ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, 2019, том 53, № 5, с. 523–535

УДК 66.048.3,011

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ПО ПАРАМЕТРАМ МОДЕЛЕЙ БИНАРНЫХ ПАР ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

© 2019 г. Ю. А. Комиссаров[1, *], Л. В. Равичев[1], М. С. Киселев[1]

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

**E-mail: komiss@muctr.ru*

Поступила в редакцию 28.01.2019 г.
После доработки 02.04.2019 г.
Принята к публикации 08.04.2019 г.

Разработан алгоритм и пакет прикладных программ расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей с использованием оптимальных параметров моделей равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) бинарных пар чистых компонентов смеси. Оптимизация параметров моделей осуществлялась методами локализации экстремума, простой итерации и др. при минимуме критерия оптимизации – сумма квадратов отклонений экспериментальных и рассчитанных по модели значений равновесных составов паровых фаз (в контрольных точках) каждой бинарной пары чистых компонентов.

Ключевые слова: жидкость, пар, бинарные пары, модели Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК

DOI: 10.1134/S0040357119050051

ВВЕДЕНИЕ

В работах отечественных и зарубежных ученых (середина XX столетия) использовались разные программы по применению математических моделей равновесия [1–3] многокомпонентных смесей (**МКС**) – основы расчета процесса ректификации. Цель этих программ – получение констант парожидкостного равновесия смесей при различных условиях ($P \neq \text{const}$, $T \neq \text{const}$ и др.) процесса разделения, что позволяло осуществлять, с определенной степенью точности, технологические расчеты ректификационных колонн крупнотоннажных химических производств.

Однако использование оптимальных параметров моделей равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) бинарных пар чистых компонентов МКС в расчетах процесса ректификации под атмосферным давлением широкого применения не получило. Одна из причин – отсутствие единого банка данных (в открытой печати) параметров моделей равновесия бинарных пар (величин постоянных) чистых компонентов МКС. Кроме того, использование современных компиляторов и языков программирования на методологии расчета равновесия смеси не отразилось, однако резко (с 2 до 0.001 с) сократило машинное время при определении одного коэффициента равновесия МКС.

Авторы попытались унифицировать процедуру расчета оптимальных параметров моделей равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) бинарных пар (на примере четырехкомпонентной смеси) с использованием современных компиляторов и языков программирования.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЕЙ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ ПАР МКС

1. По уравнению Антуана [6] определяем (для бинарных пар ij МКС) экспериментальные упругости паров (P_i, P_j) чистых компонентов бинарных пар МКС (в диапазоне их температур кипения T_i, T_j):

$$P_i = \exp\left(A - \frac{B}{C + T_i}\right), \qquad (1)$$

где A, B, C – константы (табл. 1) чистых компонентов смеси; T_i, T_j – их температуры кипения, K [6].

Диапазон температур кипения чистых компонентов бинарных пар ij – $T_i \leq T_{ij} \leq T_j$, а число бинарных пар МКС зависит от количества компонентов смеси.

2. Разбиваем диапазоны температур кипения ($T_{i,j}$) чистых компонентов бинарных пар МКС на шесть контрольных точек (табл. 2). Находим P_{1k}, P_{2k} (уравнение (1)), а по ним – эксперименталь-

Таблица 1. Физико-химические свойства [6] чистых компонентов смеси метилциклогексан (1)–толуол (2)–изооктан (3)–фенол (4) [5]

Компоненты смеси	M, г/моль	Константы уравнения Антуана (1)			V_i^L, см^3/моль	$T_{кип}$, K	T_{min}, K	T_{max}, K
		A	B	C				
C_7H_{14} (1)	98.189	15.7105	2926.04	−51.75	126.8592	374.1	265	400
C_7H_8 (2)	92.141	16.0137	3096.52	−53.67	106.2757	383.8	280	410
C_8H_{18} (3)	114.232	15.9426	3120.29	−63.63	162.4922	398.8	292	425
C_6H_6O (4)	94.113	16.4279	3490.89	−98.59	88.8697	455.0	345	481

Таблица 2. Экспериментальные упругости паров (P_1, P_2) и составы пара ($y_{1k}^{*Э}$) на примере бинарной пары 1–2 смеси (табл. 1)

$T_{i,j}$, K	P_{1k}, мм рт. ст.	P_{2k}, мм рт. ст.	x_1, мол. д.	$y_{1k}^{*Э}$, мол. д.
374.1	759.97	572.52	1	1
376.04	802.38	606.80	0.78328	0.82696
377.98	846.61	642.69	0.57525	0.64080
379.92	892.72	680.24	0.37537	0.44092
381.86	940.73	719.49	0.18306	0.22659
383.8	990.74	760.51	−0.00225	−0.00294

ные составы (легколетучие – 1, тяжелолетучие – 2) жидкой (x_1) и паровой ($y_l^{*Э}$) фаз в состоянии равновесия (x_1, y_1^*; x_2, y_2^*) с учетом законов Дальтона и Рауля:

$$x_1 = \frac{P - P_2}{P_1 - P_2};\quad y_1^{*Э} = \left(\frac{P_1}{P}\right)x_1;\qquad x_2 = 1 - x_1,\quad y_2^* = 1 - y_1^*, \tag{2}$$

где P – давление (атмосферное) смеси, $P = p_1 + p_2 = P_1x_1 + P_2x_2 = P_1x_1 + (1 - x_1)P_2$; p_1, p_2 – парциальные давления чистых компонентов бинарной пары, мм рт. ст.

В табл. 1 представлены компоненты смеси [5] в ранжированном виде, позволяющем (для всех бинарных пар смеси) выполнить условие ($P_i > P_j$). В процессе ранжирования компонент смеси изооктан (1) сместился по рангу на третье место.

3. Определяем оптимальные параметры бинарных пар МКС, используя (поочередно) модели равновесия Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК, сравнением экспериментальных ($y_{1k}^{*Э}$) (табл. 2) и расчетных (по модели) равновесных составов пара (в контрольных точках) при минимуме функционала R_{ij}^* (9) одним из методов оптимизации (I этап).

4. По оптимальным параметрам (постоянные в диапазоне температур кипения T_i, T_j) модели равновесия бинарных пар ij МКС определяем равновесные составы $(y_{ij}^{*p})_k$ пара (в k-х контрольных точках) и, сравнив их с экспериментальными, относительную погрешность расчета состава по модели (ε_i).

Ниже приведены уравнения для коэффициентов активности (γ_i) жидкой фазы по моделям равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) МКС и, на их основе, расчет параметров моделей бинарных пар смеси и их оптимизации (I этап) и использование оптимальных параметров моделей равновесия бинарных пар МКС в расчетах ректификационных колонн (II этап).

