

ассоциатов N-метилпирролидона и образование водородных связей между компонентами.

Незначительные отклонения физико-химических свойств системы N-метилпирро-лидон-этиленгликоль от идеальности могут быть обусловлены суммарным влиянием различных видов неспецифического и специфического взаимодействия, не приводящими к образованию комплексов определенного состава.

Литература

1. Грищенко Н.Ф., Рогозкин В.А., Ласточкина И.И., Голубева К.В. Экстракция ароматических углеводородов смешанным растворителем N-метилпирролидон-гликоль // Химия и технология топлив и масел., 1974. — № 10. — С. 18–20.
2. Sebastianka S. Oczyszczanie gazuzimnodo od szazkonodory przyuzyciu sorben-tow selektywnych // Nafta, 1974. — № 8. — С. 357–362.
3. Калиниченко В.П., Афанасенко Л.Д., Короткова Е.В. Фазовые равновесия жидкость-пар, жидкость-твердое состояние системе N-метилпирролидон-этилен-гликоль. — В редакции «Укр.хим.журн.».
4. Справочник химика. — М.-Л.:Химия, 1964. — Т. 2. — 1168 с.
5. Фиалков Ю.Я. Двойные жидкие системы. — К.: Техніка, 1969. — 206 с.
6. Wagner K., Rudakoff G., Frölich P. Untersuchungen des Assoziationsverhaltens einiger lactame in unpolaren Lösungsmitteln // Z. Chem., 1975. — Bd. 15. — N 7. — P. 272–275.
7. Yonezawa T., Morischima I. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Intermolecular Interaction of Amides and Some Other Related Dipolar Molecules // Bulletin of Chem. Soc. of Japan, 1966. — Vol. 39. — № 11. — P. 2346–2351.
8. Пиментел Дж., Мак-Киллан О. Водородная связь. — М.: Мир, 1964. — 462 с.

О Куковинец Е.В., Афанасенко Л.Д., Матвиенко В.Г., Калиниченко В.П., 2006

УДК 541.123

Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л. (ДонНТУ)

РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАНА, ПРОПАНА И Н-БУТАНА В ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Изучена растворимость метана, пропана и н-бутана в диэтиленгликоле с использованием ячейки переменного объема при температурах 0–60°C в широком интервале давлений. Показано, что растворимость углеводородов даже при высоких давлениях не превышает 5 мол. % и описывается законом Генри. Для изученных систем определены константы Генри и их температурная зависимость. Найдены теплоты растворения углеводородов в диэтиленгликоле. Установлены параметры области расслоения в жидкой фазе систем ДЭГ $\frac{3}{4}$ пропан и ДЭГ $\frac{3}{4}$ н-бутан.

Диэтиленгликоль (ДЭГ) широко используется в промышленности для осушки природного газа [1,2]. Проведение расчетов, связанных с разработкой технологических схем очистки и переработки природного газа, требует информации о растворимости компонентов этого газа в используемых абсорбентах. В литературе отсутствуют или имеются в недостаточном объеме данные о растворимости многих компонентов природного газа, в частности, легких предельных углеводородов в ДЭГ [3,4]. В связи с этим нами было изучено равновесие жидкость – газ в двухкомпонентных системах, содержащих ДЭГ, метан, пропан и н-бутан.

Экспериментальная установка для исследования растворимости газов в жидкостях при повышенных давлениях описана ранее [5]. Основной частью ее является ячейка из кварцевого стекла объемом около 3 см³ с находящейся в ней никелевой мешалкой, которая может перемещаться вдоль оси ячейки при движении внешнего кольцевого магнита. Ячейка, содержащая систему ДЭГ — углеводород, помещалась в прозрачный термостат, температура воды в котором поддерживалась с погрешностью 0,03°C. В термостатированную ячейку равновесия из разделителя масло — ртуть подавалась под давлением ртуть, которая сжимала исследуемую систему. Давление масла, создаваемое прессом, измерялось образцовыми манометрами МО-4, МО-16 и МО-100 класса 0,4. Из-за высокой вязкости ДЭГ, особенно при низких температурах, равновесие устанавливалось сравнительно медленно, поэтому перемешиванию уделялось особое внимание. После установления равновесия при постоянной температуре, что характеризовалось постоянством давления при длительном перемешивании содержимого ячейки, с помощью катетометра В-630 измерялась высота газовой и жидкой фаз в ячейке с погрешностью 0,015 мм. По литературным значениям коэффициента сжимаемости соответствующего газообразного углеводорода [6,7], давлению и объему газовой фазы определялась масса углеводорода в газовой фазе, а затем и в растворе. Предварительно ячейка калибровалась по воде для построения калибровочной прямой высота газовой фазы — объем. При определении давления учитывалась поправка на разность высот уровней ртути в ячейке равновесия и разделителе масло — ртуть.

