

PÔVODNÉ OZNÁMENIA

Izotermická rovnováha kvapalina—para v sústave 1-hexén—benzén pri teplote 25 °C

J. DOJČANSKÝ, J. HEINRICH, J. SUROVÝ

*Katedra procesov a zariadení chemickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Namerali sa rovnovážne údaje kvapalina—para pre sústavu 1-hexén—benzén pri teplote 25 °C. Získané údaje sa korelovali pomocou Redlichovej—Kisterovej rovnice 4. poriadku. Uvádzajú sa konštanty tejto rovnice.

Aby sa zistila závislosť aktivitných koeficientov zložiek od koncentrácie pre sústavu 1-hexén—benzén, merala sa izotermická rovnováha kvapalina—para pri teplote 25 °C. Zistené údaje sa použijú pri termodynamickom spracovaní rovnovážnych údajov kvapalina—kvapalina niektorých ternárnych sústav.

Experimentálna časť

1-Hexén sa pripravil z 1-brómpropánu a z alylbromidu za použitia Grignardovho činidla podľa postupu G. B. Kistiakovského [1]. Reakčný produkt sa čistil rektifikáciou v sklenej kolónke dlhej 1,5 m plnenej keramikými krúžkami o \varnothing 5 mm. Keďže takto získaný 1-hexén obsahoval ešte malé množstvo nezreagovaného alylbromidu, odstránil sa tento azeotropickou destiláciou s metanolom. Z azeotropickej zmesi (47,5 — 48,0 °C pri atmosférickom tlaku) sa 1-hexén získal vypraním metanolu vodou.

Vlastnosti získaného 1-hexénu (v zátvorke sú údaje z literatúry [2]):

$$n_D^{20} = 1,3879 \quad (1,3876); \quad \rho_{25^\circ} = 0,6704 \text{ g/ml} \quad (0,6688 \text{ g/ml}).$$

Benzén sa pripravil z čistého benzénu bez tiofénu dvojnásobnou kryštalizáciou. Fyzikálne vlastnosti pripraveného benzénu (v zátvorke sú údaje z literatúry [2]):

$$n_D^{20} = 1,5010 \quad (1,5011); \quad \rho_{25^\circ} = 0,8736 \text{ g/ml} \quad (0,87368 \text{ g/ml});$$

$$\text{bod tuhnutia} = 5,5 \text{ }^\circ\text{C} \quad (5,533 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Rovnovážne údaje kvapalina—para sa stanovili v Gillespieho prístroji [3]. Prístroj sa chladil metanolom o teplote -20 °C. Teplota 25 °C s presnosťou $\pm 0,1$ deg sa udržiavala automatickou reguláciou tlaku. Tlak sa meral upraveným manometrom SCR V s presnosťou $\pm 0,05$ torr. Zloženie rovnovážnych fáz sa stanovilo meraním indexu lomu pri 20 °C. Závislosť indexu lomu od koncentrácie sa korelovala pomocou vzťahu uvádzaného v literatúre [4]:

$$\frac{x_1 x_2}{n_D - x_1 n_{D1} - x_2 n_{D2}} = A' + B' x_2. \quad (1)$$

Metódou najmenších štvorcov sa získali tieto hodnoty konštánt: $A' = -28,91$, $B' = 10,52$.

Index lomu sa meral s presnosťou $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Výsledky merania sú uvedené v tab. 1. Hodnoty γ_1/γ_2 , γ_1 a γ_2 sa počítali zo vzťahov:

$$\gamma_1/\gamma_2 = \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{P_2^0}{P_1^0}, \quad (2)$$

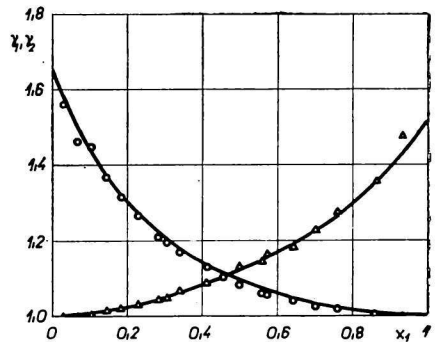
$$\gamma_i = \frac{P \cdot y_i}{P_i^0 \cdot x_i}. \quad (3)$$

