

Ein Verfahren zur Berechnung der Dampfzusammensetzung von ternären flüssigen Systemen

Von

L. S. Kudrjawzewa, H. H. Kirss und O. G. Eisen

Aus dem Institut für Chemie der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR, Tallinn, Estnische SSR

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1973)

A Method for the Calculation of the Vapor Composition of Ternary Liquid Systems

A simple method for calculating the vapor composition in ternary liquid systems is described and experimentally verified. Starting from the differential equation derived for curves of constant relative fugacity of two components ($\alpha_{ik} = \text{const}$) a relation is derived for the estimation of these curves in the concentration triangle. The α_{ik} -values are determined as the finite points of curves $\alpha_{ik} = \text{const}$ from the data of the vapor—liquid composition of the binary systems.

Einleitung

Bei der experimentellen Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Dampf und Flüssigkeit von ternären Systemen sind recht langwierige und umfangreiche Messungen notwendig, von denen die Bestimmung der Zusammensetzung der dampfförmigen Phase oft am aufwendigsten ist. Es ergibt sich daher das Problem, wie man die Gleichgewichtsdaten des ternären Systems, in erster Linie aber die Dampfzusammensetzung, lediglich unter Zuhilfenahme der leicht zugänglichen Angaben über die binären Systeme berechnen kann. In der Literatur wurden verschiedene derartige Berechnungsverfahren beschrieben, die zur vollständigen Charakterisierung der untersuchten Systeme meistens von zahlreichen empirischen bzw. halbempirischen Ansätzen für die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung des Systems ausgehen. Die Molenbrüche der Komponenten in der Dampfphase ergeben sich nach der Beziehung

$$y_i = \frac{P_i^{\circ} \cdot x_i \cdot \gamma_i}{P},$$

sofern die Aktivitätskoeffizienten und der Gesamtdruck berechnet wurden.

In vorliegender Arbeit wird kein Ansatz für die Aktivitätskoeffizienten benutzt, sondern es wird versucht, allein aus der Kenntnis der Zusammensetzung der flüssigen und dampfförmigen Phasen der zugehörigen binären Systeme, unabhängig von irgendwelcher Modellvorstellung, die Dampfzusammensetzung des ternären Systems zu berechnen.

Theoretischer Teil*

Bei der Ableitung der Beziehungen wollen wir uns auf die Betrachtung der Abhängigkeit der konstanten relativen Flüchtigkeit zweier Komponenten des ternären Systems ($\alpha_{ik} = \text{const}$)^{1, 2} von der Zusammensetzung der flüssigen Phase beschränken.

Auf der Druck- oder Temperaturfläche des ternären zweiphasigen Systems kann man sich Kurven vorstellen, die der Bedingung der konstanten relativen Flüchtigkeit zweier Komponenten

$$\alpha_{ik} = \frac{y_i/y_k}{x_i/x_k} = \text{const} \quad (1)$$

entsprechen. In dem ternären Feld existieren drei Scharen solcher Kurven (α_{12} , α_{13} , α_{23}), deren Randpunkte zu den betreffenden binären Systemen gehören.

Wählt man als unabhängige Konzentrationsvariable $x_{i(i-k)}$ und x_j , so gilt für jede α_{ik} -Kurve bei Phasengleichgewicht unter der Bedingung $P = \text{const}$ oder $T = \text{const}$

$$d \ln \alpha_{ik} = \left(\frac{\partial \ln \alpha_{ik}}{\partial x_{i(i-k)}} \right)_{x_j, P(T)} dx_{i(i-k)} + \left(\frac{\partial \ln \alpha_{ik}}{\partial x_j} \right)_{x_{i(i-k)}, P(T)} dx_j = 0. \quad (2)$$

* Verwendete Bezeichnungen:

x Molenbruch in der flüssigen Phase

y Molenbruch in der Dampfphase

$x_{i(i-k)} \equiv \frac{x_i}{x_i + x_k} = \frac{x_i}{1 - x_j}$ Molenbruch der Komponente i der binären Flüssigkeit im ternären System

