

ROVNOVÁHA KVAPALINA—PARA SÚSTAVY  
IZOPROPYLCHLORID—ALYLCHLORID

J. DYKYJ, J. PAULECH, M. ŠEPRÁKOVÁ

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Pri výrobe alylchloridu chloráciou propylénu vzniká vždy sekundárnou adíciou chlorovodíka na propylén určité množstvo izopropylchloridu, ktorý znečisťuje hlavný produkt. Izopropylchlorid možno od alylchloridu oddeliť destilačne. Keďže body varu oboch látok sú pomerne blízke, možno očakávať, že relatívna prchavosť bude blízka jednotke a na oddelenie bude potrebná pomerne účinná rektifikačná kolóna. Pre výpočet kolóny boli v našom laboratóriu stanovené rovnovážne údaje. Okrem rovnováhy kvapalina—para binárnej zmesi stanovil sa aj tlak pár čistých látok.

## Experimentálna časť

*Použité preparáty*

Izopropylchlorid sme vyrobili podľa J. F. Norrisa a H. B. Taylora [6] z izopropylalkoholu a koncentrovanej kyseliny solnej za prítomnosti bezvodého chloridu zinočnatého. Alylchlorid sme získali vysokoteplnou chloráciou propylénu [15]. Surové preparáty sme vyčistili opakovanou rektifikáciou. Fyzikálne vlastnosti použitých látok sú v tab. 1.

Tlak pár izopropylchloridu a alylchloridu sme stanovili dynamickou metódou na Swiętosławského ebulliometri. Tlak pár sme merali modifikovaným Zimmerliho tlakomerom [9], odčítali katetometrom a udržiavali na konštantnej hodnote pomocou manostatu [10]. Teplotu sme merali normálnymi ortuťovými teplomerami. Pretože alylchlorid, i keď je čistý, je pomerne málo stabilný, bolo potrebné pracovať vždy s čerstvo destilovaným preparátom.

Získané výsledky (tab. 2) sme korelovali pomocou Antoineovej rovnice, pričom konštanty rovnice sme počítali metódou najmenších štvorcov. Tlak pár izopropylchloridu v rozmedzí od 170 mm Hg do 870 mm Hg (od  $-18^{\circ}\text{C}$  do  $39^{\circ}\text{C}$ ) možno vyjadriť rovnicou

$$\log P_{(\text{mm})}^{\circ} = 6,6452 - \frac{947,54}{216,62 + t} \quad (1)$$

a alylchloridu v rozmedzí od 138 mm Hg do 826 mm Hg (od  $3,3^{\circ}\text{C}$  do  $47,3^{\circ}\text{C}$ ) rovnicou

$$\log P_{(\text{mm})}^{\circ} = 6,6562 - \frac{956,99}{208,60 + t} \quad (2)$$

Priemerná relatívna odchýlka medzi nameranými a vypočítanými hodnotami je pri izopropylchloride  $\pm 0,2\%$  a pri alylchloride  $\pm 0,1\%$ .

Tabuľka 1  
Fyzikálne vlastnosti použitých preparátov

	Index lomu $n_D$	Hustota pri 20 °C $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Bod varu pri 760 mm Hg °C
<i>Izopropylchlorid</i>			
Náš preparát	1,3781 (20 °C) 1,3810 (15 °C)	0,8612	35,09
Údaje literatúry	1,38110 (15 °C) [12]	0,86168 [12]	34,8 [12] 36,2—36,5 [13]
<i>Alylchlorid</i>			
Náš preparát	1,4152 (20 °C)	0,9364	44,88
Údaje literatúry	1,41538 (20 °C) [7] 1,4151 (20 °C) [1]	0,9379 [7] 0,9374 [1]	44,4—44,6 [7] 44,6 [1] 45,1 [14] 44,6 [5]

