

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ИСПАРЕНИЯ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2011 С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20 лет Октября 84, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 08.02.2011 г.

Аннотация. Изучены фазовые равновесия в системах вода — валериановая кислота, этанол — вода — валериановая кислота, определены предельные коэффициенты испарения валериановой кислоты при различной концентрации этанола, получены аналитические зависимости, позволяющие рассчитывать предельные коэффициенты испарения валериановой кислоты в функции мольной доли этанола.

Ключевые слова: фазовые равновесия, валериановая кислота, вода, этанол, предельные коэффициенты испарения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время к качеству этанола, используемого в медицине и ликероводочной продукции, предъявляются очень высокие требования, что вызывает необходимость совершенствования существующих технологий брагоректификации. Данные о парожидкостном равновесии в бинарных и тройных системах, встречающихся в спиртовом производстве, имеют первостепенное значение для расчетов, разработки и оптимизации ректификационных процессов. С точки зрения физической химии в этой области до сих пор остается нерешенным ряд задач, связанных с созданием теоретически обоснованных моделей, способных с удовлетворительной точностью описывать свойства равновесных фаз, используя минимум экспериментальных данных [1]. Изучению фазового равновесия между жидкостью и паром в системах, включающих наряду с этанолом и водой другие летучие примеси, посвящены работы ряда отечественных и зарубежных исследователей, которые отражены в обзорной части публикаций [1, 2]. Отметим, что до сих пор не изучены коэффициенты испарения ряда вредных микропримесей пищевого этанола. К числу таких примесей можно отнести органические кислоты, оказывающие отрицательное влияние на потребительские свойства ректифицированного этанола.

В связи с этим в настоящей работе проведены экспериментальные исследования фазовых равновесий в системах из этанола, воды и валериановой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в модифицированном приборе циркуляционного типа, схема которого приведена на рис. 1. Прибор представлял собой цилиндрический сосуд **1**, нижняя часть которого служила кубом и была снабжена гильзой для термометра **7** и краном Маевского **8** для отбора жидкой фазы. Верхняя часть имела термостатирующую рубашку **2** с отверстием для термометра **7** и штуцерами **12** для ввода и вывода термостатирующей жидкости. Прибор соединялся с холодильником Либиха **5** с расширителем **11** и счетчиком капель **6**. Весь аппарат был заключен в теплоизоляционную оболочку **3** из листового и шнурового асбеста, внутри которой располагались нагревательные элементы **10** из нихромовой проволоки, питающиеся от лабораторных автотрансформаторов. Нижний нагреватель служил для кипячения жидкости в кубе, верхний для предотвращения частичной конденсации пара на стенках сосуда.

Исследуемый раствор заливали в куб прибора и нагревали до кипения при перемешивании магнитной мешалкой **4**, что исключало возможность перегрева жидкости, пары кипящей жидкости конденсировались в холодильнике, дистиллят возвращался в куб прибора. Нагрев вели таким образом, чтобы циркуляция составляла 30—40 капель в минуту, время циркуляции 30 мин. При установившемся равновесии, признаком которого служили постоянство состава фаз, а также неизменность

температуры кипения исследуемой смеси, производили отбор проб на анализ.

Состав жидкой и паровой равновесных фаз анализировали на газовом хроматографе Цвет 800 с пламенно-ионизационным детектором. Процентное содержание компонентов находили методом абсолютной калибровки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесие между жидкостью и паром было исследовано в системах вода — валериановая кислота и этанол — вода — валериановая кислота (содержание кислоты изменялось от 0,001 до 0,004 % мол., мольная доля этанола варьировалась от 0 до 39,32 %).

Численные значения предельных коэффициентов испарения валериановой кислоты K_3^0 (при стремящейся к нулю концентрации этой кислоты) получены экстраполяцией на нулевую концентрацию зависимостей коэффициентов испарения кислоты от ее содержания в жидкой фазе. Эти зависимости (рис. 2) определялись по экспериментальным данным.

Предельные коэффициенты испарения примесей в функции содержания этанола в жидкой фазе представлены на рис. 3. Как видно, с повышением содержания этилового спирта наблюдается значительное снижение коэффициентов испарения кислоты.

Для получения аналитических зависимостей, позволяющих рассчитывать предельные коэффициенты испарения органических кислот в функции мольной доли этилового спирта, использовали соотношение:

$$K_i^0 = \frac{P_i^0}{P} \gamma_i^0, \quad (1)$$

где P_i^0 — давление насыщенных паров i -го компонента, γ_i^0 — предельный коэффициент активности i -го компонента; P — давление в системе. Для i -го компонента индекс 1 был присвоен этанолу, 2 — воде, 3 — валериановой кислоте.

