

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.048.32

ИЗОМНОГООБРАЗИЯ МИНИМАЛЬНОГО ФЛЕГМОВОГО ЧИСЛА ДЛЯ СЛУЧАЯ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ ХЛОРОФОРМ–БЕНЗОЛ–ТОЛУОЛ В РЕЖИМЕ ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

К.Ю. Тархов, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор,

А.М. Андреева, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

С использованием современных методов математического моделирования рассчитаны значения минимального флегмового числа для достаточно широкого диапазона исходных составов трехкомпонентной эвтропной смеси хлороформ–бензол–толуол, в которой отсутствуют единичные α -многообразия, для случая ректификации в режиме первого класса фракционирования. Получена диаграмма, на которой представлены вид, ход и положение изолиний минимального флегмового числа для выбранной смеси в указанных условиях. В ходе работы и проведенных расчетов были выявлены некоторые аналитические и геометрические особенности и закономерности.

Using modern methods of mathematical modeling the minimum reflux ratio values were calculated for the wide range of initial compositions for the zeotropic chloroform-benzene-toluene mixture in the absence of $\alpha=1$ manifolds and for the case of rectification in the mode of the first class fractionalization. The form, shape and location of minimum reflux ration lines are represented on the diagram for the considered mixture and conditions. Some analytical and graphical peculiarities and regularities were revealed in the course of the calculation.

Ключевые слова: компонент, концентрация, парожидкостное равновесие, секущая, коэффициенты Антуана, уравнение NRTL, параметры бинарного взаимодействия.

Key words: component, concentration, vapor-liquid equilibrium, secant, coefficients of Antoine's equation, NRTL equation, binary interaction parameters.

Одним из основных процессов разделения в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза является ректификация, которая относится к группе методов, основанных на фазовых переходах первого рода. Использование методов этой группы чаще всего определяется фазовым состоянием разделяемых веществ. По классификации, предложенной В.С. Хайловым и Б.Б. Брандтом для методов этой группы, ректификация и ее различные виды применяются в случае разделения смесей жидких продуктов, а также газовых и парогазовых смесей. При этом следует отметить, что методы, основанные на фазовых переходах, можно разделить на два класса. К первому классу относятся методы, с помощью которых можно непосредственно разделять исходную смесь.

Ко второму классу относятся методы, для осуществления которых необходимо вводить в исходную смесь новые вещества, которые растворимы в смеси, подвергаемой разделению (экстрактивная или азеотропная ректификация), или образуют новую фазу (гетероазеотропная ректификация) [1].

Как и все методы разделения, ректификация основывается на определенных термодинамических свойствах компонентов и их смесей. Важную роль в данном случае играют законы о фазовом равновесии различного типа. Ректификация базируется на законах о фазовом равновесии системы жидкость–пар.

В табл. 1 представлены различные режимы, используемые для исследования процесса ректификации [2].

Таблица 1. Режимы обычной ректификации.

№	Число тарелок (высота колонны Н)	Флегмовое число R	Название режима
1	конечно	конечно	рабочий
2	∞	конечно ($R=R_{\text{MIN}}$)	минимального орошения
3	∞	конечно ($R>R_{\text{MIN}}$)	четкая ректификация
4	конечно	∞	полное орошение
5	∞	∞	четкое разделение

Рабочий режим – это реальная непрерывная ректификация, осуществляемая в промышленности в ректификационных установках определенной высоты при выбранном конечном значении флегмового числа.

Из перечисленных режимов все режимы, где число тарелок (высота колонны) равно бес-

конечности не реализуемы на практике, но имеют принципиальное значение для понимания процесса ректификации.

Для исследования процесса ректификации используются различные режимы, для каждого из которых характерно свое математическое описание и свои особенности, касающиеся

физико-химических, статических, гидродинамических, конструктивных и других самых различных факторов и параметров.

Например, режимы *четкого разделения* (режим бесконечной разделительной способности) и *четкой ректификации* имеют принципиальное значение для определения предельно возможного разделения многокомпонентной смеси в ректификационном аппарате и достижимости получения тех или иных фракций определенного состава.

В свою очередь *режим полного орошения* или *режим полной флегмы* (режим ректификации при бесконечной флегме в конечной колонне) является одним из предельных режимов, наиболее приближенных к рабочим условиям. Именно в режиме полной флегмы определяется минимальное число ступеней разделения, необходимое для достижения заданного разделения и широко используемое в практике расчетов. Определение минимального числа ступеней разделения, которое приближенно характеризует требуемые размеры ректификационного оборудования, имеет принципиальное значение при проектировании ректификационных установок.

Как видно из табл. 1, один из режимов носит название *режима минимальной флегмы* или *режима минимального орошения* (режим ректификации в бесконечных адиабатических колоннах при конечной флегме) и используется для нахождения нижнего предела энергетических затрат на осуществление процесса ректификации. Режим минимальной флегмы представляет большой практический интерес, поскольку наиболее экономичные реальные режимы ректификации по своим параметрам близки к режиму минимальной флегмы.

Следует отметить, что для бинарных смесей методика расчета минимального флегмового числа разработана достаточно полно, но для многокомпонентных смесей ситуация с расчетом данной величины обстоит намного сложнее.

На исторически начальном этапе исследования режима минимального орошения многокомпонентной ректификации все работы были связаны с уже изученными законами этого режима для бинарных смесей. Естественно, что применение уравнений, основанных на наиболее частом и простом случае ректификации бинарных смесей, для сложного процесса многокомпонентной ректификации необоснованно.

Существующие на данный момент программы моделирования ректификационных колонн плохо применимы к определению минимальной флегмы ввиду особенностей алгоритмов их работы. Они предполагают совместное решение систем уравнений материальных и тепловых балансов для каждой из тарелок колонны. Это приводит к необходимости предварительного

задания фиксированных чисел тарелок по секциям колонн. Поскольку режим минимальной флегмы характеризуется бесконечным числом тарелок в каждой секции, то при моделировании режимов, близких к минимальной флегме, исследователям приходится задавать достаточно много тарелок по секциям колонн. Это количество очень сложно определить заранее, что связано с особенностями парожидкостного равновесия каждой конкретной разделяющей смеси. Кроме того, в случае моделирования ректификации очень сильно неидеальных, а особенно азеотропных смесей, возникают большие трудности со сходимостью вычислений. Для таких смесей необходимо задать начальный профиль концентраций компонентов по колонне, заранее определить который также не представляется возможным без знания характера расположения траекторий ректификации в концентрационном пространстве [3].

