

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕКТИФИКАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В РЕЖИМЕ ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Л.А. Серафимов, профессор, К.Ю. Тархов, аспирант
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

Рассмотрены основные закономерности и некоторые особенности режима первого класса фракционирования при ректификации многокомпонентных смесей. Для случаев трехкомпонентных эотропных смесей приведены полные фазовые портреты траекторий ректификации первого класса фракционирования, когда состав исходной смеси принадлежит единичному α -многообразию.

The basic regularities and some peculiarities of multicomponent mixtures rectification in the mode of the first class fractionalization are considered. Rectification trajectories are presented for ternary zeotropic mixtures for the case when the composition of initial mixture belongs to the $\alpha=1$ manifold.

Ключевые слова: минимальное флегмовое число, траектория, единичное α -многообразие, четкое и нечеткое разделение.

Key words: minimum reflux ratio, trajectory, $\alpha=1$ manifold, direct and indirect separation.

Как известно, при ректификации многокомпонентных смесей состав на тарелке питания, за исключением специальных случаев, никогда не равен составу исходной смеси [1]. Это связано с тем, что в общем случае траектория ректификации всегда расположена относительно прямой материального баланса по одну сторону от последней. Отмеченные в литературе специальные случаи определяются S -образной формой траектории. В этих случаях прямая материального баланса имеет три точки пересечения с траекторией ректификации. Специальный случай был изучен с помощью натурального эксперимента на примере трехкомпонентной смеси ацетон-метанол-этанол [1].

Вместе с тем существует режим, в котором состав на уровне питания всегда равен составу исходной смеси. Этим режимом ректификационного разделения является режим первого класса фракционирования [2]. 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. В связи с этим исследование особенностей такого режима представляет определенный интерес. В настоящей работе исследованы различные аспекты и свойства режима первого класса фракционирования в процессе ректификации многокомпонентных смесей.

В первом классе фракционирования состав на уровне питания равен составу исходной смеси, и составы дистиллята и кубового продукта любой многокомпонентной смеси расположены на прямой баланса, направляющим вектором которой служит равновесная нода жидкость-пар, соответствующая исходной смеси. Таким образом, выполняется условие [3]:

$$\frac{x_1^K - x_1^F}{y_1^F - x_1^F} = \frac{x_2^K - x_2^F}{y_2^F - x_2^F} = \frac{x_3^K - x_3^F}{y_3^F - x_3^F} = \dots = \frac{x_{n-1}^K - x_{n-1}^F}{y_{n-1}^F - x_{n-1}^F}, \quad (1)$$

где x_i^K – концентрация компонента i в конечном продукте (дистилляте или кубовом продукте); x_i^F – концентрация в исходной смеси компонента i в жидкой фазе; y_i^F – концентрация, равновесная x_i^F , компонента i в исходной смеси в паровой фазе.

ВАРИАНТНОСТЬ РЕЖИМА ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Для ректификации n -компонентной смеси в двухсекционной колонне, работающей в стационарном режиме, число независимых переменных определяется уравнением [4]:

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

где N_1 и N_2 – число ступеней разделения в секциях колонны.

Закрепление состава, состояния и количества исходной смеси дает $n+2$ переменных. Состав x^F дает $n-1$ переменную. Количество смеси, поступающей в единицу времени в колонну, дает одну переменную и состояние смеси, определяемое давлением P и энтальпией H^F , дает две переменных. Вместо энтальпии, величина которой не всегда доступна, часто принимают температуру. Давление на каждой ступени в кипятильнике и конденсаторе дают N_1+N_2+2 переменных. Потери тепла на каждой ступени в кипятильнике и конденсаторе дают N_1+N_2+2 переменных. Таким образом, всего закрепляется $n+2N_1+2N_2+6$ переменных. Из оставшихся четырех переменных мы можем задать флегмовое число R . Для задания осталь-

ных трех переменных различают проектную и проверочную постановку задачи [2].

В проектной постановке задачи обычно задаются одной концентрацией i -го компонента в дистилляте x_i^D , одной – в кубовом продукте x_i^W и одной – на уровне питания $x_i^{УП}$. Проектная постановка задачи предусматривает определение минимального флегмового числа R_{min} и задание оптимального коэффициента избытка флегмы σ . 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. Вместе с тем проектная постановка задачи решается без затруднений только для бинарных смесей. Для многокомпонентных смесей, начиная с трехкомпонентных, составы дистиллята и составы на уровне питания в ректификационной колонне неизвестны, поэтому в уравнении для определения минимального флегмового числа

$$R'_{min} = \frac{x_i^D - y_i^C}{y_i^C - x_i^C}, \quad (3)$$

записанному по любому из компонентов, неизвестны две величины: x_i^C и y_i^C , для определения которых необходимо знать полный состав на уровне питания, если заданы концентрации x_i^D и $x_i^{УП}$ в соответствии с числом независимых переменных. Это необходимо для определения равновесного состава y_i^C . Более того, если даже, используя величину x_i^C , мы с помощью какого-либо итерационного метода определим путем расчета на ЭВМ полный состав на уровне питания, этот состав не даст полной гарантии того, что полученное при этом флегмовое число будет соответствовать оптимальному расположению уровня питания. В случае бинарной смеси величина R_{min} достигает минимального значения, когда $x_i^C = x_i^F$.

