

Relatívna prchavosť v sústavách *p*-xylén—*m*-xylén—rozpušťaadlo

J. HEINRICH, J. SUROVÝ

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

Skúmal sa vplyv niektorých rozpušťaadiel a organických látok z 3. skupiny Ewellovej klasifikácie, resp. 3. a 4. skupiny klasifikácie Gilmonta a spolupracovníkov na relatívnu prchavosť *p*-xylénu a *m*-xylénu. Účinok skúmaných činidiel bol nepatrný a technicky nevyužiteľný. V práci sa uvádzajú izotermické rovnovážne údaje kvapalina—para pri $t = 100^\circ\text{C}$ pre binárne roztoky *p*-xylénu, resp. *m*-xylénu v benzonitrile, benzylalkohole, butylacetáte, fenyilizopropyléteri, dimetylformamide, *N*-metylformamide a dimetylsulfoxide vo forme konštant Redlichovej—Kisterovej rovnice 4. poriadku. Hodnoty týchto konštant sa získali spracovaním experimentálnych údajov.

Surovinou na výrobu plastických látok, kaučukov, polyesterových vlákien (Dacron, Terylene, Lavsan) a medziproduktov sú aromatické uhľovodíky C_8 z frakcie získanej rektifikáciou z najrozličnejších zdrojov. Surovinou na výrobu týchto produktov sú jednotlivé izoméry. Oddelovanie izomérov C_8 , najmä *m*-xylénu a *p*-xylénu je zložitý problém. Okrem metód, ktoré neboli alebo nemôžu byť realizované v priemyselnom meradle (selektívne chemické reakcie, ako je napríklad hydrolyza xylénsulfónových kyselín, klatráty, komplexy), používa sa v priemysle len frakčná kryštalizácia pri nízkej teplote, ktorá však neumožňuje získať čistý *m*-xylén a je ako všetky nízko-teplotné procesy neekonomická. Výhodnou rozdeľovacou metódou by bola extrakčná alebo azeotropická destilácia.

Teoretická časť

Základnou úlohou pri navrhovaní týchto destilačných procesov je nájsť rozpušťaadlo, ktorého prítomnosť v roztoku by zmenila relatívnu prchavosť rozdeľovaných zložiek. Metódy výberu takéhoto činidla (v podstate metódy výpočtu aktivitných koeficientov), vychádzajúce z termodynamických a molekulových vlastností roztoku a jeho zložiek, v uvažovanom prípade zlyhávajú pre nedostatočnú presnosť výpočtu a blízke vlastnosti *m*-xylénu a *p*-xylénu [11]:

	<i>m</i> -xylén	<i>p</i> -xylén
Normálny bod varu $^\circ\text{C}$	139,102	138,348
Molárny objem pri 20°C cm^3/mol	122,85	123,29
Dipólový moment D	0,37	0,00
Výparné teplo pri normálnom bode varu cal/mol	8700	8620
Relatívna prchavosť <i>p</i> -xylénu voči <i>m</i> -xylénu		1,029

O vhodnosti činidla môžu preto rozhodnúť len experimentálne rovnovážne údaje

kvapalina—para. Podľa literatúry nie je známa taká organická látka, ktorá by dostatočne zvyšovala relatívnu prchavosť *p*-xylénu alebo tvorila s jednotlivými izomérmí azeotropické zmesi o dostatočne rozdielnom zložení.

Vychádzajúc najmä z práce Ju Chin Chu a spolupracovníkov [6], skúmali sa u nás niektoré látky 3. skupiny Ewellovej klasifikácie. Výsledok týchto skúšok zhrnul P. Šipoš [10] a ukázal, že osem kyslíkatých látok nespôsobuje požadovaný efekt. Obsahom tejto práce sú testy bežných rozpúšťadiel, dimetylformamidu, *N*-metylformamidu, dimetylsulfoxidu a butylacetátu, ďalej benzonitrilu a benzylalkoholu, ktoré v tejto súvislosti uvádza literatúra [2, 4], a izopropylfenyléteru, pri ktorom podľa semikvantitatívnych skúšok P. Šipoša [10] sa očakával pozitívny výsledok.

