

Stanovenie rovnováhy kvapalina—para v systéme voda—trioxán

Š. ĎURAŠ

Chemko, n. p., Strážske

Uvádza sa rovnovážna krivka kvapalina—para pre systém voda—trioxán. Táto krivka sa vypočítala pomocou aktivitných koeficientov, ktoré sa stanovili na základe zmeraných bodov varu tohto systému.

Pri výrobe polyformaldehydu sa ako východisková surovina v stále väčšej miere používa trioxán. Jedným z bežných spôsobov jeho výroby je syntéza z vodných roztokov formaldehydu [1]. Trioxán je v systéme prítomný len v niekoľkých percentách. Literatúra [2] uvádza, že trioxán s vodou a s vodnými roztokmi formaldehydu tvorí azeotropickú sústavu s minimálnym bodom varu.

V tejto práci opisujeme stanovenie bodov varu zmesi voda—trioxán v koncentračnom rozmedzí 0—100 % mol. vody. Zo zmeraných bodov varu a tlaku pár trioxánu, vypočítaného z údajov, ktoré uvádza literatúra [3], vypočítali sa aktivitné koeficienty pre túto zmes metódou podľa H. C. Carlsona a A. P. Colburna [4]. Z takto získaných podkladov sa vypočítala rovnovážna krivka systému kvapalina—para.

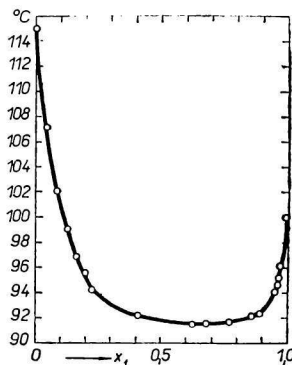
Experimentálna časť

Použité suroviny

Trioxán sa pripravil laboratórne z 50 % roztoku formaldehydu obdobným postupom, ako uvádza C. E. Frank [1]. Čistý produkt po dvojnásobnej kryštalizácii z vody a po oddelení vody na rektifikačnej kolóne mal tieto parametre: bod topenia 61,3 °C (Koflerov blok); bod varu 114,5 °C/760 torr; obsah vody (stanovený Fischerovou metódou) pod 0,03 %.

Rovnovážne meranie

Body varu sa stanovili vo Šwiętoslowskeho ebulliometri ([5], str. 206) pri 760 torr. Namerané body varu sú graficky znázornené na obr. 1. Body varu sa merali teplomerom, ktorý mal delenie na 0,02 °C. Teploty sa zaokružovali na desatiny stupňa. Zmes voda—trioxán sa navažovala na analytických váhach na štyri desatinné miesta.



Obr. 1. Body varu zmesi voda—trioxán pri 760 torr.

Diskusia

Tlak pár čistého trioxánu

Z experimentálnych údajov o tlaku pár, ktoré uvádza literatúra [3], vypočítala sa metódou lineárnej regresnej analýzy závislosť tlaku pár od teploty. Na výpočet sa bralo šesť údajov pri teplotách 37,5—129 °C. Antoineova rovnica pre tlak pár trioxánu má tento tvar:

$$\log P_2^0 = 7,5127 - \frac{1539,2}{218,2 + t}, \quad (1)$$

kde P_2^0 = tlak pár trioxánu,

t = teplota v °C.

Pri tlaku pár trioxánu nepresahuje relatívna chyba 5 %.

Výpočet aktivitných koeficientov

Koeficienty sa vypočítali z bodu varu azeotropu a z bodov varu zmesi voda—trioxán.

a) Výpočet z bodu varu azeotropu

Bod varu azeotropu sa stanovil 91,5 °C pri zložení $x_1 = y_1 = 0,682$, kde x_1 je molárny zlomok vody v kvapaline a y_1 v pare.

Pri reálnych roztokoch platí pre parciálny tlak vzťah

$$p_1 = y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^0, \quad (2)$$

kde P_1^0 a P_2^0 = tlaky pár vody a trioxánu,

p_1 a p_2 = parciálne tlaky vody a trioxánu,

γ_1 a γ_2 = aktivitné koeficienty,

P = celkový tlak.

Keďže molárne objemy vody a trioxánu sú značne rozdielne, použila sa na výpočet aktivitných koeficientov van Laarova rovnica ([5], str. 66). Vypočítané konštanty v tejto rovnici majú hodnotu: $A = 0,634$; $B = 1,166$.

b) Výpočet z bodov varu zmesi voda—trioxán

Výpočet sa urobil metódou podľa [4]. Zložky v sledovanej zmesi voda—trioxán majú rozdiel v bodoch varu 14,5 °C. Teplotný rozdiel medzi bodom varu azeotropu a trioxánu je 23 °C, takže táto metóda je vhodná pre opísaný systém.

Zo známej závislosti bodov varu od zloženia zmesi za konštantného tlaku

sa vypočítali najprv tzv. zdanlivé koeficienty. Z grafickej závislosti týchto koeficientov od zloženia x_1 sa extrapolovali hodnoty konštant. Pri grafickej extrapolácii sa hodnoty molárneho zlomku zaokrúhlili na tri desatinné miesta: $A' = 0,632$; $B' = 1,130$.