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНЫХ ПАР МКС ПО МОДЕЛИ РАВНОВЕСИЯ ВИЛЬСОНА

Коэффициент активности i-го компонента в жидкой фазе многокомпонентной смеси (по модели равновесия Вильсона [1, 2, 6]):

$$\ln\gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{n} x_j\Lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^{n}\frac{x_k\Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{n} x_j\Lambda_{kj}}, \tag{3}$$

$$\gamma_i = \exp\{1 - \ln(\ ) - \ldots\},\quad \Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1,$$

Таблица 3. Диапазоны температур кипения чистых компонентов и соотношения молярных объемов для параметров модели Вильсона бинарных пар ij МКС

Бинарные пары ij	1–2		1–3		1–4		2–3		2–4		3–4	
Диапазоны (T_i, T_j), K	374.1–383.8		374.1–398.8		374.1–455.0		383.8–398.8		383.8–455		398.8–455	
$\Delta\lambda_{ij}$, $\Delta\lambda_{ji}$, кал/моль	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{21}$	$\Delta\lambda_{13}$	$\Delta\lambda_{31}$	$\Delta\lambda_{14}$	$\Delta\lambda_{41}$	$\Delta\lambda_{23}$	$\Delta\lambda_{32}$	$\Delta\lambda_{24}$	$\Delta\lambda_{42}$	$\Delta\lambda_{34}$	$\Delta\lambda_{43}$
V_j/V_i	0.838		1.281		0.7		1.529		0.8362		0.547	
V_i/V_j		1.193		0.781		1.429		0.654		1.196		1.828

$$\Lambda_{ij} = \left(\frac{V_j^L}{V_i^L}\right)\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT_i}\right), \quad \Delta\lambda_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii});$$
$$\Lambda_{ji} = \left(\frac{V_i^L}{V_j^L}\right)\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ji}}{RT_i}\right), \quad \Delta\lambda_{ji} = (\lambda_{ji} - \lambda_{jj}), \tag{4}$$

где V_j^L, V_i^L – молярные объемы жидкости чистых (табл. 1) компонентов при $T_{\text{кип}}$ бинарных пар ij МКС, см^3/моль; $R = 1.987$ кал/(моль K); T_i – температура кипения в i-й точке смеси, K; $\Delta\lambda_{ij}$, $\Delta\lambda_{ji}$ – энергетические параметры модели Вильсона бинарных пар МКС, кал/моль.

Равновесный состав пара i-го компонента смеси (МКС или бинарной пары):

$$y_i^* = \gamma_i \frac{P_i(T_i)}{P} x_i, \tag{5}$$

где P_i – упругость i-го компонента при температуре кипения смеси T_i; P – давление (атмосферное) смеси; γ_i – коэффициент активности в жидкой фазе i-го компонента смеси (по модели).

Для расчета равновесного состава $(y_{ij}^{*p})_k$ пара в k-х точках бинарных пар ij МКС определяются оптимальные параметры модели этих пар (п. 3), учитывающие экспериментальные данные (табл. 2) и физико-химические свойства чистых компонентов МКС (табл. 1). В табл. 3 представлены диапазоны (T_i, T_j) температур кипения бинарных пар ij МКС и соотношения молярных объемов (формула (4)) для определения параметров $\Delta\lambda_{ij}$ и $\Delta\lambda_{ji}$ модели Вильсона бинарных пар ij.

На примере бинарной пары 1–2 МКС определим коэффициенты активности $\ln\gamma_1$ и $\ln\gamma_2$ (при $i = 1, j = 2$) по формуле (3):

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1\Lambda_{11} + x_2\Lambda_{12}) + 1 - \frac{x_1\Lambda_{11}}{x_1\Lambda_{11} + x_2\Lambda_{12}} - \frac{x_2\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2\Lambda_{22}} = -\ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) + \left[x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right)\right],$$
$$\ln\gamma_1 + \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) = x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right),$$

откуда

$$\gamma_1 = \frac{\exp\left[x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right)\right]}{x_1 + x_2\Lambda_{12}}, \tag{6}$$
$$x_2 = 1 - x_1;$$

где

$$\Lambda_{12} = \left(\frac{V_2^L}{V_1^L}\right)\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{12}}{RT_k}\right); \quad \Lambda_{21} = \left(\frac{V_1^L}{V_2^L}\right)\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{21}}{RT_k}\right);$$

$\frac{V_2^L}{V_1^L}$, $\frac{V_1^L}{V_2^L}$ (табл. 3), T_k – температура кипения в k-х контрольных точках бинарной пары 1–2 смеси, K (табл. 2).

По аналогии с уравнением (6) (при $i = 2; j = 1$) получим $\ln\gamma_2$.

Расчетный (бинарная пара 1–2) равновесный состав пара (5) в k-х контрольных точках с учетом γ_1 по (6):

$$\left(y_{12}^{*p}\right)_k = \frac{x_{1k}P_{1k}\exp\left\{(1 - x_{1k})\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_{1k} + (1 - x_{1k})\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{(1 - x_{1k}) + x_{1k}\Lambda_{21}}\right]\right\}}{P\left[x_{1k} + (1 - x_{1k})\Lambda_{12}\right]}, \tag{7}$$

где P_{1k} – экспериментальные (табл. 2) упругости пара 1-го (легколетучего) компонента бинарной пары 1–2; P – давление смеси (атмосферное); x_{1k} – молярный состав 1-го (легколетучего) компонента в k-й контрольной точке бинарной пары 1–2.

Соответственно, для бинарных пар ij МКС $\left(y_{ij}^{*P}\right)_k$:

$$(y_{ij}^{*P})_k = \frac{x_{ik}P_{ik}\exp\left\{(1-x_{ik})\left[\frac{\Lambda_{ij}}{x_{ik}+(1-x_{ik})\Lambda_{ij}} - \frac{\Lambda_{ji}}{(1-x_{ik})+x_{ik}\Lambda_{ji}}\right]\right\}}{P\left[x_{ik}+(1-x_{ik})\Lambda_{ij}\right]}, \tag{8}$$

где i_k – индексы при экспериментальных упругостях пара и молярных составах 1-х (легколетучих) компонентов бинарной пары ij МКС в k-х контрольных точках.

Оптимизация параметров модели равновесия бинарных пар МКС ($\Delta\lambda_{ij}$, $\Delta\lambda_{ji}$) осуществлялась методом локализации экстремума [4]. Критерием оптимизации принимался минимум функционала R_{ij}^* – сумма квадратов отклонений между экспериментальными (табл. 2) и расчетными (8) равновесными составами пара в k-х контрольных точках ($k = 6$) бинарной пары ij:

$$R_{ij}^* = \sum_{k=1}^{k=N}\left|\left(y_{ij}^{*\text{Э}}\right)_k - \left(y_{ij}^{*P}\right)_k\right|^2 \to \min, \tag{9}$$

где $(y_{ij}^{*P})_k$ – расчетный состав пара в k-й контрольной точке бинарной пары ij (8), $(y_{ij}^{*\text{Э}})_k$ – экспериментальный состав в этой точке (для пары 1–2 – табл. 2).

