

Izotermická rovnováha kvapalina—para v sústave benzén—cyklohexén pri teplotách 25, 50 a 75 °C

J. DOJČANSKÝ, J. HEINRICH, J. SUROVÝ

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

Namerali sa rovnovážne údaje pre binárnu sústavu benzén—cyklohexén pri teplotách 25, 50 a 75 °C. Získané hodnoty sa korelovali pomocou Redlichovej—Kisterovej rovnice 4. poriadku. Uvádzajú sa hodnoty konštánt tejto rovnice.

Pre štúdium rovnováhy kvapalina—kvapalina niektorých ternárnych sústav bolo potrebné zistiť závislosť aktivitných koeficientov uvedených zložiek od zloženia v binárnom roztoku. Preto sa pre sústavu benzén—cyklohexén merala izotermická rovnováha kvapalina—para pri teplotách 25, 50 a 75 °C.

Experimentálna časť

Príprava benzénu

Z čistého benzénu bez tiofénu sa viacnásobnou kryštalizáciou získal benzén s takýmito fyzikálnymi vlastnosťami (v zátvorke sú údaje z literatúry [1]):

n_D^{20}	= 1,5010	(1,5011),
ρ_{25}	= 0,8736 g/cm ³	(0,87368 g/cm ³),
bod tuhnutia	= 5,5 °C	(5,533 °C).

Príprava cyklohexénu

Cyklohexén sa pripravil z cyklohexanolu dehydratáciou s 85 % kyselinou fosforečnou [2]. Surový cyklohexén sa rektifikoval v kolónke dlhej 1,5 m, plnenej keramikými krúžkami o priemere 5 mm. Fyzikálne vlastnosti získaného cyklohexénu (v zátvorke uvádzame údaje z literatúry [3]) sú:

n_D^{20}	= 1,4464	(1,4464),
ρ_{20}	= 0,8100 g/cm ³	(0,8094 g/cm ³).

Na stanovenie rovnovážnych údajov sa použil Gillespieho prístroj [4], ktorý sa chladil metanolom o teplote -20 °C alebo vodou o teplote okolo 10 °C. Teplota 25, 50 a 75 °C sa udržiavala s presnosťou $\pm 0,1$ deg automatickou reguláciou tlaku, ktorý sa meral upraveným manometrom SCR V s presnosťou $\pm 0,05$ torr. Zloženie rovnovážnych fáz sa stanovilo meraním indexu lomu pri 20 °C Zeissovým ponorným refraktometrom s presnosťou $\pm 3 \cdot 10^{-5}$.

Z nameraných hodnôt rovnovážnych koncentrácií, tlaku pár čistých zložiek a celkoveho tlaku pri teplotách 25, 50 a 75 °C sa vypočítali aktivitné koeficienty zložiek a ich pomer γ_1/γ_2 podľa rovníc:

$$\gamma_i = \frac{P y_i}{P_i^0 x_i}, \quad (1)$$

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

Výsledky meraní sú zhrnuté v tab. 1 až 3. Sústava benzén—cyklohexén vytvára azeotropický bod, ktorého zloženie sa so stúpajúcou teplotou posúva k vyšším koncentráciám benzénu. V azeotropickom bode je pri 25 °C $x_1 = 0,641$, pri 50 °C $x_1 = 0,690$ a pri 75 °C $x_1 = 0,732$.

Termodynamická konzistencia nameraných údajov sa posudzovala jednak vyšetrením podmienky [5] (celková konzistencia):

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

jednak vyšetrením podmienky [6] (lokálna konzistencia):

$$f_T(x_1) = (x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2) \Big|_a^b - \int_a^b \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \int_a^b \frac{\Delta V}{2,3 RT} dP = 0. \quad (4)$$

Pri grafickom vyšetrení podmienky danej rovnicou (3) sa plochy medzi osou x a krivkou $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x_1)$ líšili o 9 % pri 25 °C, o 12 % pri 50 °C a o 10 % pri 75 °C.

Tabuľka 1

Namerané a vypočítané hodnoty rovnovážnych koncentrácií a aktivitných koeficientov v sústave benzén—cyklohexén pri teplote 25 °C

