

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ БИАЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМАХ

И.А. Митюшкина, Т.В. Челюскина, А.К. Фролкова

С помощью проблемно-ориентированного комплекса "CHEMCAD 5.2.0" проведена оценка параметров моделей Вильсона и NRTL для биазеотропных систем бутилпропионат – пропионовая кислота и бутилбутират – масляная кислота при различных давлениях, а также математическое моделирование парожидкостного равновесия бинарных систем и получено удовлетворительное описание биазеотропии.

В промышленности стоит проблема разделения высших жирных кислот и их бутиловых эфиров [1]. В процессе получения высших жирных спиртов C_7 – C_9 методом каталитической гидрогенизации жирных кислот и их сложных эфиров первой стадией является этерификация кислот C_5 – C_{13} . Поскольку реакция этерификации обратима, несмотря на непрерывный отвод воды из реакционной смеси, не удастся получить эфиры без примеси кислот (бутиловые эфиры содержат от 2 до 5% непрореагировавших кислот). Поэтому сырые эфиры нейтрализуют 25 %-ным раствором щелочи для удаления кислот, не вступивших в реакцию. Из нейтрализатора отбирают три слоя: эфирный, мыльно-щелочной и промежуточный (эмульсионный). Эмульсионный слой собирают в емкость и вновь направляют в нейтрализатор. Щелочной раствор натриевых солей жирных кислот (мыл) отделяют от эфиров отстаиванием и обрабатывают серной кислотой. При этом регенерируются свободные кислоты, которые после промывки водой отделяют от сульфата натрия и вновь возвращают в производство. Эфиры промывают в нейтрализаторе водой и сушат в вакууме. При промывке образуется большое количество сточных вод, поэтому промывку иногда заменяют дистилляцией. На 1 тонну эфиров затрачивают 150 кг 100 %-ной щелочи, на 1 тонну регенерированных кислот – 340 кг 98 %-ной серной кислоты, на 1 тонну сульфатной воды на стадии нейтрализации – 196 кг кальциированной соды. При этом способе очистки эфиров от кислот в

год образуется 30 тысяч тонн сульфатных сточных вод [1].

За годы работы Волгодонского химического завода «Кристалл», производящего различные моющие синтетические средства на основе фракций спиртов C_7 – C_9 , был накоплен один миллион тонн отходов, и еще в 1995 году специалисты, проводя исследования, предупреждали, что через одиннадцать лет при столь высокой техногенной нагрузке может произойти загрязнение грунтовых вод, которые, попав в Дон, загрязнят воду реки. Результаты лабораторных исследований воздуха, проведенных в августе 2001 года в районе жидкой свалки, сульфатных полей и старой части города, показали, что в 66% проб, исследованных на содержание синтетических жирных кислот, обнаружено превышение предельно допустимых концентраций в 5–6 раз, а во всех пробах на содержание спиртов превышение ПДК составило 60% [News.Battery.Ru – Аккумулятор Новостей. Источник: REGIONS.RU/Россия. Регионы].

При разработке технологической схемы очистки фракции бутиловых эфиров кислот C_5 – C_{13} от монокарбоновых кислот на кафедре ХТООС МИТХТ им. М.В. Ломоносова было экспериментально установлено, что бинарные системы кислота – бутиловый эфир одноименной кислоты являются биазеотропными [2]. Трудность отделения фракции бутиловых эфиров кислот C_5 – C_{13} от кислот C_5 – C_{13} обусловлена единым температурным интервалом выкипания компонентов разделяемой смеси, наличием моно- и биазеотропии в бинарных системах бутиловый эфир –

кислота, широким составом фракции бутиловых эфиров и термолабильностью компонентов разделяемой смеси. Этим объясняется отсутствие технологически и экономически целесообразной схемы очистки фракции бутиловых эфиров не только в нашей стране, но и за рубежом.