В связи с этим в случае многокомпонентных смесей проектный вариант расчета на практике не используется, а применяется проверочный вариант. В этом случае после задания рабочего флегмового числа из трех оставшихся переменных обычно задают общее число ступеней разделения N – одна переменная, уровень поступления в колонну исходной смеси – одна переменная и соотношение количеств дистиллята и кубового продукта (или количества дистиллята или кубового продукта). Здесь также общее число переменных оказывается исчерпанным, и требуется итерационная процедура для расчета.

Иногда используют проектно-проверочный

вариант, в котором флегмовое число задается наряду с заданием концентраций. Однако в этом случае расчет часто не сходится. Причина несходимости – задание флегмового числа меньше минимального, необходимого для достижения сечения концентрационного симплекса, соответствующего заданной концентрации одного из компонентов.

Отметим, что проверочный вариант расчета сходится всегда.

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.

СРАВНЕНИЕ РЕЖИМА ОБРАТИМОЙ РЕКТИФИКАЦИИ С РЕЖИМОМ ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Как известно, процесс ректификации является потенциально обратимым процессом [5]. Это означает, что можно создать условия, в которых этот процесс будет обратимым. На самом деле этот процесс будет равновесным. Однако, учитывая, что любой равновесный процесс обратим, термин «обратимый» отличает этот процесс от процесса, в котором используются равновесные теоретические ступени, хотя даже в этом случае процесс остается необратимым. Как правильно указано в [6], равновесие – это состояние, а не процесс, поэтому равновесный процесс не идет, его ведут. В дальнейшем мы будем придерживаться термина «обратимый процесс».

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.

Вместе с тем, при разделении в ректификационной колонне непрерывного действия, работающей в стационарных условиях, режим первого класса фракционирования занимает промежуточное положение между режимом обратимой ректификации и обычной ректификацией, как правило, используемой на производстве. Прежде всего, отметим, что для обоих режимов состав дистиллята и кубового продукта нельзя задать произвольно, используя понятие первого, второго и промежуточного разделения. В обычной ректификации число таких разделений, которое можно задать произвольно, равно $n-1$. В случае обратимой ректификации и ректификации в режиме первого класса фракционирования составы конечных продуктов ректификации в соответствии с уравнением (1) всегда лежат на так называемой линии Андервуда, направляющим вектором которой является нода жидкость-пар. Следовательно, состав этих продуктов не может, за исключением частных случаев, которые будут рассмотрены ниже, задаваться произвольно, а определяется направлением ноды жидкость-пар, соответствующей составу жидкой фазы исходной смеси. Последнее понятно, так как направляющим вектором линии Андервуда, на которой лежит отрезок материального баланса, является нода жидкость-пар, соответствующая исходной смеси.

Рассмотренное 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.

В самом деле, положение о том, что состав на уровне питания равен составу исходной смеси, создает тем самым условия, согласно которым составы дистиллята и кубового

продукта будут лежать на линии Андервуда, направляющим вектором которой является вектор-нода жидкость-пар, соответствующая этому составу. Следовательно, достаточно задать концентрацию одного компонента в дистилляте и одного компонента в кубовом продукте, чтобы состав этих потоков был однозначно определен. Действительно, задание одной концентрации, например, легколетучего компонента в дистилляте соответствует заданию плоскости в концентрационном симплексе, вдоль которой $x_i = const$. Отрезок этой плоскости в симплексе составов в теории гетерогенных равновесий называется сечением. Сечение проходит параллельно грани концентрационного симплекса $(n-1)$ -компонентной смеси, не содержащей компонента i . Точка пересечения этой плоскости и линии Андервуда и соответствует составу дистиллята. Аналогично, задав концентрацию того же компонента i в кубовом продукте при заданном составе жидкости и пара многокомпонентной смеси, поступающей на разделение, получаем состав кубового продукта как точку пересечения соответствующего сечения концентрационного симплекса и соответствующей линии Андервуда.

Математически эта задача сводится к определению точки пересечения плоскости размерности $(n-2)$ и некоторой прямой в $(n-1)$ -мерном пространстве [7]. Для этого используем уравнение (1). Задав величину x_i^D компонента i (например, самого тяжелолетучего), получим:

$$\frac{x_i^D - x_i^F}{y_i^F - x_i^F} = t_D. \quad (4)$$

В этом случае концентрация в дистилляте любого из компонентов определится из уравнения:

$$x_j^D = x_j^F + t_D (y_j^F - x_j^F) \quad (5)$$

Аналогично, задав величину x_i^W одного из компонентов (например, самого легколетучего), получим:

$$\frac{x_i^W - x_i^F}{y_i^F - x_i^F} = t_W. \quad (6)$$

Поэтому для любого из компонентов j имеем:

$$x_j^W = x_j^F + t_W (y_j^F - x_j^F). \quad (7)$$

На рис. 1 показано взаимное расположение линии Андервуда и сечения в трехкомпонентной смеси, соответствующих постоянству концентраций тяжелолетучего компонента в дистилляте и легколетучего компонента в кубовом продукте. В трехкомпонентной смеси сечениями являются некоторые отрезки, вдоль которых концентрация одного из трех компонентов постоянна. В общем случае в любой многокомпонентной зеотропной смеси линия Андервуда всегда пересекает грани концент-

рационального симплекса, соответствующие $(n-1)$ -компонентным смесям, причем в одной смеси отсутствует самый тяжелолетучий компонент, а в другой – самый легколетучий. Очевидно, что в дистилляте удобно задавать концентрацию самого тяжелолетучего компонента, а в кубовом продукте – концентрацию самого легколетучего

компонента. В свою очередь, это соответствует двум предельным режимам первого класса фракционирования. В остальных случаях оба продукта содержат все компоненты разделяемой n -компонентной смеси, но имеют различный состав.