Tabuľka 2  
Tlak pár izopropylchloridu a alylchloridu

<i>Izopropylchlorid</i>				<i>Alylchlorid</i>			
$t$ °C	$P_{\text{exp}}^o$ mm Hg	$P_{\text{vyp}}^o$ mm Hg	%	$t$ °C	$P_{\text{exp}}^o$ mm Hg	$P_{\text{vyp}}^o$ mm Hg	%
—1,80 +1,20 4,63	171,0 196,7 230,8	171,5 197,3 230,4	+0,35 +0,30 —0,13	3,27 7,53 10,93	137,8 168,6 198,6	137,8 169,2 198,1	0,00 +0,36 —0,20
9,03 12,63 15,70	279,6 326,0 370,2	279,3 325,1 368,6	—0,11 —0,28 —0,41	14,05 15,48 18,25	228,3 243,3 274,2	228,0 242,9 273,9	—0,13 —0,16 —0,11
20,30 24,73 27,71	443,2 523,7 583,6	442,4 523,8 584,9	—0,16 +0,04 +0,24	22,84 27,07 29,96	331,8 393,8 440,6	332,1 394,0 441,3	+0,09 +0,05 +0,14
31,27 35,10 39,00	663,0 760,0 869,5	665,0 760,2 867,8	+0,30 +0,04 +0,20	37,04 43,85 44,85 47,32	575,5 733,6 759,9 825,5	575,8 733,5 759,1 825,7	+0,05 +0,01 —0,09 +0,02

Rovnováhu kvapalina—para sme merali prístrojom, ktorý bol v podstate Gillespieho prístroj, modifikovaný H. Otsukim a C. F. Williamsom [8]. Časti prístroja, kde sa stýkala kvapalina s parou, t. j. varnú banku, Cottrellovu pumpičku a oddeľovač sme starostlivo tepelne izolovali. V tepelne neizolovaných častiach prístroja, napr. v Cottrellovej pumpičke nastáva počas dopravy zmesi kvapaliny s parou čiastočná kondenzácia pary a tým sa mení aj zloženie fáz. Straty tepla do okolia z neizolovaného prístroja môžu mať väčšie výkyvy, preto do zberačov, kde sa zachytáva kvapalina a kondenzovaná para, nemusia trvale tiecť vzorky toho istého zloženia. Keďže zmes dielčích rovnovážnych vzoriek nie je rovnovážna, môže byť tým spôsobená chyba.

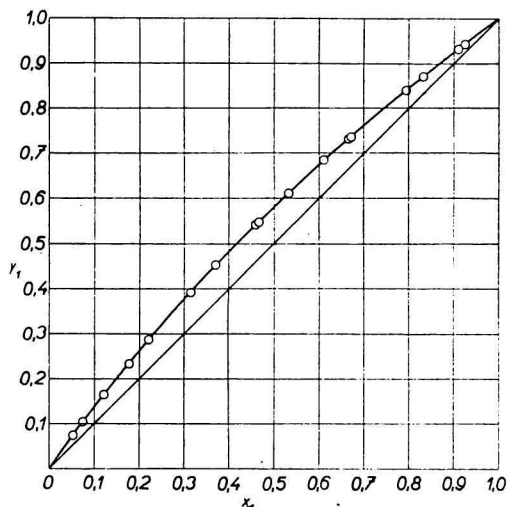
Rovnováhu sme stanovili pri tlaku 760 mm Hg. Teplotu sme merali ciachovanými ortuťovými teplomerami.

Čistý alychlchlorid sa za zvýšenej teploty polymerizuje a jeho index lomu sa mení. Ukázalo sa však, že izopropylchlorid stabilizuje alychlchlorid do tej miery, že sme mohli vzorky fáz analyzovať refraktometricky napriek tomu, že na dosiahnutie rovnováhy bolo potrebné variť vzorku 2 hodiny i viacej. Na meranie indexu lomu sme použili Zeissov ponorný refraktometer, ktorým možno merať  $n_D$  na 5 desiatinných miest. Pri značnom rozdiel indexov lomu obidvoch látok sme mohli určiť zloženie vzoriek s presnosťou asi  $\pm 0,02$  % mol. Výsledky sú v tab. 3 a na obr. 1.