Для расчета γ_3^0 применяли интерполяционное уравнение, связывающее коэффициент активности i -го компонента и состав раствора n -компонентной системы:

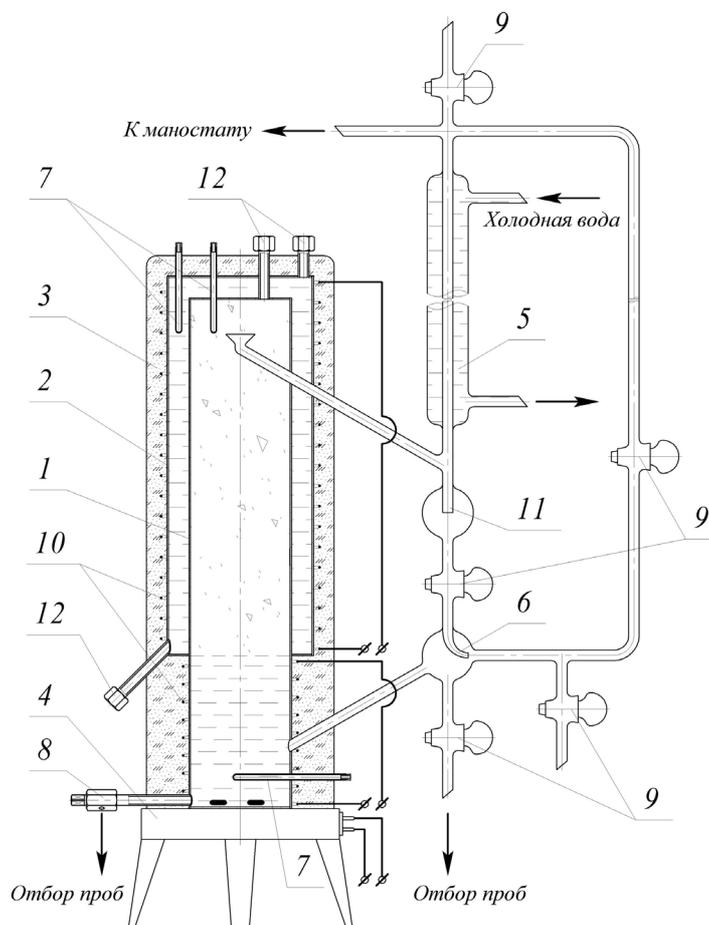


Рис. 1. Модифицированный прибор циркуляционного типа

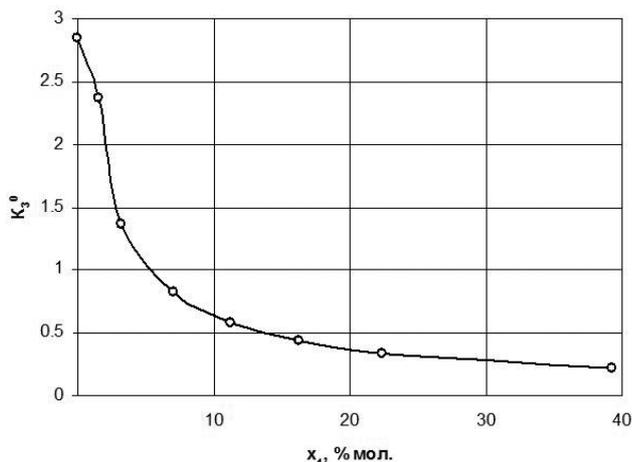


Рис. 2. Зависимость коэффициентов испарения валериановой кислоты от содержания кислоты в жидкой фазе: 1 — $x_1=0$; 2 — $x_1=1,59$; 3 — $x_1=3,28$; 4 — $x_1=7,03$; 5 — $x_1=11,31$; 6 — $x_1=16,32$; 7 — $x_1=22,36$

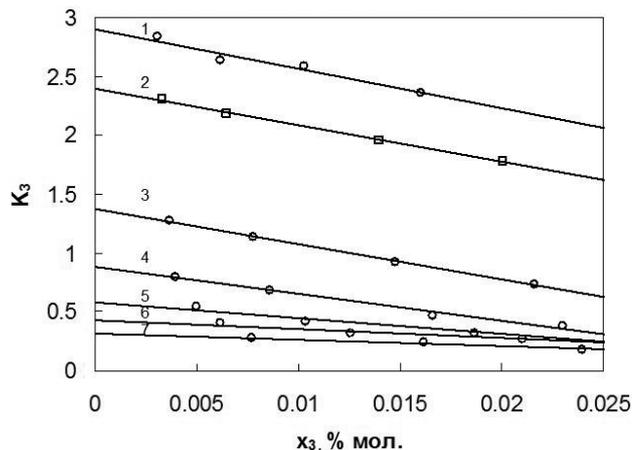


Рис. 3. Зависимость предельных коэффициентов испарения валериановой кислоты от содержания этанола в жидкой фазе

$$\lg \gamma_i = \frac{\left[(A_i + B_i x_i)(x_i^2 + C_i x_i + D_i) + B_i(D_i - x_i^2) - A_i(2x_i + C_i) \right]}{(x_i^2 + C_i x_i + D_i)^2}, \quad (2)$$

