

7. Бальчугов, А.В. Повышение эффективности работы абсорберов схемы утилизации "хвостовых" газов установки 71/72 цеха 39/71 / А.В. Бальчугов, Е.В. Подоплелов, Д.А. Дубровский, В.Ю. Рахманин, А.В. Подоплелова // Вестник Ангарской государственной технической академии. – 2013. – № 7. – С. 100-103.

8. Бальчугов, А.В. Анализ работы и способы повышения эффективности абсорбционной установки для очистки технологических газов от аммиака и аминов / А.В. Бальчугов, А.В. Подоплелова, В.Ю. Рахманин, Е.В. Подоплелов // Вестник Ангарской государственной технической академии. – 2014. – № 8. – С. 71-77.

УДК 661.715

к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

*Семёнов Иван Александрович,*

*e-mail: semenov\_ia82@mail.ru*

*Немцов Андрей Сергеевич,*

*аспирант, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,*

*e-mail: nanoxumuk@mail.ruail.ru*

### ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ БИНАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ БУТЕН-ДИВИНИЛЬНОЙ ФРАКЦИИ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

*Semenov I.A., Nemcov A.S.*

### ESTIMATION OF PARAMETERS OF BINARY INTERACTION OF COMPONENTS OF BUTENE-DIVINYLL FRACTION WITH ACETONITRILE

**Аннотация.** Выполнен анализ данных о парожидкостном равновесии смеси углеводородов  $C_4$  в присутствии экстрагента – ацетонитрила. Оценены значения параметров бинарного взаимодействия моделей NRTL и UNIFAC для компонентов смеси  $C_4$  с ацетонитрилом.

**Ключевые слова:** экстрактивная ректификация, бутадиев, ацетонитрил, NRTL, UNIFAC.

**Abstract.** An analysis of data on the vapor-liquid equilibrium of a mixture of  $C_4$  hydrocarbons in the presence of an extractant - acetonitrile - was performed. The values of the binary interaction parameters of the NRTL and UNIFAC models for the components of a mixture of  $C_4$  and acetonitrile are estimated.

**Keywords:** extractive rectification, butadiene, acetonitrile, NRTL, UNIFAC.

Бутадиен-1,3 является ценным первичным сырьем в химической промышленности. Его области применения включают производство различных типов синтетического каучука, а также производство термопластов, смол и ряда других популярных товаров. В настоящее время в России и за рубежом дивинил в основном получают из побочных продуктов процессов крекинга и пиролиза нефти и нефтепродуктов. При этом образуется смесь газообразных углеводородов, из которой впоследствии выделяются отдельные фракции.

В представленной таблице 1 приведены основные компоненты  $C_4$  бутен-дивинильной фракции (БДФ), а также значения относительных летучестей компонентов по отношению к бутадиену-1,3 при 50 °С.

Таблица 1 – Компоненты  $C_4$  бутен-дивинильной фракции

№	Компонент $C_4$	Относительная летучесть компонентов при 50°С [1]
1	изобутан	1,16
2	н-бутан	0,85
3	бутен-1	1,03
4	транс-бутен-2	0,83
5	цис-бутен-2	0,764
6	изобутилен	1,03
7	бутадиен-1,3	-

Из таблицы 1 видно, что в составе этой фракции обнаруживаются углеводороды различной степени насыщенности, имеющие как линейную, так и разветвленную структуру. Проблема выделения бутадиена-1,3 путем ректификации усугубляется близким совпадением температур кипения компонентов и их ограниченной разницы в относительной

летучести, почти приближающейся к единице.

Следовательно, достижение комплексного выделения бутадиена-1,3 требует большого количества теоретических стадий разделения, что приводит к необходимости устанавливать массообменные колонны большой высоты и стоимости.

