

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.122

РАСЧЕТ ПАРОВИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА

Е.Ф. Новиков, А.Д. Шуклов
Кафедра общей физики

Настоящая работа посвящена расчету фазового равновесия и предсказанию физико-химических свойств бинарных систем, содержащих метил-трет-бутиловый эфир (МТБЕ) и некоторые углеводороды, входящие в состав реального бензина.

В настоящее время используются несколько различных типов топливных добавок, включая спирты, эфиры и некоторые металлы. Эфиры и спирты являются наиболее известными компонентами моторного топлива, применяемыми вместо токсичного тетраэтилсвинца. Будучи добавленными (в качестве окислителей) в бензин, эфиры могут заметно повышать октановое число, усиливать антидетонационные свойства и одновременно значительно снижать содержание загрязняющих веществ в выхлопных газах автомобильных двигателей.

Для того чтобы исследовать влияние кислородсодержащих присадок, и в частности эфиров, на свойства бензинов, необходимы точные данные о паровидкостном равновесии в системах типа «эфир + бензинзамещенный углеводород».

Как известно, условия фазового равновесия в системе могут быть описаны термодинамическим уравнением [1]

$$y_i \Phi_{iV} P = x_i \gamma_i \Phi_i^S P_i^S (PF)_i, \quad (1)$$

где P , x , y и γ - полное давление, мольная доля жидкой фазы, мольная доля паровой фазы и коэффициент активности соответственно. Коэффициент Пойтинга $(PF)_i$, определяемый соотношением

$$(PF)_i = \exp \int_{P_i^S}^P \frac{V_{iL}}{RT} dP, \quad (2)$$

представляет собой поправку величины фугитивности Φ_i^S жидкой фазы в интервале от давления компонента до давления пара в системе. Поскольку рассматриваемый в данной работе интервал давлений не слишком велик, то ввиду малой сжимаемости жидкостей можно пренебречь зависимостью молярного объема V_{iL} от давления P и, проинтегрировав (2), записать уравнение более простым образом:

$$P y_i \Phi_i = x_i \gamma_i P_i^S \Phi_i^S \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT} \right]. \quad (3)$$

При расчете паровидкостного равновесия свойства пара обычно аппроксимируются вириальным уравнением состояния только со вторым

вириальным коэффициентом. Обычно молярные объемы, необходимые для расчета поправки Пойтинга, слабо влияют на равновесные характеристики систем и нет нужды добиваться высокой точности их расчета. Погрешность в 1-3%, которую дают известные корреляции при средних и низких давлениях, вполне приемлема при расчете парожидкостного равновесия. Учитывая недостаточную изученность исследуемых систем, нами предварительно были проведены расчеты молярного объема жидкости V^L с помощью модифицированного уравнения Рэкетта [1], а также коэффициента фугитивности Φ_i компонентов паровой смеси с использованием вириального уравнения состояния со вторым вириальным коэффициентом по формуле

$$\ln \Phi_i = \frac{\left(2 \sum_j y_j B_{ij} - \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \right) \cdot P}{RT}. \quad (4)$$

К сожалению, экспериментальные данные о третьем и более высоких вириальных коэффициентах труднодоступны, а имеющиеся корреляции, использующие третий вириальный коэффициент, описывают лишь неполярные вещества. Для предсказания вторых вириальных коэффициентов разнообразных по природе и степени полярности веществ и смесей широко используют корреляции Цонопулоса [2] и Хайдена - О'Коннелла [3]. В данной работе вириальные коэффициенты B_{ij} оценивались методом Хайдена - О'Коннелла [3].

Проведенные расчеты показали, что молярные объемы жидких веществ, необходимые для вычисления поправки Пойтинга, сравнительно слабо влияют на равновесные характеристики исследуемых систем, а значение $(PF)_i \rightarrow 1$. Что касается коэффициентов фугитивности, то, как показали расчеты с помощью уравнения (4), их отношение также приближается к единице. Тогда независимо от способа нормировки коэффициентов активности формула (3), выражающая условия парожидкостного равновесия, может быть еще более упрощена и представлена в окончательном виде

$$Py_i = x_i \gamma_i P_i^S. \quad (5)$$

Для описания температурной зависимости давлений P_i^S насыщенных паров чистых компонентов нами использовано уравнение Антуана [1]

$$\lg P_i^S = A - \frac{B}{C + t(^{\circ}\text{C})}, \quad (6)$$

константы A, B, C которого известны для многих веществ [4; 5].

