

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ БИАЗЕОТРОПИИ В СИСТЕМЕ ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ–УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Т.В. Челюскина, доцент, И.А. Митюшкина, аспирант,
М.А. Чернышова, студент, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: cheluskina@mitht.ru

С использованием современных программных средств проведены оценка параметров моделей Вильсона, NRTL и математическое моделирование парожидкостного равновесия биазеотропной системы изобутилацетат – уксусная кислота, а также изучена эволюция биазеотропии в данной системе.

By means of modern software we have carried out estimation of parameters of Wilson, NRTL models and mathematical simulation of vapor-liquid equilibrium for the biazetropic system isobutyl acetate – acetic acid. Besides, the evolution of biazetropy in the given system was studied.

Ключевые слова: математическое моделирование, биазеотропия, парожидкостное равновесие, параметры моделей, бинарная система, эволюция биазеотропии.

Key words: mathematical simulation, biazetropy, vapor-liquid equilibrium, model parameters, binary system, evolution of biazetropy.

Проблема разделения сложных азеотропных смесей остается одной из главных при создании ресурсосберегающих технологий. В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает явление биазеотропии, когда на одном элементе концентрационного симплекса находятся две азеотропные точки. Представляется актуальным моделирование парожидкостного равновесия в биазеотропных системах с использованием известных математических моделей. Сложность задачи моделирования биазеотропии, в частности, связана с наличием ограниченных экспериментальных данных и значительными расхождениями экспериментальных данных разных авторов по парожидкостному равновесию в таких системах, что особенно ярко проявляется на примере системы бензол – перфторбензол [1].

Задачей настоящего исследования является математическое моделирование эволюции биазеотропии в системе изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК). В технологически приемлемом диапазоне давлений диаграммы парожидкостного равновесия (ПЖР) систем карбоновая кислота – бутиловый эфир одноименной кислоты проходят все стадии эволюции через образование граничных тангенциальных и внутренних азеотропов [2, 3]. Данные системы интересны тем, что карбоновые кислоты имеют тенденцию к димеризации или даже полимеризации в паровой фазе, в связи с чем при моделировании парожидкостного равновесия необходимо учитывать неидеальность не только жидкой, но и паровой фазы.

Для учета неидеальности в жидкой и паровой фазах системы ИБА–УК нами рассмотрены величины, представленные в [4]:

$$\Gamma_i = \frac{\gamma_{ii}\gamma_{in}}{\beta_{ii}\beta_{in}}, \quad \Gamma_n = \frac{\gamma_{nn}\gamma_{ni}}{\beta_{nn}\beta_{ni}}, \quad (1)$$

где γ, β – коэффициенты активности компонентов в жидкой и паровой фазах. Комплекс коэффициентов активностей (Γ) учитывает особенности поведения составляющих системы. Причем разноименные индексы отражают отклонение жидкой и паровой фаз от идеального поведения. Одноименные индексы соответствуют взаимодействию молекул, принадлежащих одному и тому же веществу. Комплексы Γ_i и Γ_n , учитывающие отклонение системы от идеального поведения, рассчитаны по уравнениям [4]:

$$\Gamma_i = \frac{Py_i}{P_i^0 x_i}, \quad \Gamma_n = \frac{Py_n}{P_n^0 x_n}. \quad (2)$$

Для решения поставленной задачи необходимо получить математическую модель ПЖР, термодинамически корректно описывающую фазовое поведение системы.

В настоящее время для расчетов фазовых равновесий используются упрощенные модели растворов: решеточные модели, модели локальных составов, ячеечные модели и модели ассоциированных растворов [5]. В данной работе использованы модели локальных составов, которые, в частности, описываются уравнениями Вильсона и NRTL.

Моделирование парожидкостного равновесия в системе изобутилацетат – уксусная кислота

В натурном эксперименте исследовано парожидкостное равновесие в системе ИБА–УК при температурах: 353.15 К (80.00 °С) и 390.15 К (117.00 °С) [6]. Отмечается, что в системе имеется два азеотропа при $T = 390.15$ К

(приведены давление и состав азеотропов) и нет ни одного азеотропа при $T = 353.15$ К.

Для оценки малых параметров уравнения Вильсона и параметров уравнения NRTL нами использованы несколько наборов экспериментальных данных при указанных температурах: 1) полный массив данных о ПЖР (без включения азеотропов; с их включением; с последовательной дискриминацией точек, описанных с большими погрешностями по давлению и составу пара); 2) по характеристикам азеотропов и чистых компонентов; 3) по характеристикам азеотропов [6].

