

Л. КУДРЯВЦЕВА, Х. ВИЙТ, О. ЭЙЗЕН

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СИНТЕЗЕ α -АЛКЕНОВ

Для получения α -алкенов в настоящее время широко используются метод Гриньяра [1] и гидрирование углеводородов с тройной связью [2], получаемых, в свою очередь, алкилированием натриевых производных этина галондалкилами [3]. Синтезированные алкены очищаются, как правило, методом ректификации, для рационального использования которого необходимы данные о равновесии жидкость—пар в бинарных системах, образованных алкенами с возможными примесями. Важное значение имеет выяснение возможности образования азеотропов. Поскольку соответствующие данные в литературе отсутствуют, в настоящем сообщении приводятся результаты исследования изотермического равновесия жидкость—пар в бинарных системах гексен-1—1-бромпропан, гептен-1—1-бромбутан, гексен-1—3-бромпропен (бромистый аллил), гептен-1—3-бромпропен, которые могут быть использованы при ректификации названных алкенов, получаемых методом Гриньяра, и в системах гексен-1—гексин-1, гептен-1—гептин-1, подлежащих разделению после гидрирования гексина и гептина соответственно. Интенсивное гидрирование часто приводит к образованию соответствующих алканов, например при гидрировании алкинов током водорода в присутствии катализатора [2]. Поэтому интерес представляют также данные о равновесии между жидкостью и паром в системах гексан—гексин-1 и гептан—гептин-1, которые мы приводим в настоящем сообщении. Поведение систем типа алкан—алкен является практически идеальным, что было показано на примере растворов гексан—гексен-1 и гептан—гептен-1 [4].

Вещества, применяемые для исследования, подвергались тщательной очистке, и чистота их проверялась газохроматографически, а также путем определения значений показателей преломления (n_D^{20}). Для углеводородов определялась плотность (d_4^{20}). Сравнение полученных данных с данными литературы приводится ниже:

Соединение	Наши данные		Данные литературы	
	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}
Гексен-1	1,3880	0,6731	1,38788 [10]	0,67317 [10]
Гексин-1	1,3989	0,7152	1,3990 [6]	0,7149 [5]
Гексан	1,3750	0,6596	1,37506 [6]	0,65937 [5]
Гептен-1	1,3998	0,6973	1,39980 [10]	0,69698 [10]
Гептин-1	1,4086	0,7328	1,4088 [10]	0,7325 [10]
Гептан	1,3876	0,6840	1,38764 [10]	0,68376 [10]
1-Бромпропан	1,4343	—	1,43414 [6]	—
1-Бромбутан	1,4398	—	1,4398 [6]	—
3-Бромпропен	1,4682	—	1,46545 [6]	—

Методика исследования равновесия между жидкостью и паром и анализ двухкомпонентных смесей изложены в [7, 8]. Термодинамическая согласованность данных проверялась методом Редлиха-Кистера [9], причем наибольшее расхождение между нижней и верхней площадями составляло 5,6% для системы 3-бромпропен—гептен-1. Помимо того, для проверки внутренней согласованности полученных данных [11] строились кривые зависимости относительной летучести компонентов от состава раствора (рис. 1 и 2).

Для проверки данных методом Редлиха—Кистера были необходимы значения давлений паров чистых компонентов при температурах исследования равновесия. Для гексина-1 и гептина-1 мы не нашли таких данных в литерату-

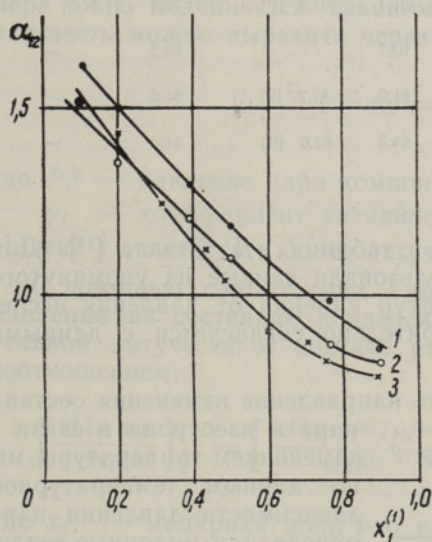


Рис. 1. Зависимость относительной летучести компонентов (α_{12}) от состава раствора:
1 — гексан—гексин-1 (35°); 2 — гексан—гексин-1 (55°); 3 — гептан—гептин-1.

