1,000	0,972	200,1	1,000	1,472
0,767	0,789	201,4	1,003	1,058	1,128	1,000	1,000	206,2	1,000	1,000
0,841	0,857	203,1	1,002	1,067	1,118	1,000	1,000	206,2	1,000	1,000
0,900	0,910	204,5	1,000	1,000		1,000	1,000	206,2	1,000	1,000
1,000	1,000	206,2	1,000	1,000		1,000	1,000	206,2	1,000	1,000

Таблица 2

Равновесие жидкость—пар при температуре 55° С

Бензол (1) — тиофен (2)					Бензол (1) — гептан (2)					Тиофен (1) — гептан (2)				
x_1	μ_1	P	y_1	α_{12}	x_1	y_1	P	y_1	α_{12}	x_1	y_1	P	y_1	y_2
0,000	0,000	282,1	1,000		0,000	0,000	173,2	1,000		0,000	0,000	173,2	1,000	1,000
0,088	0,113	290,5	1,118	1,320	0,010	0,034	177,5	1,809		0,010	0,030	176,8	1,880	1,000
0,168	0,201	296,8	1,065	1,247	0,020	0,065	181,6	1,769		0,020	0,061	180,6	1,953	0,999
0,261	0,305	303,1	1,062	1,240	0,050	0,148	193,5	1,717		0,050	0,151	192,9	1,750	1,005
0,323	0,367	306,8	1,045	1,213	0,083	0,218	204,4	1,609		0,110	0,245	206,4	1,630	1,011
0,411	0,452	311,6	1,027	1,183	0,159	0,339	225,0	1,438		0,190	0,357	223,7	1,490	1,025
0,504	0,541	316,0	1,017	1,159	0,210	0,401	236,5	1,354		0,206	0,377	226,8	1,471	1,027
0,598	0,629	320,0	1,009	1,137	0,257	0,453	246,5	1,303		0,260	0,439	237,5	1,421	1,040
0,650	0,675	322,0	1,002	1,117	0,336	0,530	261,7	1,238		0,300	0,483	245,2	1,399	1,046
0,750	0,769	326,0	1,002	1,112	0,400	0,582	272,2	1,187		0,370	0,546	256,5	1,342	1,067
0,855	0,867	329,7	1,002	1,102	0,473	0,638	283,5	1,146		0,440	0,598	265,9	1,281	1,102
1,000	1,000	333,56	1,000		0,540	0,687	293,5	1,119		0,516	0,650	274,7	1,227	1,147
					0,600	0,727	301,4	1,095		0,580	0,690	280,8	1,184	1,197
					0,650	0,766	308,6	1,074		0,640	0,729	286,1	1,155	1,243
					0,720	0,804	315,3	1,056		0,671	0,749	288,6	1,142	1,271
					0,777	0,838	320,6	1,037		0,720	0,780	292,0	1,121	1,325
					0,811	0,859	323,4	1,027		0,771	0,809	294,7	1,096	1,419
					0,860	0,886	326,5	1,008		0,800	0,823	295,5	1,078	1,510
					0,912	0,925	329,3	1,002		0,880	0,870	295,9	1,037	1,851
					1,000	1,000	333,56	1,000		0,910	0,891	295,2	1,025	2,064
										0,932	0,906	294,0	1,013	2,346
										0,960	0,935	290,7	1,004	2,727
										0,980	0,963	287,3	1,001	3,069
										0,990	0,981	284,9	1,001	3,125
										1,000	1,000	282,1	1,000	

зол—тиофен вызовет уменьшение относительной летучести этой пары компонентов. Таким образом, прибавление более высококипящего парафина к раствору гептен-1—гептан улучшает, а прибавление к раствору бензол—тиофен ухудшает условия разделения по сравнению с условиями разделения исходных бинарных растворов.

Полученные в настоящей работе данные по бинарным системам были использованы для расчета равновесия в тройных системах гептен-1—гептан—октан и бензол—тиофен—гептан, результаты которого будут опубликованы в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаров В., Витман Татьяна, Вийт Хелле, Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, № 3, 208 (1971).
2. Кричевский И., Казарновский Я., Ж. физ. химии, 5, 1222 (1934).
3. Ruge, Math. Ann., 46, 167 (1895).
4. Хала Э., Пик-И., Фрид В., Вилим О., Равновесие между жидкостью и паром, М., 1958.
5. White N., Lawson F., Chem. Engng Sci., 25, 225 (1970).
6. van Ness H. C., A. I. Ch. E. Journal, 16, 19 (1970).
7. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, М., 1960.
8. Иоффе Б. В., Рефрактометрические методы химии, М., 1960.
9. Horsley, L. H., Azeotropic Data II, Washington Dc, 1962.
10. Коган В. Б., Азеотропная и экстрактивная ректификация, М., 1961.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/II 1971

L. KUDRJAVTSEVA, HELLE VIIT, O. EISEN

VEDELIKU-AURU TASAKAAL BINAARSETES SÜSTEEMIDES HEPTEN-1— HEPTAAN, HEPTEN-1—OKTAAN, HEPTAAN—OKTAAN, BENSEEN— TIOFEEN, BENSEEN—HEPTAAN, TIOFEEN—HEPTAAN TEMPERATUURIL 55° C

Neis binaarsetes süsteemides mõõdeti staatilise meetodi abil üldrõhku temperatuuril 55° C. Auru tasakaalukoostis arvutati Duhemi-Margulesi võrrandi numbrilise integreerimise teel. Saadud andmete alusel selgitati kolmanda komponendi lisandamise mõju kaksiksüsteemide komponentide suhtelisele lenduvusele.

L. KUDRYAVTSEVA, HELLE VIIT, O. EISEN

VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM IN THE BINARY SYSTEMS 1-HEPTENE—HEPTANE, 1-HEPTENE—OCTANE, HEPTANE—OCTANE, BENZENE—THIOPHENE, BENZENE—HEPTANE, THIOPHENE— HEPTANE AT 55° C

Total vapour pressures for the title binary systems were measured at 55° C, using a static vapour pressure apparatus of simple design. Vapour compositions were calculated by numerical integration of the coexistence equation for binary vapour-liquid equilibrium.