

Л. КУДРЯВЦЕВА, Мерике ТООМЕ, О. ЭЙЗЕН, Р. ТЯХТ

РАСЧЕТ СОСТАВА ТРОЙНОГО АЗЕОТРОПА ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

При разделении смесей, основанном на использовании равновесия между жидкостью и паром, большую роль играют азеотропные характеристики систем. Весьма важное значение имеет при этом надежная оценка указанных характеристик по легко доступным исходным данным. Известные методы количественной оценки дают часто весьма приближенные результаты и, как правило, применимы лишь к гомоазеотропным системам.

Ранее [1] для расчета состава тройного азеотропа любого типа предложен метод, где точка, отвечающая составу тройного азеотропа, рассматривалась как точка пересечения трех кривых $\alpha_{ih} = 1^*$, связывающих ее с точками составов бинарных азеотропов (x_i^{ih}). Расположение проекций указанных кривых на треугольнике составов описывается уравнениями типа

$$x_{i(ih)} = \frac{x_i}{1 - x_j} = x_i^{ih} + C_{ih}x_j, \quad (1)$$

совместное решение которых позволяет определить состав тройного азеотропа. Решение может быть осуществлено как графическим, так и аналитическим путем, например методом Ньютона.

* Принятые обозначения:

$$\alpha_{ih} = \frac{y_i y_h}{x_i x_h} \quad \text{— относительная летучесть компонентов } i \text{ и } h,$$

y — молярная доля в паре,
 x — молярная доля в растворе,

$$x_{i(ih)} = \frac{x_i}{x_i + x_h} \quad \text{— молярная доля компонента } i \text{ в бинарном растворителе } ik \text{ тройной системы,}$$

P — давление,

P_i^0 — давление пара компонента i ,

T — температура, К,

t — температура, °С,

ΔH_i^0 — теплота испарения компонента i ,

γ_i — коэффициент активности компонента i .

В настоящем сообщении приводится программа, записанная на алгоритмическом языке ФОРТРАН, для расчета состава тройного азеотропа на ЭВМ. Исходная информация, необходимая для этого расчета, включает данные о составах бинарных азеотропов и значения констант C_{ih} .

Значение константы может быть приближенно вычислено по полным данным о равновесии жидкость—пар в бинарных системах [2]

$$C_{ih} \approx - \frac{\lg \alpha_{ij}^{(j)} - \lg \alpha_{kj}^{(j)}}{\lg \alpha_{ih}^{(i)} - \lg \alpha_{kh}^{(h)}}. \quad (2)$$

Если же предположить, что пар подчиняется законам идеальных газов и что предельное значение коэффициента активности может быть определено из соотношения

$$\lg \gamma_i^{(j)} \approx \frac{\lg \gamma_i^{ij}}{x_j^{ij}}, \quad (3)$$

то значение константы может быть рассчитано по данным о бинарных азеотропах и компонентах

$$C_{ih} \approx - \frac{\lg \left(\frac{P_h^0}{P_i^0} \right)^{(j)} - \left(\frac{\lg P/P_i^0}{x_j^{ij}} \right)^{aj} + \left(\frac{\lg P/P_h^0}{x_j^{hj}} \right)^{aj}}{\lg \left(\frac{P_i^0}{P_h^0} \right)^{(k)} + \left(\frac{\lg P/P_h^0}{x_i^{ih}} + \frac{\lg P/P_i^0}{x_h^{ih}} \right)^{aj} - \lg \left(\frac{P_i^0}{P_h^0} \right)^{(i)}}. \quad (4)$$

Формулу (4) можно использовать для расчета при постоянной температуре и постоянном давлении.

Так как на практике чаще всего приходится иметь дело с разделением смесей в изобарических условиях, в настоящем сообщении дадим вывод формулы для расчета константы C_{ih} , в ходе которого логарифмы давлений паров компонентов и бинарных азеотропов заменим соответственно температурами кипения, величинами более доступными при постоянном давлении.

