

**ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗ
ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ***З. Н. Есина, В. В. Мурашкин, М. Р. Корчуганова***PHYSICAL AND MATHEMATICAL MODEL OF LIQUID AND GAS PHASES EQUILIBRIUM
AT CONSTANT PRESSURE***Z. N. Esina, V. V. Murashkin, M. R. Korchuganova*

Модель PCEAS относится к прогнозирующим молекулярным термодинамическим моделям, основанным на экспериментальных данных о параметрах чистых компонент и может описывать фазовое равновесие смеси различных веществ (жидких растворителей, твердых солей и полимеров), а также позволяет рассчитать параметры эвтектических и азеотропных точек. В процессе расчета определяются параметры ассоциации и сольватации в жидкости и в паре. Универсальный характер модели доказывается возможностью прогнозирования равновесия жидкость-твердое и жидкость-пар при постоянном давлении.

PCEAS is a forecasting molecular thermodynamic model based on the experimental data about pure components parameters. It can feature phase equilibrium of mixtures of different materials (liquid solvents, solid salts and polymers), and also allows to calculate parameters of eutectic and azeotropic points. During calculation the parameters of association and solvation in liquid and in vapour are determined. The universality of the model is proved by the possibility of predicting liquid-solid and liquid-vapour equilibrium at constant pressure.

Ключевые слова: равновесие жидкость-пар при изобарных условиях, азеотроп, параметр сольватации, параметр ассоциации.

Keywords: liquid-vapour equilibrium under isobaric requirements, azeotrope, parameter of solvation, parameter of association.

Постановка задачи

Одной из важных задач теории растворов является моделирование фазового равновесия жидкость-пар в реальных системах. Неидеальность раствора обусловлена ассоциацией чистых компонентов и сольватацией, т. е. образованием молекулярных соединений в растворах. Ассоциация молекул может возникать в различных фазовых состояниях и подчиняется закономерностям, которые необходимо выявить для прогнозирования фазового равновесия.

Фазовые диаграммы являются тем ключом, с помощью которого можно перейти от энергетического (полевого) представления состояния к силовому представлению, что является следствием двойственной природы материи. Это означает, что фазовая диаграмма может быть построена методом термодинамического потенциала, а также методом измерения зависимости температуры фазового перехода от времени нагревания. Уравнение состояния материи может быть записано в двух видах – термическом и калорическом. Кривые фазового равновесия могут дать информацию как о калорических (энергетических, в пространстве U, H, F, G) характеристиках, так и о термических (координатных, в пространстве координат P, V, T, S) характеристиках чистых компонентов и смеси.

Термодинамические свойства иногда трудно измерить экспериментально, и в этом случае необходима прогнозирующая модель. Если параметры, описывающие взаимодействия с водородными связями, определены независимым экспериментальным методом типа инфракрасной спектроскопии, тогда можно доказать возможность разработки прогнозирующих моделей. Прогнозирующие молекулярные термодинамические модели могут описывать фазовое равновесие при условии, что строение молекул или физи-

ческие свойства чистых компонентов в смеси известны. Термодинамические модели можно разделить на две категории: модели с использованием экспериментальных данных и так называемые априори прогнозирующие модели. Если параметры взаимодействия рассчитываются по экспериментальным данным или прогноз термодинамических свойств выполняется на основе существующих параметров для атомных групповых вкладов молекул, представленных в смеси, то модель относят к первой категории. В моделях второй категории требуются только атомные параметры, и прогноз термодинамических свойств делается на основе квантово-химических расчетов, что дает необходимую информацию для оценки молекулярных взаимодействий.

Известны два основных пути термодинамического моделирования систем компонентов: основанные на химической теории и на физической теории. Силы взаимодействия между растворителем и растворимым компонентом разделяются на физическую силу и химическую силу.

Химические теории рассматривают смесь в условиях равновесного распределения различных разновидностей водородных связей. Это распределение обычно описывается с помощью констант равновесия, связанных с энтальпией и энтропией образования соединений с водородной связью. Химические взаимодействия с водородными связями – короткодействующие и имеют стехиометрические свойства. Модели химической теории могут быть разделены на моделирующие коэффициенты активности (или избыточную энергию Гиббса) и модели уравнения состояния. С химической точки зрения неидеальность раствора возникает из-за ассоциации и сольватации. Растворы представляют собой свободно связанные агрегаты, состоящие из двух или более молекул той же самой

разновидности (ассоциация) или различной разновидности (сольватация). То есть растворитель и компонент могут образовывать комплексы. Недостатком существующих химических теорий является то, что они применяются только для неполярных систем, тогда как довольно часто встречаются полярно-полярные и неполярно-полярные системы.

Физические теории рассматривают водородные связи как сильные физические взаимодействия. Термодинамические свойства конденсированных фаз зависят от молекулярных взаимодействий различных типов. Молекулы могут иметь наведенные или постоянные диполи и мультиполи.