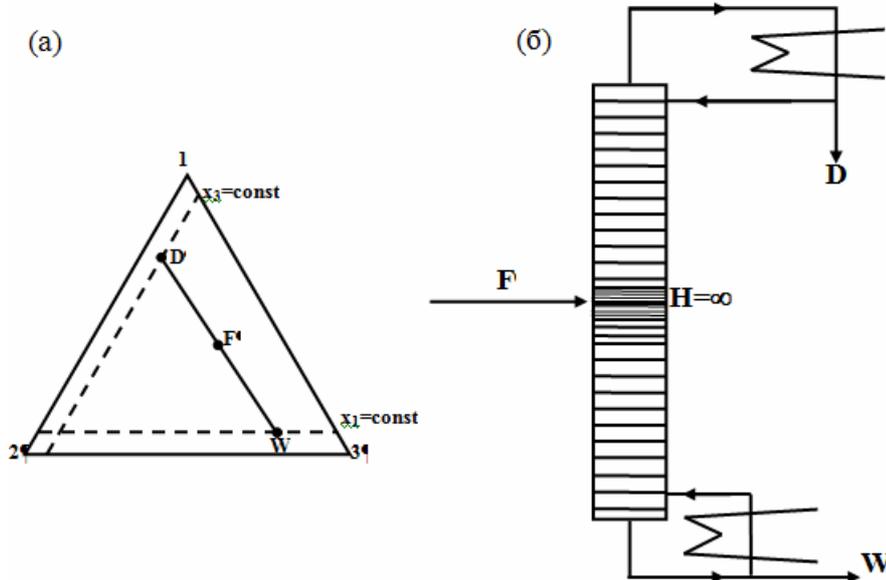


Рис. 1. Диаграмма первого класса фракционирования трехкомпонентной смеси в случае нечеткого разделения: (а) состав исходной смеси не лежит на единичном α -многообразии; (б) расположение зон постоянного состава ($H=\infty$) в двухсекционной ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе.

Таким образом, в случае первого класса фракционирования понятие ключевого компонента приобретает конкретный физический смысл. Этими компонентами в данном случае являются самый легколетучий и самый тяжелолетучий компоненты. Действительно, задание концентраций этих компонентов позволяет определить полный состав конечных продуктов разделения и, следовательно, провести полный расчет процесса ректификации в рассматриваемом режиме.

Как уже отмечалось выше, режим первого класса фракционирования является как бы промежуточным режимом при переходе от обратимой ректификации к адиабатической ректификации многокомпонентных смесей. Рассмотрим в сравнительном аспекте режим обратимой ректификации и режим первого класса фракционирования с точки зрения затрат энергии на их осуществление. С этой целью сравним минимальные флегмовые числа и минимальные паровые числа рассматриваемых режимов.

Так как составы исходной смеси, дистиллята и кубового продукта оказываются известными, возможно определить для этих двух режимов минимальное флегмовое число.

Для режима обратимой ректификации минимальное флегмовое число является величиной переменной и определяется по одному из компонентов интегрированием выражения [5]:

$$R_{min}^0 = \int_{x^D}^{x^F} \frac{x_i^D - y_i^F}{y_i^F - x_i^F} dx. \quad (8)$$

При этом когда $y_i^F = x_i^D$, то $R_{min}^0 = 0$, а когда состав пара на уровне укрепляющей секции колонны достигает величины $y_i^C = y_i^F$, величина R_{min}^0 достигает наивысшего значения.

Возможность расчета минимального флегмового числа определяется тем, что в силу уравнения (1)

$$\begin{aligned} R_{min} &= \int \frac{x_1^K - y_1^F}{y_1^F - x_1^F} dx = \\ &= \int \frac{x_2^K - y_2^F}{y_2^F - x_2^F} dx = \int \frac{x_3^K - y_3^F}{y_3^F - x_3^F} dx = \dots = \\ &= \int \frac{x_{n-1}^K - y_{n-1}^F}{y_{n-1}^F - x_{n-1}^F} dx. \end{aligned} \quad (9)$$

В случае обратимой ректификации возможно также определение минимального парового числа с помощью уравнения [2]:

$$\theta_{min}^0 = \frac{y_i^F - x_i^W}{y_i^F - x_i^F}. \quad (10)$$

Паровое число также переменна в этом случае по высоте исчерпывающей секции, поэтому эта величина определяется также интегрированием выражения:

$$\theta_{min}^0 = \int_{y=Kx_W}^{y=Kx_F} \frac{y_i^F - x_i^W}{y_i^F - x_i^F} dx. \quad (11)$$

В случае ректификации в режиме первого класса фракционирования минимальное флегмовое число определяется с помощью уравнений (8) и (9). Можно утверждать, что для любой многокомпонентной смеси

$$R_{min}^0 < R'_{min}. \quad (12)$$

Паровое число в первом классе фракционирования может быть определено с помощью уравнения:

$$\theta'_{min} = \frac{y_i^F - x_i^W}{y_i^F - x_i^F}. \quad (13)$$

Очевидно,

$$\theta_{min}^0 < \theta'_{min}. \quad (14)$$

Таким образом, минимальные флегмовые и паровые числа режима первого класса фракционирования всегда больше этих же самых чисел для режима обратной ректификации.

НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ МИНИМАЛЬНОГО ФЛЕГМОВОГО ЧИСЛА И МИНИМАЛЬНОГО ПАРОВОГО ЧИСЛА В ПЕРВОМ КЛАССЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Составив материальный баланс для укрепляющей и исчерпывающей секций ректификационной колонны, получим уравнения:

для укрепляющей секции

$$\frac{x_i^D - x_i^F}{y_i^F - x_i^F} = R_{min} + 1, \quad (15)$$

для исчерпывающей секции

$$\frac{x_i^W - x_i^F}{y_i^F - x_i^F} = -(\theta_{min} + 1), \quad (16)$$

где R_{min} и θ_{min} – минимальные флегмовые и паровые числа соответственно. Таким образом, если y^F равновесно x^F , то режим первого класса фракционирования соответствует режиму минимальных чисел, как флегмового, так и парового.

Если разделить равенство (15) на равенство (16), получим:

$$\frac{x_i^D - x_i^F}{x_i^W - x_i^F} = -\frac{R_{min} + 1}{\theta_{min} + 1}. \quad (17)$$

Изменение знаков в уравнении (17) приведет к получению следующего выражения:

$$\frac{x_i^D - x_i^F}{x_i^F - x_i^W} = \frac{R_{min} + 1}{\theta_{min} + 1}. \quad (18)$$

Нетрудно установить, левая часть уравнения (18) является отношением $\frac{W}{D}$. Следовательно:

$$\frac{W}{D} = \frac{R_{min} + 1}{\theta_{min} + 1}. \quad (19)$$

Таким образом, в первом классе фракционирования при подаче исходной смеси при

температуре кипения отношение $\frac{W}{D}$ связывается единым соотношением с минимальными флегмовым и паровым числами, что является частным случаем уравнения, приведенного в работе [8].

Теперь допустим, что y^F неравновесно x^F , а определяется уравнением:

$$y_i^F - x_i^F = (1-m)(x_i^K - x_i^F). \quad (20)$$

В этом случае, если потребовать чтобы векторы $y_i^F - x_i^F$ и $x_i^K - x_i^F$ были коллинеарны, при этом $(1-m)$ является скалярным множителем, в котором m – отношение потока жидкости L к потоку пара V , то также реализуется первый класс фракционирования при $R > R_{min}$ и $\theta > \theta_{min}$.

Так как сохраняется одно из условий процесса обратимой ректификации при минимальных и конечных R и θ , то очевидно, что затраты на ректификацию будут выше, чем при обратимой ректификации, но ниже, чем для общего случая ректификации, когда соблюдается коллинеарность векторов $y_i^C - x_i^C$ и $x_i^K - x_i^C$, где x_i^C – состав на уровне питания колонны, который в общем случае не равен составу исходной смеси.

Для режима первого класса фракционирования отпадает необходимость итерационной процедуры при решении проектной задачи. В самом деле, общее число степеней свободы процесса ректификации, протекающего в стационарном режиме, равно числу независимых параметров. Если решается проектная задача, то независимыми параметрами являются параметры исходной смеси, определяющие ее количество F , состав $(n-1)$ и состояние (давление и температура).

ПОЛНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПОРТРЕТ ТРАЕКТОРИЙ РЕКТИФИКАЦИИ В РЕЖИМЕ ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

В многокомпонентных смесях различаются два типа рассматриваемых режимов. Первый тип определяется тем, что через состав исходной смеси в концентрационном симплексе не проходит ни одно многообразие единичных относительных летучестей α любой кратности. В этом случае закономерности первого класса фракционирования определяются закономерностями векторного поля нод, которые были рассмотрены в обзорной работе [9]. В свою очередь второй тип характеризуется наличием единичных α -многообразий, основные закономерности которых для многокомпонентных смесей были проанализированы в работах [10, 11].

Допустим, что рассматривается многокомпонентная зеотропная смесь, содержащая p компонентов. Если при этом состав исходной смеси не лежит на многообразии, вдоль которого

α_{ij} двух или нескольких пар компонентов равны единице, то все ноды жидкость–пар, векторное поле которых покрывает весь концентрационный симплекс, располагаются оригинальным образом. Продолжение этих нод в обе стороны пересекает с одной стороны грань симплекса, которая соответствует $(n-1)$ -компонентной смеси, причем концентрация тяжелолетучего компонента на всей грани равна нулю. С другой стороны продолжение ноды пересекает грань концентрационного симплекса, вдоль которой концентрация легколетучего компонента равна нулю. Но продолжения в разные стороны вектора–ноды жидкость–пар есть не что иное, как линия Андервуда, которая, как показано выше, играет существенную роль, как в обратной ректификации, так и в режиме первого класса фракционирования.

