

Das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf des Systems Methanol—2,3-Dichlor-1,3-butadien

M. ČIHOVÁ, J. VOJTKO, M. HRUŠOVSKÝ

*Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava*

Es wurde die Abhängigkeit des Dampfdruckes des 2,3-Dichlor-1,3-butadiens von der Temperatur und das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf im System Methanol—2,3-Dichlor-1,3-butadien beim absoluten Druck von 200 torr gemessen. Aus den durch Messung ermittelten Daten wurden die $y-x$ und $t-x,y$ -Diagramme dargestellt. Es wurde festgestellt, daß das angeführte System ein azeotropes Gemisch mit einem Siedepunkt-Minimum bildet.

Für die Herstellung von 2,3-Dichlor-1,3-butadien, die zum erstenmal von W. H. Carothers [1] beschrieben wurde, beruht das geeignetste Verfahren auf der Dehydrochlorierung des 2,3,4-Trichlor-1-butens mittels methanolischem NaOH [2, 3]. Die für technologische Zwecke benötigten Gleichgewichtswerte für 2,3-Dichlor-1,3-butadien waren nicht bekannt und es war der Sinn der vorliegenden Arbeit, diese Abhängigkeiten zu ermitteln.

Experimenteller Teil

Die angewendeten Komponenten

2,3-Dichlor-1,3-butadien wurde nach der Arbeit [1] hergestellt und über eine Kolonne mit 15 theoretischen Böden rektifiziert. Seine Reinheit wurde mittels folgender physikalischer Konstanten bestimmt: $n_D^{20} = 1,4887$ (1,4890), $n_D^{20} = 1,1836$ g cm⁻³ (1,1829). Die in den Klammern angeführten Werte sind der Literatur [1] entnommen. Methanol p. a., rektifiziert, nach [5] entwässert, hatte folgende physikalische Konstanten: $n_D^{20} = 1,3286$ (1,3287), $n_D^{20} = 0,7914$ (0,7913—0,7916). Die Zahlenwerte in den Klammern sind der Literatur [4] entnommen. Die Brechungsindizes wurden mittels eines temperierten Abbé-Refraktometers gemessen, die Dichten wurden pyknometrisch bestimmt.

Apparatur und Methode

Zur Dampfdruckbestimmung des 2,3-Dichlor-1,3-butadiens wurde ein Ebulliometer nach Świętosławski in der Ausführung nach [6] verwendet. Der Apparat war für elektrische Beheizung modifiziert. Der Druck wurde mit Hilfe eines Absolut-Manometers nach Zimmerli [7] gemessen. Die Druckwerte wurden mit einem Kathetometer abgelesen. Die Temperatur wurde mittels geeichter Anschütz-Thermometer mit einer Genauigkeit von 0,1 °C gemessen. Es ist bekannt, daß 2,3-Dichlor-1,3-butadien zu den reaktionsfreudigsten Monomeren gehört, und nicht nur unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs oder der Lichteinwirkung, sondern auch spontan thermisch polymerisiert [1, 3]. Deshalb wurde die eingesetzte Probe durch Zusatz von 0,1 Massen-% Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor stabilisiert und die gesamte Apparatur wurde vor Licht geschützt. Außerdem

wurde von der fünften Messung beginnend der Ansatz im Ebulliometer nach jeder zweiten Messung gewechselt.

Die für die Berechnung benötigten Werte der Abhängigkeit des Methanol-Dampfdruckes von der Temperatur wurden den bereits veröffentlichten Angaben [8] entnommen, denen zufolge die Konstanten der Gleichung von Calingaert—Davis folgende Werte haben [9]:

$$A = 7,8465; \quad B = -1465,2.$$

Für die Messung des Gleichgewichtes Flüssigkeit—Dampf wurde der Apparat nach D. T. C. Gillespie [10] in der Modifizierung nach H. Otsuki und C. F. Williams [11] gewählt. Der Inhalt wurde außerdem vor dem Einfluß des Sauerstoffs (vor der Füllung wurde die Apparatur mit reinem Stickstoff durchgespült) und des Lichtes geschützt. Durch Zusatz von 0,1—0,2 Massen-% Phenothiazin wurde der Inhalt stabilisiert. Die Analyse sowohl der flüssigen, als auch der Dampfphase wurde refraktometrisch durchgeführt und die Resultate einer vorher ermittelten Kalibrations-Kurve entnommen.

