

Recommended Test Mixtures for Distillation Columns

Edited by F. J. Zuiderweg, C.Eng., M.I.Chem.E.

Published by

**The Institution of Chemical Engineers
16 Belgrave Square, London, S.W.1, England
for the European Federation of Chemical Engineering**

85295 070 3

Published by
The Institution of Chemical Engineers
16 Belgrave Square, London S.W.1, England
for the European Federation of Chemical Engineering

© 1969. The Institution of Chemical Engineers

First Published September 1969

Printed in England by C. Baldwin Ltd
Tunbridge Wells, Kent

FOREWORD

The European Federation of Chemical Engineering is a non-profit making association of technical and scientific societies which are concerned with chemical engineering, chemical technology and process engineering. Its object is to promote European co-operation in these fields. The Federation has set up a number of Working Parties for dealing with particular subjects. A Working Party on Distillation was set up in 1963 and in 1968 its term of reference were extended to cover, in addition, Absorption and Extraction. As part of its effort to promote European co-operation in the field of distillation, the Working Party has already published a "Six-Language Vocabulary of Distillation Terms" (English, French, German, Italian, Spanish, Russian).

One of the main activities of the Working Party has been the organisation of informal discussion meetings, which have been devoted to various subjects in the field of distillation. These meetings have been attended by the Working Party members and a number of specially invited participants with particular interests in the subject under discussion. So far seven such meetings have been held, distributed over six different European countries. These meetings have proved most valuable in establishing personal contact between experts with similar interests and in defining the state of progress in various fields of distillation.

At several of these meetings the view was expressed that the situation concerning the use of test mixtures in the determination of equipment parameters was quite unsatisfactory. It was therefore decided to attempt standardisation of test mixtures, mainly based on literature data but supplemented where possible with unpublished data and experimental work. With this aim the Working Party set up in late 1966 a Sub-Committee with Mr. F.J. Zuiderweg of Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam as Chairman and Professor S.R.M. Ellis of Birmingham University and Dr. H. Brandt of Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen as the other members.

After a preliminary study, the Sub-Committee drew up a list of recommended test mixtures and standardised methods of inspection of the equilibrium data, physical constants and other required information. After approval by the Working Party members, the Chairman of the Sub-Committee sought and obtained the co-operation of University and industrial workers in various European countries and the U.S.A. for collection and screening of the required literature data.

At about the same time that the need for standardisation of test mixtures was recognised by the Working Party, a parallel development was taking place within the Fachausschuss "Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen" der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure (VDI) under the Chairmanship of Professor D.H. Glaser of the University of Stuttgart. Discussions took place with the very gratifying result that a full-hearted co-operation between the Working Party Sub-Committee and the VDI group was established.

The Working Party on Distillation, Absorption and Extraction has much pleasure in presenting herewith the results of this standardisation study. The preparation of this manual has involved a large amount of work. The enthusiastic co-operation of the large number of workers in this truly international effort is gratefully acknowledged. A full list of the people who have participated in the work is given in the Introduction by Mr. F.J. Zuiderweg, which follows this Foreword and which also sets out the general principles on which the work was based. Special thanks are due to Mr. F.J. Zuiderweg for organising the work of the Sub-Committee, to Professor Dr. H. Glaser for making available a literature survey on the test mixtures, which has been carried out at the Institut für Technische Thermodynamik of the University of Stuttgart, to Dr. K. Sigwart for arranging for redetermination of a large number of physical data in the A.P. division of Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen and to Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam, for assistance in preparing the final manuscript for printing.

A.J.V. Underwood
Chairman

Working Party on Distillation, Absorption and Extraction
of the European Federation of Chemical Engineering.

