

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ/PROCESSES AND DEVICES OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.83>

АППРОКСИМАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КРИВЫХ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ

Научная статья

Рубцова Л.Н.^{1,*}, Мошинский А.И.², Александрова Л.Ю.³, Сорокин В.В.⁴, Попов Н.С.⁵¹ ORCID : 0000-0003-1687-1890;² ORCID : 0000-0001-7135-0823;³ ORCID : 0000-0002-4444-1030;⁴ ORCID : 0000-0002-7262-0941;^{1, 2, 3, 4, 5} Санкт-Петербургский Государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (larisapns[at]mail.ru)

Аннотация

В статье рассматриваются равновесные кривые пар-жидкость для ряда физико-химических систем. Бинарные системы играют важную роль в физико-химических процессах, таких как абсорбция, ректификация, перегонка и другие. Целью работы является выбор формулы, которая является аппроксимирующей экспериментальные данные для большого набора физико-химических систем пар-жидкость, и позволяет описать кривые равновесия для отмеченных процессов в бинарных системах. Предложенная формула представляет собой математическую модель, которая косвенным образом учитывает влияние физико-химических свойств компонентов, температуры и давления на равновесное распределение компонентов в процессе. Задачей исследования являлся также подбор коэффициентов в формуле для некоторых систем и оценка погрешности соответствия экспериментальных и теоретических данных.

Использование данной аппроксимирующей формулы позволяет исследователям и инженерам более точно прогнозировать и оптимизировать процессы в бинарных системах. Так, для процессов дистилляции, при оптимизации таких параметров как давление и температура, можно изменять равновесные концентрации компонентов, что увеличивает выход целевого продукта.

Получены данные об аппроксимации некоторых бинарных систем при равновесии, которые представлены в таблице, что является научной новизной работы, приведена оценка погрешности данной формулы, подтвердившее хорошую точность. Найдена оригинальная функция простого вида для описания процесса простой перегонки. Это имеет практическое значение для разработки эффективных методов разделения смесей и повышения энергоэффективности производственных процессов.

Ключевые слова: аппроксимация, бинарная система, простая перегонка, равновесная кривая, система пар-жидкость.

APPROXIMATION OF SOME EQUILIBRIUM CURVES OF BINARY SYSTEMS BY ANALYTICAL DEPENDENCE

Research article

Rubtsova L.N.^{1,*}, Moshinskii A.I.², Aleksandrova L.Y.³, Sorokin V.V.⁴, Popov N.S.⁵¹ ORCID : 0000-0003-1687-1890;² ORCID : 0000-0001-7135-0823;³ ORCID : 0000-0002-4444-1030;⁴ ORCID : 0000-0002-7262-0941;^{1, 2, 3, 4, 5} St. Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University, Saint-Petersburg, Russian Federation

* Corresponding author (larisapns[at]mail.ru)

Abstract

The article examines the vapour-liquid equilibrium curves for a number of physicochemical systems. Binary systems play an important role in physicochemical processes such as absorption, rectification, distillation and others. The aim of the work is to select a formula that is approximating experimental data for a large set of physico-chemical vapour-liquid systems, and allows describing equilibrium curves for the noted processes in binary systems. The proposed formula is a mathematical model that indirectly takes into account the influence of physicochemical properties of components, temperature and pressure on the equilibrium distribution of components in the process. The task of the research was also the selection of the coefficients in the formula for some systems and the estimation of the error of correspondence between experimental and theoretical data.

The use of this approximating formula allows researchers and engineers to more accurately predict and optimise processes in binary systems. For example, for distillation processes, by optimising parameters such as pressure and temperature, it is possible to change the equilibrium concentrations of the components, which increases the yield of the target product.

The data on approximation of some binary systems at equilibrium are obtained, which are presented in the table, which is scientific novelty of the work, the evaluation of the error of this formula is given, confirming good accuracy. An original function of simple form for describing the process of simple distillation is found. It is of practical importance for the development of effective methods of mixture separation and increasing the energy efficiency of production processes.

Keywords: approximation, binary system, simple distillation, equilibrium curve, vapour-liquid system.