Физические и химические силы существуют в растворе одновременно, причем в некоторых случаях одна из них преобладает, а другая незначительна. Развитие прогнозирующих термодинамических моделей жидкостей заключается в том, чтобы принимать во внимание различные типы взаимодействия. Это может быть выполнено с использованием различных подходов, от решеточных моделей, основанных на моделировании избыточной энергии Гиббса на основе статистических уравнений состояния, до молекулярных моделей взаимодействия.

Независимо от типа использованной модели, для увеличения точности моделирования, в соответствии с детальным описанием типов молекулярных взаимодействий, обычно вводят в модель новые параметры. Как правило, эти параметры определяются из экспериментальных данных.

Большинство методов моделирования требует введения значительного числа параметров не только чистых компонентов, но также и параметров, описывающих взаимодействие, которые в основном определяют по данным о бинарной системе. Зачастую методы моделирования требуют сложных математических расчетов, занимающих значительное машинное время, кроме того, модели не имеют широкого спектра применения, а ограничиваются одним ассоциирующим компонентом или применяются к системам с неполярными компонентами и т. д.

В связи с изложенным представляет интерес математическое моделирование диаграмм фазового равновесия жидкость-пар для бинарных систем, являющихся основой для расчета свойств многокомпонентных реальных смесей, включающих как неполярные, так и полярные компоненты, молекулы с водородными связями и изомеры.

В данной работе рассматривается возможность расчета фазового перехода жидкость-пар при постоянном давлении, опираясь на параметры сольватации и ассоциации в жидкости, полученные в результате расчета равновесия жидкость-твердое и выбранной определенной модели ассоциации в паре.

Бинарные системы, содержащие спирт, вызывают большой интерес вследствие самоассоциации спирта и изменения в степени и силе водородных связей в смеси, величина которых зависит от их термодинамических свойств [1 – 4]. Изучение водных растворов одноатомных и двухатомных спиртов представляет интерес также в связи с необходимостью решения ряда практических задач, таких как подбор оптимально-

го состава антифриза на основе двухатомных спиртов (гликолей).

Постоянный интерес к спиртам основан также на возможности частичной замены топлива на низшие спирты, что способствует уменьшению загрязнения окружающей среды. Смешение этилового спирта с бензином имеет ряд технических трудностей, и постоянно увеличивающийся масштаб производства топлива с добавлением этанола требует решения таких задач. Одной из проблем является формирование азеотропов в смесях низших спиртов с углеводородами. Параметры азеотропа могут быть получены из экспериментов или теоретического прогноза. Обнаружение азеотропов экспериментальным путем обычно дорого и отнимает много времени. Достоверный теоретический метод моделирования кривых фазовых равновесий, позволяющий прогнозировать образование азеотропов, будет не только уменьшать стоимость технологических проектов, но также экономить время.

Основные термодинамические модели, применяемые для расчета фазового равновесия и азеотропных параметров в неидеальных системах. Молекулярные термодинамические модели для описания фазового равновесия в растворах можно также разделить на две категории: модели коэффициентов активности (или энергии Гиббса) и модели уравнения состояния.

Модели коэффициентов активности применяются для различных смесей компонент: с низким или высоким молекулярным весом, полимеров, ионных жидкостей и др. [5 – 6].

Модели Вильсона, NRTL, UNIQUAC и UNIFAC наиболее широко используются для бинарных и многокомпонентных систем из-за их способности описывать многие полярные и неполярные системы. Эти модели в настоящее время очень популярны и могут использоваться для расчета коэффициентов активности жидкой фазы в бинарных или многокомпонентных системах.

Фазовое поведение смесей усложняется, если имеется большая разница в физических свойствах компонентов, типа полярности или критических свойств. В этом случае модель уравнения состояния имеет преимущество по сравнению с моделью коэффициентов активности. Уравнения состояния разделяют на термическое и калорическое.

Термическое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса [7] – первое из семейства моделей, называемых кубическими уравнениями состояния. Из многочисленных кубических уравнений состояния [8 – 12] более широко использовалось для практических целей уравнение состояния Soave – Redlich – Kwong (SRK) [13] и уравнение Peng – Robinson (PR).

Многие термодинамические модели, применяемые для сильно ассоциирующих систем, основаны на вводе определенной схемы ассоциации в пределах системы [14]. Следовательно, выбор схемы ассоциации представляет значительный интерес. Недавно некоторые теории ассоциации были проверены с помощью спектроскопических данных [15].

Модель, основанная на минимизации избыточной свободной энергии Гиббса. Уравнения состояния являются краеугольным камнем термодинамических моделей. Они могут использоваться для представления фазового равновесия в широком диапазоне температур и давлений, а также для расчета тепловых и объемных свойств.

Модель уравнения состояния более предпочтительна, чем модель коэффициентов активности в тех случаях, когда важно раскрыть зависимость фазового объема от давления, например, при оценке растворимости. Фазовое поведение смесей усложняется, если имеется большая разница в их физических свойствах, типа полярности или критических свойств. В этом случае модель уравнения состояния имеет преимущество по сравнению с моделью коэффициентов активности.

