

Berechnung der Parameter von mehrkomponentigen Azeotropen

Von

Ludmila S. Kudrjawzewa, Olaf Eisen und Raiwo Tächt

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

(Eingegangen am 4. Mai 1976)

Calculation of Parameters of Multicomponent Azeotropes

A method proposed earlier for calculation of parameters of ternary azeotropes has been extended to include multicomponent azeotropes and experimentally verified. A computer FORTRAN-program is given.

Das Ziel der vorliegenden Mitteilung ist es zu zeigen, wie die Ergebnisse unserer veröffentlichten Arbeiten^{1, 2}, die ternäre Azeotrope betreffen, auf den allgemeineren Fall des mehrkomponentigen Azeotrops ausgedehnt werden können.

Bei der Berechnung der Zusammensetzung wird wieder von der Differentialgleichung

$$d \lg \alpha_{ik} = \left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik}}{\partial x_{i(ik)}} \right)_{P(T), x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n} dx_{i(ik)} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \neq k}}^n \left(\frac{\partial \lg \alpha_{ik}}{\partial x_j} \right)_{P(T), x_{i(ik)}, x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_n} dx_j = 0 \quad (1)$$

ausgegangen, in der die relative Flüchtigkeit zweier Komponenten $\alpha_{ik} = 1$ bei konstanter Temperatur oder konstantem Druck als Funktion von

$$x_{i(ik)} \equiv \frac{x_i}{x_i + x_k}$$

und den Molenbrüchen der übrigen Komponenten betrachtet wird.

Sieht man die partiellen Ableitungen als konstant an und geht man dabei von dem binären Azeotrop ($x_{i(ik)}$) aus, so erhält man nach Integra-

tion folgende Gleichung:

$$x_{i(i k)} = \frac{x_i}{1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i+k}}^n x_j} = x_i^{i k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i+k}}^n C_{i k j} x_j, \quad (2)$$

die sich in ein aus $n-1$ Gleichungen bestehendes Gleichungssystem überführen läßt, wenn man den Index k einer bestimmten Komponente zuschreibt und die der übrigen Komponenten cyclisch vertauscht.

Die Zusammensetzung des n -Komponenten-Azeotrops ergibt sich dann durch Lösung dieses Systems.

Zur Berechnung der Konstanten

$$C_{i k j} = - \frac{\partial \lg \alpha_{i k} / \partial x_j}{\partial \lg \alpha_{i k} / \partial x_{i(i k)}}, \quad (3)$$

die man dem jeweiligen ternären System anpassen muß, wurden von uns früher³ folgende Näherungsbeziehungen empfohlen*,

$$\text{für } T = \text{const} \quad C_{i k j} = - \frac{\lg (P_i^0 / P_k^0) + \frac{\lg (P_{ij} / P_i^0)}{x_j^{ij}} - \frac{\lg (P_{kj} / P_k^0)}{x_j^{kj}}}{\frac{\lg (P_i^0 / P_{ik})}{x_k^{ik}} - \frac{\lg (P_{ik} / P_k^0)}{x_i^{ik}}}, \quad (4)$$

$$\text{für } P = \text{const} \quad C_{i k j} = - \frac{t_i + \frac{t_{ij} - t_i}{x_j^{ij}} - t_k - \frac{t_{kj} - t_k}{x_j^{kj}}}{\frac{t_i - t_{ik}}{x_k^{ik}} - \frac{t_{ik} - t_k}{x_i^{ik}}}, \quad (5)$$

wobei die mit einem Index und mit zwei Indices bezeichneten Größen den reinen Komponenten bzw. binären Azeotropen entsprechen.

Die Gültigkeit der Gleichungen (2) wurde durch Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten überprüft. Die Rechnungen wurden auf der digitalen Rechenmaschine Videoton 1010 B nach einem auf Newtons Verfahren zurückgehenden FORTRAN-Programm durchgeführt.

Die Ergebnisse einzelner Varianten der Berechnung sind für das vierkomponentige Azeotrop Äthanol (1)—Butanon (2)—Cyclohexan

* Die Anwendung dieser Formeln gibt besonders dann gute Ergebnisse, wenn sich die Zusammensetzungen der binären Azeotrope x_j^{ij} und x_j^{kj} wenig unterscheiden. Bei einem größeren Unterschied lassen sich die Werte von $C_{i k j}$ an Hand der binären Gleichgewichtsdaten korrigieren⁴. Diese korrigierten Konstanten werden weiter mit $C_{i k j}^*$ bezeichnet.

(3)—Wasser (4) mit den experimentellen Werten⁵ in Tab. 1 zusammengestellt.

Wie aus diesen Daten folgt, ist die mittlere Differenz zwischen Berechnung und Messung umso kleiner, je größer der Gehalt der mit dem Index k bezeichneten Komponente ist. Die optimale Variante entspricht damit dem maximalen Gehalt der Komponente k .

