

УДК 541.123; 519.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-463-469

В.Л. Чечулин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

О МОДЕЛИРОВАНИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ (С АЗЕОТРОПАМИ)

Посредством применения закономерностей, описывающих изменение парциального давления жидкости в зависимости от температуры и на основании моделей бинарных систем без азеотропов, построена модель бинарной смеси с азеотропами в диапазоне температур между температурами их кипения; показано совпадение модельных данных с экспериментальными. Указано, что эти модели применимы для неполярных жидкостей.

Ключевые слова: бинарные системы; парциальные давления; модель линии пара; ректификация; азеотропы

V.L. Chechulin

Perm State University, Perm, Russia

ABOUT MODELLING OF BINARY SYSTEMS (WITH AZEOTROPS)

By means of use of the regularities describing change of partial pressure of liquid depending on temperature and on the basis of models of binary systems without azeotropes the model of binary mix with azeotropa in the range of temperatures between temperatures of their boiling was constructed; coincidence of model data with experimental was shown. It was specified that these models are applicable for unpolar liquids.

Keywords: binary systems; partial pressure; model of the line of steam; rectification; azeotropes

Моделирование бинарных систем требуется для расчета технологических процессов ректификационной очистки. Наличие приближенной модели, построенной по свойствам веществ из общих физико-химических закономерностей, в большей мере позволяет моделировать широкий диапазон параметров ректификационного процесса, нежели экспериментальные данные, полученные для одного конкретного давления в системе.

Модель бинарной смеси без азеотропов

В [1] на основании закономерностей, описывающих парциальные давления, был рассмотрен конкретный пример моделирования бинарной системы бутаналь–изобутаналь (масляный альдегид–изомасляный альдегид).

Исходными данными для модели являются следующие величины: температуры кипения $T_{кип}$, теплоты испарения $H_{исп}$, давление в системе P_0 .

Рассматривается смесь масляного и изомасляного альдегидов, мольная доля изомасляного альдегида в смеси $V_{им}$ приведена в табл. 1 в 1-м столбце.

Температура кипения масляного альдегида составляет $T_{кип м} = 64,4 \text{ }^\circ\text{C}$, изомасляного — $T_{кип им} = 75,7 \text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Температура кипения смеси рассчитывается как среднее этих двух температур:

$$T_{кип смеси} = V_{им} \cdot T_{кип им} + (1 - V_{им}) \quad (1)$$

см. столбцы 2, 3 табл. 1.

Теплота испарения масляного альдегида составляет $H_{исп м} = 29748,57 \text{ Дж/моль}$, изомасляного $H_{исп им} = 28692,56 \text{ Дж/моль}$. Откуда парциальные давления паров компонент рассчитываются по формуле

$$P(T) = \exp(\ln P_0 + H_{исп}/(R \cdot T_{кип}) - H_{исп}/(R \cdot T)), \text{Па}, \quad (2)$$

где $T = T_{кип смеси}$, K , в зависимости от состава смеси, см. табл. 1, столбец 1.

P_0 , Па, – давление в системе, в расчете принято $P_0 = 101325 \text{ Па}$,

$H_{исп}$, Дж/моль, – теплота испарения (приближенно вычислима по формуле [4, с. 109]:

$$H_{исп} = 36,61 + 19,14 \lg T_{кип}, \text{ КДж/(моль К)},$$

R , – газовая постоянная, $R \approx 8,31$.

Результат расчета представлен в табл. 1 в столбцах 4, 5.

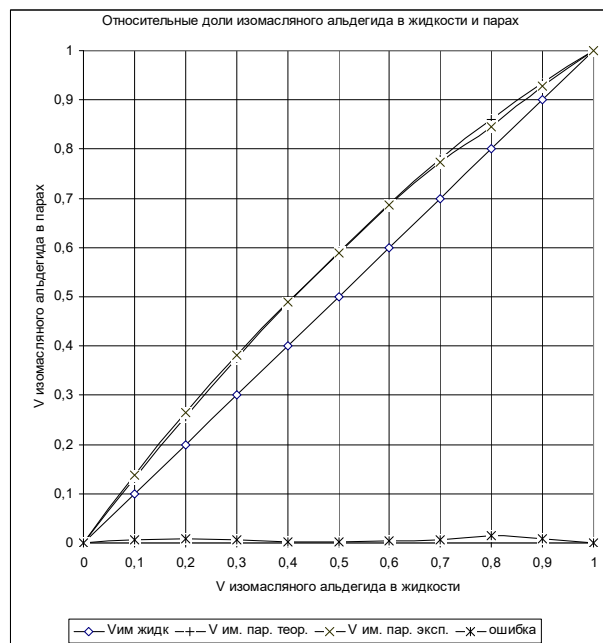


Рис. 1. Относительные доли изомасляного альдегида в жидкости и парах. Здесь и далее ошибка — это разность теоретической и экспериментальной кривых