Za uvedených podmienok sa konštanty vypočítali s maximálnou relatívnou chybou $\pm 7,5$ %.

Pretože tieto konštanty sa pri ďalšej aproximácii už významne nemenili, možno závislosť aktivitných koeficientov od zloženia vyjadriť rovnicami

$$\log \gamma_1 = \frac{0,632}{\left(1 + \frac{x_1}{x_2} \cdot 0,559\right)^2},$$

$$\log \gamma_2 = \frac{1,130}{\left(1 + \frac{x_2}{x_1} \cdot 1,788\right)^2}.$$

Výsledky uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1
Vypočítané aktivitné koeficienty

x_1	Vypočítané z bodu varu azeotropu		Vypočítané z bodu varu zmesi	
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$
0,020	4,62	1,00	4,15	1,00
0,050	3,97	1,00	3,95	1,00
0,100	3,68	1,01	3,63	1,01
0,150	3,34	1,02	3,34	1,02
0,200	3,10	1,04	3,07	1,04
0,300	2,61	1,10	2,61	1,10
0,400	2,20	1,21	2,16	1,21
0,500	1,85	1,40	1,82	1,40
0,600	1,56	1,72	1,53	1,72
0,700	1,33	2,32	1,32	2,31
0,800	1,16	3,53	1,15	3,46
0,900	1,04	6,38	1,04	6,13
0,950	1,01	9,32	1,01	8,76
0,980	1,00	10,06	1,00	11,40

Výpočet rovnovážnej krivky $y-x$

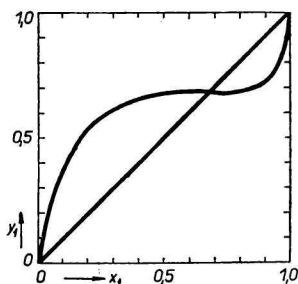
Rovnovážna krivka sa zostrojila pomocou aktivitných koeficientov vypočítaných z bodov varu zmesi voda—trioxán. Priebeh krivky je na obr. 2. Takto zostrojená krivka sa použila na výpočet kontinuítnej rektifikácie metódou podľa Mac Cabeho a Thieleho pre podmienky, ako ich uvádza tab. 2.

V laboratórnom rozsahu na výplňovej kolónke o 6 TP sa dosiahli výsledky,

Tabuľka 2

Prehľad výsledkov o rektifikácii zmesi voda—trioxán

Parameter	1. rektifikácia	2. rektifikácia
koncentrácia trioxánu v nástreku	$x_{2F} = 0,0194$	$x_{1F} = 0,2083$
koncentrácia v destiláte	$x_{2D} = 0,2235$	$x_{1D} = 0,6713$
koncentrácia vo zvyšku	$x_{2W} = 0,0020$	$x_{1W} = 0,0025$
nástrek pri bode varu zmesi	96,0 °C	95,5 °C
R (min.)	1,204	0,396
zvolený reflex	2,5	1,0
počet teoretických poschodí (TP)	5,3	5,9
použitý počet TP	6	6

Obr. 2. Rovnovážna krivka $y-x$.

ktoré boli vo veľmi dobrej zhode s vypočítanými výsledkami, čo svedčí o tom, že aktivné koeficienty vystihujú chovanie roztoku. Testovanie laboratórnej kolónky sa uskutočnilo zmesou benzén—chlorid uhličitý.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМЕ ВОДА—ТРИОКСАН

Ш. Дюраш

Хемко, н. п., Стражске

Приводится кривая равновесия жидкость—пар для системы вода—триоксан. Эта кривая была рассчитана на основе коэффициентов активностей, определенных с помощью измерения температуры кипения данной системы.

Preložila T. Dillingarová

BESTIMMUNG DES GLEICHGEWICHTES DAMPF—FLÜSSIGKEIT IM SYSTEM
WASSER—TRIOXAN

Š. Ďuraš

Chemko, n. p., Strážske

Es wurde das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampfphase im System Wasser—
—Trioxan studiert. Die angegebene Gleichgewichtskurve wurde anhand von Siedepunkts-
bestimmungen mittels Aktivitätskoeffizienten berechnet.

Preložil V. Jesenák

LITERATÚRA

1. Frank C. E., E. I. du Pont de Nemours, U. S. pat. 2 304 080 (1942).
2. Sokol H., Heyden Chem. Corp., U. S. pat. 2 465 489 (1949).
3. Walker J. F., *Formaldehyde*, 149. Reinhold, New York 1953.
4. Carlson H. C., Colburn A. P., *Ind. Eng. Chem.* **34**, 581 (1942).
5. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kapalina—pára*, 66, 206. Nakladatelství ČSAV, Praha 1955.
6. Hodgman C. D., Weast R. C., Selby S. M., *Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland 1955.

Do redakcie došlo 25. 3. 1965
V revidovanej podobe 1. 8. 1966

Adresa autora:

Ing. Štefan Ďuraš, Chemko, n. p., Strážske.