	x_1	y_1	P [torr]	γ_1	γ_2	$\log \gamma_1/\gamma_2$	$(\gamma_1)_{\text{vypoč.}}$	$(\gamma_2)_{\text{vypoč.}}$	$(\log \gamma_1/\gamma_2)_{\text{vypoč.}}$
0	0	0	88,75	—	1,000	—	1,241	1,000	0,094
1	0,052	0,066	90,4	1,206	1,004	0,080	1,221	1,000	0,086
2	0,104	0,129	92,0	1,200	1,008	0,076	1,200	1,002	0,078
3	0,160	0,193	93,1	1,181	1,008	0,069	1,178	1,005	0,069
4	0,214	0,248	94,5	1,152	1,019	0,053	1,158	1,009	0,060
5	0,268	0,303	95,0	1,130	1,020	0,045	1,138	1,014	0,050
6	0,325	0,361	96,5	1,128	1,030	0,040	1,119	1,022	0,039
7	0,386	0,414	96,9	1,093	1,043	0,021	1,099	1,032	0,027
8	0,475	0,496	97,6	1,072	1,056	0,007	1,073	1,051	0,009
9	0,529	0,543	98,5	1,064	1,077	-0,005	1,059	1,065	-0,003
10	0,558	0,568	98,6	1,055	1,085	-0,012	1,052	1,073	-0,009
11	0,607	0,610	98,2	1,037	1,097	-0,024	1,041	1,089	-0,020
12	0,641	0,641	98,5	1,036	1,110	-0,030	1,034	1,100	-0,027
13	0,656	0,655	98,1	1,030	1,109	-0,032	1,031	1,106	-0,031
14	0,725	0,717	98,1	1,020	1,138	-0,047	1,020	1,134	-0,046
15	0,790	0,776	97,8	1,010	1,175	-0,066	1,012	1,164	-0,061
16	0,856	0,842	97,3	1,007	1,204	-0,077	1,005	1,197	-0,076
17	0,901	0,887	96,7	1,001	1,244	-0,094	1,003	1,222	-0,086
18	0,952	0,944	95,9	1,000	1,261	-0,101	1,001	1,253	-0,098
19	1,0	1,0	95,1	1,000	—	—	1,000	1,284	-0,108

Tabuľka 2

Namerané a vypočítané hodnoty rovnovážnych koncentrácií a aktivitných koeficientov v sústave benzén—cyklohexén pri teplote 50 °C

n	x_1	y_1	P [torr]	γ_1	γ_2	$\log \gamma_1/\gamma_2$	$(\gamma_1)_{\text{vypoč.}}$	$(\gamma_2)_{\text{vypoč.}}$	$(\log \gamma_1/\gamma_2)_{\text{vypoč.}}$
0	0	0	251,3	—	1,000	—	1,212	1,000	0,084
1	0,070	0,087	256,4	1,171	1,002	0,068	1,181	1,001	0,072
2	0,083	0,108	257,7	1,162	1,003	0,064	1,173	1,001	0,069
3	0,139	0,165	262,0	1,143	1,011	0,053	1,153	1,004	0,060
4	0,174	0,204	262,7	1,132	1,007	0,051	1,141	1,006	0,055
5	0,200	0,230	264,1	1,116	1,012	0,043	1,132	1,008	0,050
6	0,245	0,279	266,4	1,115	1,012	0,042	1,117	1,011	0,043
7	0,266	0,299	268,0	1,107	1,019	0,036	1,111	1,013	0,040
8	0,312	0,344	270,3	1,095	1,026	0,029	1,097	1,018	0,032
9	0,362	0,395	271,3	1,088	1,024	0,026	1,084	1,025	0,025
10	0,386	0,413	273,0	1,073	1,038	0,014	1,078	1,028	0,021
11	0,430	0,456	274,4	1,069	1,042	0,011	1,068	1,035	0,013
12	0,476	0,497	275,2	1,056	1,051	0,002	1,058	1,043	0,006
13	0,526	0,542	276,1	1,046	1,062	-0,007	1,048	1,053	-0,002
14	0,540	0,556	276,3	1,045	1,061	-0,006	1,045	1,056	-0,005
15	0,588	0,598	277,3	1,036	1,077	-0,016	1,037	1,067	-0,013
16	0,648	0,652	277,3	1,025	1,091	-0,027	1,027	1,083	-0,023
17	0,690	0,690	277,4	1,019	1,104	-0,035	1,021	1,096	-0,031
18	0,706	0,704	277,5	1,017	1,112	-0,039	1,019	1,101	-0,033
19	0,760	0,755	277,6	1,013	1,128	-0,046	1,013	1,119	-0,043
20	0,767	0,761	277,9	1,013	1,134	-0,049	1,013	1,122	-0,045
21	0,826	0,817	276,8	1,006	1,158	-0,061	1,007	1,146	-0,056
22	0,891	0,882	274,9	1,000	1,184	-0,073	1,003	1,175	-0,069
23	0,944	0,937	274,2	1,000	1,223	-0,089	1,001	1,203	-0,080
24	1,0	1,0	272,1	1,000	—	—	1,000	1,237	-0,092

Keďže hodnota posledného člena rovnice (4) býva pri menších zmenách tlaku a malých odchýlkach od ideálneho chovania veľmi malá, tento člen rovnice (4) sa zanedbal. Pre takto upravenú funkciu $f_T(x_1)$ sa vypočítali jej hodnoty vždy pri rovnako veľkých koncentračných intervaloch $\Delta x_1 = 0,1$. Údaje aktivitných koeficientov zložiek pri daných x_i sa získali z graficky znázornenej závislosti $\gamma_i = f(x_i)$.