Массы компонентов в ячейке определялись путем взвешивания ее на аналитических весах. Во всех случаях перед намораживанием летучего компонента в ячейку проводилась многократная дегазация ДЭГ без замораживания его в жидком азоте. Поскольку растворимость метана в ДЭГ даже при очень высоких давлениях мала, в ячейку равновесия помещалось малое количество метана (до 2 мг). При этом количество загруженного газа определялось не гравиметрическим, а объемным методом — по объему, температуре и давлению метана, который заполнял термостатируемую при 0°C ячейку с навеской дегазированного ДЭГ.

Растворимость метана в ДЭГ определялась также и по давлению появления первых пузырьков газовой фазы, когда при интенсивном перемешивании очень медленно снижалось давление в однофазной системе — растворе метана в ДЭГ.

Для проведения эксперимента ДЭГ квалификации «ч» подвергался перегонке при пониженном давлении при температуре 120°C. Средняя фракция дистиллата отбиралась в запаиваемые стеклянные ампулы и затем использовалась в эксперименте. Показатель преломления ДЭГ при 20°C составлял 1,4470, содержание воды, определенное по методу Фишера, 0,036 %.

Метан, пропан и н-бутан, отбирались из стандартных 40-литровых баллонов и после осушки над пентаоксидом фосфора помещались в ячейку равновесия.

В табл. 1 помещены данные по растворимости метана в ДЭГ при различных температурах и давлениях. Растворимость выражена мольным процентом метана в насыщенном растворе.

Приводимые в табл. 1 константы Генри (четвертая колонка) дают возможность выразить их зависимость от температуры уравнением:

$$\ln K_f = 19,882 (\pm 0,028) - 107,23(\pm 8,30)/T$$

Таблица 1. Растворимость метана в ДЭГ при различных температурах и давлениях

Равновесное давление, $P \cdot 10^{-5}$ Па	Мольный процент метана в жидкой фазе	Константа Генри, $K_f \cdot 10^{-5}$, Па	Среднее значение константы Генри, $K_f \cdot 10^{-5}$, Па
Температура 0,0°C			
16,4	0,599	2740	2910
36,3	1,25	2900	
60,8	1,97	3090	
Температура 10,0°C			
16,7	0,599	2790	2950
36,7	1,25	2940	
61,3	1,97	3110	
Температура 20,0°C			
13,7	0,429	3190	3020
16,0	0,517	3090	
17,0	0,599	2840	
19,0	0,632	3010	
20,9	0,690	3030	
31,6	1,09	2900	
37,0	1,25	2960	
61,7	1,97	3130	
Температура 30,0°C			
17,3	0,599	2890	3030
31,0	1,12	2770	
37,3	1,25	2980	
40,5	1,22	3320	
62,4	1,97	3170	
Температура 40,0°C			
17,6	0,599	2940	3050
38,0	1,25	3040	
62,7	1,97	3180	
Температура 50,0°C			
17,9	0,599	2990	3090
38,3	1,25	3060	
63,3	1,97	3210	
Температура 60,0°C			
18,2	0,599	3040	3120
38,7	1,25	3100	
63,7	1,97	3230	

Найденная из этого уравнения молярная теплота растворения (парциальная молярная теплота растворения) метана в ДЭГ составляет $-0,890 \pm 0,07$ Дж/моль.

Растворимость пропана в ДЭГ была изучена при температурах 0–50°C во всем интервале давлений — вплоть до давления сжижения пропана. Полученные данные помещены в табл. 2.

Как следует из приводимых в табл. 2 данных, в системе пропан — ДЭГ наблюдается ограниченная взаимная растворимость компонентов в жидкой фазе с широкой областью расслоения. Тот факт, что расслоение отвечает давлению насыщенного пара жидкого пропана, свидетельствует об очень малой растворимости ДЭГ в жидком пропане, при этом растворимость жидкого пропана в ДЭГ не превышает 5 мол.% .

