

## Использование модифицированного метода UNIFAC (Dortmund) при моделировании фазового равновесия парожидкостных систем "этанол-вода-примесь".

ПУПЕНА Александр Николаевич  
ассистент кафедры Автоматизации и  
компьютерно-интегрированных технологий  
Национального университета пищевых технологий  
г.Киев

При расчете и моделировании процессов, происходящих в эпорационной и спиртовой колонне типичной брагоректификационной установки, необходима информация о фазовом равновесии парожидкостных систем типа "этанол-вода-примеси". При небольших концентрациях примесей считают, что рассмотренные системы можно принять как тройные, то есть без взаимного учета влияния примесей [1]. В этом случае расчет фазового равновесия ведут по системе "этанол-вода", а концентрацию примесей высчитывают по коэффициенту ректификации  $K$ , который зависит от концентрации этанола/воды в смеси.

Зависимости  $K$  некоторой группы примесей при их бесконечном разбавлении можно найти в отечественной литературе, например в [1,2], в зарубежной литературе, или, например, в банке данных Дортмундского университета (Германия). Однако данные для некоторых примесей отсутствуют, или не отвечают действительности. Кроме того, они в основном приведены для атмосферного давления, хотя колонны могут работать при различных давлениях. В таких случаях единственным решением может быть использование аналитических расчетов.

Моделирование фазового равновесия сводится к поиску неизвестных переменных равновесия. Типичными задачами являются:

- расчет давления и состава пара по составу и температуре жидкости;
- расчет температуры системы и состава паровой фазы по давлению системы и составу жидкой фазы;
- расчет состава жидкой и паровой фазы по температуре и давлению системы;

Современные подходы к моделированию паро-жидкостного равновесия основываются на расчете фугитивностей компонентов в паре и жидкости, которые в состоянии равновесия должны равняться друг другу [3]. Это дает возможность рассчитывать фугитивность компонентов в жидкости и паре различными методами, используя зависимости (1) и (2).

$$f_j^v = P y_j \varphi_j \quad (1)$$

$$f_j^l = f_j^0 x_j \gamma_j \quad (2)$$

где  $f_j^v$ ,  $f_j^l$  – фугитивности  $j$ -го компонента соответственно в паре и в жидкости;  $P$  – давление в системе,  $f_j^0$  – стандартная фугитивность компонента,  $x_j$ ,  $y_j$  – концентрация  $j$ -го компонента соответственно в жидкости и в паре,  $\gamma_j$  – коэффициент активности компонента. Приравнивая (1) и (2) и раскрыв зависимости получаем:

$$\gamma_j = P y_j / P_j^0 x_j \Phi_j \quad (3)$$

где  $P_j^0$  – парциальное давление компонента в системе,  $\Phi_j$  – коэффициент, учитывающий неидеальность паровой фазы и поправку Пойнтинга, который при небольших давлениях можно приравнять к единице.

Формула (3) является рабочей для расчета приведенных выше задач. Алгоритмы для этих задач приведены в [3], однако они не определяют методы расчета коэффициентов активности компонентов в жидкости и фугитивности в паре. В сложившейся ситуации наиболее подходящими методами для коэффициента активности компонента в жидкой фазе, являются методы групповых вкладов [3-5]. Они базируются на представлении молекул как системы молекулярных групп, свойства которых определяют свойство молекулы в целом. Такой подход дает возможность скорректировать весовые коэффициенты в математических выражениях представления коэффициента активности по экспериментальным данным

фазового равновесия. Среди таких методов дальнейшее развитие получил метод UNIFAC, который был модифицирован и пересмотрен в Дортмундском университете, а также поддерживается одноименным консорциумом. Суть метода и справочные данные для его использования излагается в статьях его создателей [6-9]. По мнению авторов [6-9], используя модифицированный метод UNIFAC (Дортмунд) более точно, по сравнению с оригинальным методом, рассчитываются коэффициенты активности (и не только) для бесконечно разбавленных растворов.

Как и у всех методов, базирующихся на групповых вкладах, коэффициент активности в модифицированном UNIFAC (Дортмунд) записывается:

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^C + \ln \gamma_j^R \quad (4)$$

Комбинаторная часть:

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

Такая формула дает возможность правильно рассчитывать коэффициенты активности для растворов, состоящих из групп различных по величине.

