

**ВИКОРИСТАННЯ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИ РОЗРАХУНКУ
ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ ЕТАНОЛ–ВОДА–ДОМІШКА**

Національний університет харчових технологій, м. Київ

В роботі розглядаються ефективні підходи розрахунку фазової рівноваги для ректифікаційних колон спиртової промисловості. Наведена послідовність побудови моделі фазової рівноваги, алгоритми розрахунку тиску і складу пари та коефіцієнтів фугітивності парової фази. Також наведений алгоритм розрахунку коефіцієнтів активності рідкої фази систем типу етанол–вода–домішка за модифікованим методом UNIFAC.

1. Актуальність роботи

Для розрахунку конструктивних та експлуатаційних параметрів ректифікаційних колон спиртової промисловості необхідна інформація про дані фазової рівноваги, зокрема взаємні залежності концентрацій у фазах від температур та тисків в паро-рідинній системі [1]. Для систем етанол-вода існують експериментальні дані при різних тисках, які дозволяють методами інтерполяції отримати необхідні значення. Однак кількість експериментальних даних для систем етанол-вода-домішка дуже обмежена навіть для атмосферного тиску, що утрудняє процес розрахунку колон, які призначені для очищення спирту від супутніх домішок. В статті пропонується використання сучасних методів моделювання для розрахунку фазової паро-рідинної рівноваги в системах «етанол-вода-домішка».

2. Загальні підходи до визначення параметрів паро-рідинної рівноваги

Принципи та основні методи розрахунку фазової рівноваги наведені в роботах [2–4]. Так, умову фазової рівноваги в закритій системі з n компонентами пропонується записувати у вигляді рівняння:

$$f_j^v(T, P, y) = f_j^l(T, P, x); \quad j=1 \dots n, \quad (1)$$

де f_j^v , f_j^l – відповідно фугітивність j -го компонента у парі та в рідині; T , P – відповідно температура і тиск системи; $x=x_1 \dots x_n$ – склад рідкої фази; $y=y_1 \dots y_n$ – склад парової фази.

Систему (1) вирішують враховуючи залежність f_j^v , f_j^l від вимірювальних параметрів T , P , x , y . Класична термодинаміка виражає цю залежність у вигляді точних і загальних диференціальних співвідношень, що вимагає в кожному кон-

кретному випадку отримання додаткової інформації за результатами експерименту або методами статистичної фізики. Із відомих методів розрахунку фазових рівноваг можна виділити два основних [4].

Опис властивостей пари та рідини єдиним термічним рівнянням стану типу: $P=P(V, T, m_1, \dots, m_n)$ або $V=V(P, T, m_1, \dots, m_n)$, де m_i – кількість молів компонента i . Розрахунок паро-рідинної рівноваги полягає в знаходженні таких двох наборів (T, P, y) і (T, P, x) , які приводять до виконання умов фазової рівноваги (1). Точність даного підходу обмежена тільки точністю використаного рівняння стану. Найбільшу популярність серед таких методів набули рівняння Редліха-Квонга, Соаве, Пенга-Робінсона, Бенедикта-Вебба-Рубіна [2–4], які дозволяють розраховувати рівновагу „рідина–пари” в однокомпонентних, бінарних і багатоконпонентних системах у доволі широкому діапазоні зовнішніх умов. До недоліків такого підходу можна віднести складність у виборі відповідного рівняння та особливо велику кількість емпірично-оцінюваних констант.

У другому методі парова та рідинна фази надані принципово різними моделями. Використання такого підходу можливе в області станів, віддалених від критичного, тобто коли фази різко відрізняються за своїми властивостями, що дає можливість зробити деякі спрощення в опису кожного з станів. Наприклад, властивості пари при невисоких тисках (порядку декілька атмосфер), як правило можна апроксимувати вірйальним рівнянням стану, яке обмежене другим вірйальним коефіцієнтом, а при тисках порядку атмосферного і нижче – рівнянням стану ідеального газу. В останньому випадку розрахунок властивостей парової фази особливо спрощується. В моделі рідкої фази мож-

Використання сучасних методів моделювання при розрахунку фазової рівноваги в системах

на виключити параметр тиску, вплив якого на властивості типової рідини невеликий.

