

Семёнов Иван Александрович,

к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: semenovia.chem@yandex.ru

Шишкин Марк Дмитриевич,

магистрант каф. ХТТ, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: mark.shishkin.00@mail.ru

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ UNIQUAC И UNIFAC

Semenov I.A., Shishkin M.D.

ESTIMATION OF PHASE EQUILIBRIUM BASED ON THE THERMODYNAMIC MODELS UNIQUAC AND UNIFAC

Аннотация. Рассмотрены основные термодинамические модели расчета фазового равновесия неидеальных жидких смесей. Приведены термодинамические уравнения модели UNIQUAC.

Ключевые слова: коэффициенты активности, растворы, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC.

Abstract. The main thermodynamic models for calculating the phase equilibrium of non-ideal liquid mixtures are considered. The basic thermodynamic equations of the UNIQUAC model are considered.

Keywords: activity coefficients, solutions, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC.

Равновесие между паром и жидкостью играет важную роль при проведении технологических расчетов в химической промышленности. Точное определение концентраций в равновесных фазах необходимо для создания, улучшения и моделирования процессов ректификации и перегонки.

Один из важных аспектов паро-жидкостного равновесия – это определение, насколько жидкий раствор соответствует идеальному. Понятия идеальных и неидеальных смесей являются основополагающими в изучении жидких растворов. Математическое описание их термодинамики имеет определяющее значение для предсказания поведения смесей в различных процессах.

Идеальный раствор представляет собой теоретическую модель, в которой компоненты смешиваются и взаимодействуют друг с другом без каких-либо специфических ограничений. Объем, энтальпия и энтропия такого раствора могут быть выражены суммированием соответствующих значений для отдельных компонентов.

На практике многие смеси не являются идеальными из-за специфических взаимодействий между их компонентами. Это проявляется в нелинейных зависимостях между свойствами и концентрациями, а также в возникновении межмолекулярных сил, таких как водородные связи или силы Ван-дер-Ваальса, которые не учитываются в идеальной модели.

Для описания неидеальности смесей с термодинамической точки зрения используется оценка коэффициентов активности каждого компонента раствора.

Расчет этих коэффициентов основан на различных термодинамических моделях.

Существует несколько моделей коэффициентов активности, каждая из которых имеет свои особенности и математические выражения. Некоторые из наиболее распространенных моделей представляют собой уравнение Маргулеса, уравнение Вильсона, модель NRTL (Non Random Two Liquid) и модель UNIQUAC (Universal Quasichemical). Каждая из этих моделей включает в себя различные параметры и учитывает специфические условия взаимодействия компонентов, что позволяет математически описать сложные фазовые равновесия в различных системах [1].

Уравнение UNIQUAC представляет собой так называемую решетчатую модель, которая была получена на основе приближений первого порядка для взаимодействующих поверхностей молекул. Для нее характерны следующие преимущества по сравнению с аналогичными моделями:

1. Способность проводить расчеты равновесных систем, учитывая бинарное взаимодействие всех компонентов смеси.
2. Применимость для описания явления расслоения жидкой фазы.
3. Учет влияния температуры на равновесие в широком диапазоне концентраций.
4. Уравнение UNIQUAC обеспечивает более точное описание многокомпонентных смесей, где компоненты принадлежат разным классам соединений и их молекулы значительно отличаются по размерам.
5. UNIQUAC позволяет оценить параметры модели на основе экспериментальных данных о фазовом равновесии бинарных смесей.

Уравнение UNIQUAC можно считать довольно универсальным: некоторые модели фазового равновесия, такие как NRTL, Вильсона и другие, по сути, являются частными случаями модели UNIQUAC. Кроме того, UNIQUAC легла в основу создания модели UNIFAC, которая позволяет на основе структурных данных о молекулах веществ рассчитывать избыточную энергию Гиббса без использования экспериментальных данных.

В рамках модели UNIQUAC избыточная энергия Гиббса g^{ex} представляется как сумма конфигурационной g_C^{ex} и остаточной g_R^{ex} составляющих, которые зависят соответственно от размера и геометрических форм молекул, а также от энергии взаимодействия между молекулами компонентов:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \frac{g_C^{ex}}{RT} + \frac{g_R^{ex}}{RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Конфигурационная составляющая g_C^{ex} определяется разницей в размерах молекул компонентов. Для ее расчета необходимо знать параметры площади q и объема r для каждой группы атомов, из которых состоят молекулы.