При моделировании парожидкостного равновесия необходимо иметь способ расчета коэффициентов активности γ_i по свойствам жидкой фазы, а не по данным о равновесии. Такой способ дают полуэмпирические уравнения, связывающие γ_i с параметрами жидкости на основе ее физической модели. Математическая форма уравнений должна обеспечивать качественное соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей γ_i . Количественное соответствие значений γ_i устанавливается при оценке параметров модели по

имеющимся экспериментальным данным о системе. В качестве модели раствора, предназначенной для описания фазовых равновесий при средних и низких давлениях и учитывающей концентрационную и температурную зависимости γ_i , мы выбрали модель UNIFAC.

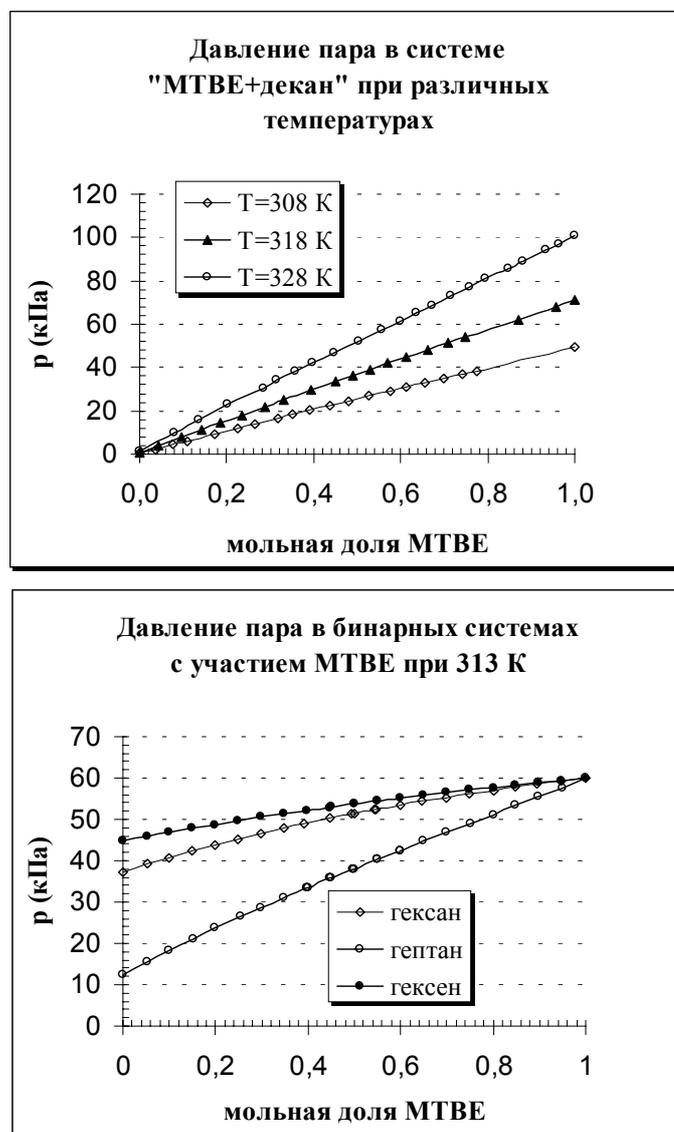


Рис. 1. Температурно-концентрационные зависимости давления пара в бинарных системах с участием метил-трет-бутилового эфира

Далее с помощью модели UNIFAC по имеющимся в нашем распоряжении экспериментальным данным о парожидкостном равновесии в системе «MTBE + гексан» мы определили энергетические параметры взаимодействия для групп, входящих в другие молекулы рассматриваемых веществ. Поиск оптимальных значений этих энергетических параметров

взаимодействия был проведен с помощью специально разработанной компьютерной программы, реализующей симплексный метод деформируемого многогранника Нелдера - Мида для минимизации функции многих переменных, а в качестве целевой функции использовалась функция

$$F = \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i - P_i^{эксн}}{P_i^{эксн}} \right)^2, \quad (7)$$

где верхний индекс «эксн» указывает на величины давления P , определенные экспериментально. Графики рассчитанных зависимостей P -х рассматриваемых в данной работе бинарных смесей приведены на рис. 1, где для сравнения представлены и соответствующие экспериментальные значения, заимствованные из работ [4-11].

Рассчитанные по данному уравнению значения полного давления P изученных систем находятся в хорошем согласии с соответствующими экспериментальными значениями независимо от типов этих систем. Используя затем найденные оптимальные значения энергетических параметров, по уравнению UNIFAC были рассчитаны коэффициенты активности γ_i компонентов других бинарных систем: «МТВЕ+гептан», «МТВЕ+гексен», «МТВЕ+третбутанол», «МТВЕ+2,2,4-триметилпентан» и «МТВЕ+декан».