Поэтому при использовании моделирующих систем исследователи не имеют реальной возможности приблизиться к режиму минимальной флегмы достаточно близко. Это приводит к существенному завышению затрат на разделение.

В то же время режим минимальной флегмы для неидеальных и азеотропных смесей изучен еще очень мало. Вследствие этого практически отсутствуют методы проектного расчета минимального флегмового числа для неидеальных и азеотропных смесей. Необходимость же в таких методах очевидна. Исследование реальных смесей имеет практическое значение, поскольку только небольшой процент промышленных смесей можно рассматривать как идеальные.

В настоящей статье не рассматриваются вопросы, связанные с различными методами, способами, методиками и процедурами расчета минимального флегмового числа, их развитие и эволюция применительно к смесям различной физико-химической природы, т.к. авторы данной статьи полагают, что этой проблеме должна быть посвящена отдельная работа. Но следует отметить, что этим вопросам продолжает уделяться пристальное внимание со стороны как отечественных, так и зарубежных исследователей, публикующих огромное количество статей, монографий, справочных пособий, посвященных теории ректификации.

Таким образом, расчет минимального флегмового числа можно проводить разными способами, отличающимися, например, своей обоснованностью и степенью сложности. Безусловно, наиболее привлекательными в этом отношении были бы простые и удобные методы, не отличающиеся громоздкостью математических формул и содержащие состоятельные предпосылки и допущения.

Один из таких методов как раз и рассматривается в данной работе, посвященной расчету

и определению минимального флегмового числа в случае ректификации трехкомпонентной зеотропной смеси в режиме первого класса фракционирования, который является промежуточным между режимами обратимой и адиабатической ректификации и характеризуется наименьшими затратами энергии на осуществлении процесса разделения по сравнению с обычным режимом.

Режим первого класса фракционирования на данный момент является мало изученным. В связи с этим для специалистов в области химической технологии огромный интерес представляет выявление некоторых особенностей, а также изучение и установление различных закономерностей этого режима для решения актуальной задачи, связанной с разработкой (проектированием и анализом) энергосберегающих ректификационных установок.

Проводя анализ уравнений Андервуда [4–7], Ширас [8] указал на трудности, связанные с тем, что на начальной стадии расчета неизвестно распределение компонентов между продуктами при минимальном орошении. Автор предложил на первом шаге принимать, что все компоненты распределены. Дальнейший расчет позволит выявить, что некоторые концентрации в продуктах отрицательны, что означает отсутствие данного компонента в продукте. Расчет в этом случае необходимо повторить, уже зная некоторые нераспределенные компоненты. Метод Шираса в дальнейшем широко применялся для определения распределения компонентов в режиме минимального орошения.

В той же работе [8] впервые было введено понятие классов фракционирования. Ширас предложил для удобства расчетов классифицировать разделение при минимальной флегме по формальному признаку – распределению компонентов. Таким образом, случай распределения всех компонентов получил название первого класса фракционирования (1 КФ), случай наличия нераспределенных компонентов – название второго класса (2 КФ), т.е. Ширас назвал первым классом фракционирования такое разделение, при котором все компоненты исходной смеси присутствуют и в дистилляте, и в кубовом продукте (рис. 1).

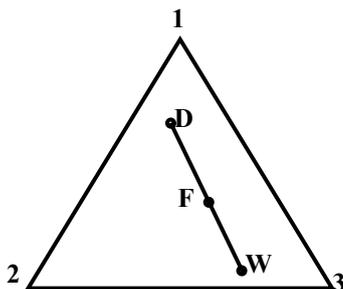


Рис. 1. Общий случай режима первого класса фракционирования.

При этом автором были сделаны следующие допущения, некоторые из которых являются новыми, а некоторые повторяют допущения, характерные для метода Андервуда (постоянство мольных потоков жидкости и пара в секциях колонны – *constant molar flows* – CMF).

В отличие от Андервуда, Ширас делает допущение об изменении (непостоянстве) относительных летучеостей компонентов, которые могут принимать различные значения.

Как известно, при ректификации многокомпонентных смесей состав на тарелке питания, за исключением специальных случаев, никогда не равен составу исходной смеси [9]. Это связано с тем, что в общем случае траектория ректификации всегда расположена относительно прямой материального баланса по одну сторону от последней.

Из принятых Ширасом допущений также следует, что режим первого класса фракционирования является режимом ректификационного разделения, в котором состав на уровне питания всегда равен составу исходной смеси.

Так как режим первого класса фракционирования является еще мало изученным, то рассмотрим лишь некоторые аспекты и свойства данного режима.

Как известно, процесс ректификации является потенциально обратимым процессом. Это означает, что можно теоретически создать условия, в которых этот процесс будет обратимым.

В таком процессе на каждом уровне ректификационной колонны рабочая нода равна равновесной ноде и тепло, необходимое для организации такого процесса, подается дифференциально на каждый уровень исчерпывающей секции колонны и отбирается дифференциально на каждом уровне укрепляющей секции. Естественно, в этом случае количество тепла, необходимого для организации такого процесса, достигает минимума, а переход от каскада обратимого процесса к каскаду адиабатической ректификации с кипятильником и конденсатором приводит к возрастанию необходимого количества тепловой энергии даже при минимальном флегмовом числе.

Условие, приводящее к равенству состава исходной смеси составу на уровне питания, является необходимым условием обратимой ректификации. Подача на каждый уровень нижней (исчерпывающей) секции дифференциального количества тепла и отбор с каждого уровня в верхней (укрепляющей) секции также дифференциального количества тепла совместно с рассмотренным ранее условием создает необходимые и достаточные условия обратимой ректификации.

В случае первого класса фракционирования исключается достаточное условие дифференциального обмена энергией с окружающей

средой, но сохраняется необходимое условие, а именно: равенство вектора–ноды на уровне питания вектору–ноде, отвечающему исходной смеси. В силу этого набор переменных получает возможность соответствовать проектной задаче.

Как уже отмечалось выше, режим первого класса фракционирования является как бы промежуточным режимом при переходе от обратимой ректификации к адиабатической ректификации многокомпонентных смесей. При условии ректификации в адиабатической колонне непрерывного действия, работающей в стационарном режиме, режим первого класса фракционирования требует наименьших затрат энергии по сравнению с обычным режимом ректификации.

