

УДК 544.015

АЗЕОТРОПИЯ В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

З. Н. Есина, А. М. Мирошников, В. В. Мурашкин, М. Р. Корчуганова

В основе расчета показателей технологических процессов лежит определение условий равновесия между сосуществующими фазами. При разработке процессов разделения смесей используются в основном данные по фазовому равновесию. Создание смесей, обладающих необходимыми свойствами при заданной температуре или давлении, также опирается на данные о фазовом равновесии [1]. До сих пор отсутствует обобщенная теория, позволяющая дать аналитическое описание кривых фазового равновесия, основанное на термодинамических данных о чистых компонентах. В настоящее время эти данные в основном получают экспериментальным путем. При наличии значительного банка данных по фазовому равновесию он не отвечает полностью потребностям науки и производства [2].

Фазовое равновесие жидкость-пар может иметь особый случай, когда состав раствора в жидком состоянии совпадает с составом паровой фазы. Это явление называется азеотропией, а смеси называются постояннокипящими, т. к. в процессе испарения, при условии равенства составов равновесных фаз, не изменяется температура раствора. Термин «азеотроп» для обозначения бинарных и тройных смесей, характеризующихся наличием максимума или минимума давления пара, ввели в 1911 г. Уэйд и Мерриман [3].

Термин «прогнозирование», часто употребляемый в связи с задачей определения азеотропии в бинарных системах, свидетельствует о нерешенности вопроса. Действительно, даже располагая экспериментальными данными по парожидкостному равновесию, не всегда удается установить даже сам факт наличия азеотропа. О важности решения этой проблемы свидетельствует тот факт, что в процессах разделения смесей с помощью обычной ректификации необходимо иметь уверенность, что компоненты раствора не образуют азеотропа. Метод экстрактивной ректификации основан на выборе разделяющего агента, не образующего азеотропных смесей с разделяемыми компонентами. В азеотропной ректификации, наоборот, разделяющий агент должен образовывать азеотроп с компонентами разделяемой смеси.

Причина, по которой эта задача не находила своего решения, заключается в необходимости термодинамического согласования опытных данных [4]. Следствием термодинамической несогласованности данных является отсутствие правильного подхода к моделированию фазовых диаграмм, характеризующих зависимость температуры кипения и давления паров от состава раствора, находящегося в фазовом равновесии. Это затрудняет определение параметров раствора в точках экстремума кривых, выражающих зависимость температуры кипения и давления паров смесей от состава.

Представляет интерес математическое обоснование выбора технологического режима азеотропной ректификации спиртов и других соединений, требующих высокой степени очистки или осушки, основанного на методе точного расчета состава, давления и температуры в точке нераздельности жидкости и пара.

Математическое моделирование диаграмм фазового равновесия для бинарных систем является основой для расчета свойств многокомпонентных смесей.

Предлагаемый метод основан на изучении зависимости плотности чистых компонентов и раствора от температуры и состава.

Разность уравнений состояния бинарной системы для реальной и идеальной равновесных фаз можно представить в виде [4]:

$$-\frac{\Delta H^E}{RT^2} dT + \frac{\Delta V^E}{RT} dP = \sum_{i=1}^2 x_i d \ln \gamma_i, \quad (1)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента, $i = 1, 2$; x_i – молярная доля i -го компонента; ΔH^E – энтальпия смешения; ΔV^E – избыточный объем; P – давление раствора; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Избыточная составляющая энергии Гиббса раствора отражает неидеальность раствора. Парциальные молярные избыточные энергии Гиббса компонентов раствора могут быть получены на основе экспериментальных данных о фазовом равновесии: $\Delta G_i^E = RT \ln \gamma_i$.