Оптимальные параметры (постоянные в диапазоне T_i, T_j) модели равновесия бинарных пар МКС позволяют определить в k-х контрольных точках (уравнение (8)) равновесные составы пара $(y_{ij}^{*P})_k$ и относительную погрешность их расчета по модели (ε_k). На втором этапе при определении коэффициентов активности (γ_i) жидкой фазы i-х компонентов МКС (в расчетах процесса ректификации) используются оптимальные параметры (в формуле (3)):

$$\begin{aligned}\ln\gamma_1 &= -\ln\left(x_1\Lambda_{11}+x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14}\right)+1-\frac{x_1\Lambda_{11}}{x_1\Lambda_{11}+x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14}} - \\ &- \frac{x_2\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21}+x_2\Lambda_{22}+x_3\Lambda_{23}+x_4\Lambda_{24}} - \frac{x_3\Lambda_{31}}{x_1\Lambda_{31}+x_2\Lambda_{32}+x_3\Lambda_{33}+x_4\Lambda_{34}} - \\ &- \frac{x_4\Lambda_{41}}{x_1\Lambda_{41}+x_2\Lambda_{42}+x_3\Lambda_{43}+x_4\Lambda_{44}} = -\ln((x_1+x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14}) - \\ &- \frac{x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14}}{x_1+x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14}} - \frac{x_2\Lambda_{21}}{x_2+x_1\Lambda_{21}+x_3\Lambda_{23}+x_4\Lambda_{24}} - \\ &- \frac{x_3\Lambda_{31}}{x_3+x_1\Lambda_{31}+x_2\Lambda_{32}+x_4\Lambda_{34}} - \frac{x_4\Lambda_{41}}{x_4+x_1\Lambda_{41}+x_2\Lambda_{42}+x_3\Lambda_{43}};\end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{\exp-\left(\frac{x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14}}{x_1+x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14}}+\ldots\right)}{(x_1+x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14})}, \\ \ln\gamma_2 &= -\ln((x_2+x_1\Lambda_{21}+x_3\Lambda_{23}+x_4\Lambda_{24}) - \frac{x_1\Lambda_{21}}{x_1+x_2\Lambda_{12}+x_3\Lambda_{13}+x_4\Lambda_{14}} - \\ &- \frac{x_1\Lambda_{21}+x_3\Lambda_{23}+x_4\Lambda_{24}}{x_2+x_1\Lambda_{21}+x_3\Lambda_{23}+x_4\Lambda_{24}} - \frac{x_3\Lambda_{32}}{x_3+x_1\Lambda_{31}+x_2\Lambda_{32}+x_4\Lambda_{34}} - \frac{x_4\Lambda_{42}}{x_4+x_2\Lambda_{42}+x_3\Lambda_{43}+x_1\Lambda_{41}};\end{aligned} \tag{10}$$

откуда

$$\gamma_2 = \frac{\exp -\left(\dfrac{x_1\Lambda_{21} + x_3\Lambda_{23} + x_4\Lambda_{24}}{x_2 + x_1\Lambda_{21} + x_3\Lambda_{23} + x_4\Lambda_{24}} + \ldots\right)}{(x_2 + x_1\Lambda_{21} + x_3\Lambda_{23} + x_4\Lambda_{24})},$$

$$\ln\gamma_3 = -\ln((x_3 + x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_4\Lambda_{34}) - \frac{x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_4\Lambda_{34}}{x_3 + x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_4\Lambda_{34}} - \tag{11}$$

$$-\frac{x_1\Lambda_{13}}{x_1 + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13} + x_4\Lambda_{14}} - \frac{x_2\Lambda_{23}}{x_2 + x_1\Lambda_{21} + x_3\Lambda_{23} + x_4\Lambda_{24}} - \frac{x_4\Lambda_{43}}{x_4 + x_1\Lambda_{41} + x_2\Lambda_{42} + x_3\Lambda_{43}};$$

откуда

$$\gamma_3 = \frac{\exp -\left(\dfrac{x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_4\Lambda_{34}}{x_3 + x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_4\Lambda_{34}} + \ldots\right)}{(x_3 + x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_4\Lambda_{34})}, \tag{12}$$
$$x_4 = 1 - (x_1 + x_2 + x_3).$$

Так как на этом этапе оптимальные энергетические параметры модели Вильсона ($\Delta\lambda_{ij}, \Delta\lambda_{ji}$) бинарных пар ij МКС используются в качестве исходной информации, то коэффициенты активности (γ_i) жидкости i-х компонентов ($i = 4$) и упругости паров (P_i), входящие в уравнение (5), рассчитываются при температуре кипения (T_i) многокомпонентной смеси (программа расчета ректификационной колонны).

Например, в расчетах (по модели – табл. 10) равновесных составов пара $y_1^{*P} = f(x_i)$ коэффициенты активности γ_i (10)–(12) определялись при температурах кипения смеси (T_i), полученных в работе [5] (табл. 9). Результаты расчета (по модели Вильсона) сравнивались с экспериментальными составами пара [5] для оценки погрешности модели (табл. 10).

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНЫХ ПАР МКС ПО МОДЕЛИ РАВНОВЕСИЯ НРТЛ

Коэффициент активности i-го компонента в жидкой фазе МКС по модели равновесия НРТЛ [1, 2, 6]:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{N}\tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_{j=1}^{N}G_{ji}x_j} + \sum_{J=1}^{N}\frac{x_jG_{ij}}{\sum_{K=1}^{N}G_{kj}x_k}\left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{K=1}^{N}\tau_{kj}G_{kj}x_k}{\sum_{K=1}^{N}G_{kj}x_k}\right),$$
$$\gamma_i = \exp\left\{\frac{\sum_{j=1}^{N}\tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_{j=1}^{N}G_{ji}x_j} + \ldots\right\}, \tag{13}$$

где $G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij})$; $G_{ji} = \exp(-\alpha\tau_{ji})$; $(\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha)$; $\tau_{ij} = \dfrac{\Delta g_{ij}}{RT_i}$; $\tau_{ji} = \dfrac{\Delta g_{ji}}{RT_i}$; $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$; $\Delta g_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$; $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$; $G_{ii} = G_{JJ} = 1$.

На примере бинарной пары 1–2 МКС определим коэффициенты активности $\ln\gamma_1$ и $\ln\gamma_2$ (при $i = 1, j = 2$) по формуле (13):

$$\ln\gamma_1 = \frac{x_1G_{11}\tau_{11} + x_2G_{21}\tau_{21}}{x_1G_{11} + x_2G_{21}} + \frac{x_1G_{11}}{x_1G_{11} + x_2G_{21}}\left(\tau_{11} - \frac{x_1G_{11}\tau_{11} + x_2G_{21}\tau_{21}}{x_1G_{11} + x_2G_{21}}\right) + \frac{x_2G_{12}}{x_1G_{12} + x_2G_{22}}\times$$
$$\times\left(\tau_{12} - \frac{x_1G_{12}\tau_{12} + x_2G_{22}\tau_{22}}{x_1G_{12} + x_2G_{22}}\right) = \left(\frac{x_2G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} - \frac{x_1x_2G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2}\right) + \left(\frac{x_2G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})} -\right.$$
$$\left.-\frac{x_1x_2G_{12}^2\tau_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2}\right) = x_2^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}}\right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2}\right],$$

откуда

$$\gamma_1 = \exp\left\{x_2^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}}\right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2}\right]\right\}, \tag{14}$$
$$x_2 = (1 - x_1),$$

где $\tau_{12} = \dfrac{\Delta g_{12}}{RT_K}$; $\tau_{21} = \dfrac{\Delta g_{21}}{RT_K}$; $G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12})$; $G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$.