На данный момент известны три варианта расчета процесса непрерывной ректификации: проектный, поверочный и проектно-поверочный [10]. Каждому из вариантов присущ свой специфический набор независимых переменных, которые должны быть известны в начале расчета. В общем случае число независимых переменных определяется как разность между числом переменных и числом независимых уравнений, связывающих эти переменные. Необходимо отметить, что общее число независимых переменных остается постоянным при переходе от одного варианта расчета к другому.

Общее число независимых переменных (число степеней свободы φ) двухсекционной тарельчатой ректификационной колонны непрерывного действия было получено в работе [11] и определяется уравнением:

$$\varphi = n + 2N_1 + 2N_2 + 10, \quad (1)$$

где n – число компонентов исходной смеси; N_1 и N_2 – число ступеней разделения (тарелок) в укрепляющей и исчерпывающей секциях колонны, соответственно.

Уравнение (1) относится к процессу ректификации в отсутствие химических реакций, при условии полной конденсации паров в конденсаторе и дифференциальном испарении жидкости в кипятыльнике. Дистиллят, кубовый продукт и исходная смесь берутся при температуре кипения для данного давления. Исходная смесь подается в виде жидкости.

Для всех вариантов расчета независимыми переменными являются:

- состав исходной смеси, определяемый $(n-1)_F$ концентрацией компонентов;
- энергетическое состояние смеси, определяемое величиной энтальпии H^F ;
- общее количество исходной смеси F ;
- давление над ней P_F .

Таким образом, согласно работе [12], перед любым вариантом расчета необходимо задаться $(n-1+1+1+1)=(n+2)$ переменными, характеризующими только исходную смесь.

Кроме того должны быть известны сопротивления потоку паров на каждой тарелке, в кипятыльнике и в конденсаторе, что определяет давление на каждом уровне колонны. Если используется приближение, что на любом уровне давление одинаково и равно давлению над исходной смесью, то это равносильно заданию N_1+N_2+2 переменных, так же как и в случае различия давлений.

Также необходимо задаться потерями тепла в окружающую среду на уровне каждой ступени, в кипятыльнике и конденсаторе, что равносильно закреплению еще N_1+N_2+2 переменных. Это число остается неизменным, даже если потери в окружающую среду принимаются равными нулю, т.е. рассматривается адиабатический процесс.

В итоге перед расчетом должны быть известны $n+2N_1+2N_2+6$ переменных. При сравнении полученного результата с уравнением (1), нетрудно установить, что число оставшихся переменных равно четырем. Здесь как раз и различают три вышеупомянутых типа расчета: проектный, поверочный и проектно-поверочный.

В проектном варианте расчета должны быть заданы еще четыре переменные, а именно: концентрации одного компонента на трех уровнях (в дистилляте x_i^D , в кубовом продукте x_i^W и на тарелке питания x_i^{TP}) и коэффициент избытка флегмы σ . Задание концентрации компонента в дистилляте и в кубе определяет требования к качеству получаемых продуктов, при этом переменной в этом варианте расчета является концентрация компонента на тарелке питания. Проектная постановка задачи предусматривает определение минимального флегмового числа R_{min} . Учитывая, что $R=\sigma R_{min}$, таким образом, задается флегмовое число, величина которого будет не меньше минимального. После задания дополнительных четырех переменных число независимых параметров оказывается исчерпанным.

Проектный вариант расчета непрерывной ректификации бинарных смесей в отличие от многокомпонентных смесей не встречает особых затруднений, так как задание одной концентрации в материальном потоке полностью определяет состав на любом уровне колонны и именно поэтому расчет может быть начат с любого уровня колонны. Некоторая корректировка необходима для тарельчатой колонны только в силу дискретности задачи. Если же рассматривается насадочная колонна с дифференциальным изменением фаз по высоте, то корректировка не требуется. Здесь имеются те же четыре переменные, которые приведены выше.

Таким образом, проектная постановка зада-

чи решается без затруднений только для бинарных смесей. Вместе с тем на сегодня нет пока надежного и точного метода расчета минимального флегмового числа для многокомпонентных смесей, которое можно в принципе определить только итерационным методом. Дело в том, что для многокомпонентных смесей, начиная с трехкомпонентных, составы дистиллята и составы на уровне питания в ректификационной колонне неизвестны. Основная трудность, помимо бесконечной эффективности колонны, заключается в том, что в общем случае в колонне, даже при минимальном флегмовом числе, нет ни одного состава равного составу исходной смеси.

В связи с этим в случае многокомпонентных смесей проектный вариант расчета на практике не используется, а применяется **поверочный вариант**. Здесь также задаются вначале $2N_1+2N_2+4$ переменных, связанных с сопротивлениями вдоль колонны, потерями тепла (холода) в окружающую среду и $n+2$ переменных, определяющих состояние исходной смеси и ее количество. В этом случае после задания рабочего флегмового числа из трех оставшихся переменных обычно задают общее число ступеней разделения (общее число тарелок в колонне) – одна переменная, уровень поступления в колонну исходной смеси (номер тарелки питания) – одна переменная и соотношение количеств дистиллята и кубового продукта (или величину одного из отборов: количества дистиллята или кубового продукта). Здесь также общее число переменных оказывается исчерпанным и требуется итерационная процедура для расчета.

Таким образом, в случае поверочного расчета задаются конструктивные переменные: число ступеней, организация движения потоков и др., а составы дистиллята и кубового продукта после задания их общих потоков и флегмового числа рассчитываются.

Необходимо отметить, что поверочный вариант расчета соответствует пуску и функционированию реальной лабораторной или промышленной ректификационной колонны. Последнее понятно, т.к. результат разделения в этом случае определяется параметрами, которые являются независимыми переменными этого варианта расчета.

Для многокомпонентных смесей весьма перспективным является **проектно-поверочный расчет**, в котором заданными считаются суммарные примеси тяжелолетучих компонентов в дистилляте и легколетучих в кубе и флегмовое число. Определяется необходимое число тарелок при оптимальном положении тарелки питания. Проектно-поверочный вариант предусматривает определение части параметров ректификации по заданным требованиям к про-

дуктам разделения, другая часть представлена параметрами поверочного расчета. В этом случае входная информация включает число ступеней разделения по секциям и флегмовое число, а также некоторые требования к конечным продуктам разделения.