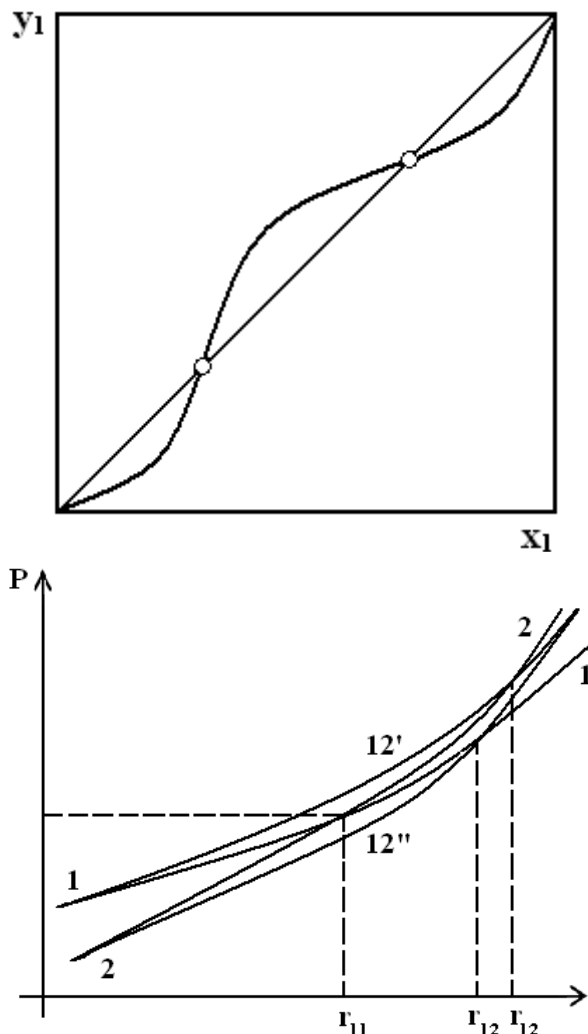


Рис. 1. Качественный вид диаграммы ПЖР (а) и температурной зависимости упругостей паров компонентов 1, 2 и положительного 12', отрицательного 12'' азеотропов (б) в биазеотропной бинарной смеси бутиловый эфир карбоновой кислоты (1) – карбоновая кислота (2) при $\bar{L}_1 < \bar{L}_2$, где $\bar{L}_1, \bar{L}_2$ – парциальные мольные теплоты испарения компонентов 1, 2.

Диаграммы парожидкостного равновесия (ПЖР) биазеотропных систем характеризуются близкими температурами кипения во всем концентрационном симплексе, малой разницей между составами равновесных фаз, а значит, и относительной летучестью компонентов α , близкой к единице, что вызывает

трудности при постановке физического эксперимента. В связи с этим изучение фазового поведения биазеотропных систем проводили с использованием вычислительного эксперимента на примере бинарных систем бутилпропионат (БП) – пропионовая кислота (ПК) и бутилбутират (ББ) – масляная кислота (МК). Выбор этих бинарных систем в качестве модельных обусловлен тем, что они являются первыми представителями ряда биазеотропных систем, образованных карбоновыми кислотами и их бутиловыми эфирами, и в приемлемом для эксперимента температурном диапазоне диаграмма ПЖР проходит все стадии эволюции – от образования граничных тангенциальных азеотропов до образования внутреннего тангенциального азеотропа [2] (рис.1).

Задачей настоящего исследования является математическое моделирование парожидкостного равновесия и биазеотропии в системах бутилпропионат – пропионовая кислота, бутилбутират – масляная кислота. Для этого необходимо:

- 1) выбрать математическую модель, дающую адекватное описание экспериментальных данных;
- 2) оценить надежность параметров выбранной модели.

Для практических расчетов фазовых равновесий в настоящее время используются упрощенные модели растворов, в которых производится некоторое усреднение величин, характеризующих межмолекулярное взаимодействие. К их числу относятся решеточные модели, модели локальных составов, ячеечные модели и модели ассоциированных растворов [3]. Нами в данной работе использовались модели локальных составов, описываемые, в частности, уравнениями Вильсона и NRTL.

Как правило, оценка параметров бинарного взаимодействия математических моделей наиболее надежно осуществляется по полному массиву данных о парожидкостном равновесии бинарных систем. Однако при отсутствии

такового допустимо проводить их оценку на основе минимальной информации о бинарных системах [4]. При достаточной точности экспериментальных данных сокращение объема исходной информации сравнительно мало влияет на рассчитанные значения параметров, приводя лишь к увеличению их доверительной области. Параметры вышеперечисленных уравнений могут быть определены по данным для нескольких экспериментальных точек, по величинам предельных коэффициентов активности, по характеристикам бинарных азеотропов. В последнем случае более надежную оценку обеспечивают данные, относящиеся к средней области концентрации растворов.