Tabuľka 3

Rovnováha kvapalina—para izopropylchlorid (1)—alychlchlorid (2) pri 760 mm Hg

$n$	$t$ °C	$x_1$	$y_1$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\alpha_{\text{exp}}$	$\eta$
1	44,05	0,0518	0,0751	0,0319	0,0016	1,486	—0,004
2	43,80	0,0750	0,1066	0,0268	0,0010	1,472	+0,001
3	43,22	0,1208	0,1661	0,0216	0,0018	1,454	+0,003
4	42,60	0,1752	0,2346	0,0178	0,0018	1,443	—0,001
5	42,01	0,2198	0,2877	0,0163	0,0042	1,432	—0,000
6	41,04	0,3144	0,3929	0,0099	0,0052	1,411	+0,003
7	40,40	0,3695	0,4521	0,0098	0,0069	1,408	—0,002
8	39,53	0,4599	0,5431	0,0070	0,0088	1,396	—0,001
9	39,52	0,4657	0,5479	0,0054	0,0090	1,390	+0,004
10	38,82	0,5318	0,6116	0,0057	0,0114	1,386	+0,002
11	38,16	0,6110	0,6847	0,0041	0,0116	1,383	—0,001
12	37,63	0,6653	0,7325	0,0042	0,0138	1,378	+0,000
13	37,53	0,6702	0,7370	0,0051	0,0145	1,379	—0,002
14	36,56	0,7938	0,8409	0,0032	0,0155	1,373	—0,003
15	36,13	0,8322	0,8715	0,0045	0,0191	1,368	+0,000
16	35,60	0,9090	0,9316	0,0031	0,0195	1,363	+0,001
17	35,40	0,9230	0,9424	0,0044	0,0206	1,365	—0,001



Obr. 1. Rovnováha kvapalina—para sústavy izopropylchlorid (1)—allylchlorid (2) pri 760 mm Hg.

### Diskusia

Ako vidieť na obr. 1, rovnovážna krivka leží blízko diagonály diagramu. Malá nepresnosť v stanovení rovnovážnej krivky bude mať preto značný vplyv na vypočítaný počet teoretických poschodí rektifikačnej kolóny. Je to príklad, keď pre technickú prax sú potrebné rovnovážne údaje pomerne značne presné.

Pre odhad náhodných chýb odporúčajú E. Hála a spolupracovníci [3] krivku  $(y_1 - x_1) = f(x_1)$ . Pri grafickom vynesení uvedenej závislosti prejavia sa náhodné chyby ako odchýlky experimentálnych bodov od plynulej krivky. Maximálna odchýlka bodov  $(y_1 - x_1)$  od krivky bola 0,06 % mol., priemerná odchýlka bola asi 0,015 % mol.

Pre posúdenie systematických chýb sme volili kritérium termodynamickej konzistencie, ktoré navrhli O. Redlich a spolupracovníci [11] pre izotermické procesy. Podľa tohto má byť

$$\int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (3)$$

Pri výpočte aktivitných koeficientov sme predpokladali, že parná fáza má vlastnosti ideálneho plynu, t. j.

$$\log \gamma_1 = \log \frac{y_1 P}{x_1 P_1^0} \quad (4)$$

Integrál (3) sme počítali graficky. Ukázalo sa, že kladná časť plochy je len o 2 % väčšia než záporná časť. E. F. G. Herrington [4] rozšíril Redlichovo kritérium na izobarické procesy. Hodnota integrálu (3) pri izobarických procesoch nemusí byť nulová, ale môže sa rovnať akejsi kladnej alebo zápornej hodnote  $I$ . Podľa Herringtona izobarické údaje sú konzistentné, ak

$$I = \frac{150|T_{1,\text{var}} - T_{2,\text{var}}|}{T_{\text{min}}} > D = \frac{100|I|}{|A| + |B|}, \quad (5)$$