Таким образом, в случае проектно-поверочного расчета часть переменных закрепляется как в проектном (задание концентраций), отражая требования к конечным продуктам ректификации, а часть переменных как в поверочном расчете (задание флегмового числа). Однако в этом случае расчет часто не сходится. Одна из причин несходимости – задание флегмового числа меньше минимального, необходимого для достижения сечения концентрационного симплекса, соответствующего заданной концентрации одного из компонентов.

Для бинарных смесей проектно-поверочный вариант теряет смысл и, как правило, не используется.

В случае, когда рассматривается первый класс фракционирования, число независимых переменных остается таким же, что и для нормального адиабатического режима ректификации. Действительно состав исходной смеси определяется $n-1$ концентрацией, которому соответствует вполне определенный вектор-нода. Последний легко определяется, так как состояние исходной смеси позволяет рассчитать состав паровой фазы.

В общем случае вектор-нода уровня питания не равен вектору-ноде исходной смеси, поступающей на разделение. Этот вектор-ноду можно рассматривать как одну переменную. Если этот вектор-нода приравнивается к вектору-ноде исходной смеси, то, очевидно, что на единицу увеличивается число переменных и число уравнений, характеризующих коллинеарность рассматриваемых векторов. Следовательно, число независимых переменных остается неизменным.

Вместе с тем в случае первого класса фракционирования для любой многокомпонентной смеси решается задача в проектной постановке.

Как было сказано выше, впервые понятие классов фракционирования было введено Ширасом, который в одной из своих работ назвал первым классом фракционирования такое разделение, при котором все компоненты исходной смеси присутствуют и в дистилляте, и в кубовом продукте (рис. 1). Необходимо отметить, что использование концепции четкого разделения при бесконечном числе тарелок позволяет расширить теоретические возможности режима первого класса фракционирования, для которого в этом случае остается одно условие: вектор-нода, соответствующая исходной смеси, является направляющим вектором линии материального баланса.

В режиме первого класса фракционирования возможны три предельных случая: первый соответствует отсутствию в дистилляте тяжелолетучего компонента (рис. 2, линия I), второй – отсутствию в кубовом продукте легколетучего компонента (рис. 2, линия II), а третий объединяет в себе два вышеназванных условия (рис. 2, линия III).

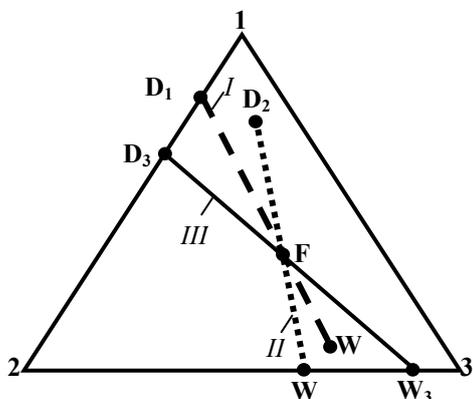


Рис. 2. Предельные случаи режима первого класса фракционирования для трехкомпонентной зеотропной смеси, в которой отсутствуют единичные α -многообразия.

(линия I – отсутствие в дистилляте тяжелолетучего компонента $x_3^D = 0$; линия II – отсутствие в кубовом продукте легколетучего компонента $x_1^W = 0$; линия III – объединенный случай $x_3^D = 0$ и $x_1^W = 0$)

Также для вышеупомянутых предельных случаев первого класса фракционирования, если состав исходной смеси не лежит на единичном α -многообразии, возможно использование следующих терминов и понятий, которые были введены для обычного процесса ректификации.

Случай, соответствующий линии III на рис. 2, можно назвать четким разделением – разделением, в котором в дистилляте отсутствует самый тяжелолетучий компонент, а в кубовом продукте – самый легколетучий. По обоим конечным продуктам это предельно возможные случаи режима первого класса фракционирования.

Если в дистилляте присутствуют все компоненты, а кубовый продукт содержит $(n-1)$ компонент, то такой режим будет получетким относительно дистиллята (рис. 2, линия II). Если же дистиллят содержит $(n-1)$ компонентов, а в кубовом продукте присутствуют все компоненты, то такой режим, в свою очередь, будет получетким относительно кубового продукта (рис. 2, линия I).

Таким образом, если состав исходной смеси не находится на единичном α -многообразии, в первом классе фракционирования возможны одно четкое и два получетких разделения.

Понятие первого класса фракционирования тесно связано с расчетом минимального флегмового числа, которое в общем случае опре-

деляется по формуле:

$$R_{MIN}^I = \frac{x_i^K - y_i^{TP}}{y_i^{TP} - x_i^{TP}}, \quad (2)$$

которая с учетом допущения о равенстве состава на тарелке питания составу исходной смеси принимает следующий вид:

$$R_{MIN}^I = \frac{x_i^K - y_i^F}{y_i^F - x_i^F}. \quad (3)$$

В свою очередь для рассматриваемой в данной работе трехкомпонентной зеотропной смеси использовалась следующая формула:

$$R_{min} = \frac{x_1^D - y_1^F}{y_1^F - x_1^F} = \frac{x_2^D - y_2^F}{y_2^F - x_2^F} = \frac{x_3^D - y_3^F}{y_3^F - x_3^F}. \quad (4)$$

Поэтому целью данной работы является расчет и построение изомногообразий минимального флегмового числа при ректификации смеси хлороформ–бензол–толуол в режиме первого класса фракционирования.

Из формулы (4) видно, что определение минимального флегмового числа можно проводить по любому компоненту. В данной работе все необходимые расчеты велись по первому компоненту (хлороформу).

Также из формулы (4) следует, что для расчета минимального флегмового числа в первом классе фракционирования должны быть известны значения трех величин, а именно: x_i^K – концентрация компонента в конечном продукте (например, дистилляте); x_i^F и y_i^F – концентрация того же компонента в исходной смеси в жидкой и паровой фазах, соответственно.

Таким образом, характерной особенностью расчета режима ректификации любой многокомпонентной смеси в режиме первого класса фракционирования является проектная постановка задачи.

Для определения концентрации первого компонента (хлороформа) исходной смеси в жидкой фазе использовался метод секущих и сечений. Следует отметить, что сечение проходит параллельно стороне концентрационного симплекса, не содержащей компонента i , а секущая – отрезок, который начинается в вершине концентрационного симплекса и оканчивается на противоположной по отношению к этой вершине стороне.