$x_i^{(i-k)}$ Molenbruch der Komponente i in der binären Flüssigkeit $i - k$

P (Torr) Druck

T (°K) Temperatur

γ Aktivitätskoeffizient in der flüssigen Phase

α relative Flüchtigkeit

P_i° Dampfdruck der reinen Komponente i

a } Parameter der Gl. (7).
 b }

Der Differentialgleichung der Kurven $\alpha_{ik} = \text{const}$ kann man die Form

$$\frac{dx_{i(ik)}}{dx_j} = - \frac{\left(\frac{\partial \ln \alpha_{ik}}{\partial x_j}\right)_{P(T), x_{i(ik)}}}{\left(\frac{\partial \ln \alpha_{ik}}{\partial x_{i(ik)}}\right)_{P(T), x_j}} \equiv C_{ik} \quad (3)$$

geben.

Nimmt man jetzt an, daß C_{ik} konstant ist, so kann man Gl. (3) integrieren.

$$\int_{x_{i(ik)}^{(i-k)}}^{x_{i(ik)}} dx_{i(ik)} = C_{ik} \int_{x_j=0}^{x_j} dx_j. \quad (4)$$

Man erhält

$$x_{i(ik)} \equiv \frac{x_i}{1-x_j} = x_i^{(i-k)} + C_{ik} \cdot x_j. \quad (5)$$

Hier und weiter entsprechen die Werte *mit* oberem Index $i-k$ dem binären, *ohne* ihn aber dem ternären System.

Die Beziehung (5) ist geeignet, die Frage nach der Konzentrationsveränderlichkeit der Lage der Kurve $\alpha_{ik} = \text{const}$ in dem *Gibbsschen* Dreieck zu beantworten.

Die Konstante C_{ik} findet man näherungsweise an Hand der Abhängigkeit der relativen Flüchtigkeiten von der Zusammensetzung der binären Mischungen gemäß

$$\begin{aligned} C_{ik} &\approx - \frac{\Delta \lg \alpha_{ik} / \Delta x_j}{\left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik}}{\partial x_{i(ik)}}\right)_{x_j=0}} = - \frac{\lg \alpha_{ik}^{(j)} - \lg \alpha_{ik}^{(i-k)}}{\left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik}}{\partial x_i}\right)_{x_j=0}} = \\ &= - \frac{\lg \left(\frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{kj}}\right)^{(j)} - \lg \alpha_{ik}^{(i-k)}}{\left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik}}{\partial x_i}\right)_{x_j=0}} = \\ &= - \frac{\lg (\alpha_{ij}^{(j)})_{x_k=0} - \lg (\alpha_{kj}^{(j)})_{x_i=0} - \lg \alpha_{ik}^{(i-k)}}{\left(\frac{d \lg \alpha_{ik}}{d x_i}\right)^{(i-k)}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Hierbei entsprechen die Werte mit oberem Index j ihren Randwerten im Eckpunkt der Komponente j , die man durch Extrapolation auf den Rand des Konzentrationsintervalls $x_j = 1$ der binären Systeme $i-j$ und $k-j$ ermitteln kann. Der Nenner wird als Tangente aus der Abhängigkeit $\lg \alpha_{ik}^{(i-k)}$ von der Zusammensetzung des binären Systems $i-k$ bestimmt.

Aus der Beziehung (6) ergibt sich die Abhängigkeit der Konstante C_{ik} sowohl von $\lg \alpha_{ik}^{(i-k)}$, als auch von der Zusammensetzung des binären Systems $i - k$.

Es ist zu beachten, daß im Falle von Idealität des Dampfes wegen

$$\alpha_{ik} = \frac{\gamma_i \cdot P_i^\circ}{\gamma_k \cdot P_k^\circ}$$

bei $T = \text{const}$ die $\lg \alpha_{ik}$ -Werte in Gl. (2), (3) und (6) durch

$$\lg \frac{\gamma_i}{\gamma_k}$$

ersetzt und die Diagramme

$$\lg \frac{\gamma_i}{\gamma_k} - x_i$$

zur Berechnung der Konstante benutzt werden können.

Um die Dampfzusammensetzung zu ermitteln, ist es nun noch notwendig, die α_{ik} -Werte der in dem der Gleichgewichtsflüssigkeit entsprechenden ternären Punkt sich schneidenden Kurven zu finden.

