

УДК 541.66

Благодарный Николай Семёнович,

к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Автоматизация технологических процессов»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», тел.: +79643531830

Фотина Надежда Алексеевна,

магистрант кафедры «Автоматизация технологических процессов»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ НЕИДЕАЛЬНОЙ  
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

Blagodarnyi N.S., Fotina N.A.

METHOD TO DETERMINE BOILING POINT OF NON-IDEAL  
MULTICOMPONENT MIXTURE

**Аннотация.** Рассмотрен способ определения температуры кипения многокомпонентной смеси через коэффициенты летучести компонентов. Проведен численный эксперимент для расчета температуры кипения и концентраций компонентов паровой фазы при изменении в широком диапазоне давления в системе и состава компонентов в жидкости.

**Ключевые слова:** температура кипения, коэффициент летучести, неидеальная многокомпонентная смесь, парожидкостное равновесие.

**Abstract.** A method for determining the boiling point of a multicomponent mixture through the volatility coefficients of the components is considered. A numerical experiment was carried out to calculate the boiling point and concentration of the vapor phase components under a wide range of system pressure and composition of the components in the liquid.

**Keywords:** Boiling point, volatility coefficient, non-ideal multicomponent mixture, vapor-liquid equilibrium.

## Постановка задачи

Равновесие неидеальной многокомпонентной парожидкостной системы при кипении описывается следующим соотношением, основанном на законе Рауля:

$$P_0 \cdot Y_j = \gamma_j \cdot X_j \cdot P_j, \quad (1)$$

где  $P_0$  – общее давление в системе;  $Y_j, X_j$  – мольные доли  $j$ -го компонента в паровой и жидкой фазах соответственно;  $\gamma_j$  – коэффициент активности  $j$ -го компонента;  $P_j$  – давление паров чистого  $j$ -го компонента,  $j = 1, \dots, n$ ;  $n$  – количество компонентов смеси.

Давление паров чистых компонентов зависит от температуры  $T$  кипения смеси и может быть аппроксимировано, например, уравнением Антуана:

$$\ln P_j = A_j - \frac{B_j}{T + C_j}, \quad (2)$$

где  $A_j, B_j, C_j$  – постоянные коэффициенты.

Коэффициент активности  $j$ -го компонента функционально связан с содержанием других компонентов в жидкости и температурой ее кипения:

$$\gamma_j = f(X_1, \dots, X_{j-1}, X_{j+1}, \dots, X_n, T). \quad (3)$$

Сумма концентраций компонентов смеси равна единице, т.е.:

$$\sum_{j=1}^n X_j = \sum_{j=1}^n Y_j = 1. \quad (4)$$

Просуммировав по  $j$  обе части уравнения (1) и учитывая соотношение (4), получим условие парожидкостного равновесия:

$$P_0 = \sum_{j=1}^n \gamma_j \cdot X_j \cdot P_j. \quad (5)$$

Зная концентрации компонентов в жидкой фазе  $X_j$  и давление в системе  $P_0$ , из уравнения (5) можно, с учетом соотношений (2) и (3), получить температуру кипения. Однако, решение последнего уравнения является нетривиальной задачей, т.к. аналитического решения уравнение не имеет. Традиционно задача вычисления температуры кипения решается на ЭВМ одним из численных поисковых методов. Следует отметить, что это обстоятельство существенно затрудняет процесс имитационного динамического моделирования технологических установок, поскольку выполнение итерационного поиска решения уравнения (5) на каждом шаге интегрирования требует значительных вычислительных ресурсов.

Актуальной представляется задача разработки альтернативного способа определения температуры кипения неидеальной многокомпонентной смеси.

Решение задачи

Для решения поставленной задачи будем использовать понятие относительной летучести  $\alpha_j$ , равной отношению упругости пара чистого  $j$ -го компонента  $P_j$  к упругости пара чистого эталонного компонента или эталонного состава смеси  $P_0$ , взятых при одной и той же температуре:

$$\alpha_j = \frac{P_j}{P_0} \quad (6)$$

Домножив обе части уравнения (6) на  $\gamma_j \cdot X_j$ , получим:

$$P_0 \cdot \alpha_j \cdot \gamma_j \cdot X_j = \gamma_j \cdot X_j \cdot P_j \quad (7)$$

Найдем сумму правых и левых частей уравнения (7) для всех компонентов смеси:

$$P_0 \cdot \sum_{j=1}^n \alpha_j \cdot \gamma_j \cdot X_j = \sum_{j=1}^n \gamma_j \cdot X_j \cdot P_j \quad (8)$$