Tabelle 1. Vergleich der Rechenergebnisse für das Azeotrop Äthanol (1)—Butanon (2)—Cyclohexan (3)—Wasser (4)

i	exp. ⁵	Zusammensetzung (x_i)				Siedetemp., °C	
		$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	exp.	ber.
1	0,221	0,250	0,337	0,230	0,196		
2	0,106	0,118	0,099	0,090	0,276	61,9	62,3
3	0,492	0,475	0,497	0,479	0,345		
4	0,181	0,157	0,067	0,201	0,183		

Zur Berechnung der Siedetemperatur des n -Komponenten-Azeotrops kann folgende Gl. (6) benutzt werden:

$$\begin{aligned}
 t_{1\dots n} = & t_{1\dots n-1} + \left(\frac{\partial t}{\partial x_{i(ik)}} \right)_{P, x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n} (x_{i(ik)}^{1\dots n} - x_{i(ik)}^{1\dots n-1}) + \\
 & + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i+k}}^n \left(\frac{\partial t}{\partial x_j} \right)_{P, x_{i(ik)}, x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_n} (x_j^{1\dots n} - x_j^{1\dots n-1}).
 \end{aligned} \quad (6)$$

Diese Gleichung erhält man durch Integration der Differentialgleichung, welche die Beziehung zwischen Siedetemperatur und Zusammensetzung des n -Komponenten-Azeotrops für $P = \text{const}$ darstellt, und bei der man voraussetzt, daß die partiellen Ableitungen konstant sind². Ausgegangen wird von einem $n-1$ -Komponenten-Azeotrop.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Berechnung der Siedetemperatur die berechnete Zusammensetzung (optimale Variante) zugrunde gelegt. Die Werte der partiellen Ableitungen wurden näherungsweise aus den Daten für binäre Azeotrope und Komponenten nach

$$\frac{\partial t}{\partial x_{i(ik)}} \approx \frac{t_i - t_{ik}}{x_k^{ik}}; \quad \frac{\partial t}{\partial x_j} \approx t_i + \frac{t_{ij} - t_i}{x_j^{ij}} - t_{ik} \quad (7)$$

ermittelt.

In genau der gleichen Weise kann auch der Dampfdruck berechnet werden. Die nötigen Beziehungen erhält man bei Ersatz der Siedetemperatur durch den Dampfdruck in Gl. (5) und (6).

Tabelle 2. Numerische Beispiele des Verfahrens

Azeotrope	Exp.					Ber.						
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$t, (P)$	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$t, (P)$
1 Aceton (1)— CHCl_3 (2)—Hexan (3)—Äthanol (4) ⁶	0,02	0,34	0,42	0,22	—	707	0,073	0,306	0,411	0,210	—	705,7
2 Propanol (1)— H_2O (2)—Nitromethan (3)—Octan (4) ⁷	0,118	0,316	0,384	0,182	—	76,34	0,157	0,344	0,326	0,171	—	77,1
3 Wasser (1)—Nitromethan (2)—Tetrachloräthylen (3)—Octan (4) ⁷	0,363	0,373	0,130	0,134	—	77,06	0,362	0,360	0,131	0,147	—	76,6
4 Propanol (1)— H_2O (2)—Nitromethan (3)—Tetrachloräthylen (4) ⁷	0,159	0,312	0,257	0,272	—	76,88	0,112	0,343	0,350	0,195	—	77,3
5 Propanol (1)— H_2O (2)—Nitromethan (3)—Tetrachloräthylen (4)—Octan (5) ⁷	0,108	0,323	0,375	0,078	0,116	76,15	0,108	0,321	0,315	0,139	0,117	76,3

Das Verfahren wurde noch an den vier vierkomponentigen Azeotropen und einem fünfkomponentigen getestet. Die Ergebnisse der optimalen Varianten der Berechnung sind in Tab. 2 mit den Literaturangaben zusammengestellt. Bei den positiven Heteroazeotropen 2, 3, 4, 5 wurden die Ergebnisse mit den für konstanten Druck experimentell ermittelten verglichen. Die Konstanten C_{ikj} wurden nach Gl. (5) berechnet. Für das homogene Sattelazeotrop 1 dienten als Vergleich die isothermen experimentellen Werte (55 °C). Auch die entsprechenden Konstanten C_{ikj} wurden an Hand der isothermen Daten nach Gl. (4) berechnet. Dieser Vergleich dürfte ausreichend davon überzeugen, daß die hier mitgeteilten Gleichungen befriedigend sind.

