

DỰ ĐOÁN CÂN BẰNG LỎNG - HƠI CỦA HỆ BẬC HAI AXIT AXETIC (1) + DIETYL ETE (2) Ở NHIỆT ĐỘ 348,15 K VÀ 398,15 K

Đến Tòa soạn 23-8-2007

PHẠM VĂN TẤT

Khoa Hóa học, Đại học Đà Lạt

SUMMARY

In this work the vapor-liquid equilibria (VLE) of the binary mixture acetic acid (1) + diethyl ether (2) was derived from the use of conductor-like screening model segment activity coefficient (COSMO-SAC) and activity coefficient models NRTL (non-random two-liquid), UNIQUAC (universal quasi-chemical) and Wilson. The model COSMO-SAC was resulted from ab initio quantum chemical calculations VWN-BP with basis set DNP for generating the sigma profiles. VLE of this system turns out to be in very good agreement with experimental data at each temperature. The root mean square (RMS) error values, the mean relative deviations of pressure (MRD-p) and the mean deviations of vapor composition (MD-y) were calculated for the methods, respectively.

I - GIỚI THIỆU

Trong các quá trình công nghiệp hóa học, công nghiệp dược phẩm và trong kỹ thuật môi trường, việc nghiên cứu hoạt độ của các hợp chất trong nước hay trong các dung môi hữu cơ là rất quan trọng. Các số liệu cân bằng pha lỏng - lỏng hay lỏng - hơi được rút ra từ các giá trị hoạt độ của các chất đã thực sự là cần thiết cho các kỹ thuật tách chất và xử lý môi trường. Từ hoạt độ có thể sẽ giúp cho việc chọn lựa dung môi và tách chất được hiệu quả dựa vào độ tan của các chất. Số liệu cân bằng pha có thể được xác định bằng thực nghiệm hoặc có thể dự đoán bằng con đường lý thuyết. Hiện nay, cân bằng pha của hệ bậc hai hay hệ nhiều thành phần có thể được dự đoán chính xác bằng nhiều phương pháp khác nhau dựa trên mô hình hệ số hoạt độ Wilson [1], NRTL [2] và UNIQUAC [3].

Bên cạnh việc sử dụng mô hình hệ số hoạt độ, Klamt và cộng sự [4] đưa ra mô hình COSMO-RS, sau đó Sandler và cộng sự [5] đưa ra mô hình COSMO-SAC, cả hai mô hình đã dự đoán thành công cân bằng lỏng-hơi của nhiều hệ

bậc hai. Các tính toán COSMO đều được xây dựng từ các tính toán *ab initio*. Phương pháp COSMO cho các thông tin liên quan đến phân bố bề mặt điện tích phân tử và sự tương tác của các phân tử trong dung dịch.

Công trình này sử dụng các tính toán COSMO-SAC rút ra từ lý thuyết hàm mật độ VWN-BP [7] với bộ hàm cơ sở DNP để xác định hệ số hoạt độ và cân bằng lỏng-hơi của hỗn hợp bậc hai tạo thành từ diethyl ete với axit axetic ở các nhiệt độ và nồng độ khác nhau. Đây là hỗn hợp bậc hai thường gặp trong công nghiệp. Các mô hình hệ số hoạt độ NRTL, UNIQUAC và Wilson cũng được sử dụng trong công trình này để so sánh với các kết quả tính từ phương pháp COSMO-SAC lượng tử.

II - PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

1. Tính toán COSMO

Các bước thực hiện tính toán theo mô hình COSMO như sau:

- Thiết kế các phân tử và tối ưu hóa cấu

hình.

- Tối thiểu hóa năng lượng toàn cục của cấu hình bằng phương pháp xấp xỉ gradient, GGA và hàm mật độ Becke-Perdew (BP) của Volsko-Wilk-Nusair [7] cùng với bộ hàm cơ sở DNP trong chương trình tính toán DMOL. Các cấu hình được tối ưu ở mức chính xác 10^{-6} đơn vị năng lượng hartree.