где $A_i = \sum_{jk} c_{jk} b_{jk} a_{ij} x_j x_k$; $B_i = \sum_{j=i}^n c_{ij} b_{ij} x_j$;
 $C_i = \sum_{j \neq i}^n b_{ij} x_j$; $D_i = \sum_{j \neq i}^n a_{ij} x_j^2 + \sum_{jk} b_{jk} a_{ij} x_j x_k$.

Выражение (2) преобразовывали к виду:

$$\lg \gamma_3^0 = \frac{\left[(a_{32} x_2^2 + a_{31} x_1^2 + a_{32} b_{21} x_1 x_2) \times \right. \\ \left. \times (c_{21} b_{21} a_{32} x_1 x_2 + c_{32} b_{32} x_2 + c_{31} x_1) - \right. \\ \left. - c_{21} b_{21} a_{32} x_1 x_2 (b_{32} x_2 + b_{31} x_1) \right]}{(a_{32} x_2^2 + a_{31} x_1^2 + a_{32} b_{21} x_1 x_2)^2}, \quad (3)$$

где константы a_{21} , b_{21} , c_{21} характеризуют фазовое равновесие в системе вода — этанол; a_{31} , b_{31} , c_{31} — в системе валериановая кислота — этиловый спирт; a_{32} , b_{32} , c_{32} — в системе валериановая кислота — вода. Причем $a_{ji} = \frac{1}{a_{ij}}$, $b_{ji} = \frac{b_{ij}}{a_{ij}}$, $c_{ji} = c_{ij}$.

Численные значения входящих в уравнение (3) констант a_{21} , b_{21} , c_{21} рассчитаны по данным о равновесии жидкость — пар в системе вода — этиловый спирт [1], а констант a_{23} , b_{23} , c_{23} — на основе полученных экспериментальных о фазовом равновесии в системе вода — валериановая кислота. Для бинарной системы вода — валериановая кислота избыточная функция Φ приобретает вид:

$$\Phi = \frac{c_{23} b_{23} x_2 x_3}{x_2^2 + a_{23} x_3^2 + b_{23} x_2 x_3}, \quad (4)$$

а выражение (2) может быть записано в следующем виде:

$$\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} = \frac{c_{23} b_{23} (a_{23} x_3^2 - x_2^2)}{(x_2^2 + a_{23} x_3^2 + b_{23} x_2 x_3)^2}. \quad (5)$$

Уравнение (5) применяли для определения численных значений коэффициентов a_{23} , b_{23} , c_{23} минимизацией функции:

$$\delta = \sum \left(\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} - z_{\text{эксп}} \right)^2, \quad (6)$$

где функция $z_{\text{эксп}}$ определялась по экспериментальным данным:

$$z_{\text{эксп}} = \lg \frac{y_2 x_3 P_2^0}{y_3 x_2 P_3^0}. \quad (7)$$

Зависимость давления насыщенных паров компонентов, составляющих систему, от температуры T выражалась на основе данных [3]:

$$\lg P^0 = a' + \frac{b'}{T} + \frac{c'}{T^2}. \quad (8)$$

Значения констант a' , b' , c' для интересующих нас соединений приведены в табл. 1, а коэффициентов a_{23} , b_{23} , c_{23} , a_{21} , b_{21} , c_{21} — в табл. 2.

Если известна величина $\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3}$, то состав паровой фазы легко рассчитывается по уравнению:

$$y_3 = \frac{1}{1 + \frac{P_2^0 x_2 \gamma_2}{P_3^0 x_3 \gamma_3}} \quad (9)$$

При подстановке полученных значений коэффициентов в уравнение (5), было выведено соот-

Таблица 1. Численные значения коэффициентов a' , b' , c' уравнения (8)

Вещество	a'	b'	c'
вода	10,049	-1599,51	-105009
валериановая кислота	11,105	-2699,80	-41127,8
этиловый спирт	10,478	-1685,64	-83584,7

Таблица 2. Значения констант в уравнении (3)