Для исследования было выбрано ЧЕТЫРЕ секущих с соответствующими отношениями концентраций компонентов 2 (бензола) и 3 (толуола):

$$\text{I секущая} - \frac{X_{\text{БЕНЗОЛ}}}{X_{\text{ТОЛУОЛ}}} = \frac{80}{20};$$

$$\text{II секущая} - \frac{X_{\text{БЕНЗОЛ}}}{X_{\text{ТОЛУОЛ}}} = \frac{60}{40};$$

$$\text{III секущая} - \frac{X_{\text{БЕНЗОЛ}}}{X_{\text{ТОЛУОЛ}}} = \frac{40}{60};$$

$$IV \text{ секущая} - \frac{X_{\text{БЕНЗОЛ}}}{X_{\text{ТОЛУОЛ}}} = \frac{20}{80},$$

а также ШЕСТЬ сечений, соответствующих концентрации первого компонента (хлороформа) в тройной смеси: 5%, 10%, 20%; 40%, 60%, 80%.

В результате было получено 24 точки составов исходной смеси, которые представлены в табл. 2, содержащей номер секущей, количество точек, находящихся на этой секущей, и полный состав исходной смеси (концентрации всех трех компонентов исходной смеси в жидкой фазе).

Следует отметить, что концентрация третьего компонента может быть найдена как из соответствующих пропорций, так и по условию нормировки:

$$\sum_{i=1}^3 x_i^F = 1$$

$$x_3^F = 1 - \sum_{i=1}^2 x_i^F \quad (5)$$

$$x_3^F = 1 - x_1^F - x_2^F.$$

Таблица 2. Концентрации компонентов исходной смеси в жидкой фазе.

Секущая	Точка	Состав исходной смеси, мол. %			Секущая	Точка	Состав исходной смеси, мол. %		
		x_1^F	x_2^F	x_3^F			x_1^F	x_2^F	x_3^F
I	1	5	76	19	III	3	5	38	57
	5	10	72	18		7	10	36	54
	9	20	64	16		11	20	32	48
	13	40	48	12		15	40	24	36
	17	60	32	8		19	60	16	24
	21	80	16	4		23	80	8	12
II	2	5	57	38	IV	4	5	19	76
	6	10	54	36		8	10	18	72
	10	20	48	32		12	20	16	64
	14	40	36	24		16	40	12	48
	18	60	24	16		20	60	8	32
	22	80	12	8		24	80	4	16

Следующим шагом был расчет содержания двух компонентов исходной смеси в паровой фазе по приведенным формулам:

$$y_1^F = \frac{x_1^F P_1^0 \gamma_1}{P_{\text{ОБЩ}}} \quad (6)$$

$$y_2^F = \frac{x_2^F P_2^0 \gamma_2}{P_{\text{ОБЩ}}} \quad (7)$$

Для нахождения концентрации какого-либо из компонентов исходной смеси в паровой фазе необходимо знать значения четырех величин: содержания этого компонента в жидкой фазе x_i^F , его давление насыщенного пара P_i^0 , коэффициент активности γ_i и общее давление $P_{\text{ОБЩ}}$. Концентрация третьего компонента, как и

в случае расчета для жидкой фазы, может быть найдена по условию нормировки.

Концентрации компонентов исходной смеси в жидкой фазе были определены на предыдущем этапе и приведены в таблице 2.

Процесс ректификации в основном проводится при постоянном общем, как правило атмосферном, давлении, поэтому принимается $P_{\text{ОБЩ}}=760$ мм.рт.ст.

Для расчета давлений насыщенного пара компонентов использовалось уравнение Антуана [13, 14]. В табл. 3 приведены физико-химические свойства компонентов исходной смеси (название компонента, его брутто-формула, температура кипения в °С), а также коэффициенты уравнения Антуана.

Таблица 3. Физико-химические свойства компонентов исходной смеси.

Компонент	Брутто-формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Коэффициенты уравнения Антуана		
			A	B	C
Хлороформ	CHCl_3	61.1	15.9732	2696.79	-46.16
Бензол	C_6H_6	80.1	15.9008	2788.51	-52.36
Толуол	C_7H_8	110.6	16.0137	3096.52	-53.67

Расчет коэффициентов активности компонентов проводился по уравнению NRTL, которое относится к группе моделей локального состава.

В табл. 4 приведены параметры уравнения NRTL для трех бинарных составляющих: хлороформ-бензол, бензол-толуол и хлороформ-толуол.

Таблица 4. Параметры уравнения NRTL для бинарных составляющих исходной тройной смеси.

Бинарная составляющая		Параметры уравнения NRTL		
i	j	B_{ij}	B_{ji}	α_{ij}
X	Б	-43.3286	-114.416	0.3062
Б	Т	-226.405	308.991	0.3243
X	Т	316.637	-293.688	0.2974

Таким образом, математическое моделирование парожидкостного равновесия в тройной системе хлороформ–бензол–толуол проводилось с учетом допущения об идеальности паровой фазы и неидеальности жидкой фазы, которая учитывалась с помощью введения коэффициентов активности, рассчитанных по уравнению NRTL.

В табл. 5 представлен полный состав исходной смеси (содержание трех компонентов в жидкой и паровой фазах) для всех первоначально выбранных по методу секущих и сечений точек составов рассматриваемой исходной смеси.

Последней неизвестной величиной в формуле (4) является содержание компонента в дистилляте, для определения которого были построены равновесные ноды жидкость–пар, число которых равно количеству первоначально выбранных по методу секущих и сечений точек исходных составов. Для построения использовались представленные в табл. 5 значения концентраций первого компонента в жидкой и паровой фазах.

В процессе ректификации в режиме первого класса фракционирования равновесные ноды жидкость–пар, соответствующие исходной смеси, являются направляющими векторами линий материального баланса, которые определяют составы конечных продуктов ректификации (дистиллята и кубового продукта) [15].

В общем случае в многокомпонентной зеотропной смеси продолжение любой ноды всегда пересекает грани, соответствующие бинарным составляющим, одна из которых примыкает к легколетучему компоненту и в ней отсутствует тяжелокипящий компонент, а другая примыкает к тяжелолетучему компоненту и в ней отсутствует легкокипящий компонент. Таким образом, линия материального баланса не пересекает ни одной вершины концентрационного треугольника, соответствующей чистому компоненту [16].