Wie aus (6) folgt, ist bei den binären Systemen, deren $\lg \alpha_{ik}$ von der Zusammensetzung der Flüssigkeit linear abhängt [und für welche der Nenner (6) constant ist], auch die Abhängigkeit der Größe C_{ik} von $x_i^{(i-k)}$ linear und man kann sie durch Gleichung

$$C_{ik} = a_{ik} + b_{ik} \cdot x_i^{(i-k)} \quad (7)$$

beschreiben.

Bei den übrigen Systemen, die während dieser Arbeit in Betracht gezogen wurden, war es möglich, das ganze Konzentrationsintervall in einige (meist in zwei) Bereiche zu teilen, in denen diese Abhängigkeit in guter Näherung linear war und durch Gl. (7) beschrieben werden konnte.

Wenn C_{ik} gemäß Gl. (7) als Funktion von $x_i^{(i-k)}$ dargestellt und in Gl. (5) eingesetzt wird, erhält man bei Auflösung der Gl. (5) den Randpunkt $x_i^{(i-k)}$ der Kurve $\alpha_{ik} = \text{const}$, der durch diese Kurve mit dem ternären Punkt verknüpft ist.

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von α_{ik} von der Zusammensetzung der binären Lösung $i - k$ findet man den Wert von α_{ik} , der dem ermittelten $x_i^{(i-k)}$ entspricht.

Der $\lg \alpha_{ik}$ -Wert kann auch unmittelbar bei Auflösung der Gl. (5) erhalten werden, wenn man C_{ik} und $x_i^{(i-k)}$ als lineare Funktionen von $\lg \alpha_{ik}$ in einem bestimmten Intervall darstellt und in Gl. (5) einsetzt.

Zur Berechnung der y_i -Werte erhält man auf diese Weise drei Gleichungen mit drei Variablen

$$\begin{aligned} y_1 &= d_{12} \cdot y_2 \\ y_1 &= d_{13} \cdot y_3 \\ y_2 &= d_{23} \cdot y_3, \end{aligned} \quad (8)$$

wo

$$d_{ik} = \frac{\alpha_{ik} \cdot x_i}{x_k}$$

ist, die man dann paarweise mit der bekannten Beziehung

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1 \quad (9)$$

kombiniert und so drei unabhängige Ergebnisse für y_1 , y_2 , y_3 ermittelt.

Experimenteller Teil

Zur Überprüfung der auf theoretischen Wege gewonnenen Voraussagen wurde für ternäre flüssige Mischungen 1-Hexen—Hexan—Butanon die Dampfzusammensetzung bei 60 °C experimentell ermittelt.

Die Komponenten hatten nach vorausgegangenen Rektifikationsprozessen und präparativer gaschromatographischer Reinigung des 1-Hexens folgende Reinheit:

	n_D^{20}	d_4^{20}
1-Hexen	1,3878	0,6732
Hexan	1,3749	0,6594
Butanon	1,3781	0,8048

Die Bestimmung der Dampfzusammensetzung erfolgte unter Verwendung des von *Wichterle* und *Hala*³ entwickelten Gleichgewichtsgerätes, das nach dem statischen Prinzip arbeitet und dessen Bau und Arbeitsweise in ³ beschrieben ist.

Die gaschromatographische Analyse der Dampfphase wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Gaschromatograph UH-1 (hergestellt in der Est. SSR), 4 m-Kolonne, Innendurchmesser 4 mm, mit 20% Tween 80 auf Chromosorb P, 40 bis 60 mesh. Betriebsbedingungen: Kolonnentemp. 80 °C, Trägergas H₂, 1 cm³/sec, Einspritzmenge 0,1—0,3 µl.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind nach dem vorgeschlagenen Verfahren die für das System 1-Hexen (1)—Hexan (2)—Butanon (3) berechneten y_i -Werte eingetragen. Die letzten Spalten der Tabelle enthalten die arithmetischen Mittelwerte dreier Ergebnisse der Berechnung \bar{y}_i . Zum Vergleich sind auch die experimentell ermittelten y_i -Werte aufgeführt.