Температурная зависимость давлений паров компонентов может быть выражена уравнением

$$\ln P/P_i^0 = \int_T^{T_i} \frac{\Delta H_i^0}{RT^2} dT, \quad (5)$$

где T_i — температура кипения компонента i при давлении P , полученным из уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

Если проинтегрировать (5) в предположении постоянства ΔH_i^0 в рассматриваемом интервале температур и заменить отношение $\frac{\Delta H_i^0}{T}$ равной ему энтропией испарения компонента ΔS_i^0 , получим следующие выражения для логарифмов отношений давлений паров

$$\lg (P/P_i^0)^{ik} = \frac{\Delta S_i^0 (T_i - T_{ik})}{2,303RT_{ik}}, \quad (6)$$

$$\lg (P_i^0/P_k^0)^{(j)} = \frac{\Delta S_k^0 T_k - \Delta S_i^0 T_i + T_j (\Delta S_i^0 - \Delta S_k^0)}{2,303RT_j}, \quad (7)$$

которые подставим в формулу (4), дав индексам цифровые значения $i=1$, $k=2$ и $j=3$.

$$C_{12} \approx - \frac{\frac{\Delta S_1^0 T_1 - \Delta S_2^0 T_2^2 + T_3 (\Delta S_2^0 - \Delta S_1^0)}{T_3} + \frac{\Delta S_1 (T_{13} - T_1)}{T_{13} \cdot x_3^{13}} - \frac{\Delta S_2^0 (T_{23} - T_2)}{T_{23} \cdot x_3^{23}}}{\frac{\Delta S_1^0 (T_2 - T_1)}{T_2} + \frac{\Delta S_1^0 (T_1 - T_{12})}{T_{12} \cdot x_2^{12}} - \frac{\Delta S_2^0 (T_{12} - T_2)}{T_{12} \cdot x_1^{12}} - \frac{\Delta S_2^0 (T_2 - T_1)}{T_1}} \quad (8)$$

Предположение о равенстве энтропий испарения компонентов ($\Delta S_1^0 = \Delta S_2^0$) позволяет выразить C_{12} через легко доступные исходные данные

$$C_{12} \approx - \frac{\frac{T_1 - T_2}{T_3} + \frac{T_{13} - T_1}{T_{13} x_3^{13}} - \frac{T_{23} - T_2}{T_{23} x_3^{23}}}{\frac{T_2 - T_1}{T_2} + \frac{T_1 - T_{12}}{T_{12} x_2^{12}} - \frac{T_{12} - T_2}{T_{12} x_1^{12}} - \frac{T_2 - T_1}{T_1}} \quad (9)$$

Полученную формулу можно, однако, еще более упростить, если предположить, что равенство температур в знаменателях отдельных членов более чем на порядок больше разности этих температур в числителях. После сокращения константу C_{12} можно выразить через температуры кипения компонентов и бинарных азеотропов, °С

$$C_{12} \approx - \frac{t_1 + \frac{t_{13} - t_1}{x_3^{13}} - t_2 - \frac{t_{23} - t_2}{x_3^{23}}}{\frac{t_1 - t_{12}}{x_2^{12}} - \frac{t_{12} - t_2}{x_1^{12}}} \quad (10)$$

Формула (10) выведена иным путем для систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов во всех бинарных системах [3]. При этом установлено, что наиболее близкие к экспериментальным данным результаты получены при расчете числителя уравнения (10) «на одном уровне», т. е. при практически одинаковом содержании третьего компонента ($x_3^{13} \approx x_3^{23}$).

В настоящем сообщении расчет проведен на примере тройного гетероазеотропа тиофен (1)—вода (2)—изопропанол (3), состав и температура кипения которого определены для давлений 760, 600, 400 и 200 мм рт. ст. Методика исследования описана в [4]. Результаты экспериментального исследования бинарных азеотропов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость температур кипения и составов бинарных азеотропов от давления

Бинарный азеотроп	760 мм рт. ст.		600 мм рт. ст.		400 мм рт. ст.		200 мм рт. ст.	
	т. кип., °С	x_1^{12}						
Тиофен (1)- вода (2)	72,3	0,674	65,9	0,682	55,7	0,703	39,0	0,740
Тиофен (1)- —изопропанол (2)	74,2	0,534	67,4	0,556	57,2	0,591	41,1	0,644
Изопропанол (1)- вода (2)	80,1	0,687	74,2	0,682	65,1	0,676	50,2	0,671

Эти данные, а также значения температур кипения компонентов, рассчитанные для указанных давлений по уравнению Антуана, константы которого приведены в табл. 2, использованы для расчета констант C_{ik} по формуле (10) при определении состава тройного азеотропа.