По аналогии с уравнением (14) (при $i = 2; j = 1$) получим γ_2.

Расчетный (бинарная пара 1–2) равновесный состав пара (5) в k-й контрольной точке с учетом γ_1 по (14):

$$\left(y_{12}^{*P}\right)_k = \frac{x_{1k}P_{1k}}{P}\exp\left\{(1-x_{1k})^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_{1k}+(1-x_{1k})G_{21}}\right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{((1-x_{1k})+x_{1k}G_{12})^2}\right]\right\}, \quad (15)$$

где P_{1k}, P, x_{1k} – см. уравнение (7).

Соответственно, для бинарных пар ij МКС $\left(y_{ij}^{*P}\right)_k$:

$$\left(y_{ij}^{*P}\right)_k = \frac{x_{ik}P_{ik}}{P}\exp\times\left\{(1-x_{ik})^2\left[\tau_{ji}\left(\frac{G_{ji}}{x_{ik}+(1-x_{ik})G_{ji}}\right)^2 + \frac{\tau_{ij}G_{ij}}{((1-x_{ik})+x_{ik}G_{ij})^2}\right]\right\}, \quad (16)$$

где P_{ik}, P, x_{ik} – см. уравнение (8).

Оптимизация параметров модели равновесия НРТЛ бинарных пар МКС (Δg_{ij}, Δg_{ji}, α) осуществлялась методом простой итерации по минимуму критерия R_{ij}^{*} (уравнение (9)), в котором экспериментальные составы $(y_{ij}^{*Э})_k$ бинарных пар ij МКС (табл. 2) в k-х контрольных точках сохранялись (для всех моделей), а $(y_{ij}^{*Р})_k$ – рассчитывались по уравнению (16).

Оптимальные параметры модели НРТЛ бинарных пар смеси (как и в модели Вильсона) позволяют определить на I этапе в k-х контрольных точках равновесные составы пара (уравнение (16)) и относительную погрешность расчета по модели (ε_k), а при расчете ректификационных колонн (II этап) – коэффициенты активности i-х компонентов (γ_i) МКС (формула (13)):

$$\ln\gamma_1 = \frac{x_2\tau_{21}G_{21}+x_3\tau_{31}G_{31}+x_4\tau_{41}G_{41}}{(x_1+x_2G_{21}+x_3G_{31}+x_4G_{41})} - \frac{x_1\left(x_2\tau_{21}G_{21}+x_3\tau_{31}G_{31}+x_4\tau_{41}G_{41}\right)}{(x_1+x_2G_{21}+x_3G_{31}+x_4G_{41})^2} +$$
$$+\frac{x_2G_{12}\left[x_2\tau_{12}+x_3G_{32}(\tau_{12}-\tau_{32})+x_4G_{42}(\tau_{12}-\tau_{42})\right]}{(x_2+x_1G_{12}+x_3G_{32}+x_4G_{42})^2} + \frac{x_3G_{13}\left[x_3\tau_{13}+x_2G_{23}(\tau_{13}-\tau_{23})+x_4G_{43}(\tau_{13}-\tau_{43})\right]}{(x_3+x_1G_{13}+x_2G_{23}+x_4G_{43})^2} +$$
$$+\frac{x_4G_{14}\left[x_4\tau_{14}+x_3G_{24}(\tau_{14}-\tau_{24})+x_3G_{34}(\tau_{14}-\tau_{34})\right]}{(x_4+x_1G_{14}+x_2G_{24}+x_3G_{34})^2},$$

откуда

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{x_2\tau_{21}G_{21}+x_3\tau_{31}G_{31}+x_4\tau_{41}G_{41}}{(x_1+x_2G_{21}+x_3G_{31}+x_4G_{41})} - \ldots\right);$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{x_1\tau_{12}G_{12}+x_3\tau_{32}G_{32}+x_4\tau_{42}G_{42}}{(x_2+x_1G_{12}+x_3G_{32}+x_4G_{42})} + \frac{x_1G_{21}\left[x_1\tau_{21}+x_3G_{31}\left(\tau_{21}-\tau_{31}\right)+x_4\tau_{41}\left(\tau_{21}-\tau_{41}\right)\right]}{(x_1+x_2G_{21}+x_3G_{31}+x_4G_{41})^2} -$$
$$-\frac{x_2\left[x_1\tau_{12}G_{12}+x_3G_{32}\tau_{32}+x_4\tau_{42}G_{42}\right]}{(x_2+x_1G_{12}+x_3G_{32}+x_4G_{42})^2} + \frac{x_3G_{23}\left[x_3\tau_{23}+x_1G_{13}(\tau_{23}-\tau_{13})+x_4G_{43}(\tau_{23}-\tau_{43})\right]}{(x_3+x_1G_{13}+x_2G_{23}+x_4G_{43})^2} + \quad (17)$$
$$+\frac{x_4G_{24}\left[x_4\tau_{24}+x_1G_{14}(\tau_{24}-\tau_{14})+x_3G_{34}(\tau_{24}-\tau_{34})\right]}{(x_4+x_1G_{14}+x_2G_{24}+x_3G_{34})^2},$$

откуда

$$\gamma_2 = \exp\left(\frac{x_1\tau_{12}G_{12}+x_3\tau_{32}G_{32}+x_4\tau_{42}G_{42}}{(x_2+x_1G_{12}+x_3G_{32}+x_4G_{42})} + \ldots\right);$$

$$\ln\gamma_3 = \frac{x_1\tau_{13}G_{13}+x_2\tau_{23}G_{23}+x_4\tau_{43}G_{43}}{(x_3+x_1G_{13}+x_2G_{23}+x_4G_{43})} + \frac{x_1G_{31}\left[x_1\tau_{31}+x_2G_{21}\left(\tau_{31}-\tau_{21}\right)+x_4G_{41}\left(\tau_{31}-\tau_{41}\right)\right]}{(x_1+x_2G_{21}+x_3G_{31}+x_4G_{41})^2} +$$
$$+\frac{x_2G_{32}\left[x_2\tau_{32}+x_1G_{12}(\tau_{32}-\tau_{12})+x_4G_{42}(\tau_{32}-\tau_{42})\right]}{(x_2+x_1G_{12}+x_3G_{32}+x_4G_{42})^2} - \frac{x_3\left[x_1\tau_{13}G_{13}+x_2G_{23}\tau_{23}+x_4G_{43}\tau_{43}\right]}{(x_3+x_1G_{13}+x_2G_{23}+x_4G_{43})^2} + \quad (18)$$
$$+\frac{x_4G_{34}\left[x_4\tau_{34}+x_1G_{14}(\tau_{34}-\tau_{14})+x_2G_{24}(\tau_{34}-\tau_{24})\right]}{(x_4+x_1G_{14}+x_2G_{24}+x_3G_{34})^2},$$

откуда

$$\gamma_3 = \exp\left(\frac{x_1\tau_{13}G_{13} + x_2\tau_{23}G_{23} + x_4\tau_{43}G_{43}}{(x_3 + x_1G_{13} + x_2G_{23} + x_4G_{43})} + \ldots\right); \quad x_4 = 1 - (x_1, +x_2 + x_3). \tag{19}$$

На этом этапе, как и в модели Вильсона (в формулах (5), (17)–(19)), следует учитывать температуру кипения i-х компонентов T_i разделяемой смеси (в расчетах ректификационных колонн) [5].