Введение

Кривые равновесия бинарных систем пар-жидкость представляют собой важный элемент в области физической химии и химической технологии, поскольку они иллюстрируют взаимосвязь между составом паровой и жидкой фазами при достижении термодинамического равновесия. Данные кривые позволяют исследовать и углубленно анализировать поведение различных смесей, что имеет широкое применение при анализе физико-химических процессов. Определение кривых равновесия может осуществляться экспериментально, путем измерения состава паровой и жидкой фаз при заданных термодинамических условиях. В типичной ситуации для оценки термодинамических свойств и поведения бинарных систем пар-жидкость, приходится использовать табличные данные, полученные экспериментальным путём [1]. Эти данные обычно включают в себя информацию о температуре, давлении, составах и парциальных давлениях компонентов в различных условиях. В некоторых случаях для целей аппроксимации равновесных зависимостей удастся применять формулы закона Рауля и на определенном интервале закон Генри [2], [3].

Среди равновесных кривых многие из них имеют похожую геометрическую структуру. Это позволяет предложить формулу, аппроксимирующую экспериментальные данные, зависящую от определенного числа параметров, подбором которых можно добиться высокой точности аппроксимации.

Основные результаты

В данной работе используется двухпараметрическая формула:

$$y^*(x) = \frac{x[1+(\alpha+\beta-1)x]}{\alpha x + \beta}, \quad x \in [0, 1], \quad \beta \neq 0 \quad (1)$$

В этом случае x — это мольная доля низкокипящего компонента (НК) в жидкой фазе, $y^*(x)$ — равновесная концентрация НК между паром и жидкостью, α и β — параметры, выбор которых позволяет аппроксимировать реальные системы. Соотношение (1) дает возможность аналитически находить определенные интегралы типа числа единиц переноса, встречающиеся при описании процессов перегонки, ректификации и возможно некоторых других. Данное соотношение было предложено и использовано для описания отмеченных процессов в насадочных колоннах в работах [4], [5]. Отметим также, что выражение (1) применено в работах [6], [7] для описания ректификации в тарельчатой системе для одной конкретной системы.

Зависимость (1) удовлетворяет необходимым для равновесной функции требованиям: $y^*(0)=0$, $y^*(1)=1$. Отметим, что соотношение (1) не может аппроксимировать системы, имеющие азеотропную точку. Такая аппроксимация нецелесообразна, когда азеотропная точка имеет важное значение для описания конкретного процесса. В этом случае формулу (1) можно использовать в интервале от $x = 0$ до координаты азеотропной точки.

Заметим, что в частном случае $\alpha+\beta=1$ формула (1) сводится к известной зависимости Рауля [8], [9]. На рис. 1 продемонстрированы отдельные кривые, описываемые уравнением (1). Видим, что некоторые приведенные графики функций (1) содержат кривые формы, часто встречающейся на практике.

Отметим также, что аппроксимационное соотношение (1) можно использовать и при расчете процессов (например абсорбции) когда кривая равновесия расположена ниже диагонали $y = x$ (например кривая 3 рис. 1).

