

Zur Berechnung der Zusammensetzung der ternären Azeotrope

Von

L. S. Kudrjawzewa und **M. J. Toome**

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

und

M. P. Sussarjew

Chemische Fakultät der Universität Leningrad

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. November 1973)

Calculation of the Composition of Ternary Azeotropes

A method proposed earlier for calculation of vapor composition in ternary liquid systems has been extended to include ternary azeotropes and experimentally verified.

Verwendete Bezeichnungen

x_i	= Molenbruch der Komponente i in der flüssigen Phase
y_i	= Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase
$x_{i(ik)} \equiv \frac{x_i}{x_i + x_k} = \frac{x_i}{1 - x_j}$	= Molenbruch der Komponente i im binären Lösungsmittel des ternären Systems
x_i^{ik}	= Molenbruch der Komponente i in dem binären Azeotrop ik
P (Torr)	= Dampfdruck
t (°C)	= Temperatur
γ	= Aktivitätskoeffizient in der flüssigen Phase
P_i^0	= Dampfdruck der reinen Komponente i
	<i>Obere Indices</i>
(j)	= Kennzeichnung der Randwerte, die der Komponente j entsprechen
ij, kj, ik	= Kennzeichnung der binären Azeotrope

Beschränken wir uns im folgenden auf den Fall der Existenz eines ternären Azeotrops, so entspricht seine Zusammensetzung im *Gibbs*-schen Dreieck dem Schnittpunkt dreier Kurven, längs deren die relative Flüchtigkeit zweier Komponenten gleich Eins ist und deren Rand-

punkte sich auf die Zusammensetzung der betreffenden binären Azeotrope x_i^{ik} beziehen.

Entsprechend gilt für jede Kurve

$$\alpha_{ik} = \frac{y_i/y_k}{x_i/x_k} = 1. \tag{1}$$

Eine Möglichkeit zur Ermittlung der Zusammensetzung des ternären Azeotrops ergibt sich aus Lösung des Systems dreier Gleichungen

$$\frac{x_i}{1-x_j} = x_i^{ik} + C_{ik} x_j, \tag{2}$$

die den Verlauf dieser Kurven im *Gibbsschen* Dreieck näherungsweise wiedergeben und deren Konstanten C_{ik} bei Kenntnis der Dampf—Flüssigkeitszusammensetzungen der zugehörigen binären Systeme berechnet werden können¹.

Die Ergebnisse der Lösung des Gleichungssystems (2) können sowohl auf graphische als auch auf analytische Weise erhalten werden.

Wie im folgenden gezeigt wird, kann man die Werte der Konstanten C_{ik} auch aus den Werten von binären Azeotropen und reinen Komponenten berechnen.

Sieht man die Dampfphase als ideal an, so ist es möglich, $\lg \alpha_{ik}$ durch $\lg \left(\frac{P_i^0}{P_k^0} \cdot \frac{\gamma_i}{\gamma_k} \right)$ zu ersetzen und unter Berücksichtigung, daß $\lg \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_k} \cdot \frac{P_i^0}{P_k^0} \right)^{ik}$ und $\lg \gamma_j^{(j)}$ gleich Null sind, die Konstante durch

$$C_{ik} \approx - \frac{\Delta \lg \frac{P_i^0 \cdot \gamma_i}{P_k^0 \cdot \gamma_k} / \Delta x_j}{\Delta \lg \frac{P_i^0 \cdot \gamma_i}{P_k^0 \cdot \gamma_k} / \Delta x_i} = \frac{\lg (P_k^0/P_i^0)^{(j)} + \lg (\gamma_k/\gamma_i)^{(j)}}{[\lg (P_i^0/P_k^0)^{(i)} - \lg \gamma_k^{(i)}] / x_k^{ik}} \tag{3}$$

auszudrücken.