Пропонується використати інший підхід, який дає можливість вільно вибирати методи моделювання парової та рідкої фаз. Оскільки ректифікаційні колони у спиртовій промисловості, як правило, працюють при атмосферному тиску і нижче, такий підхід дозволяє скоротити кількість обчислень, припустивши, що парова фаза ідеальна. Детально він розглянутий в роботах [2,3], а також роботі [4], у якій можна ознайомитись з принципами його застосування. Згідно з цим підходом, зв'язок фугітивностей компонентів з вимірювальними рівноважними властивостями фаз формально виражають за допомогою коефіцієнта фугітивності компонента у парі f_j^v , коефіцієнта активності компонента у рідині g_j і стандартної фугітивності компонента в рідині f_j^0 :

$$f_j^v = P y_j, \quad (2)$$

$$f_j^l = f_j^0 x_j g_j, \quad (3)$$

де x_j , $g_j = a$ — активність компонента j .

Коефіцієнт фугітивності f_j — це міра відхилення властивостей парової фази від властивостей ідеальної газової суміші. Коефіцієнти активності g_j сумарно виражають відхилення від властивостей ідеального розчину. Тобто, якщо газова суміш ідеальна, то $f_j = 1$. Так само, якщо розчин ідеальний, то $g_j = 1$. Величина f_j^0 (стандартна фугітивність) забезпечує перехід від активності до фугітивності.

Для симетричного нормування коефіцієнтів активності із (1)–(3) використовуються залежності:

$$P y_j F_j = P_j^0 x_j g_j, \quad (4)$$

$$g_j = P y_j / P_j^0 x_j F_j, \quad (5)$$

де $\Phi_j = \frac{\varphi_j}{\varphi_j^0} \exp \frac{v_j^l (P_j^0 - P)}{RT}$ — коефіцієнт, який вра-

ховує неідеальність парової фази та поправку Пойнтінга; v_j^l — мольний об'єм компонента в рідині; P_j^0 — парціальний тиск компонента.

Для значень тисків, які наближуються до атмосферного або нижчі за нього, відхилення властивостей парової фази від ідеальної, як правило, невеликі, а поправка Пойнтінга також мало відрізняється від 1. У цьому випадку можна прийняти $\Phi_j = 1$.

Моделі розчину, призначені для опису фазової рівноваги при середніх і низьких тисках, враховують концентраційну і температурну залежність g_j , але не розглядають вплив параметра тиску на ці величини, оскільки в області станів, віддалених від критичних, тиск мало впливає на властивості кон-

денсованих фаз.

Таким чином, задача моделювання паро-рідинної рівноваги зводиться до вибору методу моделювання рідкої і парової фаз та до вирішення алгоритму пошуку шуканого параметра за значеннями інших (рис. 1).

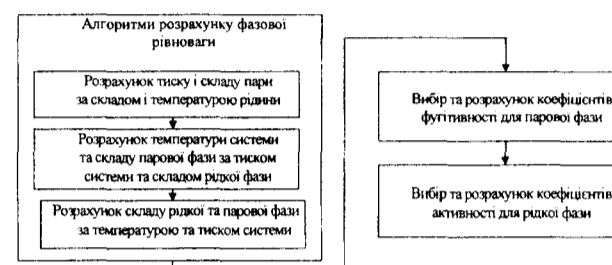


Рис. 1. Послідовність побудови моделі фазової рівноваги

Для процесів ректифікації при проектуванні колон та при їх експлуатації фахівців цікавлять такі задачі:

— розрахунок тиску і складу пари за складом і температурою рідини;

— розрахунок температури системи та складу парової фази за тиском системи та складом рідкої фази;

3. Алгоритми розрахунку фазової рівноваги

Для вирішення поставлених задач спочатку визначають коефіцієнти фугітивності для парової фази і коефіцієнтів активності компонентів в рідкій фазі та розраховують \bar{v}_i , v_i , \bar{v}_i^l , P_i^0 . Математична форма залежностей $\Phi_i(T, P, y)$ і $g_i(T, x)$ не дозволяє, за певним виключенням, відокремити в (5) задані змінні від шуканих так, щоб зробити прямий розрахунок останніх. Це приводить до використання числових методів послідовних наближень.