С использованием проблемно-ориентированного комплекса «CHEMCAD 5.2.0» мы оценивали малые параметры уравнения Вильсона и параметры уравнения NRTL при различных давлениях по двум наборам экспериментальных данных [2] о системах БП – ПК и ББ – МК: 1) по характеристикам азеотропов; 2) по составам и температурам кипения азеотропов и точек чистых компонентов. Далее проводился расчет ПЖР. Выбор параметров осуществляли таким образом, чтобы при моделировании фазового равновесия жидкость – пар биазеотропия, обнаруженная в ходе натурального эксперимента, описывалась с наименьшими погрешностями ($\Delta T^{аз} \rightarrow 0$, $\Delta y^{аз} \rightarrow 0$).

Моделирование парожидкостного равновесия и биазеотропии в системе бутилпропионат – пропионовая кислота

На кафедре химии и технологии основного органического синтеза экспериментально получены зависимости упругостей паров пропионовой кислоты и бутилпропионата от температуры и характеристики азеотропных точек (температура кипения и состав) для системы бутилпропионат – пропионовая кислота при давлениях 33.0; 104.9; 130.2 мм рт. ст. [2, 5].

В базе данных «CHEMCAD 5.2.0» температура кипения и давление точки

Банкрофта [6, 7] исследуемой системы имеют значения: $T_B = 93.2 - 93.6^\circ\text{C}$ и $P_B = 133.0 - 135.0$ мм рт. ст. Параметры точки Банкрофта, найденные из эксперимента [2], составляют $74.0 - 74.5^\circ\text{C}$ и $58.5 - 59.0$ мм рт. ст., соответственно. Такое расхождение экспериментальных и расчетных параметров точки Банкрофта возможно объясняется наличием каких-либо примесей в веществах при проведении натурального эксперимента, от чего мы застрахованы при расчетном исследовании. Следовательно, описать такие экспериментальные данные математической моделью трудно, что и подтвердилось в работе – биазеотропия воспроизводится только при одном давлении и только одним уравнением (NRTL).

Различие параметров точки Банкрофта проявляется в том, что в натурном эксперименте относительная летучесть компонентов меняется быстрее, чем в расчетном. Потому можно ожидать, что при моделировании эволюции биазеотропии внутренний тангенциальный азеотроп (ВТА) появится при более высоких давлениях по сравнению с найденными в натурном эксперименте.

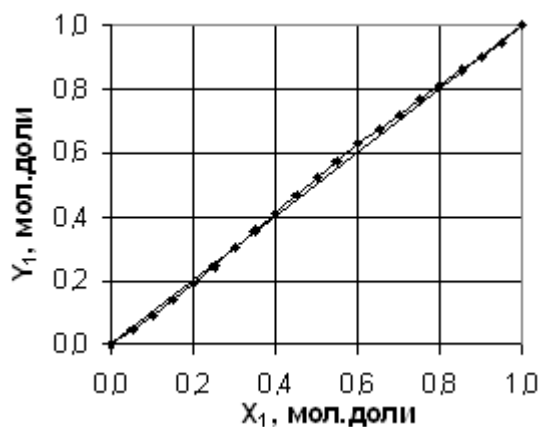
Нами были оценены малые параметры модели Вильсона и параметры модели NRTL для системы БП – ПК при давлениях 33.0, 104.9, 130.2 мм рт. ст. на основе двух наборов экспериментальных данных, указанных выше. В табл. 1 приведены результаты описания по характеристикам азеотропов. Биазеотропия в системе БП – ПК была смоделирована только при использовании малых параметров уравнения Вильсона, оцененных при 104.9 мм рт. ст. [2]. Их значения: $\lambda_{12} = -853.8698$, $\lambda_{21} = 1527.496$. Будем использовать эти параметры при дальнейших расчетах.

Показательно, что описание биазеотропии лучше при использовании параметров, оцененных только по характеристикам азеотропов, так как различия в свойствах чистых компонентов здесь не проявляются.

