

Расчет парожидкостного равновесия в бинарных системах

Рассматриваемые модели:

- Маргулеса
- Вильсона
- NRTL
- UNIQUAC

Избыточные энергии Гиббса

• Модель Маргулеса:
$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 - A_{21} x_2)$$

• Модель Вильсона:
$$\frac{G^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right) \quad \lambda_{ij} = a_{ji} - a_{ii}$$

• Модель NRTL:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2} \right]$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_j \tau_{ij})$$

Избыточные энергии Гиббса

- Модель UNIQUAC: $G^{ex} = G_{comb}^{ex} + G_{res}^{ex}$

$$\frac{G_{comb}^{ex}}{RT} = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} \right)$$

$$\varphi_i = r_i x_i / \sum_{j=1}^n r_j x_j$$

$$\frac{G_{res}^{ex}}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$$

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_{j=1}^n q_j x_j$$

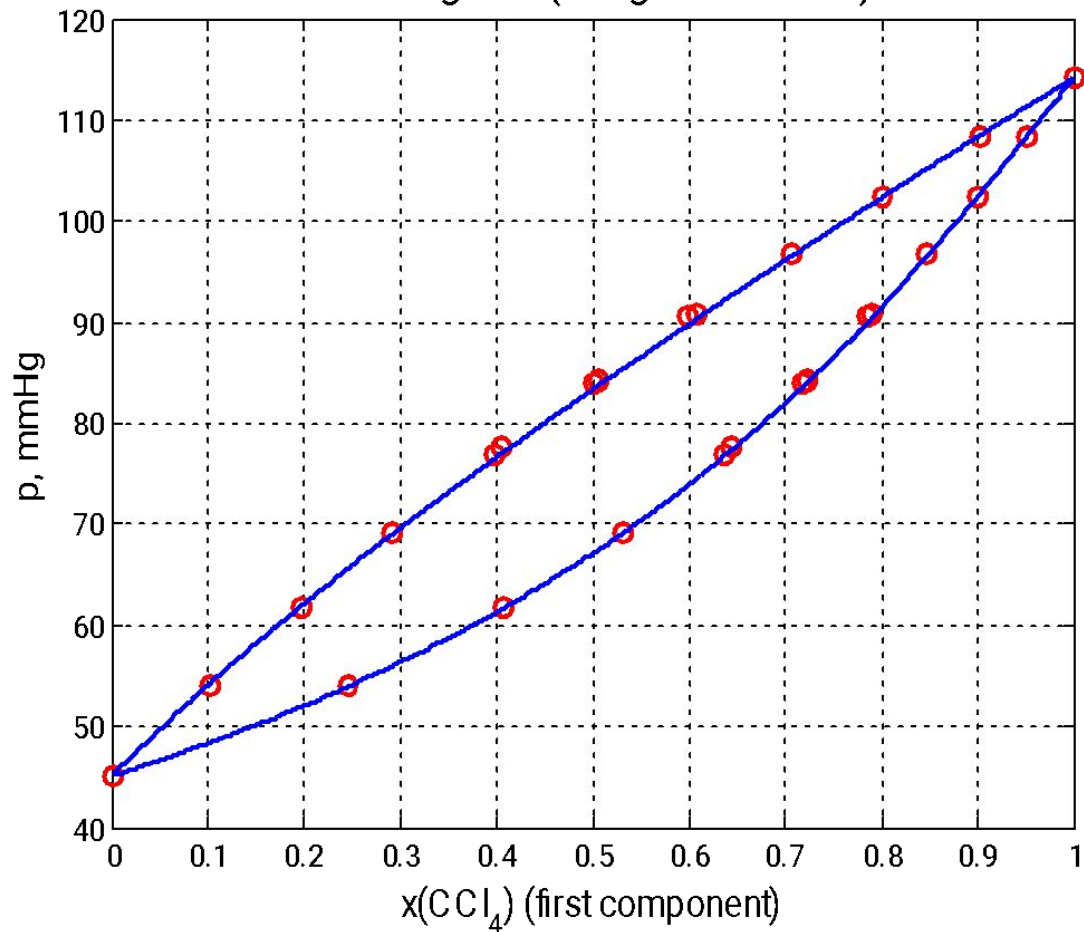
$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{C_{ij}}{RT}\right)$$

$$C_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$$

r_i, q_i - вандерваальсовы объем и поверхность молекулы

Система $\text{CCl}_4\text{-C}_7\text{H}_{16}$

P-x diagram (Margules model)