Tabelle 1. Phasenzusammensetzung für das System 1-Hexan (1)—Hexan (2)—Butanon (3) und Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten

x_1	x_2	x_3	Experimentelle Werte									Berechnete Werte														
			y_1			y_2			y_3			y_1			y_2			y_3								
			$(\alpha_{12}, \alpha_{13})$									$(\alpha_{12}, \alpha_{23})$									$(\alpha_{13}, \alpha_{23})$					
0,100	0,100	0,800	0,190	0,218	0,592	0,212	0,202	0,586	0,224	0,216	0,560	0,207	0,221	0,572	0,214	0,213	0,573									
0,300	0,300	0,400	0,338	0,326	0,336	0,352	0,330	0,318	0,350	0,329	0,321	0,354	0,327	0,319	0,351	0,329	0,320									
0,400	0,400	0,200	0,419	0,361	0,220	0,421	0,374	0,205	0,415	0,368	0,217	0,432	0,358	0,210	0,423	0,366	0,211									
0,800	0,100	0,100	0,789	0,087	0,124	0,787	0,089	0,124	0,779	0,088	0,133	0,792	0,083	0,125	0,786	0,087	0,127									
0,100	0,500	0,400	0,113	0,539	0,348	0,129	0,582	0,289	0,118	0,535	0,347	0,149	0,516	0,335	0,132	0,544	0,324									
0,100	0,700	0,200	0,113	0,650	0,237	0,125	0,687	0,188	0,116	0,640	0,244	0,155	0,613	0,232	0,132	0,648	0,220									
0,600	0,100	0,300	0,642	0,099	0,259	0,644	0,099	0,257	0,682	0,105	0,213	0,627	0,123	0,250	0,651	0,109	0,240									
0,100	0,200	0,700	0,162	0,343	0,495	0,175	0,328	0,497	0,178	0,335	0,487	0,172	0,337	0,491	0,175	0,333	0,492									
0,400	0,100	0,500	0,505	0,130	0,365	0,509	0,127	0,364	0,524	0,131	0,345	0,504	0,137	0,359	0,512	0,132	0,356									
0,200	0,700	0,100	0,210	0,635	0,155	0,220	0,657	0,123	0,211	0,633	0,156	0,260	0,594	0,146	0,230	0,628	0,142									

Zur Berechnung benutzten wir die in ⁴ angeführten Ergebnisse von Phasengleichgewichtsmessungen an binären Systemen.

Die Abb. 1—3 stellen sowohl die $\lg \alpha_{ik}$ -Werte als auch die C_{ik} -Werte der binären Systeme in Abhängigkeit von $x_i^{(i-k)}$ dar.

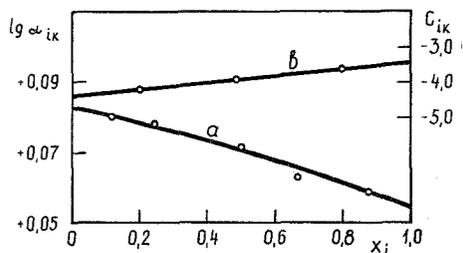


Abb. 1. a) $\lg \alpha_{ik} - x_i$ -Diagramm, b) $C_{ik} - x_i$ -Diagramm des Systems 1-Hexen (*i*)—Hexan (*k*)

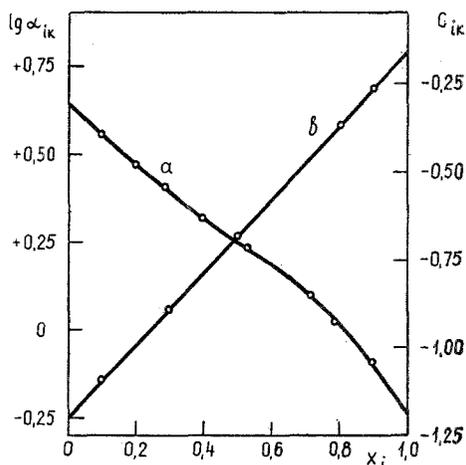


Abb. 2. a) $\lg \alpha_{ik} - x_i$ -Diagramm, b) $C_{ik} - x_i$ -Diagramm des Systems 1-Hexen (*i*)—Butanon (*k*)

Die Funktionen $C_{ik} = f(x_i^{(i-k)})$ zeigen einen linearen Verlauf und sind durch die Gleichungen

$$C_{12} = -4,45 + 1,04 x_1^{(1-2)}$$

$$C_{13} = -1,20 + 1,04 x_1^{(1-3)}$$

$$C_{23} = -0,99 + 1,06 x_2^{(2-3)}$$

wiedergegeben.