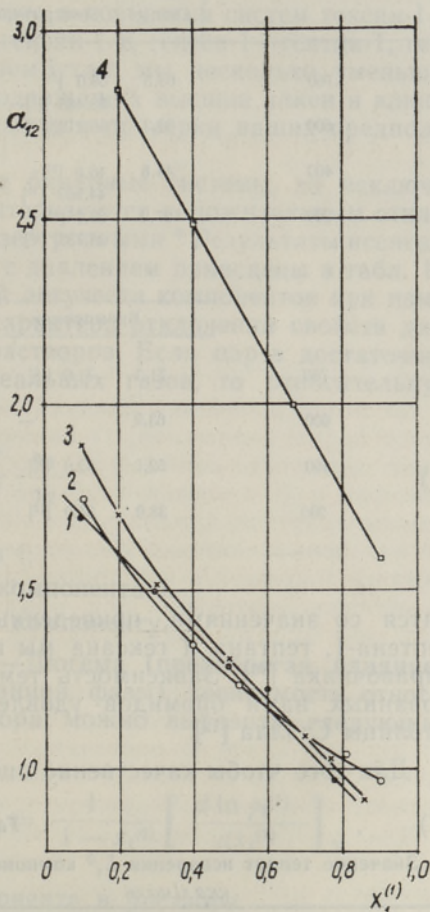


Рис. 2. Равновесие жидкость—пар в бинарных системах, образующихся при синтезе α -алкенов.
1 — гексен-1—1-бромпропан; 2 — гептен-1—бромбутан; 3 — гексен-1—3-бромпропен; 4 — 3-бромпропен—гептен-1.

ре, для гексена-1 имеющиеся данные не согласовались между собой [10, 12]. Значения давлений паров компонентов мы определили по кривым зависимости температур кипения компонентов от внешнего давления, построенных по данным исследования этой зависимости в вакуумной колонке эффективностью 17 теоретических тарелок.

Полученные нами результаты исследования зависимости температур кипения углеводородов от давления (табл. 1) вполне удовлетворительно согласуются с данными, приведенными в справочнике, составленном под редакцией профессора В. Татевского [10], и довольно сильно расхо-

Таблица 1

Изменение температуры кипения компонентов при изменении давления

$P, \text{мм рт. ст.}$	Гексен-1		Гексин-1		Гептин-1	
	Наши данные	Данные литературы	Наши данные	Данные литературы	Наши данные	Данные литературы
760	63,5	66,0 [12] 63,485 [10]	71,4	71,38 [10]	99,5	99,78 [10]
600	56,3	56,218 [10]	64,1	—	91,5	—
400	44,3	46,8 [12] 44,569 [10]	52,7	—	78,6	—
200	27,9	29,0 [12] 26,735 [10]	35,3	—	59,4	—
	Бромпропан		Бромбутан		3-Бромпропен	
760	71,3	71,0 [12]	101,4	101,6 [12]	70,5	71,3 [12]
600	63,9	—	93,7	—	63,2	—
400	52,1	52,0 [12]	81,0	81,7 [12]	51,6	—
200	33,0	34,0 [12]	61,5	62,0 [12]	34,5	—

дятся со значениями, приведенными в таблицах Д. Стэлла [12]. Для гептена-1, гептана и гексана мы использовали данные из упомянутого справочника [10]. Зависимость температур кипения от давления исследованных нами бромидов удовлетворительно согласуется с данными таблицы Стэлла [12].

Для того чтобы качественно оценить направление изменения состава пара и азеотропа в связи с изменением температуры, мы по данным температурной зависимости давления пара определили молярные теплоты испарения компонентов и сопоставили их с данными литературы (табл. 2).