PREFACE

La Fédération Européenne du Génie Chimique est une association sans but lucratif, constituée de sociétés techniques et scientifiques s'occupant de génie chimique, de technologie chimique et de techniques des procédés. Son objet est d'encourager la coopération européenne dans ces domaines. La Fédération a mis sur pied un certain nombre de groupes de travail afin d'étudier des sujets spéciaux. Un groupe de travail sur la distillation a été créé en 1963, son domaine s'est étendu en 1968 à l'absorption et l'extraction. En vue de favoriser la coopération européenne dans le domaine de la distillation, ce groupe a déjà publié un "Six-Language Vocabulary of Distillation Terms" (Anglais, Français, Allemand, Italien, Espagnol, Russe).

Une des principales activités du Groupe de Travail a été l'organisation de réunions de travail consacrées à divers sujets dans le domaine de distillation. Ont assisté à ces réunions les membres du groupe de travail et un certain nombre d'invités particulièrement intéressés dans le sujet traité. Sept réunions de ce genre ont été tenues jusqu'ici dans six pays différents d'Europe. Elles ont montré combien il est important d'établir des contacts personnels entre spécialistes de la même discipline et définir l'état des progrès réalisés dans les différents domaines de distillation.

Lors de ces rencontres, il apparut qu'en ce qui concerne l'utilisation des mélanges d'essai pour le calcul des paramètres de l'appareillage la situation n'était pas satisfaisante. Il fut alors décidé de tâcher d'arriver à une standardisation des mélanges d'essai, basée surtout sur les données de la littérature mais éventuellement aussi sur des données non publiées et des travaux expérimentaux. Dans ce but, le groupe de travail créée fin 1966 une sous-commission dont M. F. J. Zuiderweg (Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam) fut nommé président, les autres membres étant le Professeur S. R. M. Ellis de l'Université de Birmingham et le Docteur H. Brandt de la Société Farbenfabriken Bayer A.G. à Leverkusen.

Après une étude préliminaire, la sous-commission dressa une liste des mélanges d'essai recommandés, et de méthodes normalisées d'examens des données d'équilibre, constantes physiques et autres données nécessaires. Après approbation par les membres du Groupe de Travail, président de la sous-commission sollicita et obtint la coopération d'universitaires et d'industriels de divers pays d'Europe et des U.S.A., pour réunir et sélectionner les données de littérature nécessaires.

Au moment même où la nécessité d'une standardisation était reconnue, le Groupe de Travail, une action parallèle était menée dans la commission "Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen" der VdT (Verein Deutscher Ingenieure) sous la présidence du Professeur H. Glaser de l'Université de Stuttgart. Des discussions avec ce Groupe ont résulté en une coopération étroite entre la sous-commission du Groupe de Travail et le groupe VDI.

Le Groupe de Travail "Distillation, Absorption et Extraction" a le grand plaisir de présenter les résultats de cette étude de standardisation. La préparation de ce manuel a demandé un gros travail. Nous sommes très reconnaissants du travail d'un grand nombre de collaborateurs qui ont participé avec enthousiasme à cet effort international. Dans son introduction qui suit cette préface M. F.J. Zuiderweg donne une liste de tous ceux qui ont participé et il montre les principes généraux qui sont à la base de ce travail. Des remerciements particuliers sont dus à M. F.J. Zuiderweg qui a organisé le travail de la sous-commission, au Professeur Dr. H. Glaser qui a facilité la composition de la bibliographie sur les mélanges d'essai, à l'Université de Stuttgart, au Dr. K. Sigwart qui a rendu possible la vérification d'un grand nombre de données physiques dans l'A.P. division de la Société Farbenfabriken Bayer A.G. à Leverkusen et au Koninklijke/Shell-Laboratorium à Amsterdam pour son concours dans la préparation du manuscrit final.