Натуральные логарифмы коэффициентов активности каждого компонента при постоянной температуре:

$$\ln \gamma_i(x_i, P)_T = \ln \gamma_i(x_i, P_i^0)_T + \int_{P_i^0}^P \frac{\Delta V_i^E(x_i, P)_T}{RT} dP, \quad (2)$$

где P_i^0 – давление чистого i -го компонента при постоянной температуре; $\Delta V_i^E(x)$ – парциальный молярный избыточный объем компонента [5]:

$$\Delta V_i^E = \Delta V^E + (1 - x_i) d(\Delta V^E) / dx_i, \quad i = 1, 2. \quad (3)$$

В предположении, что молярные объемы чистых компонентов не зависят от давления, вклад в парциальную молярную избыточную энергию Гиббса компонента, обусловленный влиянием избыточного объема:

$$\Delta g_i^E = \Delta V_i^E(x_i) P_i^0 [P(x_i) / P_i^0 - 1] + f_i(x_i, T), \quad i = 1, 2, \quad (4)$$

где $f_i(x_i, T)$ – произвольная функция, не зависящая от давления.

Если происходит образование ассоциатов молекул чистых компонентов, то молярная масса компонента в растворе может быть рассчитана по фор-

муле: $\mu'_i = \lambda_i \mu_i$, где μ_i – молярная масса компонента до смешения, λ_i – поправочные коэффициенты. Среднее соотношение числа молекул в ассоциатах чистых компонентов $\lambda = \lambda_1 / \lambda_2$ характеризует устойчивую структуру раствора. Отличие коэффициента λ от единицы свидетельствует о наличии отклонения от идеальности в бинарной системе и необходимости перехода к эффективным молярным долям для получения термодинамически согласованных моделей.

С учетом изменения молярной массы эффективные молярные доли компонентов бинарной смеси [4]: $z_1 = x_1 / [x_1 + \lambda x_2]$, $z_2 = x_2 / [(x_1 / \lambda) + x_2]$.

Избыточная энергия Гиббса, связанная с влиянием избыточного объема:

$$\Delta g^E = z_1 \left[\Delta V_1^E P_1^0 \left(1 - \frac{P}{P_1^0} \right) \right] + z_2 \left[\Delta V_2^E P_2^0 \left(1 - \frac{P}{P_2^0} \right) \right] + F(z_1, T), \quad (5)$$

где $F(z_1, T) = z_1 f_1(z_1, T) + z_2 f_2(z_1, T)$.

Минимизируем составляющую избыточной энергии Гиббса Δg^E при постоянной температуре по параметру λ : $d\Delta g^E / d\lambda = 0$.

Получим уравнение:

$$dP / dz_1 + q_1(z_1)P = q_2(z_1), \quad (6)$$

где $q_1(z_1) = (d\Delta V^E / dz_1) / \Delta V^E$,

$$q_2(z_1) = [\Delta V_1^E P_1^0 - \Delta V_2^E P_2^0 + z_1 \frac{d\Delta V_1^E}{dz_1} P_1^0 + (1 - z_1) \frac{d\Delta V_2^E}{dz_1} P_2^0 - F(z_1, T)] / \Delta V^E.$$

Уравнение, моделирующее P - z сечение диаграммы P - T - z фазового равновесия при $T = \text{const}$:

$$P(z_1) = \frac{1}{|\Delta V^E|} \{ z_1 P_1^0 \Delta V_1^E + (1 - z_1) P_2^0 \Delta V_2^E + |\Delta V^E| (P_1^0 + P_2^0) \}. \quad (7)$$

Запишем (7) в виде:

$$P(z_1) = \frac{1}{\Delta V^E} \{ z_1 P_2^0 \Delta V_1^E + (1 - z_1) P_1^0 \Delta V_2^E \}. \quad (8)$$

Поскольку производная от избыточной энергии по параметру λ приводит к производной по составу раствора, решение уравнения (6) справедливо для всех λ . Избыточный объем ΔV^E , представляющий собой разность молярных объемов реальной и идеальной систем, аппроксимируем рядом Редлиха-Кистера [5] методом наименьших квадратов:

$$\Delta V^E = z_1 (1 - z_1) \sum_{k=1}^m A_k (2z_1 - 1)^{k-1}, \quad (9)$$

где A_k – коэффициенты ряда Редлиха – Кистера.