Проблема выделения бутадиена-1,3 из бутен-дивинильной фракции, как правило, решается путем проведения экстрактивной ректификации. Для повышения эффективности разделения экстрагент выбирают исходя из его способности селективно взаимодействовать с отдельными компонентами смеси. Обычно используемые для этих целей экстрагенты представляют собой полярные органические соединения, такие как фурфурол, ацетонитрил и N-метилпирролидон и другие. Эти экстрагенты образуют жидкую фазу, которая избирательно взаимодействует с компонентами смеси, изменяя тем самым их парожидкостное равновесие и улучшая процесс разделения [2, 3].

Наличие всестороннего термодинамического описания равновесия между паровой и жидкой фазами имеет первостепенное значение, когда речь идет об оценке экстрактивной ректификации с использованием строгих методов. В случае проведения процесса при невысоких давлениях составы равновесных фаз пара и жидкости можно связать следующей зависимостью:

$$y_i = \gamma_i \frac{P_i^S}{P} x_i, \quad (1)$$

где  $x_i$ ,  $y_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в равновесной жидкости и паре, соответственно, мол.дол.;  $P_i^S$  – давление насыщенного пара чистого  $i$ -го компонента при температуре смеси, мм.рт.ст.;  $P$  – общее давление системы, мм.рт.ст.;  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента смеси.

Коэффициент активности ( $\gamma_i$ ), входящий в уравнение (1), служит важнейшим параметром, характеризующим отклонение реального раствора от идеального. Он зависит от температуры, давления и состава смеси. Данный коэффициент всегда имеет положительное значение, и его значение может дать представление об отклонении системы от закона Рауля. В частности,  $\gamma_i > 1$  означает положительное отклонение от закона Рауля, тогда как  $\gamma_i < 1$  указывает на отрицательное отклонение.

Теоретическое описание отклонения поведения реальной смеси от идеальной строится на понятии избыточной молярной энергии Гиббса ( $g^{ex}$ ), суть которой определяется следующим выражением:

$$g^{ex} = g - g^{id}, \quad (2)$$

где  $g^{ex}$ ,  $g$  и  $g^{id}$  – избыточная молярная энергия Гиббса, молярная энергия Гиббса реального раствора, молярная энергия Гиббса идеального раствора, соответственно, Дж/кмоль.

Из выражения (2) видно, что величина  $g^{ex}$  представляет собой отклонение молярной энергии Гиббса реального раствора от величины, рассчитанной по уравнениям для идеальной смеси. Данная величина является сложной функцией от состава смеси, температуры, давления и природы компонентов, входящих в нее. Знание этой функции в явном виде позволяет определить коэффициенты активности для каждого компонента раствора по следующему выражению:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{g^{ex}}{RT} - \sum_{j \neq i} \left( \frac{\partial (g^{ex}/RT)}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_j} \cdot x_j, \quad (3)$$

где  $x_j$  – концентрация  $j$ -го компонента в жидкой смеси, мол.дол.;  $T$  – температура жидкого раствора, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К).

Согласно равенству (3) видно, что для определения коэффициентов активности компонентов смеси, необходимо использовать выражение для расчета  $g^{ex}$ , которое является функцией температуры, давления и состава смеси:

$$g^{ex} = f(T, P, x_1, \dots, x_N).$$

Существуют модели, которые позволяют описать вид функции  $g^{ex}$ . К числу подобных моделей относятся модели Маргулеса, Ван Лаара, Уилсона, Цубоки-Катаямы-Уилсона, NRTL, UNIQUAC, уравнения Скэтчарда-Хильдебранда, ASOG и UNIFAC. Эти модели позволяют оценить коэффициенты активности и, тем самым, описать реальные жидкие растворы.

Для описания парожидкостного равновесия компонентов БДФ с экстрагентом – ацетонитрилом – была использована модель NRTL. С точки зрения этой модели, функция  $g^{ex}/RT$  определяется следующим образом:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \left[ \sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j / \sum_{k=1}^n x_k G_{ki} \right], \quad (4)$$

где  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ ;  $\tau_{ij}$  и  $\tau_{ji}$  – параметры бинарного энергетического взаимодействия, обо-

значающие связь между парами элементов, обозначенными как  $i-j$ ;  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  – параметры, характеризующие уровень организации молекулярной структуры в растворе;  $n$  – количество компонентов в жидкой смеси.