Таблица 2. Растворимость пропана в ДЭГ при различных температурах и давлениях

Равновесное давление, $P \cdot 10^{-5}$ Па	Мольный процент пропана в жидкой фазе	Константа Генри, $K_r \cdot 10^{-5}$, Па	Среднее значение константы Генри, $K_r \cdot 10^{-5}$, Па	
1	2	3	4	
Температура 0,0°C				
3,35	2,38	140,8	140,1	
4,09	2,91	140,5		
4,80*	3,45	139,1		
Температура 10,0°C				
4,12	2,22	185,6	185,4	
4,13	2,21	186,9		
5,04	2,70	186,7		
5,08	2,72	186,8		
5,84	3,15	185,4		
5,84	3,18	183,6		
6,59*	3,60	183,0		
Температура 20,0°C				
4,74	2,06	230,1	228,5	
7,13	3,10	230,0		
7,70	3,40	226,5		
7,75	3,41	227,6		
8,60*	3,77	228,1		
Температура 30,0°C				
4,90	1,76	278,4	276,3	
5,42	1,99	272,4		
6,90	2,44	282,8		
7,02	2,57	273,2		
1	2	3		4
8,90	3,28	271,3		
9,91	3,58	276,8		
10,42	3,77	276,4		
1	2	3		
10,74	3,87	277,5		
11,02*	3,96	278,3		
Температура 40,0°C				
5,57	1,68	331,5	333,3	
6,89	2,04	337,7		
9,08	2,71	335,1		
10,92	3,28	332,9		
12,93	3,91	330,7		
14,04*	4,23	331,9		
Температура 50,0°C				
6,37	1,62	393,2	392,7	
8,94	2,24	399,1		
9,93	2,53	392,5		
9,95	2,53	393,3		
11,93	3,07	388,6		
13,94	3,56	391,6		
15,04	3,85	390,6		

Примечание. Давления, отмеченные звездочкой, соответствуют появлению второй жидкой фазы.

Зависимость констант Генри от температуры для системы пропан — ДЭГ, полученная из данных табл. 2, выражается уравнением:

$$\ln K_r = 23,067(\pm 0,146) - 1798(\pm 43)/T$$

Найденная из этого уравнения молярная теплота растворения пропана в ДЭГ составляет $-15,0 \pm 0,4$ кДж/моль.

В табл. 3 помещены данные по растворимости н-бутана в ДЭГ при температурах 0–30°C.

Таблица 3. Растворимость н-бутана в ДЭГ при различных температурах и давлениях

Равновесное давление, $P \cdot 10^{-5}$ Па	Мольный процент н-бутана в жидкой фазе	Константа Генри, $K_H \cdot 10^{-5}$, Па	Среднее значение константы Генри, $K_H \cdot 10^{-5}$, Па
Температура 0,0°C			
1,05*	2,20	47,7	47,7
Температура 10,0°C			
1,15	1,80	63,9	63,1
1,19	1,85	64,3	
1,29	2,03	63,5	
1,35	2,18	61,9	
1,45	2,34	62,0	
1,49*	-	-	
Температура 20,0°C			
1,18	1,44	81,9	81,3
1,29	1,60	80,6	
1,41	1,69	83,4	
1,66	2,05	81,0	
1,86	2,33	79,8	
2,09*	-	-	
Температура 30,0°C			
2,24	2,20	101,8	100,8
2,41	2,40	100,4	
2,58	2,55	101,2	
2,71	2,72	99,6	
2,85*	-	-	

Примечание. Давления, отмеченные звездочкой, соответствуют появлению второй жидкой фазы.

Температурная зависимость констант Генри для системы н-бутан - ДЭГ соответствует уравнению:

$$\ln K_H = 22,965(\pm 0,144) - 2070(\pm 42)/T$$

Найденная из этого уравнения молярная теплота растворения н-бутана в ДЭГ с образованием разбавленного раствора составляет $-17,2 \pm 0,3$ кДж/моль.

Сопоставление полученных экспериментальных данных по растворимости изученных предельных углеводородов в ДЭГ показывает, что при одном и том же давлении и температуре растворимость увеличивается с повышением молярной массы углеводорода. При этом растворимость компонентов в жидком состоянии (пропана и н-бутана) уменьшается. С ростом молярной массы углеводорода уменьшается его молярная теплота растворения в ДЭГ: если для метана она мало отличается от нуля ($-0,89$ кДж/моль), то для пропана и н-бутана она составляет соответственно $-15,0$ и $-17,2$ кДж/моль.

