

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

К.Ю. Тархов, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор,
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

Представлен краткий литературный обзор, в котором описаны различные величины, характеризующие как эффективность работы ректификационной колонны, так и эффективность процесса массопереноса. Также показана ограниченность применения к многокомпонентным смесям подхода для расчета характеристик эффективности массопереноса, используемого для бинарных смесей.

Different values describing both the efficiency of rectification column and the efficiency of mass-transfer are represented in the brief literature review. It is also showed that the approach used for the calculation of mass-transfer efficiency characteristics in binary mixtures is not very acceptable for multi-component mixtures.

Ключевые слова: массоперенос, локальная и общая эффективность, Мерффри, диагональная матрица.

Key words: mass-transfer, point efficiency, tray (stage) efficiency, Murphree, diagonal matrix.

В производствах основного органического и нефтехимического синтеза на разных этапах получения целевого продукта значительную роль играют массообменные процессы, которые находят наибольшее применение на последнем этапе – при разделении смесей продуктов, получающихся в результате синтеза в реакционном устройстве. В производствах основного органического и нефтехимического синтеза в реакционных узлах получают, как правило, сложные многокомпонентные смеси, содержащие различное число компонентов и состоящие из соединений разнообразных классов, которые обладают различными свойствами. Как известно, соединения, принадлежащие к разным гомологическим рядам, склонны к образованию азеотропов различного типа, содержащих разное количество компонентов. Все вышперечисленные факторы оказывают влияние на выбор метода и, соответственно, аппаратуры, которые в зависимости от числа и состояния фаз будут использоваться для разделения. Чаще всего применяют не один метод, а комбинацию нескольких методов разделения, осуществляемых и проводимых в комплексе аппаратов.

Сегодня в производствах основного органического синтеза одним из широко используемых массообменных процессов является ректификация, который, как и все методы разделения, основывается на определённых 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, поэтому движущей силой данного процесса является различие равновесных составов паровой и жидкой фаз.

Физическая сущность процесса ректификации заключается в двухстороннем массо- и теплопереносе между неравновесными потоками флегмы, стекающей вниз, и пара, поднимающегося вверх. В результате массопереноса пар обогащается компонентами, понижающими его температуру конденсации, а жидкость – компонентами, повышающими ее температуру кипения.

Во многих справочниках, учебниках, монографиях и руководствах по курсу «Процессы и аппараты химической технологии» в теории ректификации, а также при моделировании и количественных расчетах ректификационных колонн для разделения многокомпонентных и бинарных смесей используется понятие «теоретическая тарелка» (или «равновесная ступень»). В общем случае, теоретической тарелкой называется контактное устройство, на котором достигается идеальный контакт фаз, т.е. из контактного устройства потоки взаимодействующих фаз уходят с равновесными концентрациями [1]. Другими словами, на теоретической тарелке происходит однократный контакт взаимодействующих потоков, завершающийся достижением фазового равновесия [2].

Таким образом, любую ректификационную колонну можно представить как совокупность определенного числа теоретических тарелок. Это будет соответствовать предельному, идеальному случаю, когда на каждой тарелке паровая и жидкая фаза будут полностью перемешаны, и будет отсутствовать сопротивление массопереносу со стороны обеих фаз. В результате на каждой такой теоретической тарелке устанавливается фазовое равновесие между покидающими ее потоками жидкости и пара, т.е. концентрации компонентов этих потоков связаны между собой коэффициентом

равновесного распределения $K = \frac{y}{x}$.

В реальных ректификационных аппаратах вследствие влияния разнообразных факторов (например, таких как кратковременный контакт взаимодействующих фаз или ограниченная площадь межфазной поверхности) на каждой тарелке равновесие между паровой и жидкой фазами не достигается. Поэтому число действительных тарелок будет больше числа теоретических тарелок.

В отечественной научной периодике и литературе отношение числа теоретических тарелок n_T к числу действительных тарелок n_D

$$\eta_{CP} = \frac{n_T}{n_D} \quad (1)$$

называется средним коэффициентом полезного действия (КПД) ректификационной колонны, который характеризует эффективность работы тарельчатых ректификационных колонн по достижению заданной степени разделения смеси [3–5].