Die Randwerte $\lg \gamma_i^{(j)}$ erhält man näherungsweise aus dem Zusammenhang

$$\lg \gamma_i^{(j)} = \frac{\lg \gamma_i^{ij}}{x_j^{ij}}.$$

Wenn dabei auch die im azeotropen Punkt geltende Beziehung

$$\gamma_i^{ij} = (P/P_i^0)^{ij}$$

berücksichtigt wird, kann die Konstante endgültig durch

$$C_{ik} \approx \frac{\lg(P_k^0/P_i^0)^{(j)} + \frac{\lg(P/P_k^0)^{kj}}{x_j^{kj}} - \frac{\lg(P/P_i^0)^{ij}}{x_j^{ij}}}{\left[\lg(P_i^0/P_k^0)^{(i)} - \frac{\lg(P/P_k^0)^{ik}}{x_i^{ik}} \right] / x_k^{ik}} \quad (4)$$

ausgedrückt werden. Diese Formel gestattet die Berechnung der Konstanten C_{ik} aus leicht zugänglichen Ausgangsdaten, wie etwa Zusammensetzung und Dampfdruck der binären Azeotrope und Dampf-

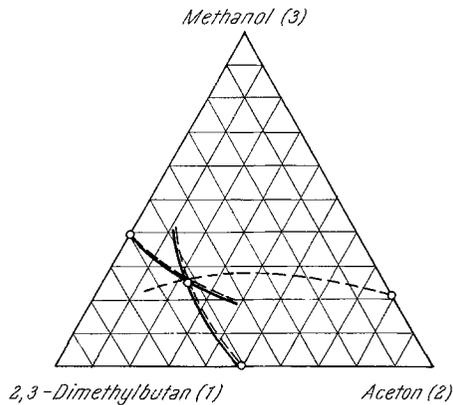


Abb. 1. Graphische Lösung des Gleichungssystems (2): — C_{ik} -Werte ber. nach Gl. (6) der Mitteilung¹; C_{ik} -Werte, ber. nach Gl. (4); ○ Meßergebnisse

druck der reinen Komponenten. Sie gilt sowohl bei $P = \text{const}$, als auch bei $t = \text{const}$.

Die graphische Lösung des Gleichungssystems (2), dessen Konstanten C_{ik} sowohl aus der Dampf—Flüssigkeitszusammensetzung, als auch aus azeotropen Daten der binären Systeme berechnet wurden, ist für das Azeotrop 2,3-Dimethylbutan (1)—Aceton (2)—Methanol (3) in Abb. 1 dargestellt und mit der experimentell ermittelten Zusammensetzung² verglichen. Die zur Berechnung C_{ik} nötigen Gleichgewichtsdaten stammen auch aus der Arbeit², in der die Angaben für das System Aceton—Methanol fehlen. Deshalb sind in Abb. 1 nur zwei ununterbrochene Kurven $\alpha_{ik} = 1$ dargestellt. Wie schon früher erwähnt¹, wurden die Randwerte von $\lg \alpha_{23}$ an Hand der in ³ angegebenen Gleichgewichtsdaten ermittelt. Die Tab. 1 und 2 enthalten die zur Berechnung der Konstanten C_{ik} nach Gl. (4) benutzten Angaben und die Konstanten der Antoine-Gleichung, die der Literatur^{2, 4}

entnommen wurden. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, ist die Übereinstimmung zwischen Ergebnissen dieser Lösung und Experiment durchaus gut.

Bei der analytischen Lösung wurde *Newtons* Verfahren verwendet, in dem die Gl. (2) paarweise unter Berücksichtigung von

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

kombiniert wurden.

An Hand der aus der Literatur bekannten und auch von uns früher erhaltenen Angaben für eine Anzahl ternärer Azeotrope wurde das

Tabelle 1. Ausgangsdaten zur Berechnung der C_{ik} -Werte nach Gl. (4) für das Azeotrop 2,3-Dimethylbutan (1)—Aceton (2)—Methanol (3)

x_1^{12}	x_1^{13}	x_2^{23}	$t_{12}, ^\circ\text{C}$	$t_{13}, ^\circ\text{C}$	$t_{23}, ^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$
0,505	0,608	0,776	45,6	44,5	55,3	58,0	56,2	64,6

Tabelle 2. Die Konstanten der Antoine-Gleichung

Komponente	A	B	C
2,3-Dimethylbutan	6,08983	1127,187	228,900
Aceton	7,02447	1161,0	224
Methanol	7,87863	1473,11	230

gesamte Rechenverfahren überprüft. Die Abweichungen der Meßergebnisse von den arithmetischen Mittelwerten dreier Ergebnisse der Berechnung sind in Tab. 3 enthalten. Die Ermittlung der Konstanten C_{ik} für die meisten Azeotrope erfolgte sowohl nach Gl. (6) der vorausgegangenen Mitteilung¹, als auch nach Gl. (4) der vorliegenden Arbeit. Die Zusammensetzung der Azeotrope Alkohol—1-Alken—Wasser wurde aus Mangel an Gleichgewichtsdaten von Systemen Alkohol—1-Alken nur mit Hilfe der Meßergebnisse für binäre Azeotrope, einschließlich Heteroazeotrope, und Komponenten berechnet.