Розрахунок тиску і складу пари за складом і температурою рідини

Оскільки сума всіх мольних долей компонентів

дорівнює 1 то $P = \sum_{i=1}^n P y_i$. Тоді вираз (5) записують

у вигляді:

$$P = \sum_{j=1}^n \frac{P_j^0 x_j \gamma_j}{\Phi_j}. \quad (6)$$

Із (5) також випливає що:

$$y_j = \frac{P_j^0 x_j \gamma_j}{P \Phi_j}. \quad (7)$$

Однак Φ_j є функцією від T , P та y_j , тому

прямим способом обрахувати тиск за (6) не вдається. Використовують метод простих ітерацій: спочатку задаються певним тиском, який буде аргументом Φ_j в (6), за допомогою якого розраховується уточнений тиск. Це значення використовується при розрахунку y_j в (7), однак Φ_j залишається той самий. На наступній ітерації використовується вже новий тиск для розрахунку Φ_j і так далі до того, поки не виконається умова:

$$\delta_y(y) = |y_j - P_j^0 x_j g_j / P \Phi_j| \leq \epsilon_y. \quad (8)$$

Значення P і y_j повинні бути з тієї самої ітерації, тобто однакові як безпосередньо у (8) так і в обрахунку Φ_j . Заданий тиск на першій ітерації необхідний тільки для обрахунку Φ_j . Тому для спрощення, на першій ітерації приймають $\Phi_j=1$, а на наступних обраховують Φ_j за новими тисками.

Загальний алгоритм розрахунку має вигляд [4]:

1. Розраховуються всі величини, які залежать тільки від складу рідини або температури — $P_j^0(T)$, $v_j^0(T)$, $j_j^0(T)$, $g_j(T,x)$;
2. В якості початкового наближення вибирається $\Phi_j=1$;
3. Розраховуються P і y_j відповідно за (6) та (7);
4. Розраховуються $j_j(T,P,y)$ і $\Phi_j(T,P,y)$;
5. Перевіряється умова (8). При виконанні умови, задача вирішена, інакше розрахунок продовжується з новими Φ_j , починаючи з п.3.

Розрахунок температури кипіння рідини і складу рівноважної пари за складом рідини і загального тиску

Дана задача є більш складною порівняно з попередньою оскільки навіть при ідеальній парі прямо розрахувати T і y_j неможливо. Для її вирішення ітераційним шляхом в якості змінюваної змінної вибирають температуру, що дозволяє для кожного нового значення температури застосувати описаний вище алгоритм розрахунку тиску і складу пари і порівняти розраховане значення із заданим.

В ітераційному циклі вирішується рівняння $P_{\text{розр}}(T) = P_{\text{зад}}$ відносно T . Явно виражена нелінійна залежність тиску від температури заважає швидкій збіжності рішення. Тому для розрахунку нового значення використовують однозначну її функцію $\ln P(1/T) = f(1/t)$. Нове значення температури розраховується за формулою:

$$T = T / (1 - T \Delta \ln P / \ln P'), \quad (9)$$

$$\text{де: } \Delta \ln P = \ln P_{\text{розр}} - \ln P_{\text{зад}}, \quad (10)$$

$$\text{а } \ln P' = \delta \Delta \ln P / \delta(1/T). \quad (11)$$

Похідну $\ln P'$ розраховують чисельно, як відношення різниці між поточними розрахованими значеннями та значеннями попередньої ітерації

($\ln P_2 - \ln P_1$) / ($1/T_2 - 1/T_1$). На першому ж кроці (ітерації) $\ln P'$ приймають рівною розрахунковому значенню тиску. Збіжність розрахунку перевіряється умовою:

$$\delta_P = |1 - P_{\text{розр}} / P_{\text{зад}}| \leq \epsilon_P. \quad (12)$$

Загальний алгоритм розрахунку має вигляд [4]:

1. Задається початкове наближення T — будь-яке значення в області температур кипіння сумішей, що розглядаються. При повторних розрахунках використовується T , яке знайдено для попереднього складу;
2. Розраховується тиск і склад пари над розчином заданого складу при поточному значенні температури у відповідності з критерієм (8) за п. 1–4 попереднього алгоритму. Перевіряється розрахунок на збіжність за (12);
3. Уточнюється значення температури за (9) і розрахунок повторюється з п. 2.