Таблица 2
Значение теплот испарения L_i^0 компонентов, ккал/моль

Соединение	Молярная теплота испарения	
	Наши данные	Данные литературы
Гексен-1	7,14	7,30 [10]
Гексан	—	7,52 [10]
Гексин-1	8,10	7,58 [10]
Гептен-1	—	8,42 [10]
Гептан	—	8,70 [10]
Гептин-1	8,51	—
1-Бромпропан	7,41	—
1-Бромбутан	8,60	—
3-Бромпропен	8,16	—

Состав азеотропов ориентировочно определялся по данным о равновесии жидкость—пар, а затем уточнялся ректификацией в вакуумной колонке. Этим же методом исследовалась зависимость состава и температуры кипения азеотропа от давления. Температуры кипения чистых веществ и азеотропов определялись выверенным термометром с точностью $\pm 0,2^\circ$; погрешность определения давления составляла ± 2 мм рт. ст.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования изотермического равновесия жидкость—пар в системах гексен-1—1-бромпропан, гептен-1—1-бромбутан, гексен-1—3-бромпропен, гептен-1—3-бромпропен, гексан—гексин-1, гептан—гептин-1, гексен-1—гексин-1, гептен-1—гептин-1 приводятся в табл. 3—10. Предполагая определенную аналогию в поведении систем гексин-1—гексан и гептин-1—гептан, гексен-1—гексин-1 и гептен-1—гептин-1, гексен-1—1-бромпропан и гептен-1—1-бромбутан, мы несколько уменьшили объем исследования для систем, содержащих высшие алкен и алкин, и проводили лишь опыты, необходимые для проверки наших предположений.

Согласно полученным данным все бинарные системы, за исключением систем типа алкен—алкин, характеризуются положительным отклонением от закона Рауля и являются азеотропными.* Результаты исследования смещения составов азеотропов с давлением приведены в табл. 11.

Характер изменения относительной летучести компонентов при изменении состава раствора зависит от характера отклонения свойств данной системы от свойств идеальных растворов. Если пар в достаточной мере точно подчиняется законам идеальных газов, то относительную летучесть можно выразить через

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \quad (1)$$

где P_i^0 — давление пара компонента i ;

γ_i — коэффициент активности компонента i .

Индекс 1 относится к более летучему компоненту.

С помощью соотношения Гиббса—Дюгема (пренебрегая влиянием давления на состояние конденсированной фазы) зависимость относительной летучести от состава раствора можно выразить следующим соотношением:

$$\left[\frac{d \ln \alpha_{12}}{dx_1^{(1)}} \right]_T = \left[\frac{d \ln \gamma_1^{(1)}/\gamma_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}} \right]_T = \frac{1}{1-x_1^{(1)}} \left[\frac{d \ln \gamma_1^{(1)}}{dx_1^{(1)}} \right]_T, \quad (2)$$

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

Отрицательные значения производной правой части (2) характерны для систем с положительными отклонениями от законов идеальных растворов. Для этих систем значение относительной летучести уменьшается с ростом $x_1^{(1)}$. Подобная зависимость характерна для всех исследованных в настоящей работе систем (см. табл. 3—8 и рис. 1, 2), за исключением систем типа алкен—алкин (см. табл. 9 и 10), практически идеальных. Для идеальных систем производная (2) равна нулю на всем протяжении изменения состава (α_{12} постоянна и равна отношению P_1^0/P_2^0).

Изменение температуры влияет аналогично как на величину относительной летучести (α_{12}), так и на состав пара раствора заданного состава. Это влияние, согласно закону Вревского, применительно к относительной летучести может быть представлено в виде следующего соотношения [13]:

* Состав азеотропа 3-бромпропен—гептен-1 определялся ректификацией.

$$\left[\frac{d \ln \alpha_{12}}{dT} \right]_{x_1^{(1)}} = \frac{L_1 - L_2}{RT^2}, \quad (3)$$

где L_i — парциально-молярная теплота испарения i -го компонента.

Качественно оценить температурное смещение пара и величины относительной летучести можно с помощью теплот испарения чистых компонентов (табл. 2). Температурное изменение состава пара и величины α_{12} , определенное нами экспериментально для систем гексан—гексин-1 (табл. 7), гексен-1—гексин-1 (табл. 9) и гептен-1—гептин-1 (табл. 10), согласуется с результатами такой оценки: с ростом температуры величина относительной летучести уменьшается в соответствии с отрицательным знаком разности $L_1^0 - L_2^0$.