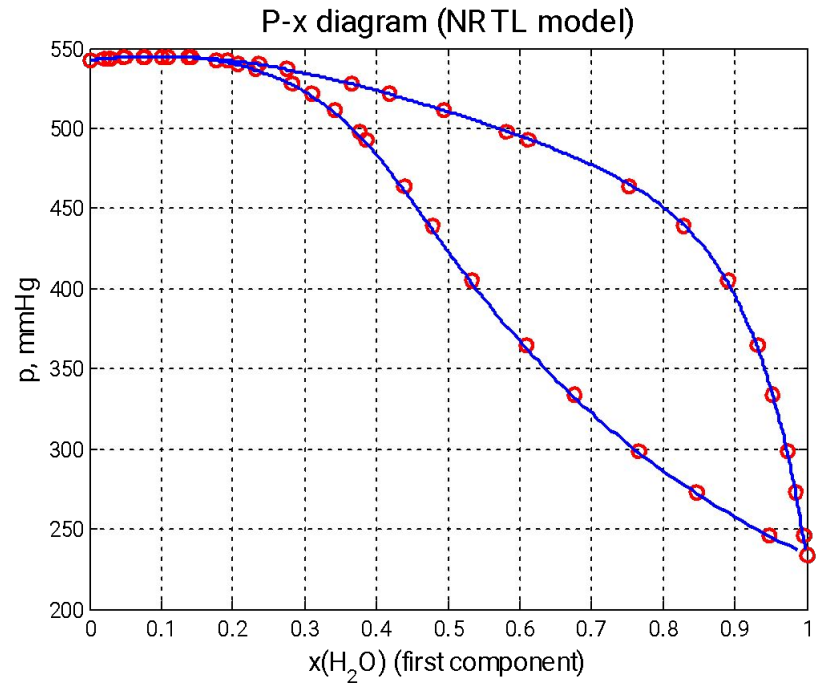
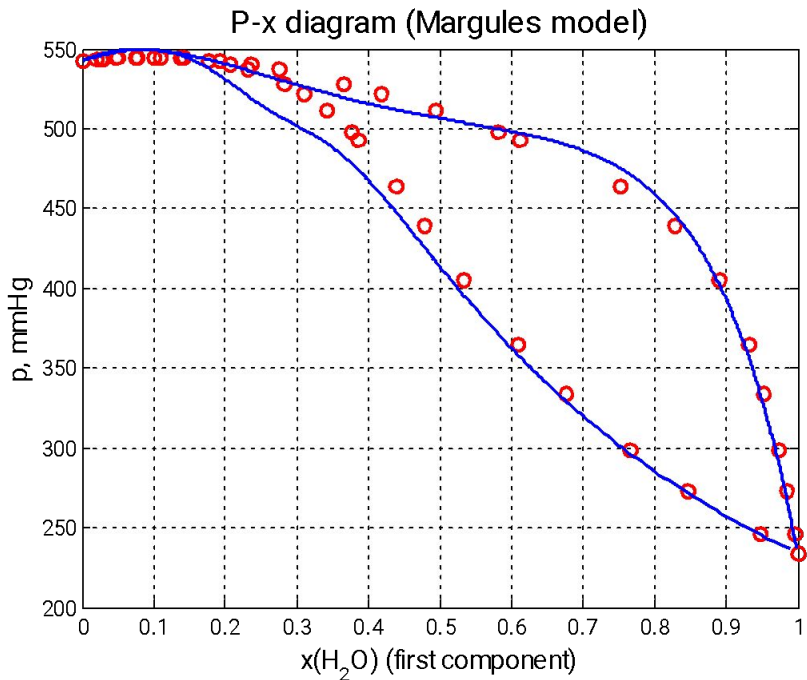
Система $\text{CCl}_4\text{-C}_7\text{H}_{16}$

