

Zur Berechnung des Dampf—Flüssigkeits- Gleichgewichtes in ternären flüssigen Systemen

Von

Ludmila S. Kudrjawzewa und O. Eisen

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

und

M. P. Sussarjew

Chemische Fakultät der Universität Leningrad, UdSSR

(Eingegangen am 16. Juli 1975)

Calculation of the Vapor—Liquid Equilibria of Ternary Liquid Systems

A simple method for predicting ternary vapor—liquid equilibria is presented and experimentally verified. The method is based on the solution of algebraic equations derived by the integration of the differential equations characterizing the dependence of the equilibrium properties of the ternary system on the state variables with the assumption that the partial derivatives enter as constants. The values of the partial derivatives are approximately evaluated from the binary experimental data.

In Übereinstimmung mit der *Gibbsschen* Phasenregel läßt sich auch die Abhängigkeit eines Gleichgewichtsparameters des ternären zwei-phasigen Systems bei konstanter Temperatur oder konstantem Druck durch eine Differentialgleichung als Funktion zweier unabhängiger Variablen wiedergeben. Bei der rationellen Wahl dieser Variablen können die partiellen Ableitungen als konstant angesehen werden. Integriert man dann die Differentialgleichungen ausgehend von einem der binären Systeme, so erhält man für die Abhängigkeit zwischen den Variablen einfache Beziehungen, die zur Berechnung der Gleichgewichtsdaten des ternären Systems benutzt werden können.

Auf diese Weise wurde früher¹, ausgehend von der Differentialgleichung der Kurven der konstanten relativen Flüchtigkeit zweier Komponenten, die Berechnung der Dampfzusammensetzung der ter-

nären Flüssigkeit ausgeführt, wobei als Konzentrationsvariable $X_{1(12)}$ und X_3 dienten.

Die Dampfzusammensetzung der ternären Lösung kann auch, mit geringerem Aufwand, ausgehend von der Differentialgleichung*

$$d \lg \alpha_{12} = \left[\frac{\partial \lg \alpha_{12}}{\partial x_{1(12)}} \right] P(T), x_3 \, d x_{1(12)} + \left[\frac{\partial \lg \alpha_{12}}{\partial x_3} \right] P(T), x_{1(12)} \, d x_3 \quad (1)$$

berechnet werden. Zum Unterschied von der in unserer früheren Mitteilung¹ angegebenen Gleichung ist hier die Bedingung $\alpha_{ik} = \text{const}$ nicht erforderlich.

Nimmt man an, daß die partiellen Ableitungen konstant sind und setzt man zu Beginn der Integration $X_{1(12)}$ gleich $X_{(1)12}^{123}$, so erhält man nach Integration längs der Sekante $X_{1(12)} = \text{const}$ die Gleichung

$$\lg \alpha_{12}^{123} = \lg \alpha_{12}^{12} + \left[\frac{\partial \lg \alpha_{12}}{\partial x_3} \right] P(T), x_{1(12)} \, x_3^{123}, \quad (2)$$

welche die Möglichkeit bietet, die relative Flüchtigkeit zweier Komponenten der ternären Lösung zu berechnen. Das erste Glied der rechten Seite in Gl. (2) findet man unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von α_{12}^{12} von der Zusammensetzung der binären Lösung 1—2. Der Wert von $\partial \lg \alpha_{12} / \partial x_3$ kann näherungsweise aus der Beziehung

$$\frac{d \lg \alpha_{12}}{d x_3} \approx \frac{\Delta \lg \alpha_{12}}{\Delta x_3} = \lg \alpha_{13}^{(3)} - \lg \alpha_{23}^{(3)} - \lg \alpha_{12}^{12} \quad (3)$$

ermittelt werden¹.

Man erhält auf diese Weise drei α_{ik}^{ikj} -Werte, die man dann paarweise mit der bekannten Beziehung $y_1 + y_2 + y_3 = 1$ kombiniert und so das

* Verwendete Bezeichnungen

α_{ik} relative Flüchtigkeit

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

$y_{i(i k)} \equiv \frac{y_i}{y_i + y_k} = \frac{y_i}{1 - y_j}$ Molenbruch der Komponente i des binären Dampfes ik im ternären System

p (Torr) Druck

T (°K) Temperatur

t (°C) Temperatur.

Obere Indices

(j) Kennzeichnung der Randwerte der Komponente j entsprechend

ik Kennzeichnung des binären Systems ik

ikj Kennzeichnung des ternären Systems ikj .

Ergebnis für die Dampfzusammensetzung der zu untersuchenden Flüssigkeit bekommt.