В зарубежных научных журналах, учебниках, монографиях отношение (1) имеет множество наименований: общий (суммарный) КПД колонны, предельная эффективность колонны. Наиболее часто для соотношения (1) используется название «полная эффективность», которая обозначается:

$$E_{OC} = \frac{n_{ic}}{n_{rc}} \quad (1a)$$

Термин «полная эффективность» может относиться как к ректификационной колонне в целом, так и к отдельным ее частям. Дело в том, что обычно эффективность разделения меняется от одной секции колонны к другой. Это может быть связано с наличием нескольких потоков питания или продуктовых потоков, использованием различного типа тарелок и т.п. Поэтому, может быть, более рациональным является расчет эффективности для каждой секции колонны. Тогда отношение числа теоретических тарелок к числу действительных тарелок для данной секции колонны

$$E_{OS} = \frac{n_{is}}{n_{rs}} \quad (1б)$$

будет называться секционной эффективностью ректификационной колонны [6].

Несмотря на различие названий, средний КПД, полная и секционная эффективность характеризуют достигаемую в ректификационной колонне в целом или в ее отдельных частях (например, секции или тарелке) степень приближения к фазовому равновесию.

Помимо полной и секционной эффективности в теории и практике расчетов ректификационных аппаратов наиболее известны и широко используются еще две величины, характеризующие уже эффективность массопереноса. Первая величина называется локальной эффективностью контакта, которую иногда называют локальным КПД или точечной эффективностью. В свою очередь, вторая величина носит название общей эффективности массопереноса по Мерффри. Впервые эти две величины были введены в хорошо известной многим исследователям, занимающимися проблемами массопереноса, работе [7], в связи с тем, что, по мнению автора этой работы, концепция теоретической тарелки не является удовлетворительной для расчета ректификационных колонн, когда подвергаемая разделению смесь содержит более двух компонентов.

Известно, что эффективность массопереноса характеризуется дифференциальной и интегральной характеристиками, определяющими массоперенос в элементарном (локальном) объеме системы пар-жидкость и в пределах всего контактного устройства (например, тарелки или слоя насадки заданной высоты, соответственно) [8].

Имеются различные способы выражения дифференциальной (локальной) и интегральной характеристик эффективности массопереноса. Наиболее часто в качестве дифференциальной характеристики массопереноса используется локальная эффективность контакта, а в качестве интегральной характеристики – общая эффективность массопереноса по Мерффри. Далее нами будет рассмотрено применение этих величин для характеристики эффективности массопереноса в бинарных и многокомпонентных смесях.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

Наиболее часто в качестве дифференциальной характеристики массопереноса используется локальная эффективность контакта, а в качестве интегральной характеристики – общая эффективность массопереноса по Мерффри. Далее нами будет рассмотрено применение этих величин для характеристики эффективности массопереноса в бинарных и многокомпонентных смесях.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

Наиболее простую форму выражения для локальной и общей эффективности принимают для случая бинарной смеси.

В работе [7] было введено допущение о полном перемешивании жидкости, что означает отсутствие градиента концентрации компонента в потоке жидкости, движущемся по тарелке. Если применить это допущение к небольшому участку тарелки, то выражение для локальной эффективности E_V через концентрации компонента в паровой фазе будет иметь следующий вид:

$$E_V = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}, \quad (2)$$

где y_{n+1} и y_n – концентрация компонента в паре, поступающем и уходящим из дифференциального объема; y_n^* – концентрация компонента в паре, находящимся в равновесии с жидкостью состава x_n в рассматриваемой точке тарелки.