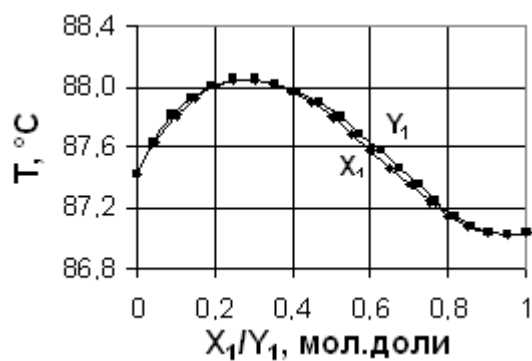
Таблица 1. Экспериментальные характеристики азеотропных точек и погрешности их описания при оценке параметров моделей Вильсона и NRTL в системе БП (1) – ПК (2) при 104.9 мм рт. ст.

Экспериментальные характеристики азеотропных точек		Погрешности описания				Расчетные характеристики азеотропных точек, полученные при оценке параметров			
		Wilson		NRTL		Wilson		NRTL	
$T, ^\circ\text{C}$	$x_1 = y_1$, мол.д.	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Δy_1 , мол.д.	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Δy_1 , мол.д.	$T, ^\circ\text{C}$	y_1 , мол.д.	$T, ^\circ\text{C}$	y_1 , мол.д.
88.44	0.3050	-0.39	0.0026	-0.18	0.0047	88.05	0.3076	88.26	0.3097
88.06	0.8760	-1.01	0.0057	-0.93	0.0051	87.05	0.8817	87.13	0.8811
Средн. отклонение		0.70	0.0041	0.56	0.0049				
Макс. отклонение		1.01	0.0057	0.93	0.0051				

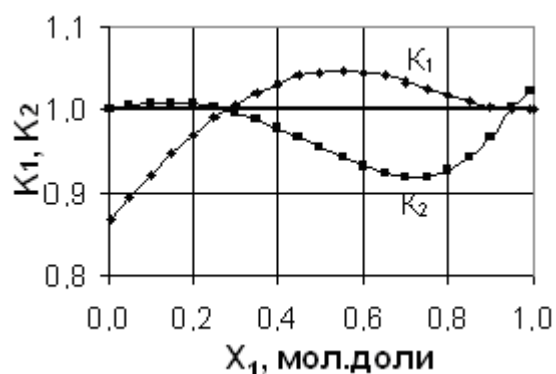
На рис. 2 а, б представлены зависимости $y_1(x_1)$, $T_{\text{кип}}(x_1, y_1)$ в системе БП – ПК, полученные по модели Вильсона при 104.9 мм рт. ст. На основе массива данных по ПЖР рассчитаны коэффициенты распределения БП (K_1) и ПК (K_2) и построены графики зависимостей $K_{1,2} = f(x_1)$ (рис. 2 в), которые позволили локализовать составы азеотропов.



(а)



(б)



(в)

Рис. 2. Диаграммы $y_1 = f(x_1)$ (а), $T = f(x_1, y_1)$ (б), $K_{1,2} = f(x_1)$ (в) системы БП (1) – ПК (2) при 104.9 мм рт. ст., полученные по модели Вильсона.

Из приведенных диаграмм видно, что в системе БП – ПК имеется два азеотропа со следующими характеристиками:

$T_{\text{отр.аз}} = 88.056 ^\circ\text{C}$, $x_{\text{БП}}^{\text{отр.аз.}} = 0.2790$ мол.д.,
 $T_{\text{пол.аз}} = 87.018 ^\circ\text{C}$, $x_{\text{БП}}^{\text{пол.аз.}} = 0.9450$ мол.д.

Разница между экспериментальными и расчетными значениями состава пара и температуры кипения составляет для положительного азеотропа $\Delta y^{\text{аз}} = 0.069$ мол.д., $\Delta T^{\text{аз}} = 1.042 ^\circ\text{C}$, для отрицательного азеотропа $\Delta y^{\text{аз}} = 0.026$ мол.д., $\Delta T^{\text{аз}} = 0.384 ^\circ\text{C}$. Такая точность может считаться вполне допустимой, учитывая, что, например, для системы бензол – перфторбензол при 760 мм рт. ст. максимальная разность в составах азеотропов по экспериментальным данным различных авторов составляет 5.1 % мол. для положительного азеотропа и 6.1 % мол. для отрицательного [8].