Параметры  $V'$  рассчитываются по формуле:

$$V_j' = \frac{r_j^{3/4}}{\sum_m x_m r_m^{3/4}} \quad (6)$$

Все другие параметры для комбинаторной части рассчитываются так же, как в оригинальном методе ЮНИФАК.  $V_j, F_j$  - соответственно объёмные и поверхностные доли компонентов, которые рассчитываются:

$$V_j = \frac{r_j}{\sum_m r_m x_m}, \quad r_j = \sum_k v_k^{(j)} R_k \quad (7)$$

$$F_j = \frac{q_j}{\sum_m q_m x_m}, \quad q_j = \sum_k v_k^{(j)} Q_k \quad (8)$$

$$\text{где: } R_k = \frac{V_k}{15.17}, \quad Q_k = \frac{A_k}{2.5 \cdot 10^9}$$

Параметры  $r_j, q_j$  - это вандервальсовские объём и площадь молекулы  $j$ , с помощью которых рассчитываются размеры и форма молекул. Они зависят от состава молекулярных групп, входящих в эту молекулу, то есть их количества и формы. Все молекулярные группы делятся на подгруппы. Элементы одной группы модифицированного UNIFAC имеют одинаковые энергетические свойства, однако отличаются геометрическими показателями, то есть величинами  $V_k$  и  $A_k$ .

Остаточная составляющая зависимости (4) учитывает энергетические параметры взаимодействия между молекулярными группами. Она имеет такой же вид, как в оригинальной версии ЮНИФАК и других групповых моделях:

$$\ln \gamma_j^R = \sum_k v_k^{(j)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(j)}] \quad (9)$$

где:  $v_k^{(j)}$  - количество групп с номером  $k$  в молекуле  $j$ ;  $\Gamma_k, \Gamma_k^{(j)}$  - остаточные коэффициенты активности группы  $k$  в растворе и чистой жидкости  $j$ .

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}}] \quad (10)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (11)$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^s x_j v_m^{(j)}}{\sum_{j=1}^s \sum_{n=1}^g x_j v_n^{(j)}} \quad (12)$$

Температурная зависимость параметра взаимодействия  $\psi_{nm}$  в модифицированной версии имеет другой вид, нежели в оригинальной версии:

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (13)$$

Соответственно вместо одного параметра взаимодействия групп оригинального метода в модифицированном методе UNIFAC их 3, по этому таблицы параметров значительно увеличились в объеме. Кроме того появилось намного больше групп. Данные для параметров взаимодействия групп и температурной зависимости для 13 можно найти в [6]-[9]

Используя модифицированный метод UNIFAC (Дортмунд), автором рассчитаны для систем "этанол-вода примесь" зависимость температуры и концентрации этанола в паре (рис.1), коэффициентов ректификации ряда примесей, сопутствующих этиловому спирту, от концентрации этанола в жидкости, при атмосферном давлении. Рассчитаны равновесные данные для следующих примесей: метанол (рис.2); ацетальдегид (рис.3); метилацетат (рис.4); масляный альдегид (рис.5); кротоновый альдегид (рис.6); триэтиламин; триметиламин; пропанол; изопропанол; бутанол; изобутанол; изоамилол. Расчетные значения сравнении с экспериментальными, взятыми с [1,2].

Как видно из графиков расчетные данные для фазового равновесия по этиловому спирту практически совпадают с экспериментальными. Хорошие результаты дает моделирование практически всех примесей кроме ацетальдегида и аминов. Расчет коэффициентов ректификации для ацетальдегида имеет очень большое значение, поскольку это определяющая примесь при проектировании и управлении эппорационными колоннами. Наличие экстремума в графике экспериментальных значений настораживает, поэтому нужны более точные данные для проверки, которыми автор пока не располагает. Что же касается аминов, то видны явные расхождения, которые могут быть заложены как в самих исходных данных моделирования (например, в коэффициентах уравнения Антуана, или в неправильно подобранной структуре из молекулярных групп) так и в экспериментальных данных.

Таким образом, модифицированная модель UNIFAC (Дортмунд) может быть использована для моделирования фазового равновесия всех рассмотренных систем типа "этанол-вода-примесь", за исключением аминоксодержащих. В дополнительной проверке нуждаются системы с ацетальдегидом.

В заключение следует отметить, что использование метода имеет практический интерес как при проектировании ректификационных колонн, так и при их эксплуатации и автоматическом управлении. Автором создана структура, алгоритмическое и программное обеспечения для автоматизированной системы управления процессом эппорации с эталонной моделью, составной частью которой является рассмотренный метод.

1. Цыганков П.С. Ректификационные установки спиртовой промышленности. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 336 с.
2. В.Н.Стабников, И.М.Ройтер, Т.Б.Процюк Этиловый спирт. – М.: Пищевая промышленность, 1976 г.
3. Термодинамика равновесия жидкость-пар. А.Г.Морачевский, Н.А.Смирнова, Е.М.Пиотровская и др.; Под ред. А.Г. Морачевского.-Л.:Химия, 1989.-344 с.
4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1. Пер. с англ.- М.:Мир, 1989.-304 с., ил.
5. Рид Р., Праусниц Дж, Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. - Л.:Химия, 1982, -592с.
6. Weidlich, U.; Gmehling, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and c.. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 1372.
7. 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, 32, 178.
8. Gmehling, J.; Lohmann, J.; Jakob, A.; Li, J.; Joh, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 4876.
9. Gmehling, J.; Wittig, R.; Lohmann, J.; Joh, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1678.