Далее вычисляется относительное превышение парциального давления изомасляного альдегида $\Delta P_{им}^*$ над давлением в системе P_0 :

$$\Delta P_{им}^* = (P_{им} - P_0) \cdot (1 - V_{им}) \quad (3),$$

см. столбец 6 табл. 1. Эта величина перенормируется к давлению в системе:

$$\text{нормир. } \Delta P_{им}^* = \Delta P_{им}^* / P_0 \quad (4)$$

это безразмерная величина; см. столбец 7 табл. 1. Затем относительная величина ф-лы (4) складывается со столбцом 1 табл. 1:

$$L = \text{нормир. } \Delta P_{им}^* + V_{им} \quad (5)$$

и получают итоговые модельные данные (линия пара), см. столбец 8 табл. 1.

Диаграмма, соответствующая построенной модели системы приведена на рис. 1, на этом же рисунке приведены экспериментальные данные по системе бутаналь–изобутаналь при нормальном давлении, из [5, appendix F-4]. Ошибка модели весьма незначительна, см. рис. 1, сумма квадратов отклонений 0,0005. Хи-квадрат тест указывает на единичную меру вероятности совпадения теории с эксперимен-

том (значение хи-квадрат теста сравнения 7-го и 8-го столбцов табл. 1 равно 1). Описанный способ приложим и для иных бинарных систем, не содержащих азеотропных смесей. При потребности расчета при ином давлении соответственно изменяется P_0 . Ниже на рис. 2–4 приведены примеры моделирования бинарных систем указанным способом (исходные данные из [6]).

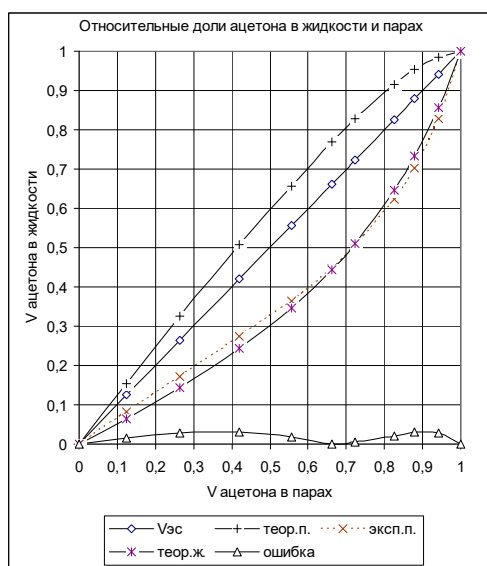


Рис. 2. Относительные доли ацетона в жидкости и парах (отн. единицы), смесь этанол–ацетон

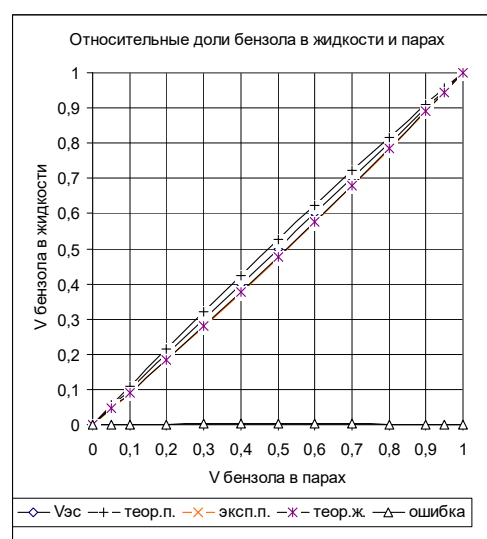


Рис. 3. Относительные доли бензола в жидкости и парах (отн. единицы), смесь 1,2-дихлорэтан–бензол