При ректификации в первом классе фракционирования невозможно получить чистые компоненты, при этом предельными составами дистиллята и кубового продукта являются составы, в которых концентрация самого тяжелолетучего компонента в дистилляте равна нулю, а в кубовом продукте равна нулю концентрация самого легколетучего компонента.

При увеличении концентрации первого компонента в смеси равновесные ноды жидкость–пар «поворачиваются», становясь параллельными стороне 1-3 (хлороформ–толуол). Общая закономерность расположения равновесных нод

распространяется на все ноды, в том числе на те, которые лежат в окрестности ребер концентрационного треугольника. В свою очередь, Сторонкиным для случая зеотропных трехкомпонентных смесей было показано, что в окрестности ребер концентрационного треугольника все ноды направлены параллельно этому ребру, находясь на бесконечно малом расстоянии от ребра (в этом случае линия материального баланса будет пересекать рассматриваемую сторону в точке, находящейся на бесконечно малом расстоянии от вершины).

Таблица 5. Концентрации компонентов исходной смеси в жидкой и паровой фазе.

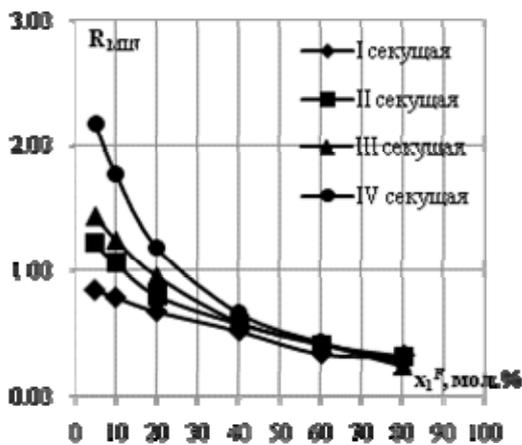
Секущая	Точка	Состав исходной смеси, мол. %					
		Жидкая фаза			Паровая фаза		
		x_1^F	x_2^F	x_3^F	y_1^F	y_2^F	y_3^F
I	1	5	76	19	7.9	83.6	8.5
	5	10	72	18	15.6	76.6	7.8
	9	20	64	16	30.4	63.2	6.4
	13	40	48	12	56.4	39.6	4.0
	17	60	32	8	76.3	21.4	2.3
II	21	80	16	4	90.5	8.6	0.9
	2	5	57	38	9.0	71.6	19.4
	6	10	54	36	17.7	64.7	17.6
	10	20	48	32	33.8	52.0	14.2
	14	40	36	24	60.2	31.2	8.6
III	18	60	24	16	79.0	16.4	4.6
	22	80	12	8	91.7	6.5	1.8
	3	5	38	57	10.7	55.7	33.6
	7	10	36	54	20.6	49.4	30.0
	11	20	32	48	38.1	38.4	23.5
IV	15	40	24	36	64.5	21.8	13.7
	19	60	16	24	81.8	11.1	7.1
	23	80	8	12	92.9	4.3	2.8
	4	5	19	76	13.2	33.4	53.4
	8	10	18	72	24.7	28.9	46.4
IV	12	20	16	64	43.7	21.4	34.9
	16	40	12	48	69.4	11.5	19.1
	20	60	8	32	84.7	5.6	9.7
	24	80	4	16	94.1	2.2	3.7

В табл. 6, помимо известной информации о полном составе исходной смеси (концентрации компонентов в жидкой и паровой фазах) содержатся сведения о составе дистиллята, определенном посредством построения равновесных нод жидкость–пар, а также рассчитанные по формуле (4) значения минимального флегмового числа для всех выбранных первоначально по методу секущих и сечений точек исходных составов.

Таблица 6. Значения минимального флегмового числа для различных составов исходной смеси.

Секущая	Точка	Состав исходной смеси, мол. %						Состав дистиллята, мол. %		R_{MIN}
		Жидкая фаза			Паровая фаза					
		x_1^F	x_2^F	x_3^F	y_1^F	y_2^F	y_3^F	x_1^D	x_2^D	
I	1	5	76	19	7.9	83.6	8.5	10.0	90.0	0.85
	5	10	72	18	15.6	76.6	7.8	20.0	80.0	0.79
	9	20	64	16	30.4	63.2	6.4	37.5	62.5	0.68
	13	40	48	12	56.4	39.6	4.0	65.0	35.0	0.53
	17	60	32	8	76.3	21.4	2.3	82.0	18.0	0.35
	21	80	16	4	90.5	8.6	0.9	94.0	6.0	0.33
II	2	5	57	38	9.0	71.6	19.4	14.0	86.0	1.23
	6	10	54	36	17.7	64.7	17.6	26.0	74.0	1.07
	10	20	48	32	33.8	52.0	14.2	45.0	55.0	0.81
	14	40	36	24	60.2	31.2	8.6	72.0	28.0	0.58
	18	60	24	16	79.0	16.4	4.6	87.0	13.0	0.42
	22	80	12	8	91.7	6.5	1.8	95.5	4.5	0.33
III	3	5	38	57	10.7	55.7	33.6	19.0	81.0	1.45
	7	10	36	54	20.6	49.4	30.0	34.0	66.0	1.26
	11	20	32	48	38.1	38.4	23.5	55.5	44.5	0.96
	15	40	24	36	64.5	21.8	13.7	79.0	21.0	0.59
	19	60	16	24	81.8	11.1	7.1	91.0	9.0	0.42
	23	80	8	12	92.9	4.3	2.8	96.0	4.0	0.24
IV	4	5	19	76	13.2	33.4	53.4	31.0	69.0	2.19
	8	10	18	72	24.7	28.9	46.4	51.0	49.0	1.79
	12	20	16	64	43.7	21.4	34.9	72.0	28.0	1.20
	16	40	12	48	69.4	11.5	19.1	89.0	11.0	0.67
	20	60	8	32	84.7	5.6	9.7	95.5	4.5	0.44
	24	80	4	16	94.1	2.2	3.7	98.0	2.0	0.28

По результатам табл. 6 был построен график изменения значений минимального флегмового числа по секущим (рис. 3). По оси ординат откладывались полученные значения минимального флегмового числа, а по оси абсцисс – концентрация первого компонента (хлороформа) в исходной смеси, равная соответственно 5, 10, 20, 40, 60 и 80%.

Рис. 3. Графики изменения значений минимального флегмового числа R_{MIN} по секущим.

