

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ПИЩЕВАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

663.551.24.001.2

РАСЧЕТ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ СПИРТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

И. Ф. МАЛЕЖИК

Киевский технологический институт пищевой промышленности

Оптимальное проектирование колонн брагоректификационных установок не может быть осуществлено без учета многокомпонентности спиртовых смесей. Но для этого необходимо иметь надежный метод расчета фазового равновесия бинарных и многокомпонентных систем, находящихся на тарелках колонн.

Наиболее гибкая и перспективная математическая модель неидеальных растворов, какими являются смеси спиртового производства, — уравнение Вильсона [1], получившее широкое распространение [2, 3, 4, 5]. Оно основано на тех же термодинамических принципах, что и уравнения Ван-Лаара, Маргулеса и Редлиха—Кистера [6, 7], но преимущество его в том, что, во-первых, для расчета равновесия многокомпонентных смесей требуются экспериментальные данные только по бинарным смесям и, во-вторых, оно учитывает зависимость коэффициентов активности от температуры. Последнее особенно выгодно для расчета ректификации в изобарических условиях с изменением температуры от тарелки к тарелке.

В основу модели Вильсона положено выражение свободной избыточной энергии Гиббса как функции состава жидкой фазы. Согласно этой модели, коэффициент активности γ_i для любого i -того компонента многокомпонентной смеси определяется по формуле:

$$\ln \gamma_i = -\ln \left[\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right] + 1 - \sum_{k=1}^N \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \right]; \quad (1)$$

где x_j, x_k — концентрации компонентов в жидкой фазе, мол. доли;

N — число компонентов многокомпонентной смеси;

$\Lambda_{ij}, \Lambda_{ki}, \Lambda_{kj}$ — бинарные константы.

Уравнение (1) содержит только бинарные константы, так как параметры $\Lambda_{ii}, \Lambda_{jj}, \Lambda_{kk}$ равны единице. Для бинарных систем оно приводится к виду:

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right]; \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln (x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right]. \quad (3)$$

По уравнениям (1) и (2) на основании экспериментальных данных

по фазовым равновесиям бинарных систем находят параметры Вильсона Λ_{12} и Λ_{21} . Нами определены их значения для 14 бинарных систем, входящих в многокомпонентную смесь спиртового производства. Экспериментальные данные по фазовому равновесию этих систем взяты из литературы [7, 8, 9, 10]. При этом в качестве оптимальных параметров Λ_{12} и Λ_{21} принимались такие, которые удовлетворяют условию минимума суммы квадратов отклонений вычисленных составов паровой фазы в контрольных точках от экспериментальных:

$$\sum_{j=1}^M [y_{1j}^g - y_{1j}^c]^2 = \min; \quad (4)$$

где M — число контрольных точек;

y_{1j}^g , y_{1j}^c — экспериментальный и вычисленный составы паровой фазы в i -той контрольной точке.

Подставляя в уравнение (4) вместо y_{1j}^c его значение согласно закону Дальтона и определяя γ_{1j} из уравнения (2), получим:

$$\sum_{j=1}^M \left[y_{1j}^g - \frac{\exp\{x_{2j}[\Lambda_{12}/(x_{1j} + \Lambda_{12}x_{2j}) - \Lambda_{21}/(\Lambda_{21}x_{1j} + x_{2j})]\} x_{1j} P_{1j}^o}{P(x_{1j} + \Lambda_{12}x_{2j})} \right] = \min; \quad (5)$$

где P_{1j}^o — давление пара чистого компонента при температуре в j -той контрольной точке, мм рт. ст.;

P — общее давление системы, мм рт. ст.

Неизвестные Λ_{12} и Λ_{21} , удовлетворяющие условию (5), определялись методом последовательных приближений на вычислительной машине «М-220М» по алгоритму поиска [3].

Давление P_{1j}^o определялось в зависимости от температуры кипения бинарных смесей по уравнению Антуана с вычисленными нами коэффициентами [11].

Параметры Вильсона для бинарных систем спиртового производства и результаты сравнения вычисленных и экспериментальных данных по составу пара этих систем представлены в табл. 1.

Таблица 1

Система	Параметры Вильсона		Средняя погрешность		Литература
	Λ_{12}	Λ_{21}	абсолютная, мол. доли	относительная, %	
Этанол—вода	0,17680	0,87026	0,0082	2,93	[8]
Этилацетат—вода	0,01793	0,09744	0,0178	2,35	[7]
Этилацетат—этанол	0,65536	0,67813	0,0093	3,80	[9]
Метилацетат—вода	0,07489	0,11384	0,0485	6,95	[10]
Метилацетат—этанол	1,48190	0,12189	0,0160	3,53	[10]
Метанол—вода	0,42195	1,02157	0,0043	0,64	[7]
Метанол—этанол	2,26301	0,27273	0,0076	1,65	[7]
Пропанол—вода	0,06905	0,59116	0,0171	5,15	[7]
Этанол—пропанол	1,21469	0,82324	0,0162	2,49	[7]
Метанол—этилацетат	0,64164	0,46694	0,0076	1,84	[7]
Метанол—пропанол	0,32140	1,62777	0,0329	5,50	[7]
Вода—изобутанол	0,60299	0,00727	0,0187	5,06	[7]
Этанол—изоамилол	1,34013	0,70405	0,0046	0,81	[7]
Пропанол—изоамилол	2,12230	0,27980	0,0057	1,02	[7]