Уравнения состояния характеризуют определенную фазу вещества. Калорическим называют уравнение состояния, в котором в качестве переменных используются различные виды энергии. Как известно, основными характеристическими функциями являются внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия Гельмгольца и свободная энергия Гиббса. Эти виды энергии могут быть представлены как полные дифференциалы своих, естественных переменных. Другим эквивалентным калорическому описанию способом характеризовать состояние материи является термическое уравнение состояния, в которое, кроме температуры, входят давление и объем вещества. Эти два способа описания должны приводить к одинаковым результатам при описании фазовых переходов, т. е. фазовые диаграммы могут быть построены исходя как из калорического, так и из термического уравнений состояния. Сопоставление фазовых диаграмм, полученных с помощью различных моделей, с экспериментальными диаграммами является надежным способом выбора метода, отвечающего изучаемой системе.

Экспериментальные данные, например, об энтальпии фазового перехода при постоянном давлении или плотности чистых компонентов и раствора при фиксированной температуре, содержат исчерпывающую информацию об ассоциации и сольватации компонентов раствора и служат надежной основой для построения фазовых диаграмм.

Статистические и термодинамические методы исследования в сочетании с методом математического моделирования фазовых переходов в реальных растворах любых концентраций позволят получить важную информацию о структуре раствора и связать ее с параметрами сольватации и ассоциации.

В данной работе для построения математической модели применяется метод минимизации свободной энергии Гиббса по параметру сольватации λ , введенному как отношение числа молекул компонента А к числу молекул компонента В в молекулярном соединении, образующемся в растворе. Модель может применяться для описания равновесия жидкость-твердое [16 – 18] и жидкость-пар. В качестве основного математического метода изучения фазового равновесия в реальных растворах взят метод термодинамических потенциалов.

Пусть заданы входные параметры для чистых компонент: молярная масса, температура и энтальпия плавления, температура и энтальпия испарения. Возможность моделирования фазовых переходов в бинарных системах по свойствам чистых компонентов основана на подходе, предусматривающем расчет параметров сольватации и ассоциации молекул в жидкой и твердой фазах. Для этой цели применяется минимизация избыточной энергии Гиббса, а также термодинамическое согласование коэффициентов активности.

Избыточная свободная энергия Гиббса G^E является разностью между свободной энергией Гиббса реальной и идеальной систем. Для идеальных систем, где отсутствует взаимодействие между молекулами, избыточная свободная энергия Гиббса равна нулю. Таким образом, избыточная свободная энергия Гиббса является мерой взаимодействия в системе, причем она может быть положительной или отрицательной, что связано с видом взаимодействия.

Если за параметры состояния принимаются мольные доли компонентов в смеси x_i , температура T и давление P , то уравнение состояния фазы многофазной, многокомпонентной системы имеет вид [19]:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dx_i,$$

где S – энтропия, V – объем, μ_i – химический потенциал компонента.

Условием равновесия системы является минимум внутренней энергии. Из этого условия следует, что $dU = 0$. Если температура и давление постоянны, то для равновесия системы, представляющей собой одну фазу, должны выполняться равенства:

$$dT = 0, dP = 0, dG = 0. \quad (1)$$

В случае двухфазной системы для равновесия необходимо, чтобы были равны химические потенциалы фаз $\mu' = \mu''$ и выполнялись условия (1).

Разность уравнений состояния бинарной системы для реальной и идеальной равновесных фаз можно представить в виде [19]:

$$(-H^E/RT^2)dT + (V^E/RT)dP = \sum x_i d \ln \gamma_i, \quad (2)$$

где H^E – энтальпия смешения;

V^E – избыточный объем;

P – давление раствора;

T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная;

γ_i – коэффициент активности i -го компонента;

x_i – мольная доля i -го компонента.

Если происходит образование молекулярных соединений чистых компонентов в растворе, то суммарная молярная масса компонента с учетом числа молекул данного вида λ_i , входящих в соединение, может быть рассчитана по формуле: $M_i' = \lambda_i M_i$, где M_i μ_i – молярная масса чистого компонента. Среднее соотношение числа молекул компонентов в сольватах $\lambda = \lambda_1/\lambda_2$ характеризует устойчивую структуру раствора. Эффективные мольные доли компонентов бинарной смеси [19]: $z_1 = x_1/(x_1 + \lambda x_2)$, $z_2 = x_2/(x_1 + \lambda x_2)$. Отличие коэффициента λ от единицы свидетельствует о наличии отклонения от идеальности в бинарной системе и необходимости перехода к эффективным

мольным долям. Во многих реальных растворах происходит взаимодействие компонент, приводящее к образованию нескольких молекулярных соединений типа АВ. Одним из методов определения среднего параметра сольватации компонент в растворе является вычисление λ_{cp} по формуле средней арифметической взвешенной:

$$\lambda_{cp} = \sum \lambda_j x_j^{az} / \sum x_j^{az},$$

где x_j^{az} – концентрация одного из компонентов в точках возможных азеотропов.