Парциальные избыточные объемы:

$$\Delta V_i^E = (-1)^{i+1} (1 - z_i)^2 \sum_{k=1}^m A_k (2kz_i - 1)(2z_i - 1)^{k-2},$$

$$i = 1, 2. \quad (10)$$

Известна модель для зависимости давления от молярной доли спирта в системе этиловый спирт-вода [6]: $P = P_1 + P_2$,

$$(11)$$

где $P_1 = P_1^0 x e^{1.58(1-x)^2}$ – парциальное давление паров спирта; $P_2 = P_2^0 (1-x) e^{0.79(3-2x)x^2}$ – парциальное давление паров воды; x – молярная доля спирта в растворе.

Эта модель хорошо согласуется с экспериментальными данными [2], но не позволяет определить область азеотропии.

Математическая модель кривой сосуществования жидкость-пар (8) и экспериментальные данные о зависимости давления раствора этиловый спирт-вода от состава приведены на рис. 1.

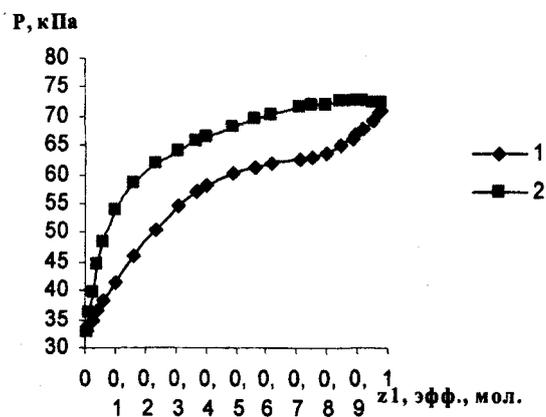


Рис. 1. Зависимость давления пара в растворе этиловый спирт-вода от эффективной молярной доли этилового спирта z_1 : 1 – функция (8), моделирующая фазовую диаграмму бинарной системы при температуре 70°C , 2 – по данным [2]

Экспериментальные данные о зависимости давления насыщенного пара раствора этиловый спирт-вода не дают возможности определить область азеотропии. Хотя экспериментальная кривая имеет экстремум, но состав раствора в точке экстремума не соответствует азеотропным данным [6].

Основное достоинство предлагаемой модели (8) заключается в возможности определения области азеотропных составов, при известном соотношении числа молекул в ассоциатах чистых компонентов λ . Хотя данная модель фазовой диаграммы значительно отличается от экспериментально полученной зависимости давления от состава раствора, основные термодинамические характеристики практически не изменяются при использовании в расчетах функции, моделирующей давление пара в бинарной системе.

Область азеотропных составов раствора найдем из уравнения, следующего из условия: $\frac{dP}{dz_1} = 0$:

$$z_1 P_1^0 \Delta V_1^E + (1 - z_1) P_2^0 \Delta V_2^E = P_2^0 \Delta V^E. \quad (12)$$

Для определения области азеотропии важно определить параметры границ области. Для системы этиловый спирт-вода параметром начала области азео-

тропии может служить эффективная молярная доля этилового спирта в жидкости, соответствующая точке пересечения кривых $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ и $\lg \frac{P_2^0}{P_1^0}$ (рис. 1).

На рис. 2 приведены основные характеристики водного раствора спирта при температуре 70°C .