Совмещая выражениям (3) и (4) можно оценить значения коэффициентов активности ( $\gamma_i$ ) при любой концентрации раствора. Однако расчет возможен, если известны численные значения параметров модели  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  и  $\alpha_{ij}$ .

В подавляющем большинстве случаев параметры  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  для различных температур устанавливаются с использованием экспериментальных данных о равновесии. Для практических расчетов их температурно-зависимую природу удобно представить в виде последующего уравнения регрессии:

$$\tau_{ij} = A_{ij} + B_{ij}/T, \quad (4)$$

где  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  – коэффициенты в уравнении регрессии, определенные экспериментальным путем.

Параметры, обозначенные как  $\alpha_{ij}$  в модели NRTL, также могут быть определены экспериментально. Тем не менее, в большинстве случаев эти значения не рассчитываются, а выбираются в соответствии с химическими характеристиками системы и существующими рекомендациями. В научной литературе часто дают рекомендации устанавливать значения  $\alpha_{ij}$  в диапазоне от 0,2 до 0,5. Однако в конкретных случаях разумный уровень точности описания экспериментальных данных о равновесии может быть достигнут, если  $\alpha_{ij}$  установлено равным – 1.

Модель NRTL оказывается очень полезной при расчете коэффициентов активности в многокомпонентных растворах. Ее преимущество заключается в том, что параметры  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  и  $\alpha_{ij}$  для многокомпонентных смесей можно получить из данных о равновесии, полученных путем объединения компонентов сложной смеси в бинарные пары. Более того, эти параметры могут быть определены с удовлетворительной точностью на основе ограниченного числа экспериментов.

Добавление к смеси БДФ ацетонитрила изменяет относительные летучести компонентов относительно бутадиена-1,3. В таблице 2 приведены усредненные значения относительных летучестей компонентов по отношению к бутадиену-1,3 в присутствии ацетонитрила [1].

Из таблицы 2 видно, что наиболее близкое к единице значение имеет цис-бутен-2. Данный компонент наиболее сложно отделяется от бутадиена-1,3 в процессе экстрактивной ректификации в присутствии ацетонитрила, поэтому применительно к цис-бутену-2, бутадиену-1,3 и ацетонитрилу необходимо наличие точных данных для строгого описания парожидкостного равновесия.

Таблица 2 – Усредненные значения относительных летучестей компонентов относительно бутадиена-1,3 в присутствии ацетонитрила [1]

№	Компонент $C_4$	Значения относительных летучестей
1	изобутан	4,5
2	н-бутан	3,26
3	бутен-1	2,02
4	транс-бутен-2	1,66
5	цис-бутен-2	1,51
6	изобутилен	2,02
7	бутадиен-1,3	-

На рис. 1-3 приведены экспериментальные значения коэффициентов активности пар компонентов при различных составах смесей.

Математическая обработка экспериментальных значений коэффициентов активностей в различных комбинациях пар компонентов, представленных на рис. 1-3, позволила определить коэффициенты бинарного взаимодействия.

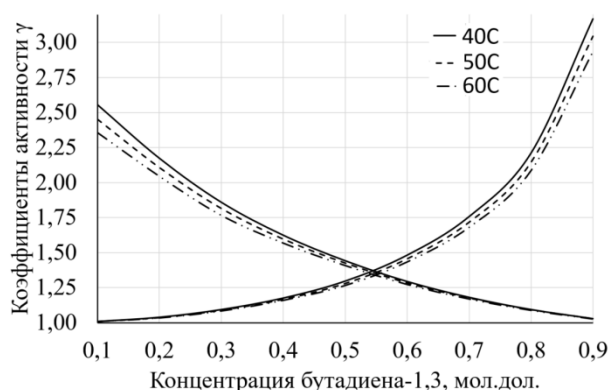


Рисунок 1 – Коэффициенты активности бутадиена-1,3 и ацетонитрила при различных температурах и составах бинарной смеси [1]