При постоянном давлении для реальных систем, в которых возможно образование молекулярных соединений, в уравнении (2) необходимо сделать переход к эффективным мольным долям: $d(\ln z_i \gamma_i)/dT = H_i^E/RT^2$. Парциальные коэффициенты активности можно представить в виде $\ln \gamma_i = H_i^E (1-T_i^0/T)/(RT_i^0) - \ln z_i + \ln F_i(z_i)$, где $F_i(z_i)$ – произвольные функции от состава. При малом интервале температур кипения избыточную энергию Гиббса, как функцию от эффективной мольной доли компонента, находим из уравнения:

$$G^E = z_1 H_1^E (T/T_1^0 - 1) + z_2 H_2^E (T/T_2^0 - 1) - RT(z_1 \ln z_1 + z_2 \ln z_2) + F(z_1). \quad (3)$$

Здесь $F(z_1) = z_1 F_1(z_1) + (1-z_1) F_2(z_1)$ – функция, которая выбирается из условия термодинамической согласованности модели по методу Херингтона и Редлиха-Кистера [19]. Согласно этому уравнению должны быть равны площади, ограниченные кривой $\lg \gamma_1/\gamma_2$ и осями координат.

Минимизация избыточной энергии (3) по внутреннему параметру λ приводит к уравнению Бернулли:

$$dT/dz_1 + f_1(z_1)T = f_2(z_1)T^2, \quad (4)$$

где $f_1(z_1) = \alpha / (H_1^E/R - \alpha z_1)$, $f_2(z_1) = -(\beta + \ln(1-z_1)/z_1) / (H_1^E/R - \alpha z_1)$, $\alpha = (H_1^E - H_2^E)/R$, $\beta = H_2^E/RT_2^0 - H_1^E/RT_1^0$.

Решение уравнения (4) имеет вид:

$$T(z_1) = [H_1^E z_1 + H_2^E (1-z_1)] [H_1^E z_1 / T_1^0 + H_2^E (1-z_1) / T_2^0 - R(z_1 \ln z_1 + (1-z_1) \ln(1-z_1))], \quad (5)$$

где T – температура ликвидуса; H_i^E – энтальпия смешения; T_i^0 – температура плавления компонента, образующего однокомпонентную фазу, $i = 1, 2$.

Таким образом, минимизация избыточной энергии Гиббса ΔG^E по параметру сольватации λ позволяет найти уравнение, моделирующее $T - z$ диаграмму фазового равновесия.

Молекулы компонент А и В могут также образовывать кластеры, состоящие из молекул одного вида. Отношение числа молекул компонента А к числу молекул компонента В, объединившихся в ассоциаты, будем характеризовать коэффициентом ассоциации $k = k_1/k_2$. Коэффициент k_1 показывает, сколько молекул компонента А в жидкой фазе объединились в кластер типа АА, аналогично, коэффициент k_2 показывает, сколько молекул компонента В в жидкой фазе объединились в кластер типа ВВ. Коэффициент ассоциации в жидкой фазе $k = k_1/k_2$ можно найти в результате применения процедуры термодинамического согласо-

вания коэффициентов активности для системы жидкость-твердое.

Для математического моделирования фазовых переходов в реальных бинарных и многокомпонентных системах при постоянном давлении достаточно ввести небольшое число параметров: энтальпию и температуру фазового перехода чистых компонентов. Как было установлено, эта модель имеет универсальный характер и может применяться также для описания фазового перехода жидкость-пар. Уравнение (5) позволяет найти температуру и состав раствора в точках азеотропии. Это дает возможность определить также формулу молекулярного соединения и средние коэффициенты сольватации и ассоциации. Кроме того, модель позволяет рассчитать избыточные термодинамические функции, такие как избыточная энергия Гиббса G^E , энтальпия смешения H^E и избыточная энтропия S^E .

Мольная доля компонента в растворе не превышает единицы, поэтому выбирается решение $z \in (0,1)$. Подставляя $z_1 = z^{az}$ в функцию (5), можно найти температуру кипения в азеотропной точке.

В результате термодинамического согласования рассчитанных коэффициентов активности выявляются параметры ассоциации и уточняется формула возникающего молекулярного соединения.

Независимо от типа использованной модели для увеличения точности моделирования в соответствии с детальным описанием типов молекулярных взаимодействий обычно вводят в модель новые параметры. Как правило, эти параметры определяются из экспериментальных данных. Введем коэффициент самоассоциации в паровой фазе $\tau = \tau_1/\tau_2$, характеризующий отношение числа молекул чистых компонентов в образующемся молекулярном соединении. По полученным данным о коэффициентах ассоциации в жидкой фазе k_i , а также принятой модели ассоциации в паре, рассчитывается теплота смешения при бесконечном разбавлении (теплота фазового перехода жидкость-пар):

$$H_{i, ж-п}^E = k_i H_{i, исп}^0 / \tau_i, \quad (6)$$

где k_i , τ_i – коэффициенты ассоциации в жидкости и в паре соответственно;

$H_{i, исп}^0$ – энтальпия испарения чистого i -го компонента.

Результат расчета зависит от выбранной модели ассоциации в паре, которая может быть проверена на основе независимых экспериментальных данных, например, данных спектроскопии.