- Các cấu hình tối ưu được sử dụng để tính toán bề mặt điện tích bao quanh phân tử bằng cách tính năng lượng phân tử từ mô hình COSMO trong chương trình DMol3. Các giá trị hoạt độ của các phân tử được tính toán từ kết

quả mô hình COSMO-SAC này, sau đó cân bằng lỏng-hơi của hệ bậc hai được dự đoán và so sánh với các phương pháp hệ số hoạt độ NRTL, UNIQUAC và Wilson.

2. Mô hình hệ số hoạt độ

Các mô hình NRTL, UNIQUAC và Wilson sử dụng để tính hệ số hoạt độ và cân bằng lỏng-hơi của hệ bậc hai axit axetic (1)+diethyl ete (2) ở nồng độ và nhiệt độ khác nhau.

Mô hình Wilson [1] đưa ra để tính năng lượng tự do Gibbs:

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (1)$$

hệ số hoạt độ được tính theo phương trình

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad (2)$$

ở đây $\Lambda_{ij} = (V_j / V_i) \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ji}) / RT]$, với V_i là thể tích mol lỏng của cấu tử i ; $\lambda_{ij} - \lambda_{ji}$ là năng lượng xác định bằng thực nghiệm. x_i là phân số mol của cấu tử i . T là nhiệt độ, K.

Mô hình NRTL [2] được phát triển từ phương trình Wilson sử dụng cho hệ bậc hai:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki}} \quad (3)$$

hệ số hoạt độ được tính theo phương trình:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (4)$$

ở đây các tham số tương tác bậc hai của mô hình $\tau_{ji} = A_{ji} + B_{ji} / T + C_{ji} \ln(T) + D_{ji} T$; $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ và $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$.

Mô hình UNIQUAC [3] được mở rộng từ mô hình Wilson sử dụng cho hệ nhiều cấu tử:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i q_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (5)$$

hệ số hoạt độ tính theo phương trình

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (6)$$

ở đây $\tau_{ij} = \exp[A_{ij} - (u_{ij} - u_{jj}) / RT + C_{ij} \ln(T) + D_{ij} T]$

và $l_i = (z/2)(r_i - q_i) - r_i + 1$; $z = 10$.

Giá trị Φ_i và θ_i được xác định

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k}; \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (7)$$

ở đây $q_i = A_{wi} / (2,5 \cdot 10^9)$ với A_{wi} là diện tích van der Waals và $r_i = V_{wi} / 15,17$ với V_{wi} là thể tích van der Waals; x_i là phân mol.

Giải thuật tối ưu Lenvenberg-Marquardt được sử dụng để xác định các tham số tương tác bậc hai trong các mô hình bằng việc cực tiểu hóa giá trị hàm:

$$F = \sum_i \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{\gamma_{1,\text{exp}} - \gamma_{1,\text{cal}}}{\gamma_{1,\text{exp}}} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{\gamma_{2,\text{exp}} - \gamma_{2,\text{cal}}}{\gamma_{2,\text{exp}}} \right)^2 \quad (8)$$

Từ các giá trị hoạt độ, cân bằng lỏng — hơi của các hệ bậc hai có thể được xác định

$$Py_i = \gamma_i P_i^0 x_i \quad (9)$$

ở đây P và P_i^0 là áp suất tổng cộng và áp suất hơi bão hòa của cấu tử i .

Các kết quả tính toán cân bằng pha được so sánh dựa vào giá trị sai số RMS:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2} \quad (10)$$

ở đây y_{exp} và y_{cal} là phân mol pha hơi thực nghiệm và tính toán từ các mô hình.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các kết quả cân bằng lỏng-hơi của hệ axit axetic (1) + dietyl ete (2) nhận được từ các mô hình tính toán ở nhiệt độ 348,15 K và 398,15 K dẫn ra ở hình 1. Các giá trị phân số mol x_i , y_i và hệ số hoạt độ pha lỏng γ_i ở các áp suất khác nhau được thể hiện trong bảng 1 và 2. Hệ số hoạt độ nhận được từ các mô hình Wilson [1],

NRTL [2] và UNIQUAC [3] đã thể hiện sự tương quan tốt với nhau. Quá trình tính toán các tham số của các mô hình dựa vào sự cực tiểu hóa phương trình (8). Số liệu cân bằng lỏng-hơi dự đoán từ các phương trình tương quan tốt với nhau và với giá trị thực nghiệm nhận được từ dữ liệu [8].