Для исследования хода изомногообразий минимального флегмового числа были также проведены расчеты данной величины в трех би-

нарных системах (хлороформ–бензол, хлороформ–толуол, бензол–толуол), составляющих исходную тройную смесь, по следующей формуле:

$$R_{\text{min}} = \frac{x_1^D - y_1^F}{y_1^F - x_1^F}, \quad (6)$$

При этом индекс «1» относится к легколетучему компоненту в той или иной бинарной смеси. Для бинарных смесей хлороформ–толуол и бензол–толуол расчет по формуле (6) проводился с учетом допущения о равенстве единице состава дистиллята $x_1^D = 1$, которое обусловлено характерными геометрическими особенностями, рассмотренными ранее при построении равновесных нод жидкость–пар исходной смеси. Результаты расчетов представлены в табл. 7.

По табл. 7 были построены графики изменения значений рассчитанного по формуле (6) минимального флегмового числа в бинарных смесях хлороформ–толуол и бензол–толуол (рис. 4), при этом по оси ординат откладывались полученные значения минимального флегмового числа, а по оси абсцисс – концентрация соответствующего первого компонента (хлороформа или бензола) в исходной смеси.

Таблица 7. Расчет минимального флегмового числа в бинарных смесях хлороформ–толуол и бензол–толуол.

№	ХЛОРОФОРМ–ТОЛУОЛ			БЕНЗОЛ–ТОЛУОЛ		
	x_1^F , м.д.	y_1^F , м.д.	R_{MIN}	x_1^F , м.д.	y_1^F , м.д.	R_{MIN}
1	0.050	0.170	6.93	0.10	0.219	6.54
2	0.100	0.306	3.36	0.20	0.384	3.34
3	0.150	0.417	2.18	0.30	0.514	2.26
4	0.200	0.509	1.59	0.40	0.621	1.71
5	0.250	0.585	1.24	0.50	0.711	1.37
6	0.300	0.648	1.01	0.60	0.787	1.14
7	0.350	0.702	0.85	0.70	0.853	0.97
8	0.400	0.748	0.72	0.80	0.909	0.83
9	0.450	0.787	0.63	0.90	0.958	0.73
10	0.500	0.821	0.56	0.95	0.980	0.68
11	0.550	0.851	0.50			
12	0.600	0.877	0.45			
13	0.650	0.899	0.40			
14	0.700	0.919	0.37			
15	0.750	0.937	0.34			
16	0.800	0.952	0.31			
17	0.850	0.966	0.29			
18	0.900	0.979	0.27			
19	0.950	0.990	0.25			

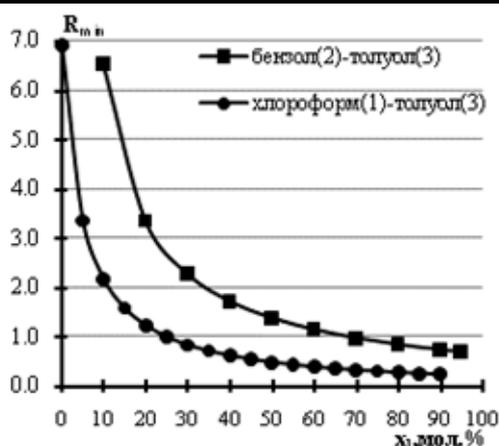


Рис. 4. Графики изменения значений минимального флегмового числа R_{MIN} в бинарных смесях хлороформ–толуол и бензол–толуол.

Процедура расчета минимального флегмового числа по формуле (8) в бинарной смеси хлороформ–бензол была несколько другой и для ее проведения использовалась табл. 8, полученная с помощью некоторых преобразований из табл. 6.

По табл. 8 были построены графики, по оси ординат которых откладывались значения содержания первого компонента (хлороформа) в исходной смеси в паровой фазе y_1^F или в дистилляте x_1^D при том или ином постоянном значении концентрации данного компонента в исходной тройной смеси, т.е. 5, 10, 20, 40, 60, 80%, а по оси абсцисс откладывалась концентрация третьего компонента (толуола), определяемая соответствующей секущей, т.е. 20, 40, 60, 80%.

Таблица 8. Изменение содержания хлороформа в дистилляте и в паровой фазе по сечениям.

Сечение (x_1^F , мол.%)	Точка	y_1^F , мол.%	x_1^D , мол.%	Сечение (x_1^F , мол.%)	Точка	y_1^F , мол.%	x_1^D , мол.%
5	1	7.9	10.0	40	13	56.4	65.0
	2	9.0	14.0		14	60.2	72.0
	3	10.7	19.0		15	64.5	79.0
	4	13.2	31.0		16	69.4	89.0
	5	15.6	20.0		17	76.3	82.0
10	6	17.7	26.0	60	18	79.0	87.0
	7	20.6	34.0		19	81.8	91.0
	8	24.7	51.0		20	84.7	95.5
	9	30.4	37.5		21	90.5	94.0
20	10	33.8	45.0	80	22	91.7	95.5
	11	38.1	55.5		23	92.9	96.0
	12	43.7	72.0		24	94.1	98.0

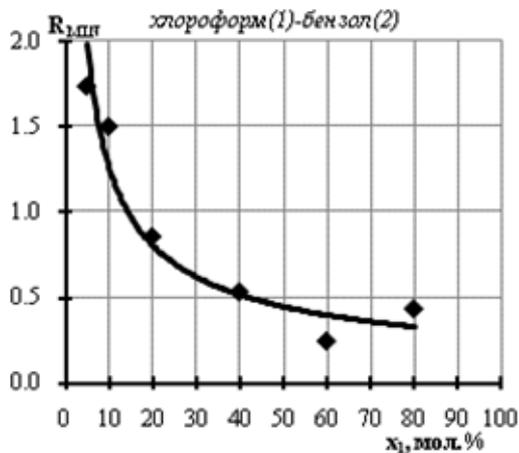
Далее была проведена аппроксимация полученных зависимостей с помощью полиномиальной линии тренда 2 степени, результаты ко-

торой, а также рассчитанные значения минимального флегмового числа в бинарной смеси хлороформ–бензол представлены в табл. 9.