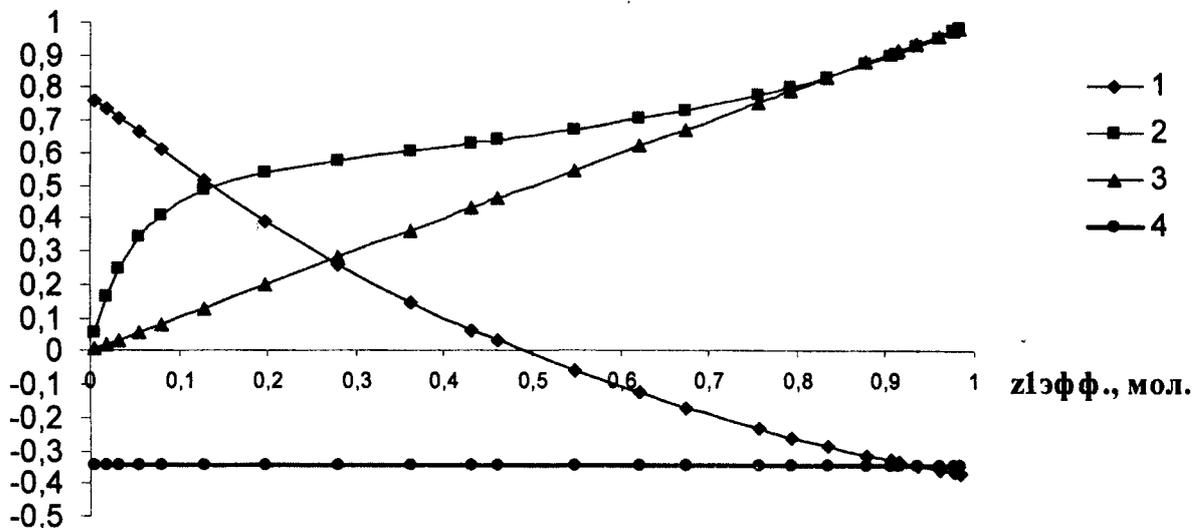


Рис. 2. Характеристики системы этиловый спирт-вода при температуре 70°C : 1 - зависимость логарифма отношения коэффициентов активности $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ от эффективной молярной доли этилового спирта в жидкости z_1 (по данным о фазовом равновесии [2] после проведения процедуры термодинамического согласования), 2 - зависимость между составами равновесных пара этилового спирта y_1 и жидкости z_1 , 3 - прямая $y_1 = z_1$, 4 - $\lg \frac{P_2^0}{P_1^0}$.

Окончанием области азеотропии для раствора этиловый спирт-вода служит граничная точка $z_1 = 1$ концентрационного отрезка. Азеотроп является тангенциальным и описан В. Свентославским [7].

Азеотропная область по предлагаемой модели состоит из точек наибольшего сближения кривых, графически представляющих левую и правую части равенства (12). На рис. 3 приведены зависимости $h_1(z_1) = P_2^0 V^E(z_1)$ и

$h_2(z_1) = z_1 P_1^0 V_1^E(z_1) + (1 - z_1) P_2^0 V_2^E(z_1)$ для системы этиловый спирт-вода при температуре $t = 70^\circ \text{C}$.

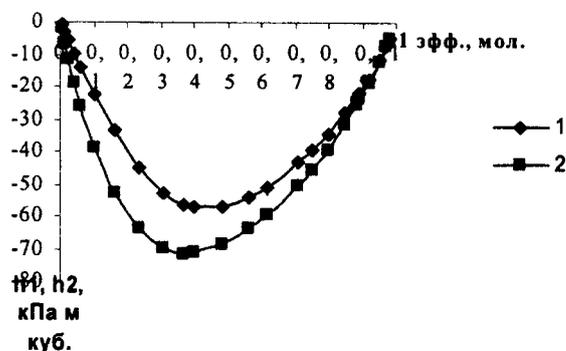


Рис. 3. Зависимости: 1 - $h_1(z_1) = P_2^0 V^E(z_1)$, 2 - $h_2(z_1) = z_1 P_1^0 V_1^E(z_1) + (1 - z_1) P_2^0 V_2^E(z_1)$, z_1 - эффективная молярная доля этилового спирта в жидкости

Уравнение (8) позволяет найти давление в точках азеотропии. На рис. 4 показана зависимость давления от температуры в средней точке азеотропной области кипения водного раствора этилового спирта.

Приведенные расчеты для системы этиленгликоль-вода показали, что в растворе возможно существование области азеотропии при концентрации этиленгликоля в эффективных молярных долях $z_1 \leq 0,05$. На рис. 5 приведены зависимости

$$h_1(z_1) = P_2^0 V_2^E(z_1) \text{ и}$$

$$h_2(z_1) = z_1 P_1^0 V_1^E(z_1) + (1 - z_1) P_2^0 V_2^E(z_1) \text{ для системы}$$

этиленгликоль-вода при температуре $t = 80^\circ \text{C}$.