		Matrix C_{ikj}			
		$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$
$k = 1$	$i = 1$	0,000	0,000	0,000	0,000
	$i = 2$	0,000	0,000	— 0,652	0,881*
	$i = 3$	0,000	0,165	0,000	0,563
	$i = 4$	0,000	0,909*	0,363*	0,000
$k = 2$	$i = 1$	0,000	0,000	0,652	— 0,881*
	$i = 2$	0,000	0,000	0,000	0,000
	$i = 3$	0,688	0,000	0,000	0,603
	$i = 4$	— 0,138*	0,000	0,163	0,000
$k = 3$	$i = 1$	0,000	— 0,165	0,000	— 0,563
	$i = 2$	— 0,688	0,000	0,000	— 0,603
	$i = 3$	0,000	0,000	0,000	0,000
	$i = 4$	— 0,114*	0,247*	0,000	0,000
$k = 4$	$i = 1$	0,000	— 0,909*	— 0,363*	0,000
	$i = 2$	0,138*	0,000	— 0,163	0,000
	$i = 3$	0,114*	— 0,247*	0,000	0,000
	$i = 4$	0,000	0,000	0,000	0,000

		Matrix x_i^{ik}			
		$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
	$k = 1$	0,000	0,492	0,547	0,106
	$k = 2$	0,508	0,000	0,562	0,369
	$k = 3$	0,453	0,438	0,000	0,300
	$k = 4$	0,894	0,631	0,700	0,000

* Außer dem binären Azeotrop Nitromethan—Octan, dessen Parameter für 748 Torr in ⁸ angeführt sind.

```

530 JL=0
    INDM(IL1)=IL
    SUM1=0.0
    SUM2=0.0
550 JL=JL+1
    IF (JL-N1) 540,540,580
540 IF (JL-KL) 560,550,560
560 IF (JL-IL) 570,550,570
570 SUM1=SUM1+C((KL-1)*N2+(IL-1)*N1+JL)*XA(JL)
    SUM2=SUM2+XA(JL)
    GOTO 550
580 F(IL1)=XK((KL-1)*N1+IL)+SUM1-XA(IL)/(1.0-SUM2)
    IL1=IL1+1
    GOTO 510
590 CONTINUE
    GOTO (200,201),LK
    STOP
    END
    FINISH

MAIN
DIMENSION C(1331),XK(121),INDM(10)
DIMENSION A(100),B(10),X(11),F(10),XA(11)
READ (05,101) N1,RKR
N=N1-1
N2=N1*N1
NN=N2*N1
50 READ (05,102) (C(K),K=1,NN)
    READ (05,102) (XK(K),K=1,N2)
101 FORMAT (I3,F12.8)
    READ (05,102) (X(I),I=1,N1)
102 FORMAT (F10.5)
    KL=1
108 I=1
203 DO 110 K=1,N1
110 XA(K)=X(K)
    LK=1
    GOTO 277
200 B(I)=-F(I)
    J=1
104 DO 103 K=1,N1
103 XA(K)=X(K)
    JS=INDM(J)
    XA(JS)=XA(JS)+0.01*XA(JS)
    LK=2
    GOTO 277
201 A((J-1)*N+I)=(F(I)+B(I))/(0.01*X(JS))
    J=J+1
    IF (J-N) 104,104,202
202 I=I+1
204 TOL=0.0
    KS=0
105 JJ=-N
    DO 65 J=1,N
        JY=J+1
        JJ=JJ+N+1
        BIGA=0
        IT=JJ-J
        DO 30 I=J,N
            LJ=IT+I
            IF (ABS(BIGA)-ABS(A(IJ))) 20,30,30
20 BIGA=A(IJ)
            IMAX=I
30 CONTINUE
            IF (ABS(BIGA)-TOL) 35,35,40
35 KS=1
100 WRITE (02,100) KS
    FORMAT (18H LOSUNG FEHLT KS=,I3)
    STOP
40 II=J+N*(J-2)

IT=IMAX-J
DO 50 K=J,N
II=II+N
I2=II+IT
SAVE=A(II)
A(II)=A(I2)
A(I2)=SAVE
50 A(II)=A(II)/BIGA
    SAVE=B(IMAX)
    B(IMAX)=B(J)
    B(J)=SAVE/BIGA
    IF (J-N) 55,70,55
55 IQS=N*(J-1)
    DO 65 IX=JY,N
        IXJ=IQS+IX
        IT=J-IX
        DO 60 JX=JY,N
            IXJX=N*(JX-1)+IX
            JYX=IXJX+IT
60 A(IXJX)=A(IXJX)-(A(IXJ)*A(JYX))
65 B(IX)=B(IX)-(B(J)*A(IXJ))
70 NY=N-1
    IT=N*N
    DO 80 J=1,NY
        IA=IT-J
        IB=N-J
        IC=N
        DO 80 K=1,J
            B(IB)=B(IB)-A(IA)*B(IC)
            IA=IA-N
            IC=IC-1
80 DO 105 I=1,N
            L=INDM(I)
            X(L)=X(L)+B(I)
105 DO 106 I=1,N
            IF (ABS(B(I))-RKR) 106,106,108
106 CONTINUE
            DO 708 I=1,N
                L=INDM(I)
708 WRITE (10,707) L,X(L)
707 FORMAT (2H X, I2, IH=,F10.7)
            WRITE (10,709)
709 FORMAT (1H0)
            KL=KL+1
            IF (KL-N1) 108,108,600
600 STOP
277 IL=0
            IL1=1
            IL=IL+1
            IF (IL-N1) 520,520,590
520 IF (IL-KL) 530,510,530

