

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

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

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

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

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

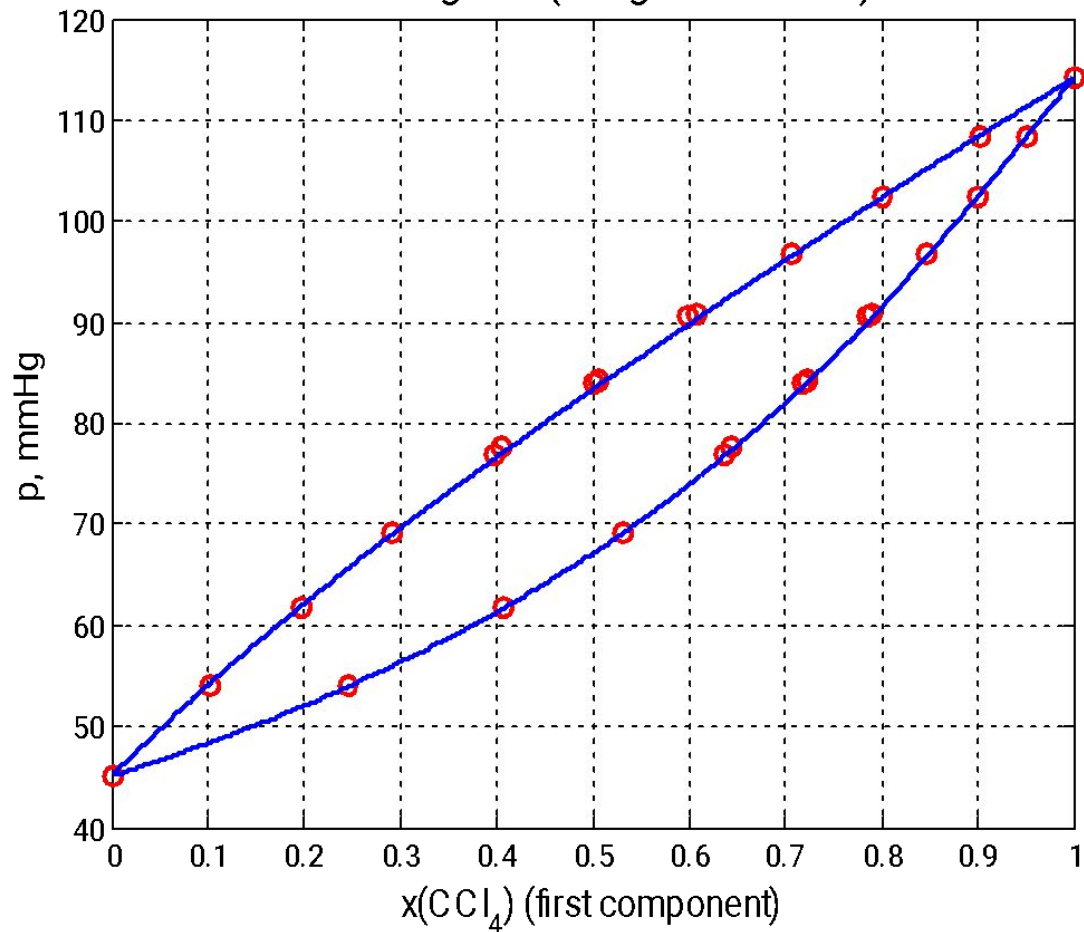
$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{C_{ij}}{RT}\right)$$

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

r_i, q_i - вандерваальсовы объем и поверхность молекулы

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

P-x diagram (Margules model)