Zur Überprüfung des Rechenverfahrens werden die aus Literatur² bekannten Dampfzusammensetzungen des Systems Benzol(1)—Cyclohexan(2)—Äthanol(3) bei 50 °C benutzt. Die Abweichungen der Meßergebnisse von den arithmetischen Mittelwerten dreier Ergebnisse der Berechnung für vier Lösungen mit verschiedenem Gehalt der Komponenten zeigt Tab. 1; sie vergleicht diese Werte mit den an Hand der Differentialgleichung der Kurven $\alpha_{ik} = \text{const}$ ermittelten.

Tabelle 1. Vergleich der Rechenergebnisse der Dampfzusammensetzung

Zusammensetzung der Flüssigkeit			$\Delta y_i = y_{i\text{exp}} - y_{i\text{ber}}$					
x_1	x_2	x_3	$i = 1^*$	$i = 2^*$	$i = 3^*$	$i = 1^{**}$	$i = 2^{**}$	$i = 3^{**}$
0,731	0,1345	0,1345	—0,004	+0,010	—0,006	—0,006	+0,005	+0,001
0,1345	0,731	0,1345	—0,006	—0,005	+0,011	—0,003	+0,002	+0,001
0,1345	0,1345	0,731	+0,003	+0,028	—0,031	—0,032	+0,022	+0,010
0,333	0,333	0,333	+0,003	+0,036	—0,040	+0,004	+0,026	—0,030

* Ausgehend von Gl. (1).

** Ausgehend von Gl. (2) der früheren Mitteilung¹.

Wie aus diesen Werten hervorgeht, sind die Abweichungen nach dem hier vorgeschlagenen Verfahren meist etwas größer, doch hat es gegenüber dem in ¹ angegebenen den Vorteil der größeren Einfachheit. Die angeführten Beispiele zeigen, daß es auch ausgehend von der Gl. (1) gelingt, die Zusammensetzung des Dampfes zu berechnen.

Zur vollständigen Charakterisierung des Gleichgewichtes zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit in dem ternären System ist jedoch auch die Kenntnis der Siedetemperatur bei konstantem Druck oder des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur erforderlich.

Eine Möglichkeit zur Berechnung der obengenannten Parameter ergibt sich aus der in Form der Differentialgleichung dargestellten Beziehung zwischen der Siedetemperatur bzw. dem Dampfdruck und der Zusammensetzung einer der koexistierenden Phasen. In Anbetracht der praktisch linearen Abhängigkeit der Siedetemperatur bzw. des Dampfdruckes von der Dampfzusammensetzung in den binären Systemen erscheint es zweckmäßiger, als Variable Dampf-Molenbrüche auszuwählen.

Sieht man wieder die partiellen Ableitungen als konstant an, so ergibt sich dann nach der Integration von dem Ausgangspunkt $y_1^{12} = y_1^{(12)}$ längs der Sekante $y_1^{(12)} = \text{const}$ folgender Zusammenhang für die Siedetemperatur:

$$t_{123} = t_{12} + \left[\frac{\partial t}{\partial y_3} \right]_{y_1^{(12)}, p} y_2, \quad (4)$$

mit dessen Hilfe man die Siedetemperatur (genauer die Kondensations-temperatur, die der Siedetemperatur der zu betrachtenden Lösung gleich ist) mittels des Dampfmolesbruches der dritten Komponente berechnen kann, wenn t_{12} und $(\partial t / \partial y_3)$ bekannt sind. Die Werte von t_{12} und $(\partial t / \partial y_3)$ können näherungsweise aus den binären Gleichgewichtsdaten ermittelt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden zu diesem Zweck die Angaben für die binären Azeotropen, wie etwa die Zusammensetzung $(x_i^{ik})_{az}$ und Siedetemperatur t_a^{ik} , und die Siedetemperaturen der Komponenten benutzt

$$\frac{\partial t}{\partial y_3} \approx t_i + \frac{t_{az}^{i3} - t_i}{(x_3^{i3})_{az}} - t_{12}, \quad (5)$$

$$\text{wobei } i = 1 \text{ und } t_{12} \approx t_{az}^{12} + \frac{t_1 - t_{az}^{12}}{(x_2^{12})_{az}} [y_1^{12} - (x_1^{12})_{az}] \text{ sind,}$$

wenn $y_1^{12} > (x_1^{12})_{az}$ ist,

$$\text{und } i = 2 \text{ und } t_{12} \approx t_{az}^{22} + \frac{t_2 - t_{az}^{22}}{(x_1^{12})_{az}} [y_1^{12} - (x_1^{12})_{az}] \text{ sind,}$$

wenn $y_1^{12} < (x_1^{12})_{az}$ ist.