Ak prijmeme predpoklad, že v roztoku *p*-xylén—*m*-xylén—rozpúšťadlo sú pri vysokej koncentrácii rozpúšťadla ternárne interakcie zanedbateľné a ak uvážime ideálne chovanie binárneho roztoku *p*-xylén—*m*-xylén, možno vypočítať približnú hodnotu relatívnej prchavosti *p*-xylénu voči *m*-xylénu v ternárnom roztoku s rozpúšťadlom. V prípade nekonečného zriedenia xylénov bude daná vzťahom

$$\alpha_{123}^0 \approx \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{\gamma_{13}^0}{\gamma_{23}^0}. \quad (1)$$

Binárne aktivitné koeficienty *p*-xylénu γ_{13}^0 a *m*-xylénu γ_{23}^0 v binárnom roztoku s rozpúšťadlom pri nekonečnom zriedení sa určia z rovnovážnych údajov kvapalina—para.

Experimentálna časť a výsledky

Rovnováha kvapalina—para v binárnych sústavách xylén—rozpúšťadlo sa stanovila pri konštantnej teplote 100 °C Gillespieho metódou. Teplota v aparátúre sa udržiavala reguláciou tlaku v rozsahu 20—200 torr s presnosťou $\pm 0,1$ torr. Teplota sa merala s presnosťou $\pm 0,1$ deg. Zloženie rovnovážnych fáz sa určovalo meraním indexu lomu a hustoty s presnosťou $\pm 0,05$ až $0,15$ % mol. Použili sa chemikálie s týmito vlastnosťami (v zátvorke sú údaje z literatúry [11]):

<i>m</i> -xylén: infračervená analýza	lepší ako 99 %
hustota pri 20 °C g/cm ³	0,8640 (0,86417)
index lomu n_D^{20}	1,4972 (1,49721)
<i>p</i> -xylén: bod tuhnutia °C	13,3 (13,263)
hustota pri 20 °C g/cm ³	0,8609 (0,86105)
index lomu n_D^{20}	1,4958 (1,49581)

Vlastnosti skúmaných rozpúšťadiel sa väčšinou zhodovali s údajmi v literatúre, a to pri hustote v rozsahu maximálne $\pm 0,0003$ g/cm³, pri indexe lomu maximálne $\pm 0,0008$. Pri horšej zhode (v prípade *N*-metylformamidu a izopropylfenyléteru) sa čistota overovala ebulliometricky. Rozdiel teploty varu a kondenzačnej teploty bol maximálne 0,11 deg.

Meralo sa v rozsahu koncentrácie činidla v kvapalnej fáze 70—100 % mol. (okrem butylacetátu — v celom rozsahu koncentrácií). Získané hodnoty [5] sa korelovali pomocou Redlichovej—Kisterovej rovnice 4. poriadku [7]:

$$\log \gamma_1/\gamma_3 = b(1 - 2x_1) + c[6x_1(1 - x_1) - 1] + d(1 - 2x_1)[1 - 8x_1(1 - x_1)], \quad (2)$$

ktorej konštanty sa vypočítali metódou najmenších štvorcov na samočinnom počítači URAL 2. Tieto konštanty a pomocou nich vypočítané limitné aktivitné koeficienty *p*-xylénu γ_1^0 , resp. *m*-xylénu γ_2^0 sú v tab. 1.

Tabuľka 1

Konštanty Redlichovej—Kisterovej rovnice 4. poriadku pre binárne sústavy xylén—
—rozpúšťadlo

Sústava ($t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; rozsah koncentrácií $x_1 = 0$ až $0,3$)	Konštanty Redlichovej— —Kisterovej rovnice (2)			Limitný aktivitný koeficient γ_1^0 , resp. γ_2^0	Priemer- né od- chýlky namera- ných hod- nôt od vypočít- aných hodnôt y_1 , resp. y_2 [% mol.]
	b		d		
<i>m</i> -xylén—benzonitril	0,1799	0,06426	0,04394	1,443	± 0,30
<i>p</i> -xylén—benzonitril	0,1649	0,06883	-0,06247	1,485	± 0,26
<i>m</i> -xylén—benzylalkohol	0,6904	0,3386	0,2268	3,789	± 0,33
<i>p</i> -xylén—benzylalkohol	0,6278	0,2637	0,1697	3,418	± 0,39
butylacetát— <i>m</i> -xylén (pre celý rozsah koncentrácií)	0,04925	0,008248	0,01501	—	± 0,14
butylacetát— <i>p</i> -xylén (pre celý rozsah koncentrácií)	0,05977	0,01912	0,00647	—	± 0,30
<i>m</i> -xylén—izopropylfenyléter	0,04525	0,03466	0,06573	1,192	± 0,20
<i>p</i> -xylén—izopropylfenyléter	0,02947	0,03330	0,07029	1,165	± 0,22
<i>m</i> -xylén—dimetylformamid	0,3760	-0,01861	-0,04494	2,238	± 0,55
<i>p</i> -xylén—dimetylformamid	0,4039	0,03896	-0,01495	2,308	± 0,18
<i>m</i> -xylén— <i>N</i> -metylformamid	0,5393	-1,129	-0,9531	5,116	± 0,82
<i>p</i> -xylén— <i>N</i> -metylformamid	0,7210	-0,6014	-0,4672	7,164	± 0,62
<i>m</i> -xylén—dimetylsulfoxid	0,8398	0,3245	0,1837	5,000	± 0,92
<i>p</i> -xylén—dimetylsulfoxid	0,7983	0,2391	0,1929	5,650	± 0,10

