ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.344.016.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ: α,γ-ДИХЛОРГИДРИН ГЛИЦЕРИНА–α-МОНОХЛОРГИДРИН ГЛИЦЕРИНА–ГЛИЦЕРИН–ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД–ВОДА

С.М. Занавескина, аспирант, Ю.А. Писаренко, профессор, *Г.С. Дмитриев, научный сотрудник, *Л.Н. Занавескин, научный сотрудник

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
**ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, 105064 Россия*
e-mail: svzanaveskina@mail.ru

С помощью программного комплекса ASPEN One® получена модель парожидкостного равновесия для пятикомпонентной промышленной системы α,γ-дихлоргидрин глицерина–α-монохлоргидрин глицерина–глицерин–хлористый водород–вода.

Ключевые слова: *моделирование, бинарная система, парожидкостное равновесие, растворы электролитов, азеотропия, фазовые диаграммы, метод ELECNRTL.*

Процессы разделения многокомпонентных смесей органических продуктов являются одними из самых сложных и энергоёмких процессов в химической и нефтехимической технологии. Образующиеся в реакционных узлах многокомпонентные смеси, как правило, представляют собой соединения веществ различных классов, которые обладают существенно отличающимися физико-химическими свойствами. Как известно, соединения, принадлежащие к разным гомологическим рядам, склонны к образованию азеотропов, содержащих различное число компонентов [1]. Для разработки эффективного способа разделения реакционной смеси, вне зависимости от используемого метода, необходима исчерпывающая информация о свойствах разделяемой смеси, о наличии и свойствах азеотропов.

Задачей настоящего исследования является получение надёжных данных о парожидкостном равновесии (ПЖР) и азеотропии в пятикомпонентной реакционной системе процесса получения α,γ-дихлоргидрин глицерина. Поставленную задачу можно решить, сопоставляя натурный и вычислительный эксперимент при помощи методов математического моделирования.

Метод математического моделирования связан с проблемой выбора адекватной модели и оценки надёжности её параметров, которые позволят нам качественно и количественно описать термодинамическое поведение многокомпонентной системы.

Адекватность методов моделирования ПЖР, оценивают на основе сопоставления экспериментальных и расчётных данных. Наилучшим является метод, обеспечивающий минимальную погрешность описания экспериментальных данных. Поэтому этап выбора адекватных расчётных методов предполагает сбор информации о ПЖР, о наличии азеотропии, о взаимной растворимости компонентов, а также проверку термодинамической согласованности имеющихся данных.

В литературных источниках представлены данные о парожидкостном равновесии в бинарных системах. Они являются пригодными для решения поставленной нами задачи, поскольку все используемые для расчёта парожидкостного равновесия методы включают в себя параметры, характеризующие энергетику бинарных взаимодействий.

Отбор литературных данных по фазовому равновесию бинарных смесей проводили таким образом, чтобы расхождения по температуре (ΔT, °C), давлению (ΔP, кПа) и составу пара (Δy, м.д.) между расчётными и экспериментальными данными были наименьшими. Учитывая, что азеотропия является существенным ограничением для процесса разделения, при выполнении работы было уделено особое внимание точности описания характеристик бинарных азеотропов.

Изучаемая реакционная система является электролитической в связи с присутствием в ней хлористого водорода, растворённого в воде. Моделирование многокомпонентных электролитических систем представляет не только научный, но и промышленный интерес. Оно широко применяется в нефтехимической промышленности (очистка кислых сточных вод), химической и газовой промышленности (удаление кислых газов), ядерно-химической промышленности (сепарация азотной кислотой), горнодобывающей промышленности (переработка троны), биохимической промышленности (разделение органических солей и двухфазных водных систем полимеров) и др.

Среди всех представленных в научной литературе моделей для электролитов наиболее

широко применяются модель Питцера (Pitzer) [2], модель NRTL для электролитов (eNRTL) и модель Зеймматиса (Zeimaitis) [3]. В настоящем исследовании проводить моделирование ПЖР в бинарных составляющих реакционной смеси будем с помощью модели NRTL для электролитов.