Смещение состава бинарного азеотропа с изменением температуры описывается уравнением [14]

$$\left(\frac{dx_1}{dT} \right)_{\text{аз}} = \frac{x_1 \cdot x_2}{1 - \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}} \right)_{T,P}} \cdot \frac{L_1 - L_2}{RT^2}, \quad (4)$$

где $x_i^{(2)}$ — молярная доля i -го компонента в паре.

Из этого уравнения следует, что температурное смещение определяется тремя факторами: 1) величиной разности парциально-молярных теплот испарения компонентов, 2) разницей в составах пара и раствора в системе и 3) степенью близости состава азеотропа к эквимолярному. Используя вместо парциально-молярных теплот испарения значения теплот испарения компонентов, приведенные в табл. 2, и учитывая общий характер равновесия жидкость—пар в системах (величину нод), а также составы азеотропов при нормальном давлении, можем предположить, что составы азеотропов при изменении температуры будут изменяться незначительно. Результаты определения этого изменения (см. табл. 11) показывают, что составы азеотропов гексен-1—1-бромпропан и 3-бромпропан—гептен-1 при изменении температуры в пределах 20° остаются практически постоянными и что именно для компонентов этих систем характерны малая разность $L_1^0 - L_2^0$ и наибольшее отличие составов азеотропов от эквимолярного.

Для систем гексен-1—3-бромпропан, гептен-1—1-бромбутан и гексан—гексин-1 при таком же примерно изменении температуры составы азеотропов изменяются в среднем на 2,6 мол. %. Наибольшее температурное изменение состава наблюдается у азеотропа гептан—гептин-1 (5 мол. % при изменении температуры на $20,6^\circ$), что при малом значении разности $L_1^0 - L_2^0$ может быть объяснено близостью состава именно этого азеотропа к эквимолярному.

Из сравнения результатов фазового равновесия в системах алкен-1—3-бромпропан следует, что для системы, содержащей гептен-1, характерно большее различие в составах сосуществующих фаз и наличие почти касательного азеотропа.

Как уже отмечалось, поведение систем типа алкен-1—алкин-1 является почти идеальным. Замена в этих системах алкена-1 на соответствующий алкан влечет за собой отклонение от идеального поведения и появление азеотропа, что вполне естественно, принимая во внимание близкие значения температур кипения алкана и алкина и большее различие в структуре их молекул, чем в системах алкан—алкен и алкен—алкин.

На основе полученных данных можно сделать следующие заключения.

Таблица 3

Равновесие жидкость—пар в системе
гексен-1(1)—1-бромпропан(2) при 55°

Раствор		Пар		α_{12}
x_1	x_2	x_1	x_2	
10,0	90,0	15,8	84,2	1,69
30,1	69,9	39,2	60,8	1,50
49,4	50,6	55,8	44,2	1,29
59,8	40,2	64,6	35,4	1,23
77,5	22,5	79,0	21,0	1,09

Условия анализа: колонка длиной 3 м, 20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе W, $t = 110^\circ$.

Таблица 4

Равновесие жидкость—пар в системе
гептен-1(1)—1-бромбутан(2) при 75°

Раствор		Пар		α_{12}
x_1	x_2	x_1	x_2	
10,4	89,6	16,8	83,2	1,74
39,7	60,3	47,0	53,0	1,35
51,8	48,2	55,1	44,9	1,24
69,5	30,5	71,9	28,1	1,10
80,7	19,3	81,4	18,6	1,05
90,0	10,0	89,8	10,2	0,98

Условия анализа: колонка длиной 3 м, 20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе W, $t = 130^\circ$.

Таблица 5

Равновесие жидкость—пар в системе
гексен-1(1)—3-бромпропен(2) при 55°

Раствор		Пар		α_{12}
x_1	x_2	x_1	x_2	
9,9	90,1	17,2	82,8	1,89
20,1	79,9	30,0	70,0	1,70
30,2	69,8	39,5	60,5	1,51
49,6	50,4	56,3	43,7	1,31
69,6	30,4	71,6	28,4	1,10
75,4	23,6	77,0	23,0	1,04
85,1	14,9	84,2	15,8	0,93

Условия анализа: колонка длиной 3 м, 20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе W, $t = 125^\circ$.