Энтальпию фазового перехода жидкость-пар можно найти также с помощью экстраполяции экспериментально полученных кривых зависимости коэффициентов активности от температуры. Оценка парциальной энтальпии смешения i -го компонента может быть найдена на основе предположения о линейном характере функции $\ln \gamma_i(10^3/T)$ в области бесконечно малых концентраций компонента раствора:

$$\ln \gamma_i = a_{i1} 10^3/T + a_{0i}, \quad (7)$$

где a_{i1} , a_{0i} – коэффициенты; T – абсолютная температура.

Из уравнения (7) можно определить парциальную энтальпию смешения компонента:

$$H_i^E_{ж-н} = 10^3 |a_{1i}|.$$

Алгоритм решения по модели минимизации избыточной энергии Гиббса (PCEAS). Модель PCEAS (Phase Chart Eutectic and Azeotropic Systems), предлагаемая авторами данной работы, является моделью уравнения состояния и основана на минимизации избыточной энергии Гиббса по параметру сольватации λ , характеризующему отношение числа молекул А к числу молекул В в молекулярном соединении. Предлагается следующий алгоритм решения:

1. Вводятся параметры чистых компонентов: молярная масса, температура и энтальпия плавления, температура и энтальпия испарения.

2. В результате расчета фазового равновесия жидкость-твердое определяются коэффициенты ассоциации в жидкости $k_i, i = 1, 2$.

3. Принимается определенная модель ассоциации в паре и вводятся коэффициенты ассоциации: $\tau_i, i = 1, 2$.

4. По формуле (6) вычисляется энтальпия смешения при бесконечном разбавлении.

5. По формуле (5) определяется зависимость температуры раствора от состава.

6. Параметры точки азеотропии определяются из условия экстремума функции $T(z_1)$.

7. Для получения состава и температуры кипения в азеотропе в случае образования нескольких молекулярных соединений в паре проводится усреднение.

8. По данным о параметрах точки азеотропии находятся коэффициенты ряда Редлиха-Кистера, что позволяет построить модель фазового перехода жидкость-пар бинарной смеси.

На рис. 1 – 3 представлены расчетные и экспериментальные фазовые диаграммы жидкость-пар для систем спирт-гексан.

Результаты расчета. Результатом работы является расчет фазовых равновесий жидкость-твердое и жидкость-пар в бинарных системах спирт-гексан, спирт-октан и вода-спирт с применением программы PCEAS. Фазовые равновесия с учетом ассоциации и сольватации молекул изучались при нормальном атмосферном давлении.

В таблице 1 приведены расчетные параметры точек экстремума на кривых фазовых равновесий жидкость-твердое и жидкость-пар для бинарных систем спирт-гексан, полученные в предположении, что имеется одна точка эвтектики и один азеотроп. Для систем спирт-гексан использовалась модель ассоциации в паре $\tau_1/\tau_2 = k_1/k_2$. Это означает, что в паровой фазе самоассоциация молекул остается такой же, как в жидкой фазе. Параметры ассоциации в паре получены с использованием экспериментальных азеотропных данных [20].

Таблица 1

Термофизические свойства систем спирт-гексан при коэффициенте сольватации в жидкой фазе $\lambda = 1$

| Раствор | Состав первого комп-та в эвтектике, мол. | Темп-ра плавления эвтектики, °С | Кэф. ассоциации в жидкости, k | Расчет состава первого комп. (мол) и темп. (°С) в азеотропе | Состав первого компонента (мол.) и темп. (°С) в азеотропе [20] |
|---------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|---|--|
| Метанол – Гексан | 0,742 | -119,02 | 5/3 | 0,532 47,05 | 0,512 48,7 |
| Этанол – Гексан | 0,804 | -123,08 | 8/3 | 0,328 57,03 | 0,334 - 0,341 58,4 – 58,5 |
| 1-Пропанол – Гексан | 0,885 | -130,31 | 5/1 | 0,078 61,95 | 0,05 65,8 |
| 2-Пропанол – Гексан | 0,139 | -98,28 | 2/7 | 0,264 (масс) 56,39 | 0,23 (масс) 62,7 |
| 1- Бутанол – Гексан | 0,507 | -108,54 | 24/25 | 0,107 (масс) 64,84 | 0,032 (масс) 68,2 |