Tabuľka 2

Limitné aktivitné koeficienty xylénu podľa R. N. Fincha a M. van Winkleho [3]

Sústava	log γ_1^0 , resp. log γ_2^0	
	podľa Fincha a Winkleho	z experimentál- nych údajov
<i>m</i> -xylén—benzonitril	0,158	0,159
<i>p</i> -xylén—benzonitril	0,150	0,171
<i>m</i> -xylén—dimetylformamid	0,26	0,350
<i>p</i> -xylén—dimetylformamid	0,33	0,363
<i>p</i> -xylén— <i>N</i> -metylformamid	0,45	0,855

Vyskúšala sa možnosť výpočtu aktivitných koeficientov na základe molekulovej teórie roztokov z rovnice A. E. van Arkela [1], pričom polárny príspevok sa počítal postupom uvedeným v práci R. N. Fincha a van M. Winkleho [3]. Takto získané aktivitné koeficienty majú význam ako informatívne, ale takisto sa nehodia pre predmetné testovanie (tab. 2).

Konzistencia nameraných údajov sa hodnotila nasledujúcim spôsobom: V sústavách s butylacetátom sa sledovalo splnenie podmienky celkovej konzistencie:

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

kde index 1 sa v tomto prípade vzťahuje na prchavejší butylacetát a index 2 na xylén. Konzistencia údajov je vyhovujúca [5]. Vo všetkých ostatných sústavách, kde sa rovnovážne údaje namerali len v rozsahu koncentrácií x_1 , resp. $x_2 = 0$ až 0,3, urobil sa test lokálnej konzistencie podľa F. D. Stevensona a V. E. Saetera [9], podľa ktorých (napísané pre p -xylén) hodnota veličiny

$$f_T(x) = (x_1 \ln \gamma_1 + x_3 \ln \gamma_3) \left| \frac{a'}{a} - \int_a^{a'} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_3} dx_1 - \int_a^{a'} (\Delta V/RT) dP \right. \quad (4)$$

sa blíži k nule. Výpočet sa urobil za predpokladu, že hodnota tretieho člena pravej strany rovnice (3) sa rovná nule. Hodnoty veličiny f_T sa pohybujú v rozmedzí $2 \cdot 10^{-3}$ až $9 \cdot 10^{-3}$, v prípade N -metylformamidu v rozsahu $3,6 \cdot 10^{-2}$ — $6,0 \cdot 10^{-2}$, čo dokumentuje uspokojivú konzistenciu.

Hodnoty relatívnej prchavosti vypočítané podľa vzťahu (1) a podobne vypočítané relatívne prchavosti pri koncentrácii rozpúšťadla v kvapalnej fáze 90 % mol. sú v tab. 3. (Tieto relatívne prchavosti sa počítali, aby sa zabránilo skresleniu, ktoré spôsobujú veľké zmeny aktivitných koeficientov a veľké chyby pri ich meraní blízko nekonečného zriedenia.)

Tabuľka 3

Relatívne prchavosti p -xylén— m -xylén pri nekonečnom zriedení
a pri koncentrácii rozpúšťadla 90 % mol.

Činidlo	α_{123}^0	α_{123}
benzonitril	1,059	1,091
benzylalkohol	0,928	0,962
fenyilizopropyléter	1,005	1,005
dimetylformamid	1,061	1,041
N -metylformamid	1,441	1,043
dimetylsulfoxid	1,166	1,053

Účinok skúmaných činidiel je podobný ako účinok činidiel, ktoré testoval Ju Chin Chu [6], t. j. nepatrný a tým technicky nevyužiteľný. V prípade butylacetátu sa nezistil očakávaný azeotrop. Závety Ju Chin Chua a spolupracovníkov, ostatné známe rovnovážne údaje, ako aj táto práca zhromažďujú veľký počet rozličných organických látok, čím sa veľmi obmedzuje možnosť a vyhladky ďalších pokusov o destilačné oddelenie p -xylénu a m -xylénu.