Так как азеотропия является существенным ограничением для процессов разделения, стоит

уделять особое внимание точности описания характеристик азеотропов [7]. Наличие двух азеотропов в системе ИБА–УК смоделировано уравнением Вильсона с четырнадцатью наборами параметров и уравнением NRTL с шестью наборами параметров. Проанализировав точность описания характеристик азеотропов, полученных из натурального эксперимента, для дальнейшей работы мы выбрали малые параметры уравнения Вильсона и параметры уравнения NRTL (табл. 1), оцененные по экспериментальным данным о составах и давлениях азеотропов [6], с которыми удалось описать биазеотропию в исследуемой системе с наименьшими погрешностями ΔP , кПа и Δy_1 , мол. д.

Таблица 1. Параметры уравнений локальных составов для моделирования ПЖР в системе ИБА–УК.

| Уравнение | Условия | Значения параметров |
|-----------|----------------|-----------------------------------------------------|
| Вильсона | $T = 390.15$ К | $\lambda_{12} = -526.736; \lambda_{21} = 990.905$ |
| NRTL | $T = 390.15$ К | $B_{12} = 137.517; B_{21} = 86.380; \alpha = 0.307$ |

Большие параметры уравнения Вильсона определены по уравнению [5, 8]:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \cdot \exp\left[\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})}{RT}\right], \quad (3)$$

где V_i и V_j – мольные объемы жидкости компонентов i и j , $см^3 / моль$, T – средняя температура кипения смеси, К, R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.31$ Дж / моль · К.

Значение мольного объема равно обратному значению мольной плотности. Мольные плотности ИБА и УК рассчитаны по уравнению [9]:

$$Y = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)} \quad (4)$$

где Y – мольная плотность, $кмоль / м^3$, T – температура кипения компонента, К, A, B, C, D – коэффициенты уравнения (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты уравнения для расчета мольных плотностей компонентов.

| Компонент | A | B | C | D |
|-----------|---------|---------|--------|---------|
| ИБА | 0.68982 | 0.26832 | 560.8 | 0.27599 |
| УК | 1.4486 | 0.25892 | 591.95 | 0.2529 |

$T = 390.15$ К – температура, при которой исследовано ПЖР смеси ИБА–УК.

Подставив данные в уравнение (4), получаем:

$$V_{ИБА} = 150.8 \text{ см}^3 / \text{моль}, \quad V_{УК} = 63.9 \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

Отсюда:

$$\Lambda_{ИБА-УК} = 0.84, \quad \Lambda_{УК-ИБА} = 0.65.$$

Полученные большие параметры $\Lambda_{ИБА-УК}$ и $\Lambda_{УК-ИБА}$ на параметрической плоскости модели [10] принадлежат области, соответствующей

биазеотропным смесям, и, следовательно, их использование позволяет корректно описывать ПЖР и биазеотропию в системе ИБА–УК при 390.15 К (117.00°C).

На рис. 1а приведена диаграмма фазового равновесия для системы ИБА–УК, полученная по модели Вильсона. Для локализации точек азеотропов проведен расчет коэффициентов распределения эфира (K_1) и кислоты (K_2) (рис. 1б). Диаграммы, полученные по модели NRTL, качественно подобны рис. 1.

Расчетные характеристики бинарных азеотропов ИБА–УК представлены в табл. 3. Там же для сравнения приведены экспериментальные данные [6]. Следует отметить, что в рассматриваемой системе при заданных условиях азеотропы являются точками локальных экстремумов.

Разность между экспериментальными и расчетными значениями давления и состава пара составляет:

по модели Вильсона для положительного азеотропа $\Delta P = 0.20$ кПа и $\Delta y_1 = 0.0296$ мол. д., для отрицательного азеотропа $\Delta P = 0.59$ кПа и $\Delta y_1 = 0.0129$ мол. д.;

по модели NRTL для положительного азеотропа $\Delta P = 0.07$ кПа и $\Delta y_1 = 0.0096$ мол. д., для отрицательного азеотропа $\Delta P = 0.82$ кПа и $\Delta y_1 = 0.0159$ мол. д.

Сравнение полученных результатов позволяет сделать вывод, что при оценке параметров моделей Вильсона и NRTL по экспериментальным данным о составах и давлениях азеотропных точек обе модели адекватно описывают биазеотропию в системе ИБА – УК, но при этом точность описания положительного азеотропа моделью NRTL выше, чем моделью Вильсона, а точность описания отрицательного азеотропа выше моделью Вильсона.