A.J.V. Underwood
Président

Groupe de Travail Distillation, Absorption et Extraction
de la Fédération Européenne du Génie Chimique

VORWORT

Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen ist eine gemein nützige Vereinigung von technischen und wissenschaftlichen Gesellschafter die sich mit Chemie-Ingenieur-Wesen, chemischer Technologie und Verfahrenstechnik beschäftigen. Ihr Ziel ist die Förderung der europäische Zusammenarbeit auf diesen Gebieten. Zur Behandlung spezieller Theme hat die Föderation eine Reihe von Arbeitsgruppen gebildet. 1963 wurd eine Arbeitsgruppe "Destillation" gebildet, ihr Arbeitsgebiet wurde 196 erweitert, so dass es jetzt zusätzlich Absorption und Extraktion umfass! Als Teil ihres Bemühens, die europäische Zusammenarbeit auf dem Ge biet der Destillation zu fördern, hat die Arbeitsgruppe schon ein "Sechs sprachiges Wörterbuch über Begriffe aus der Destillation" (Englisch Französisch, Deutsch, Italienisch, Spanisch, Russisch) herausgegeben.

Eine der Haupttätigkeiten der Arbeitsgruppe war die Organisation vo zwanglosen Diskussionstagungen, die verschiedenen Themen aus dem Ge biet der Destillation gewidmet waren. An diesen Tagungen nahmen di Mitglieder der Arbeitsgruppe sowie eine Reihe besonders eingeladene Gäste teil, die an dem zur Diskussion stehenden Thema ein spezielle Interesse hatten. Bisher wurden sieben Tagungen dieser Art in sech verschiedenen europäischen Ländern veranstaltet. Die Tagungen haben sic als äusserst wertvoll zur Herstellung persönlicher Kontakte zwische Experten mit ähnlichen Interessen und zur Klärung des Entwicklungsstande auf verschiedenen Teilgebieten der Destillation erwiesen.

Bei mehreren dieser Tagungen wurde die Auffassung vertreten, dass di Verhältnisse bei der Verwendung von Testgemischen zur Bestimmung vo Apparate-Kenngrössen durchaus nicht befriedigen. Es wurde dahe beschlossen, einen Versuch zur Standardisierung von Testgemischen z unternehmen, und zwar in der Hauptsache auf der Grundlage von Literaturdaten, die jedoch möglichst durch unveröffentliche Daten und experimentell Arbeiten ergänzt werden sollten. Für diese Aufgabe bildete die Arbeits gruppe Ende 1966 einen Unterausschuss mit F. J. Zuiderweg vom Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam, als Vorsitzenden und Professor S.R.M. Eli von der Universität Birmingham und Dr. H. Brandt von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, als weiteren Mitgliedern.

Nach einer Vorstudie stellte der Unterausschuss eine Liste von empfohlene Testgemischen und von standardisierten Methoden zur Prüfung der Gleich gewichtsdaten, der physikalischen Konstanten und anderer erforderliche Angaben auf. Nach Billigung durch die Mitglieder der Arbeitsgruppe bemühte sich der Vorsitzende des Unterausschusses erfolgreich um eine Zusammenarbeit mit Kollegen von Hochschulen und der Industrie aus ver schiedenen europäischen Ländern und der USA für die Sammlung und Sichtung der erforderlichen Literaturdaten.

Etwa zur gleichen Zeit, zu der die Arbeitsgruppe die Notwendigkeit einer Standardisierung von Testgemischen erkannte, vollzog sich eine Parallel Entwicklung innerhalb des Fachausschusses "Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen" der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure (VDI) unter dem Vorsitz von Professor Dr. H. Glaser von der Universität Stuttgart. Es fanden Diskussionen mit den sehr erfreulichen Ergebnis statt, dass zwischen dem Unterausschuss der Arbeitsgruppe und der Gruppe des VDI eine vertrauensvolle Zusammen arbeit zustande kam.