Поскольку правые части уравнений (8) и (5) одинаковы, приравняем их левые части:

$$P_0 \cdot \sum_{j=1}^n \alpha_j \cdot \gamma_j \cdot X_j = P_0 \quad (9)$$

Для нахождения температуры кипения многокомпонентной смеси прологарифмируем уравнение (9), выразим переменную  $\ln P_0$  и подставим ее в уравнение Антуана (2), записанного для эталонного состава. Выразим затем из полученного уравнения температуру:

$$T = \frac{B_0}{A_0 - \ln(P_0) + \ln\left(\sum_{j=1}^n \alpha_j \cdot \gamma_j \cdot X_j\right)} - C_0 \quad (10)$$

Следует отметить, что присутствующие в уравнении (10) коэффициенты летучести  $\alpha_j$  и активности  $\gamma_j$  компонентов не постоянны и зависят, в частности, от температуры. Если учитывать это обстоятельство, то уравнение становится трансцендентным и, чтобы определить температуру кипения, необходимо использовать численный поиск. Однако, часто в практических расчетах указанные коэффициенты принимаются постоянными, тогда уравнение (10) становится окончательным для вычисления температуры кипения многокомпонентной смеси.

Коэффициенты летучести компонентов, присутствующие в уравнении (10), определим из уравнения (6) с учетом (2):

$$\alpha_j = \exp\left(\frac{B_0}{T + C_0} - A_0 - \frac{B_j}{T + C_j} + A_j\right) \quad (11)$$

После определения температуры кипения, из уравнения (1) легко найдем мольные доли компонентов в паровой фазе:

$$Y_j = \frac{\gamma_j \cdot X_j \cdot P_j}{P_0} \quad (12)$$

Если в качестве эталонного был выбран один из компонентов смеси, например, с номером  $n$ , то его мольную долю определим по формуле:

$$Y_n = Y_n = 1 - \sum_{j=1}^{n-1} Y_j \quad (13)$$

Выясним погрешность вычисления температуры и мольных долей по формулам (10)–(13) на примере кипения трехкомпонентной смеси пропилена, этана и этилена.

Пример идеальной системы

Предположим, что смесь состоит из идеальных компонентов, для которых выполняется условие:  $\gamma_j = 1$ , где  $j = 1, 2, 3$ .

Номинальный режим кипения происходит при известном абсолютном давлении 20 кгс/см<sup>2</sup> и известных мольных долях в жидкой фазе каждого компонента. Исходные данные номинального режима указаны во второй строке таблицы 1 (режим 0).

Численный эксперимент проведем для девяти различных режимов (см. таблицу 1) при изменении в широком диапазоне давления в системе  $P_0$  и мольных долей жидких компонентов, выраженных в процентах: пропилен  $X_1$ , этан  $X_2$  и этилен  $X_3$ .

Температуру кипения будем вычислять двумя способами: более точным поисковым из решения уравнения (5) –  $T_{точ}$  и упрощенным по уравнению (10) –  $T_{пр}$ . Мольные доли соответствующих компонентов в паровой фазе будем вычислять из уравнения (11), подставляя в него сначала более точное значение температуры  $T_{точ}$ , а затем приближенное  $T_{пр}$ . Погрешность будем определять как разность между значениями, вычисленными точным и приближенным способами расчета, а именно: для температуры  $\Delta T = T_{точ} - T_{пр}$ ; для концентраций  $\Delta Y = Y(T_{точ})_j - Y(T_{пр})_j$ .

Для уменьшения погрешности в качестве эталонного выберем компонент, имеющий наибольшую концентрацию, т.е. этилен.

Таблица 1 – Исходные данные

Ре-жим	$P_0$ , кгс/см <sup>2</sup>	$X_1$ , %	$X_2$ , %	$X_3$ , %
0	20	5	15	80
1	40			
2	5			
3	20	35	15	50
4	40			
5	5			
6	20	5	45	50
7	40			
8	5			

Результаты численного эксперимента для всех режимов сведены в таблицу 2. Из таблицы видно, что в случае стабильного со-

става смеси и многократного изменения давления в системе наибольшая абсолютная погрешность вычисления температуры кипения по упрощенной формуле (10) составила 0.51 °С (режим 1). Погрешность относительно изменения на 30.7 °С самой температуры кипения составляет примерно 1.7 %. Наибольшее отклонение в вычислении концентраций компонентов паровой фазы составило 0.17 % для этилена (режим 2).

Изменение состава жидкости на 30 % при неизменном номинальном давлении приводит к росту погрешности в вычислении температуры кипения смеси и концентраций компонентов в паровой фазе (режимы 3 и 6). Наибольшая абсолютная погрешность в расчете температуры оказалась равной 0.71 °С, что в относительном масштабе составило 5 %. При этом наибольшее рассогласование в вычислении концентраций составило 0.42 %.