Первоначально, для описания водных растворов электролитов, была предложена Ченом и сотр. модель NRTL для электролитов (Electrolyte NRTL) [4–6]. В том случае, когда концентрация электролита становится равной нулю, модель упрощается до известной модели NRTL (Non-Random Two-Liquid, модель Ренона и Праузница, 1969). Позднее модель Electrolyte NRTL для описания водных растворов, была расширена до модели, которая используется для описания смешанных растворов электролитов. [7, 8]. В научных трудах 1993, 1996 годов Ченом и сотр. модель была модифицирована для использования её при описании полимерных растворов и растворов неионных поверхностно-активных веществ [9, 10]. Вплоть до настоящего времени проводится активная научная работа по модификации существующих и созданию новых моделей для описания электролитических систем [11].

Модель и её описание

Модель NRTL для электролитов основана на концепции локальных составов. В этой концепции рассматривается молекула компонента и её ближайшее окружение. Полагают, что при различии энергий взаимодействия одинаковых и разных молекул их мольные доли в окружении центральной молекулы должны отличаться от мольных долей в растворе. Помимо молекул в моделях также могут участвовать другие частицы, например, фрагменты молекул или ионы. Всего лишь с двумя параметрами модель даёт удовлетворительное описание физических взаимодействий частиц в водном и смешанном растворе электролитов в широком диапазоне концентраций и температур.

На основании данной модели при заданной температуре, давлении и составе фаз могут быть рассчитаны следующие термодинамические свойства: коэффициенты активности, энтальпия и энергия Гиббса. Эти величины необходимы для представления фазового, химического равновесия, расчёта энергетического и материального балансов. Расчёт коэффициентов активности представляет особый интерес, поскольку они определяют такие показатели процесса, как количества, составы и стабильность фаз.

Модель NRTL для электролитов основана на следующих допущениях:

1. Одноименно заряженные частицы отталкиваются чрезвычайно сильно. Т. е. в локальном окружении катиона/аниона не будут присутствовать частицы с одноимённым зарядом (катионы/анионы).

2. Допущение о локальной электронейтральности означает, что распределение катионов и анионов вокруг центральной молекулы организовано таким образом, что суммарный локальный заряд равен нулю.

Выражение для избыточной энергии Гиббса содержит три составляющие: первая описывает вклад дальнодействующих взаимодействий между ионами, вторая – локальные взаимодействия, которые имеют место в непосредственной близости от центральной частицы, третья составляющая Борна соответствует переносу ионов из смешанного растворителя в воду.

В обобщенной модели NRTL [12] для электролитов избыточная энергия имеет следующий вид:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \frac{G^{ex}_{lc}}{RT} + \frac{G^{ex}_{PDH}}{RT} + \frac{G^{ex}_{Born}}{RT}, \quad (1)$$

где G^{ex}_{lc} – вклад близкодействующих сил, аналогичный таковому в модели NRTL, G^{ex}_{PDH} – вклад Питцера-Дебая-Хюккеля (кулоновское взаимодействие между ионами), G^{ex}_{Born} – борновский вклад.

Аналогичным образом можно представить выражение для коэффициента активности:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{lc} + \ln\gamma_i^{PHD} + \ln\gamma_i^{Born}. \quad (2)$$

Формула, выражающая дальнодействующие взаимодействия, записывается для энергии Гиббса (3) и коэффициента активности (4) следующим образом:

$$\frac{G^{ex}_{PDH}}{RT} = -\sum_k x_k \left(\frac{10^3}{M_s}\right)^{0.5} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho}\right) \ln\left(1+\rho I_x^{0.5}\right), \quad (3)$$

$$\ln\gamma_i^{PHD} = -\left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} A_\phi \cdot \cdot\left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho}\right)\ln(1+\rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1+\rho I_x^{1/2}}\right], \quad (4)$$

где A_Φ – параметр Дебая–Хюккеля,

$$A_\phi = \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi N_A d_s}{10^3}\right)^{0.5}\left(\frac{q_e^2}{\varepsilon_s kT}\right)^{1.5}, \quad (5)$$

где x_k – мольная доля компонента k; M_s – молекулярная масса растворителя; N_A – число Авогардро; d_s – плотность смешанного растворителя; q_e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; $I_x = \frac{1}{2}\sum_i x_i z_i^2$ – ионная сила; ρ – параметр модели; z_i – заряд i-ой частицы.