Таблица 6

Равновесие жидкость—пар в системе
3-бромпропен(1)—гептен-1(2) при 55°

Раствор		Пар		α_{12}
x_1	x_2	x_1	x_2	
20,0	80,0	41,5	58,5	2,84
40,1	59,9	62,4	37,6	2,48
66,7	33,3	79,2	20,8	1,90
89,8	10,2	93,3	6,7	1,58

Условия анализа: колонка длиной 3 м, 20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе W, $t = 115^\circ$.

Таблица 7

Равновесие жидкость—пар в системе
гексан(1)—гексин(2) при 35 и 55°

T, °C	Раствор		Пар		α_{12}
	x_1	x_2	x_1	x_2	
35	10,8	89,2	16,3	83,7	1,61
55	10,4	89,6	14,9	85,1	1,51
35	19,4	80,6	26,6	73,4	1,50
55	19,4	80,6	24,5	75,5	1,35
35	39,0	61,0	45,1	54,9	1,29
55	39,0	61,0	43,3	56,7	1,20
35	49,8	50,2	53,9	46,1	1,18
55	49,8	50,2	52,0	48,0	1,09
35	76,2	23,8	75,8	24,2	0,98
55	76,2	23,8	73,3	26,7	0,86
35	89,9	10,1	88,3	11,7	0,85
55	89,8	10,2	87,6	12,4	0,81

Условия анализа: колонка длиной 5 м, 20% твина 80 на хромосорбе P, $t = 100^\circ$.

Таблица 8

Равновесие жидкость—пар в системе
гептан(1)—гептин-1(2) при 55°

Раствор		Пар		α_{12}
x_1	x_2	x_1	x_2	
10	90	14,4	85,6	1,51
20	80	26,3	73,7	1,43
31,7	68,3	36,5	63,5	1,24
43,4	56,6	46,2	53,8	1,12
48,7	51,3	49,3	50,7	1,03
59,9	40,1	57,6	42,4	0,90
70,6	29,4	67,6	32,4	0,87
75,4	14,6	71,4	28,6	0,82
89,6	10,4	87,0	13,0	0,78

Условия анализа: колонка длиной 3 м, 20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе W, $t = 120^\circ$.

Таблица 9

Равновесие жидкость—пар в системе гексен-1(1)—гексин-1(2)

T, °C	Раствор		Пар		α_{12}	P^0_1/P^0_2
	x_1	x_2	x_1	x_2		
35	10,0	90,0	13,4	86,6	1,40	1,41
35	28,8	71,2	38,9	61,1	1,58	1,41
35	40,4	59,6	49,6	50,4	1,45	1,41
35	50,0	50,0	59,8	40,2	1,49	1,41
35	56,4	43,6	65,5	34,5	1,47	1,41
35	79,8	20,2	84,9	15,1	1,42	1,41
45	40,4	59,6	47,3	52,7	1,32	1,36
55	40,4	59,6	46,3	53,7	1,27	1,29

Условия анализа: колонка длиной 5 м, 20% твина 80 на хромосорбе P, $t = 100^\circ$.

Таблица 10

Равновесие жидкость—пар в системе гептен-1(1)—гептин-1(2) при 35 и 55°

T, °C	Раствор		Пар		a_{12}	P^0_1/P^0_2
	x_1	x_2	x_1	x_2		
35	26,6	73,4	34,8	65,2	1,48	1,47
55	26,6	73,4	31,5	68,5	1,27	1,28
35	79,8	20,2	85,3	14,7	1,51	1,47
55	79,8	20,2	83,6	16,4	1,33	1,28

Условия анализа: Колонка длиной 3 м, 20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе W, $t = 130^\circ$.