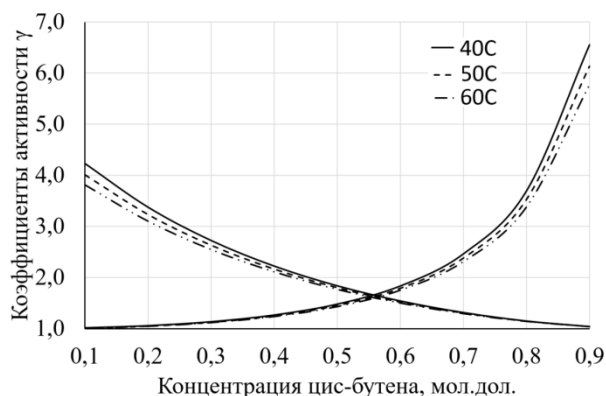


Рисунок 2 – Коэффициенты активности цис-бутена-2 и ацетонитрила при различных температурах и составах бинарной смеси [1]

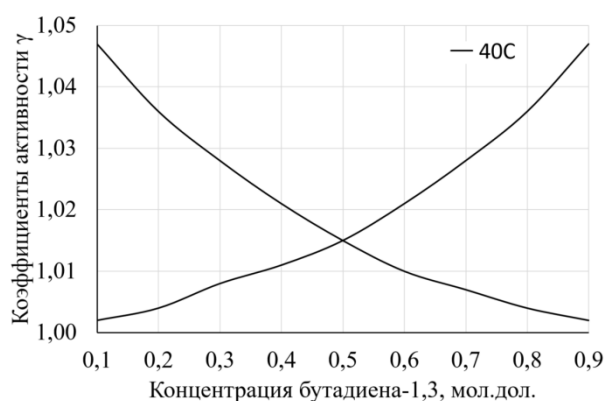


Рисунок 3 – Коэффициенты активности бутадиена-1,3 и цис-бутена-2 при температуре 40°C [1]

Параметры бинарного взаимодействия для остальных пар компонентов, представленных в таблице 2, были рассчитаны на основе данных об их молекулярных структурах по модели UNIFAC.

Модель UNIFAC, как и модель NRTL, предназначена для прогнозирования фазового поведения многокомпонентных смесей, включая равновесия пар-жидкость и жидкость-жидкость. Но в отличие от NRTL данная модель выполняет расчеты параметров бинарного взаимодействия на основе данных о структуре молекул компонентов в растворе.

Одним из ключевых преимуществ модели UNIFAC является ее универсальность и отсутствие необходимости в экспериментальных данных о фазовом равновесии для оценки параметров бинарного взаимодействия.

В рамках проведенной работы данная модель позволила расчетным путем оценить отсутствующие значения параметров  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  и  $a_{ij}$  модели NRTL.

В ходе обработки экспериментальных данных и расчетов согласно модели UNIFAC были получены значения коэффициентов уравнений регрессии (4) и параметров  $a_{ij}$ , позволяющие строго описать парожидкостное равновесие многокомпонентной смеси в присутствии ацетонитрила.

На рис. 4 представлена треугольная диаграмма кривых остатка трехкомпонентной смеси бутадиен-1,3 – цис-бутен-2 – ацетонитрил, которая была получена расчетным путем на основе модели NRTL. Данная диаграмма отображает линии изменения состава жидкой фазы трехкомпонентной смеси во время непрерывного испарения при условии равновесия между паром и жидкостью.