С использованием параметров уравнения Вильсона, оцененных на основе экспериментальных данных по двум азеотропным точкам [2] при 104.9 мм рт. ст., нами расчетным путем исследована эволюция биазеотропии в системе БП – ПК (рис. 3).

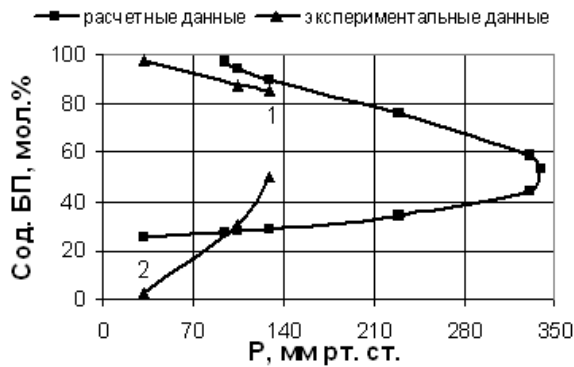


Рис. 3. Зависимость составов положительного (1) и отрицательного (2) азеотропов системы БП – ПК от давления.

Из рис. 3 видно: и в эксперименте, и в расчете при увеличении давления положительный азеотроп обедняется, а отрицательный обогащается БП, что отвечает второму закону Вревского ($\overline{L}_{БП} = 11.14$ ккал/моль, $\overline{L}_{ПК} = 13.21$ ккал/моль, т.е. $\overline{L}_{БП} < \overline{L}_{ПК}$, где $\overline{L}_{БП}$, $\overline{L}_{ПК}$ – парциальные молярные теплоты испарения компонентов при 25 °С) и тенденциям образования ВТА. Однако образование

ВТА по экспериментальным данным [2] происходит при $P \approx 140.0$ мм рт. ст. (что на 200.0 мм рт. ст. меньше, чем по расчету). Ранее отмечалось, что и точка Банкрофта, определенная экспериментально, наблюдается при более низком давлении.

Моделирование парожидкостного равновесия и биазеотропии в системе бутилбутират – масляная кислота

В работах [2, 9] представлены экспериментально полученные зависимости упругостей паров масляной кислоты и бутилбутирата от температуры и характеристики азеотропных точек для системы бутилбутират – масляная кислота при давлениях 142.5, 243.5, 347.0, 440.0, 520.0, 600.0, 700.0, 737.1 мм рт. ст. Параметры точки Банкрофта [2] составляют 146.0–146.5 °С и 430.0 мм рт. ст.

В базе данных «CHEMCAD 5.2.0» температура кипения и давление точки Банкрофта [6, 7] в исследуемой системе имеют значение: $T_B = 150.5–151.5$ °С и $P_B = 510.0–510.5$ мм рт. ст. Различие между экспериментальными и расчетными параметрами точки Банкрофта также приводит к тому, что в условиях натурального эксперимента летучесть МК изменятся быстрее, чем при расчете, что, вероятно, приведет к тем же последствиям, что и в предыдущей системе.

Таблица 2. Экспериментальные характеристики азеотропных точек и погрешности их описания при оценке параметров моделей Вильсона и NRTL в системе ББ (1) – МК (2) при 142.5 мм рт. ст.

Экспериментальные характеристики азеотропных точек		Погрешности описания				Расчетные характеристики азеотропных точек, полученные при оценке параметров			
		Wilson		NRTL		Wilson		NRTL	
T , °С	$x_1 = y_1$, мол.д.	ΔT , °С	Δy_1 , мол.д.	ΔT , °С	Δy_1 , мол.д.	T , °С	y_1 , мол.д.	T , °С	y_1 , мол.д.
117.13	0.0180	-0.87	0.0008	-0.82	-0.0006	116.26	0.0188	116.31	0.0174
112.35	0.9000	-0.78	0.0068	-0.69	0.0030	111.57	0.9068	111.66	0.9030
Средн. отклонение		0.83	0.0038	0.75	0.0018				
Макс. отклонение		0.87	0.0068	0.82	0.0030				

Нами по экспериментальным данным [2] о характеристиках азеотропов (табл. 2) и характеристиках азеотропов и чистых компонентов были оценены малые параметры уравнения Вильсона и параметры уравнения NRTL при

различных давлениях. Наличие двух азеотропов в системе ББ – МК смоделировано при нескольких давлениях обоими уравнениями. Проанализировав точность описания характеристик азеотропов, полученных из натурального

эксперимента, мы выбрали параметры уравнения NRTL, оцененные по экспериментальным данным о составах и температурах кипения азеотропных точек при 142.5 мм рт. ст., с которыми удалось описать биазеотропию в исследуемой системе с наименьшим отклонением от экспериментальных данных [2]. Их значения: $B_{12} = 1138.0880$, $B_{21} = -605.2208$, $\alpha = 0.200234$. Эти параметры мы будем использовать в дальнейших расчетах.