Symbols

α_{123}	relatívna prchavosť zložky 1 v ternárnom roztoku 123
α_{123}^0	relatívna prchavosť zložky 1 v ternárnom roztoku 123 pri $x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 0$
γ_i	binárny aktivitný koeficient zložky i
γ_i^0	binárny aktivitný koeficient zložky i pri $x_i \rightarrow 0$
a, a'	hranice integrovania
b, c, d	kónštanty Redlichovej—Kisterovej rovnice 4. poriadku
P	tlak
P^0	tlak pár čistej látky
R	plynová konštanta
t	teplota v °C
T	absolútna teplota
ΔV	zmena objemu pri miešaní pri stálom P a T na jeden mól vzniknutého roztoku
indexy (okrem rovnice (3)):	1 p -xylén
	2 m -xylén
	3 rozpúšťadlo

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЛЕТУЧЕСТЬ В СИСТЕМАХ n -КСИЛОЛ— m -КСИЛОЛ—
—РАСТВОРИТЕЛЬ

Ю. Генрих, Ю. Суровы

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии Словацкого политехнического института, Братислава

Измерением изотермических равновесных данных при температуре 100° изучалось влияние некоторых органических веществ и растворителей на относительную летучесть n -ксилола и m -ксилола. Нашли, что бензонитрил, бензиловый спирт, бутилацетат, фенилизопропилаэфир, диметилформамид, N -метилформамид и диметилсульфоксид очень мало влияют на относительную летучесть этих изомеров ксилола. В работе приводятся относительные летучести n -ксилола по отношению к m -ксилолу при бесконечном разбавлении растворителем и при концентрации 90 % мол. Кроме того, приводятся константы уравнения 4 порядка Редлих—Кистера для бинарных растворов приведенных растворителей с n -ксилолом или же с m -ксилолом.

Перевела Т. Диллингерова

THE RELATIVE VOLATILITY IN THE SYSTEM
 p -XYLENE— m -XYLENE—SOLVENT

J. Heinrich, J. Surový

Department of Processes and Devices of the Chemical Technology,
Slovak Technical University, Bratislava

By measuring of the isothermal equilibrium data at 100 °C the influence of some organic compounds and solvents on the relative volatility of p -xylene and m -xylene, respectively, has been investigated. The relative volatility of the xylene isomers in question was found to be only slightly affected by the solvents as follows: benzene nitrile, benzylalcohol,

butylacetate, phenylizopropylether, dimethylformamide, *N*-methylformamide and dimethylsulphoxide, respectively. In the paper the relative volatilities of *p*-xylene against *m*-xylene at the infinite dilute solution and at the concentration of 90 mole percent are reported. Further, the constants of the Redlich—Kister fourth order equation for binary solutions of the above mentioned solvents with *p*-xylene and *m*-xylene, respectively, are also reported.

Translated by Š. Kováč

LITERATÚRA

1. Arkel van A. E., *Trans. Faraday Soc.* **42**, 81 (1946).
2. Dorsey W. S., Schaeffer W. D., Scott C. B., Austrál. pat. 2 763 604, Union Oil Co. (18 Sept. 1956).
3. Finch R. N., van Winkle M., *AICHE J.* **8**, 455 (1962).
4. Hauthal G. H., Moll K. K., *Chem. Technik* **16**, 395 (1964).
5. Heinrich J., *Kandidátska dizertačná práca*. SVŠT, Bratislava 1966.
6. Chu Ju Chin, Kharbanda O. P., Brooks R. F., Wang S. L., *Ind. Eng. Chem.* **46**, 754 (1954).
7. Redlich O., Kister A. T., *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).
8. Redlich O., Kister A. T., Turnquist C. E., *Chem. Eng. Progress, Symp. Ser.* **48**, No 2, 49 (1952).
9. Stevenson F. D., Saeter V. E., *AICHE J.* **12**, 586 (1966).
10. Šipoš P., *Diplomová práca*. SVŠT, Bratislava 1961.
11. Weisberger A. (editor), *Organic Solvents*. Interscience Publishers, New York 1955.

Do redakcie došlo 23. 1. 1967

V revidovanej podobe 5. 6. 1967

Adresa autorov:

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