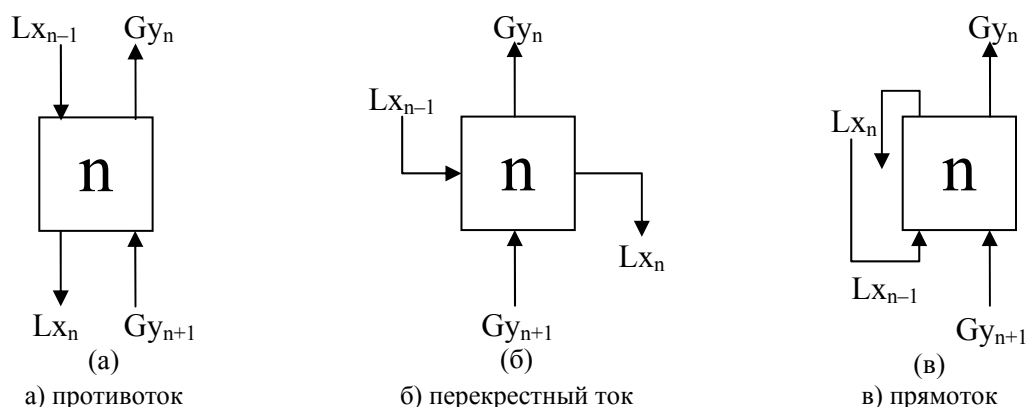


Рис. 1. Схема потоков на контактном устройстве.

Очевидно, что величина, характеризующая локальную эффективность массопереноса, может изменяться в пределах от нуля до единицы, в зависимости от конструкции и режима работы контактного устройства (рис. 1). В случае, когда $E_V=1$, получим теоретическую тарелку. Следует отметить, что, как и в случае полной и секционной эффективности, локальная эффективность характеризует степень приближения к фазовому равновесию в какой-либо точке на тарелке.

На практике в реальных ректификационных аппаратах на тарелке отсутствует полное перемешивание жидкости. Поток жидкости в различных точках тарелки имеет состав, изменяющийся от x_{n-1} на входе до x_n на выходе n -ой, т.е. вдоль пути движения жидкости по тарелке имеется градиент концентраций, который в зависимости от конструкции тарелки можно наблюдать даже в колоннах небольшого диаметра при сильном перемешивании жидкости на тарелке.

Поэтому применительно к тарелкам, на которых отсутствует полное перемешивание жидкости, была введена величина общей эффективности массопереноса по Мерффри E_{MV} , выражение для которой через концентрации компонента в паровой фазе имеет следующий вид:

$$E_{MV} = \frac{\bar{y}_n - \bar{y}_{n+1}}{y_n^* - \bar{y}_{n+1}}, \quad (3)$$

где \bar{y}_{n+1} и \bar{y}_n – средняя концентрация компонента в потоках пара, поступающего и уходящего из дифференциального объема; y_n^* – концентрация компонента в паре, находящемся в равновесии с жидкостью состава x_n .

Из уравнения (3) следует, что заданное значение общей эффективности массопереноса E_{MV} определяет состав уходящего пара y_{n+1} при начальных составах поступающего пара y_n и уходящей жидкости x_n .

В отличие от величины дифференциальной характеристики, в качестве которой используется локальная эффективность массопереноса, принимающая значения от нуля до единицы, величина интегральной характеристики, описывающая общую эффективность массопереноса

по Мерффри, изменяется в значительно более широких пределах.

Из-за наличия градиента концентраций в жидкости величина локальной эффективности не является постоянной и принимает различные значения (в пределах от 0 до 1) в разных точках на тарелке. Следовательно, дифференциальная характеристика эффективности массопереноса изменяется в горизонтальном направлении, вдоль тарелки от точки к точке. В то же время интегральная характеристика эффективности массопереноса изменяется в вертикальном направлении, от тарелки к тарелке. В связи с этим использование уравнения (2), определяющего локальную эффективность массопереноса не является очень удобным, поэтому в практических расчетах обычно применяют общую эффективность массопереноса по Мерффри, определяемую выражением (3).

Таким образом, локальные характеристики эффективности массопереноса зависят главным образом от кинетических параметров процесса, а интегральные характеристики – от относительного направления движения фаз и гидродинамики процесса или от изменения движущей силы массопереноса. Следовательно, существующий на тарелке в потоке жидкости градиент концентраций не будет влиять на локальную эффективность массопереноса, но будет оказывать сильное воздействие на общую эффективность массопереноса по Мерффри.