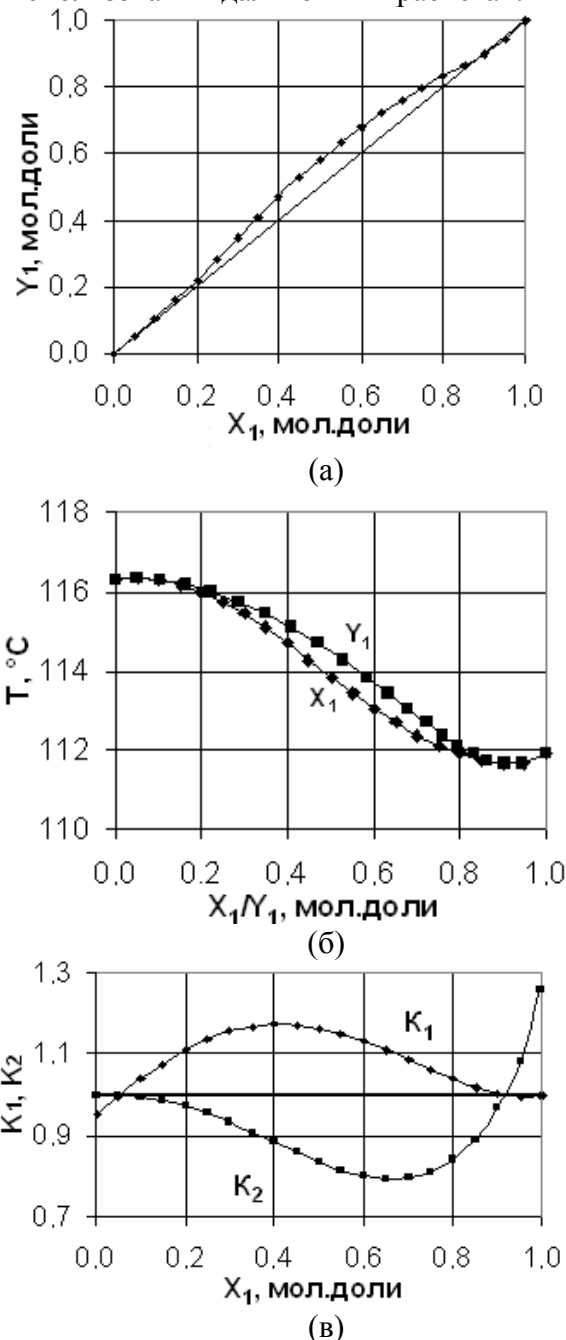


Рис. 4. Диаграммы $y_1 = f(x_1)$ (а), $T = f(x_1, y_1)$ (б), $K_{1,2} = f(x_1)$ (в) системы ББ (1) – МК (2) при 142.5 мм рт. ст., полученные по модели NRTL

На рис. 4 а, б приведены диаграммы $y_1 = f(x_1)$ и $T = f(x_1, y_1)$ системы ББ – МК, полученные по модели NRTL при 142.5 мм рт. ст. Для локализации точек азеотропов проведен расчет коэффициентов распределения ББ (K_1) и МК (K_2) и построены графики зависимостей $K_{1,2} = f(x_1)$ (рис. 4 в).

Как видно, в системе ББ – МК имеется два азеотропа со следующими характеристиками:

$$T^{опр.аз.} = 116.329^\circ\text{C}, x_{ББ}^{опр.аз.} = 0.0560 \text{ мол.д.},$$

$$T^{пол.аз.} = 111.660^\circ\text{C}, x_{ББ}^{пол.аз.} = 0.9145 \text{ мол.д.}$$

Разность между экспериментальными и расчетными значениями характеристик азеотропов равна для положительного азеотропа $\Delta y^{аз.} = 0.0145$ мол.д., $\Delta T^{аз.} = 0.69^\circ\text{C}$, для отрицательного азеотропа $\Delta y^{аз.} = 0.038$ мол.д., $\Delta T^{аз.} = 0.801^\circ\text{C}$. Такую точность описания ПЖР системы ББ – МК можно считать удовлетворительной.

