

В. В. Сергєєв, С. І. Герасимчук, Г. В. Мельник, Б. Ю. Водько

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії

Valentyn.v.sergeyev@lpnu.ua

ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ВІЛЬСОНА ДЛЯ ОПИСУ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА – ПАРА ДЛЯ АЗЕОТРОПНОЇ СИСТЕМИ ОЦТОВА КИСЛОТА – АКРИЛОВА КИСЛОТА

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.024>

За даними про склад азеотропних розчинів для системи оцтова кислота – акрилова кислота за допомогою методу ітерацій математичного пакета програм Mathcad 14 розраховано параметри напівемпіричної моделі Вільсона для температур 320, 330, 340, 350 К. Одержані параметри дали можливість описати рівновагу пара – рідина в системі оцтова кислота – акрилова кислота: розрахувати склад рівноважних фаз, коефіцієнти активності компонентів розчину і коефіцієнт розділення та побудувати ізотермічні p - x діаграми кипіння.

Ключові слова: оцтова кислота; акрилова кислота; модель Вільсона; азеотропний розчин; коефіцієнти активності; фазова рівновага.

Вступ

Параметри фазової рівноваги рідина – пара, такі як склад рівноважних фаз, коефіцієнти активності та коефіцієнти розділення, вкрай необхідні для розрахунку процесів розділення розчинів на компоненти та очищення індивідуальних речовин. Ці параметри зазвичай отримують експериментально, що забезпечує надійні результати і дає можливість оцінити всі параметри взаємодії компонентів. Але експериментальний спосіб доволі кропіткий, потребує багато часу і передбачає використання відповідного обладнання. Частково вирішити цю проблему можна за рахунок використання різноманітних математичних моделей, які за обмеженими експериментальними даними дають змогу виконати необхідні розрахунки. В роботі [1] статистично опрацьовано результати описання рівноваги рідина – пара в майже 3700 бінарних системах, які містяться у Дортмундському банку даних [2]. Дослідники порівнювали п'ять найпоширеніших рівнянь для опису рівноваги рідина – пара: Маргулеса, Ван-Лаара, Вільсона, NRTL та UNIQUAC [3–5]. Аналіз цих даних показує, що рівновагу рідина – пара для систем, що містять кисневмісні органічні сполуки, найкраще описує модель Вільсона (*Wilson equation*)

[6], яку доволі часто використовують у розрахунках таких процесів [7–10].

Акрилова кислота та її ефіри є необхідною сировиною для виробництва великої кількості як вже розроблених, так і перспективних полімерів на їх основі. Тому дослідити властивості їх розчинів та фазової рівноваги за участі цих сполук необхідно для одержання високочистих речовин, і цього процесу стосується велика кількість досліджень [11–15].

Мета нашої роботи – за даними про склад азеотропних розчинів для бінарної системи оцтова кислота – акрилова кислота розрахувати склад рівноважних фаз, коефіцієнти активності компонентів розчину та коефіцієнти розділення цієї системи. Одержані дані дадуть можливість побудувати ізотермічні діаграми кипіння системи оцтова кислота – акрилова кислота

Матеріали і методи досліджень

Дані про склад азеотропних розчинів, які ми взяли для наших розрахунків, одержано у [16] за допомогою температурної залежності тиску пари над розчинами оцтова кислота – акрилова кислота. Дослідження проводили тензіометричним методом у діапазоні температур 300–350 К і за концентрацій від 20 до 90 мол. %, в розчині

для запобігання полімеризації додавали інгібітор – гідрохінон у кількості до 0,1 %, що не могло вийти за межі чутливості методу і вплинути на результати. Точність вимірювання тиску і температури становила відповідно 100 Па і 0,1 К. На одержаних залежностях було зроблено ізотермічні перерізи, за якими визначено концентраційну залежність тиску пари над розчинами. На кривих залежності тиску пари над розчинами від їх складу розраховано точки екстремумів, що відповідали азеотропним розчинам.