Для бинарных смесей с учетом равенства единице суммы мольных долей компонентов в паровой фазе $y_1+y_2=1$ можно записать:

$$E_1^{MV} = E_2^{MV} \quad (4)$$

Выражение (4) означает равенство общих эффективностей массопереноса по Мерффри на любой тарелке для первого и второго компонентов в рассматриваемой бинарной смеси. При этом, как было сказано выше, эти величины могут изменяться от тарелки к тарелке.

Если принять гипотезу о полном перемешивании жидкости на тарелке, что означает отсутствие градиента концентраций компонента в жидкости, то локальная эффективность массопереноса этого компонента будет равна

его общей эффективности по Мерффри, т.е.

$$E_1^V = E_1^{MV} \quad (5)$$

$$E_2^V = E_2^{MV} \quad (5a)$$

Следует отметить, что для бинарных смесей величины локальной и общей эффективности массопереноса могут принимать только положительные значения в пределах от нуля до единицы.

Таким образом, учитывая выражения (4), (5) и (5a) можно сказать, что для бинарных смесей существует только одно значение, характеризующее эффективность массопереноса.

В заключение рассмотрим дифференциальные и интегральные характеристики эффективности массопереноса в бинарных смесях, запишем выражения для локальной эффективности E_L и общей эффективности E_{ML} по Мерффри через концентрации компонента в жидкости:

$$E_L = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*} \quad (6)$$

$$E_{ML} = \frac{\bar{x}_{n-1} - \bar{x}_n}{\bar{x}_{n-1} - x_n^*} \quad (7)$$

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ

Для бинарных смесей теория массопереноса давно известна и является хорошо разработанной. На сегодняшний день существует несколько физических моделей, описывающих механизм массопереноса между двумя фазами в ламинарных и турбулентных потоках. Массоперенос при ламинарном движении фаз в гетерогенных системах осуществляется путем молекулярной и конвективной диффузии. Имеющиеся на данный момент гипотезы или модели, характеризующие механизм массопереноса в турбулентных потоках, можно разделить на стационарные и нестационарные. К первым можно отнести модель пограничного диффузионного слоя, а ко вторым – модель обновления поверхности контакта фаз, которую также называют пенетрационной (моделью проникновения). Многие исследователи такие, как Хигби, Данквертс, Кишиневский, Рукенштейн рассматривали и уточняли основные положения модели обновления поверхности контакта фаз. Наибольшее распространение получила пленочная (или двухпленочная) модель, впервые предложенная Льюисом и Уитменом. Несмотря на то, что эта модель является простейшей из всех моделей массопереноса, вместе с тем она в целом отражает закономерности процесса массопереноса. В работе [9] было высказано предположение, что пленочная модель и модель обновления являются крайними случаями более общего механизма массопереноса, который авторы назвали пленочно-пенетрационной моделью. На основе вышеупомянутых теоретически обоснованных моделей получены и выведены различные уравнения массопереноса, спра-

ведливость которых была подтверждена многочисленными экспериментальными результатами. Несмотря на все вышесказанное, на данный момент ни одну из известных моделей массопереноса нельзя считать достаточно полной.

Для многокомпонентных смесей ситуация обстоит несколько иначе. Теория многокомпонентного массопереноса начала бурно развиваться в 1950-1970-х гг. Тогда были изложены ее основные положения, некоторые из которых были опровергнуты или подтверждены экспериментально [10]. Также были предложены способы линеаризации дифференциальных уравнений Максвелла – Стефана для многокомпонентного массопереноса и рассмотрены алгебраические и матричные методы решения этих уравнений [11]. Кроме того, следует отметить посвященные вопросам многокомпонентного массопереноса монографии [8, 12, 13]. Несмотря на многочисленные работы в области теории массопереноса в многокомпонентных смесях, данная область развита не в такой степени, как для бинарных смесей. Таким образом, процесс массопереноса в многокомпонентных смесях, в отличие от двухкомпонентных систем, остается все еще не до конца изученным и до сих пор продолжает привлекать внимание многих исследователей и специалистов, занимающихся этой проблемой, которая, тем не менее, находит широкое применение. Например, в работе [14] с позиций теории необратимых процессов было получено уравнение многокомпонентного массопереноса для ректификации многокомпонентных смесей, анализ которого был выполнен в работе [15].