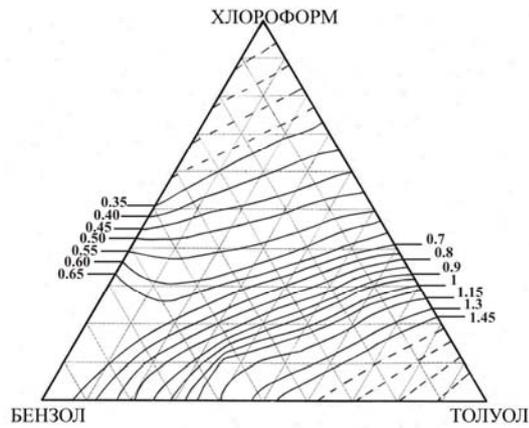
Таблица 9. Значения минимального флегмового числа в бинарной смеси хлороформ–бензол.

x_1^F , МОЛ. %	y_1^F , МОЛ. %	x_1^D , МОЛ. %	R_{MIN}
5	7.4	11.5	1.74
10	14.5	21.3	1.50
20	28.2	35.3	0.86
40	53.2	60.3	0.54
60	73.7	77.1	0.25
80	89.3	93.4	0.44

По табл. 9 был построен аппроксимированный график изменения значений рассчитанного по формуле (6) минимального флегмового числа в бинарной смеси хлороформ–бензол, при этом по оси ординат откладывались полученные значения минимального флегмового числа, а по оси абсцисс – концентрация хлороформа или бензола (рис. 5).

Рис. 5. График изменения значений минимального флегмового числа R_{MIN} в бинарной смеси хлороформ (1)–бензол (2).

В результате работы и проведенных расчетов была получена следующая диаграмма, на которой представлены вид, ход и положение изолиний минимального флегмового числа для диапазона значений 0.35–1.45 при ректификации трехкомпонентной зеотропной смеси хлороформ–бензол–толуол в режиме первого класса фракционирования (рис. 6).

Рис. 6. Диаграмма изомногообразий минимального флегмового числа R_{MIN} в первом классе фракционирования для смеси хлороформ–бензол–толуол.

Пунктирные линии на рис. 6 свидетельствуют о том, что никаких особенностей в ходе изолиний минимального флегмового числа в окрестности вершин, соответствующих чистым компонентам хлороформу и толуолу, выявлено не было. Также необходимо отметить следующее: ход изолиний минимального флегмового числа в окрестности вершины компонента 2 (бензола) позволяет утверждать, что точка, соответствующая чистому компоненту бензолу, является особой точкой типа «седло».

В данной работе рассмотрен случай, когда состав исходной зеотропной трехкомпонентной смеси не принадлежит единичному α -многообразию. Для дальнейших исследований особый интерес будут представлять случаи, когда исходный состав будет лежать на единичной α -линии. При этом следует отметить, что для трехкомпонентных зеотропных смесей, согласно данным работы [17], были выявлены и представлены 33 типа диаграмм единичных α -линий, отличающихся не только ходом этих многообразий, но и их числом, при этом на данный момент натурным экспериментом и моделированием фазового равновесия жидкость–пар с использованием уравнений локальных составов найдены и подтверждены 16 типов таких диаграмм [18].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-08-00785-а).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

A, B, C – коэффициенты уравнения Антуана, D – дистиллят; F – исходная смесь; $P_{общ}$ – общее давление; P^0 – давление насыщенного пара компонента при температуре кипения раствора; N_1 и N_2 – число ступеней разделения (тарелок) в укрепляющей и исчерпывающей секциях колонны соответственно; R – флегмовое число; R_{MIN} – минимальное флегмовое число; W – кубовый продукт; n – число компонентов; x – концентрация компонента в жидкости; y – концентрация компонента в паре; φ – число степеней свободы.

СПИСОК ИНДЕКСОВ

D – дистиллят; F – исходная смесь; W – кубовый продукт; 1, 2, 3, i, j, n – номер компонента; K – конечный продукт; ТП – тарелка питания;

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Высшая школа, 2010. 408 с.

2. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories rectification processes at infinite reflux ratio // *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.
3. Данилов Р.Ю., Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Режим минимальной флегмы в простых ректификационных колоннах // *Теорет. основы хим. технологии*. 2007. Т. 41. № 4. С. 394–406.
4. Underwood A.J.V. Fractional distillation of ternary mixtures. Part I // *J. Inst. Petroleum*. 1945. V. 31. P. 111–118.
5. Underwood A.J.V. Fractional distillation of ternary mixtures. Part II // *J. Inst. Petroleum*. 1946. V. 32. P. 598–613.
6. Underwood A.J.V. Fractional distillation of ternary mixtures. Calculation of minimum reflux ratio // *J. Inst. Petroleum*. 1946. V. 32. P. 614–626.
7. Underwood A.J.V. Fractional distillation of multicomponent mixtures // *Chem. Eng. Prog.* 1948. V. 44. № 8. P. 603–614.
8. Shiras R.N., Hansen D.N., Gibson C.W. Calculation of minimum reflux in distillation columns // *Ind. Eng. Chem.* 1950. V. 42. № 5. P. 871–876.
9. Серафимов Л.А., Львов С.В. К вопросу о составе на тарелке питания при ректификации многокомпонентных смесей // *Химия и технол. топлив и масел*. 1961. № 11. С. 32–35.
10. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация: теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.
11. Фролкова А.К., Хахин Л.А. К определению числа степеней свободы химико-технологических объектов (на примере ректификационной колонны) // *Хим. технология*. 2009. № 4. С. 237–245.
12. Фролкова А.К., Хахин Л.А. Энтропийная оценка ректификации бинарных смесей при различных вариантах расчета процесса // *Вестник МИТХТ*. 2008. Т. 3. № 2. С. 53–61.
13. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: пер. с англ. – Л.: Химия, 1971. 704 с.
14. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М., Балашова И.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
15. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Некоторые свойства векторных полей над жидкость–пар диаграмм многокомпонентных смесей // *Ученые записки МИТХТ*. 2003. № 8. С. 13–18.
16. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А. Единичные α -многообразия двухфазных многокомпонентных смесей // *Теорет. основы хим. технологии*. 2004. Т. 38. № 3. С. 261–267.
17. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. Классификация областей К-упорядоченности на диаграмме дистилляционных линий тройной зеотропной системы // *Журн. физ. химии*. 1988. Т. 62. № 7. С. 1944–1947.
18. Решетов С.А., Кравченко С.В. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость–пар трехкомпонентных зеотропных смесей различных видов // *Теорет. основы хим. технологии*. 2007. Т. 41. № 4. С. 476–478.