Tabuľka 1

Namerané a korelované hodnoty rovnovážnych koncentrácií a aktivitných koeficientov

n	x_1	y_1	P [torr]	γ_1	γ_2	$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$	$(\gamma_1)_{\text{korel.}}$	$(\gamma_2)_{\text{korel.}}$	$\left(\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{\text{korel.}}$
0	0,000	0,000	95,1	—	1,000	0,214*	1,654	1,000	0,219
1	0,032	0,091	101,4	1,559	1,001	0,192	1,579	1,001	0,198
2	0,068	0,172	107,1	1,464	1,001	0,165	1,506	1,003	0,176
3	0,105	0,248	113,4	1,448	1,002	0,160	1,440	1,007	0,155
4	0,146	0,310	119,4	1,370	1,014	0,131	1,378	1,014	0,133
5	0,186	0,365	124,2	1,317	1,019	0,112	1,326	1,022	0,113
6	0,229	0,415	129,2	1,266	1,031	0,089	1,278	1,031	0,093
7	0,286	0,475	135,0	1,212	1,044	0,065	1,226	1,047	0,069
8	0,307	0,496	136,9	1,196	1,047	0,058	1,209	1,053	0,060
9	0,340	0,524	140,6	1,171	1,066	0,041	1,185	1,063	0,047
10	0,415	0,589	147,6	1,132	1,090	0,016	1,139	1,089	0,019
11	0,459	0,622	150,4	1,102	1,105	-0,001	1,117	1,105	0,004
12	0,501	0,652	154,1	1,084	1,130	-0,018	1,098	1,123	-0,010
13	0,560	0,696	157,8	1,060	1,146	-0,034	1,076	1,149	-0,029
14	0,574	0,704	159,4	1,057	1,165	-0,042	1,071	1,156	-0,033
15	0,644	0,756	164,1	1,041	1,183	-0,055	1,050	1,192	-0,055
16	0,702	0,793	168,1	1,026	1,228	-0,078	1,036	1,226	-0,073
17	0,761	0,832	172,5	1,019	1,275	-0,097	1,024	1,266	-0,092
18	0,866	0,903	178,3	1,005	1,357	-0,130	1,008	1,355	-0,128
19	0,934	0,949	181,6	0,998	1,476	-0,170	1,002	1,429	-0,154
20	1,000	1,000	185,0	1,000	—	-0,190*	1,000	1,519	-0,182

* Hodnoty získané grafickou extrapoláciou.



Obr. 1. Závislosť γ_1 , $\gamma_2 = f(x)$ pre sústavu 1-hexén—benzén pri $t = 25^\circ\text{C}$.

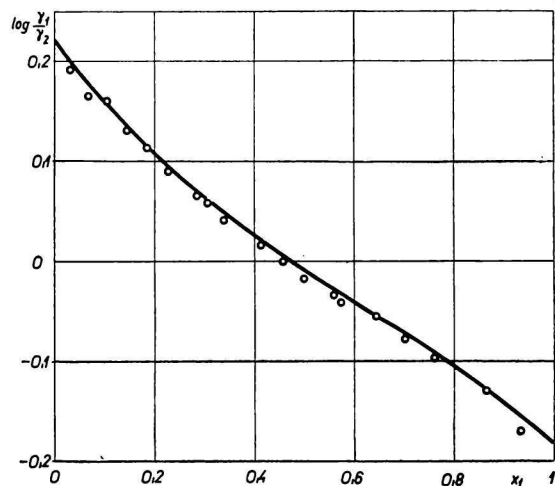
○ namerané hodnoty γ_1 ; \triangle namerané hodnoty γ_2 ; — hodnoty vypočítané z Redlichovej—Kisterovej rovnice.

Pri hodnotení termodynamickkej konzistencie nameraných údajov sa vychádzalo z podmienky [5]:

$$\int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot dx_1 = 0. \quad (4)$$

Plochy medzi osou x a krivkou $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x_1)$, preloženou experimentálnymi bodmi, líšia sa o 5 %, takže termodynamickú konzistenciu možno považovať za uspokojivú.

Na obr. 1 a 2 sú graficky znázornené závislosti γ_1 , $\gamma_2 = f(x)$ a $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x)$ pre sústavu 1-hexén—benzén pri 25 °C.