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНЫХ ПАР МКС ПО МОДЕЛИ РАВНОВЕСИЯ ЮНИКВАК

Коэффициент активности i-го компонента в жидкой фазе МКС по модели равновесия ЮНИКВАК [1, 2, 6]:

$$\ln\gamma_i = \ln\frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i}\sum_{j=1}^{N}x_jl_j - q_i\left[\ln\left(\sum_{j=1}^{N}\theta_j\tau_{ji}\right) - 1 + \sum_{j=1}^{N}\frac{\theta_j\tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{N}\theta_k\tau_{kj}}\right], \tag{20}$$

где $\Phi_i = \dfrac{r_ix_i}{\sum_{j=1}^{N}r_jx_j}$; $\theta_i = \dfrac{q_ix_i}{\sum_{j=1}^{N}q_jx_j}$, $\ln\tau_{ij} = -\dfrac{u_{ij} - u_{jj}}{RT_i} = = -\dfrac{\Delta u_{ij}}{RT_i}$; $\ln\tau_{ji} = -\dfrac{u_{ji} - u_{ii}}{RT_i} = -\dfrac{\Delta u_{ji}}{RT_i}$; $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$,
$r_i = \sum_{k=1}^{N}\nu_K^{(i)}R_K^{(i)}$; $q_i = \sum_{k=1}^{N}\nu_K^{(i)}Q_K^{(i)}$; $l_i = \dfrac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$; z – координационное число ($z = 10$).

На примере бинарной пары 1–2 МКС определим коэффициенты активности γ_1 и γ_2 (при $i = 1, j = 2$) по формуле (20):

$$\ln\gamma_i = \ln\frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2}q_1\ln\frac{\theta_1}{\Phi_1} + l_1 - \frac{\Phi_1}{x_1}(x_1l_1 + x_2l_2) - q_1\ln(\theta_1\tau_{11} + \theta_2\tau_{21}) - q_1\theta_2\times\left[\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1\tau_{12}}\right]; \quad \theta_1 = \frac{q_1x_1}{q_1x_1 + q_2x_2}; \quad \theta_2 = 1 - \theta_1; \tag{21}$$

откуда

$$\gamma_1 = \frac{\left(\dfrac{\Phi_1}{x_1}\right)\left(\dfrac{\theta_1}{\Phi_1}\right)^{5q_1}\exp\left[l_1 - \dfrac{\Phi_1}{x_1}(x_1l_1 + x_2l_2)\right] - \theta_2q_1\left[\dfrac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2\tau_{21}} - \dfrac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1\tau_{12}}\right]}{(\theta_1 + \theta_2\tau_{21})^{q_1}}, \tag{22}$$

где $x_2 = (1 - x_1)$; $\tau_{12} = \exp\left(-\dfrac{\Delta u_{12}}{RT_K}\right)$; $\tau_{21} = \exp\left(-\dfrac{\Delta u_{21}}{RT_K}\right)$; $\Delta u_{12} = u_{12} - u_{22}$; $\Delta u_{21} = u_{21} - u_{11}$; $l_1 = \dfrac{1}{2}(r_1 - q_1) - (r_2 - 1)$;
$l_2 = \dfrac{1}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$.

По аналогии с уравнением (21) (при $i = 2, j = 1$) получим $\ln\gamma_2$.

Расчетный (бинарная пара 1–2) равновесный состав пара (5) в k-й контрольной точке с учетом γ_1 по (22):

$$(y_{12}^{*\mathrm{P}})_k = \frac{x_{1k}P_{1k}\left(\dfrac{\Phi_{1k}}{x_{1k}}\right)\left(\dfrac{\theta_{1k}}{\Phi_{1k}}\right)^{5q_{1k}}\exp\left[l_{1k} - \dfrac{\Phi_{1k}}{x_{1k}}(x_{1k}l_{1k} + x_{2k}l_{2k})\right] - \theta_{2k}q_{1k}\left[\dfrac{\tau_{21}}{\theta_{1k} + \theta_{2k}\tau_{21}} - \dfrac{\tau_{12}}{\theta_{2k} + \theta_{1k}\tau_{12}}\right]}{P(\theta_{1k} + \theta_{2k}\tau_{21})^{q_{1k}}}, \tag{23}$$

где P_{1k}, P, x_{1k} – см. уравнение (15).

Таблица 4. Параметры чистых компонентов (r_i, q_i) и групповые параметры (R_k^i, Q_k^i, ν_k^i) структурных групп компонентов смеси (табл. 1)

Компоненты смеси	Группа k	R_k^i	$\nu_k^i R_k^i$	r_i	Q_k^i	$\nu_k^i Q_k^i$	q_i	ν_k^i
C_7H_{14} (1)	$-CH_3$	0.5313	2.657	4.459	0.4	2	3.696	5
	$-CH_2$	0.9011	1.802		0.848	1.696		2
C_7H_8 (2)	$-CH_3$	0.5313	2.657	4.459	0.4	2	3.696	5
	$-CH_2$	0.9011	1.802		0.848	1.696		2
C_8H_{18} (3)	$-CH_3$	0.5313	3.078	4.88	0.4	2.4	4.096	6
	$-CH_2$	0.9011	1.802		0.848	1.696		2
C_6H_6O (4)	$-CH_3$	0.5313	2.657	3.86	0.4	2	3.124	5
	$-CHOH$	1.2044	1.2044		1.124	1.124		1

Соответственно, для бинарных пар ij смеси $(y_{ij}^{*\mathrm{P}})_k$:

$$\left(y_{ij}^{*P}\right)_k = \frac{x_{ik}P_{ik}\left(\frac{\Phi_{ik}}{x_{ik}}\right)\left(\frac{\theta_{ik}}{\Phi_{ik}}\right)^{5q_{ik}}}{P\left(\theta_{ik}+\theta_{jk}\tau_{ji}\right)^{q_{ik}}}\exp\times\left\{l_{ik}-\frac{\Phi_{ik}}{x_{ik}}\left(x_{ik}l_{ik}+x_{jk}l_{jk}\right)-\theta_{jk}q_{ik}\left[\frac{\tau_{ji}}{\theta_i+\theta_j\tau_{j1}}-\frac{\tau_{ij}}{\theta_{\mathrm{j}}+\theta_1\tau_{ij}}\right]\right\}, \tag{24}$$

где P_{ik}, P, x_{ik} – см. уравнение (16).