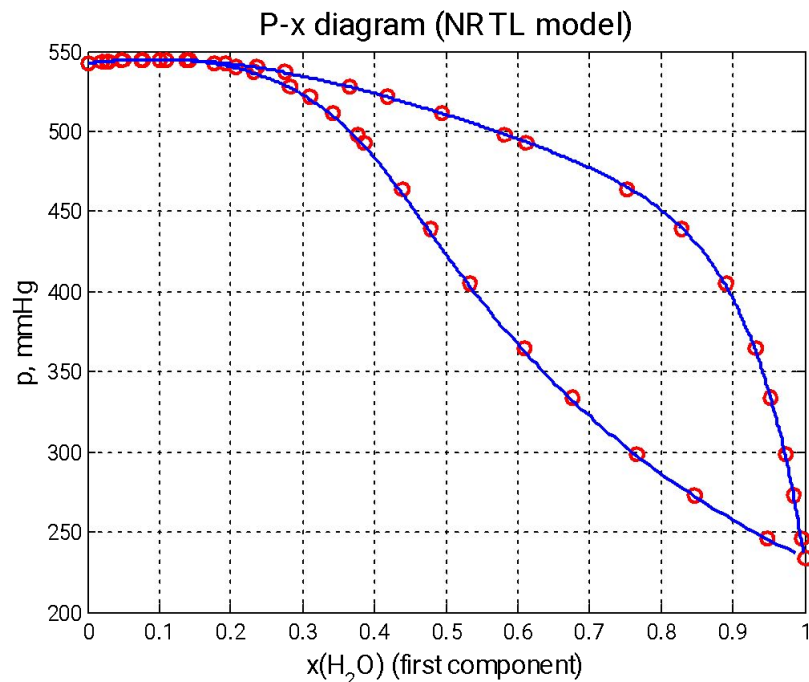
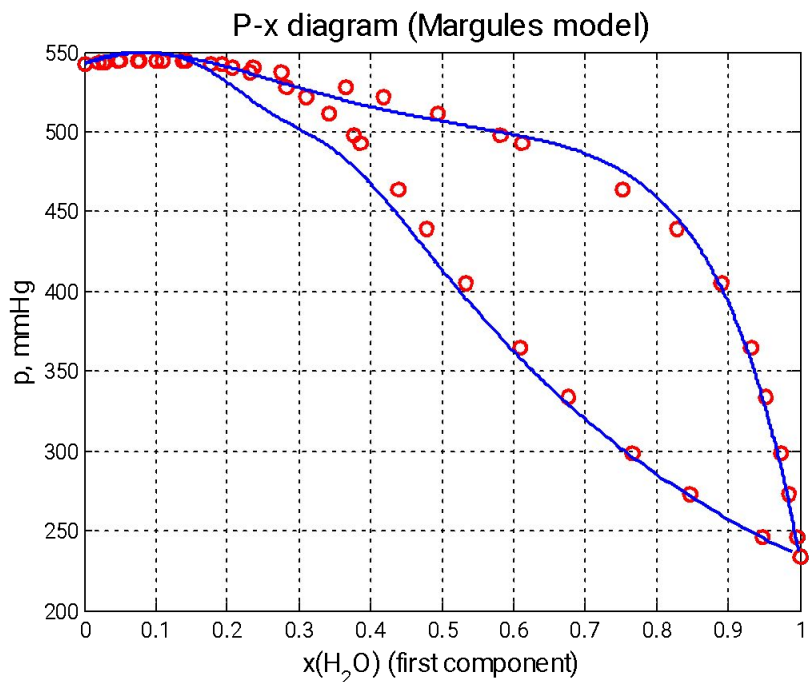
Система $\text{CCl}_4\text{-C}_7\text{H}_{16}$