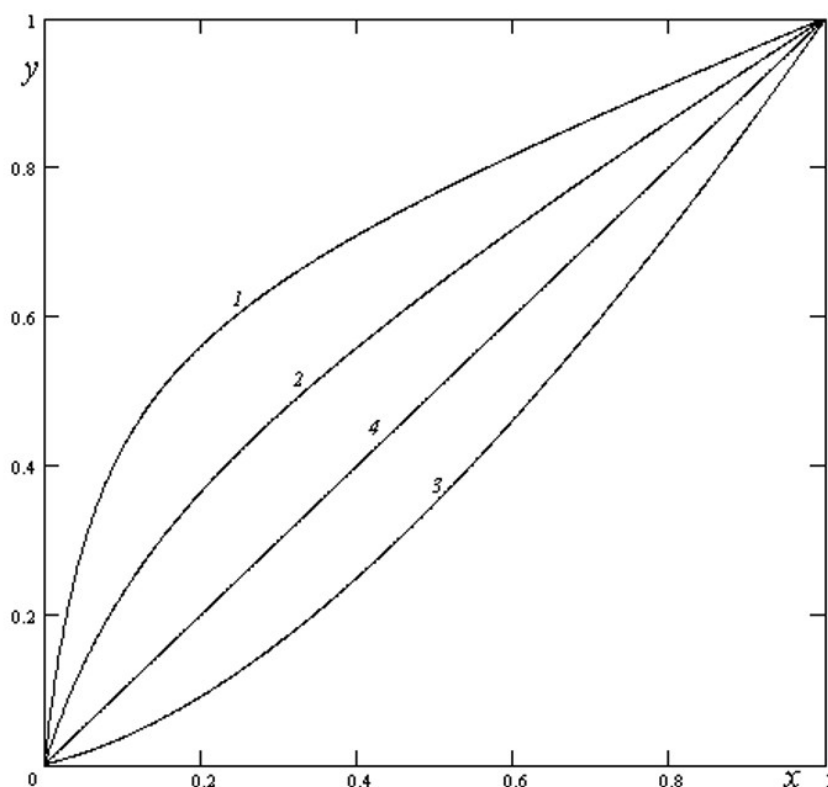


Рисунок 1 - Равновесные кривые $y^*(x)$ определяемые формулой (2)
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.83.1>

Примечание: 1 – $\alpha = 1,5$, $\beta = 0,1$; 2 – $\alpha = 1,9$, $\beta = 0,3$; 3 – $\alpha = 2$, $\beta = 4$; 4 – диагональ $y = x$ ($\beta = 1$)

Проверка пригодности формулы (1) на конкретной системе [5] показала достаточную для практики точность. В связи с этим целью данной работы является распространение этой формулы на ряд других бинарных систем. Задачей исследования будет подбор коэффициентов α и β для некоторых систем и оценка погрешности соответствия экспериментальных и теоретических данных.

В таблице представлены результаты, полученные путём обработки данных по равновесной кривой методом наименьших квадратов для ряда систем.

Таблица 1 - Значения параметров α и β для некоторых систем

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.83.2>

Система	α	β	δ
Ацетон-бензол	1,586	0,281	$8,177 \cdot 10^{-3}$
Ацетон-вода	1,303	0,017	0,027
Ацетон-этиловый спирт	1,653	0,245	$7,646 \cdot 10^{-3}$
Бензол-толуол	0,568	0,411	$1,351 \cdot 10^{-3}$
Вода-уксусная кислота	0,697	0,547	$2,73 \cdot 10^{-3}$
Метиловый спирт-вода	1,323	0,118	$5,863 \cdot 10^{-3}$
Метиловый спирт-этиловый спирт	0,041	0,672	$5,903 \cdot 10^{-3}$
Муравьиная кислота-уксусная кислота	1,35	0,62	$4,117 \cdot 10^{-3}$
Сероуглерод-четырёххлористый углерод	0,859	0,326	$4,456 \cdot 10^{-3}$

Система	α	β	δ
Хлороформ-бензол	-0,26	0,679	$9,004 \cdot 10^{-3}$
Этилацетат-уксусная кислота	0,374	0,301	$4,134 \cdot 10^{-3}$
Бромистый этил-этиловый спирт	1,201	0,019	0,022
Бромистый этил-бензол	0,565	0,296	$5,506 \cdot 10^{-3}$
Бромистый этил-гептан	0,97	0,08	$4,54 \cdot 10^{-3}$
Акролеин-метилэтилкетон	0,283	0,543	0,017
Аммиак-вода	0,816	0,057	0,012

Там же приведены соответствующие данные об среднеквадратичном отклонении экспериментальных данных от рассматриваемой зависимости (1). Эта величина определяется так:

$$\delta = \min_{\alpha, \beta} \left\{ \frac{1}{N} \sum_j^N \left(y^*(x_j) - \frac{x_j [1 + (\alpha + \beta - 1)x_j]}{\alpha x_j + \beta} \right)^2 \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где N — это число экспериментальных точек, $y^*(x_j)$ — значение экспериментальной равновесной функции в точке x_j . Поиск оптимальных значений параметров α и β проводится с помощью стандартной программы системы MathCad. При этом задавались начальные приближенные значения этих параметров. В качестве наглядной иллюстрации точности аппроксимации формулой (1) на рис. 2 представлена конкретная система.