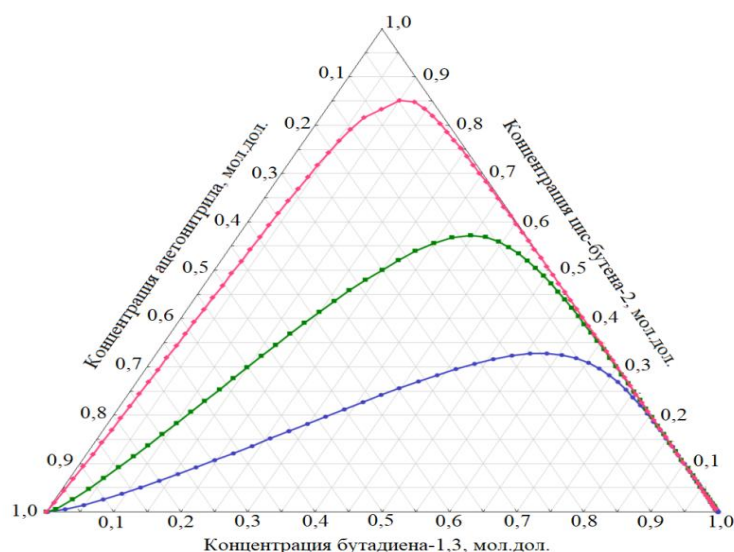


Рисунок 3 – Кривая остатка трехкомпонентной смеси бутадиен-1,3 – цис-бутен-2 – ацетонитрил

Полученные кривые показывают отсутствие азеотропов при разгонке рассматриваемой смеси. Анализ линий разгонки позволяет сделать вывод, что при повышенном содержании ацетонитрила более низкокипящий бутadiен-1,3 хуже испаряется из смеси компонентов в сравнении с цис-бутеном-2. Это свидетельствует о том, что бутadiен-1,3

можно выделить из смеси углеводородов  $C_4$  при экстрактивной ректификации в присутствии повышенного количества ацетонитрила (более 0,5 мол.дол.) в составе кубового остатка, а полученные значения параметров бинарного взаимодействия могут быть использованы для моделирования процесса экстрактивной ректификации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов, С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука / С.Ю. Павлов. – Л.: Химия, 1987. – 230 с.

2. Ульянов, Б.А. Выделение дивинила из бутен-дивинильной фракции (БДФ) продуктов пиролиза углеводородного сырья / Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов, А.С. Немцов. – Текст: непосредственный // Вестник Ангарского государственного технического университета. – 2022. – Т. 1, вып. 16. – С. 70-75.

3. Ульянов, Б.А. Сопоставление эффективности разделяющих агентов в процессе выделения дивинила из бутен-дивинильной фракции (БДФ) методом экстрактивной ректификации / Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов, А.С. Немцов. – Текст: непосредственный // Вестник Ангарского государственного технического университета. – 2022. – Т. 1, вып. 16. – С. 75-78.

УДК 536.75

*к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,*

*e-mail: semenov\_ia82@mail.ru*

**Шефер Павел Павлович,**

*магистрант, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»*

**Шишкин Марк Дмитриевич,**

*магистрант, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»*

### ЭНТРОПИЯ В НАУКЕ, ТЕХНИКЕ И В ЖИЗНИ

*Semenov I.A., Shefer P.P., Shishkin M.D.*

### ENTROPY IN SCIENCE, TECHNOLOGY AND LIFE

**Аннотация.** В статье рассмотрены исторические предпосылки появления и развития концепции энтропии. Сделан анализ факторов, способствующих распространению энтропии из узкой области физики, связанной с работой тепловых машин, в другие различные области человеческой деятельности.

**Ключевые слова:** энтропия, термодинамика, информация.

**Abstract.** The historical background for the emergence and development of the concept of entropy was discussed in the paper. An analysis is made of how entropy from a narrow area of physics related to the operation of heat engines expended into other various areas of human activity.

**Keywords:** entropy, thermodynamics, information.

Энтропия, как концепция, является одним из наиболее широко признанных понятий в области физики. При этом она выходит за пределы науки и техники, и затрагивает жизнь даже тех, кто далек от этих областей. Однако, несмотря на широкое признание, для многих она остается сложной и запутанной идеей. Даже людям, погруженным в мир физики и науки, часто сложно дать ясное и исчерпывающее объяснение ее сути.

Энтропия, как физический параметр, появилась в середине XIX века. Однако понимание ее сути не может быть полным для анализа событий и открытий в мире физики и техники, которые предшествовали ее открытию.

Обращаясь к истории XIX века, мы сталкиваемся с поворотной эпохой, отмеченной революционными достижениями. Эта эпоха неразрывно связана с развитием тепло-