kde  $T_{1,\text{var}}$  a  $T_{2,\text{var}}$  sú body varu zložiek,  $T_{\text{min}}$  je najnižší bod varu zmesi (v našom prípade  $T_{\text{min}} = T_{1,\text{var}} = 308,25$  °K),  $|A|$  a  $|B|$  sú absolútne hodnoty veľkosti kladnej a zápornej zložky (plochy) integrálu (3). V našom prípade  $I = 4,8$ ,  $D = 1$ ; namerané hodnoty sú preto konzistentné.

Hodnoty  $\log \gamma_1$  a  $\log \gamma_2$  (tab. 3) sú blízke nule, t. j. aktivitné koeficienty sú blízke jednotke. Sústava izopropylechlorid—alylechlorid je takmer ideálna. Napriek tomu s ohľadom na požadovanú presnosť bolo potrebné premerať rovnovážne hodnoty v celom rozsahu.

Pre interpoláciu hodnôt sme volili Hállovu [2] rovnicu s tromi konštantami:

$$\alpha = \frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} = \frac{1 + a x_1}{b + c x_1} \quad (6)$$

Rovnica s konštantami

$$a = 2,3715, \quad b = 0,6637, \quad c = 1,8147$$

veľmi dobre reprodukuje hodnoty relatívnej prchavosti. V poslednom stĺpci tab. 3 sú uvedené rozdiely medzi relatívnou prchavosťou vypočítanou z rovnice (6)  $\alpha_{\text{vyp}}$  a experimentálnymi hodnotami  $\alpha_{\text{exp}}$ :

$$\eta = \alpha_{\text{vyp}} - \alpha_{\text{exp}} \quad (7)$$

Priemerná hodnota odchýlok  $\eta$  je  $\pm 0,0015$ .

#### Použité symboly

$P$	— úhrnný tlak sústavy
$P_0, P_i^0$	— tlak pár čistej zložky
$T$	— absolútna teplota
$x_1$	— mólový zlomok zložky $I$ v kvapalnej fáze
$y_1$	— mólový zlomok zložky $I$ v parnej fáze
$\alpha$	— relatívna prchavosť ( $\alpha = y_1 x_2 / y_2 x_1$ )
$\gamma_i$	— aktivitný koeficient zložky $i$

### Сúhrn

Namerál sa tlak pár *izopropylechloridu* v rozmedzí teplôt od  $-1,80^{\circ}\text{C}$  do  $39,00^{\circ}\text{C}$  a *alychloridu* v rozmedzí od  $3,27^{\circ}\text{C}$  do  $47,32^{\circ}\text{C}$ . Tlak pár *izopropylchloridu* možno vyjadriť rovnicou (1) a *alychloridu* rovnicou (2). Priemerná odchýlka vypočítaných hodnôt od nameraných je pri *izopropylchloride*  $\pm 0,2\%$ , pri *alychloride*  $\pm 0,1\%$ .

Namerala sa izobarická rovnováha kvapalina—para sústavy *izopropylchlorid* (1)—*alychlorid* (2). Relatívnu prchavosť sústavy možno vyjadriť rovnicou

$$\alpha = \frac{1 + 2,3715 x_1}{0,6637 + 1,8147 x_1}$$

Priemerná hodnota odchýlok medzi nameranými a vypočítanými hodnotami je  $\pm 0,0015$ . Namerané výsledky sú termodynamicky konzistentné. Sústava je takmer ideálna.

### РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМЕ ХЛОРИСТЫЙ ИЗОПРОПИЛ—ХЛОРИСТЫЙ АЛЛИЛ

Я. ДИКИЙ, И. ПАУЛЕХ, М. ШЕПРАКОВА

Петрохимический научно-исследовательский институт в Новых

#### Выводы

Измерены давления пара хлористого изопропила в пределах температур от  $-1,80^{\circ}$  до  $39,00^{\circ}$  и хлористого аллила в промежутке от  $3,27^{\circ}$  до  $47,32^{\circ}$ . Давление пара хлористого изопропила управляется уравнением (1), давление пара хлористого аллила — уравнением (2). Среднее отклонение вычисленных значений от наблюдаемых у хлористого изопропила  $\pm 0,2\%$ , у хлористого аллила  $\pm 0,1\%$ .