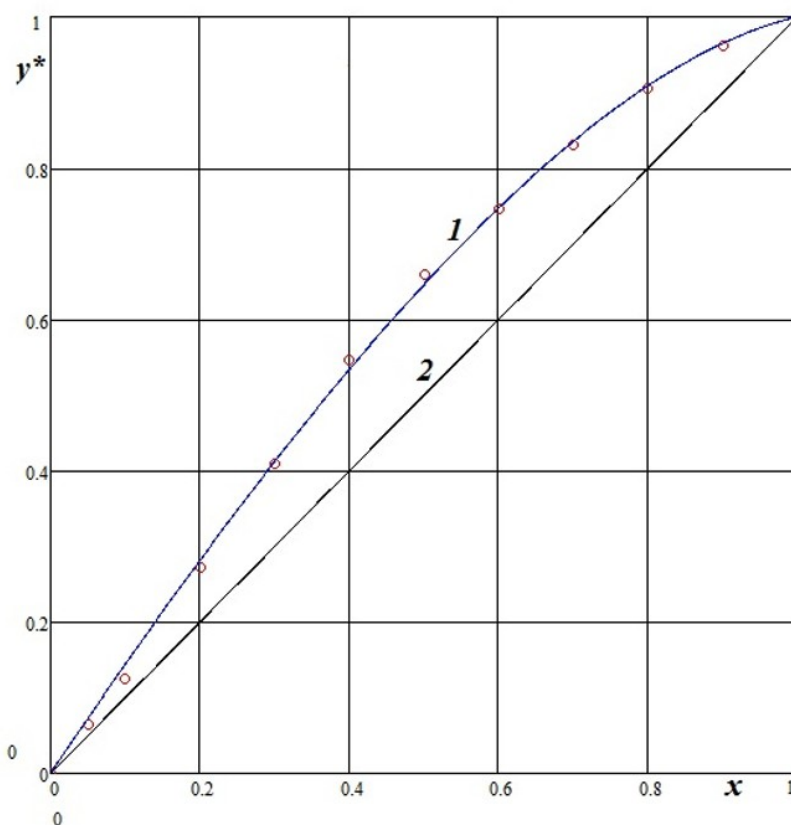


Рисунок 2 - Равновесная кривая $y^*(x)$ бинарной системы хлороформ-бензол
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.83.3>

Примечание: 1 – равновесная кривая; 2 – диагональ

На рис. 2 можно увидеть аппроксимацию бинарной системы хлороформ-бензол: точки ° – это экспериментальные данные, линия 1 – равновесная кривая, полученная с помощью формулы (1) и данных таблицы.

При описании некоторых процессов требуется знать равновесную кривую в меньшем интервале независимой переменной, чем рассматриваемом здесь $x \in (0, 1)$. В таком случае можно добиться меньшей погрешности, определяемой формулой (2). То есть формула (1) становится более надежной, чем при параметрах, представленных в таблице.

В качестве примера использования формулы (1) приведем расчетную зависимость для известного [8], [10] уравнения простой перегонки:

$$\frac{G}{G_F} = \exp \left(- \int_x^{x_f} \frac{dz}{y^*(z) - z} \right), \quad (3)$$

где G – количество жидкости в кубе испарителя, G_F – начальное количество перегоняемой смеси, x – состав НК в жидкости, x_f – содержание НК в начальной смеси, y^* – равновесная концентрация НК в паре. Для уравнения (3) после подстановки в него соотношения (1) и выполнения интегрирования, получаем выражение

$$\frac{G}{G_F} = \left(\frac{1-x_f}{1-x} \right)^a \left(\frac{x}{x_f} \right)^b \quad a = \frac{\alpha+\beta}{1-\beta} \quad b = \frac{\beta}{1-\beta} \quad (4)$$

Например, для системы бензол-толуол, взяв соответствующие значения параметров $\alpha = 0,568$ и $\beta = 0,411$ из таблицы, из формулы (4) следует выражение

$$\frac{G}{G_F} = \left(\frac{1-x_f}{1-x} \right)^{1,662} \left(\frac{x}{x_f} \right)^{0,698}. \quad (5)$$