Výsledky testu lokálnej termodynamickkej konzistencie sú na obr. 1. Keďže odchýlky hodnôt funkcie $f_T(x_1)$ od nuly sú malé, zväčša menšie než $1 \cdot 10^{-3}$, konzistenciu nameraných údajov možno považovať za dobrú.

Na koreláciu hodnôt $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x_1)$ a $\log \gamma_i = f(x_i)$ sa použili Redlichove—Kisterove rovnice 4. poriadku [7]:

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

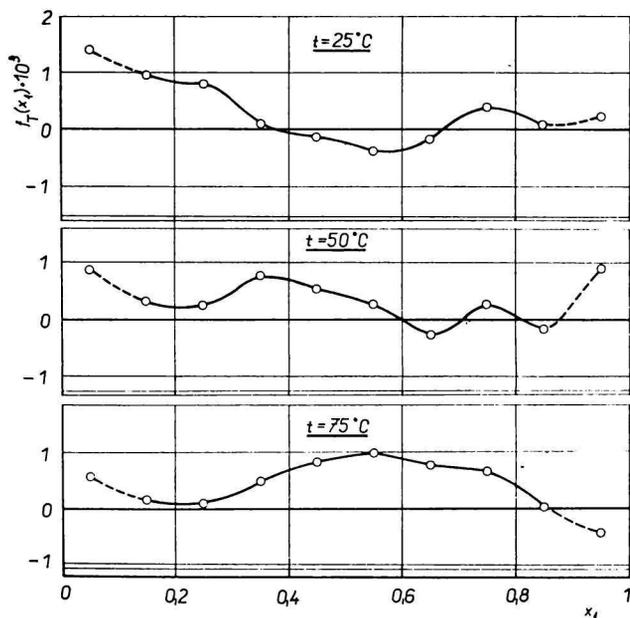
$$\log \gamma_1 = x_2^2 [b - c + d + (4c - 8d)x_1 + 12 dx_1^2], \quad (6)$$

$$\log \gamma_2 = x_1^2 [b + c + d - (4c + 8d)x_2 + 12 dx_2^2]. \quad (7)$$

Tabuľka 3

Namerané a vypočítané hodnoty rovnovážnych koncentrácií a aktivitných koeficientov v sústave benzén—cyklohexén pri teplote 75 °C

n	x_1	y_1	P [torr]	γ_1	γ_2	$\log \gamma_1/\gamma_2$	$(\gamma_1)_{\text{vypoč.}}$	$(\gamma_2)_{\text{vypoč.}}$	$(\log \gamma_1/\gamma_2)_{\text{vypoč.}}$
0	0	0	598,4	—	1,000	—	1,177	1,000	0,071
1	0,068	0,082	608,4	1,132	1,001	0,053	1,149	1,001	0,060
2	0,142	0,165	618,4	1,109	1,006	0,043	1,123	1,004	0,049
3	0,207	0,236	627,0	1,103	1,009	0,039	1,104	1,007	0,040
4	0,273	0,301	631,7	1,075	1,015	0,025	1,087	1,012	0,031
5	0,337	0,364	636,9	1,062	1,021	0,017	1,072	1,018	0,022
6	0,400	0,424	641,9	1,050	1,030	0,009	1,060	1,025	0,014
7	0,450	0,474	644,3	1,048	1,030	0,007	1,051	1,031	0,008
8	0,511	0,531	649,2	1,041	0,041	0,000	1,041	1,040	0,000
9	0,556	0,571	651,6	1,033	1,052	-0,008	1,035	1,048	-0,006
10	0,607	0,619	653,4	1,028	1,059	-0,012	1,028	1,058	-0,012
11	0,622	0,631	653,3	1,023	1,066	-0,018	1,026	1,061	-0,014
12	0,660	0,666	655,5	1,021	1,076	-0,023	1,022	1,069	-0,020
13	0,702	0,706	656,9	1,020	1,083	-0,026	1,017	1,079	-0,026
14	0,712	0,713	655,1	1,013	1,091	-0,032	1,016	1,082	-0,027
15	0,752	0,751	657,3	1,013	1,103	-0,037	1,012	1,093	-0,033
16	0,798	0,795	655,2	1,008	1,111	-0,042	1,008	1,107	-0,041
17	0,842	0,836	656,2	1,006	1,138	-0,054	1,005	1,123	-0,048
18	0,890	0,885	654,3	1,004	1,143	-0,056	1,003	1,142	-0,056
19	0,902	0,897	654,0	1,004	1,149	-0,058	1,002	1,147	-0,059
20	0,943	0,938	653,0	1,003	1,187	-0,073	1,001	1,167	-0,067
21	1,0	1,0	647,8	1,000	—	—	1,000	1,197	-0,078



Obr. 1. Test lokálnej termodynamickkej konzistencie nameraných údajov v sústave benzén—cyklohexén.

