

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Rovnováha kvapalina—kvapalina v sústave
2,3-dichlór-1,3-butadién—metanol—voda

J. VOJTKO, M. HRUŠOVSKÝ, A. KANALA

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava**Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Za účelom extrakcie metanolu z jeho zmesi s 2,3-dichlór-1,3-butadiénom sa syntetickou metódou preštudovala rovnováha kvapalina—kvapalina v ternárnom systéme 2,3-dichlór-1,3-butadién—metanol—voda pri 20 °C. Zistilo sa, že uvedená sústava tvorí systém s jedným párom obmedzene miešateľných kvapalín. Zostrojil sa rovnovážny trojuholníkový diagram sústavy a vypočítali sa hodnoty selektivity meraných extraktových vrstiev.

Z vysokých hodnôt selektivity a z tvaru ternárneho diagramu je zrejmé, že pre binár 2,3-dichlór-1,3-butadién—metanol je voda veľmi výhodným extrakčným činidlom.

Prípravu 2,3-dichlór-1,3-butadiénu (ďalej DCBD) z 2,3,4-trichlór-1-buténu (ďalej TCB) prvýkrát opísal W. H. Carothers [1]. Ako uvádzajú ďalšie práce [2, 3], najvhodnejším spôsobom na prípravu DCBD z TCB je dehydrochlorácia TCB alkoholickým lúhom. Na izoláciu DCBD z reakčnej zmesi sa ako výhodná ukázala extrakcia vodou [3]. Pre navrhnutie extraktora je nevyhnutne potrebné poznať rovnováhu systému DCBD—metanol—voda, čo bolo vlastným účelom tejto práce.

Experimentálna časť

Chemikálie

2,3-Dichlór-1,3-butadién pripravený podľa [1], rektifikovaný; $n_D^{20} = 1,4887$, $d_4^{20} = 1,1838$ g cm⁻³.

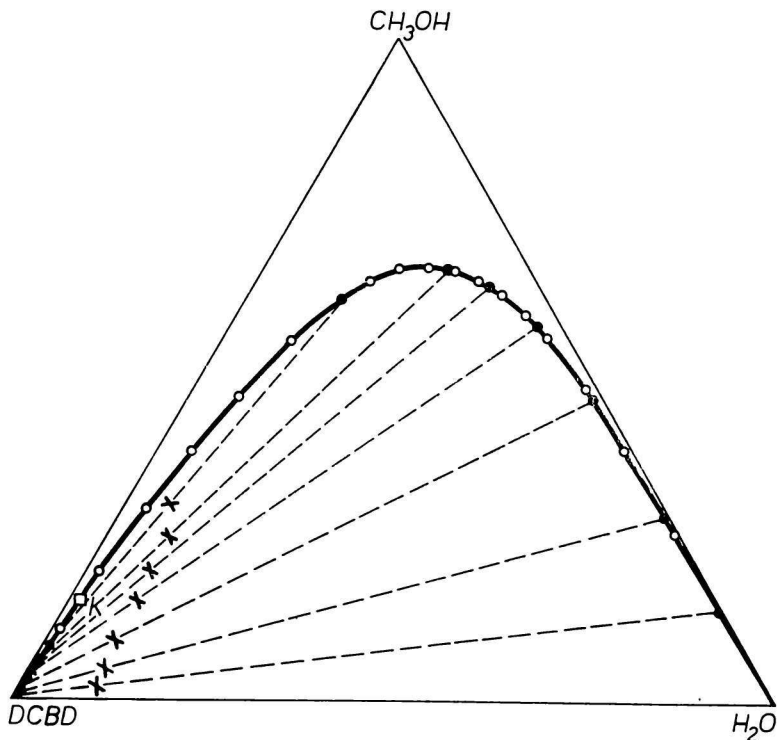
Metanol p. a. Pyridín p. a. Jód sublimovaný. Kyslíčnik siričitý čistý z tlakovej bomby. Destilovaná voda.

Zariadenie a metóda

Priebeh binodálnej krivky v ternárnom diagrame DCBD—CH₃OH—H₂O sa stanovil metódou izotermickej titrácie podľa D. F. Othmera [4].

Zloženie rovnovážnych fáz sa zistilo graficky nasledujúcim postupom: V oblasti odmiešania sa zvolili body S₁ až S₇ (obr. 1). Navážením sa namiešali zmesi o uvedenom zložení z jednotlivých čistých zložiek a vytemperovali sa pri 20 °C v termostate. Zmes sa rozdelila na uhľovodíkovú vrstvu (rafinát R₁ až R₇) a na vodnú vrstvu (extrakt E₁

až E_7). Z vodnej vrstvy sa mikrostriekačkou odobrala vzorka do tenkostennej sklenej banky o objeme ca 300—400 μl . Analyzovali sa 3 paralelné vzorky. Po zatavení sa diferenčne určila váha extraktovej vrstvy v banke vážením a obsah vody v nej sa stanovil podľa Fischera [5]. Faktor Fischerovho činidla sa stanovil obdobným postupom na destilovanú vodu.