Таблица 1

Модель бинарной смеси: масляный — изомасляный альдегиды

$V_{им. мол.д.}$	$T_{кип смеси} K$	$T_{кип смеси} °C$	$P_m, Па$	$P_{им}, Па$	$\Delta P_{им}^*, Па$	нормир $\Delta P_{им}^*$	L, теор лин. пара	эксп. данные
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	337,55	64,40	71866	101325	0,00	0,0000	0,0000	0
0,1	338,68	65,53	74454	104843	3165,99	0,0312	0,1312	0,1380
0,2	339,81	66,66	77118	108458	5706,44	0,0563	0,2563	0,2640
0,3	340,94	67,79	79858	112173	7593,45	0,0749	0,3749	0,3810
0,4	342,07	68,92	82677	115989	8798,36	0,0868	0,4868	0,4900
0,5	343,2	70,05	85575	119909	9291,75	0,0917	0,5917	0,5890
0,6	344,33	71,18	88555	123933	9043,39	0,0893	0,6893	0,6860
0,7	345,46	72,31	91619	128066	8022,27	0,0792	0,7792	0,7730
0,8	346,59	73,44	94767	132308	6196,56	0,0612	0,8612	0,8460
0,9	347,72	74,57	98002	136661	3533,63	0,034	0,9349	0,9270
1	348,85	75,70	101325	141128	0,00	0,0000	1,0000	1,0000
(формула)	(1)	(1)	(2)	(2)	(3)	(4)	(5)	[7]

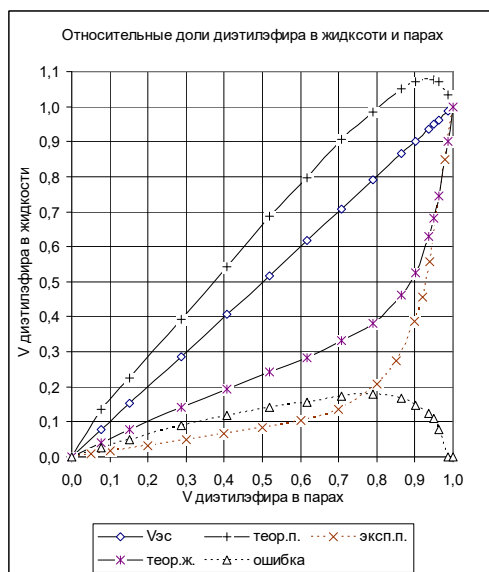


Рис. 4. Относительные доли ацетона в жидкости и парах (отн. единицы), смесь хлорид тантала – хлорид парах (отн. единицы), смесь этанол–диэтилэфир

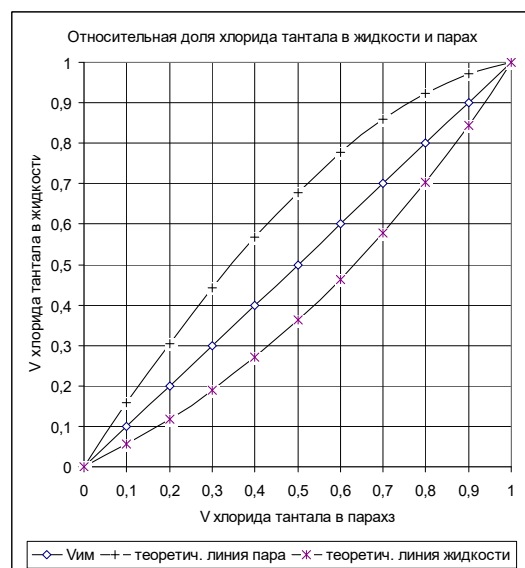


Рис. 5. Относительные доли ацетона в жидкости и парах (отн. единицы), смесь хлорид тантала – хлорид парах (отн. единицы), смесь этанол–диэтилэфир

При этом следует отметить, что при наличии в бинарных системах полярных жидкостей (хотя бы одной) ошибка модели увеличивается (см. рис. 4, 5), так как модель не учитывает взаимодействие полярных молекул.

Однако на практике многие бинарные системы имеют азеотропную точку [7] и для них способ моделирования несколько иной.

Модель бинарной смеси с азеотропами

При рассмотрении бинарных смесей с

азеотропами, для того чтобы воспользоваться описанным выше способом моделирования состояния бинарной смеси веществ А и Б с азеотропом АБ, исходная система делится на две бинарные смеси состава вещество–азеотроп: 1) А – АБ и 2) АБ – Б, – и для этих бинарных смесей выполняется аналогичный расчет.