Dieses Rechenverfahren gibt drei Ergebnisse, von denen auch immer der arithmetische Mittelwert angegeben wird.

Die Gültigkeit der Gl. (4) wurde an Hand der Meßergebnisse für das System 2,3-Dimethylbutan(1)—Aceton(2)—Methanol(3)³ geprüft. Der Berechnung der Siedetemperaturen wurden die mit Hilfe der Gl. (2) berechneten Dampf-Molesbrüche der Komponenten zugrunde gelegt. Es wurden die Mittelwerte dreier Rechenergebnisse benutzt. In Tab. 2 vergleicht man die Ergebnisse des vorgeschlagenen Rechenverfahrens mit den nach *Wilson* berechneten, die einer Arbeit von *Willock et al.*³ entnommen sind. Als Vergleichskriterium wurden die mittleren arithmetischen Abweichungen (absolut) benutzt.

Wie aus diesen Zahlenwerten hervorgeht, stimmt die nach *Wilson* berechnete Dampfzusammensetzung mit den Meßergebnissen besser überein, während nach Gl. (4) für die Siedetemperatur etwas genauere Werte erhalten werden.

Die Gl. (4) ist auch zur Berechnung der Siedetemperatur der ternären Azeotrope geeignet. Hierzu ist Kenntnis der Zusammensetzung der Azeotrope erforderlich, die aus leicht zugänglichen Daten vorausgerechnet werden kann⁴. Für eine Anzahl von Azeotropen ist die nach

Tabelle 2

Rechenergebnisse	$\overline{\Delta y_i} \cdot 1000$			$\overline{\Delta t}$
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	
nach <i>Wilson</i>	6	5	4	0,98
nach dem vorgeschlagenen Verfahren	17	12	10	0,59

Tabelle 3. Gegenüberstellung von Versuchs- und Rechenergebnissen der Siedetemperatur der Azeotrope bei Normaldruck

Azeotrope	Siedetemp., °C		$\Delta x_i = x_{i\text{exp}} - x_{i\text{ber}}$		
	exp	ber	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$
2,3-Dimethylbutan(1)—Aceton(2)—Methanol(3)	43,2	43,8	0,002	0,004	—0,006
Chloroform(1)—Hexan(2)—Äthanol(3)	57,5	57,9	0,004	—0,018	0,014
Aceton(1)—Chloroform(2)—Hexan(3)	60,8	60,3	0,020	—0,013	—0,007
Benzol(1)—Cyclohexan(2)—Äthanol(3)	64,7	64,9	—0,012	—0,002	0,014
Propanol(1)—Wasser(2)—Propylacetat(3)	82,45	82,6	0,006	0,019	—0,025
1-Hexen(1)—Wasser(2)—Isopropylalkohol(3)	55,54	57,5	—0,025	0,021	0,004
1-Hexen(1)—Wasser(2)—Propanol(3)	57,1	58,2	—0,018	0,019	—0,001
1-Hepten(1)—Wasser(2)—Propanol(3)	73,34	75,7	—0,006	0,008	—0,002

Gl. (4) berechnete Siedetemperatur in Tab. 3 aufgeführt und mit den experimentellen Meßwerten verglichen. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde an einem sehr umfangreichen Literaturmaterial⁵ geprüft. Tab. 3 enthält hiervon nur eine kleine Auswahl, die den in ⁴ angeführten Azeotropen entspricht. Hinsichtlich der Literatur, der wir die experimentellen Daten entnahmen, ist die vorangegangene Mitteilung⁴ nachzulesen.

Der Berechnung der Siedetemperatur wurde die optimale Variante* der an Hand der Daten von binären Azeotropen und Komponenten berechneten Zusammensetzung zugrunde gelegt. In den letzten Spalten der Tab. 3 sind auch die Zahlenwerte der Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Zusammensetzungen der Azeotrope angeführt.

Wie man erkennt, ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretisch vorausgesagten Siedetemperaturen völlig befriedigend, obwohl die Abweichungen in der Zusammensetzung mancher Azeotropen bedeutend sind. Bemerkenswert ist dabei, daß die größten Differenzen zwischen Berechnung und Messung der Siedetemperaturen bei den meisten Heteroazeotropen zu erkennen sind.