Измерено изобарическое равновесие жидкость—пар в системе хлористый изопропил (1) — хлористый аллил (2). Относительную летучесть системы можно представить уравнением

$$\alpha = \frac{1 + 2,3715 x_1}{0,6637 + 1,8147 x_1}$$

Среднее значение отклонений вычисленных значений от наблюдаемых  $\pm 0,0015$ . Система является почти идеальной.

Поступило в редакцию 20. 7. 1959 г.

ISOPROPYLCHLORID—ALLYLCHLORID FLÜSSIGKEIT—DAMPF-  
GLEICHGEWICHT

J. DYKYJ, J. PAULECH, M. ŠEPRÁKOVÁ

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

## Zusammenfassung

Es wurde der Dampfdruck des *Isopropylchlorids* im Temperaturintervall von  $-1,80^{\circ}\text{C}$  bis  $39,00^{\circ}\text{C}$  und des *Allylchlorids* im Temperaturintervall von  $3,27^{\circ}\text{C}$  bis  $47,32^{\circ}\text{C}$  gemessen. Der Dampfdruck des *Isopropylchlorids* kann durch die Gleichung (1), der des *Allylchlorids* durch die Gleichung (2) ausgedrückt werden. Die durchschnittliche Abweichung der berechneten Werte von den gemessenen beträgt bei *Isopropylchlorid*  $\pm 0,2\%$ , bei *Allylchlorid*  $\pm 0,1\%$ .

Es wurde das isobare Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf des Systems *Isopropylchlorid* (1)—*Allylchlorid* (2) gemessen. Die relative Flüchtigkeit des Systems kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\alpha = \frac{1 + 2,3715 x_1}{0,6637 + 1,8147 x_1}$$

Der Durchschnittswert der Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten beträgt  $\pm 0,0015$ . Die gemessenen Ergebnisse sind thermodynamisch konsistent. Das vorliegende System ist ein fast ideales.

In die Redaktion eingelangt den 20. 7. 1959

## LITERATÚRA

1. Groll H. P. A., Hearne G., *Ind. Eng. Chem.* 31, 1530 (1939). — 2. Hála E., *Chem. listy* 51, 406 (1957). — 3. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kvapalina—para*, Praha 1955, 257. — 4. Herrington E. F. G., *J. Inst. Petrol.* 37, 457 (1951). — 5. Jordan T. E., *Vapor Pressure of Organic Compounds*, New York 1954, 38. — 6. Norris J. F., Taylor H. B., *J. Am. Chem. Soc.* 47, 757 (1924). — 7. Nozaki K., Ogg R. A., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 64, 703—716 (1942). — 8. Otsuki H., Williams C. F., *Chem. Eng. Progress Symp.*, Ser. 49, No 6, 55 (1953). — 9. Paulech J., *Chem. průmysl* 5, 392 (1955). — 10. Paulech J., *Chem. průmysl* 8, 367 (1958).

11. Redlich O., Kister A. T., Turnquist C. E., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 48, No. 2, 49 (1952). — 12. Rex A., *Z. physik. Chem.* 55, 364 (1906). — 13. Rust F. F., Vaughan W. E., *J. Org. Chem.* 6, 479—488 (1941). — 14. Timmermans J., *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, New York, Amsterdam, London, Brussels 1950, 280. — 15. Williams E. C., *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 37, 157—207 (1941).

Do redakcie došlo 20. 7. 1959

Adresa autorov:

Dr. inž. Jaroslav Dykyj, inž. J. Paulech, Milina Šepráková, Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.