Нами исследована эволюция биазеотропии в системе ББ – МК, смоделированная с использованием параметров уравнения NRTL, оцененных на основе экспериментальных данных по двум азеотропным точкам [2] при 142.5 мм рт. ст. (рис. 5).

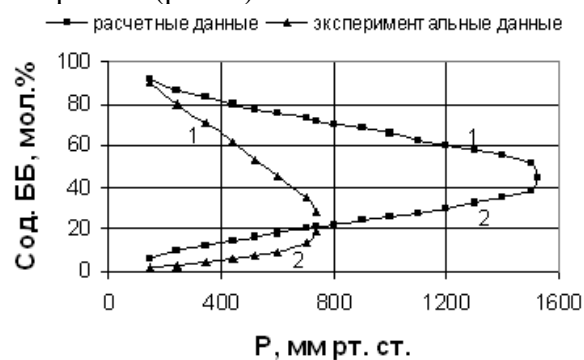


Рис. 5. Зависимость составов положительного (1) и отрицательного (2) азеотропов системы ББ – МК от давления.

При увеличении давления как в натурном, так и в расчетном эксперименте положительный азеотроп обедняется, а отрицательный обогащается ББ, что соответствует второму закону Вревского ($\overline{L}_{ББ} = 12.24$ ккал/моль, $\overline{L}_{МК} = 14.44$ ккал/моль, т.е. $\overline{L}_{ББ} < \overline{L}_{МК}$, где

$\overline{L_{ББ}}$, $\overline{L_{МК}}$ – парциальные мольные теплоты испарения компонентов при 25 °С). Такое поведение азеотропов характеризуется стадией образования ВТА. Но при этом появление ВТА по экспериментальным данным [2] происходит при $P = 740.0$ мм рт. ст., что на 790.0 мм рт. ст. меньше, чем по расчету. Здесь точка Банкрофта, определенная экспериментально, также наблюдается при более низком давлении, как и в предыдущей системе. Это лишний раз подчеркивает трудность адекватного описания близких свойств биазеотропных смесей. Достоинством можно считать уже сам факт воспроизведения биазеотропии,

не противоречащий экспериментальным данным (по расположению азеотропов в концентрационном симплексе).

Таким образом, впервые получено математическое описание биазеотропии в системах бутилпропионат – пропионовая кислота и бутилбутират – масляная кислота, являющихся первыми представителями ряда биазеотропных систем, образованных карбоновыми кислотами и их бутиловыми эфирами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 05-03-32958).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Высшие жирные спирты / Локтев С. М. [и др.]. – М. : Химия, 1970. – 328 с.
2. Шутова, Г. В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах : дис...канд. хим. наук : 05.17.04 : защищена 06.06.92 : утв. 06.08.92 / Шутова Галина Викторовна. – М. : МИТХТ, 1992. – 193 с.
3. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – М. : Высшая школа, 2003. – 536 с. ISBN 5-06-004267-7
4. Морачевский, А. Г. Термодинамика равновесия жидкость – пар / А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, Е. М. Пиотровская. – Л. : Химия, 1989. – 344 с.
5. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат / Т. М. Кушнер [и др.] // Журн. физ. хим. – 1992. – Т. 66, № 3. – С. 832–836.
6. Bancroft, W.D. The phase rule / W. D. Bancroft // N.Y. : Ithaca. – 1897. – P. 119.
7. Демусенко, Е. В. Правило Банкрофта и возможность его использования при разработке технологических схем ректификации / Е. В. Демусенко, А. С. Мозжухин // Теор. основы хим. технол.. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 491–494.
8. Челюскина, Т. В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами : дис...канд. тех. наук : 05.17.04 : защищена 16.10.01 : утв. 25.12.01 / Челюскина Татьяна Владимировна. – М. : МИТХТ, 2001. – 169 с.
9. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота – бутилбутират / Т. М. Кушнер [и др.] // Журн. орг. хим. – 1993. – Т. 63, № 1. – С. 171–176.