Ergebnisse

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes des 2,3-Dichlor-1,3-butadiens von der Temperatur wurde im Bereich 47,4—602,7 torr gemessen. Die Ergebnisse wurden mittels der Gleichung von Antoine korreliert, deren Konstanten aus den experimentell gefundenen Punkten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Die ermittelten Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es wurden folgende Werte für die Konstanten der Antoinischen Gleichung gefunden:

$$A = 8,0014; \quad B = 2040,5; \quad C = 296,6.$$

Das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf wurde beim absoluten Druck von 200 torr gemessen. Bei diesem Druck weisen die Gemische Siedetemperaturen auf, bei denen noch

Tabelle 1
Abhängigkeit des Dampfdruckes des 2,3-Dichlor-1,3-butadiens von der Temperatur

Nr.	Temperatur (°C)	P (torr)	$P_{\text{ber.}}$ (torr)	ΔP (torr)	$\frac{\Delta P}{P} 100$ (%)
1	26,0	47,4	47,4	0,0	0,0
2	28,2	52,2	52,4	-0,2	-0,4
3	31,0	59,9	59,3	0,6	1,0
4	34,6	70,3	69,2	1,1	1,6
5	48,6	121,2	123,2	-2,0	-1,6
6	52,9	144,7	145,5	-0,8	-0,6
7	58,6	180,8	180,6	0,2	0,1
8	64,2	223,1	222,7	0,4	0,2
9	70,1	277,0	273,4	3,6	1,3
10	76,8	343,5	344,1	4,4	1,3
11	83,1	425,3	424,0	1,3	0,3
12	88,5	502,0	504,4	-2,4	-0,5
13	94,6	602,7	610,1	-7,4	-1,2

keine beträchtliche Polymerisation bzw. Dimerisation des 2,3-Dichlor-1,3-butadiens [3] stattfindet.

Die gefundenen Gleichgewichtsdaten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf im System
Methanol—2,3-Dichlor-1,3-butadien

Nr.	Temperatur (°C)	x_1	y_1	γ_1	γ_2	α
						$\frac{x_2 y_1}{x_1 y_2}$
1	33,2	0,928	0,885	1,00	4,90	0,60
2	33,0	0,923	0,883	1,00	4,70	0,63
3	32,5	0,880	0,825	1,02	4,62	0,64
4	32,2	0,848	0,806	1,05	4,09	0,75
5	32,0	0,822	0,792	1,07	3,70	0,82
6	31,7	0,797	0,780	1,11	3,55	0,90
7	31,7	0,736	0,766	1,18	2,90	1,17
8	32,4	0,543	0,746	1,50	1,76	2,47
9	32,7	0,362	0,720	2,15	1,38	4,53
10	33,6	0,145	0,685	4,87	1,11	12,82
11	35,6	0,071	0,675	8,89	1,05	27,2
12	40,1	0,028	0,557	15,1	1,04	43,1

Aus den ermittelten Gleichgewichtsdaten wurde das $y-x$ -Diagramm dargestellt (siehe Abb. 1), aus dem graphisch der azeotrope Punkt ermittelt wurde, welcher der Zusammensetzung $y_1 = x_1 = 0,722$ entspricht.

Das $t-x,y$ -Diagramm ist in Abb. 2 dargestellt. Die Siedetemperatur im azeotropen Punkt ist bei 200 torr, graphisch ermittelt, gleich 31,65 °C.