Der Vergleich der y -Werte, die durch verschiedene paarweise Kombination von drei α_{ik} -Werten berechnet wurden, mit den experimentell

ermittelten zeigt, daß ihre Übereinstimmung von der Entfernung des ternären Punktes von dem Randpunkt der α_{ik} -Kurve abhängt. Insgesamt ergeben sich um so genauere Ergebnisse, je kleiner der Abstand ist. Diese Feststellung legt den Schluß nahe, daß es im Falle eines Überschusses einer Komponente angebracht sein dürfte, das größere Vertrauen jenen y -Werten entgegenzubringen, die aus den relativen Flüchtigkeiten der die genannte Komponente enthaltenden binären Systeme berechnet wurden. Für Mischungen mit nahezu gleichem Gehalt

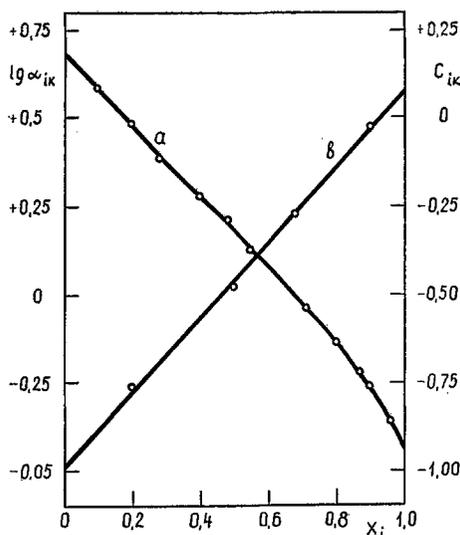


Abb. 3. a) $\lg \alpha_{ik} - x_i$ -Diagramm, b) $C_{ik} - x_i$ -Diagramm des Systems Hexan (*i*)—Butanon (*k*)

der Komponenten entsprechen die kleineren Diskrepanzen zwischen Berechnung und Experiment in der Regel den als Mittelwerten erhaltenen y_i .

Unsere unter Berücksichtigung dieser Schlußfolgerungen berechneten y_i -Werte sind in Tab. 2 Literaturangaben für eine Anzahl ternärer Systeme gegenübergestellt.

Bei zwei Systemen [Dimethylbutan (1)—Aceton (2)—Methanol (3) und Propanol (1)—Wasser (2)—Propylacetat (3)] wurde die Dampfzusammensetzung praktisch unter Benutzung nur zweier α_{ik} (α_{12} und α_{13}) berechnet. Bei dem ersten System geschah es aus Mangel an Angaben für das System 2—3 in der Arbeit⁷, der wir die Meßergebnisse entnahmen. Die zur Berechnung nötigen $\lg \alpha_{23}$ -Randwerte wurden an Hand der in¹³ angegebenen Gleichgewichtsdaten ermittelt.

Tabelle 2. Die mittleren arithmetischen Abweichungen in der Dampfzusammensetzung der ternären Systeme

Ternäre Systeme	n*	$\Delta y_i \cdot 1000$		
		$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$
Chloroform (1)—Hexan (2)—Äthanol (3) ⁵	15	7	17	18
Aceton (1)—Chloroform (2)—Hexan (3) ⁶	15	16	9	19
2,3-Dimethylbutan (1)—Aceton (2)—Methanol (3) ⁷	15	11	9	9
Propanol (1)—Wasser (2)—Propylacetat (3) ⁸	13	8	8	7
Benzol (1)—Cyclohexan (2)—Äthanol (3) ⁹	19	6	14	14
Benzol (1)—Cyclohexan (2)—Äthanol (3) ⁹	19	8	11	11
1-Hexen (1)—Hexan (2)—Äthanol (3) ¹⁰	14	8	6	8
Äthanol (1)—Benzol (2)—Thiophen (3) ¹¹	7	9	7	6
Hexan (1)—Benzol (2)—Cyclohexan (3) ¹²	21	3	5	4

n* = Anzahl der ternären Punkte.