| Модель | A | B | Дополнения и пояснения | R ² |
|----------|------------------|------------------|---|----------------|
| Маргулес | 0.201 ± 0.01 | 0.172 ± 0.02 | $A = A_{12},$ $B = A_{21}.$ | 0.9991 |
| Вильсон | 125 ± 63 | 33 ± 89 | $A = \lambda_{12}, V_1' = 96.67 \text{ см}^3/\text{моль}^*,$ $B = \lambda_{21}, V_2' = 146.24 \text{ см}^3/\text{моль}^*.$ | 0.9999 |
| NRTL | 279 ± 82 | -122 ± 59 | $A = g_{12} - g_{22}, \alpha = 0.47^*,$ $B = g_{21} - g_{11}.$ | 0.9999 |
| UNIQUAC | -23 ± 59 | 74 ± 64 | $A = g_{12} - g_{22}, r_1 = 3.3900^*,$ $B = g_{21} - g_{11}, r_2 = 5.1742^*,$ $q_1 = 2.9100^*, q_2 = 4.3960^*.$ | 0.9999 |

Система этанол-вода

Маргуле
с

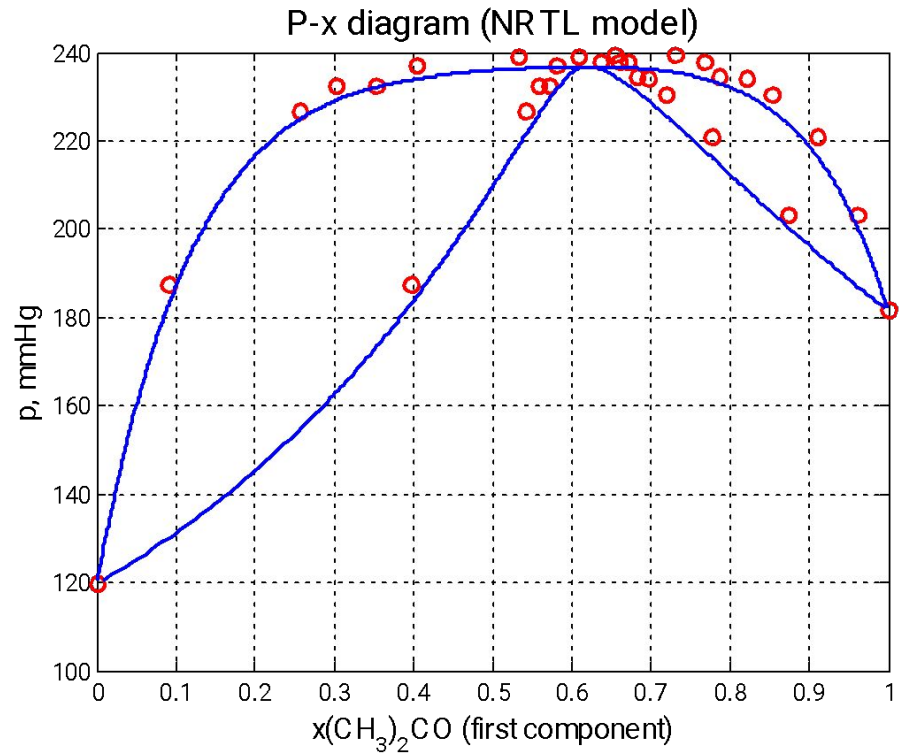
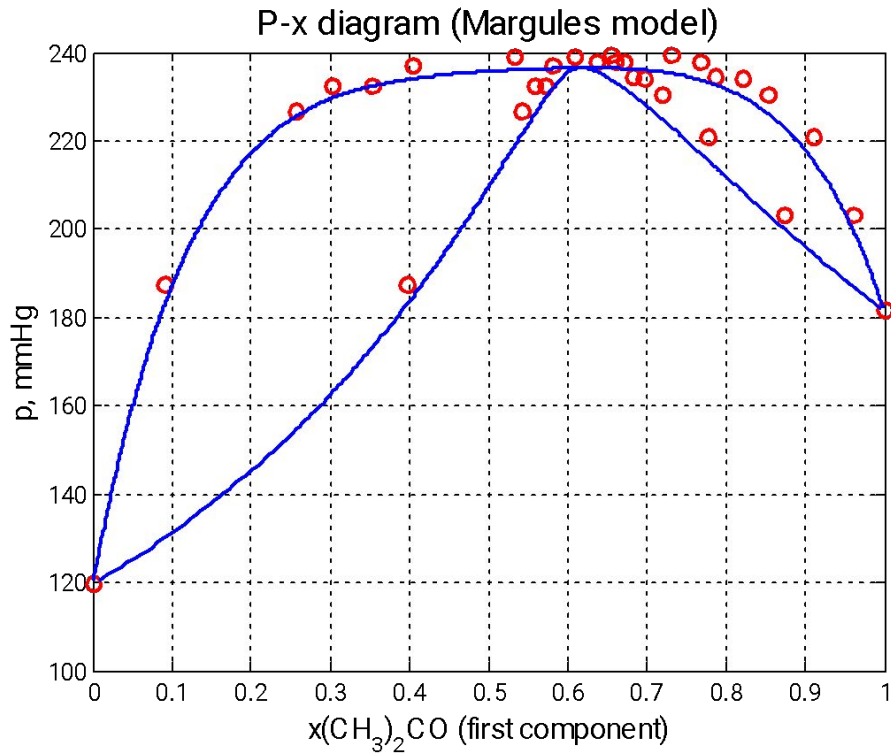
NRTL