Таблица 2

Константы уравнения Антуана

Компонент	A	B	C	Литература
Тиофен	6,9593	1246,04	221,35	[5]
Вода	7,9668	1668,2	228	[6]
Изопропанол	7,7668	1371,6	198,5	[7]

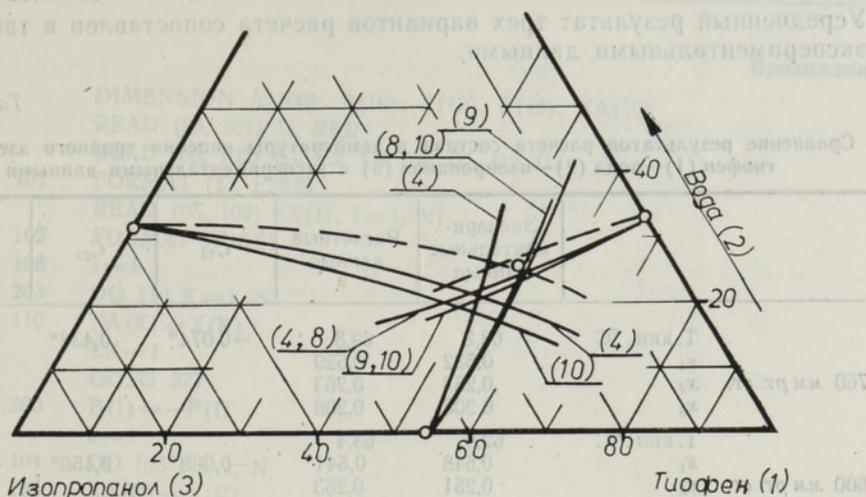
Справедливость сделанных при выводе формулы (10) предположений проверена путем графического сопоставления кривых $\alpha_{ik}=1$. Эти кривые, полученные по уравнению (1), константы которого рассчитаны по формулам (4) и (8)—(10), изображены на рисунке сплошными линиями с указанием номера формулы. Прерывистой линией обозначены «исправленные» кривые, числитель константы которых вычислялся по формуле (10) «на уровне» состава азеотропа x_3^{13} , т. е. с привлечением данных о равновесии жидкость—пар в системах 2—3 [8] и 1—2. Значения констант приведены в табл. 3.

Таблица 3

C_{ik}	Результаты расчета C_{ik} по формулам				
	(4)	(8)	(9)	(10)	(10)
C_{12}	0,072	0,070	0,108	0,106	-0,074*
C_{31}	-0,519	-0,746	-0,773	-0,758	-0,758
C_{23}	0,225	0,167	0,157	0,138	0,432*

* Числитель в уравнении (10) рассчитан для $x_3^{13} \approx x_3^{23}$.

Из данных рисунка следует, что наибольшее расхождение наблюдается в ходе кривых $\alpha_{ik}=1$ с наиболее отдаленной исходной точкой.



Расположение кривых $\alpha_{ik}=1$, константы C_{ik} уравнений которых рассчитаны по формулам (4), (8), (9) и (10).
 ○ — экспериментальные данные.

Расчет C_{12} и C_{23} по формуле (4) дал несколько более точные результаты, чем расчет по остальным формулам**. Менее точный результат расчета C_{31} по указанной формуле объясняется, видимо, непригодностью уравнения Антуана для экстраполяции значений P_i^0 на температуру, значительно превышающую температуру кипения компонента.

Наиболее близкими к точке тройного азеотропа являются точка пересечения кривых $\alpha_{ik}=1$, выходящих из ближайших бинарных азеотропов, и точка пересечения «исправленных» кривых. Уравнения, полученные для последних, использовали при определении состава тройного азеотропа.

Состав рассчитан на ЭВМ «Видеотон 1010 Б». По программе (см. приложение) совместно решались два уравнения

$$\begin{aligned} C1Y^2 + C2YZ + C1Z^2 + C3Y + C4Z &= 0 \quad \text{и} \\ D1Y^2 + D2Y + Z + D3 &= 0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{где } C1 = C_{ik}, \quad C2 = 2C_{ik}, \quad C3 = 1 - x_i^{ik} - C_{ik}, \quad C4 = x_i^{ik} + C_{ik}, \quad D1 = C_{hj},$$

$$D2 = x_h^{kj} - C_{kj}, \quad D3 = x_h^{kj}, \quad Y = x_i, \quad Z = x_h.$$

Для первого варианта расчета принято $i=1$, $k=2$ и $j=3$. Два остальных варианта получены путем замены индексов согласно схеме $\begin{matrix} & & 3 \\ & \swarrow & \searrow \\ & \Delta & \\ & \swarrow & \searrow \\ 1 & \rightarrow & 2 \end{matrix}$.