Пример расчета бинарной смеси с азеотропом приведен в табл. 2. и на рис. 6.

Таблица 2

Модель бинарной смеси с азеотропом: CCl_4 — этилацетат (азеотроп подчеркнут)

V_{CCl_4} мол.д.	$T_{кип}$ смеси К	P_{CCl_4} , Па	$P_{азеотроп}$, Па	$P_{этилац.}$, Па	нормир ΔP^* жидк.	нормир ΔP^* пар	L, теор. лин. пара	L, теор. лин. жидк	эксп. данные
1	2	3	4	5	6	7	8	9	9
0	347,3	114767,2	121136	112419^x	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0
0,005	347,2	114694,4	121059	112347,6	-0,0011	0,0016	0,0066	0,0039	0,008
0,073	346,9	113708,7	120025	111379,8	-0,0138	0,0204	0,0934	0,0592	0,1
0,159	346,6	112471,8	118727	110165,6	-0,0249	0,0368	0,1958	0,1341	0,202
0,28	346,0	110749,8	116920	108475,2	-0,0313	0,0463	0,3263	0,2487	0,324
0,352	345,7	109735,3	115855	107479,4	-0,0300	0,0444	0,3964	0,3220	0,389
0,429	345,4	108658,6	114725	106422,5	-0,0245	0,0363	0,4653	0,4045	0,459
0,513	345,0	107493,8	113502	105279,1	-0,0138	0,0204	0,5334	0,4992	0,528
0,572	344,8	106681,7	112649	104482	-0,0033	0,0048	0,5768	0,5687	0,577
0,588	344,7	106462,3	112419^x	104266,7	0,0000	0,0000	0,5880	0,5880	0,588
0,613	344,8	106816,4	112791	104614,2	-0,0051	0,0075	0,6205	0,6079	0,61
0,693	345,2	107955,7	113987	105732,5	-0,0172	0,0252	0,7182	0,6758	0,675
0,792	345,6	109379,1	115481	107129,7	-0,0228	0,0334	0,8254	0,7692	0,765
0,894	346,1	110861,4	117037	108584,8	-0,0175	0,0257	0,9197	0,8765	0,871
1	346,6	112419^x	118671	110113,8	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1

^x За начальные и конечные давления на линиях жидкости и пара принято парциальное давление смеси в азеотропе

Примеры расчетов приведены также на рис. 7–11. Как и в случае смесей без азеотропов при наличии веществ с полярными молекулами ошибка увеличивается, см. рис. 7 (по-

видимому необходимо вносить поправку на относительный дипольный момент молекулы, приведенный к ее массе).