Эти параметры являются справочными величинами и рассчитываются только на основе данных о структуре вещества. Расчет величины g_c^{ex} выполняется, по сути, по данным о молекулярном строении компонентов:

$$\frac{g_c^{ex}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \left(\frac{v_i}{\varphi_i} \right),$$

где x_i – мольная доля компонента, мол.дол.; $\varphi_i = r_i x_i / \sum_{j=1}^N r_j x_j$ – молекулярно-объемная доля компонента; $v_i = q_i x_i / \sum_{j=1}^N q_j x_j$ – доля мольной площади компонента; r_i – параметры объема всех атомных групп i -го компонента; q_i – параметры площади всех атомных групп i -го компонента; z – координационное число.

Значения параметров q_i и r_i для многих структурных молекулярных групп доступны в научной литературе. Для многих жидкостей при нормальных условиях значение конфигурационного числа z в уравнении примерно равно 10, что считается стандартным значением.

Остаточная часть g_R^{ex} зависит от разницы в энергиях взаимодействия между компонентами смеси. Для ее расчета необходимо знать параметры бинарного взаимодействия между парами компонентов τ_{ij} , которые обычно могут быть оценены только на основе экспериментальных данных о фазовом равновесии. Для смеси из n компонентов требуется $n(n-1)/2$ параметров. Уравнение для расчета g_R^{ex} имеет следующий вид:

$$\frac{g_R^{ex}}{RT} = - \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^N v_j \tau_{ji} \right).$$

Преимуществом таких моделей, как UNIQUAC, является возможность расчета многокомпонентных смесей на основе параметров τ_{ij} , определенных по данным о фазовом равновесии бинарных растворов. Это значительно упрощает эксперимент и позволяет применять UNIQUAC для расчета широкого спектра смесей.

Влияние температуры на величину g^{ex} выражается через температурную зависимость параметров τ_{ij} следующим образом:

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{\Delta U_{ij}}{RT} \right),$$

где $\Delta U_{ij} = U_{ij} - U_{ii}$ – разница мольных энергий взаимодействия между молекулами одного и того же компонента (U_{ii}) и разных веществ (U_{ij}), Дж/моль.

Для улучшения точности описания фазового равновесия в широком диапазоне температур при расчете величин τ_{ij} может быть добавлен дополнительный регрессионный параметр A_{ij} :

$$\tau_{ij} = \exp\left(A_{ij} - \frac{\Delta U_{ij}}{RT}\right).$$

Значения параметров A_{ij} и ΔU_{ij} определяются на основе обработки экспериментальных данных по фазовому равновесию смесей при различных температурах.

Сегодня модель UNIQUAC применяется для описания равновесия сложных многофазных систем различной природы (равновесие жидкость–твердое тело, жидкость–жидкость и жидкость–пар). Модель UNIQUAC также служит основой для развития метода группового вклада UNIFAC, согласно которому молекулярная структура веществ разбивается на отдельные функциональные группы.

UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficient) использует данные о функциональных группах, присутствующих в веществах жидкой смеси, для расчета величины g_R^{ex} без привлечения данных о параметрах бинарного взаимодействия τ_{ij} . Эту модель также широко используют для моделирования различных массообменных процессов химической технологии.

Применение моделей коэффициентов активности для расчета массообменных процессов широко распространено в нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности и органическом синтезе. Однако важно понимать, что такие модели имеют определенные ограничения и допущения. Многие из них основаны на эмпирических корреляциях и требуют экспериментальных данных для оценки своих параметров. Более того, такие модели могут недостаточно точно описывать поведение сильно неидеальных систем со сложными молекулярными взаимодействиями. Поэтому важно тщательно выбирать модель, наиболее подходящую для конкретной системы веществ, и проверять результаты ее расчетов на соответствие экспериментальным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч., Ч.
2. Пер. с англ. / С. Уэйлес – М.: Мир, 1989. – 360 с.