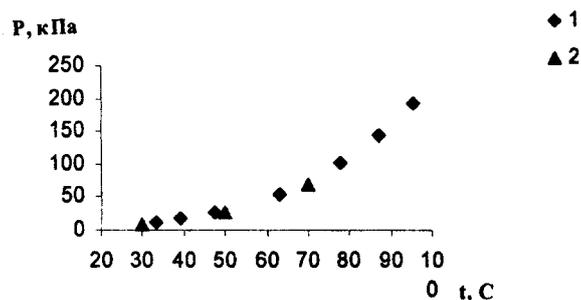


Рис. 4. Зависимость давления пара раствора этилового спирта-вода от температуры в средней точке азеотропной области: 1 – по данным [6], 2 – расчет по модели (8)

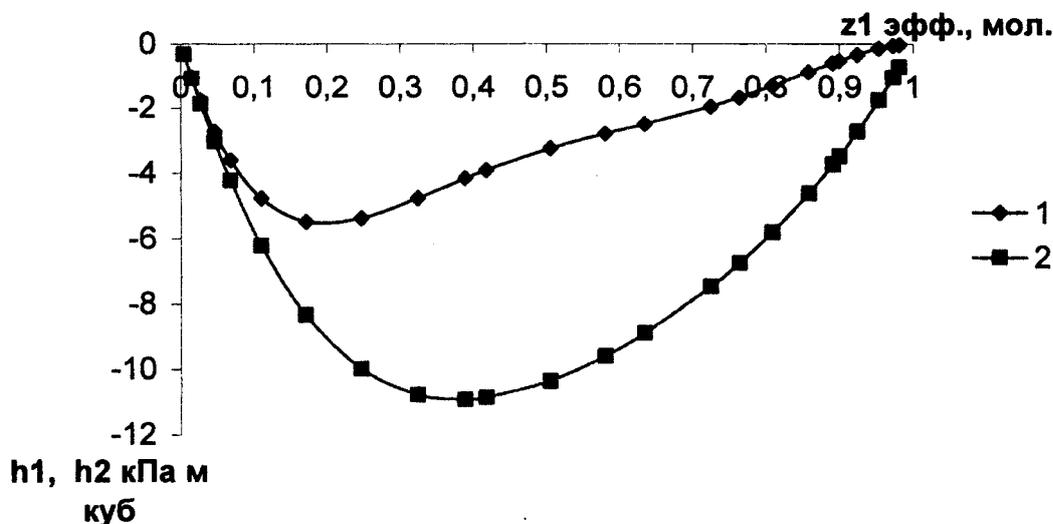


Рис. 5. Зависимости: 1 – $h_1(z_1) = P_2^0 V_2^E(z_1)$, 2 – $h_2(z_1) = z_1 P_1^0 V_1^E(z_1) + (1 - z_1) P_2^0 V_2^E(z_1)$, z_1 – эффективная молярная доля этиленгликоля в жидкости

Моделирование кривой сосуществования жидкость – пар в бинарных системах, основанное на минимизации избыточной энергии Гиббса, дает возможность предсказать явление азеотропии и найти область составов, отвечающих условию нераздельного кипения, что подтверждается результатами расчетов, выполненных для водных растворов одноосновного (этиловый спирт) и двухосновного (этиленгликоль) спиртов.

Литература

1. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропиленов / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, А. М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 373 с.

2. Людмирская, Г. С. Равновесие жидкость-пар / Г. С. Людмирская, Т. А. Барсукова, А. М. Богомольный // Справ. изд.; под ред. А. М. Богомольного. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.

3. Коган, В. Б. Гетерогенные равновесия / В. Б. Коган. – Л.: Химия. – 1968. – 432 с.

4. Стабников, В. Н. Теоретические основы перегонки и ректификации спирта / В. Н. Стабников, С. Е. Харин. – М.: Пищепромиздат, 1951. – 219 с.

5. Свентославский, В. В. Азеотропия и полиазеотропия: [Пер. с англ.] / В. В. Свентославский; под ред. Л. А. Серафимова. – М.: Химия, 1968. – 244 с.