Untersuchungs-
bedingungen760 Torr
760 Torr
760 Torr
760 Torr
300 Torr
50 °C
55 °C
75 °C
70 °C

Die Dampfzusammensetzung des zweiten Systems, in dem ja zwischen Wasser und Propylacetat unvollständige Mischbarkeit vorliegt, wurde nur für das homogene Gebiet und für die Binodalkurve berechnet. Die Berechnung an Hand der α_{23} -Werte des Systems mit Mischungslücke gab die Messungen nur für die Mischungen mit hohem Gehalt an Propylacetat in befriedigender Weise wieder. Wieweit dieses Verfahren bei solchen Systemen ihre Gültigkeit behält, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

Als Vergleichskriterium wurden die mittleren arithmetischen Abweichungen in der Dampfzusammensetzung (absolut) benutzt

$$\overline{\Delta y} = \frac{\sum |y_{\text{exp.}} - y_{\text{ber.}}|}{n}$$

Die Untersuchungen zeigen deutlich die prinzipielle Möglichkeit der Berechnung der Dampfzusammensetzung von ternären Mischungen aus Messungen der Zusammensetzung der zugehörigen binären Systeme. Die Konvergenz ist wohl etwas schlechter als bei der Annahme eines analytischen Ansatzes für die Aktivitätskoeffizienten, dafür entfällt der bei ungünstiger Wahl dieses Ansatzes auftretende Zwang. Auch der erforderliche mathematische Aufwand ist unerheblich im Vergleich zu anderen Rechenverfahren. Die einfachen graphischen Darstellungen, die man bei dem entwickelten Verfahren benutzt, können auch für andere Zwecke, wie etwa Auffindung der zufälligen Fehler in Messungen der Zusammensetzung (α_{ik})¹⁴ oder der Prüfung der thermodynamischen Konsistenz der binären Meßergebnisse

$$\left(\lg \frac{\gamma_i}{\gamma_k} \right)^{15}$$

von Nutzen sein.

Herrn Prof. *M. Sussarjew* möchten die Verfasser ihren Dank für das ständige Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, zum Ausdruck bringen.

Literatur

¹ *M. P. Sussarjew, L. S. Kudrjawzewa und O. G. Eisen*, Die dreistoffigen azeotropischen Systeme, S. 30—51. Tallinn: Verlag Walgus. 1973.

² *M. P. Sussarjew und L. S. Kudrjawzewa*, J. Prikl. Khim. **36**, 1717 (1963).

³ *I. Wichterle und E. Hala*, Ind. Engng. Chem. Fundamentals **2**, 155 (1963).

⁴ *D. O. Hanson und M. van Winkle*, J. Chem. Engng. Data **12**, 319 (1967).

- ⁵ *L. S. Kudrjawzewa und M. P. Sussarjew*, J. Prikl. Khim. **36**, 1710 (1963).
- ⁶ *L. S. Kudrjawzewa und M. P. Sussarjew*, J. Prikl. Khim. **36**, 2025 (1963).
- ⁷ *J. M. Willock und M. van Winkle*, J. Chem. Engng. Data **15**, 281 (1970).
- ⁸ *N. A. Smirnowa, A. G. Moratschewski und A. W. Storonkin*, Westnik Leningradskogo universiteta N° 22, 70 (1959).
- ⁹ *A. G. Moratschewski und W. T. Zharow*, J. Prikl. Khim. **36**, 2771 (1963).
- ¹⁰ *L. S. Kudrjawzewa, H. H. Wiit und O. G. Eisen*, J. Fis. Khim. **45**, 1859 (1971).
- ¹¹ *L. S. Kudrjawzewa, H. H. Wiit und O. G. Eisen*, J. Prikl. Khim. **45**, 2590 (1972).
- ¹² *M. P. Sussarjew und Tschen Schu-zi*, J. Fis. Khim. **37**, 1739 (1963).
- ¹³ *A. N. Marinitschew und M. P. Sussarjew*, J. Prikl. Khim. **38**, 378 (1965).
- ¹⁴ *I. N. Buschmakin*, J. Prikl. Khim. **32**, 812 (1959).
- ¹⁵ *O. Redlich und O. K. Kister*, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

*Frau Dr. L. S. Kudrjawzewa
Institut für Chemie der
Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR
Akadeemiate 15
Tallinn 200026
Estnische SSR*