Obr. 1. Ternárny diagram sústavy 2,3-dichlór-1,3-butadién—metanol—voda pri 20 °C.

- body, ležiace na binóde, stanovené titráciou;
- body, udávajúce zloženie extraktových vrstiev E_1 až E_7 ;
- ▲ body, udávajúce zloženie rafinátových vrstiev R_1 až R_7 ;
- × body, udávajúce zloženie pripravených zmesí v oblasti odmiešania S_1 až S_7 ;
- kritický bod K .

Číslovanie konód stúpa s vzrastajúcim obsahom metanolu vo fázach.

Priesečník experimentálne nameranej binodálnej krivky s kótu, udávajúcou obsah vody v extrakte, určil zloženie extraktovej vrstvy (E_1 až E_7). Zloženie rafinátovej vrstvy sa stanovilo z príslušného priesečníka binodálnej krivky a priamky, spájajúcej body S_1 až S_7 , so zodpovedajúcimi zloženiami extraktových vrstiev. Výsledky sa overili analogickým stanovením obsahu vody aj v rafinátových vrstvách (R_1 až R_7). Relatívna chyba stanovenia vody v extraktových vrstvách neprevyšovala $\pm 1\%$.

Výsledky

Experimentálne namerané koncentrácie bodov, ležiacich na binodálnej krivke, sú spracované v tab. 1. (Všetky údaje sú uvedené vo váhových zlomkoch.)

Zloženie priesečníkov konód s binodálnou krivkou je v tab. 2. Index x sa vzťahuje na zloženie rafinátových vrstiev, index y na zloženie extraktových vrstiev.

Tabuľka 1
Zloženie zodpovedajúce bodom na binodálnej krivke

Číslo merania	DCBD	CH ₃ OH	H ₂ O
1	0,9998	—	0,0002
2	0,896	0,097	0,007
3	0,792	0,191	0,017
4	0,683	0,288	0,029
5	0,579	0,378	0,043
6	0,477	0,463	0,060
7	0,366	0,546	0,088
8	0,269	0,609	0,122
9	0,215	0,636	0,149
10	0,174	0,651	0,175
11	0,128	0,658	0,214
12	0,097	0,653	0,250
13	0,070	0,638	0,292
14	0,054	0,620	0,326
15	0,037	0,589	0,374
16	0,023	0,555	0,422
17	0,010	0,478	0,512
18	0,004	0,383	0,612
19	0,0013	0,257	0,742
20	?	—	minim. 0,9998

Tabuľka 2
Rovnovážne zloženie koexistujúcich fáz

Číslo konódy	x_{DCBD}	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{DCBD}	$y_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$y_{\text{H}_2\text{O}}$
1	0,992	0,007	0,0007	0,001	0,141	0,858
2	0,985	0,014	0,0012	0,005	0,280	0,715
3	0,976	0,022	0,0017	0,010	0,458	0,532
4	0,969	0,029	0,0023	0,028	0,571	0,401
5	0,953	0,044	0,0032	0,064	0,629	0,307
6	0,943	0,053	0,0039	0,108	0,656	0,236
7	0,908	0,086	0,0062	0,265	0,613	0,122

Na základe uvedených hodnôt sa zostrojil ternárny diagram študovanej sústavy (obr. 1).

Ako vidieť na obr. 1, študovaná sústava tvorí systém s jedným párom obmedzene miešateľných kvapalín. Pre takýto systém platí rovnica D. B. Handa [6], ktorá udáva závislosť medzi zložením extraktových a rafinátových vrstiev:

$$\log \frac{y_B}{y_C} = k' + n \log \frac{x_B}{x_A}, \quad (1)$$

kde y_B = váhový zlomok extrahovanej zložky v extrakte,

y_C = váhový zlomok extrahovadla v extrakte,

x_B = váhový zlomok extrahovanej zložky v rafináte,

x_A = váhový zlomok rozpúšťadla v rafináte,

k', n = konštanty.

Konkrétny tvar Handovej rovnice pre systém DCBD—metanol—voda, zostavený podľa tab. 2, je:

$$\log \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,037 + 1,281 \log \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{DCBD}}}. \quad (2)$$

Kritický bod K (v ktorom zloženie extraktu a rafinátu je totožné) sa určil grafickou metódou podľa R. E. Treybala [7]. Zloženie bodu K je:

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,149 = y_{\text{CH}_3\text{OH}},$$

$$x_{\text{DCBD}} = 0,839 = y_{\text{DCBD}},$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,012 = y_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Z hodnôt uvedených v tab. 2 sa vypočítali hodnoty selektivity β , definovanej vzťahom

$$\beta = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot x_{\text{DCBD}}}{y_{\text{DCBD}} \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}}. \quad (3)$$

Zistené hodnoty selektivity sú uvedené v tab. 3, kde je vypočítaný koeficient selektivity β v závislosti od koncentrácie extrahovanej zložky v extrakte, počítanej na základ bez rozpúšťadla.