In genau der gleichen Weise kann auch der Dampfdruck berechnet werden. Die Rechnung verläuft analog zum isobaren Fall nach den Gleichungen, die man bei Ersatz der Siedetemperatur durch Dampfdruck in Gl. (4) und (5) erhält.

Ein Vergleich der Ergebnisse von Berechnung und Messung ist in Tab. 4 für vier Azeotrope durchgeführt. Um zu prüfen, welchen Einfluß die annähernd berechnete Dampfzusammensetzung anstelle der experimentellen auf die Rechenergebnisse des Dampfdruckes ausübt, wurde der Dampfdruck auch mittels der experimentellen Zusammensetzung berechnet. Wie aus den in Tab. 4 aufgeführten Daten zu entnehmen ist, sind die Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Druckwerten nicht durch die annähernd berechnete Zusammensetzung verursacht. Das ist vorwiegend darauf zurückzuführen, daß man bei ternären Systemen, die praktisch zweifach völlig entmischende binäre Systeme enthalten, die $t(p)$ -Fläche der Kondensation nicht befriedigend mit der Ebenengleichung approximiert werden kann.

Die Beispiele zeigen, daß sich mit den hier mitgeteilten Formeln die wichtigsten Gleichgewichtsparameter für die ternären Systeme berechnen lassen. Wie aus den in Tab. 3 und 4 angeführten Zahlenwerten zu entnehmen ist, kommt die vorgestellte Berechnungsmethode auf Grund des stark realen Verhaltens im Dreiphasensystem hinsichtlich ihrer Genauigkeit im allgemeinen nicht der gleich, die für vollkommen mischbare Systeme erreicht wird, doch ist dieses Verfahren mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit auch für Dreiphasen-Systeme brauchbar, um ohne großen experimentellen Aufwand die Siedetemperatur und den Dampfdruck rechnerisch abzuschätzen.

* Hinsichtlich der Anwendbarkeit des in ⁴ beschriebenen Verfahrens ist die Wahl der Rechenvariante keineswegs gleichgültig, da die berechneten Ergebnisse in der Regel um so genauer sind, je kleiner der Molenbruch der dritten Komponente ist.

Tabelle 4. Gegenüberstellung von Versuchs- und Rechenergebnisse des Dampfdrucks der Azeotrope

Azeotrope	Temp., °C	Dampfdruck, Torr			$\Delta x_i = x_{i\text{exp}} - x_{i\text{ber}}$			Lit.
		exp.	ber. **	ber. ***	i = 1	i = 2	i = 3	
Aceton(1)—Chloroform(2)—Hexan(3)	55	642*	647	639,2	0,020	0,007	— 0,027	6
Chloroform(1)—Hexan(2)—Äthanol(3)	55	688*	684	679,3	0,033	— 0,001	— 0,032	6
Propanol(1)—Wasser(2)—Propylacetat(3)	50	199,7*	196,1	195,7	— 0,062	0,051	0,011	7
Benzol(1)—Isopropylalkohol(2)—Wasser(3)	59, 95	600	550,1	548	— 0,020	0,041	— 0,021	8

* Die Druckwerte sind durch Interpolation aus den in der Literatur angeführten Daten ermittelt worden.
 ** Berechnet mittels der experimentellen Zusammensetzung.
 *** Berechnet mittels der berechneten Zusammensetzung.

Literatur

- ¹ *L. S. Kudrjawzewa, H. H. Kirs* und *O. G. Eisen*, Mh. Chem. **105**, 9 (1974).
- ² *A. G. Moratschewski* und *W. T. Zharow*, J. Prikl. Chim. [russ.] **36**, 2771 (1963).
- ³ *J. M. Willock* und *M. van Winkle*, J. Chem. Engng. Data **15**, 281 (1970).
- ⁴ *L. S. Kudrjawzewa, M. J. Toome* und *M. P. Sussarjew*, Mh. Chem. **105**, 334 (1974).
- ⁵ *M. P. Sussarjew, L. S. Kudrjawzewa* und *O. G. Eisen*, Die dreistoffigen azeotropischen Systeme, S. 118—135. Tallinn: Verlag Walgus. 1973.
- ⁶ *M. P. Sussarjew, L. S. Kudrjawzewa* und *E. A. Matuschkewitsch*, J. Fis. Chim. [russ.] **37**, 2672 (1963).
- ⁷ *N. A. Smirnova, A. G. Moratschewski* und *A. W. Storonkin*, Westnik Leningradskogo Universiteta No. 22, 70 (1959).
- ⁸ *A. G. Moratschewski* und *L. A. Legotschkina*, J. Prikl. Chim. [russ.] **38**, 1789 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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