Для трехкомпонентных смесей рассмотренный выше случай соответствует предельному составу дистиллята, лежащего на ребре 12 и предельному составу кубового продукта, лежащему на ребре 23. Для четырехкомпонентных смесей предельный состав дистиллята состоит из компонентов 123, а предельный состав кубового продукта – из компонентов 234. В пятикомпонентной смеси дистиллят содержит в пределе компоненты 1234, а кубовый продукт – компоненты 2345.

Траектории ректификации при задании исходного состава дистиллята и флегмового числа образуют для укрепляющей и исчерпывающей секций ректификационной колонны два множества траекторий.

Одно из этих множеств определяется составом дистиллята и величиной m_1 , а другое – составом кубового продукта и величиной m_2 . Для колонны в целом в общем случае осуществляется стыковка этих двух динамических систем, которая определяется балансом на уровне питания. Первый класс фракционирования предусматривает равенство состава на уровне питания составу исходной смеси. Следовательно, если смесь подается в жидком состоянии и при температуре кипения, тогда точка состава питания является общей для двух семейств траекторий.

Для первого класса фракционирования, если состав исходной смеси не лежит на единичном α -многообразии, обычно используют следующие термины, которые были введены для общего случая адиабатической ректификации.

Четким разделением смеси будем считать разделение, в котором в дистилляте отсутствует самый тяжелолетучий компонент, а в кубовом продукте – самый легколетучий. По обоим конечным продуктам это предельно возможные слу-

чай режима первого класса фракционирования.

Если в дистилляте присутствуют все компоненты, а кубовый продукт содержит $(n-1)$ компонент, то такой режим будет получетким относительно дистиллята. 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.

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

На рис. 2а приведен полный фазовый портрет траекторий ректификации в режиме первого класса фракционирования в случае четкого разделения трехкомпонентной смеси. Необходимо отметить, что траектории ректификации (в отличие от траекторий процесса равновесного открытого испарения) не обладают свойством замкнутости в пределах концентрационного симплекса. Это отличает фазовые портреты четкого разделения ректификации от фазовых портретов процесса дистилляции. Только при бесконечном флегмовом числе, как показано в работе [12], траектории ректификации приобретают замкнутость относительно границ концентрационного симплекса и их фазовый портрет становится топологически подобен фазовому портрету траекторий дистилляции. Топологическое подобие проявляется в этом случае в целом, т.е. реализуется одно и то же число особых точек одних и тех же типов. В этом случае в ректификационной колонне наблюдается три зоны постоянного состава.

На рис. 2б приведен полный фазовый портрет сопряженных секций ректификационной колонны в случае получеткого разделения трехкомпонентной смеси относительно кубового продукта, при этом в укрепляющей секции наблюдается четкое разделение, а в исчерпывающей секции в кубовом продукте присутствуют все компоненты. В этом случае одна зона постоянного состава находится в области питания и одна зона постоянных концентраций – в укрепляющей секции колонны. Следует отметить, что все зоны постоянного состава являются двухсторонними.

В случае получеткого разделения относительно дистиллята (в исчерпывающей секции наблюдается четкое разделение, а дистиллят в укрепляющей секции содержит все компоненты) также имеется одна зона постоянного состава в области питания, а вторая зона расположена уже в исчерпывающей секции колонны (рис. 2в), при этом все зоны постоянного состава также являются двухсторонними.