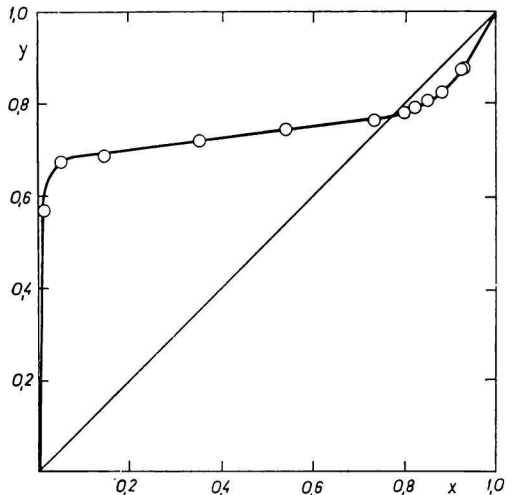


Abb. 1. $y-x$ -Diagramm des Systems
Methanol—2,3-Dichlor-1,3-butadien.

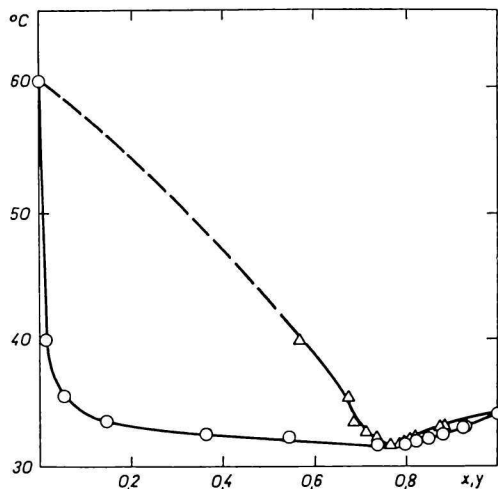


Abb. 2. $t-x,y$ -Diagramm des Systems Methanol—2,3-Dichlor-1,3-butadien.
 ○ experimentelle Punkte, welche die Temperatur der flüssigen Phase anzeigen;
 △ experimentelle Punkte, welche die Temperatur der Dampfphase anzeigen.

Diskussion

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes des 2,3-Dichlor-1,3-butadiens von der Temperatur wird im Bereich 47,4—602,7 torr verhältnismäßig gut durch die Gleichung von Antoine in der Form

$$\log P = 8,0014 - \frac{2040,5}{296,6 + t}$$

zum Ausdruck gebracht, wo P den Druck in torr und t die Temperatur in °C bedeutet.

Die mittlere Abweichung der experimentellen Daten von den aus der Gleichung berechneten Werten beträgt 0,8 %.

Das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf des untersuchten Systems wird durch die $y-x$ und $t-x,y$ -Diagramme charakterisiert (siehe Abb. 1 und 2). Vom technologischen Standpunkt aus ist ersichtlich, daß im Gebiet $x_1 < 0,772$ eine verhältnismäßig sehr schwach wirksame Kolonne zur Trennung des reinen Methanols vom Azeotrop genügt.

Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß sich die Messungen bei kleinem x_1 (No. 10, 11, 12) durch einen hohen Wert des Aktivitätskoeffizienten γ_1 auszeichnen. Die Messungen der Werte in No. 11 und 12 wurden einige Male wiederholt und die gefundenen Werte x_1 und y_1 stimmten im wesentlichen überein. Der Meinung der Autoren nach sind die angeführten großen Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz wahrscheinlich durch die Bildung von Dimeren und niedermolekularen Polymeren des 2,3-Dichlor-1,3-butadiens verursacht, da bei den Messungen die Gleichgewichtstemperatur steigt, aber hauptsächlich deshalb, weil in diesen Gemischen der Methanolgehalt, der zum Teil stabilisierend auf das 2,3-Dichlor-1,3-butadien wirkt, gering ist. (Die Dimere, ob vom Cyklooctadien- oder Cyklohexen-Typ, wirken beträchtlich sowohl auf die Erhöhung des Siedepunktes, als auch auf den Brechungsindex der Gemische ein [3].)