Таблица 11

Изменение температур кипения и составов азеотропов в зависимости от изменения давления

Азеотроп	760 мм рт. ст.		600 мм рт. ст.		400 мм рт. ст.		200 мм рт. ст.	
	T, кип., °C	x_1	T, кип., °C	x_1	T, кип., °C	x_1	T, кип., °C	x_1
Гексен-1(1)—1-бромпропан(2)	63,6	90,7	57,0	90,7	45,6	91,4	29,5	
Гексен-1(1)—3-бромпропен(2)	62,8	77,8	55,6	78,4	43,8	80,4	27,2	
Гептен-1(1)—1-бромбутан(2)	93,6	87,7	86,2	85,8	73,6	84,8	52,1	
3-Бромпропен(1)—гептен-1(2)	70,3	99,7	63,5	99,4	51,7	99,3	—	
Гексан(1)—гексин-1(2)	67,2	64,9	59,8	64,4	47,8	67,2	—	
Гептан(1)—гептин-1(2)	96,8	59,2	89,3	56,7	76,2	54,2	—	

α -Алкены, полученные при синтезе методом Гриньяра, не могут быть очищены от соответствующих галоидпроизводных методом ректификации, если содержание последних близко к их содержанию в бинарном азеотропе с алкеном. При меньшем содержании галоидпроизводных очистка ректификацией приведет к большим потерям α -алкена.

Алкены, полученные гидрированием алкинов, при одновременном присутствии в смеси алкана и алкина требуют для очистки более эффективной колонки, чем в случае присутствия лишь одного из них, так как различие в значениях температур кипения алкена и выкипающего вслед за ним азеотропа алкан—алкин является наименьшим.

В экспериментальной работе принимала участие М. Тооме.

Выводы

1. Исследовано изотермическое равновесие между жидкостью и паром в системах гексен-1—1-бромпропан, гептен-1—1-бромбутан, гексен-1—3-бромпропен, гептен-1—3-бромпропен, гексен-1—гексин-1, гексан—гексин-1, гептен-1—гептин-1, гептан—гептин-1.

2. Системы типа алкен—алкин характеризуются идеальным поведением, остальные системы — положительным отклонением от законов идеальных растворов.

3. Исследовано изменение составов бинарных азеотропов и их температур кипения в зависимости от изменения давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Платэ А. Ф., Розенгарт М. И., Тарасова Г. А., Ж. общ. химии, **17**, № 8, 1503 (1947).
2. Неппе А. L., Greenlee K. W., JACS, No. 10, 2020 (1943).
3. Синтезы органических препаратов, сб. 4, М., 1953.
4. Кудрявцева Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 1, 14 (1968).
5. Справочник химика II, М.—Л., 1965.
6. Справочник химика IV, М.—Л., 1965.
7. Кудрявцева Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 2, 97 (1967).
8. Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г., Сусарев М. П., Ж. физ. химии, **40**, № 6, 1285 (1966).
9. Redlich O., Kister A., Ind. Engng Chem., **40**, 345 (1948).
10. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. В. М. Татевского, М., 1960.
11. Бушмакин И. Н., Воейкова Е. Д., Ж. общ. химии, **19**, № 9, 1615 (1949); Бушмакин И. Н., Ж. прикл. химии, **32**, 812 (1959).
12. Стэлл Д. Р., Таблицы давления паров индивидуальных веществ, М., 1949.
13. Кудрявцева Л. С., Сусарев М. П., Ж. прикл. химии, **36**, 1231 (1963).
14. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г., Ж. физ. химии, **31**, № 1, 42 (1957).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/I 1968

L. KUDRJAVTSEVA, H. VIIT, O. EISEN

VEDELIKU JA AURU TASAKAAL BINAARSETES SÜSTEEMIDES,
MIS MOODUSTUVAD α -OLEFIINIDE SÜNTEESIL

Isotermilistes tingimustes määrati vedeliku ja auru tasakaalulised koostised binaarsetes süsteemides, mis võivad moodustuda hekseen-1 ja hepteen-1 sünteetil Grignardi meetodil ja vastavate alkiinide hüdrogeenimisel. Uuriti aseoetroopide koostise ja keemstemperatuuride sõltuvust rõhust.

L. KUDRJAWZEWA, H. VIIT, O. EISEN

DAS GLEICHGEWICHT FLÜSSIG—DAMPF IN BINÄREN SYSTEMEN,
DIE BEI DER SYNTHESE DER α -OLEFINE ENTSTEHEN

Es werden die Ergebnisse von isothermen Phasengleichgewichtsmessungen an binären Systemen, die bei der Synthese der α -Olefine entstehen können, mitgeteilt.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Siedetemperatur der Azeotrope von dem Drucke wurde durch Rektifikation in einer Füllkörperkolonne untersucht.