Уравнение Борна для энергии Гиббса (6) и коэффициента активности (7) имеют вид:

$$\frac{G^{ex}_{Born}}{RT} = \frac{q_e^2}{(2kT)}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right)\frac{\sum_i x_i z_i^2}{r_i}\cdot 10^{-2}. \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i^{Born} = \frac{Q_e^2}{2kT}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right)\frac{z_i^2}{r_i}10^{-2}, \quad (7)$$

где ε_s – абсолютная диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя; ε_w – абсолютная диэлектрическая проницаемость воды; r_i – радиус иона.

Вклад локальных взаимодействий рассчитывают с помощью модели NRTL. Выражение для энергии Гиббса (8) записывается следующим образом:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \left[\frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k}\right], \quad (8)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}). \quad (9)$$

Энергетические параметры $\tau_{ji}(\tau_{ji} \neq \tau_{ij})$ можно представить выражением

$$\tau_{ij} = \exp(-a_{ij}/RT), \quad (10)$$

где α_{ji} – параметр упорядоченности для бинарной системы из компонентов *i* и *j*; *i, j, k* – могут быть молекулами растворителя (*B*), катионами (*c)* или анионами (*a*).

Уравнение NRTL для коэффициента активности (11):

$$\ln^{lc}\gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}}\right). \quad (11)$$

В настоящей работе моделирование парожидкостного равновесия в бинарных системах проводили при помощи программного комплекса Aspen One® методом ELECNRTL. В рамках данного метода используется модель NRTL для электролитов, которая позволяет рассчитать коэффициенты активности как для ионов, так и для молекул в водных электролитических системах и в системах со смешанными растворителями. Представим энергетические параметры бинарного взаимодействия модели NRTL для электролитов (12) в виде температурной зависимости

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'}\ln(T) + G_{BB'}T, \quad (12)$$

где *A*, *B*, *F* и *G* – бинарные параметры межмолекулярного взаимодействия.

Парные параметры взаимодействие электролит – молекула можно получить путём операции регрессии данных для электролитической системы (13), (14):

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B}\left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right)\right], \quad (13)$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca}\left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right)\right], \quad (14)$$

где *C, D, E*– парные параметры взаимодействия электролит–молекула модели NRTL для электролитов , T^{ref} = 298.15 *K*.

Парные параметры взаимодействия электролит–электролит необходимы только для смешанных электролитов с одинаковым ионом. Параметры могут быть получены путём регрессии данных по растворимости компонентов электролитической системы. Выражение для температурной зависимости энергетического параметра выглядит следующим образом (15, 16):

$$\tau_{c'a,c''a} = C_{c'a,c''a} + \frac{D_{c'a,c''a}}{T} + E_{c'a,c''a}\left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right)\right], \quad (15)$$

$$\tau_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} + \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''}\left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right)\right]. \quad (16)$$

Параметры модели NRTL для электролитов, соответствующие бинарным составляющим пятикомпонентной системы, определены на основе представленных в литературе экспериментальных данных, а также с использованием псевдоэкспериментальных данных (модель UNIFAC) с применением программного комплекса Aspen One® (табл. 5). В настоящей работе проведена оценка параметров межмолекулярного взаимодействия. При минимальном наборе параметров (A_{ij}, A_{ji}; B_{ij}, B_{ji}; α_{ij}) получены удовлетворительные результаты расчёта фазового равновесия с минимальной погрешностью их определения. В данном случае одним из параметров является фактор упорядоченности – α_{ij}, стандартное значение которого принимается равным 0.3. Фактор упорядоченности слабо зависит от температуры, а значение его увеличивается с ростом ассоциации между молекулами. Параметры оценки взаимодействия молекула–электролит и электролит–электролит (C_{ij}, C_{ij}; D_{ij}, D_{ij}; E_{ij}, E_{ij}; α_{ij}) представлены в банке данных программы. Порядок оценки параметров для конкретных бинарных составляющих приведён ниже в соответствующих разделах работы. Некоторые данные о свойствах индивидуальных веществ рассматриваемой пятикомпонентной системы представлены в табл. 1 [13–15].