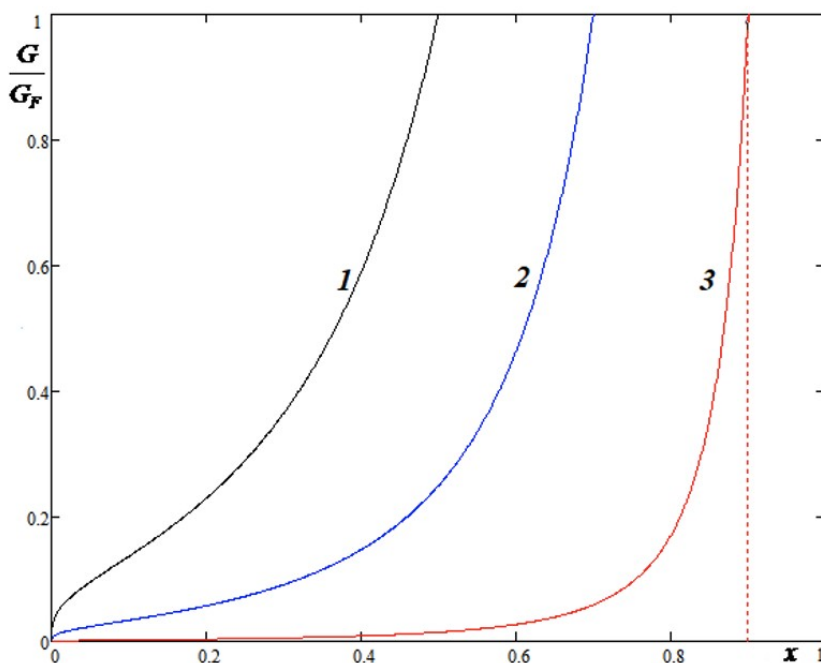


Рисунок 3 - Графики функции G/G_F , определенные зависимостью (5)

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.83.4>

Примечание: 1 – $x_f = 0,5$; 2 – $x_f = 0,7$; 3 – $x_f = 0,9$

Три кривые, в качестве примеров, приведены на рис. 3. Для кривой 3 пунктирная вертикальная линия, соответствующая $x = x_f = 0,9$ иллюстрирует, что при этом $G/G_F = 1$, что имеет место и при других x_f , в частности показанных на рис 3 кривые 1 и 2, что вытекает из соотношения (4). При малых значениях состава x , формула (5) показывает, что в окрестности нуля функция G/G_F степенная.

Заключение

В соответствии с целью работы, получены данные об аппроксимации некоторых бинарных систем при равновесии, которые представлены в таблице 1, что представляет новизну этой работы. Естественно, что формулу (1) можно использовать и для ряда других, не рассмотренных здесь систем.

Далее, найдена оригинальная (новая) функция простого вида (4) для описания процесса простой перегонки.

Таким образом, статья представляет интерес для исследования процессов ректификации, перегонки бинарных систем и ряда других процессов, кривые равновесия для которых хорошо описываются зависимостью (1), предлагая