** Значения энтропий испарения ($\Delta S_1^0 = 20,97$, $\Delta S_2^0 = 26,04$ и $\Delta S_3^0 = 31,09$ кал/моль·град), необходимые при расчете по формуле (8), определены из зависимости $\Delta S_i^0 = \Delta H_i^0 / T_i$, значения ΔH_i^0 в которой для воды и спирта заимствованы из [5], а для тиофена вычислены по формуле $\Delta H_i^0 = 2,303BRT^2 \Delta Z / (C + t_i)^2$. Для расчета ΔZ использовали формулу Хаггенмахера [9].

Усредненный результат трех вариантов расчета сопоставлен в табл. 4 с экспериментальными данными.

Таблица 4

Сравнение результатов расчета состава и температуры кипения тройного азеотропа тиофен (1)—вода (2)—изопропанол (3) с экспериментальными данными

		Экспериментальные данные	Расчетные данные	C_{12}	C_{23}	C_{31}
760 мм рт. ст.	Т. кип., °С	68,3	69,8	-0,074*	0,432*	-0,758
	x_1	0,532	0,529			
	x_2	0,263	0,263			
	x_3	0,205	0,208			
600 мм рт. ст.	Т. кип., °С	62,9	63,4	-0,068*	0,456*	-0,712
	x_1	0,548	0,541			
	x_2	0,251	0,263			
	x_3	0,201	0,196			
400 мм рт. ст.	Т. кип., °С	52,8	53,4	-0,094*	0,412*	-0,754
	x_1	0,574	0,571			
	x_2	0,237	0,249			
	x_3	0,189	0,180			
200 мм рт. ст.	Т. кип., °С	36,7	37,5	-0,081*	0,357*	-0,691*
	x_1	0,614	0,609			
	x_2	0,218	0,220			
	x_3	0,168	0,171			

Температура кипения тройного азеотропа рассчитана также с использованием значений констант, приведенных в табл. 4, по формуле

$$t_{123} = t_{12} + \left(\frac{t_1 - t_{12}}{x_2^{12}} \cdot C_{12} + t_1 + \frac{t_{13} - t_1}{x_3^{13}} - t_{12} \right) x_3, \quad (12)$$

предложенной в [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kudrjawzewa, L. S., Тооме, М. J., Sussarjew, М. Р., Mh. Chem., 105, 334 (1974).
2. Kudrjawzewa, L. S., Kirss, H. H., Eisen, O. G., Mh. Chem., 105, 19 (1974).
3. Сусарев М. П., Кудрявцева Л. С., Ж. физ. химии, 48, 1945 (1974).
4. Кудрявцева Л. С., Тооме М. Ю., Эйзен О. Г., Ж. прикл. химии, 48, 1047 (1975).
5. Справочник химика, I. Л.—М., 1962.
6. Holmes, M. J., van Winkle, M., Ind. Engng Chem., 62, 21A (1970).
7. Brown, I., Fock, W., Smith, F., Austral. J. Chem., 9, 364 (1956).
8. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В., Равновесие между жидкостью и паром. М., 1966.
9. Haggenschacher, J. E., J. Amer. Chem. Soc., 68, 1633 (1946).
10. Тооме М. Ю., Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г., Ж. прикл. химии, 49, 863 (1976).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/II 1976

Приложение

```

DIMENSION A(100), B(10), X(10), F(10), XA(10)
READ (05, 101) N, RKR
READ (05, 102) C1, C2, C3, C4, D1, D2, D3
101 FORMAT (I3, F12.8)
READ (05, 102) (X(I), I=1, N)
102 FORMAT (F10.5)
108 I=1
203 DO 110 K=1, N
110 XA(K)=X(K)
LK=1
GOTO 277
200 B(I)=-F(I)
J=1
104 DO 103 K=1, N
103 XA(K)=X(K)
XA(J)=XA(J)+0.01*XA(J)
LK=2
GOTO 277
201 A((I-1)*N+J)=(F(I)+B(I))/(0.01*X(J))
J=J+1
IF (J-N) 104, 104, 202
202 I=I+1
IF (I-N) 203, 203, 204
204 I=1
24 II=(I-1)*N+1
IF (A(II)) 3, 4, 3
4 K=I+1
KI=(K-1)*N+I
IF (A(KI)) 5, 4, 5
5 L=I
8 IL=(I-1)*N+L
KL=(K-1)*N+L
TP=A(IL)
A(IL)=A(KL)
A(KL)=TP
IF (L-N) 6, 7, 6
6 L=L+1
GOTO 8
7 TP=B(I)
B(I)=B(K)
B(K)=TP
3 IF (A(II)-1.0) 9, 10, 9
10 IF (I-N) 11, 12, 11
9 TP=A(II)
K=I
15 IK=(I-1)*N+K
A(IK)=A(IK)/TP
IF (K-N) 14, 13, 14
14 K=K+1
GOTO 15
13 B(I)=B(I)/TP
GOTO 10
11 K=I+1