Tabuľka 3

Hodnoty koeficienta selektivity β pre sústavu 2,3-dichlór-1,3-butadién—metanol—voda

$y_{\text{CH}_3\text{OH}}$	β
$y_{\text{CH}_3\text{OH}} + y_{\text{DCBD}}$	
0,698	24,5
0,859	108
0,908	214
0,953	689
0,979	2 010
0,983	4 000
0,994	21 850

Diskusia

Sústava 2,3-dichlór-1,3-butadién—metanol—voda tvorí systém, kde dva binárne systémy 2,3-dichlór-1,3-butadién—metanol a metanol—voda tvoria sústavu zložiek vzájomne neobmedzene sa rozpúšťajúcich, pričom tretí binárny systém 2,3-dichlór-1,3-butadién—voda pozostáva zo zložiek vzájomne prakticky úplne nerozpustných. Ternárny systém má jeden pár obmedzene miešateľných kváпáлин, pričom ako vyplýva z tvaru konód, koexistujúce fázy sa značne líšia zložením. Konódy majú prudký sklon do oblasti rafinátov, ktoré prakticky neobsahujú extrahovadlo. Extraktové vrstvy obsahujú zasa málo rozpúšťadla.

Z obr. 1 ďalej vyplýva, že zatiaľ čo zloženie rafinátu sa s množstvom extrahovadla mení len v úzkom rozsahu, zloženie extraktov sa značne mení čo do obsahu extrahovanej zložky a extrahovadla. Preto je účelné voliť malé množstvo extrakčného činidla.

Experimentálne poznatky sú v dobrej zhode s polaritou látok tvoriacich daný systém. Vysokopolárne látky metanol a voda sú navzájom lepšie rozpustné než ktorákoľvek z uvedených látok v kombinácii s 2,3-dichlór-1,3-butadiénom. Z toho je zrejmé, že už pomerne malým množstvom vody možno metanol prakticky úplne vyextrahovať z 2,3-dichlór-1,3-butadiénu, v ktorom ostáva len zanedbateľný obsah rozpustenej vody.

Uvedená sústava tvorí takmer ideálny systém pre extrakciu, čo napokon potvrdzujú aj vysoké hodnoty selektivity.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ 2,3-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕН—МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ—ВОДА

Я. Войтко, М. Грушовски, А. Канала

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

С целью экстрагирования метилового спирта из его смеси с 2,3-дихлор-1,3-бутадиеном синтетическим методом изучилось равновесие жидкость—жидкость в тернарной системе 2,3-дихлор-1,3-бутадиеи—метиловый спирт—вода при 20°. Определилось, что приведенная система образует систему с одной парой ограничено смешивающихся жидкостей, построилась треугольная диаграмма равновесия системы и вычислились значения селективности измеряемых экстрактовых слоев.

Из высоких значений селективности и формы тернарной диаграммы очевидно, что для бинарной смеси 2,3-дихлор-1,3-бутадиеи—метиловый спирт является вода очень удобным экстракционным реагентом.

Preložil M. Fedoroňko

GLEICHGEWICHT FLÜSSIGKEIT—FLÜSSIGKEIT IM SYSTEM
2,3-DICHLOR-1,3-BUTADIEN—METHANOL—WASSER

J. Vojtko, M. Hrušovský, A. Kanala

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Mit der Zielsetzung der Extraktion des Methanols aus diesem Gemisch mit 2,3-Dichlor-1,3-butadien wurde nach der synthetischen Methode das Gleichgewicht Flüssigkeit—Flüssigkeit im ternären System 2,3-Dichlor-1,3-butadien—Methanol—Wasser bei 20 °C einem Studium unterworfen. Es wurde festgestellt, daß das angeführte System ein System mit einem Paar begrenzt mischbarer Flüssigkeiten bildet; es wurde ein Gleichgewichtsdreieckdiagramm des Systems konstruiert und die Selektivitätswerte der gemessenen Extraktsschichten berechnet.

Aus den hohen Selektivitätswerten und aus der Gestalt des ternären Diagramms geht deutlich hervor, daß für das binäre Gemisch 2,3-Dichlor-1,3-butadien—Methanol als sehr geeignetes Extraktionsmittel Wasser herangezogen werden kann.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Carothers W. H., Berchett G. J., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2004 (1933).
2. Klebaňskij A. L., Beleňkaja A. P., Čevyčalova K. K., *Ž. prikl. chim.* No. 2, 200 (1946).
3. Hrušovský M. a spolupracovníci, Neuvěřejnené výsledky.
4. Othmer D. F., White R. E., Trueger E., *Ind. Eng. Chem.* **33**, 1240 (1941).
5. Berčík J., Tölgyessy J., *Potenciometria*, 2. vyd., 402. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1964.
6. Hand D. B., *J. Phys. Chem.* **34**, 1961 (1930).
7. Treybal R. E., Weber L. D., Dalay J. F., *Ind. Eng. Chem.* **38**, 817 (1946).

Do redakcie došlo 15. 12. 1966

Adresa autorov:

Ing. Ján Vojtko, prof. dr. tech. Ing. Mikuláš Hrušovský, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

Prom. chem. Alexander Kanala, Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.