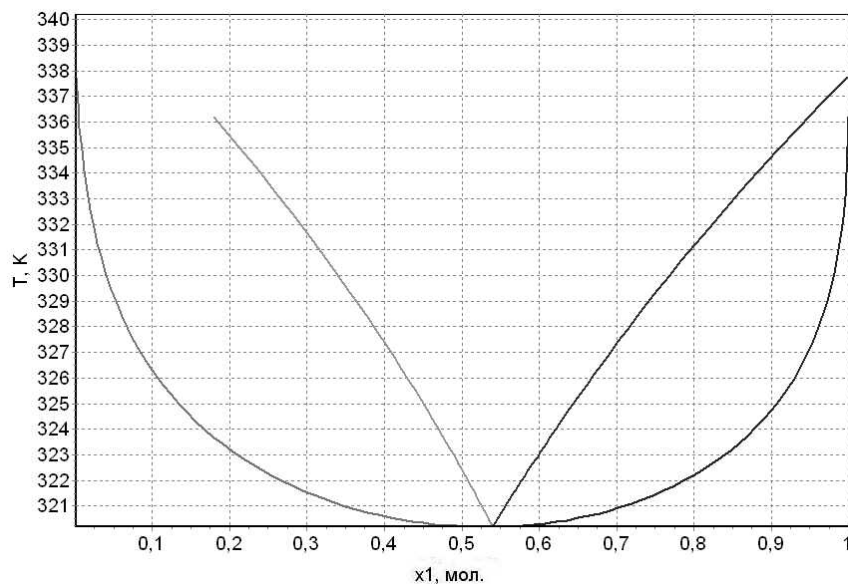


Рис. 1а. Изобарное (1 атм) равновесие жидкость-пар раствора метанол-гексан, метод минимизации избыточной энергии Гиббса (PCEAS).

Верхний график – кривая испарения.

Нижняя кривая – зависимость средней температуры кипения от состава раствора

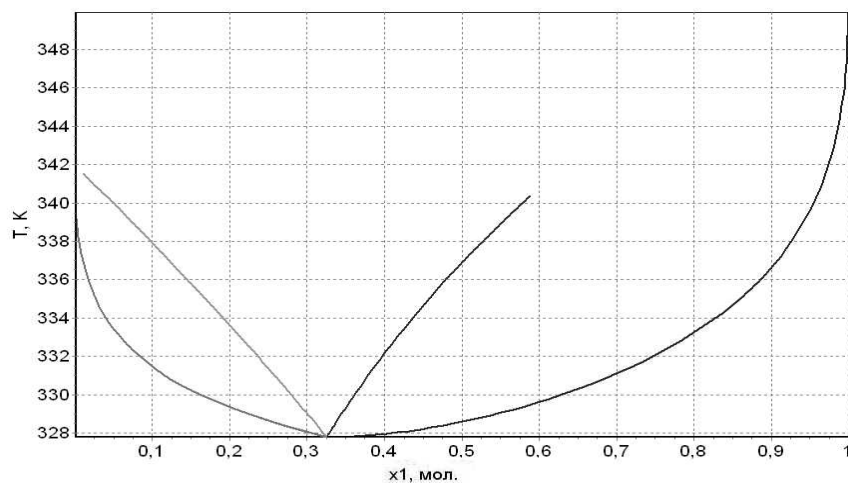


Рис. 2. Изобарное (1 атм) равновесие жидкость-пар раствора, этанол-гексан, модель минимизации избыточной энергии Гиббса (PCEAS)

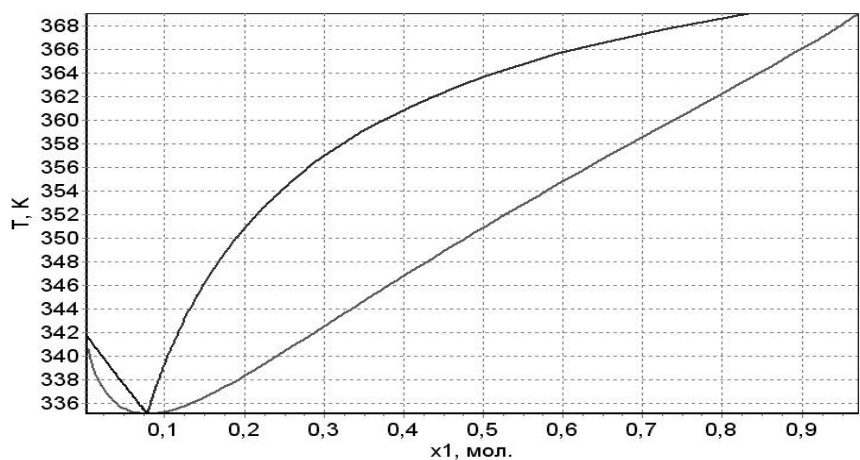


Рис. 3. Изобарное (1 атм) равновесие жидкость-пар раствора 1-пропанол-гексан, модель минимизации избыточной энергии Гиббса (PCEAS)

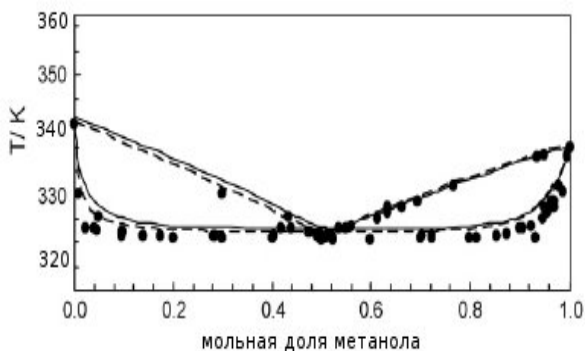


Рис. 16. Изобарное (1 атм) равновесие жидкость-пар раствора метанол-гексан, эксперимент [21]

В таблице 2 приводятся расчетные параметры фазовых равновесий жидкость-твердое и жидкость-пар для бинарных систем спирт-октан, полученные в предположении, что имеется одна точка эвтектики и возможно образование нескольких молекулярных соединений в паре.