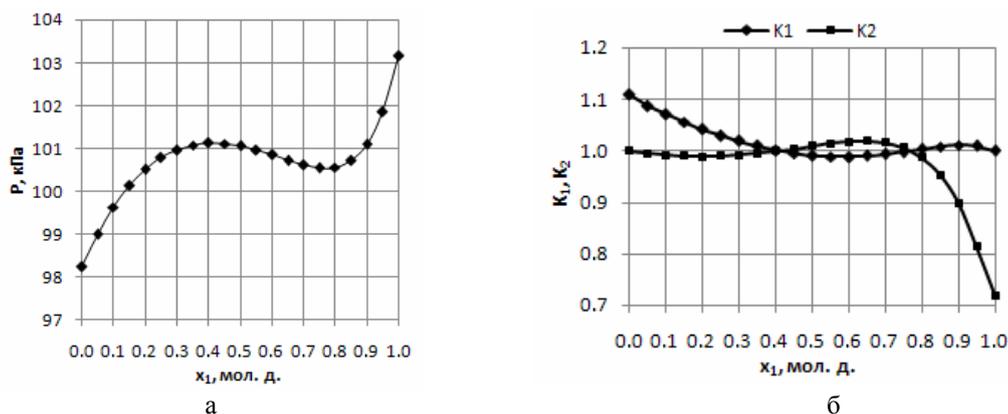


Рис. 1. Зависимости $P = f(x_1)$ (а), $K_1, K_2 = f(x_1)$ (б) системы ИБА (1) – УК (2) при 390.15 К (117.00°C), полученные по модели Вильсона.

Таблица 3. Характеристики азеотропов ИБА (1) – УК (2) при 390.15 К (117.00°C).

| Данные | Отрицательный азеотроп | | Положительный азеотроп | |
|-----------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| | P , кПа | x_1 , мол. д. | P , кПа | x_1 , мол. д. |
| Модель Вильсона | 100.54 | 0.7711 | 101.12 | 0.4093 |
| Модель NRTL | 100.31 | 0.7741 | 101.25 | 0.3701 |
| Эксперимент [6] | 101.13 | 0.7582 | 101.32 | 0.3797 |

Таким образом, с точки зрения количественного описания азеотропии в системе ИБА-УК нельзя отдать предпочтение какому-то одному уравнению. И в дальнейшем при исследовании эволюции биазеотропии мы будем использовать обе модели.

Исследование эволюции биазеотропии в системе изобутилацетат – уксусная кислота

В системе ИБА–УК имеется точка Банкрофта [11, 12], наличие которой является условием перехода от граничной тангенциальной азеотропии к внутренней и наоборот [2]. Параметры точки Банкрофта, найденные нами по уравнению Library [9], составляют: $T_B = 437.86$ К (164.71 °C) и $P_B = 359.03$ кПа (2693.4 мм рт. ст.).

С использованием полученных параметров уравнений локальных составов проведен расчет

парожидкостного равновесия и изучена эволюция биазеотропии в исследуемой системе в диапазоне температур 353.15–390.15 К. В табл. 4, 5 приведены характеристики положительного и отрицательного азеотропов ИБА–УК при различных температурах, полученные по моделям Вильсона и NRTL. На рис. 2 показано изменение составов положительного и отрицательного азеотропов при увеличении температуры.

В расчетном эксперименте установлено, что при повышении температуры (табл. 4, 5, рис. 2) положительный азеотроп обедняется, а отрицательный обогащается эфиром. Такой характер эволюции находится в соответствии со вторым законом Вревского и подтверждается соотношением теплот испарения (L) компонентов: $L_{ИБА} = 36.87$ кДж/моль, $L_{УК} = 39.05$ кДж/моль.

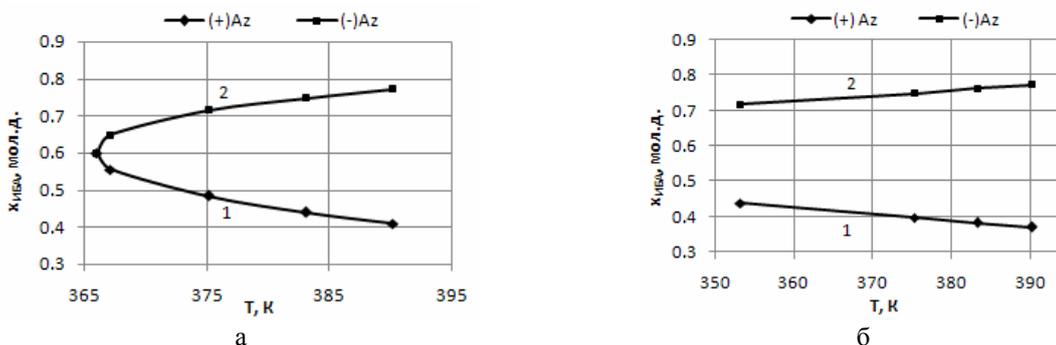


Рис. 2. Зависимость составов положительного (1) и отрицательного (2) азеотропов системы ИБА – УК от температуры, полученная по модели Вильсона (а) и NRTL (б).