Таблица 1. Физико-химические свойства индивидуальных веществ системы

Название вещества	α,γ-ДХГ	α-МХГ	глицерин	хлористый водород	вода
Химическая формула	αγ-$C_3H_6OCl_2$	α-$C_3H_7ClO_2$	$C_3H_8O_3$	HCl	H_2O
Молекулярная масса, [г/моль]	128.98	110.54	92.094	36.46	18
Температура кипения, [ºC]	174.5	218.6	289.8	–85.08	100
Растворимость в воде при T=20ºC, [г/л]	162	хорошо растворимы в воде		823	—
Растворимость в воде при T=100ºC, [г/л]	288			561	—

Последовательно рассмотрим фазовое поведение бинарных составляющих системы α,γ-ДХГ–α-МХГ–глицерин–хлористый водород–вода.

1. Бинарная система вода–α,γ-ДХГ является расслаивающейся, азеотропной смесью. Состав азеотропа 0.04 мол.д. ДХГ с температурой кипения T=99ºC [13]. Для бинарной составляющей вода–α,γ-ДХГ опубликованы в литературе только экспериментальные данные по ПЖР при T=100ºC [16]. В литературе отсутствует какая-либо информация о величине погрешности их определения. В связи с этим появилась необходимость провести проверку на наличие несистематических погрешностей путём построения и визуальной оценки диаграммы P–T–x–y при T = const и графика зависимости коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы. Кроме того, используя тест на термодинамическую согласованность, была проведена оценка экспериментальных данных на наличие систематических ошибок.

В табл. 2 представлены полученные при оценке параметров модели NRTL для электролитов средние относительные погрешности описания экспериментальных данных.

Анализ данных табл. 2 показывает, что модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные по ПЖР и азеотропию в системе вода(1)–α,γ-ДХГ(2).

В системе присутствует азеотроп с концентрацией α,γ-ДХГ 0.035 мол.д. и температурой 99.65ºC. В табл. 3 представлена сравнительная характеристика состава и температуры азеотропа в системе вода(1)–α,γ-ДХГ(2), полученные расчётным методом и экспериментально.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы системы вода(1)–α,γ-ДХГ(2), полученные с помощью модели NRTL для электролитов – зависимость $P = f(x_1, y_1)$ и $y_1 = f(x_1)$.

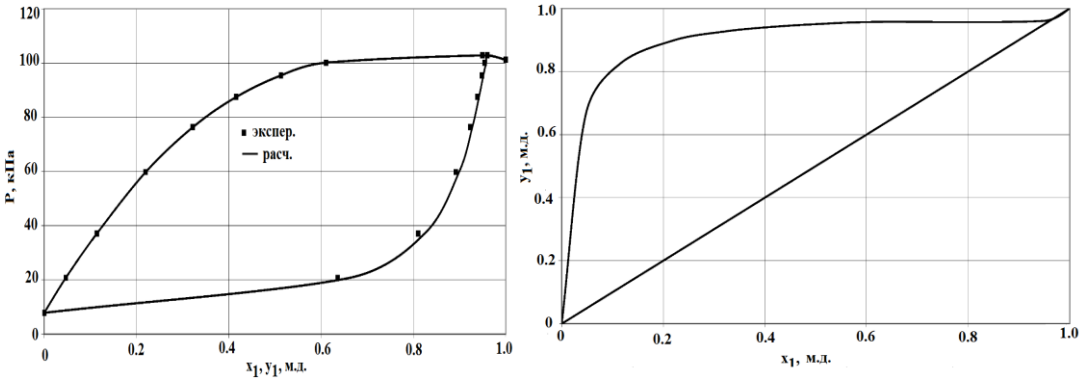
Из рис. 1,а видно, что данные по ПЖР, полученные расчётным методом, близки к экспериментальным, т.е. модель адекватно описывает данную азеотропную бинарную систему с минимальной погрешностью.

Таблица 2. Описание ПЖР в системах вода(1) – дихлоргидрин(2), хлористый водород(1) – вода(2), вода(1) – монохлоргидрин(2), вода(1) – глицерин(2) моделью NRTL для электролитов

Относительные погрешности описания экспериментальных данных ПЖР (среднее отклонение)							
Система вода(1) дихлоргидрин(2)		Система хлористый водород(1) – вода(2)		Система вода(1) – монохлоргидрин(2)		Система вода(1) – глицерин(2)	
ΔP, кПа	Δy_1, м.д.	ΔT, °C	Δy_1, м.д.	ΔP, кПа	Δy_1, м.д.	ΔT, °C	Δy_1, м.д.
0.0009	0.008	0.0017	0.099	0.0006	0.0006	0.0072	—

Таблица 3. Характеристики экспериментальных и расчётных данных по азеотропии в системе вода(1)–α,γ-ДХГ(2)

Характеристики азеотропа	Литературные данные	Расчётные данные
Содержание α,γ-ДХГ, мол.д.	0.04	0.035
T кип., °C	99	99.65



(а) (б)

Рис. 1. Зависимость P = f (x_1, y_1) (а), y_1 = f(x_1) (б) для системы вода(1) –α,γ-ДХГ(2) при T = 100ºC.