В теории многокомпонентного массопереноса одним из основных является вопрос о том, могут ли подходы и концепции, применяемые для описания массопереноса и его характеристик в бинарных смесях, быть аналогичным образом использованы для многокомпонентных смесей. В зависимости от ответа на вышепоставленный вопрос, закономерно может возникнуть следующий вопрос: насколько верными будут соотношения, используемые для бинарных систем, в случае применения к многокомпонентным системам? Не появятся ли в этом случае серьезные трудности и значительные различия в расчетах? Далее нами будут показаны ограниченность и в некоторых случаях даже невозможность применения к многокомпонентным смесям подхода, используемого для расчета характеристик эффективности массопереноса в бинарных смесях.

В работе [16] для упрощения теоретических и математических выкладок при рассмотрении характеристик эффективности массопереноса в многокомпонентных смесях были сделаны следующие допущения:

- в межтарельчатом пространстве имеет место полное перемешивание пара;
- о линейности кривой фазового равновесия;

- матрица локальных эффективностей компонентов является диагональной;
- локальные эффективности всех компонентов равны между собой;
- матрица локальной эффективности компонентов может быть заменена на матрицу общей эффективности по Мерффи.

При разделении многокомпонентных смесей перенос того или иного компонента из одной фазы в другую зависит не только от физико-химических свойств данного компонента, но и от соответствующих характеристик других компонентов смеси. Например, в многокомпонентной смеси скорость диффузии какого-либо компонента зависит не только от его собственной концентрации, но также от концентраций других компонентов. В работе [17] было показано, что взаимодействие между различными компонентами в многокомпонентной смеси приводит к ряду явлений, не имеющих места в бинарных смесях. Примерами таких явлений являются:

- 1) *обратная диффузия* – диффузия в направлении, противоположном направлению градиента концентраций компонента, т.е. из зон с низкой концентрацией в области высокой концентрации;
- 2) *осмотическая диффузия* – диффузия компонента при отсутствии градиента концентраций;
- 3) *диффузионный барьер* – отсутствие диффузии даже при наличии градиента концентраций

$$\begin{pmatrix} y_{1,n} - y_{1,n+1} \\ y_{2,n} - y_{2,n+1} \\ y_{3,n} - y_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n} - y_{m-1,n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11}^V & E_{12}^V & E_{13}^V & \dots & E_{1,n-1}^V \\ E_{21}^V & E_{22}^V & E_{23}^V & \dots & E_{2,n-1}^V \\ E_{31}^V & E_{32}^V & E_{33}^V & \dots & E_{3,n-1}^V \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ E_{m-1,1}^V & E_{m-1,2}^V & E_{m-1,3}^V & \dots & E_{m-1,n-1}^V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{1,n}^* - y_{1,n+1} \\ y_{2,n}^* - y_{2,n+1} \\ y_{3,n}^* - y_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n}^* - y_{m-1,n+1} \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\begin{pmatrix} \bar{y}_{1,n} - \bar{y}_{1,n+1} \\ \bar{y}_{2,n} - \bar{y}_{2,n+1} \\ \bar{y}_{3,n} - \bar{y}_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ \bar{y}_{m-1,n} - \bar{y}_{m-1,n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11}^{MV} & E_{12}^{MV} & E_{13}^{MV} & \dots & E_{1,n-1}^{MV} \\ E_{21}^{MV} & E_{22}^{MV} & E_{23}^{MV} & \dots & E_{2,n-1}^{MV} \\ E_{31}^{MV} & E_{32}^{MV} & E_{33}^{MV} & \dots & E_{3,n-1}^{MV} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ E_{m-1,1}^{MV} & E_{m-1,2}^{MV} & E_{m-1,3}^{MV} & \dots & E_{m-1,n-1}^{MV} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{1,n}^* - \bar{y}_{1,n+1} \\ y_{2,n}^* - \bar{y}_{2,n+1} \\ y_{3,n}^* - \bar{y}_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n}^* - \bar{y}_{m-1,n+1} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что содержание каждого компонента в уходящем потоке зависит от состава всех компонентов смеси в паровой и жидкой фазах. В отличие от бинарных смесей, где существует только одно значение, характеризующее эффективность массопереноса, в многокомпонентных смесях эффективность массопереноса характеризуется одновременно несколькими числами или элементами матриц. Матрицы локальной и общей

компонента.

