ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Տեխնիկական գիտութ. սերիա XXVII, № 3, 1974 Серия технических наук

ТЕПЛОТЕХНИКА

А. В. ТАТЕВОСЯН, С. С. ХАЧАТРЯН, Ю. П. КУЛЕШОВА

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ

Одной из важнейших задач, которую приходится решать при расчете процессов ректификации, является исследование и математическое описание условий равновесия в парожидкостных смесях. Это требует определения зависимостей коэффициентов активности и летучести всех компонентов смеси от состава, температуры и давления.

Для получения этих зависимостей применяются эмпирические и полуэмпирические выражения, удовлетворяющие уравнению Гиббса-Дюгема, базирующиеся на понятии избыточной свободной энергии Гиббса [1].

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial(\Delta g^E)}{\partial x_i}, \qquad (1)$$

где γ —коэффициент активности;

R —универсальная газовая постоянная, *кал/моль.град;*

T—температура, °К;

Δg^E —избыточная свободная энергия;

x —мольная доля компонента в жидкой фазе, *моль/моль.*

Как видно из уравнения (1), при известной зависимости свободной энергии от индивидуальных свойств компонентов смеси и их взаимодействия, можно легко найти и зависимость коэффициента активности от состава. Параметры уравнений, описывающих парожидкостное равновесие, определяются по экспериментальным данным о равновесии в исследуемой системе.

При экспериментальном исследовании равновесия между жидкостью и паром неизбежны погрешности, обусловленные несовершенством приборов и методов исследования, а также субъективными факторами. В связи с этим возникает необходимость проверки экспериментальных данных на термодинамическую совместимость и частичного исправления в случаях их некорректности [2].

Равновесные данные являются термодинамически совместимыми, если они удовлетворяют основным термодинамическим соотношениям и, в частности, уравнению

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 + \frac{\Delta H_{см}}{RT^2}dT - \frac{\Delta V_{см}}{RT}dP = 0 \qquad (2)$$

либо

$$C=\int\limits_{x_{1н}}^{x_{1i}} x_1 d\ln\gamma_1+\int\limits_{x_{1k}}^{x_{1i}} x_2 d\ln\gamma_2+\int\limits_{T_н}^{T_i}\left(\frac{\Delta H_{см}}{RT^2}\right)dT=\mathrm{const}, \tag{3}$$

где

ΔH — мольная теплота смешения, *кал/моль*;

ΔV — изменение мольного объема при смешении компонентов, *см³/моль*.

Отклонение величины C в какой-то экспериментальной точке от постоянного значения $C=\mathrm{const}$ является свидетельством некорректности равновесных данных.

Несмотря на то, что выражение (3) однозначно определяет некорректность равновесных данных, оно не учитывает ограниченную точность опытных измерений [3].

Интегрируя по методу трапеций уравнение (2) при $\Delta H_{см}\to 0$ и $\Delta V_{см}\to 0$, можно получить количественную оценку максимально возможной погрешности

$$\varepsilon_{i-1,i}=(x_i+x_{i-1})\ln\frac{\gamma_{1i}}{\gamma_{1,i-1}}+(2-x_i-x_{i-1})\ln\frac{\gamma_{2i}}{\gamma_{1,i-1}}. \tag{4}$$

Данное выражение показывает некорректность экспериментальных данных в равновесных точках x_{i-1}, x_i. Оценивая возможную погрешность выражения (4) при заданной точности измерения всех входящих в него величин, можно получить следующее соотношение:

$$\begin{aligned}|D_{max\,i-1,i}|=\Bigg\{&(x_i+x_{i-1})\left(\frac{1}{x_{i-1}}+\frac{1}{x_i}+\frac{1}{y_{i-1}}+\frac{1}{y_i}\right)+\\&+(2-x_i-x_{i-1})\left(\frac{1}{1-x_{i-1}}+\frac{1}{1-x_i}+\frac{1}{1-y_{i-1}}+\frac{1}{1-y_i}\right)+\\&+2\left|\ln\frac{\gamma_{1i}}{\gamma_{1,i-1}}\right|+2\left|\ln\frac{\gamma_{2i}}{\gamma_{2,i-1}}\right|\Bigg\}\delta_x+2\left\{(x_i+x_{i-1})\left|\frac{\ln P^0_{1i}-P^0_{1,i-1}}{T_i-T_{i-1}}\right|+\right.\\&\left.+(2-x_i-x_{i-1})\left|\frac{\ln P^0_{2i}-\ln P^0_{2i-1}}{T_i-T_{i-1}}\right|\right\}\delta_T+2\left(\frac{1}{P_i}-\frac{1}{P_{i-1}}\right)\delta_P\end{aligned} \tag{5}$$

(где y — мольная доля компонента в паровой фазе, *моль/моль*; P^0 — давление насыщенных паров, *атм*; δ_x, δ_T, δ_P — экспериментальная точность определения состава, температуры и давления фазы), — определяющее максимально допустимое отклонение значения для всех прилегающих пар экспериментальных точек. Тогда условием термодинамической совместимости будет выполнение неравенства

$$|\varepsilon_{i-1,i}|\leqslant|D_{\max_{i-1,i}}|. \tag{6}$$

В данной статье приводятся результаты анализа и проверки парожидкостного равновесия бинарных смесей на примере системы ацетальдегид-винилацетат [4].