Nhận thấy các giá trị hệ số hoạt độ γ_i và phân số mol x_i , y_i được tính toán từ các phương pháp ở

348,15 K và 398,15K dẫn ra ở các Bảng 1 và Bảng 2 là tương tự nhau. Khác biệt giữa các phương pháp là rất nhỏ. Cân bằng lỏng-hơi của hệ axit axetic (1) + dietyl ete (2) được mô tả trên hình 1 đã thể hiện được sự gần nhau giữa các số liệu cân bằng lỏng-hơi dự đoán từ các mô hình. Tham số tương tác của mô hình NRTL là $A_{12} =$

311,27 cal/g.mol, $A_{21} = -23,85$ cal/g.mol và $\alpha = 0,301$; tham số tương tác của mô hình UNIQUAC $A_{12} = 576,73$ cal/g.mol, $A_{21} = -229,78$ cal/g.mol; tham số tương tác mô hình Wilson $A_{12} = -348,820$ cal/g.mol và $A_{21} = 948,280$ cal/g.mol.

Bảng 1: Cân bằng lỏng - hơi P - x - y của hệ axit axetic (1)+dietyl ete (2) ở $T = 348,15$ K. x_1, y_1 : phân số mol pha lỏng và hơi. γ_i hệ số hoạt độ. P áp suất (MPa)

P	NRTL				UNIQUAC			Wilson			COSMO-SAC				P
	x_1	y_1	γ_1	γ_2	y_1	γ_1	γ_2	y_1	γ_1	γ_2	x_1	y_1	γ_1	γ_2	
0,35	0,00	0,00	2,28	1,00	0,00	2,33	1,00	0,00	2,36	1,00	0,00	0,00	0,93	1,00	0,35
0,32	0,08	0,01	1,87	1,01	0,01	1,90	1,01	0,01	1,91	1,01	0,10	0,01	1,05	0,99	0,32
0,29	0,17	0,02	1,59	1,04	0,02	1,61	1,04	0,02	1,61	1,04	0,15	0,01	1,11	0,99	0,30
0,27	0,26	0,03	1,40	1,09	0,03	1,41	1,09	0,03	1,41	1,09	0,25	0,03	1,18	0,97	0,26
0,24	0,35	0,04	1,26	1,15	0,04	1,27	1,15	0,04	1,27	1,15	0,35	0,04	1,21	0,96	0,23
0,22	0,45	0,06	1,16	1,22	0,06	1,17	1,23	0,06	1,17	1,23	0,45	0,06	1,20	0,96	0,20
0,19	0,55	0,08	1,10	1,32	0,08	1,10	1,33	0,08	1,10	1,33	0,55	0,08	1,16	0,99	0,17
0,16	0,65	0,12	1,05	1,42	0,12	1,05	1,44	0,12	1,05	1,44	0,65	0,11	1,11	1,06	0,15
0,12	0,76	0,18	1,02	1,55	0,18	1,02	1,56	0,18	1,02	1,58	0,75	0,15	1,07	1,17	0,12
0,07	0,88	0,33	1,01	1,69	0,33	1,01	1,71	0,32	1,01	1,73	0,90	0,28	1,01	1,48	0,07
0,02	1,00	1,00	1,00	1,85	1,00	1,00	1,86	1,00	1,00	1,92	1,00	1,00	1,00	1,86	0,02

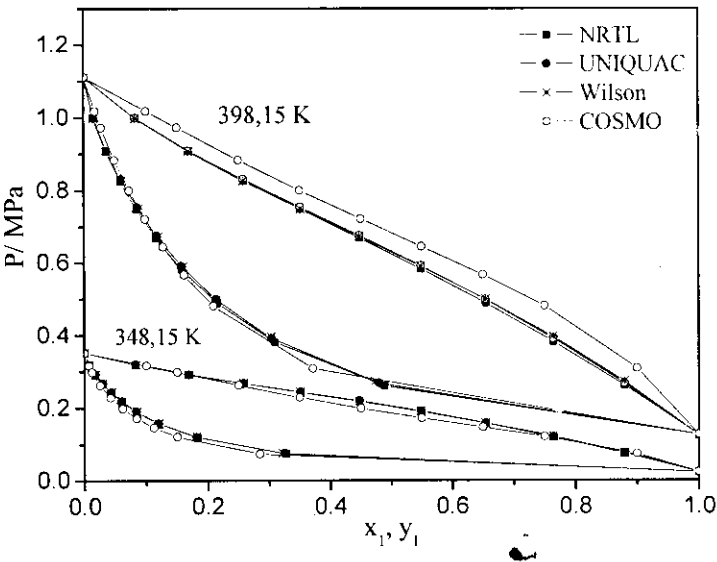
Bảng 2: Cân bằng lỏng - hơi P - x - y của hệ axit axetic (1)+dietyl ete (2) ở $T = 398,15$ K. Các giải thích liên quan khác xem ở bảng 1