Система этанол-вода

| Модель | A | B | Дополнения и пояснения | R ² |
|----------|--------------|------------|--|----------------|
| Маргулес | 1.179 ± 0.06 | 0.79 ± 0.1 | A = A ₁₂ , B = A ₂₁ . | 0.9648 |
| Вильсон | 926 ± 16 | 292 ± 28 | A = λ ₁₂ , V ₁ ^l = 18.0 см ³ /моль*, B = λ ₂₁ , V ₂ ^l = 58.4 см ³ /моль*. | 0.9985 |
| NRTL | 1260 ± 10 | -82.4 ± 6 | A = g ₁₂ - g ₂₂ , B = g ₂₁ - g ₁₁ , α = 0.3* | 0.9999 |
| UNIQUAC | 52 ± 11 | 347 ± 14 | A = g ₁₂ - g ₂₂ , r ₁ = 0.9200*, B = g ₂₁ - g ₁₁ , r ₂ = 2.5755*, q ₁ = 1.400*, q ₂ = 2.5880*. | 0.9997 |

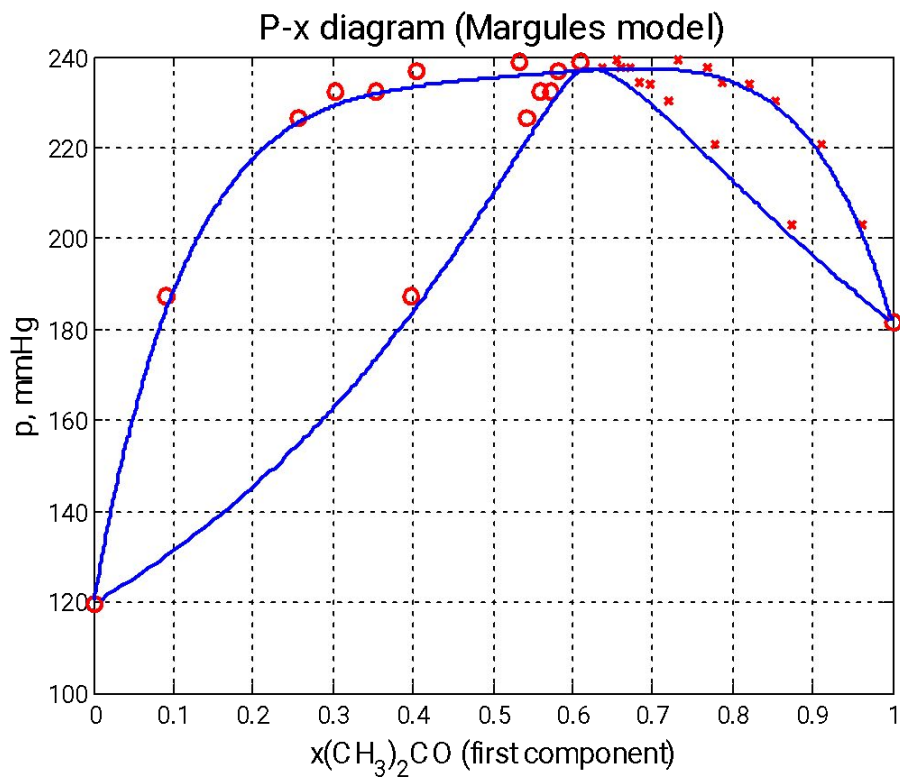
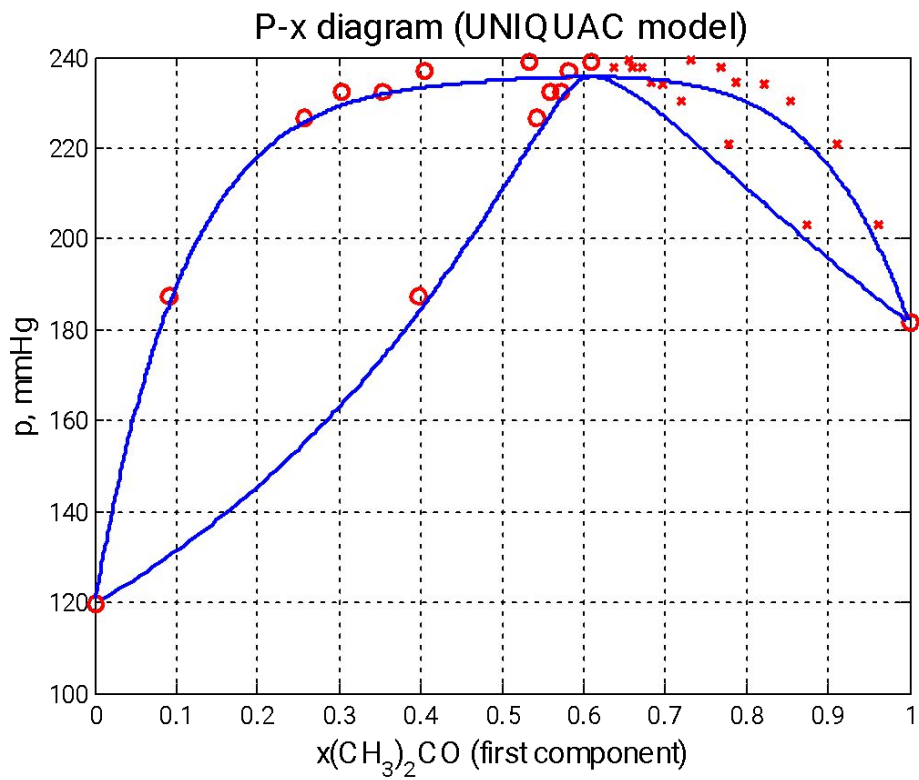
Система ацетон-гексан



Система ацетон-гексан

| Модель | A | B | Дополнения и пояснения | R ² |
|----------|------------|------------|---|----------------|
| Маргулес | 1.797±0.03 | 1.788±0.07 | A = A ₁₂ , B = A ₂₁ . | 0.9484 |