Wie aus den in Tab. 3 angeführten Zahlenwerten hervorgeht, ist die Berechnung aus der Dampf—Flüssigkeitszusammensetzung der binären Systeme meist günstiger.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß es mit dem entwickelten Verfahren gelingt, die Zusammensetzung der ternären Azeotrope an Hand leicht zugänglicher Meßwerte zu berechnen. Die Verwendung dieses Verfahrens ist besonders dann angezeigt, wenn eine experimentelle

Tabelle 3. Numerische Beispiele des Verfahrens

Azeotrope	Literaturangaben			*			**			
	x_1	x_2	x_3	Lit.	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_1	Δx_2	Δx_3
2,3-Dimethylbutan (1)— Aceton (2)—Methanol (3)	0,517	0,229	0,254	2	0,000	0,000	0,000	+ 0,004	+ 0,007	— 0,011
Chloroform (1)—Hexan (2)— Äthanol (3)	0,440	0,358	0,202	5	— 0,015	+ 0,036	— 0,021	— 0,124	+ 0,093	+ 0,031
Aceton (1)—Chloroform (2)— Hexan (3)	0,080	0,607	0,313	5	— 0,012	— 0,015	+ 0,027	— 0,030	— 0,038	+ 0,068
Benzol (1)—Cyclohexan (2)— Äthanol (3)	0,158	0,418	0,424	6	— 0,034	+ 0,026	+ 0,008	— 0,018	+ 0,006	+ 0,012
Propanol (1)—Wasser (2)— Propylacetat (3)	0,091	0,517	0,392	7	+ 0,030	+ 0,023	— 0,053	— 0,074	+ 0,023	+ 0,051
1-Hexen (1)—Wasser (2)— <i>n</i> -Propanol (3)	0,723	0,143	0,134	8	—	—	—	— 0,003	— 0,001	+ 0,004
1-Hexen (1)—Wasser (2)— Propanol (3)	0,790	0,153	0,057	8	—	—	—	— 0,035	+ 0,018	+ 0,017
1-Hepten (1)—Wasser (2)— Propanol (3)	0,476	0,333	0,191	8	—	—	—	+ 0,001	— 0,017	+ 0,016

* C_{ik} -Werte nach Gl. (6) der vorausgegangenen Mitteilung¹.** C_{ik} -Werte nach Gl. (4).

Untersuchung der ternären Azeotrope schwer beschaffbarer Stoffe erforderlich ist oder wenn die analytische Bestimmung der Zusammensetzung der ternären Mischungen auf Schwierigkeiten stößt. In diesem Falle liefert die Berechnung — obwohl weniger genau — durch Bearbeitung einiger Literaturangaben die nötigen Ergebnisse.

Literatur

- ¹ *L. S. Kudrjawzewa, H. H. Kirss und O. G. Eisen*, Mh. Chem. **105**, 19 (1974).
- ² *I. M. Willock und M. van Winkle*, J. Chem. Engng. Data **15**, 281 (1970).
- ³ *A. N. Marinitschew und M. P. Sussarjew*, J. Prikl. Khim. **38**, 378 (1965).
- ⁴ *M. P. Sussarjew und A. N. Marinitschew*, J. Fis. Khim. **39**, 2219 (1965).
- ⁵ *M. P. Sussarjew, L. S. Kudrjawzewa und E. A. Matuschkewitsch*, J. Fis. Khim. **37**, 2672 (1963).
- ⁶ *A. K. Deshpande und G. J. Lu*, J. Appl. Chem. **15**, 36 (1965).
- ⁷ *A. K. Smirnowa, A. G. Moratschewski und A. W. Storonkin*, Westnik Leningradskogo Universiteta, Nr. 22, 70 (1959).
- ⁸ *L. S. Kudrjawzewa, M. J. Toome und O. G. Eisen*, J. Prikl. Khim., im Druck.

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