```

Die Differenzen zwischen Berechnung und Experiment sind zum Teil auf nicht genügend genaue Angaben für binäre Azeotrope zurückzuführen. Es sei erwähnt, daß wir, sofern wir nicht anderes in der Literatur fanden, für die Azeotrope 2, 3, 4, 5 die Konstanten C_{ijk} an Hand der beim Nor-

maldruck gemessenen Anfangsdaten* berechnet haben, obwohl die Parameter dieser Azeotrope bei dem Druck 748 Torr experimentell ermittelt wurden. Die Siedetemperatur des Azeotrops Tetrachloräthylen (1)—Octan (2) (115,9 °C) wurde nach *Ewell* und *Welch*⁹, die Zusammensetzung ($x_1^{12} = 0,578$) aber nach *Malesinski*¹⁰ berechnet. Die Zusammensetzung des Azeotrops Nitromethan (1)—Tetrachloräthylen (2) ($x_1^{12} = 0,634$) wurde durch Extrapolation auf die Temperatur 95 °C¹¹ der in¹² angeführten Daten erhalten. Bei der Berechnung der Konstanten des Sattelazeotrops 1 wurden die Parameter des „scheinbaren“ Azeotrops Aceton (1)—Äthanol (2) benutzt, die durch Extrapolation der in¹³ angeführten Daten bestimmt wurden ($x_1^{12} = 1,33$, $P_{12} = 762$ Torr).

Das beigefügte FORTRAN-Programm ist für $n < 12$ vorgesehen. Die Anfangswerte, C_{ikj} und x_i^{kj} , werden in Form zweier Matrizen angegeben, deren Aufbau am Beispiel der Angaben für das Azeotrop Äthanol (1)—Butanon (2)—Cyclohexan (3)—Wasser (4) gezeigt wird.

Zur Erleichterung bei der Anwendung des nachfolgenden Programms diene eine Liste, in der die wesentlichen Symbole, die für die Programmsteuerung eine Rolle spielen, enthalten sind:

- N 1 — Anzahl der Komponenten
 RKR — Genauigkeit der Berechnung
 XK — Matrix der Zusammensetzungen x_i^{ik}
 X — Matrix der Werte der Anfangslösung
 C — Matrix der Konstanten C_{ikj}

Dieses Programm nebst der Matrizen wird es Interessenten ohne Schwierigkeiten gestatten, die empfohlene Methode selbst anzuwenden.

Literatur

- ¹ L. S. Kudrjawzewa, M. J. Toome und M. P. Sussarjew, Mh. Chem. **105**, 334 (1974).
- ² L. S. Kudrjawzewa, O. Eisen und M. Sussarjew, Mh. Chem. **107**, 125 (1976).
- ³ L. Kudrjawzewa, M. Toome, O. Eisen und R. Tächt, Ber. Akad. Wiss. Est. SSR, im Druck.
- ⁴ M. P. Sussarjew und L. S. Kudrjawzewa, J. fis. Chim. [russ.] **48**, 1945 (1974).
- ⁵ A. M. Piwowarow, M. P. Sussarjew und A. N. Marinitschew, J. prikl. Chim. [russ.] **47**, 2015 (1974).
- ⁶ A. N. Marinitschew und M. P. Sussarjew, J. prikl. Chim. [russ.] **46**, 2484 (1973).
- ⁷ B. Malesinska, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. **12**, 853 (1964).
- ⁸ B. Malesinska und W. Malesinski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. **11**, 469 (1963).

- ⁹ *R. H. Ewell* und *L. M. Welch*, *Ind. Eng. Chem.* **37**, 1224 (1945).
¹⁰ *W. Malesinski*, *Azeotropy and other theoretical problems of vapour-liquid equilibrium*, PWN. Warsawa 1965.
¹¹ *L. H. Horsley*, *Azeotropic Data*, Washington D.C. 1952.
¹² *H. Schubert* und *P. Kränke*, *Z. phys. Chem.* **245**, 49 (1970).
¹³ *M. P. Sussarjew*, *M. A. Sapolskaja* und *I. G. Winitzenko*, *J. fis. Chim.* [russ.] **39**, 2396 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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