Система	a_{23}	b_{23}	c_{23}
вода — валериановая кислота	0,478	2,991	0,623
вода — этиловый спирт	0,054	4,499	0,184

Таблица 3. Значение коэффициентов a_{31} , b_{31} , c_{31} в уравнении (3)

Система	a_{31}	b_{31}	c_{31}
этиловый спирт — валериановая кислота	0.002	0.004	1.175

ношение, позволяющее рассчитывать состав паровой фазы в изученной системе вода — валериановая кислота:

$$\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} = \frac{1.863 (0.478x_3^2 - x_2^2)}{(x_2^2 + 0.478x_3^2 + 2.991x_2x_3)^2}, \quad (10)$$

Полученное уравнение (10) адекватно описывает данные по равновесию жидкость — пар в двухкомпонентных системах, среднее абсолютное отклонение вычисленных значений от опытных составляет не более 0.7 %.

Для получения аналитической зависимости предельных коэффициентов органических кислот от состава водно-этанольного раствора, по экспериментальным данным рассчитывали численные значения коэффициентов a_{31} , b_{31} , c_{31} уравнения (3).

Экспериментальное значение предельного коэффициента активности определяли по уравнению:

$$\gamma_{3\text{эк}}^0 = K_3^0 \frac{P}{P_3^0} \quad (11)$$

Затем минимизацией функции δ_1 рассчитывали численные значения констант a_{31} , b_{31} , c_{31} .

$$\delta_1 = \sum_i \left[\lg \gamma_3^0 - \frac{\left[\begin{aligned} &(a_{32}x_2^2 + a_{31}x_1^2 + \\ &+ a_{32}b_{21}x_1x_2)(c_{21}b_{21}a_{32}x_1x_2 + \\ &+ c_{32}b_{32}x_2 + c_{31}x_1) - \\ &- c_{21}b_{21}a_{32}x_1x_2(b_{32}x_2 + b_{31}x_1) \end{aligned} \right]}{(a_{32}x_2^2 + a_{31}x_1^2 + a_{32}b_{21}x_1x_2)^2} \right]^2 \quad (12)$$

Подставив данные табл. 2, 3 в уравнение (3) получим следующую аналитическую зависимость:

$$\lg K_3^0 = \frac{\left[\begin{aligned} &(2.092x_2^2 + 0.002x_1^2 + \\ &+ 9.404x_1x_2)(1.73x_1x_2 + 3.898x_2 + \\ &+ 1.175x_1) - 1.73x_1x_2 \times \\ &\times (6.257x_2 + 0.004x_1) \end{aligned} \right]}{(2.092x_2^2 + 0.002x_1^2 + 9.404x_1x_2)^2} \lg \frac{P_3^0}{P}. \quad (13)$$

Оказалось, что расчетные значения K_3^0 удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Среднее абсолютное отклонение опытных данных от расчетных составляло не более 2,2 %, что не превышало случайной ошибки эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение равновесия жидкость — пар в двух- и трехкомпонентных системах из воды, этанола и валериановой кислоты позволило определить предельные коэффициенты испарения валериановой кислоты в зависимости от состава раствора. Эти данные могут быть использованы для расчета и прогнозирования поведения валериановой кислоты в различных колоннах брагоректификационных установок, они позволяют совершенствовать способы и технологические приемы ректификации и улучшать потребительские показатели конечного продукта — этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цыганков П. С., Цыганков С. П. Руководство по ректификации спирта. М.: Пищепромиздат, 2002. 398 с.
2. Никитина С. Ю. Разработка методов расчета и совершенствование процессов брагоректификации с

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ИСПАРЕНИЯ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

целью получения высокоочищенного этилового спирта:
Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: Воронеж.: ВГТА,
1999. 16 с.

3. *Стелл Д. Р.* Таблицы давления пара индивиду-
альных веществ. — М.: Иностранная литература, 1949.
72 с.

Никитина Светлана Юрьевна — к.т.н., директор
ООО «НТЦ «Этанол», Воронеж; тел.: (473) 2365769,
e-mail: sunik@mail.ru

Nikitina S. Yu. — PhD (technical sciences), director of
LLC “Scientific and technological center “Ethanol”, Vo-
ronezh; tel.: (473) 2365769, e-mail: sunik@mail.ru

Рудаков Олег Борисович — д.х.н., профессор, зав.
кафедрой физики и химии Воронежского государствен-
ного архитектурно-строительного университета; тел.:
(473) 2369350, e-mail: robi57@mail.ru

Rudakov Oleg B. — grand PhD (chemistry sciences),
professor, head of physics and chemistry chair; Voronezh
State University of architecture and civil engineering; tel.:
(473) 2369350, e-mail: robi57@mail.ru