При условии, что температура или давление нескольких особых точек близки между собой, происходит усреднение характеристик раствора. Раскрыть механизм этого усреднения может статистическая теория, позволяющая рассчитать вероятность образования молекулярных соединений. Важную роль играют параметры сольватации разнородных компонент и ассоциации однородных компонент в растворе. Получение средних характеристик сольватации и ассоциации позволит более точно моделировать фазовые переходы в реальных растворах.

Водные растворы спиртов относятся к неидеальным ассоциированным системам, наиболее трудно поддающимся математическому моделированию. Оба компонента раствора способны к образованию различных сольватов и ассоциатов. Причем разнообразие пространственных молекулярных соединений воды зависит от температуры, давления и влияния других компонент, что препятствует однозначному предсказанию свойств раствора.

Таблица 2

Термофизические свойства систем спирт-октан при коэффициенте сольватации в жидкой фазе $\lambda = 1$

| Раствор | Состав первого компонента в эвтектике, мол. | Температура плавления эвтектики, °C | Коэффициенты ассоциации в жидкости, k | Коэффициенты ассоциации в паре, τ | Средний состав (мол.) и температура (°C) в азеотропе, расчет | Состав первого компонента (мол.) и температура (°C) в азеотропе, эксперимент [20] |
|------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--|--|---|
| Метанол-Октан | 0,951 | -101,77 | 10/1 | 2/1 | 0,852 63,71 | 0,90 63,00 |
| Этанол-Октан | 0,986 | -115,09 | 25/1 | 2/1 | 0,651 76,94 | 0,78(масс) 77,00 |
| 2-Пропанол-Октан | 0,906 | -93,51 | 11/2 | 4/2 | 0,572 79,45 | - 81,6 |
| 1- Бутанол-Октан | 0,904 | -93,19 | 6/1 | 2/1 | 0,532 108,37 | 0,542 109,2 |

Таблица 3

Термофизические свойства водных растворов спиртов

| Раствор | Состав 1-го компонента в эвтектиках, мол. | Тем-ра плавления в эвтектиках, °C | Коэффициент сольватации, λ | Коэффициент ассоциации в жидкости, k | Коэффициент ассоциации в паре, τ | Расчет средн. состава (мол) и темп-ры в азеотропе, °C | Состав (мол) и темп-ра, °C в азеотропе [20] |
|-------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| Вода-Этанол | 0,035 0,127 0,365 | -140,74 -119,95 -124,27 | 0,893 | 5/16 | 2/2 | 0,054 (масс) 77,95 | 0,043 (масс) 78,3 |
| Вода-Пропанол-1 | 0,025 0,093 0,289 | -147,92 -129,49 -132,29 | 0,884 | 2/7 | 2/2 | 0,53 88,44 | 0,58 88,0 |
| Вода-Бутанол-1 | 0,071 0,230 0,553 | -112,83 -97,73 -104,08 | 0,922 | 7/15 | 4/4 | 0,71 92,14 | 0,76 92,9 |
| Вода-Третьбутанол | 0,740 0,419 0,151 | -67,62 -46,64 -74,31 | 1,026 | 11/10 | 3/3 | 0,21 79,11 | 0,22 79,9 |

В таблице 3 приведены расчетные параметры фазовых равновесий жидкость-твердое и жидкость-пар для бинарных систем вода-спирт, полученные в предположении, что возможно существование нескольких эвтектических и азеотропных точек. Коэффициенты сольватации получены методом минимизации избыточной энергии Гиббса. Коэффициенты ассоциации молекул в жидкости найдены методом термодинамического согласования коэффициентов активности. Для соединений вода-этанол и вода-пропанол-1 на основе имеющихся данных о параметрах азеотропов была принята модель $\tau_1/\tau_2 = 2/2$, которая показывает, что молекулы спирта, также как и молекулы воды, объединяются в паре по две, что согласуется с данными спектроскопии. Исключение составляет система бутанол-вода, $\tau_1/\tau_2 = 4/4$ и третбутанол-вода, для которой получено отношение $\tau_1/\tau_2 = 3/3$. Расчетные па-

раметры в точках азеотропии согласуются с экспериментальными данными.

Выводы

Предложен метод моделирования равновесия жидкость-пар при изобарных условиях, основанный на минимизации избыточной энергии Гиббса по параметру сольватации и позволяющий дать аналитическое описание кривых фазового равновесия по термодинамическим данным о чистых компонентах. Для моделирования фазовой диаграммы и определения параметров точек азеотропии необходимы данные об энтальпии и температуре фазовых переходов жидкость-твердое и жидкость-пар. Параметры точек азеотропии определяются с использованием рассчитанных коэффициентов сольватации и ассоциации молекул в жидкой фазе с учетом принятой модели ассоциации в паре.