Влияние давления на величины γ_i не учитывалось на том основании, что в области состояний, удаленной от критической области, давление мало влияет на свойства конденсированных фаз. Допущение $\gamma_i \neq f(P)$ в нашем случае вполне приемлемо, так как вызванное им несоответствие между реальными свойствами системы и ее математическим описанием фактически перекрывается прочими погрешностями моделей фаз и погрешностями экспериментальных данных, используемых для оценки параметров модели.

На рис. 2 представлены рассчитанные нами с помощью модели UNIFAC температурные зависимости коэффициентов активности γ компонентов смеси «МТВЕ + декан».

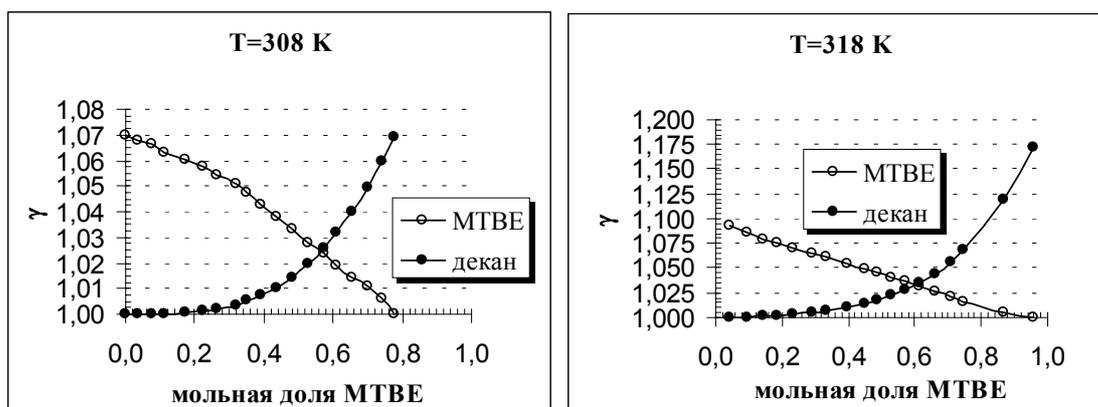


Рис. 2. Температурно-концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов в системе «МТВЕ+декан»

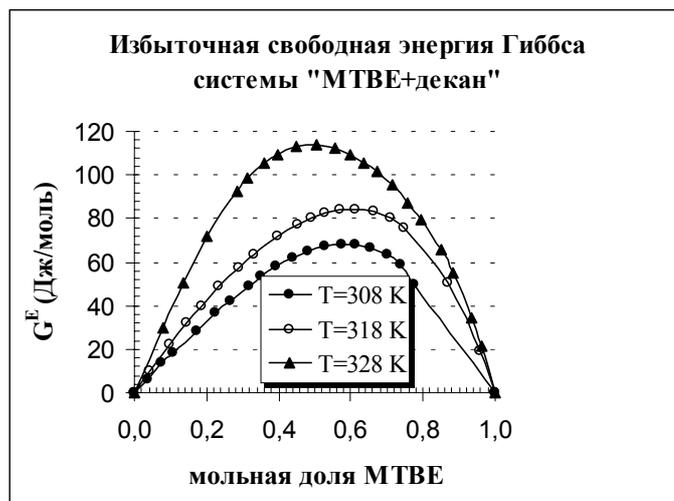


Рис. 3. Температурно-концентрационные зависимости избыточной свободной энергии Гиббса для системы «МТВЕ+декан»

Экспериментальные данные по парожидкостному равновесию для этой бинарной системы в литературе отсутствуют. Используя расчетные значения коэффициентов активности для указанной системы, по формуле

$$G^E = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (8)$$

были найдены температурно-концентрационные зависимости избыточной свободной энергии Гиббса, графики которых изображены на рис. 3.

Литература

1. Reid R.C., et al. The properties of gases and liquids. 4-th ed. 1987. New York.
2. Tsonopoulos C. //AIChE J. 1974. V.20. P. 263-272.
3. Hayden J.G., O'Connell J.P. //Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 1975. V. 14, № 3. P. 209-216.
4. Pividal K.A., et al. //Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 72. P. 227-249.
5. Daubert T.E., Danner R.P. Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds. AIChE Press. New York, 1984.
6. Bennett A., et al. //J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 263-269.
7. Suarez J.T., et al. //Chem. Eng. Sci. 1989. V. 44, № 3. P. 782-786.
8. Vasquez G., Alvares E., Navaza J. //J. Chem. Eng. Data 1995. V. 40. P. 611-615.
9. Arce A., Martinez-Agetios J., Soto A. //J. Chem. Eng. Data 1996. V. 41. P. 718
10. Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. Organic Solvents. 4-th edn. 1986. New York Wiley Interscience. P. 74, 190, 192.
11. Spencer C.F., Danner R.P. //J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 236.