Obr. 2. $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x)$ pre sústavu 1-hexén—benzén pri $t = 25$ °C.
○ namerané hodnoty; — hodnoty vypočítané z Redlichovej—Kisterovej rovnice.

Na koreláciu hodnôt $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x)$ sa použila Redlichova—Kisterova rovnica 4. poriadku [6]:

$$\log \gamma_1/\gamma_2 = b(1 - 2x_1) + c[6x_1(1 - x_1) - 1] + d(1 - 2x_1)[1 - 8x_1(1 - x_1)]. \quad (5)$$

Hodnoty konštánt, vypočítané metódou najmenších štvorcov, sú: $b = 0,1817$, $c = -0,0185$, $d = 0,0184$.

Pomocou Redlichových—Kisterových rovníc 4. poriadku [6] sa vypočítali hodnoty aktivitných koeficientov γ_1 a γ_2 . Korelované údaje sú uvedené v tab. 1.

Z porovnania nameraných a vypočítaných hodnôt vidieť, že Redlichova—Kisterova rovnica 4. poriadku poskytuje hodnoty γ_1 , γ_2 a γ_1/γ_2 blízke experimentálnym údajom.

Odchýlky nameraných hodnôt od korelovaných hodnôt ležia pre γ_1 v intervale ± 3 % a pre γ_2 v intervale $\pm 3,2$ %.

Symbody

index 1	prchavejšia zložka (1-hexén)
index 2	menej prchavá zložka (benzén)
x_i	molárny zlomok v kvapaline
y_i	molárny zlomok v pare

P	celkový tlak
P_1^0	tlak pár čistej zložky
γ_i	aktivitný koeficient zložky i
b, c, d	konštanty Redlichovej—Kisterovej rovnice 4. poriadku
n_D	index lomu roztoku 1-hexén—benzén pri 20 °C
n_{D1}	index lomu čistej zložky pri 20 °C
A', B'	konštanty

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР
В СИСТЕМЕ 1-ГЕКСЕН—БЕНЗОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 25°

Я. Дойчански, Ю. Геиндрих, Ю. Суровы

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии
Словацкого политехнического института, Братислава

В работе приводятся измеренные равновесные значения жидкость—пар для системы 1-гексен—бензол при температуре 25°. На основе измеренных значений были рассчитаны константы уравнения 4. порядка Ридлих—Кистера. Значения констант следующие: $b = 0,1817$, $c = -0,0185$, $d = 0,0184$. Сравняются измеренные и корреляционные зависимости γ_1 ; $\gamma_2 = f(x)$ и $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x)$.

Preložila T. Dillingarová

ISOTHERMISCHES GLEICHGEWICHT FLÜSSIGKEIT—DAMPF
IM SYSTEM 1-HEXEN—BENZOL
BEI EINER TEMPERATUR VON 25 °C

J. Dojčanský, J. Heinrich, J. Surový

Lehrstuhl für Prozesse und Anlagen der chemischen Technologie
an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit werden die gemessenen Gleichgewichtsangaben Flüssigkeit—Dampf für das System 1-Hexen—Benzol bei einer Temperatur von 25 °C angeführt, aus denen die Konstanten der Redlich—Kisterschen Gleichung 4. Ordnung berechnet wurden. Die Werte der Konstanten sind: $b = 0,1817$, $c = -0,0185$, $d = 0,0184$. Es werden die gemessenen und die korrelierten Abhängigkeiten verglichen: γ_1 ; $\gamma_2 = f(x)$ und $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x)$.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Kistiakovskiy G. B., *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 140 (1936).
2. Rossini D., *Selected Values of Properties of Hydrocarbons. National Bureau of Standards, Circular C 641.*
3. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kapalina—pára*, 242. Nakladatelství ČSAV, Praha 1955.

4. LARA R. F., LU B. C. Y., *J. Chem. Eng. Data* **11**, 47 (1966).
5. REDLICH O., KISTER A. T., TURNQUIST C. E., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* **48**, No 2, 49 (1952).
6. REDLICH O., KISTER A. T., *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).

Do redakcie došlo 9. 1. 1967

Adresa autorov:

Ing. Ján Dojčanský, Ing. Július Heinrich, Ing. Július Surový, CSc., Katedra procesov a zariadení chemickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.