В табл. 4 приведены параметры (r_i, q_i) чистых компонентов смеси, полученные с помощью групповых параметров ($R_k^{(i)}$, $Q_k^{(i)}$ и $\nu_k^{(i)}$) структурных групп этой смеси (табл. 1) по модели равновесия ЮНИКВАК.

В табл. 5 приведены исходные данные для оптимизации параметров модели (Δu_{ij}, Δu_{ji}) равновесия бинарных пар ij (уравнение (24)).

Оптимизация параметров (Δu_{ij}, Δu_{ji}) модели равновесия ЮНИКВАК бинарных пар МКС осуществлялась методом простой итерации по минимуму функционала R_{ij}^* (9), в котором $(y_{ij}^{*P})_k$ определялись по уравнению (24).

Оптимальные параметры модели бинарных пар МКС позволяют рассчитать на I этапе равновесные составы пара для контрольных точек (уравнение (24)) и относительную погрешность расчета по модели (ε_{cp}), а на II этапе коэффициенты активности (γ_i) i-х ($i = 4$) компонентов МКС в жидкой фазе (уравнение (20)):

$$\begin{aligned}
&\ln\gamma_1 = \ln\frac{\Phi_1}{x_1}+\left(\frac{z}{2}\right)q_1\ln\frac{\theta_1}{\Phi_1}+l_1-\frac{\Phi_1}{x_1}\times\left(x_1l_1+x_2l_2+x_3l_3+x_4l_4\right)+\\
&+\left[q_1-q_1\frac{\theta_1\tau_{11}}{(\theta_1\tau_{11}+\theta_2\tau_{21}+\theta_3\tau_{31}+\theta_4\tau_{41})}\right]-q_1\ln(\theta_1\tau_{11}+\theta_2\tau_{21}+\theta_3\tau_{31}+\theta_4\tau_{41})-q_1\frac{\theta_2\tau_{12}}{(\theta_1\tau_{12}+\theta_2\tau_{22}+\theta_3\tau_{32}+\theta_4\tau_{42})}-\\
&-q_1\frac{\theta_3\tau_{13}}{(\theta_1\tau_{13}+\theta_2\tau_{23}+\theta_3\tau_{33}+\theta_4\tau_{43})}-q_1\frac{\theta_4\tau_{14}}{(\theta_1\tau_{14}+\theta_2\tau_{24}+\theta_3\tau_{34}+\theta_4\tau_{44})}=\ln\frac{\Phi_1}{x_1}+\left(\frac{z}{2}\right)q_1\ln\frac{\theta_1}{\Phi_1}+\\
&+l_1-\frac{\Phi_1}{x_1}\left(x_1l_1+x_2l_2+x_3l_3+x_4l_4\right)+q_1\frac{(\theta_2\tau_{21}+\theta_3\tau_{31}+\theta_4\tau_{41})}{(\theta_1+\theta_2\tau_{21}+\theta_3\tau_{31}+\theta_4\tau_{41})}-q_1\frac{\theta_2\tau_{12}}{(\theta_2+\theta_1\tau_{12}+\theta_3\tau_{32}+\theta_4\tau_{42})}-\\
&-q_1\frac{\theta_3\tau_{13}}{(\theta_3+\theta_1\tau_{13}+\theta_2\tau_{23}+\theta_4\tau_{43})}-q_1\frac{\theta_4\tau_{14}}{(\theta_4+\theta_1\tau_{14}+\theta_2\tau_{24}+\theta_3\tau_{34})}-q_1\ln(\theta_1+\theta_2\tau_{21}+\theta_3\tau_{31}+\theta_4\tau_{41}),
\end{aligned}$$

откуда

$$\gamma_1 = \frac{\dfrac{\Phi_1}{x_1}\left(\dfrac{\theta_1}{\Phi_1}\right)^{5q_1} \exp\left\{l_1 - \dfrac{\Phi_1}{x_1}(x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3 + x_4 l_4) + q_1 \dfrac{(\theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})}{(\theta_1 + \theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})} - \ldots\right\}}{(\theta_1 + \theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})^{q_1}},$$

$$\begin{aligned} \ln\gamma_2 = {} & \ln\frac{\Phi_2}{x_2} + \left(\frac{z}{2}\right) q_2 \ln\frac{\theta_2}{\Phi_2} + l_2 - \frac{\Phi_2}{x_2}(x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3 + x_4 l_4) - q_2 \frac{\theta_1\tau_{21}}{(\theta_1 + \theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})} + \\ & + q_2 \frac{(\theta_1\tau_{12} + \theta_3\tau_{32} + \theta_4\tau_{42})}{(\theta_2 + \theta_1\tau_{12} + \theta_3\tau_{32} + \theta_4\tau_{42})} - q_2 \frac{\theta_3\tau_{23}}{(\theta_3 + \theta_1\tau_{13} + \theta_2\tau_{23} + \theta_4\tau_{43})} - \\ & - q_2 \frac{\theta_4\tau_{24}}{(\theta_4 + \theta_1\tau_{14} + \theta_2\tau_{24} + \theta_3\tau_{34})} - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1\tau_{12} + \theta_3\tau_{32} + \theta_4\tau_{42}), \end{aligned} \quad (25)$$

откуда

$$\gamma_2 = \frac{\dfrac{\Phi_2}{x_2}\left(\dfrac{\theta_2}{\Phi_2}\right)^{5q_2} \exp\left\{l_2 - \dfrac{\Phi_2}{x_2}(x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3 + x_4 l_4) + q_2 \dfrac{(\theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})}{(\theta_1 + \theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})} - \ldots\right\}}{(\theta_2 + \theta_1\tau_{12} + \theta_3\tau_{32} + \theta_4\tau_{42})^{q_2}},$$

$$\begin{aligned} \ln\gamma_3 = {} & \ln\frac{\Phi_3}{x_3} + \left(\frac{z}{2}\right) q_3 \ln\frac{\theta_3}{\Phi_3} + l_3 - \frac{\Phi_3}{x_3}(x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3 + x_4 l_4) - \\ & - q_3 \frac{\theta_1\tau_{31}}{(\theta_1 + \theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})} - q_3 \frac{\theta_2\tau_{32}}{(\theta_2 + \theta_1\tau_{12} + \theta_3\tau_{32} + \theta_4\tau_{42})} + \\ & + q_3 \frac{(\theta_1\tau_{13} + \theta_2\tau_{23} + \theta_4\tau_{43})}{(\theta_3 + \theta_1\tau_{13} + \theta_2\tau_{23} + \theta_4\tau_{43})} - q_3 \frac{\theta_4\tau_{34}}{(\theta_4 + \theta_1\tau_{14} + \theta_2\tau_{24} + \theta_3\tau_{34})} - \\ & - q_3 \ln(\theta_3 + \theta_1\tau_{13} + \theta_2\tau_{23} + \theta_4\tau_{43}), \end{aligned} \quad (26)$$

Таблица 5. Исходные данные для оптимизации параметров модели равновесия ЮНИКВАК бинарных пар *ij*