Литература

1. Isobaric vapour-liquid equilibria data for the binary system 1-propanol + 1-pentanol and isobaric vapour-liquid-liquid equilibria data for the ternary system water + 1-propanol + 1-pentanol at 101.3 kPa. / J. C. Asensi [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2002. – Vol. 200. – P. 287 – 293.
2. Kousksou, T. Equilibrium liquidus temperatures of binary mixtures from differential scanning calorimetry / T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli, J. P. Dumas // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – Vol. 62. – P. 6516 – 6523.
3. Application of PC-SAFT to glycol containing systems – PC-SAFT, towards a predictive approach / A. Grenner, G. M. Kontogeorgis, N. Solms [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 261. – P. 248 – 257.
4. Dubey, G. P. Study of molecular interactions in binary liquid mixtures of 1-octanol with n-hexane, n-octane, and n-decane using volumetric, viscometric, and acoustic properties / G. P. Dubey, M. Sharma // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2008. – Vol. 40. – P. 991 – 1000.
5. Predictive molecular thermodynamic models for liquid solvents, solid salts, polymers, and ionic liquids / Z. Lei, B. Chen, C. Li [et al.] // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 419 – 1455.
6. Browarzik, D. Continuous thermodynamics of binary associating systems / D. Browarzik // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 254. – P. 174 – 187.
7. Van der Waals, J. D. On the Continuity of the Gas and Liquid State. Doctoral Dissertation / J. D. Van der Waals. – Leiden, 1873.
8. Kontogeorgis, G. M. Computer-Aided Property Estimation for Process and Product Design / G. M. Kontogeorgis, R. Gani // Elsevier. – 2004.
9. Kontogeorgis, G. M. Thermodynamic Models for Industrial Applications. From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories / G. M. Kontogeorgis, G. K. Folas // John Wiley & Sons. – New-York, 2010.
10. Wei, Y. S. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria / Y. S. Wei, R. J. Sadus // *AIChE J.* – 2000. – Vol. 46. – P. 169 – 196.
11. Orbey, H. Modeling vapor-liquid equilibria cubic equations of state and their mixing rules / H. Orbey, S. I. Sandler // *Cambridge series in chemical engineering*. – 1998.
12. Sandler, S. I. Chemical and engineering thermodynamics / S. I. Sandler // 3rd edition, John Wiley & Sons. – 1999.
13. Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G. Soave // *Chemical Engineering Science*. – 1972. – Vol. 27. – P. 1197 – 1203.
14. Kontogeorgis, G. M. Equations of state: From the ideas of van der Waals to association theories / G. M. Kontogeorgis, I. G. Economou // *J. of Supercritical Fluids*. – 2010. – Vol. 55. – P. 421 – 437.
15. Asprion, N. Application of IR-spectroscopy in thermodynamic investigations of associating solutions / N. Asprion, H. Hasse, G. Maurer // *Fluid Phase Equilibria*. – 2003. – Vol. 205. – P. 195 – 214.
16. Есина, З. Н. Математическое моделирование фазового перехода жидкость-твердое / З. Н. Есина, М. Р. Корчуганова, В. В. Мурашкин // *Вестник ТГУ. Управление. Вычислительная техника и информатика*. – 2011. – № 3 (16). – С. 13 – 23.
17. Моделирование параметров двойной и тройной эвтектики в теплоаккумулирующих системах / З. Н. Есина, А. М. Мирошников, М. Р. Екимова [и др.] // *Математические методы в технике и технологиях: материалы XX Международной научной конференции*. – Ярославль: ЯГТУ, 2007. – С. 29 – 30.
18. Расчет параметров теплоаккумуляторов на основе реальных растворов / З. Н. Есина, А. М. Мирошников, М. Р. Корчуганова [и др.] // *Инновационные недра Кузбасса. IT-технологии: сборник научных трудов (г. Кемерово, 19.03 – 21.03.2008)*. – Кемерово, 2008.
19. Коган, В. Б. Гетерогенные равновесия / В. Б. Коган. – Л.: Химия, 1968. – 432 с.

20. Огородников, С. К. Азеотропные смеси. Справочник / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган; под ред. проф. В. Б. Когана. – Л.: Химия, 1971. – 849 с.

21. Raal, J. D. Examination of Ethanol- n-Heptane, Methanol n-Hexane Systems Using New Vapor -Liquid Equilibrium Still / J. D. Raal, R. K. Code, D. A. Best // J. Chem. Eng. Data. – 1972. – Vol. 17. – № 2. – P. 211 – 216.

Информация об авторах:

Есина Зоя Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры вычислительной математики КемГУ, 8(3842) 54-27-70, ezn2@rambler.ru.

Zoya N. Esina – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Computational Mathematics, Kemerovo State University.

Мурашкин Виталий Васильевич – руководитель репрезентативного бюро «Weishaupt», 8(3842)25-93-44, zitner@mail.ru.

Vitaly V. Murashkin – Director of Weishaupt Representative office.

Корчуганова Маргарита Рашидовна – старший преподаватель кафедры вычислительной математики КемГУ, 8(3842) 54-27-70, markarina@mail.ru.

Margarita R. Korchuganova – Senior Lecturer at the Department of Computational Mathematics, Kemerovo State University.