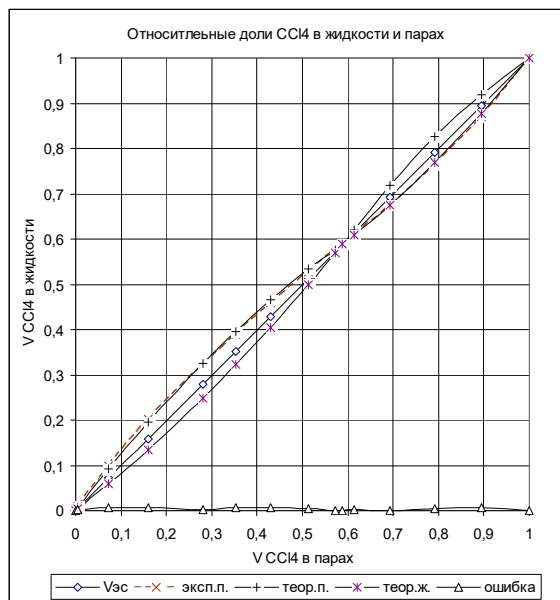


Рис. 6. Относительные доли ацетона в жидкости и парах, смесь CCl_4 — этилацетат

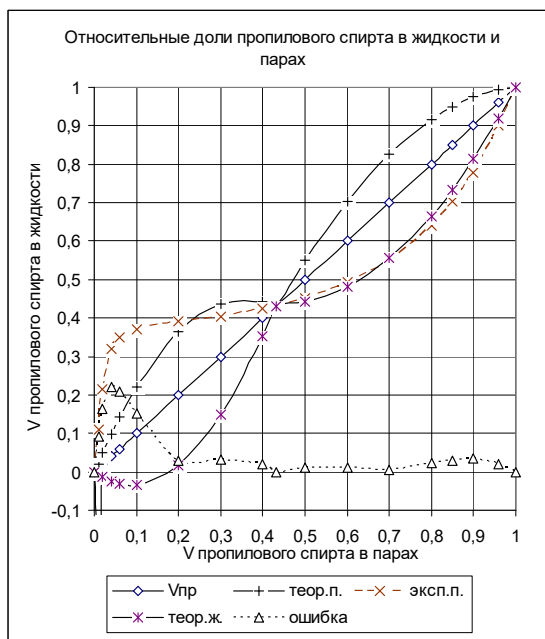


Рис. 7. Относительные доли бензола в жидкости и парах, смесь пропиловый спирт – вода