Как было сказано выше, в работе [16] предлагается не учитывать указанные явления при рассмотрении многокомпонентных смесей. Это допущение, по мнению авторов данной статьи, является ошибочным. Вышеупомянутые явления необходимо принимать во внимание, и они являются крайне важными, особенно для неидеальных смесей, состоящих из компонентов, частицы которых сильно отличаются по своим размерам и природе, т.е. компонентов, принадлежащих к разным классам соединений и склонных к образованию азеотропов различного типа.

Допущение о линейности кривой фазового равновесия, которая описывается уравнением прямой $y=\lambda x+b$ также является не очень корректным. В работе [18] было показано, что линейность кривых фазового равновесия наблюдается в виде предельного свойства кривой фазового равновесия в двух случаях:

- а) при $x_1 \rightarrow 0$, что соответствует предельному закону Генри;
- б) при $x_1 \rightarrow 1$, что соответствует предельному закону Рауля.

В остальных случаях наблюдается существенная нелинейность кривой фазового равновесия.

Для m -компонентной смеси только $m-1$ компонентов будут иметь линейно независимые концентрации. Тогда выражения для локальной и общей эффективности массопереноса в многокомпонентной смеси будут определяться следующими матричными уравнениями:

эффективности массопереноса имеют порядок $m-1$ (на единицу меньше числа компонентов системы), поэтому для бинарных смесей эти матрицы вырождаются в числа, и уравнения (8) и (9) переходят в соответствующие выражения (2) и (3) для локальных и общих характеристик эффективности массопереноса в бинарных смесях. Следовательно, уравнения (8) и (9) можно рассматривать как обобщенную форму записи дифференциальных и интегральных характеристик эф-

фактивности массопереноса в бинарных и многокомпонентных смесях.

При рассмотрении массопереноса в многокомпонентных смесях очень важно определить так называемые эффекты наложения или степень взаимного влияния компонентов друг на друга. Для этого запишем выражение для общей эффективности массопереноса по каждому компоненту через его движущую силу:

$$E_i^{MV} = \frac{\bar{y}_{n,i} - \bar{y}_{n+1,i}}{y_{n,i}^* - \bar{y}_{n+1,i}} \quad (10)$$

Решая совместно уравнения (9) и (10), получим выражение, которое позволяет определить степень влияния эффектов наложения:

$$E_i^{MV} = E_{ii}^{MV} + E_{ij}^{MV} \quad (i=1,2,\dots,n-1; i \neq j) \quad (11)$$

где

$$E_{ij}^{MV} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} E_{ij}^{MV} \left(\frac{y_{n,j}^* - \bar{y}_{n+1,j}}{y_{n,i}^* - \bar{y}_{n+1,i}} \right) \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что степень влияния компонентов друг на друга при массопереносе в многокомпонентных смесях определяется не только величиной недиагональных коэффициентов E_{ij}^{MV} , но и соотношением движущих сил компонентов j и i , которое оказывает решающее влияние на формирование эффектов наложения и определяется следующим выражением:

$$\Psi = \frac{\Delta y_j}{\Delta y_i} = \frac{y_{n,j}^* - \bar{y}_{n+1,j}}{y_{n,i}^* - \bar{y}_{n+1,i}} \quad (13)$$