Вихідні компоненти для приготування розчинів виготовлені Merck (Germany). Їх додатково очистили за допомогою перекристалізації, чисто-

ту компонентів визначали хроматографічно, вона становила не менше ніж 99,9 мас. %. Чистоту визначали за методом внутрішнього стандарту на газо-рідинному хроматографі “ЛХМ-8Д” із детектором за теплопровідністю. Колонки хроматографа (довжина 2 м, діаметр 0,4 см) були заповнені твердою фазою Chromator N-AW із розміром частинок 0,20–0,25 мм, яка містила 10 % рідкої фази ПЕГА+1 % H₃PO₄. Газ-носієй – гелій. Температура колонок 423 К, випарника 493 К.

Склад азеотропних розчинів, температуру і тиск, що їм відповідають, наведено у табл. 1. Склад фаз у цій таблиці й надалі вказано у мольних відсотках або мольних частках більш легкокиплячого компонента – оцтової кислоти.

Таблиця 1

Склад азеотропних розчинів системи оцтова кислота – акрилова кислота

<i>x</i> , мол. %	93,2	87,9	84,7	82,6
<i>T</i> , К	320	330	340	350
<i>p</i> , кПа	6,83	11,33	18,37	29,06

Таблиця 2

Тиск парів та коефіцієнти активності компонентів азеотропних розчинів

<i>T</i> , К	<i>x</i> ₁	<i>p</i> , Па	<i>p</i> ₁ ^o , Па	<i>p</i> ₂ ^o , Па	γ_1	γ_2
320	0,932	6830	2011	6706	3,3971	1,0185
330	0,879	11330	3450	10676	3,2841	1,0612
340	0,847	18370	5706	16478	3,2194	1,1148
350	0,826	29060	9130	24732	3,1830	1,1750

Якщо виразити парціальний тиск компонента розчину (*p_i*) через його вміст у газовій та рідкій фазах, то одержимо такі рівняння:

$$p_i = p_i^o x_i \gamma_i \quad (1)$$

$$p_i = p y_i \quad (2)$$

де *x_i*, *y_i* – вміст компонента розчину в рідкій та газовій фазах відповідно; *p*, *p_i^o* – загальний тиск пари над розчином та тиск пари над чистим компонентом; γ_i – коефіцієнт активності компонента.

Прирівнявши рівняння (1) і (2), одержимо вираз для розрахунку коефіцієнта активності компонента розчину:

$$\gamma_i = (p y_i) / (p_i^o x_i) \quad (3)$$

У випадку азеотропного розчину склад пари і склад рідини однакові *x_i* = *y_i*, тому:

$$\gamma_i = p / p_i^o \quad (4)$$

На основі даних про склад азеотропних розчинів та даних про тиск насиченої пари чистих компонентів [17] за рівнянням (4) розраховано значення коефіцієнтів активності для компонентів розчину в азеотропних точках. Одержані значення наведено в табл. 2 (параметри з індексом 1 відповідають оцтовій кислоті, з індексом 2 – акриловій кислоті). Експериментальні дані для цієї системи одержано в діапазоні 300–350 К, але за температур, нижчих від 320 К, система не азеотропна, тому виконували розрахунки в діапазоні 320–350 К з кроком 10 К.

Рівняння моделі Вільсона пов’язують її емпіричні параметри із коефіцієнтами активності та складом розчину за рівняннями:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \\ \ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \end{cases} \quad (5)$$

За значеннями коефіцієнтів активності й даними про склад азеотропних розчинів ми розв'язали систему рівнянь (5) і визначили параметри моделі Вільсона для цих значень. Одержані значення параметрів моделі для досліджених температур наведено в табл. 3.

Результати досліджень та їх обговорення

За допомогою одержаних параметрів моделі Вільсона за рівняннями (5) ми розрахували значення коефіцієнтів активності компонентів розчину та їх парціальні тиски за рівнянням (1) для усіх досліджених температур у всьому концентраційному діапазоні з кроком 0,1. Одержані дані наведено в табл. 4.