4. Вибір та розрахунок коефіцієнтів фугітивності для парової фази

Враховуючи неідеальність парової фази у (6) та (7) необхідно визначити коефіцієнти фугітивностей чистих компонентів $\ln \phi_j^0$ та суміші $\ln \phi_j$ на основі певного рівняння стану. На сьогоднішній день єдиного рівняння стану, яке найбільш підходить для опису всіх систем, не існує. Тому при виборі конкретного рівняння спираються на постановку задачі, наявність необхідних даних для розрахунку, склад і стан системи тощо.

У [2,3] наведені найбільш відомі рівняння та рекомендації для їх вибору. Найбільш практичне застосування мають рівняння: віріальні, кубічні Редліха-Квонга в модифікації Соаве, типу Бенедикта-Уебба-Рубіна, відповідних станів виведені за методом Пітера, а також найбільш сучасні рівняння, розроблені на основі пошуку члена відштовхування потенційної функції жорсткої сфери.

Найбільш зручним і простим для вирішення задач розділення компонентів за допомогою ректифікації є віріальне рівняння, яке використовується для розрахунку коефіцієнтів фугітивності. При розрахунку паро-рідинної рівноваги, властивості пари, як правило, апроксимуються віріальним рівнянням тільки з другим віріальним коефіцієнтом, так як експериментальні дані про треті і більш високі віріальні коефіцієнти важкодоступні.

Робоче співвідношення для розрахунку коефіцієнтів фугітивності чистих речовин у віріальному рівнянні визначають за формулою:

$$\ln \phi_j^0 = B_{jj} P_j^0 / RT. \quad (13)$$

Для коефіцієнтів фугітивності компонентів парової суміші рівняння має вигляд:

$$\ln \phi_j = \frac{P}{RT} \left(\sum_{c=1}^n y_c B_{jc} - B \right) \quad (14)$$

Для віриальних коефіцієнтів чистих речовин (B_{cc} , B_{jj}) необхідно мати точні значення з газів. З B_{ci} необхідно мати дані для суміші компонентів c та j .

Для неполярних речовин доволі точний розрахунок других віриальних коефіцієнтів дає проста кореляція Пітцера-Керла, а для різнорідних за природою і ступенем полярності речовин і сумішей широко користуються кореляцією Хайдена-О'Коннелла.

5. Вибір і розрахунок коефіцієнтів активності для рідкої фази

В останні роки для розрахунку коефіцієнтів активності найбільший розвиток отримали групові моделі розчинів. Це пов'язано з тим, що властивості великої кількості хімічних з'єднань можна визначити через обмежену кількість параметрів, які характеризують вклади окремих груп. Тобто за даними для кожної групи та взаємодії між ними можна знайти коефіцієнт активності для групового розчину.

Для групових моделей логарифм коефіцієнта активності уявляється у вигляді двох складових — комбінаторного вкладу, яке обумовлюється відмінностями в розмірах молекул і залишкового вкладу, пов'язаного з відмінностями в енергетиці взаємодій між групами:

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^C + \ln \gamma_j^R \quad (15)$$

Комбінаторна складова враховує зв'язок коефіцієнта активності компонента з геометричними параметрами молекул. Залишкова (енергетична) частина коефіцієнта активності зображається сумою вкладів груп:

$$\ln \gamma_j^R = \sum_k v_k^{(j)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(j)}] \quad (16)$$

де $v_k^{(j)}$ — число груп k в молекулі компонента j ; $\Gamma_k, \Gamma_k^{(j)}$ — залишкові коефіцієнти активності групи k в розчині і чистій рідині j .

Коефіцієнт активності Γ_k залежить від групового складу розчину і його температури. Описується ця залежність в групових моделях по різному. Однак, як правило, користуються вже існуючими рівняннями, які добре себе зарекомендували в звичайних (не групових) моделях. Найбільшого застосування знайшли рівняння UNIQUAC (ЮНІКВАК) та Вільсона. Так рівняння Вільсона використовується в моделі АСОГ (ASOG), а UNIQUAC — у моделі ЮНІФАК (UNIFAC) — UNIQUAC Functional-group Activity Coeffi-

cients) та його модифікаціях. Обидві моделі на сьогоднішній день найбільш перспективні.