2. Бинарная система хлористый водород–вода

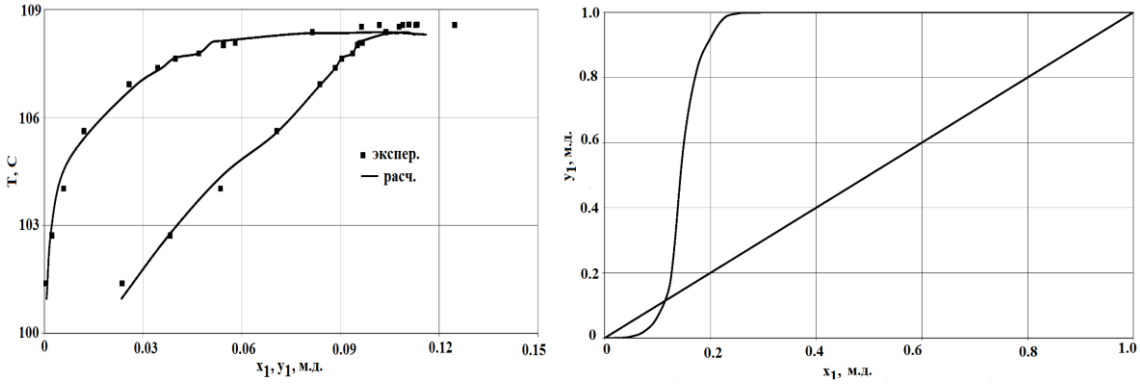
Для проведения математического моделирования ПЖР в рассматриваемой бинарной системе принимаем, что паровая фаза является идеальной, а хлористый водород диссоциировал в жидкой фазе полностью. С водой хлористый водород образует азеотропную смесь, кипящую при *T*=110ºC и содержащую 0.11 мол.д. хлористого водорода [15].

Нами изучены экспериментальные изобарические и изотермические данные по ПЖР, представленные в литературе [17–22]. Проведена проверка на наличие случайных и систематических ошибок. Выбранные экспериментальные данные для системы хлористый водород(1)–вода(2) [20], а также азеотропия удовлетворительно описываются моделью NRTL для электролитов. Получены следующие характеристики азеотропа: 0.113 м.д. HCl и *T*=108.99ºC и сравнение их с литературными данными представлено в табл. 4. Погрешности описания экспериментальных данныхдля системы хлористый водород(1)–вода(2) представлены в табл. 2.

На рис. 2 приведены зависимости $T = f(x_1,y_1)$, $y_1 = f(x_1)$ для данной системы полученные с помощью модели NRTL для электролитов.

Таблица 4. Характеристики экспериментальных и расчётных данных по азеотропии в системе хлористый водород(1) –вода(2)

Характеристики азеотропа	Литературные данные	Расчётные данные
Содержание хлористого водорода, мол.д.	0.11	0.113
$T_{кип.}$, ºC	110	108.99



(а) (б)

Рис. 2. Зависимость $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы хлористый водород (1) – вода(2) при P = 101.32 кПа.

На рис. 2,а представлена зависимость $T=f(x_1, y_1)$ для экспериментальных данных и данных, полученных расчётным методом с помощью модели NRTL для электролитов. Данные по ПЖР, полученные расчётным методом, близки к экспериментальным, т.е. модель адекватно описывает данную бинарную систему с минимальной погрешностью.