аппроксимирующую формулу, которая может быть использована для более точного моделирования и оптимизации процессов разделения в различных промышленных и научных приложениях.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической технологии : учебник / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. — Москва : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962. — 846 с.
2. Беляева А.П. Физическая и коллоидная химия : учебник / А.П. Беляев. — Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2008. — 704 с.
3. Степановских Е.И. Физическая химия для инженеров : учебник / Е.И. Степановских, Л.А. Брусницына, Т.В. Виноградова; под общ. ред. В.Ф. Маркова. — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2022. — 264 с.
4. Мошинский А.И. Использование аппроксимационной формулы для функции фазового равновесия в случае анализа периодической перегонки с дефлегмацией при разделении бинарной смеси / А.И. Мошинский // Инженерно-физический журнал. — 2012. — Т. 85. — № 4. — С. 843–850.
5. Мошинский А.И. Анализ работы насадочной ректификационной колонны при разделении бинарной смеси / А.И. Мошинский // Инженерно-физический журнал. — 2013. — Т. 86. — № 5. — С. 1019–1031.
6. Мошинский А.И. Моделирование тепломассообменных процессов на основе обобщенных диффузионных уравнений / А.И. Мошинский. — Москва : Издательство КноРус, 2019. — 444 с.
7. Мошинский А.И. Математическое моделирование химико-технологических и биотехнологических процессов : учебник / А.И. Мошинский. — Москва : Издательство КноРус, 2021. — 336 с.
8. Фролов В.Ф. Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии» / В.Ф. Фролов. — Санкт-Петербург : Химиздат, 2003. — 608 с.
9. Кафаров В.В. Основы массопередачи / В.В. Кафаров. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва : Высшая школа, 1979. — 439 с.
10. Романков П.Г. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи) : учебное пособие для вузов / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, О.М. Флисюк. — 2-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Химиздат, 2009. — 544 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Processy i apparaty himicheskoy tehnologii [Chemical engineering processes and apparatus] / A.N. Planovskij, V.M. Ramm, S.Z. Kagan. — Moscow : State Scientific and Technical Publishing House of Chemical Literature, 1962. — 846 p. [in Russian]
2. Belyaev A.P. Fizicheskaya i kolloidnaya himiya [Physical and colloid chemistry] : textbook / A.P. Belyaev. — Moscow : GEOTAR-Media, 2008. — 704 p. [in Russian]
3. Fizicheskaya himiya dlya inzhenerov [Physical chemistry for engineers] : textbook / E.I. Stepanovskikh, L.A. Brusnitsyna, T.V. Vinogradova; edited by V.F. Markov. — Yekaterinburg : Ural University Press, 2022. — 264 p. [in Russian]
4. Moshinskii A.I. Ispol'zovanie approksimacionnoy formuly dlya funktsii fazovogo ravnovesiya v sluchae analiza periodicheskoy peregonki s deflegmatsiej pri razdelenii binarnoy smesi [Use of the approximation formula for the phase-equilibrium function in the analysis of periodic dephlegmation distillation in the separation of a binary mixture] / A.I. Moshinskii // Inzhenerno-fizicheskij zhurnal [Journal of Engineering Physics and Thermophysics]. — 2012. — Vol. 85. — № 4. — P. 843–850. [in Russian]
5. Moshinskii A.I. Analiz raboty nasadochnoj rektifikacionnoj kolonny pri razdelenii binarnoy smesi [Analysis of the operation of a packed rectifying column in the process of binary mixture separation] / A.I. Moshinskii // Inzhenerno-fizicheskij zhurnal [Journal of Engineering Physics and Thermophysics]. — 2013. — Vol. 86. — № 5. — P. 1019–1031. [in Russian]
6. Moshinskii A.I. Modelirovanie teplomassoobmennyyh processov na osnove obobshchennykh diffuzionnykh uravnenij [Modeling of heat and mass transfer processes based on generalized diffusion equations] / A.I. Moshinskii. — Moscow : KnoRus Publishing House, 2019. — 444 p. [in Russian]
7. Moshinskii A.I. Matematicheskoe modelirovanie himiko-tehnologicheskikh i biotehnologicheskikh processov [Mathematical modeling of chemical-technological and biotechnological processes] : textbook / A.I. Moshinskii. — Moscow : KnoRus Publishing House, 2021. — 336 p. [in Russian]
8. Frolov V.F. Lekcii po kursu "Processy i apparaty himicheskoy tehnologii" [Lectures on "Chemical engineering processes and apparatus"] / V.F. Frolov. — Saint Petersburg : Himizdat, 2003. — 608 p. [in Russian]
9. Kafarov V.V. Osnovy massopereedachi [Fundamentals of mass transfer] / V.V. Kafarov. — 3rd edition, rev. and enl. — Moscow : Higher School, 1979. — 439 p. [in Russian]

10. Romankov P.G. Metody rascheta processov i apparatov himicheskoy tehnologii (primery i zadachi) [Calculation methods for chemical engineering processes and apparatus (examples and problems)] : study guide for universities / P.G. Romankov, V.F. Frolov, O.M. Flisyuk. — 2nd edition, corr. — Saint Petersburg : Himizdat, 2009. — 544 p. [in Russian]