```

```

23  L=I
    KL=(K-1)*N+L
    IF (A(KL)) 17, 22, 17
17  TP=A(KL)
20  IL=(I-1)*N+L
    KL=(K-1)*N+L
    A(KL)=A(KL)-TP*A(IL)
    IF (L-N) 18, 19, 18
18  L=L+1
    GOTO 20
19  B(K)=B(K)-TP*B(I)
    IF (K-N) 22, 21, 22
22  K=K+1
    GOTO 23
21  I=I+1
    GOTO 24
12  I=N
40  L=I-1
32  LI=(L-1)*N+I
    B(L)=B(L)-A(LI)*B(I)
    IF (L-1) 30, 31, 30
30  L=L-1
    GOTO 32
31  I=I-1
    IF (I-1) 40, 41, 40
41  WRITE (02, 80) (B(I), I=1, N)
80  FORMAT (F14.7)
    DO 105 I=1, N
105 X(I)=X(I)+B(I)
    DO 106 I=1, N
    IF (ABS(B(I))-RKR) 106, 106, 108
106 CONTINUE
107 WRITE (02, 109) (X(I), I=1, N)
109 FORMAT (F14.7)
    STOP
277 Y=XA(1)
    Z=XA(2)
    F(1)=C1*Y*Y+C2*Y*Z+C1*Z*Z+C3*Y+C4*Z
    F(2)=D1*Y*Y+D2*Y+Z+D3
    GOTO (200, 201), LK
    STOP
    END
    FINISH

```

Обозначения исходной информации программы:

N — число уравнений, RKR — точность решения, $C1, C2, C3, C4, D1, D2, D3$ — коэффициенты системы уравнений (11), $X(1-N)$ — начальное решение.

L. KUDRJAVTSEVA, Merike TOOME, O. EISEN, R. TÄHT

KOLMIKASEOTROOBI KOOSTISE ARVUTAMINE PÜSIVA RÖHU KORRAL

Võrrandis

$$x_{i(ih)} = x_i^{ih} + C_{ih}x_j,$$

mis kirjeldab kõverate $\alpha_{ih}=1$ käiku Gibbsi koostiste kolmnurgal, on konstandi C_{ih} arvutamiseks püsiva rõhu korral esitatud valem

$$C_{ih} \approx - \frac{t_1 + \frac{t_{13} - t_1}{x_3^{13}} - t_2 - \frac{t_{23} - t_2}{x_3^{23}}}{\frac{t_1 - t_{12}}{x_2^{12}} - \frac{t_{12} - t_2}{x_1^{12}}}$$

Esitatakse kolmikaseotroobi koostise raalimise programm. Programmeerimiskeeleks on valitud FORTRAN, lähteteave on saadud kaksikaseotroopide andmeist ja konstandi C_{ih} väärtustest.

Arvutust illustreeritakse kolmikaseotroobi tiofeen(1)—vesi(2)—isopropanool(3) näite varal, mille koostis ja keemistemperatuur olid määratud rõhul 760, 600, 400 ja 200 mm Hg.

L. KUDRJAWZEWA, Merike TOOME, O. EISEN, R. TÄHT

ZUR BERECHNUNG DER ZUSAMMENSETZUNG TERNÄRER AZEOTROPE BEI KONSTANTEM DRUCK

Es wird eine Formel hergeleitet, mit deren Hilfe man die Konstante C_{ih} der Gleichung der $\alpha_{ih}=1$ -Kurve

$$x_{i(ih)} = x_i^{ih} + C_{ih}x_j$$

an Hand von leicht zugänglichen Daten berechnen kann.

Für die Lösung des Systems dieser Gleichungen, die zur Ermittlung der Zusammensetzung des ternären Azeotrops führt, wird ein Programm in Programmiersprache FORTRAN erarbeitet. Als Ausgangsdaten werden dabei Werte der Konstanten C_{ih} und der Zusammensetzung der binären Azeotrope benutzt.

Am Beispiel des Azeotrops Thiophen—Wasser—Propanol wird im Vergleich zu den bei mehreren Drucken experimentell erhaltenen Werten die Berechnungsmethode illustriert.