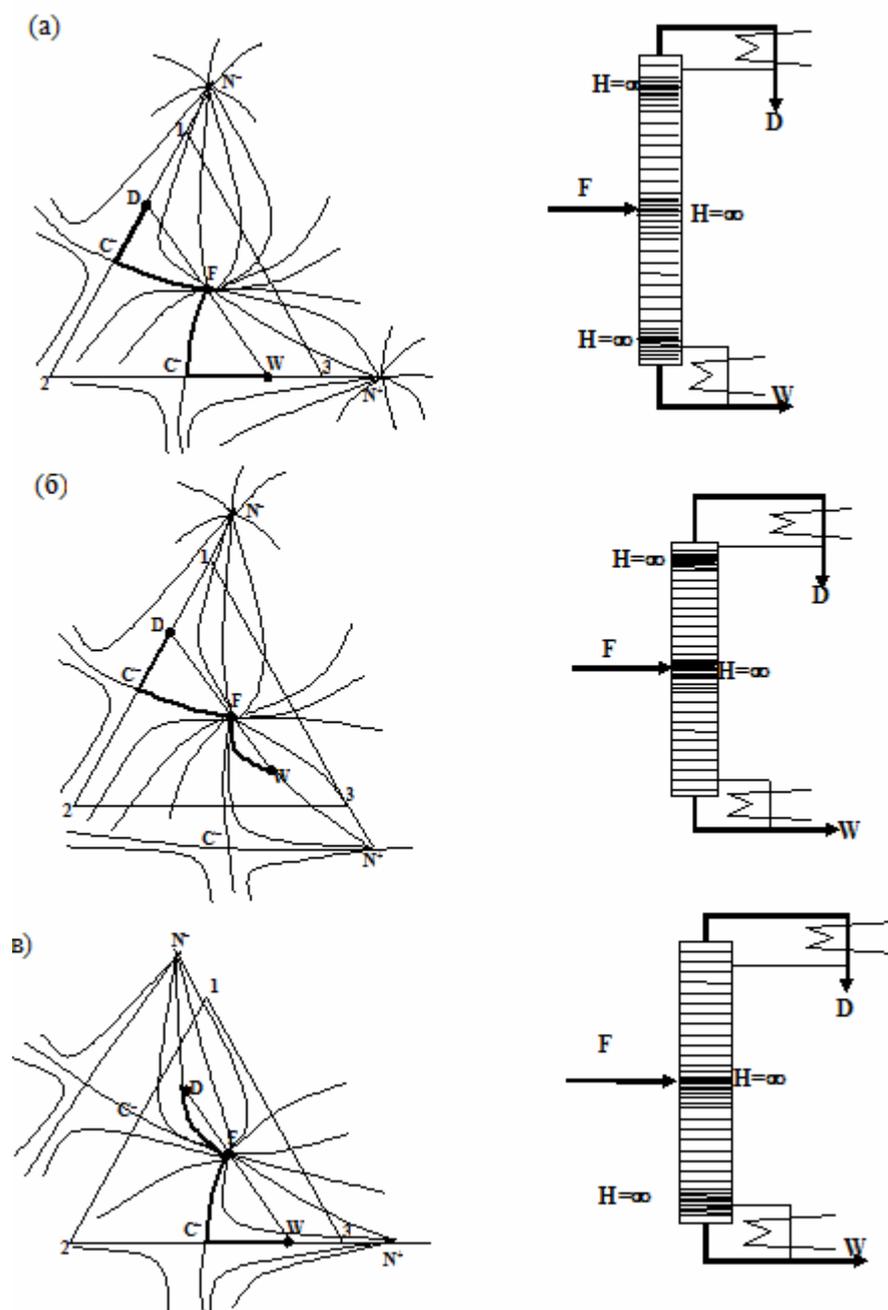


Рис. 2. Диаграмма полного фазового портрета трехкомпонентной смеси в режиме первого класса фракционирования и расположение зон постоянного состава ($H=\infty$) в ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе, когда состав исходной смеси не лежит на единичном α -многообразии:

(а) четкое разделение; (б) и (в) полукеткое разделение.

В случае же четкого разделения (рис. 2а) имеется три двухсторонних зоны постоянного состава. Здесь, как и обычно, точки N , N^+ и C являются особыми точками, при этом индекс Пуанкаре устойчивого и неустойчивого узлов – положительный, а седло имеет отрицательный индекс Пуанкаре. Особая точка, соответствующая исходной смеси, является сложной особой точкой, индекс Пуанкаре которой в данном случае равен двум.

Такая величина индекса отличается от его величины, соответствующей изолированной точке, где индекс равен единице с соответствующим знаком. Объясняется это тем, что рассматриваемая точка является сложной особой точкой,

которая получается от соединения двух особых точек разных секций ректификационной колонны, одна из которых является неустойчивым узлом, а другая – устойчивым.

Иная картина наблюдается в случае, когда состав исходной смеси лежит на единичном α -многообразии. В трехкомпонентных смесях встречаются только единичные α -многообразия первой кратности. Однако даже для зеотропных смесей, согласно работе [13], выявлены 33 диаграммы единичных α -линий, отличающиеся не только ходом этих многообразий, но и их числом. Согласно данным работы [14], на сегодня подтверждены натурным и машинным экспериментом 16 типов таких диаграмм, которые приведены на

рис. 3.

Обычно относительная сложность той или иной диаграммы связывается с пониженной вероятностью ее появления в практике исследования фазового равновесия.

Учитывая, что исходная смесь, подаваемая на разделение в ректификационную колонну, имеет вполне определенный состав, этот состав может соответствовать только одному единичному α -многообразию.