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

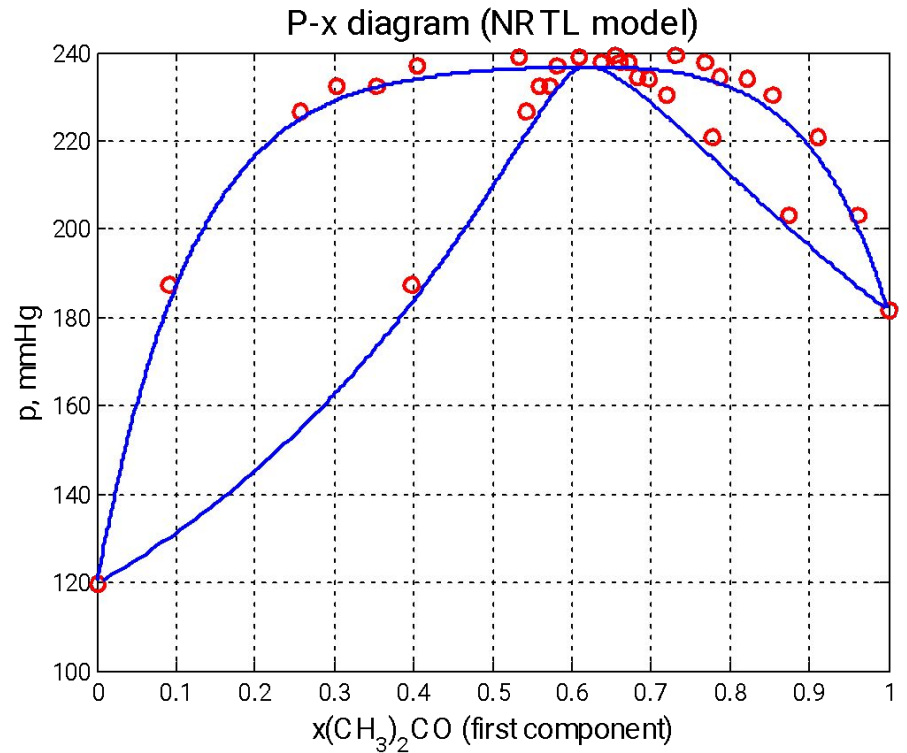
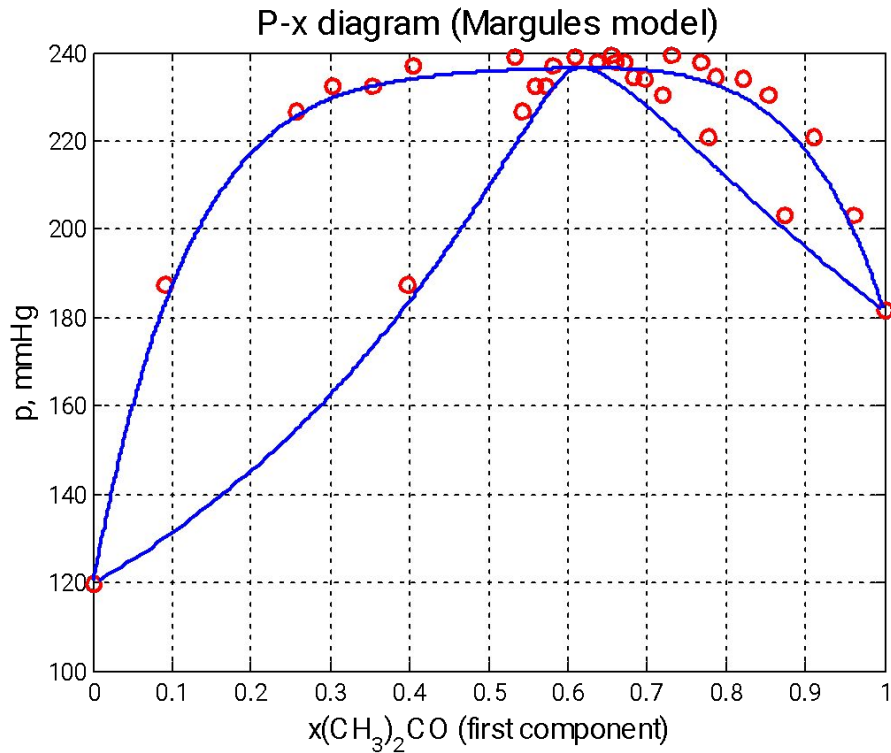
NRTL