6. Модифікована модель UNIFAC

За допомогою методів групових вкладів можна отримати надійні результати для визначення параметрів паро-рідинної рівноваги, включаючи азеотропні точки. При розрахунку коефіцієнтів активності при безкінечному розбавленні (g^∞) або систем з компонентами дуже різних за розміром, а також при визначенні ентальпії суміші (h^E) наведені методи можуть давати великі похибки. Це пов'язано з тим, що дані паро-рідинної рівноваги, як правило, покривають 5–95% мольних розчинів. Крім того, суміші подібних складів, як правило, рахують за експериментальними даними рівноваги від різних авторів, тому достовірну інформацію про температурну залежність неможливо правильно визначити. Для задач проектування та управління браго-ректифікаційними установками надійна інформація про реальну поведінку для областей дуже розбавлених розчинів є особливо важливою, оскільки навіть незначна кількість небажаних домішок в цільовому продукті значно знижує його якість.

Вайдліхом і Гмелінгом (Weidlich, Gmehling) з Дортмундського університету запропонована модифікована модель UNIFAC, яка вирішує описані вище проблеми. Відмінності від базової моделі заключаються в змінній комбінаторній частині, іншій температурній залежності параметрів взаємодії груп, які були визначені на основі більшої кількості даних фазової рівноваги.

Слід зазначити, що дані взаємодії між групами в Дортмундській модифікованій моделі ЮНІФАК, з кожним роком оновлюються і при необхідності модифікуються, про що свідчить робота [5–7] та офіційний сайт Консорціума UNIFAC.

Як в усіх моделях, які базуються на групових вкладах, коефіцієнт активності в цій моделі записується у вигляді:

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^C + \ln \gamma_j^R \quad (17)$$

Комбінаторна частина має вигляд:

$$\ln \gamma_j^C = 1 - \vartheta_j' + \ln \vartheta_j' - 5q_j \left(1 - \frac{\vartheta_j}{F_j} + \ln \left(\frac{\vartheta_j}{F_j} \right) \right) \quad (18)$$

Така формула дає можливість правильно розраховувати коефіцієнти активності для розчинів, які складаються з груп дуже різних за величиною.

Параметри ϑ_j' розраховуються за формулою:

$$\vartheta_j' = \frac{r_j^{3/4}}{\sum_m x_m r_m^{3/4}} \quad (19)$$

Всі інші параметри для комбінаторної частини розраховуються так само, як в оригінальному методі ЮНІФАК. ϑ_j, F_j – відповідно об'ємна та поверхневі долі компонентів, які розраховуються:

$$\vartheta_j = \frac{r_j}{\sum_m r_m x_m}, \quad r_j = \sum_k v_k^{(j)} R_k, \quad (20)$$

$$F_j = \frac{q_j}{\sum_m q_m x_m}, \quad q_j = \sum_k v_k^{(j)} Q_k, \quad (21)$$

де $R_k = \frac{V_k}{15.17}, \quad Q_k = \frac{\Lambda_k}{2.5 \cdot 10^9}.$

Параметри r_j, q_j – це вандервальсовські об'єм і площа молекули j , через які враховуються розміри і форма молекул. Вони залежать від вкладу молекулярних груп, які входять до складу цієї молекули, тобто їх кількості та форми. Всі молекулярні групи діляться на підгрупи, які в свою чергу об'єднуються в групи. Елементи однієї групи модифікованого ЮНІФАК мають однакові енергетичні властивості, однак відрізняються за геометричними показниками, тобто за величинами V_k та Λ_k , які являються довідниковими даними.

Залишкова складова рівняння (17) враховує енергетичні параметри взаємодії між молекулярними групами. Вона має такий саме вигляд, як в оригінальній версії ЮНІФАК та інших групових моделях:

$$\ln \gamma_j^R = \sum_k v_k^{(j)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(j)}], \quad (22)$$

де $v_k^{(j)}$ – число груп з номером k в молекулі j ; $\Gamma_k, \Gamma_k^{(j)}$ – залишкові коефіцієнти активності групи k в розчині і чистій рідині j .