Результаты экспериментального исследования растворимости легких предельных углеводородов в ДЭГ в широком интервале температур и давлений могут быть использованы в технологических расчетах схем обработки природного газа перед подачей его в магистральные газопроводы.

Литература

1. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка природных газов. — М.: Недра, 1975. — 158 с.
2. Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. — М.: Недра, 1968. — 388 с.
3. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. — М.–Л.: Наука, 1966. — 1426 с.
4. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольский А.М. Равновесие жидкость — пар: Справочное издание / Под. ред. Богомольского А.М. — Л.: Химия, 1987. — 336 с.
5. Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Грознер Ю.Л. Растворимость аргона в бензоле и гексане при повышенных давлениях // ЖПХ, 1995. — Т. 68. — № 2. — С. 198–202.
6. Справочник химика. — Л.–М.: Госхимиздат, 1962. — Т. 1. — 1072 с.
7. Date K., Tsawasaki H. The most probable values of compressibility factor of propane and propene. The review of physical society of Japan, 1974. — Vol. 44, № 1. — P. 1–10.

© Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., 2006

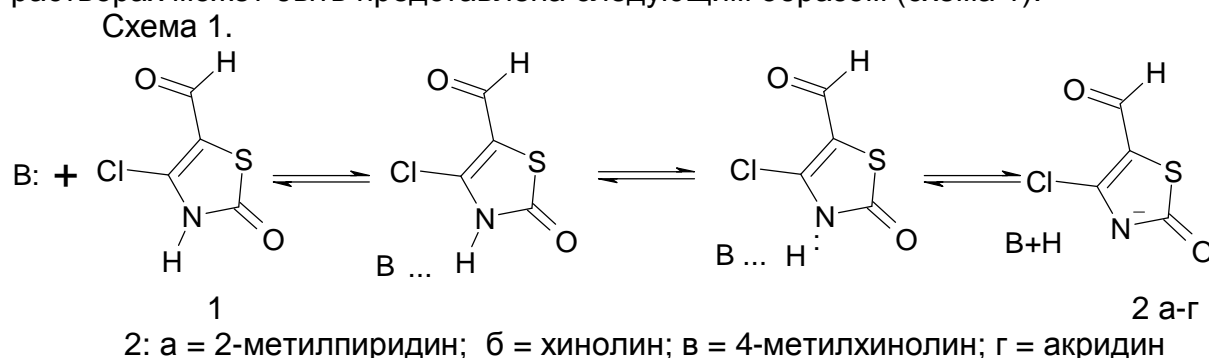
УДК 547.789`821+547.789`835+547.835`741+547.835`752

Семенов Н.С. (ДонНТУ), Спицын Н.В., Котенко Е.Н. (ИнФОУ)

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-АЗИНИЙ-4-ХЛОР-5-ФОРМИЛТИАЗОЛ-2- ОЛЯТОВ

Рассмотрен вероятный механизм образования бетаинальдегидов тиазольного ряда. Описано введение акридинового ядра в N-метилпиррол, N-метилиндола, N,N-диметиланилин.

Как было показано ранее [1,2], взаимодействие изученных нами азинов с 4-хлор-5-формилтиазолин-2-оном (1) на первой стадии реакции протекает по типу кислотно-основного взаимодействия и приводит к образованию протонных солей азинов (2 а–г). Известно, что образование коротких водородных связей служит промежуточным звеном в процессе переноса протона, завершающимся образованием ионных пар [3]. Последовательность стадий, через которые проходит реакция между азинами (В) и 4-хлор-5-формилтиазолин-2-оном (1) в растворах может быть представлена следующим образом (схема 1).



Следовало ожидать, что перенос протона от соединения (1) к азину, приводящий к переходу соединения (1) в форму аниона, будет оказывать дезактивирующее влияние на электрофильный центр (С⁴ атом азольного кольца) за счет возникающих при этом положительных электронных влияний. Однако, если принять во внимание, что соли (2 а–г) способны существовать в растворах в виде протонно-связанных ионных пар, а также то, что заряд в хлорформилтиазолят-анионе (А) может быть скомпенсирован за счет его