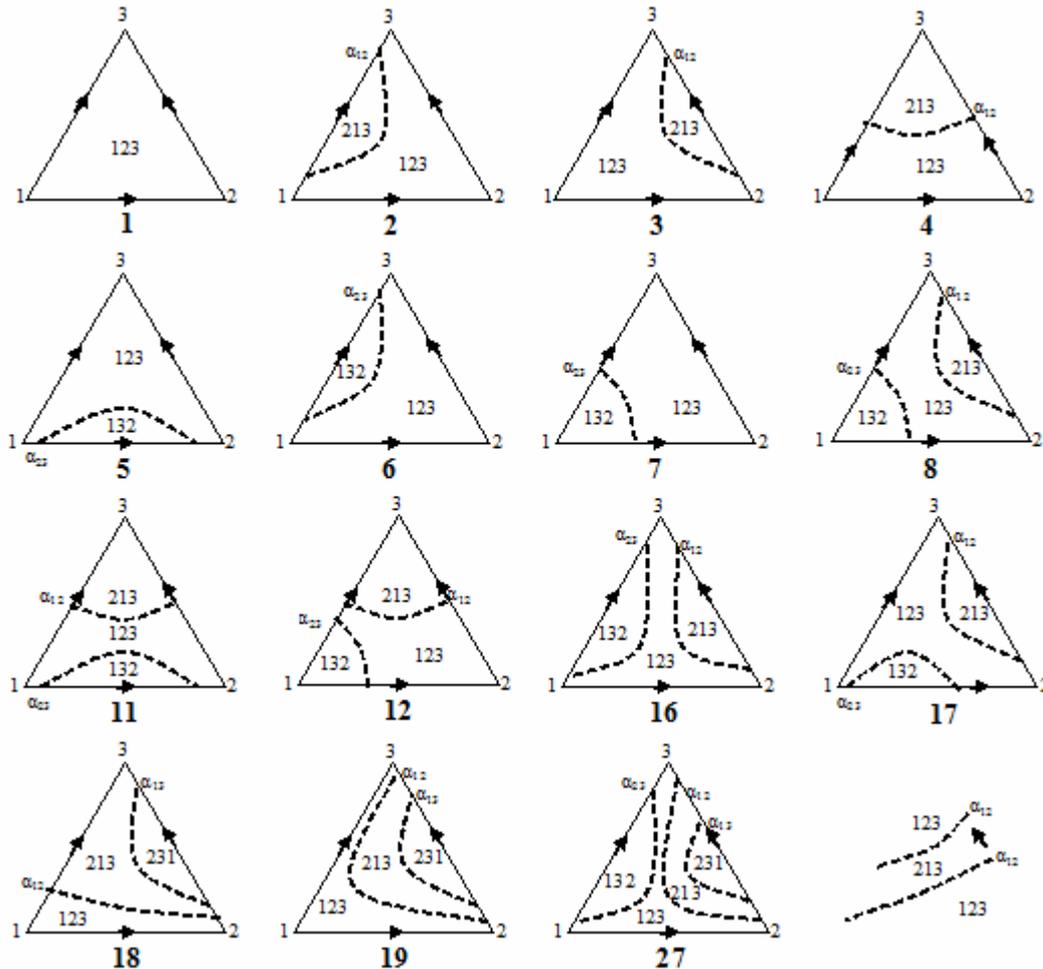


Рис. 3. Диаграммы единичных α -многообразий в трехкомпонентных азеотропных смесях (показаны пунктиром). Для каждой области показаны последовательности летучеостей компонентов [14].

В качестве примеров режима первого класса фракционирования для случая, когда исходный состав лежит на единичном α -многообразии, рассматривается ректификация в этом режиме трехкомпонентных азеотропных смесей, имеющих диаграммы 4 и 7.

На рис. 4а представлен полный фазовый портрет траекторий ректификации трехкомпонентной азеотропной смеси, имеющей диаграмму 4, в режиме первого класса фракционирования. Как видно из рисунка, в этом случае реализуется первое заданное разделение [12]. Причем при минимальном флегмовом числе в ректификационной колонне имеется четыре зоны постоянного состава: одна находится на уровне питания, две расположены в укрепляющей секции и одна – в исчерпывающей секции (рис. 4б).

На рис. 5а представлен полный фазовый портрет траекторий ректификации трехкомпонентной

азеотропной смеси, имеющей диаграмму 7, в режиме первого класса фракционирования. В этом случае также наблюдается в ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе четыре зоны постоянного состава (рис. 5б), одна из которых находится на уровне питания, одна – в укрепляющей секции и две зоны постоянного состава расположены в исчерпывающей секции. В отличие от случая, рассмотренного выше, здесь реализуется второе заданное разделение.

Отметим, что зоны постоянного состава, примыкающие к уровню практически чистых первого и третьего компонентов, являются односторонними.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с Государственным контрактом №02.740.11.0478.

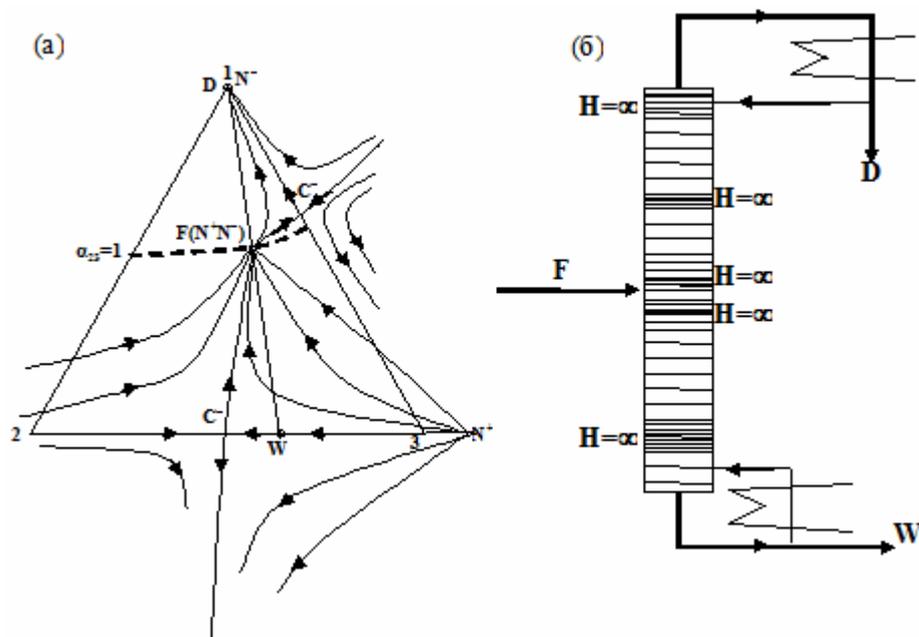


Рис. 4. Диаграмма полного фазового портрета траекторий первого класса фракционирования трехкомпонентной смеси в случае нечеткого разделения: (а) состав исходной смеси лежит на многообразии $\alpha_{23}=1$; (б) расположение зон постоянного состава ($H=\alpha$) в двухсекционной ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе.