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_n \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}}], \quad (23)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}, \quad (24)$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^s x_j v_m^{(j)}}{\sum_{j=1}^s \sum_{n=1}^g x_j v_n^{(j)}}, \quad (25)$$

У (25) частку групи m розраховують через число груп v_m в суміші, з урахуванням, що

$$v_{H_2O} = 1,6; \quad v_{CH} = 0,8; \quad v_C = 0,5.$$

Температурна залежність наведеного параметра взаємодії ψ_{nm} в модифікованій версії має інший вигляд, ніж в оригінальній:

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T}\right). \quad (26)$$

Відповідно замість одного параметра взаємодії груп Моделі ЮНІФАК в Модифікованій Моделі ЮНІФАК (Дортмунд) – їх три, тому таблиці значно збільшились за об'ємом. Крім того, з'явилося набагато більше груп ніж в оригінальній версії. Дані Модифікованої Моделі Юніфак можна знайти в [5–7].

Блок-схема моделі фазової рівноваги побудованої з використанням модифікованого методу ЮНІФАК (Дортмунд) наведена на рис. 2.

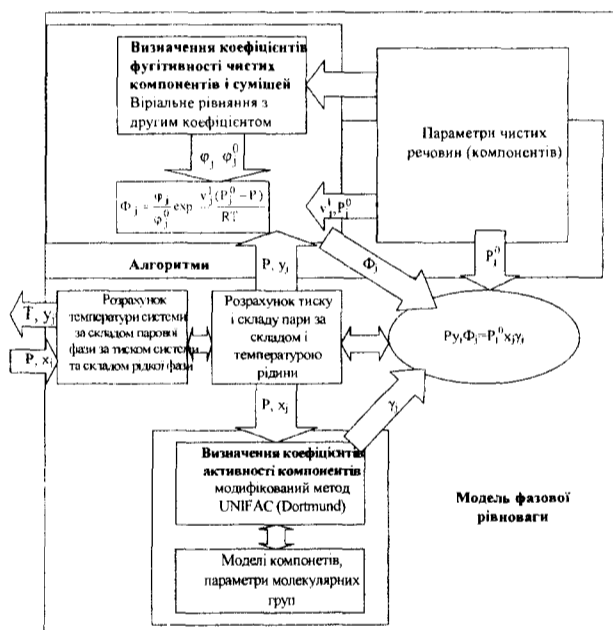


Рис. 2. Блок-схема моделі фазової рівноваги

Висновки

Аналіз методів моделювання фазової рівноваги показав доцільність використання підходу, при якому парова та рідинна фази зображені принципово різними моделями.

Задача моделювання паро-рідинної рівноваги зводиться до вибору методу моделювання рідкої і парової фаз та до вирішення алгоритму пошуку шуканого параметра за значеннями інших. В статті показана послідовність побудови моделі фазової рівноваги.

Для задач проектування ректифікаційних колон актуальними є алгоритми розрахунку тиску і складу пари за складом і температурою рідини та

Використання сучасних методів моделювання при розрахунку фазової рівноваги в системах

розрахунку температури системи та складу парової фази за тиском системи та складом рідкої фази. Алгоритми наведені в статті.

Для розрахунку коефіцієнтів фугітивності парової фази доцільно використовувати віріальне рівняння з іншим коефіцієнтом. Алгоритм розрахунку наведений в статті.

Для розрахунку коефіцієнтів активності рідкої фази систем типу етанол—вода—домішка найбільш підходить Модифікований Метод UNIFAC (Do). Алгоритм розрахунку наведений в статті.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Технологія спирту* / Маринченко В.О., Домарецький В.А., Шиян П.Л., Швець В.М., Циганков П.С., Жолнер І.Д.; Ред. В.О. Маринченко. — Вінниця: Поділля-2000, 2003. — 496 с.

2. Уэйлс С. Фазовые равновесия в химической технологии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — Ч.1. — 304 с.

3. Рид Р., Праусниц Дж, Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.

4. Термодинамика равновесия жидкость-пар / Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.; Ред. А.Г. Морачевского. — Л.: Химия, 1989. — 344 с.

5. Gmehling J., Li J., Schiller M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1993. — Vol.32. — P.178.

6. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension / Gmehling J., Lohmann J., Jakob A., Li J., Joh R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1998. — Vol.37. — P.4876.

7. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension / J. Gmehling, R. Wittig, J. Lohmann, R. Joh // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2002. — Vol.41. — 1678.

Надійшла до редакції 5.10.2010