Таблица 2 – Результаты расчета для идеальной системы

Режим	$T_{точ}$ , °С	$Y_1$ , %	$Y_2$ , %	$Y_3$ , %	$\Delta T$ , °С	$\Delta Y_1$ , %	$\Delta Y_2$ , %	$\Delta Y_3$ , %
0	-23.68	0.68	9.64	89.68	0.00	0.00	0.00	0.00
1	7.02	0.91	10.31	88.78	-0.51	-0.01	-0.12	0.13
2	-67.67	0.37	8.42	91.21	0.44	0.01	0.16	-0.17
3	-9.61	7.72	13.98	78.30	-0.71	-0.17	-0.25	0.42
4	23.75	9.87	14.55	75.58	-2.98	-0.74	-0.85	1.59
5	-57.44	4.51	12.73	82.76	1.14	0.25	0.55	-0.80
6	-17.63	0.84	34.12	65.04	-0.26	-0.01	-0.23	0.24
7	13.79	1.09	35.73	63.18	-1.90	-0.06	-1.43	1.49
8	-62.76	0.49	30.98	68.53	1.26	0.03	1.55	-1.58

И, наконец, наибольшие погрешности в вычислениях наблюдаются при одновременном изменении как состава жидкой фазы, так и давления в системе (режимы 4, 5, 7, 8). Максимальная абсолютная погрешность в вычислении температуры кипения смеси оказалась равна 2.98 °С, что в относительном выражении составило 6.3 %. Максимальное отклонение концентраций оказалось равным 1.59 %.

В целом, вычисленные выше относительные погрешности в определении температуры кипения идеальной многокомпонентной смеси по упрощенной формуле (10) составляют менее 7 %, поэтому указанная формула может быть рекомендована к использованию, даже при существенных (в 3 – 4 раза) изменениях режимов работы массообменных установок.

#### Пример неидеальной системы

Для учета не идеальности компонентов смеси введем в расчеты неединичные значения коэффициентов активности. В работе [1] приведены результаты расчета коэффициентов активности интересующих нас компонентов. Авторы работы утверждают о слабой зависимости коэффициентов активности этилена и этана от количественного состава жидкой фазы и предлагают использовать следующие функциональные зависимости коэффициентов активности компонентов от температуры:

$$\gamma_1 = 1.5 \text{ (пропилен)};$$

$$\gamma_2 = 4.64 - 1.15 \cdot 10^2 \cdot T \text{ (этан)};$$

$$\gamma_3 = 1.5 \text{ (этилен)}.$$

Проведем вновь численный эксперимент с учетом указанных коэффициентов активности компонентов для шести наиболее

информативных режимов работы системы (режимы 0 – 4, 7). Его результаты сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты расчета для неидеальной системы

Режим	$T_{точ}, ^\circ\text{C}$	$Y_1, \%$	$Y_2, \%$	$Y_3, \%$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta Y_1, \%$	$\Delta Y_2, \%$	$\Delta Y_3, \%$
0	-31.12	0.59	14.44	84.97	0.00	0.00	0.00	0.00
1	-1.31	0.82	12.95	86.23	0.71	0.02	-2.67	2.65
2	-73.21	0.31	15.46	84.23	-0.21	0.00	3.07	-3.07
3	-18.03	6.70	19.22	74.08	0.00	0.00	-1.69	1.69
4	15.22	9.13	16.26	74.61	0.39	0.09	-6.35	6.26
7	2.29	0.91	41.03	58.05	2.86	0.07	-7.41	7.34

Анализ результатов свидетельствует о росте погрешностей в расчете температуры кипения и состава паровой фазы во всех режимах работы системы. Особенно сильно возрастает погрешность в вычислении концентрации этана  $\Delta Y_2$  (и, как следствие, этилена  $\Delta Y_3$ ), что объясняется зависимостью коэффициента активности этана от температуры. Относительная погрешность при расчете концентраций становится недопустимо большой и превышает 18% в случае существенного отклонения от номинального режима исходных данных как по давлению, так и по составу жидкой фазы (режимы 4 и 7).

В то же время, погрешность вычисления температуры кипения во всех опытах остается в допустимых для инженерных расчетов границах, так, наибольшая величина относительной погрешности для температуры составила 8,5 %.

Таким образом, предложенный способ можно рекомендовать к использованию для расчета температуры кипения и состава паровой фазы неидеальных многокомпонентных смесей в случае небольших (в 1.5 – 2 раза) отклонений режима работы установки от номинального.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косинцев В.И. Математическое моделирование низкотемпературной ректификации газовых смесей / В.И. Косинцев, М.А. Самборская, Э.Н. Шарыпова и др. // Теория и практика массообменных процессов химиче-

ской технологии (Марушкинские чтения) / Материалы II Междунар. науч. конф. / Редкол.: Самойлов Н.А. и др. – Уфа: УГНТУ. – 2001. – С. 65-66.