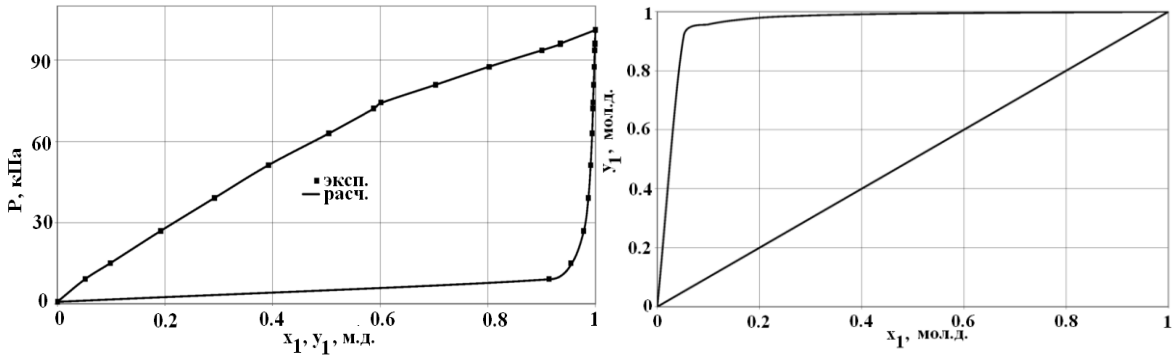
Погрешность описания экспериментальных данных моделью представлена в табл. 2.

3. Бинарная система вода–α-МХГ

Компоненты системы вода–α-МХГ смешиваются во всех отношениях как при 20ºC, так и при нормальных температурах кипения. Данная смесь является зеотропной. Для бинарной составляющей вода–α-МХГ в литературе предс-

тавлены только два набора изобарических экспериментальных данных при $T = 50$ и 100ºС [15]. Для описания экспериментальных данных по ПЖР была использована модель NRTL для электролитов.

Полученные зависимости $P = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы вода–α-МХГ представлены на рис. 3 и свидетельствуют об удовлетворительном описании экспериментальных данных с помощью модели NRTL для электролитов.



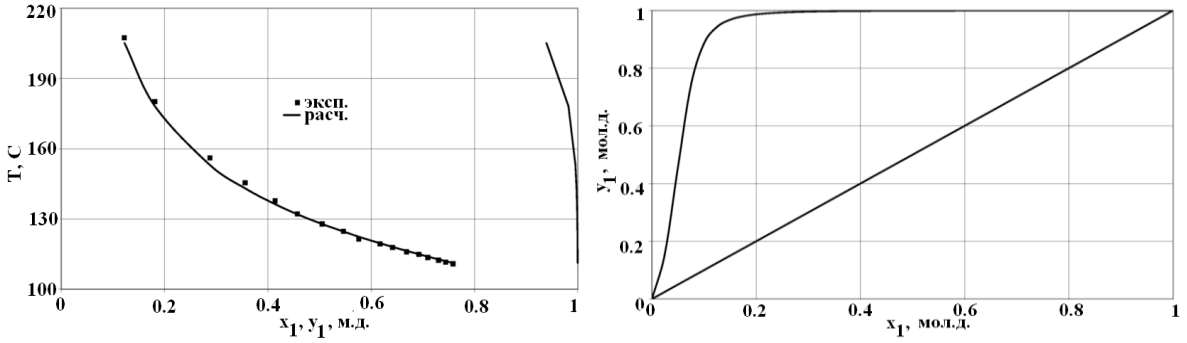
(а) (б)

Рис. 3. Зависимость P = f (x_1, y_1) (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы вода(1) –α-МХГ(2) при T = 100ºС).

Из рис. 3, а следует, что данные по ПЖР, полученные расчётным методом, близки к экспериментальным, т.е. модель адекватно описывает данную бинарную систему с минимальной погрешностью (табл. 2).

4. Бинарная система вода–глицерин

Компоненты смеси вода–глицерин полностью растворимы друг в друге как при 20ºС, так и при нормальных температурах кипения. Для данной бинарной системы найдены экспериментальные данные [17, 23–29], которые были проверены на наличие систематических и несистематических ошибок. Выбранные изобарические экспериментальные данные [25] при $P = 101.32$ кПа были обработаны с помощью модели NRTL для электролитов. Полученная нами зависимость $T = f(x_1, y_1)$ для бинарной системы вода(1)–глицерин(2) представлены на рис. 4.



(а) (б)

Рис.4. Зависимость $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы вода(1)–глицерин(2) при $P = 101.32$ кПа.

Из рис. 4,а видно, что модель адекватно описывает данную бинарную систему с минимальной погрешностью (табл. 2).