Die Arbeitsgruppe "Destillation, Absorption und Extraktion" freut sich sehr, hiermit die Ergebnisse dieser Arbeit zur Standardisierung vorlegen zu können. Zur Vorbereitung dieses Handbuchs bedurfte es eines beträchtlichen Arbeitsumfangs. Für die begeisterte Zusammenarbeit bei dieser wirklich internationalen Bemühung sind wir einer grossen Zahl von Fachkollegen zu Dank verpflichtet. Eine vollständige Liste der Personen, die sich an dieser Arbeit beteiligt haben, ist in der Einleitung von F. J. Zuiderweg enthalten, die diesem Vorwort folgt und in der auch die allgemeinen Gesichtspunkte dargelegt werden, auf denen das Werk beruht. Besonderer Dank gebührt Herrn F. J. Zuiderweg für die Organisation der Arbeit des Unterausschusses, Herrn Professor Dr. H. Glaser für die Erstellung einer Literaturübersicht über Testgemische, die am Institut für Technische Thermodynamik der Universität Stuttgart angefertigt wurde, Herrn Dr. K. Sigwart dafür, dass er die Neubestimmung einer grossen Zahl physikalischer Daten in der Abteilung AP der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, ermöglichte und dem Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam, für die Hilfe bei der Vorbereitung des endgültigen Manuskriptes für den Druck.

A. J. V. Underwood
Vorsitzender

Arbeitsgruppe Destillation, Absorption und Extraktion
der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

MEMBERS OF THE
WORKING PARTY ON DISTILLATION, ABSORPTION AND EXTRACTION

AUSTRIA

Professor Dr.-Ing. F. Moser
Professor Dr.-Ing. A. F. Orliceck

BELGIUM

Mr. Th. de Menten de Horne
Professor Dr.Ir. G. Goethals

CZECHOSLOVAKIA

Professor Dr.-Ing. E. Hála
Dr.-Ing. J. Marek

FINLAND

Mr. O. Kauppila

FRANCE

Mr. Y. Conseiller
Mr. J. Mercier

GERMANY

Dr. U. Onken
Dr.-Ing. K. Sigwart

GREECE

Mr. B. Philopoulos

GREAT BRITAIN

Dr. A.J.V. Underwood
(Chairman)
Mr. O.G. Weller
(Secretary)

HOLLAND

Professor Ir. S. Stemerding
Mr. F.J. Zuiderweg

ITALY

Professor Ing. P. Bortolini

NORWAY

Mr. O. Erga, Dosent, lic. techn.

SWEDEN

Professor A.S.H. Rasmuson

SWITZERLAND

Dr. A. Guyer
Dr. R. Perren

Co-opted Members

FRANCE

Professor R. Bugarel

GERMANY

Dr. R. Billet

GREAT BRITAIN

Professor R.W.H. Sargent

INTRODUCTION

This manual on mixtures for testing distillation columns presents a collection of data for eleven such mixtures: six for atmospheric distillation, two for vacuum distillation and two for distillation at elevated pressure. In the selection of these mixtures consideration has been given to their application for columns with either a small or a large number of plates, and to some properties such as surface tension-concentration gradients, ease of analysis and the pressure ranges to be represented. Preference has been given to systems which are close to ideal and of which the constituents are readily available commercially.

The reliability of the vapour-liquid equilibria is a most important consideration and particular attention has therefore been given to checking the available literature data for thermodynamic consistency. Systems considered as have been thoroughly checked on their "ideality". On this account one system that was also considered initially for vacuum fractionation, namely Ethylene glycol-Propylene glycol, had to be discarded.

Since, in addition to the equilibria, physical properties of the test systems are also required in the evaluation of the performance of distillation equipment, incorporation of pertinent data in the manual seemed desirable. After some consideration it was decided to collect physical properties only for pure compounds at their boiling points, as information on mixture properties in the literature is very scarce. The following properties were selected: liquid and vapour density, liquid viscosity, surface tension, heat of vaporisation and liquid specific heat. In addition to the above basic data, information about safety aspects, chemical stability, analysis and test mixture applications was thought to be useful and was therefore collected.

Consideration was given to the question of stating numerical values of physical properties in a consistent system of units of measurements. From a practical point of view, however, it was felt to be preferable to use the customary units.