Особенностью эволюции биазеотропии в системе ИБА–УК является то, что положительный и отрицательный азеотропы появляются через стадию распада внутреннего тангенциального азеотропа (ВТА) при увеличении температуры. При этом отрицательный азеотроп прижимается к области легкокипящего компонента, а положительный – к области тяжелокипящего.

По уравнению Вильсона моделируется внутренний тангенциальный азеотроп с характеристиками $P = 45.66$ кПа, $x_{ИБА} = 0.60$ мол. д. при 366.00 К (рис. 2а).

Исходя из данных, представленных в табл. 5 и на рис. 2б, можно сделать вывод, что модель NRTL предсказывает существование ВТА при

более низкой температуре. По данным табл. 4 и рис. 2а видно, что по модели Вильсона при температуре 353.15 К (80.00°C) системаazeотропна, что согласуется с экспериментом [6], тог-

да как модель NRTL при этих условиях предсказывает биазеотропию, что противоречит данным натурного эксперимента.

Таблица 4. Характеристики азеотропов ИБА – УК при различных температурах, полученные по модели Вильсона.

| Температура, К | Положительный азеотроп | | Отрицательный азеотроп | |
|----------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|
| | P, кПа | X _{ИБА} , мол. д. | P, кПа | X _{ИБА} , мол. д. |
| 353.15 | - | - | - | - |
| 366.00 | 45.66 | 0.6000 | 45.66 | 0.6000 |
| 367.15 | 47.54 | 0.5558 | 47.54 | 0.6475 |
| 375.15 | 62.53 | 0.4837 | 62.45 | 0.7156 |
| 383.15 | 81.23 | 0.4394 | 80.94 | 0.7483 |
| 390.15 | 101.12 | 0.4093 | 100.54 | 0.7711 |

Таблица 5. Характеристики азеотропов ИБА – УК при различных температурах, полученные по модели NRTL

| Температура, К | Положительный азеотроп | | Отрицательный азеотроп | |
|----------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|
| | P, кПа | X _{ИБА} , мол. д. | P, кПа | X _{ИБА} , мол. д. |
| 353.15 | 28.61 | 0.4386 | 28.51 | 0.7172 |
| 375.15 | 62.73 | 0.3981 | 62.33 | 0.7492 |
| 383.15 | 81.40 | 0.3831 | 80.76 | 0.7625 |
| 390.15 | 101.25 | 0.3701 | 100.31 | 0.7741 |

То есть увеличение области применения параметров бинарного взаимодействия приводит к значительным ошибкам при моделировании эволюции биазеотропии с помощью модели NRTL. Термодинамически более корректное описание фазового поведения системы при изменении температуры является дополнительным аргументом в пользу выбора модели Вильсона для дальнейших исследований процесса разделения смеси ИБА-УК.

Таким образом, нами впервые получено адекватное описание биазеотропии в системе изобутилацетат – уксусная кислота и смодели-

рована эволюция биазеотропии. Показано, что при увеличении температуры положительный и отрицательный азеотропы появляются из внутреннего тангенциального азеотропа. Изучение фазового поведения системы карбоновая кислота – изобутиловый эфир одноименной кислоты расширяет наши представления о термодинамике гетерогенного равновесия уникальных пока еще биазеотропных систем.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)», проект № 2.1.2/9350.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2001. 169 с.
2. Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1992. 193 с.
3. Митюшкина И.А., Челюскина Т.В., Фролова А.К. Математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных биазеотропных системах // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 68–74.
4. Серафимов Л.А., Раева В.М. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе // Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 3. С. 272–277.
5. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебн. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
6. Burguet M.C., Monton J.B., Munoz R., Wisniak J., Segura H. Polyazeotropy in associating systems: the 2-methylpropyl ethanoate + ethanoic acid system // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 5. P. 1191–1195.
7. Челюскина Т.В., Марченкова М.Ю., Кулакова А.А. Математическое моделирование и исследование парожидкостного равновесия в системах этанол – вода – этилендиамин и этанол – вода – бутиламин // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 18–25.
8. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. – М.: Мир, 1989. Ч. 1. 304 с.
9. ChemCad 5.2.0 Professional – Chemstations, Inc. Houston, Texas. 2002.
10. Платонов В.М., Петлюк Ф.Б., Аветьян В.С. Исследование уравнения Вильсона для описания неидеального поведения бинарных растворов // Теор. основы хим. технологии. 1971. Т. 5. № 1. С. 122–127.
11. Vancroft W.D. The phase rule. – N.Y.: Ithaca, 1897. P. 119.
12. Демусенко Е.В., Мозжухин А.С. Правило Банкрофта и возможность его использования при разработке технологических схем ректификации // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 5. С. 491–494.