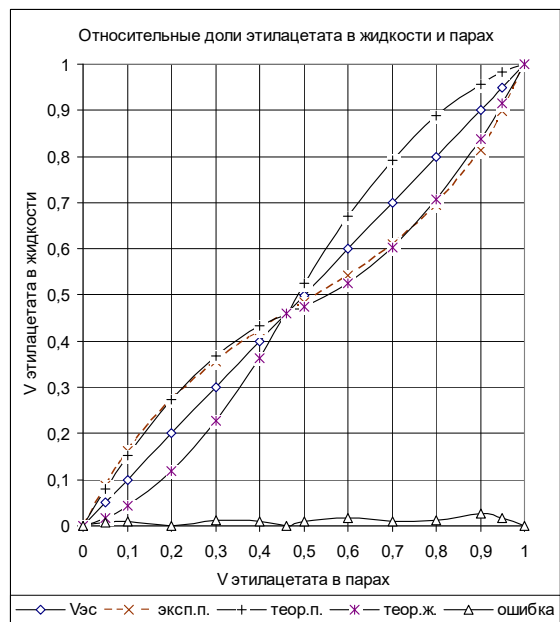


Рис. 8. Относительные доли ацетона в жидкости и парах, смесь этанол–этилацетат

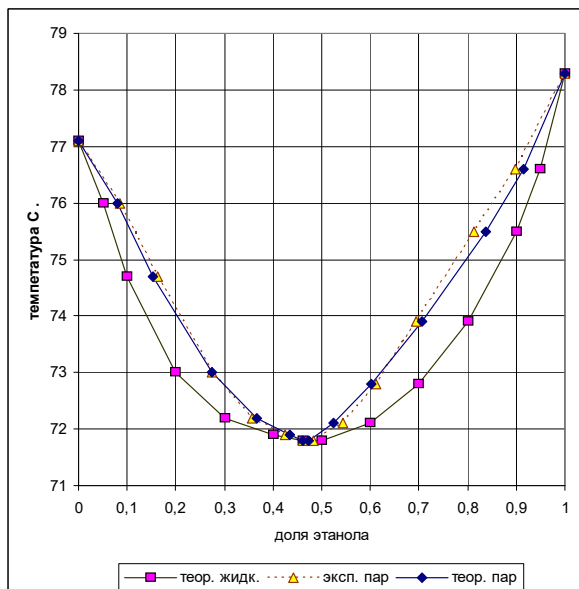


Рис. 9. Бинарная система этанол–этилацетат

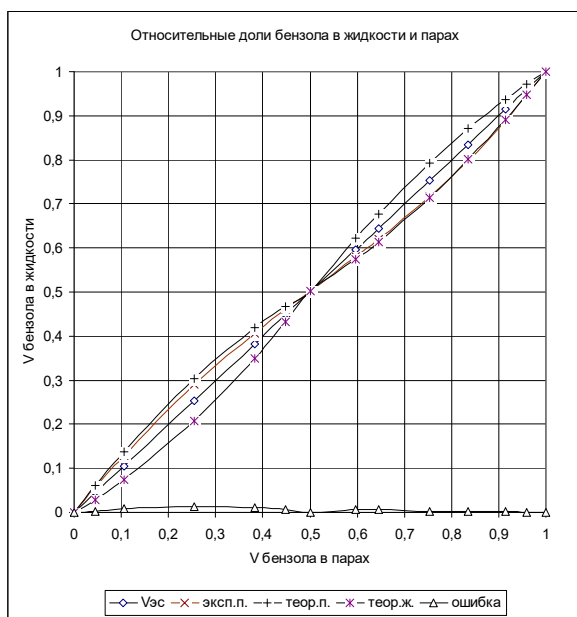


Рис. 10. Относительные доли бензола в жидкости и парах, смесь бензол–циклогексан

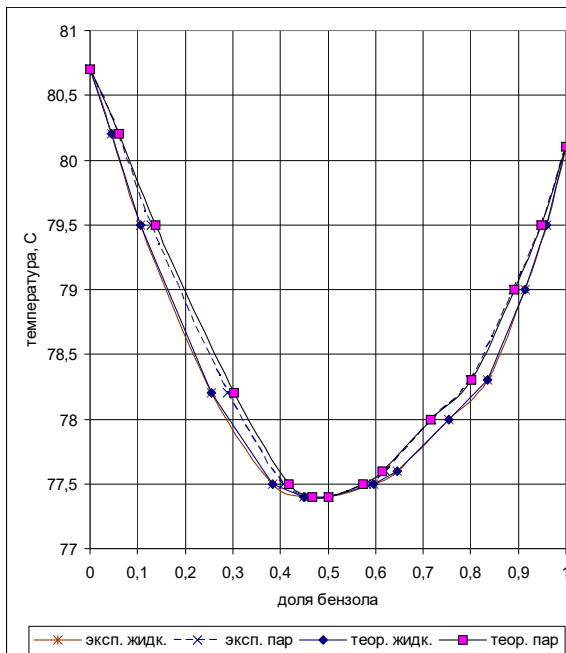


Рис. 11. Бинарная система бензол–циклогексан

Таким образом, показан способ моделирования бинарных систем с азеотропами, использующий разбиение исходной бинарной системы на две подсистемы. Способ пригоден для систем с неполярными жидкостями.

Библиографический список

1. Чечулин В. Л. О моделировании бинарных систем (без азеотропов) // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2012. № 4. С. 86–88.
2. Химическая энциклопедия, в 5-ти т., М., 1987–1991.
3. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: ВШ, 1988.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Изд. 8-е. ред. Равдель А. А., Пономарева А. М., Л.: Химия, 1983.— 232 с.
5. Towler G., Sinnott Ray, Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, Second Edition, Elsevier, USA, 2012. xvi+1280 p.
6. Справочник химика, в 7 т. / изд. 2-е Т. 3. М.–Л.: Химия, 1965.
7. Мазунин С. А., Посягин Г. С. Основы физико-химического анализа Пермь. ПГУ, 1999.

References

1. Chechulin V. L. O modelirovaniy binarnykh sistem (bez azeotropov) [About modeling of binary systems (without azeotrop)] // Vestnik Permskogo universi-teta. Seriya: Himiya. 2012. №4. S. 86–88.
2. Himicheskaya ehnciklopediya, v 5-ti t., M., 1987–1991.
3. Stromberg A. G., Semchenko D. P. Fizi-cheskaya himiya. [Physical chemistry] M.: Vysshaya shkola, 1988.
4. Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin [Short reference book of physical and chemical sizes] / Izd. 8-e. red. Ravdel' A. A., Ponomaryova A. M., L.: Himiya, 1983.— 232 s.
5. Towler G., Sinnott Ray, Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, Second Edition, Elsevier, USA, 2012.— xvi+1280 p.
6. Spravochnik himika, v 7-ti t. [The reference book by the chemist] / 2-e izd. T. 3. M.–L.: Himiya, 1965.
7. Mazunin S. A., Posyagin G. S., Osnovy fiziko-himicheskogo analiza [Bases of the physical and chemical analysis]. Perm'. PGU, 1999.

Об авторах

Чечулин Виктор Львович,
старший преподаватель,
кафедра неорганической химии, химической
технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный
исследовательский университет,
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
chechulinvl@mail.ru

About the authors

Chechulin Victor Lvovich,
Senior Teacher,
Department of Inorganic Chemistry, Chemical Tech-
nology and Technosphere Safety
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
chechulinvl@mail.ru

Информация для цитирования

Чечулин В.Л. О моделировании бинарных систем (с азеотропами) // Вестник Пермского универ-
ситета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 4. С. 463–469. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-463-469.
Chechulin V.L. O modelirovanii binarnykh sistem (s azeotropami) [About Modelling of Binary Systems
(With Azeotropes)] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University.
Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 4. P. 463–469 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2018-4-463-469.