Для оставшихся шести бинарных систем: α,γ-ДХГ–хлористый водород, α-МХГ–хлористый водород, глицерин–хлористый водород, α-МХГ–глицерин, α,γ-ДХГ–глицерин, α,γ-ДХГ–α-МХГ информация о парожидкостном равновесии в литературе отсутствует, поэтому нами использованы псевдоэкспериментальные данные (метод UNIFAC) для оценки параметров модели NRTL для электролитов.

Параметры расширенного уравнения Антуана (15) для компонентов рассматриваемой системы α,γ-ДХГ–α-МХГ–глицерин–хлористый водород–вода представлены в базе данных физических свойств чистых компонентов Aspen One® (табл. 6). Параметры расширенного уравнения Антуана наряду с параметрами модели NRTL для электролитов используются для моделирования ПЖР в рассматриваемой системе.

$$\ln P_i^l = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i}\ln T + C_{6i}T^{C_{7i}} \quad для\ C_{i8} \le T \le C_{i9}. \qquad (15)$$

Таблица 5. Параметры модели NRTL для электролитов

Компонент *i*	Компонент *j*	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}, [C]	B_{ji}, [C]	α_{ij}
вода	α,γ-ДХГ	–23.773	6.517	10000	–2303.404	0.446
хлористый водород	вода	–1.955	–25.962	–188.26	–10000	0.599
вода	α-МХГ	–25.547	14.498	10000	–5351.79	1.238
вода	глицерин	–1.3648	0.554	479.127	–357.07	3.3
α,γ-ДХГ	хлористый водород	0	0	–573.507	344.295	0.3
α-МХГ	хлористый водород	0	0	2854.586	–1081.405	0.3
глицерин	хлористый водород	0	0	3080.36	–1113.86	0.3
α-МХГ	глицерин	0	0	105.86	–26.287	0.3
α,γ-ДХГ	глицерин	0	0	398.275	59.215	0.3
α,γ-ДХГ	α-МХГ	0	0	164.44	–30.407	0.3

Таблица 6. Параметры расширенного уравнения Антуана (15), *T*[C], *P*[кПа]

№	вода	α,γ-ДХГ	α-МХГ	глицерин	хлористый водород
C_{1i}	65.642	46.171	38.107	93.078	98.252
C_{2i}	-7206.7	-7310.6	-8881.6	-13808	-3748.4
C_{3i}	0	0	0	0	0
C_{4i}	0	0	0	0	0
C_{5i}	-7.138	-4.206	–2.481	10.088	-15.214
C_{6i}	4.046E–6	2.311E–6	5.282E–7	3.571E–19	0.0317
C_{7i}	2	2	2	6	1
C_{8i}	0.01	-4	-40	18.18	-114.18
C_{9i}	374.14	359.85	374.85	576.85	51.5

Проведённое нами исследование показало, что метод ELECNRTL даёт удовлетворительное описание парожидкостного равновесия и азеотропии в бинарных составляющих многокомпонентной системы, включающей электролиты, в наше случае, в системе, содержащей хлористый водород. Это даёт основание использовать данное уравнение для моделирования физико-химических свойств пятикомпонентной системы α,γ-дихлоргидрин глицерина (α,γ-ДХГ)–α-монохлоргидрин глицерина (α-МХГ)–глицерин–хлористый водород–вода.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.
2. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268–277.
3. Bromley L.A. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqeous solutions // AIChE J. 1973. V. 19. № 2. P. 313–320.
4. Chen C.-C. Computer simulation of chemical process with electrolytes / Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of science of the Massachusetts Institute of Technology, 1980.
5. Chen C.-C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B. Local composition model for excess gibbs energy of electrolyte systems: part i: single solvent, single completely dissociated electrolyte systems // AIChE J. 1982. V. 28. № 4. P. 588–596.
6. Chen C.-C., Evans L.B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems // AIChE J. 1986. V. 32. № 3. P. 444–459.
7. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. Phase equilibria in multiple-solvent electrolyte systems: A new thermodynamic model // Proceed. of the 1984 Summer Computer Simulation Conf. P. 558.
8. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems // AlChE J. 1986. V. 32. № 10. P. 1655–1664.
9. Chen C.-C. A segment-based local composition model for the Gibbs energy of polymer solutions // Fluid Phase Equilibria. 1993. V. 83. P. 301–312.
10. Chen C.-C. Molecular thermodynamic model based on the polymer NRTL model for nonionic surfactant solutions // AIChE J. 1996. V. 42. P. 3231–3240.