The data presented in the tables are largely based on a critical examination of published literature, which has been supplemented by some additional experimental work and unpublished data. It was found that for several of the systems accurate information is still lacking, especially regarding physical constants at elevated temperatures. For those components which are constituents of more than one test mixture, various contributors sometimes indicated different values for physical constants. For the sake of unity in presentation the editor had to make the final choice in these cases. Despite these limitations it is considered that the data are sufficiently accurate for engineering purposes.

During the final editing of the manual it was considered if it should include a detailed list of all the literature that was consulted. It was decided not to do this because it would have added considerably to the cost of the publication. The Sub-Committee feel that they can give an assurance that the published literature has been very thoroughly examined and that nothing of importance has been overlooked.

For the Chairman of the Sub-committee on Test Mixtures it has been a most gratifying experience to find such spontaneous international cooperation for the project. The efforts of all contributors are gratefully acknowledged, especially those of the other Sub-committee members, namely, Professor S. R. M. Ellis, who set up the rules for screening for thermodynamic consistency of the equilibria and Dr. H. Brandt, who developed methods for checking and extrapolation of physical data. A full list of all those who have participated in the work is appended.

F. J. Zuiderweg
Chairman

Sub-committee on Test Mixtures
of the Working Party on Distillation,
Absorption and Extraction

LIST OF CO-WORKERS

The following participated in the project and their valuable co-operation is gratefully acknowledged.

- General Professor S.R.M. Ellis, University of Birmingham, England.
Development of screening methods for thermodynamic consistency.
- Dr. H. Brandt, Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, Germany
and
- Dr. J.Ph. Darnand, Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen,
Germany.
Development of interpolation and extrapolation methods for
evaluation of physical data.
Determination and tabulation of most of the physical constants
of all systems.
- Dipl.-Ing. H.J. Dietrich, University of Stuttgart, Germany.
Collection of literature on equilibria, physical properties and
safety aspects for all the systems.
- Professor E. Hála, Czechoslovak Academy of Science, Prague,
Czechoslovakia.
General information on equilibria and vapour pressures.
- B. Meeboer, Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam,
Holland.
Formulation of requirements on analysis, safety, applicability
of test mixtures.
- System 1. n-Heptane - Methylcyclohexane.
Professor G. Goethals, University of Gent, Belgium.
Dr. L. Verhoeve " " " "
- System 2. p-Xylene - m-Xylene.
Dr. A. Newton, Imperial Chemical Industries Limited,
Billingham, England.
- System 3. Benzene - Toluene.
Mr. B. Meeboer, Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam,
Holland.
- System 4. Benzene - n-Heptane.
Professor E. Hála, Czechoslovak Academy of Science, Prague,
Czechoslovakia.
Dr. L. Wichterle, " " " "
Dr. J. Linek, " " " "
- System 5. Methylcyclohexane - Toluene.
Professor S.R.M. Ellis, University of Birmingham, England.
Mr. F.R. Broughton " " " "
Mr. L.J.S. Soares " " " "
- System 6. Benzene - 1,2-Dichloroethane.
Dipl.-Ing. H.J. Dietrich, University of Stuttgart, Germany.
- System 7. 2-Methylnaphthalene - 1-Methylnaphthalene.
Professor S. Stemerding, University of Groningen, Holland.
Ir. F. Moens, " " " "
- System 8. Chlorobenzene - Ethylbenzene.
Professor H. Gardy, University of Toulouse, France.
Professor R. Bugarel, " " " "

LIST OF CO-WORKERS (continued)

- System 9. trans-Decalin - cis-Decalin.
Dipl.-Ing. H.J. Dietrich, University of Stuttgart, Germany.
- System 10. Isobutane - n-Butane.
Mr. F.C. Silvey, Fractionation Research Inc., Alhambra,
California, U.S.A.
- Mr. W.J. Stulpin, " " " "
- System 11. Methanol - Ethanol.
Mr. K.L. Butcher, University of Leeds, England.
Dr. M.S. Medani, " " " "
Dr. W.I. Robinson, " " " "