P	NRTL				UNIQUAC			Wilson			COSMO-SAC				P
	x_1	y_1	γ_1	γ_2	y_1	γ_1	γ_2	y_1	γ_1	γ_2	x_1	y_1	γ_1	γ_2	
1,11	0,00	0,00	2,06	1,00	0,00	2,11	1,00	0,00	2,07	1,00	0,00	0,00	1,44	1,00	1,11
1,00	0,08	0,01	1,74	1,01	0,02	1,78	1,01	0,02	1,77	1,01	0,10	0,02	1,44	1,00	1,02
0,91	0,17	0,04	1,51	1,03	0,04	1,55	1,03	0,04	1,55	1,03	0,15	0,03	1,43	1,00	0,97
0,83	0,26	0,06	1,35	1,07	0,06	1,38	1,08	0,06	1,39	1,07	0,25	0,05	1,39	1,01	0,88
0,75	0,35	0,08	1,23	1,13	0,09	1,25	1,13	0,09	1,27	1,13	0,35	0,07	1,33	1,03	0,80
0,67	0,45	0,12	1,15	1,19	0,12	1,16	1,20	0,12	1,18	1,20	0,45	0,10	1,26	1,06	0,72
0,58	0,55	0,16	1,09	1,28	0,16	1,10	1,29	0,16	1,11	1,29	0,55	0,13	1,18	1,12	0,64
0,49	0,65	0,22	1,05	1,37	0,21	1,05	1,40	0,22	1,06	1,40	0,65	0,16	1,12	1,22	0,57
0,38	0,76	0,31	1,02	1,48	0,30	1,02	1,52	0,30	1,03	1,54	0,75	0,21	1,07	1,37	0,48
0,26	0,88	0,49	1,01	1,61	0,48	1,01	1,66	0,47	1,01	1,71	0,90	0,37	1,01	1,74	0,31
0,13	1,00	1,00	1,00	1,75	1,00	1,00	1,83	1,00	1,00	1,92	1,00	1,00	1,00	2,18	0,13

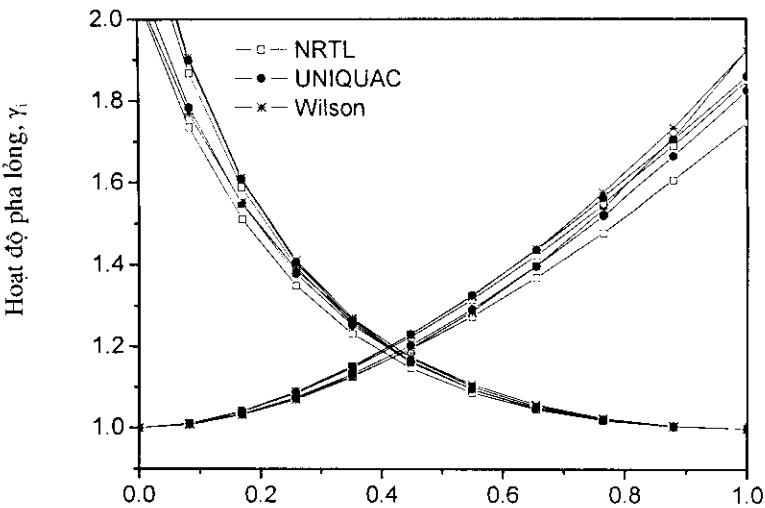
Kết quả dự đoán thành phần lỏng và thành phần hơi từ các mô hình NRTL, UNIQUAC, Wilson và COSMO-SAC được so sánh với nhau theo các giá trị độ lệch tương đối trung bình của áp suất $MRD-p$ và độ lệch trung bình $MD-y$ của thành phần hơi y_i tính từ nguồn giá trị thực nghiệm [8] ở nhiệt độ 348,15 K và 398,15 K và ở các áp suất tương ứng:

$$MRD - p, \% = (100 / N) \sum_i^N \left(\left| P_{i,cal} - P_{i,exp} \right| / P_{i,exp} \right) \tag{11}$$

$$MD - y = (1 / N) \sum_i^N \left(\left| y_{i,cal} - y_{i,exp} \right| \right) \tag{12}$$



Hình 1: Giản đồ cân bằng lỏng-hơi P-x-y của hệ axit axetic (1)+dietyl ete (2) tính toán từ các mô hình ở $T = 348,15\text{ K}$ và $398,15\text{ K}$. x_1, y_1 : phân số mol pha lỏng và hơi



Hình2: Hoạt độ của hệ axit axetic (1)+dietyl ete (2) ở $T = 348,15\text{ K}$ và $398,15\text{ K}$

Bảng 3: So sánh sai số RMS, các giá trị độ lệch MRD-p, % và MD-y của các mô hình

NRTL			UNIQUAC		
RMS	MRD-p, %	MD-y	RMS	MRD-p, %	MD-y
348,15 K					
0,0193	4,0475	0,0123	0,0186	4,4319	0,0118
398,15 K					
0,0176	8,0180	0,0148	0,0161	7,2017	0,0133
Wilson			COSMO-SAC		
RMS	MRD-p, %	MD-y	RMS	MRD-p, %	MD-y
348,15 K					
0,0176	4,5067	0,0114	0,0124	5,5615	0,0106
398,15 K					
0,0147	7,1288	0,0119	0,0202	7,2113	0,0171

Từ kết quả các giá trị sai số được đưa ra trong bảng 3 có thể thấy, giá trị RMS lớn nhất 0,0202; giá trị độ lệch tương đối trung bình MRD-p của các mô hình đều nhỏ hơn 8,018%; giá trị độ lệch trung bình của thành phần hơi MD-y lớn nhất là 0,0171. Những giá trị này đều nằm trong khoảng không chắc chắn của thực nghiệm. Đặc biệt phương pháp COSMO-SAC này được tính toán từ lý thuyết hàm mật độ đã cho các kết quả tin cậy trong việc dự đoán tính chất cân bằng lỏng-hơi của hệ bậc hai.

IV - KẾT LUẬN

Kết quả nhận được trong công trình này là các giá trị hoạt độ và cân bằng lỏng-hơi của hệ bậc hai axit axetic (1)+dietyl ete (2). Bằng con đường tính toán COSMO-SAC từ lý thuyết hóa học lượng tử *ab initio* và các mô hình hệ số hoạt độ đã cho thấy con đường này ít phụ thuộc vào số liệu thực nghiệm và có thể tính toán ở các khoảng nhiệt độ, áp suất và nồng độ khác nhau. Phương pháp COSMO-SAC thể hiện là một công cụ hiệu quả trong xử lý các vấn đề nhiệt động học kỹ thuật và nhiệt động học hóa học.

Phương pháp này có nhiều hứa hẹn trở thành công cụ nghiên cứu quan trọng cho quá trình tách chất trong kỹ thuật hóa dầu, kỹ thuật xử lý môi trường và bảo chế dược phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. M. Wilson. J. Am. Chem. Soc. 86, 127 - 130 (1964).
2. H. Renon, J. M. Prausnitz. AIChE J. 14, 135 - 144 (1968).
3. D. S. Abrams, J. M. Prausnitz. AIChE J. 21, 116 - 128 (1975).
4. A. Klamt, G. Schuurmann. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 799 (1993).
5. S. T. Lin, S. I. Sandler. Ind. Eng. Chem. Res, 41, 899 - 913 (2002).
6. J. Tomasi, M. Persico. Chem. Rev., 94, 2027 (1994).
7. S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Can. J. Phys., 58, 1200 - 1211 (1980).
8. <http://www.questconsult.com/~jrm/thermot.html>