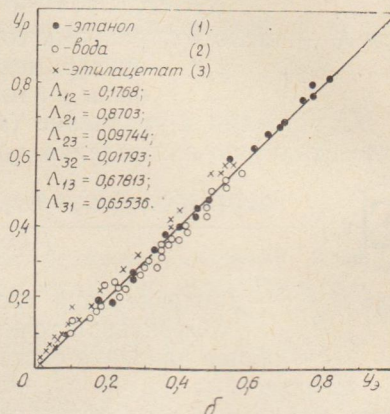
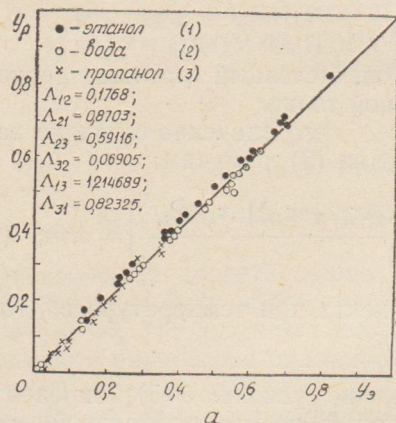
Из таблицы видно, что с помощью уравнения Вильсона с достаточно высокой степенью точности воспроизводятся равновесные составы пара для всех приведенных бинарных систем.

Располагая значениями бинарных констант Λ_{12} и Λ_{21} , можно легко рассчитать коэффициенты активности каждого из компонентов мно-

гокомпонентной смеси по уравнению (1), а затем состав паровой фазы — по уравнению Дальтона:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^\circ}{P} \quad (6)$$

Чтобы проверить применимость модели Вильсона для расчета фазового равновесия многокомпонентных смесей спиртового производства, мы произвели расчет четырех тройных систем (этанол—вода—пропанол, этанол—вода—метанол, этанол—вода—этилацетат, этанол—вода—метилацетат), для которых имеются данные [7, 12, 13].



Смеси: а) этанол—вода—пропанол; б) этанол—вода—этилацетат.

Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных показывают (рисунок и табл. 2), что средняя абсолютная ошибка вычисления равновесного состава пара $|\Delta y_{cp}|$ при $P=760$ мм рт. ст. меньше 0,03 мол. доли, а средняя относительная ошибка увеличивается с уменьшением концентрации компонента. Полученная точность расчета

Таблица 2

Система	Номер компонента	Средняя погрешность		Литература
		абсолютная, мол. доли	относительная, %	
Этанол—вода—этилацетат	1	0,0123	3,02	[12]
	2	0,0216	8,46	
	3	0,0262	26,7	
Этанол—вода—метилацетат	1	0,0195	4,98	[13]
	2	0,0109	3,79	
	3	0,0288	9,04	
Метанол—этанол—вода	1	0,0160	2,70	[7]
	2	0,0190	6,95	
	3	0,0018	16,6	
Этанол—вода—пропанол	1	0,0176	4,93	[7]
	2	0,0101	2,59	
	3	0,0096	11,01	

является вполне удовлетворительной, если учесть, что точность экспериментального определения также зависит от концентрации и лежит в этих же пределах.

Расчеты проводились как с экспериментальными данными о температурах кипения тройных растворов, так и без них. В последнем случае для расчета состава пара использованы относительные летучести компонентов смеси:

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i P_i^\circ}{\gamma_j P_j^\circ} \quad (7)$$

В уравнение (7) входит отношение давлений пара чистых компонентов P_i°/P_j° , которое мало зависит от температуры, поэтому может быть принято равным среднему его значению для соответствующей би-

нарной системы. При этом точность расчетов оказалась такой же, как и с использованием данных о температурах кипения тройных растворов (табл. 2).

Таким образом, метод Вильсона может быть рекомендован для предсказания паро-жидкостного равновесия многокомпонентных смесей спиртового производства, что освобождает от трудоемкой экспериментальной работы.

ВЫВОДЫ

1. Метод Вильсона применим для описания фазового равновесия бинарных систем и расчета фазового равновесия многокомпонентных систем спиртового производства.

2. При расчете процессов ректификации многокомпонентных систем спиртового производства коэффициенты активности компонентов и состав паровой фазы следует определять аналитически с помощью полученных параметров Вильсона для бинарных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson G. M. J. Amer. Chem. Soc., 86, 127, 1964.
2. Морачевский А. Г. Теор. основы хим. технологии, 3, № 2, 163, 1969.
3. Кафаров В. В., Бояринов А. И., Луценко В. А., Ветохин В. Н. Теор. основы хим. технологии, 4, № 1, 63, 1970.
4. Платонов В. М., Петлюк Ф. Б., Аветьян В. С. Теор. основы хим. технологии, 5, № 1, 122, 1971.
5. Машинный расчет паро-жидкостного равновесия многокомпонентных смесей. Изд. «Химия», М., 1971.
6. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. ИЛ, М., 1962.
7. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. Изд. «Наука», М.—Л., 1966.
8. Стабников В. Н., Процюк Т. Б., Ющенко Н. М. Фазовое равновесие системы этанол—вода при различных давлениях. ЦНИИТЭИПищепром, М., 1972.
9. Харин С. Е., Перелыгин В. М., Волков А. Г. Изв. вузов СССР, Пищевая технология, № 4, 136, 1968.
10. Перелыгин В. М., Волков А. Г. Изв. вузов СССР, Пищевая технология, № 3, 124, 1970.
11. Малежик И. Ф., Дикая А. А. Изв. вузов СССР, Пищевая технология, № 5, 133, 1973.
12. Харин С. Е., Перелыгин В. М., Волков А. Г. Изв. вузов СССР, Пищевая технология, № 5, 130, 1968.
13. Перелыгин В. М., Волков А. Г. Изв. вузов СССР, Пищевая технология, № 4, 112, 1970.

Кафедра процессов и аппаратов

Поступила 25 IV 1973