Таблиця 3

Параметри моделі Вільсона

T, K	Λ_{12}	Λ_{21}
320	1,0998	0,15096
330	0,85496	0,11823
340	0,75149	0,06839
350	0,516359	0,059648

Таблиця 4

Розраховані за моделлю Вільсона коефіцієнти активності й парціальні тиски компонентів

x	γ_1	γ_2	p_1 , Па	p_2 , Па	γ_1	γ_2	p_1 , Па	p_2 , Па
	320 K				330 K			
0		1,0000	2011	0		1,0000	3450	0
0,1	1,9616	1,0043	1817	1315	2,4798	1,0070	3127	2647
0,2	1,8085	1,0189	1639	2426	2,1864	1,0297	2842	4669
0,3	1,6657	1,0474	1474	3351	1,9360	1,0725	2590	6201
0,4	1,5331	1,0956	1322	4113	1,7217	1,1427	2365	7353
0,5	1,4105	1,1734	1180	4729	1,5380	1,2539	2163	8210
0,6	1,2980	1,2999	1045	5223	1,3804	1,4320	1976	8843
0,7	1,1963	1,5147	914	5616	1,2460	1,7348	1795	9312
0,8	1,1071	1,9173	771	5940	1,1335	2,3137	1596	9681
0,9	1,0356	2,8306	569	6250	1,0451	3,7160	1282	10042
1	1,0000		0	6706	1,0000		0	10676
	340 K				350 K			
0		1,0000	5706	0		1,0000	9130	0
0,1	2,8762	1,0086	5179	4740	3,8003	1,0140	8332	9399
0,2	2,4714	1,0360	4729	8145	3,0170	1,0561	7714	14923
0,3	2,1415	1,0869	4341	10586	2,4636	1,1299	7221	18278
0,4	1,8701	1,1695	4004	12326	2,0583	1,2449	6820	20362
0,5	1,6450	1,2995	3707	13553	1,7525	1,4205	6484	21672
0,6	1,4571	1,5083	3443	14406	1,5164	1,6965	6196	22502
0,7	1,2997	1,8685	3198	14991	1,3306	2,1664	5933	23035
0,8	1,1682	2,5852	2950	15400	1,1828	3,0980	5657	23403
0,9	1,0617	4,5284	2584	15746	1,0672	5,6623	5169	23754
1	1,0000		0	16478	1,0000		0	24732

Одержані значення коефіцієнтів активності свідчать про те, що система характеризується додатним відхиленням від закону Рауля. За цими значеннями коефіцієнтів активності компонентів і їх парціальних тисків за рівняннями (6), (7) розраховано склад рівноважних фаз, який наведено у табл. 5.

$$x_i = p_i / (p^o_i \gamma_i). \quad (6)$$

$$y_i = p_i / p. \quad (7)$$

Також було розраховано коефіцієнти розділення (α) цієї системи, які дають можливість визначити оптимальні умови для перегонки такої бінарної системи. Їх наведено у табл. 5.

$$\alpha = \frac{y_i(1-x_i)}{x_i(1-y_i)} \quad (8)$$

Таблиця 5

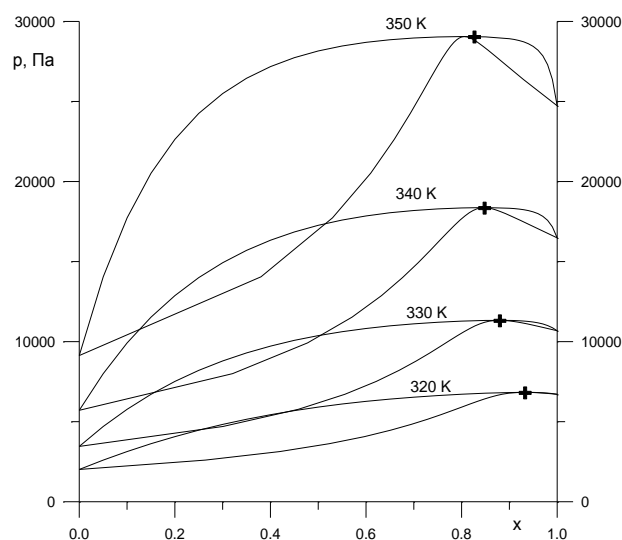
Склад рівноважних фаз та коефіцієнти розділення