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

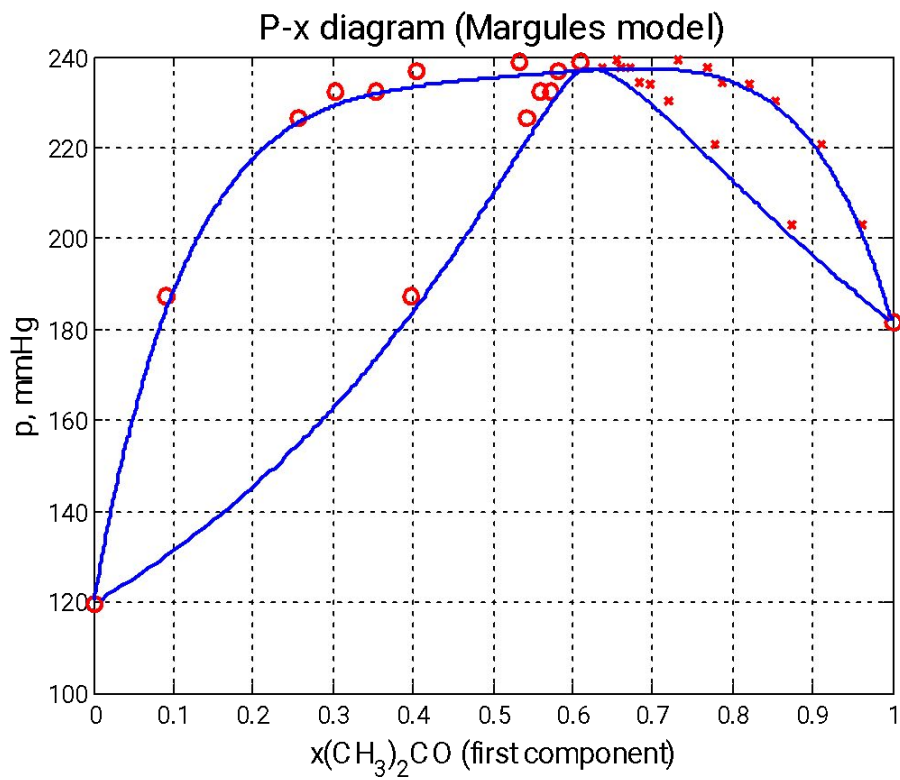
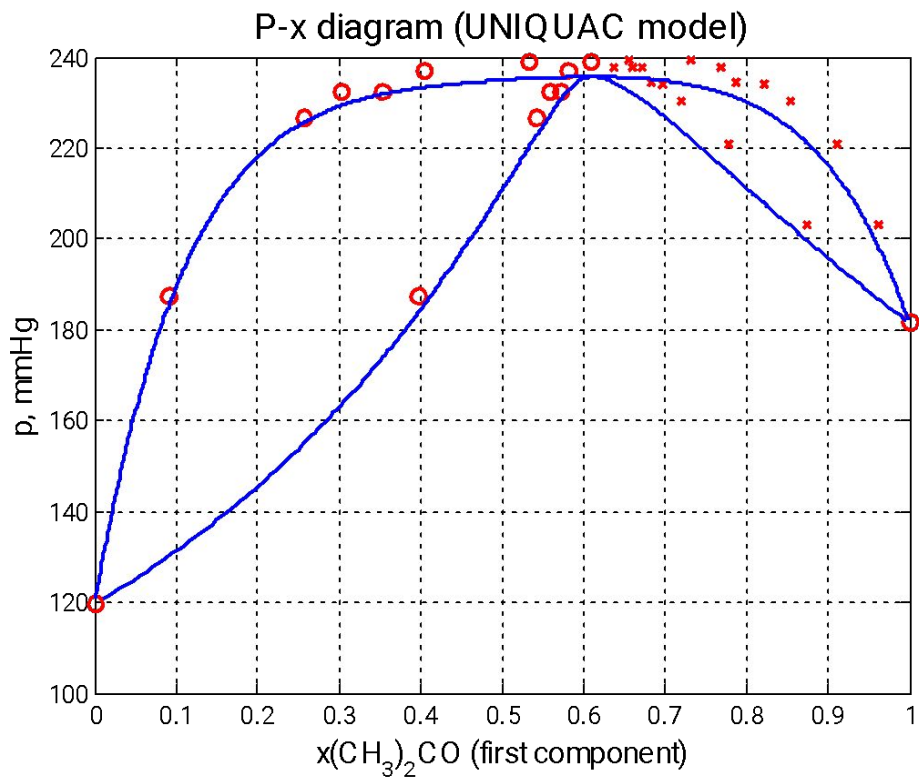
Система ацетон-гексан



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