| Вильсон | 1090±38 | 387±28 | A = λ ₁₂ , V ₁ ^l = 73.5 см ³ /моль*, B = λ ₂₁ , V ₂ ^l = 130.7 см ³ /моль*. | 0.9468 |
| NRTL | 641±46 | 590±52 | A = g ₁₂ - g ₂₂ , α = 0.2913*, B = g ₂₁ - g ₁₁ . | 0.9562 |
| UNIQUAC | -40±20 | 515±36 | A = g ₁₂ - g ₂₂ , r ₁ = 2.5735*, B = g ₂₁ - g ₁₁ , r ₂ = 4.4998*, q ₁ = 2.3360*, q ₂ = 3.8560*. | 0.9546 |

Система ацетон-гексан (расчет по ограниченному набору экспериментальных данных)



Система ацетон-гексан с усеченными экспериментальными данными

| Модель | R^2 | Положение азеотропа | A | B |
|----------|--------|---------------------|------------------|----------------|
| Маргулес | 0.9816 | 0.6095 | 1.826 ± 0.08 | 1.76 ± 0.1 |
| Вильсон | 0.9815 | 0.6296 | 1059 ± 52 | 444 ± 72 |
| NRTL | 0.8361 | 0.6139 | 564 ± 74 | 667 ± 70 |
| UNIQUAC | 0.8009 | 0.6118 | -75 ± 27 | 573 ± 44 |