320 K				330 K			340 K			350 K		
x	y	p, Па	α	y	p, Па	α	y	p, Па	α	y	p, Па	α
0	0,00	2011		0,00	3450		0,00	5706		0,00	9130	
0,1	0,42	3133	6,51	0,46	5774	7,62	0,48	9919	8,24	0,53	17731	10,15
0,2	0,60	4065	5,92	0,62	7511	6,57	0,63	12874	6,89	0,66	22637	7,74
0,3	0,69	4825	5,30	0,71	8791	5,59	0,71	14928	5,69	0,72	25500	5,91
0,4	0,76	5434	4,67	0,76	9718	4,66	0,75	16330	4,62	0,75	27181	4,48
0,5	0,80	5909	4,01	0,79	10373	3,80	0,79	17261	3,66	0,77	28156	3,34
0,6	0,83	6268	3,33	0,82	10819	2,98	0,81	17849	2,79	0,78	28697	2,42
0,7	0,86	6529	2,63	0,84	11108	2,22	0,82	18190	2,01	0,80	28968	1,66
0,8	0,89	6711	1,93	0,86	11277	1,52	0,84	18350	1,30	0,81	29059	1,03
0,9	0,92	6819	1,22	0,89	11324	0,87	0,86	18330	0,68	0,82	28923	0,51
1	1,00	6706		1,00	10676		1,00	16478		1,00	24732	

Коефіцієнти розділення цієї системи зростають із температурою, тому розділення системи перегонкою з цього погляду краще здійснювати за більших значень температури, але це може призвести до полімеризації акрилової кислоти.

За даними про склад рівноважних фаз ми побудували ізотермічні діаграми кипіння для азеотропної бінарної системи оцтова кислота – акрилова кислота за температур 320, 330, 340 та 350 K.

Розраховані діаграми кипіння подано на рисунку. На відповідних діаграмах точками позначено склад азеотропних розчинів, на основі яких виконано розрахунок. Як видно з рисунка, одержані діаграми в межах похибки збігаються із експериментальними точками, що свідчить про задовільний збіг експериментальних даних із розрахованими за рівнянням Вільсона для усіх досліджених температур.



Ізотермічні діаграми кипіння системи оцтова кислота – акрилова кислота

Висновки

Одержані результати свідчать про те, що модель Вільсона дає можливість за обмеженими експериментальними даними розрахувати склад

рівноважних фаз у всьому концентраційному діапазоні і побудувати відповідні діаграми кипіння. Водночас вона демонструє доволі непоганий збіг із експериментальними точками. Тому її можна рекомендувати для таких розрахунків. Однак вона не може повністю замінити експериментальні дослідження із визначення складу фаз, тому цей тип моделей ураховує тільки ступінь відхилення властивостей розчину від ідеального через коефіцієнти активності компонентів, тому не може охопити всі можливі взаємодії між компонентами в розчині, а також не враховує ступінь неідеальності парової фази. У кожній бінарній системі є специфічні взаємодії між її компонентами, тому неможливо підібрати єдину універсальну модель, що зможе ідеально описати властивості будь-якої системи.