Экспериментальные данные были коррелированы с помощью уравнений Ван-Лаара, Маргулеса, Редлиха-Кистера [5]. Результаты расчетов, проведенных на ЭВМ, представлены на рис. 1.

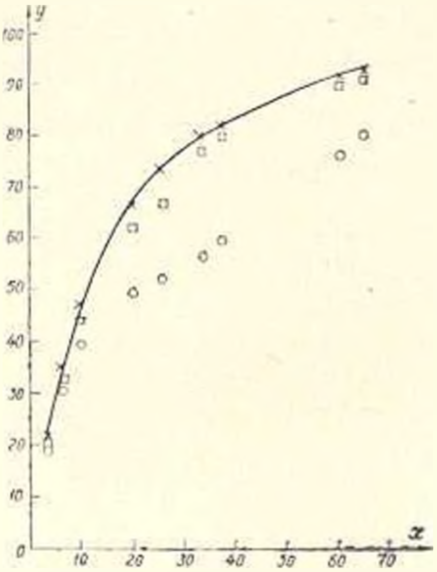

Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные системы ацетальдегид-винилацетат: ×, □, ○ —расчетные данные по моделям Редлиха Кистера, Маргулеса, Ван-Лаара

Отклонения расчетных и экспериментальных данных по составу паровой фазы рассчитывались по уравнению

$$\Delta y = \frac{\sum_{i}^{n} \sum_{i}^{k} |y_{i\,\text{эксп}} - y_{i\,\text{расч}}|}{n\,k}, \tag{7}$$

Таблица 4

$\int_{x_{1n}}^{x_{1i}} x_1 d\ln\gamma_1$	$\int_{x_{1k}}^{x_{1i}} x_2 d\ln\gamma_2$	C	$\varepsilon_{i-1,\,i}$	$\lvert D_{\max_{i-1,\,i}}\rvert$
0,00000	—0,03525	—0,03525	—	—
—0,00639	—0,06812	—0,07451	—0,07852	0,01943
—0,01094	—0,06115	—0,07212	0,00483	0,02033
—0,01161	—0,08551	—0,09713	—0,05006	0,02389
—0,01072	—0,04318	—0,05391	0,08614	0,02718
—0,04118	—0,00268	—0,04387	0,02007	0,03005
—0,04859	—0,01818	—0,06677	—0,04580	0,03181
—0,07586	—0,00260	—0,07847	—0,02339	0,03990
—0,07409	0,00000	—0,07409	0,00875	0,04437

где *n* —число экспериментальных точек; *к*—число компонентов. Наименьшее отклонение получено при использовании уравнения Редлиха-Кистера (0,69%), а наибольшее—Маргулеса (14,3%).

Как показывают результаты проверки на термодинамическую совместимость (табл. 1), данная система удовлетворяет соотношению (6).

Поступило 8.I.1974.

Ա. Վ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Պ. ԿՈՒԼԵՇՈՎԱ

ԳՈԼՈՐՇԻԱՀԵՂՈՒԿԱՅԻՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՄՈԴԵԼԱՑՈՒՄ

Ամփոփում

Ացետալդեհիդ-վինիլացետատի բինար խառնուրդի օրինակի վրա մեքենայական հաշվարկով ցույց է տրված գոլորշիահեղուկային հավասարակշռության տարբեր մոդելների օգտագործումը։ Ստացված է միջին շեղումը էքսպերիմենտից։ Կատարված է նաև փորձնական տվյալների թերմոդինամիկական համատեղության ստուգում։ Հաշվարկումները ցույց են տվել, որ ացետալդեհիդ-վինիլացետատ սիստեմի տվյալները կոռեկտ են։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коган В. Б.* Гетерогенные равновесия. «Химия», 1968.
2. *Herington E. F.* J. appl. Chem., 1968, vol. 18, October.
3. *Бояринов А. И.* Докторская диссертация, МХТИ, М., 1972.
4. *Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.* Равновесие между жидкостью и паром Справочник. «Наука», 1966
5. *Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О.* Равновесие между жидкостью и паром Изд. ИЛ, 1962.