Z rovnice (5) sa hodnoty konštánt počítali metódou najmenších štvorcov. Získali sa tieto hodnoty konštánt:

	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
25 °C:	0,1039	0,0073	−0,0027
50 °C:	0,0852	0,0043	0,0027
75 °C:	0,0695	0,0036	0,0051

Hodnoty γ_1 , γ_2 a $\log \gamma_1/\gamma_2$ vypočítané podľa rovníc (5–7) pri teplotách 25, 50 a 75 °C sú uvedené v tab. 1 až 3.

Tabuľka 4

Odchýlka vypočítaných hodnôt od nameraných hodnôt γ_1 a γ_2 pre sústavu benzén—
—cyklohexén

<i>t</i> °C	γ_1		γ_2	
	prie- merná odchýlka %	maxi- málna odchýlka %	prie- merná odchýlka %	maxi- málna odchýlka %
25	±0,35	1,24	±0,75	1,77
50	±0,35	1,43	±0,67	1,64
75	±0,40	1,50	±0,45	1,68

Odchýlky vypočítaných hodnôt od nameraných hodnôt aktivitných koeficientov pre sústavu benzén—cyklohexén pri teplotách 25, 50 a 75 °C sú zhrnuté v tab. 4.

Symboly

index 1	prchavejšia zložka, benzén
index 2	menej prchavá zložka, cyklohexén
x_i	mólový zlomok v kvapaline
y_i	mólový zlomok v pare
P	celkový tlak
P_i^0	tlak pár čistej zložky
γ_i	aktivitný koeficient zložky
b, c, d	konštanty Redlichovej—Kisterovej rovnice 4. poriadku
n_D	index lomu
ρ	hustota
a, b	hranice integrálu
ΔV	zmena objemu za vzniku jedného mólu roztoku pri konštantnom T a P
R	plynová konštanta
T	absolútna teplota

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР
В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ—ЦИКЛОГЕКСЕН ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 25, 50 и 75°

Я. Дойчанский, Ю. Гейнрих, Ю. Суropy

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии
Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе приводятся измеренные данные равновесия жидкость—пар для системы бензол—циклогексен при температурах 25, 50 и 75°. На основе полученных результатов были рассчитаны константы уравнения 4 порядка Редлих—Кистера. Нашли следующие значения:

25°:	$b = 0,1039,$	$c = 0,0073,$	$d = -0,0027;$
50°:	$b = 0,0852,$	$c = 0,0043,$	$d = 0,0027;$
75°:	$b = 0,0695,$	$c = 0,0036,$	$d = 0,0051.$

Сравниваются измеренные и рассчитанные значения коэффициентов активности.

Перевела Т. Диллингерова

ISOTHERMAL LIQUID—VAPOUR EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM
BENZENE—CYCLOHEXENE AT TEMPERATURES 25, 50 AND 75 °C

J. Dojčanský, J. Heinrich, J. Surový

Department of Chemical Engineering Processes and Equipment,
Slovak Technical University, Bratislava

In the present work the liquid—vapour equilibria data in the system Benzene—cyclohexene are recorded, which have been determined at temperatures of 25, 50 and 75 °C. With the aid of these data the constants of the Redlich—Kister equation of the 4th order were calculated. Following values were found:

25 °C:	$b = 0.1039;$	$c = 0.0073;$	$d = -0.0027;$
50 °C:	$b = 0.0852;$	$c = 0.0043;$	$d = 0.0027;$
75 °C:	$b = 0.0695;$	$c = 0.0036;$	$d = 0.0051.$

The measured and calculated values of the activity coefficients are being compared.

LITERATÚRA

1. Rossini D., *Selected Values of Properties of Hydrocarbons*. Circular C 641. National Bureau of Standards, Washington 1947.
2. Weygand C., Hilgetag G., *Organisch-Chemische Experimentierkunst*, 3. Aufl., 784. J. A. Barth, Leipzig 1964.

3. Weissberger A., Proskauer E. S., *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Technique of Organic Chemistry*, Vol. VII, 86. Commercial Solvents Corporation, Terre Haute, Indiana 1955.
4. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kapalina—pára*, 242. Nakladatelství ČSAV, Praha 1955.
5. Redlich O., Kister A. T., Turnquist C. E., *Chem. Eng. Progr.*, Symp. Ser. **48**, No. 2, 49 (1952).
6. Stevenson F. D., Sater V. E., *AICHE Journal* **12**, 586 (1966).
7. Redlich O., Kister A. T., *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).

Do redakcie došlo 2. 5. 1967

Adresa autorov:

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