References

1. Novak, J. P., Matous, J., Sobr, J. (1984). Zhodnoceni korelacnich vztahu pro rovnovahu kapalina-para. *Chem. Prumysl.*, 1, 39–43.
2. Gmehlin, J., Onken, U., Arlt, W. (1977). Vapor-liquid equilibrium data collection. Chemistry Data Series, DECHEMA. Frankfurt-on-Main.
3. Huazhou, Li. (2021). Multiphase Equilibria of Complex Reservoir Fluids: An Equation of State Modeling Approach. Springer Nature.
4. Madson, P. W. (2016). Ethanol Distillation: The Fundamentals. Cincinnati: Katzen International, n.d. Print.
5. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P. (2001). The properties of gases and liquids. New York: McGraw-Hill.
6. Burgard, A. P., Eason, J. P., Eslick, J. C., Ghouse, J. H., Lee, A., Biegler, L. T., Miller, D. C. (2018). A Smooth, Square Flash Formulation for Equation Oriented Flowsheet Optimization, *Computer Aided Chemical Engineering* 44, 871–876. DOI: 10.1016/B978-0-444-64241-7.50140-3.
7. Horng-JangLiaw, Chia-LingTang, Jim-Shoung Lai (2004) A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid. September, *Combustion and Flame*, 138(4), 308–319. DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.06.002.
8. David, A. Palmer (2019) CRC Handbook of Applied Thermodynamics. CRC Press.
9. Gerasymchuk, S. I., Poliuzhyn, I. P., Melnyk, H. V., Pavlovskiy, Y. P., Sergeev, V. V. (2019). Phase Vapor-Liquid Equilibrium for the Solutions of Dimethylzinc and Dimethyl Selenide. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2(2), 1–6. DOI: 10.23939/ctas2019.02.001.
10. Gerasymchuk, S. I., Poliuzhyn, I. P., Melnyk, H. V., Pavlovskiy, Yu. P., Sergeiev, V. V. (2020). Фазова рівновага пара – рідина розчинів диметилелуру та диметилкадмію. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 3(1), 1–8. DOI: 10.23939/ctas 2020.01.001.
11. Wisniak, J., Peralta, R.D., Infante, R., Cortez, G., López, R.G. (2005). Densities, isobaric thermal compressibilities and derived thermodynamic properties of the binary systems of cyclohexane with allyl methacrylate, butyl methacrylate, methacrylic acid, and vinyl acetate at $t=(298.15 \text{ and } 308.15)\text{K}$ *Thermochemical Acta*, 437(1–2), 1–6. DOI: 10.1016/J.TCA.2005.06.007.
12. Wisniak, J., Cortez, G., Peralta, R. D., Infante, R., Elizalde, L. E. (2007). Some Thermodynamic Properties of the Binary Systems of Toluene with Butyl Methacrylate, Allyl Methacrylate, Methacrylic Acid and Vinyl Acetate at 20, 30 and 40 °C. *Journal of Solution Chemistry*, 36(8), 997–1022. DOI: 10.1007/s10953-007-9165-y.
13. Peralta, R.D., Infante, R., Cortez, G., Wisniak, J. (2007). Densities and derived thermodynamic properties of the binary systems of benzene with butyl methacrylate, allyl methacrylate, methacrylic acid, and vinyl acetate at 298.15 k *Chemical Engineering Communications*, 194(5), 635–647. DOI: 10.1080/00986440600992701.
14. Eck, B., Maurer, G. (2003) Modeling of phase equilibria for the evaporative precipitation of methacrylic acid and acetic acid from aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibrium*, 2, 281–307. DOI: 10.1016/S0378-3812(03)00128-6.
15. Chein-Hsiun, Tu., Yuh-Shen, Wu., Tzu-Ling, Liu (1997). Isobaric vapor-liquid equilibria of the methanol, methyl acetate and methyl acrylate system at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 135, 97–108. DOI: 10.1016/S0378-3812(97)00054-X.
16. Сергеев В. В. (2013). Хімічна термодинаміка сполук акрилового ряду: дис. д-ра хім. наук. Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка.
17. Boublik, T., Fried, V., Hala, E. (1973). The Vapour pressure of pure substances. Amsterdam etc.: Elsevier.

Застосування моделі Вільсона для опису фазової рівноваги рідина пара для азеотропної...

V. V. Serheyev, S. I. Gerasymchuk, H. V. Melnyk, B. Yu. Vodko
Lviv Polytechnic National University,
Department of Physical, Analytical and General Chemistry

**APPLICATION OF WILSON'S MODEL FOR DESCRIPTION OF PHASE EQUILIBRIUM
OF VAPOR LIQUID FOR AZEOTROPIC SYSTEM ACETIC ACID – ACRYLIC ACID**

Based on data on the composition of azeotropic solutions for the acetic acid – acrylic acid system, the parameters of the semi-empirical Wilson model for temperatures 320, 330, 340, 350 K were calculated using the mathematical software package Mathcad 14 by iterations. The obtained parameters made it possible to describe the vapor-liquid equilibrium in the acetic acid-acrylic acid system: to calculate the composition of the equilibrium phases, the activity coefficients of the solution components, the separation coefficient and to construct *p-x* isothermal boil diagrams.

Key words acetic acid; acrylic acid; Wilson's equation; azeotropic solution; activity coefficients; phase equilibrium.