Бинарные пары *ij*	1–2	1–3	1–4	2–3	2–4	3–4
r_{1k}	4.459	4.459	4.459	4.459	4.459	4.88
r_{2k}	4.459	4.88	3.86	4.88	3.86	3.86
q_{1k}	3.696	3.696	3.696	3.696	3.696	4.096
q_{2k}	3.696	4.096	3.124	4.096	3.124	3.124
$\Phi_{1k}^{(i-j)}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 1.09x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 0.86x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 1.09x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 0.86x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 0.79x_{2k}}$
$\theta_{1k}^{(i-j)}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 1.1x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 0.845x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 1.08x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 0.845x_{2k}}$	$\frac{x_{1k}}{x_{1k} + 0.76x_{2k}}$
$(l_{1k})^{(i-j)}$	0.356	0.356	0.356	0.356	0.356	0.04
$(l_{2k})^{(i-j)}$	0.356	0.04	0.82	0.04	0.82	0.82

Таблица 6. Оптимальные параметры моделей равновесия бинарных пар ij МКС

Бинарные пары	Модель Вильсона		Модель НРТЛ			Модель ЮНИКВАК	
	кал/моль		кал/моль		α	кал/моль	
	$\Delta\lambda_{ij}$	$\Delta\lambda_{ji}$	Δg_{ij}	Δg_{ji}		Δu_{ij}	Δu_{ji}
1–2	294.8	276.5	15.21	31.87	0.75	16.97	17.41
1–3	274.5	258.3	28.21	23.27	0.45	17.45	17.00
1–4	277.9	257.4	26.75	28.11	0.52	13.48	16.42
2–3	261.4	252.8	30.31	43.36	0.87	14.20	17.04
2–4	272.6	258.3	27.58	25.89	0.02	13.35	18.16
3–4	269.8	269.4	23.04	22.20	0.63	13.04	17.37

Таблица 7. Экспериментальные (табл. 2) и расчетные (модель Вильсона) равновесные составы пара одной из бинарных пар (1–2) МКС ($x_2 = 1 - x_1$; $y_2^* = 1 - y_1^*$; $\varepsilon = \left(y_1^{*Э} - y_1^{*P}\right)/y_1^{*Э}$; $R = 1.987$ кал/(моль K); $\frac{V_2}{V_1} = 0.837$; $\frac{V_1}{V_2} = 1.193$; $\Delta\lambda_{12} = 294.8$; $\Delta\lambda_{21} = 276.5$; $\varepsilon_{ср} = 0.029$; $R^* = 0.014$)

T, K	P_1, мм рт. ст.	P_2, мм рт. ст.	x_1, мол. д.	$(y_1^{*Э})_k$, мол. д.	$(y_1^{*P})_k$, мол. д.	ε_i
374.1	759.97	572.52	1	1	1	0
376.04	802.38	606.80	0.78328	0.82696	0.8457	0.022661
377.98	846.61	642.69	0.57525	0.64080	0.6893	0.075687
379.92	892.72	680.24	0.37537	0.44092	0.4384	0.005715
381.86	940.73	719.49	0.18306	0.22659	0.2435	0.074628
383.8	990.74	760.51	–0.00225	–0.00294	0	0

откуда

$$\gamma_3 = \frac{\frac{\Phi_3}{x_3}\left(\frac{\theta_3}{\Phi_3}\right)^{5q_2} \exp\left\{l_3 - \frac{\Phi_3}{x_3}(x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3 + x_4 l_4) + q_3 \frac{(\theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})}{(\theta_1 + \theta_2\tau_{21} + \theta_3\tau_{31} + \theta_4\tau_{41})} - \ldots\right\}}{(\theta_3 + \theta_1\tau_{13} + \theta_2\tau_{23} + \theta_4\tau_{43})^{q_3}}, \quad (27)$$

$$x_4 = 1 - (x_1 + x_2 + x_3).$$

Этот этап (как в моделях Вильсона и НРТЛ) используется (формулы (5), (25)–(27)) в программах расчета ректификационных колонн, при определении коэффициентов активности i-х компонентов жидкости γ_i (формула (20)) и их упругостей паров P_i при температурах кипения T_i (формула (5)) разделяемой смеси [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При унификации процедуры расчета оптимальных параметров моделей равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) бинарных пар многокомпонентных смесей (под атмосферным давлением) экспериментальная смесь выбиралась из литературы [5] (табл. 1). При ее выборе (для сравнительного анализа по моделям) предполагалось отсутствие в смеси азеотропов и расслаивающихся жидкостей.

На первом этапе (табл. 1–5) приведены исходные данные для расчета оптимальных параметров моделей равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) всех бинарных пар многокомпонентной смеси (табл. 1).

В табл. 6 приведены результаты расчета оптимальных параметров моделей равновесия бинарных пар ij четырехкомпонентной смеси (табл. 1).

В табл. 7 (на примере бинарной пары 1–2 МКС) приведены экспериментальные (табл. 2) и

Таблица 8. Погрешности (бинарная пара 1–2) расчета равновесных составов пара (y_1^{*P}) для трех моделей равновесия ($\varepsilon_{ср1}$ = 0.029, $\varepsilon_{ср2}$ = 0.0389, $\varepsilon_{ср3}$ = 0.041)

T, K	Модель Вильсона		Модель НРТЛ		Модель ЮНИКВАК	
	$(y_1^{*P})_k$	ε_{1i}	$(y_1^{*P})_k$	ε_{2i}	$(y_1^{*P})_k$	ε_{3i}
374.1	1	0	1	0	1	0
376.04	0.8457	0.0227	0.8792	0.0632	0.8373	0.0125
377.98	0.6893	0.0757	0.6953	0.085	0.6792	0.0599
379.92	0.4384	0.0057	0.4893	0.1097	0.4796	0.0877
381.86	0.2435	0.0746	0.2892	0.2763	0.2459	0.0852
383.8	0	0	0	0	0	0

Таблица 9. Экспериментальные составы жидкости и пара ($x_i^{Э}$, $y_i^{*Э}$) четырехкомпонентной смеси [5] (табл. 1)

T_i смеси, K	№ T_i	$x_i^{Э}$, мол. %				$y_i^{*Э}$, мол. %			
		1	2	3	4	1	2	3	4
		C_7H_{14}	C_7H_8	C_8H_{18}	C_6H_6O	C_7H_{14}	C_7H_8	C_8H_{18}	C_6H_6O
383.15	1	5.59	14.00	25.56	54.85	11.61	15.15	67.75	5.49
390.35	2	7.84	17.56	8.92	65.68	24.85	26.4	40.6	8.15
398.05	3	5.57	23.4	1.96	69.07	28	49.37	19.09	3.54

расчетные составы пара $(y_1^{*P})_k$ в k-х точках по оптимальным параметрам $\Delta\lambda_{12}$ и $\Delta\lambda_{21}$ модели Вильсона (табл. 6) и их относительные погрешности ε_i. Эта процедура осуществлялась для всех бинарных пар МКС и моделей равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК).