11. Song Y., Chen C.-C. Symmetric electrolyte nonrandom two-liquid activity coefficient model // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 7788–7797.

12. Aspen Documentation®, Aspen Physical Property System, Physical Property Methods and Models, 11.1.

13. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Чанышев Р.Р. Эпихлоргидрин. Методы получения, физические и химические свойства, технология производства. М.: Химия, 2003. 200 с.

14. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – John Wiley (4th ed.), 2001. V. 6. P. 70–78.

15. Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 160 с.

16. Wilding W.V., Wilson L.C. Experimental results for DIPPR 1990-91 projects on phase equilibria and pure component properties, vapor–liquid and liquid–liquid equilibrium measurements on five binary mixtures // DIPPR Data Series. 1994. № 2. P. 46–62.

17. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: в 2-х кн. Кн. 1. М.–Л.: Наука, 1966. 1426 с.

18. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Боглмольный А.М. Равновесие жидкость – пар: справочное пособие. Л.: Химия, 1987. 336 с.

19. Othmer D.F. Composition of vapors from boiling binary solutions // Ind. Eng. Chem. 1928. № 20. P. 743–746.

20. Sako T., Hakuta T.; Yoshitome H.J. Salt effects on vapor–liquid water systems equilibria for volatile strong electrolyte // Chem. Eng. Jpn. 1984. V. 17 (4). P. 381–388.

21. Lu X. H., Wang Y.R., Shi J. Vapor equilibrium of hydrochloride-water binary system // J. Chem. Eng. of China Universities. 1987. V. 2(2). P. 1–12.

22. Fritz J.J., Fuget C.R. Vapor pressures of aqueous hydrogen chloride solutions, 0 to 50°C // Chem. Eng. Data Ser. 1956. V. 1. P. 10–12.

23. Coelho R., dos Santos P.G., Mafra M.R., Cardozo-Filho L., Corazza M.L. (Vapor+liquid) equilibrium for the binary systems {water+glycerol} and {ethanol+glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low temperatures // J. Chem. Thermodynamics. 2011. V. 43. P. 1870–1876.

24. Gruen A., Wirth T. Determination of glycerol and of the water content of glycerols from the specific weight and the boiling point // Angew. Chem. 1919. V. 32. P. 59–62.

25. Chen D.H.T., Thompson A.R. Isobaric vapor–liquid equilibria for the systems glycerol–water and glycerol–water saturated with sodium chloride // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. P. 471–474.

26. Vargaftik, N.B., Stepanov, V.G., Tarlakov, Yu.V. Vapour pressure of aqueous glycerol solutions // Rus. J. Phys. Chem. 1970. V. 44. P. 1516.

27. Sokolov, N.M., Tsygankova, L.N., Zhavoronkov, N.M. The isolation of glycerine from products of the hydrogenolysis of saccharose // Khim. Prom-st. 1972. V. 48. P. 96.

28. Oliveria M.B., Teles A.R.R., Queimada A.J., Coutinho J.A.P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the cubic-plus-association (CPA) equation of state // Fluid Phase Equilib. 2009. V. 280. P. 22–29.

29. Soujanya J., Satyavathi B., Vittal Prasad T.E. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. P. 621–624.

SIMULATION OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM IN SYSTEM: α,γ-DICHLOROHYDRIN–A-MONOCHLOROHYDRIN–GLYCEROL–HYDROGEN CHLORIDE–WATER

S.M. Zanaveskina@, Yu.A. Pisarenko, G.S. Dmitriev*, L.N. Zanaveskin*

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia
** Karpov Scientific Research Institute of Physics and Chemistry, Moscow, 105064 Russia*

@Corresponding author e-mail: svzanaveskina@mail.ru

Simulation of vapor-liquid equilibrium in a five-component system: α,γ-dichlorohydrin–α-monochlorohydrin–glycerol–hydrogen chloride–water was obtained with the help of bundled software ASPEN One®. Both the experimental LLE and VLE data were compared with the correlated values obtained by means of the NRTL equation. Satisfactory agreement between the calculated values and experimental data was achieved.

Key words: *simulation, binary system, vapor-liquid equilibrium, electrolytic solution, azeotropy, phase diagram, ELECNRTL method.*