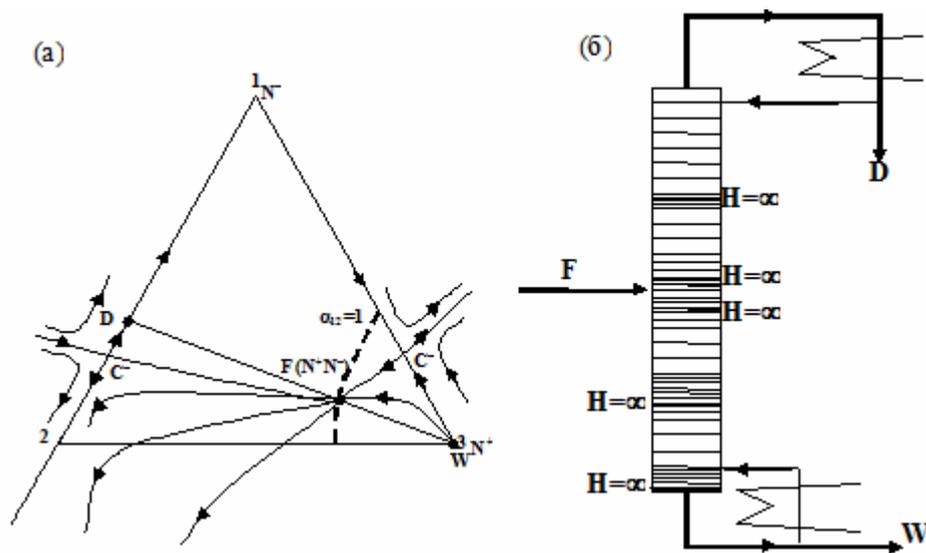


Рис. 5. Диаграмма полного фазового портрета траекторий первого класса фракционирования трехкомпонентной смеси в случае нечеткого разделения: (а) состав исходной смеси лежит на многообразии $\alpha_{12}=1$; (б) расположение зон постоянного состава ($H=\alpha$) в двухсекционной ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

D – дистиллят; F – исходная смесь (питание); H – протяженность секции, зоны; K – коэффициент равновесного распределения компонента; N^+ – особая точка типа устойчивый узел; N^- – особая точка типа неустойчивый узел; N^+N^- – сложная особая точка типа положительно-отрицательный узел; R – рабочее флегмовое число; R_{min} – минимальное флегмовое число; C – особая точка типа седло; W – кубовый продукт; m – отношение потоков жидкости и пара; n – число компонентов; x_i – текущая концентрация компонента i в жидкости, мольные доли; x_i^k – концентрация компонента i в конечном продукте (дистилляте или кубовом продукте), мольные доли; y_i – текущая концентрация компонента i в паре, мольные доли; α – коэффициент относительной летучести; σ – коэффициент избытка флегмы; θ – рабочее паровое число; θ_{min} – минимальное паровое число; φ – число степеней свободы.

СПИСОК ИНДЕКСОВ

D – дистиллят; F – исходная смесь; W – кубовый продукт; i, j – компонент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серафимов, Л. А. К вопросу о составе на тарелке питания при ректификации многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Хим. и технология топлив и масел. – 1961. – № 11. – С. 32–35.
2. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация: теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
3. Розенфельд, Б. А. Многомерные пространства / Б. А. Розенфельд. – М. : Наука, 1966. – 547 с.
4. Хахин, Л. А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов : автореф. дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.04 / Хахин Леонид Алексеевич. – М., 2009. – 28 с.
5. Бенедикт, М. Многоступенчатые процессы разделения / М. Бенедикт // Физическая химия разделения смесей. – М., 1949. – С. 11–73.
6. Кричевский, И. Р. Понятия и основы термодинамики / И. Р. Кричевский. – М. : Химия, 1970. – 440 с.
7. Выгодский, М. Я. Справочник по высшей математике / М. Я. Выгодский. – М. : Наука, 1976. – 870 с.
8. Кива, В. Н. Возможные составы продуктов ректификации тройной смеси с бинарным седлом / В. Н. Кива, И. М. Марченко, Ю. Н. Гарбер // Теорет. основы хим. технологии. – 1993. – Т. 27, № 4. – С. 368–372.
9. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 4. – С. 1351–1365.
10. Серафимов, Л. А. Единичные α -многообразия двухфазных многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, Ю. А. Писаренко // Теорет. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 261–267.
11. Писаренко, Ю. А. Некоторые свойства векторных полей над жидкость–пар диаграмм многокомпонентных смесей / Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. – 2003. – № 8. – С. 13–18.
12. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дисс. ... докт. техн. наук : 02.00.08 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.
13. Жванецкий, И. Б. Классификация областей К-упорядоченности на диаграмме дистилляционных линий тройной зеотропной системы / И. Б. Жванецкий, С. А. Решетов, В. Ю. Слученков // Журн. физ. химии. – 1988. – Т. 62, № 7. – С. 1944–1947.
14. Решетов, С. А. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость–пар трехкомпонентных зеотропных смесей различных видов / С. А. Решетов, С. В. Кравченко // Теорет. основы хим. технологии. – 2007. – Т. 41, № 4. – С. 476–478.
15. Львов, С. В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей / С. В. Львов. – М. : АН СССР, 1960. – 168 с.