В табл. 8 (на примере бинарной пары 1–2) приведены погрешности расчета ε_i равновесных составов пара $(y_1^{*P})_k$ по оптимальным параметрам трех моделей равновесия. Из анализа видно, что средняя погрешность расчета по моделям равновесия составила: модель Вильсона – 2.9%, НРТЛ – 3.89%, ЮНИКВАК – 4.1%.

На втором этапе с учетом оптимальных (табл. 6) параметров моделей равновесия бинарных пар МКС определялись равновесные составы пара (y_i^{*P}) МКС (табл. 10), которые сравнивались с экспериментальными значениями ($y_i^{*Э}$) (табл. 9).

Расчеты по моделям (табл. 10) равновесных составов пара y_i^{*P} i-х компонентов смеси (формула (5)) проводились для каждой из трех экспери-

Таблица 10. Расчетные по моделям составы пара смеси (y_i^{*P}) [5] и их относительные погрешности (ε_i)

T, K	Модель Вильсона				Модель НРТЛ				Модель ЮНИКВАК			
	$y_i^{*P}(\varepsilon_i)$				$y_i^{*P}(\varepsilon_i)$				$y_i^{*P}(\varepsilon_i)$			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
383.15	11.5 (0.0095)	15.8 (0.043)	66.4 (0.02)	6.3 (0.147)	11.2 (0.0353)	15.4 (0.016)	66.10 (0.024)	7.3 (0.329)	11.7 (0.007)	15.4 (0.0165)	68.3 (0.008)	4.6 (0.162)
390.35	25.3 (0.018)	25.1 (0.049)	41.4 (0.02)	8.2 0.006	27.39 (0.102)	23.2 (0.12)	42.6 (0.049)	6.81 0.164)	26.3 (0.058)	24.3 (0.079)	41.8 (0.03)	7.6 (0.067)
398.05	27.4 (0.021)	48.5 (0.0176)	20.9 (0.095)	3.2 (0.096)	29 (0.0357)	47.4 (0.04)	20.4 (0.0686)	3.2 (0.096)	27.9 (0.0035)	46.4 (0.06)	22.4 (0.173)	3.3 (0.068)

В скобках относительная погрешность модели i-го состава пара (ε_i).

Таблица 11. Сравнение погрешностей расчета параметров моделей равновесия бинарных пар ij (ε_1) и составов пара (ε_2) смеси (табл. 10)

Бинарная смесь	Диапазон температур	Модель Вильсона		Модель НРТЛ		Модель ЮНИКВАК	
		ε_1, %	ε_2, %	ε_1, %	ε_2, %	ε_1, %	ε_2, %
1–2	374.1–383.8	2.9	5.5	3.89	10.1	4.1	4.86
1–3	374.1–398.8	3.3	2.3	7.0	10.9	2.2	5.85
1–4	374.1–455.0	2.2	5.7	4.6	6.0	3.2	7.6
2–3	383.8–398.8	2.7		6.0		4.0	
2–4	323.8–455.0	2.1		4.0		2.2	
3–4	323.8–455.0	3.0		4.5		3.4	

ментальных (табл. 9) температур кипения смеси T_i. При этом коэффициенты активности γ_i, в зависимости от модели равновесия, определялись по формулам (3), (13) и (20), упругости паров P_i – по уравнению Антуана (1) при температуре T_i (табл. 9).

Этот этап позволяет определить погрешности расчета составов пара (по моделям) многокомпонентной смеси (ε_2) и параметров моделей равновесия бинарных пар ij смеси (ε_1) (табл. 11).

Анализ расчета параметров (табл. 11) моделей равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) бинарных пар МКС в диапазоне их температур кипения (374.1–455 K) показал, что их средняя погрешность $\varepsilon_{1ср}$ составила 2.7–4.99%, а парожидкостного равновесия $\varepsilon_{2ср}$ – 4.9–9.0%.

Как известно, модель равновесия Вильсона широко используется при расчетах гомогенных многокомпонентных смесей, модель равновесия НРТЛ – при расчетах двух несмешивающихся жидкостей, требующих их декантации. Наличие азеотропов в смесях требует их устранения (технологически).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предлагается унифицированный алгоритм расчета параметров моделей парожидкостного равновесия (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) бинарных пар многокомпонентных смесей, используемых при расчетах процесса ректификации в колоннах по разделению многокомпонентных смесей под атмосферным давлением.

Алгоритм и пакет прикладных программ предусматривают расчет в два этапа: I этап – расчет оптимальных параметров трех моделей равновесия бинарных пар, входящих в многокомпонентную смесь; II этап – расчет коэффициентов активности i-х компонентов многокомпонентной смеси (при расчетах ректификационных колонн). Это позволит создать свой банк данных (пополняемый) параметров моделей равновесия бинарных пар МКС в зависимости от типа разделяемой смеси.

На примере четырехкомпонентной смеси [5] проведен расчет оптимальных параметров (по трем моделям равновесия) для шести бинарных пар этой смеси (I этап) и сравнительный анализ степени соответствия расчета парожидкостного равновесия (по трем моделям) эксперименту (II этап), учитывающий результаты I этапа.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

P, P_i	общее давление (атмосферное) смеси и упругость паров i-го компонента смеси, мм рт. ст.
R	универсальная газовая постоянная, равная 1.987 кал/(моль K)
R_k^i, Q_k^i	безразмерные групповые параметры объема и площади
r_i, q_i	безразмерные параметры i-х компонентов (модель ЮНИКВАК) смеси (молекулярные вандерваальсовские объемы и площади поверхности модели)
T_i	температура кипения i-го компонента смеси, K
Δu_{ij}, Δu_{ji}	энергетические параметры бинарных пар ij модели ЮНИКВАК, кал/моль
V_i^i, V_j^i	молярные объемы жидкости чистых компонентов при температурах кипения бинарных пар ij, см^3/моль
x_1, y_1^*	состав жидкости и пара i-го (1 – легколетучий) компонента в бинарной паре ij многокомпонентной смеси, мол. д.
α, Δg_{ij}, Δg_{ji}	энергетические параметры бинарных пар ij модели НРТЛ, кал/моль
$\Delta\lambda_{ij}$, $\Delta\lambda_{ji}$	энергетические параметры бинарных пар ij модели Вильсона, кал/моль

ν_k^i — безразмерное число групп типа k в молекуле i-го компонента

Φ_i, θ_i — безразмерные доли площади, сегментные доли, похожие на объемную

ИНДЕКСЫ

i, j — номера чистых (i – легколетучий, j – тяжелолетучий) компонентов бинарных пар ij многокомпонентной смеси

k — число контрольных точек при определении оптимальных параметров моделей равновесия бинарных пар многокомпонентной смеси

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П.* Научные основы процессов ректификации: в 2-х томах. М.: Химия, 2004.
2. *Комиссаров Ю.А., Шанг Д.К.* Многокомпонентная ректификация. М.: Химия, 2013.
3. *Холланд Ч.Д.* Многокомпонентная ректификация. М.: Химия, 1969.
4. *Гартман Т.Н., Клушин Д.В.* Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: Академкнига, 2008.
5. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. М.: Наука, 1966.
6. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.