Aus Tab. 2 und aus den Abb. 1 und 2 geht weiters hervor, daß das untersuchte System eine große Abweichung vom idealen Verhalten aufweist, was offensichtlich durch die große Differenz sowohl der Polarität beider Komponenten, als auch der chemischen Zusammensetzung gegeben ist.

ROVNOVÁHA KVAPALINA—PARA V SÚSTAVE METANOL—2,3-DICHLÓR-1,3-BUTADIÉN

M. Čihová, J. Vojtko, M. Hrušovský

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava

Premerala sa závislosť tlaku pár 2,3-dichlór-1,3-butadiénu od teploty a namerala sa rovnováha v sústave metanol—2,3-dichlór-1,3-butadién pri absolútnom tlaku 200 torr. Zistilo sa, že pre tlak pár 2,3-dichlór-1,3-butadiénu platí Antoineova rovnica:

$$\log P = 8,0014 - \frac{2040,5}{296,6 + t}$$

Pri meraní rovnováhy kvapalina—para skúmaného systému sa zistilo, že sústava metanol—2,3-dichlór-1,3-butadién tvorí azeotrop s minimom bodu varu a má veľkú odchýlku od Raoultovho zákona, čo potvrdzujú hodnoty aktivitných koeficientov. Zloženie zodpovedajúce azeotropickému bodu pri danom tlaku je $x_1 = y_1 = 0,772$ a zodpovedajúca teplota je $t_{\text{azeot.}} = 31,65^\circ\text{C}$.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР СИСТЕМЫ МЕТАНОЛ—2,3-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕН

М. Чигова, Я. Войтко, М. Грушовский

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Была измерена зависимость давления паров 2,3-дихлор-1,3-бутадиена от температуры и измерилось равновесие системы метанол—2,3-дихлор-1,3-бутадиен при абсолютном давлении 200 *торр*. Нашли, что давление паров 2,3-дихлор-1,3-бутадиена описывается уравнением Антуана в виде:

$$\log P = 8,0014 - \frac{2040,5}{296,6 + t}$$

Измерение равновесия жидкость—пар исследуемой системы показало, что система метанол—2,3-дихлор-1,3-бутадиен образует азеотроп с минимумом точки кипения и проявляет большое отклонение от закона Рауля, на что указывают значения коэффициентов активности. Был найден состав, соответствующий азеотропной точке при данном давлении, $x_1 = y_1 = 0,772$ и соответствующая температура $t_{\text{азеот.}} = 31,65^\circ$.

Перевела Т. Диллингерова

LITERATUR

1. Carothers W. H., Berchett G. I., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2004 (1933).
2. Klebaňskij A. L., Beleňkaja A. P., Čevyčalova K. K., *Ž. prikl. chim.* 200 (1946).
3. Hrušovský M., nichtveröffentlichte Ergebnisse.
4. Timmermans J., *Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds*, Vol. **2**, 252. Elsevier, Amsterdam 1965.
5. Berčík J., Tölgyessy J., *Potenciometria II*, 402. Verlag Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1964.
6. Barr W. E., Anhorn V. I., *Instruments* **20**, 822 (1947).
7. Zimmerli A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **10**, 283 (1938).
8. Calingaert G., Davis D. S., *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1287 (1925).
9. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kapalina—pára (Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf)*. Verlag Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1955.
10. Gillespie D. T. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 575 (1946).
11. Otsuki H., Williams C. F., *Chem. Eng. Progress Symp., Ser.* **49**, No. 6, 55 (1953).

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Januar 1968

Adresse der Autoren:

Dipl. Ing. Milina Čihová, Dipl. Ing. Ján Vojtko, Prof. Dr. Dipl. Ing. Mikuláš Hrušovský, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.