$$\begin{pmatrix} y_{1,n} - y_{1,n+1} \\ y_{2,n} - y_{2,n+1} \\ y_{3,n} - y_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n} - y_{m-1,n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11}^V & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_{22}^V & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & E_{33}^V & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & E_{m-1,m-1}^V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{1,n}^* - y_{1,n+1} \\ y_{2,n}^* - y_{2,n+1} \\ y_{3,n}^* - y_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n}^* - y_{m-1,n+1} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Это допущение справедливо лишь в тех случаях, когда подвергаемая разделению смесь является идеальной или состоит из компонентов, частицы которых имеют одинаковые размеры или близки по природе. Тогда можно ожидать, что значения недиагональных элементов матрицы локальной эффективности будут стремиться к нулю. В этом случае для практических расчетов можно принять, что значения локальных эффективностей компонентов на главной диагонали приблизительно будут равны между собой. Это положение нашло свое экспериментальное подтверждение. Например, для таких тройных смесей как кислород-азот-аргон и бензол-толуол-ксилол было найдено, что локальные эффективности компонентов примерно равны друг другу [21].

Даже в случае одинаковой локальной эффективности для всех компонентов многокомпонентной смеси общая эффективность массопереноса по Мерффри будет различной для раз-

личия величина Ψ , определяемая выражением (13) является очень важной и играет ключевую роль при расчете относительных значений общей эффективности массопереноса того или иного компонента. Очевидно, что в многокомпонентной смеси данная величина может принимать значения в диапазоне от $-\infty$ до $+\infty$. Следовательно, коэффициенты матрицы общей эффективности массопереноса изменяются в очень широких пределах и могут принимать как положительные, так и отрицательные значения (например, для одного или сразу нескольких компонентов), а в некоторых случаях даже являться неопределенными, т.е. равняться $\pm\infty$. Более подробный анализ того, какие значения могут принимать коэффициенты матрицы общей эффективности в зависимости от соотношения движущих сил компонентов, а также, какие факторы влияют на эти значения, представлен в работах [20–21].

Формулы, аналогичные выражениям (10)–(13), можно записать и для локальной эффективности массопереноса, для которой также будут справедливы выводы, сделанные выше для общей эффективности массопереноса.

Проанализируем приведенное в работе [16] допущение о том, что матрица локальной эффективности массопереноса является диагональной. Тогда выражение (8) примет следующий вид:

Этот вывод был подтвержден расчетами, выполненными в монографии [12]. Поэтому сделанный в работе [16] вывод о том, что в многокомпонентной смеси матрицу локальной эффективности можно заменить на матрицу общей эффективности по Мерффри, является ошибочным.

Для сильно неидеальных смесей и смесей, состоящих из компонентов, частицы которых сильно различаются по своим размерам и природе, недиагональные коэффициенты матрицы локальной эффективности будут принимать и положительные, и отрицательные значения, существенно отличные от нуля, в диапазоне от $-\infty$ до $+\infty$. Это в свою очередь приведет к тому, что значения локальных эффективностей, стоящих на главной диагонали, будут значительно отличаться друг от друга и не равны между собой. Данный тезис также был подтвержден экспериментально. Было установлено, что в трехкомпонентных смесях метанол-ацетон-вода, ацетон-

метанол-этанол, ацетон-бензол-хлорбензол, метанол-изопропанол-вода, четырехкомпонентной смеси *n*-гексан-метилциклопентан-этанол-бензол, а также в пятикомпонентной смеси метанол-этанол-пропанол-бутанол-вода локальные эффективности компонентов значительно отличаются друг от друга [21].

Таким образом, нами были рассмотрены различные характеристики эффективности массопереноса в бинарных и многокомпонентных смесях, приведены основные выра-

жения, позволяющие рассчитать данные величины. Также показано, что методика, используемая для описания характеристик эффективности массопереноса в бинарных смесях, становится особо противоречивой при переходе к многокомпонентным смесям. Авторы данной статьи рекомендуют работы [20, 21] в качестве работ, где наиболее обоснованно, четко и ясно изложены методы и способы определения и расчета характеристик эффективности массопереноса в многокомпонентных смесях.

Список обозначений

E_{ij} – коэффициенты эффективности массопереноса; E_{Ml} – общая эффективность; E_{OC} – полная эффективность; E_{OS} – секционная эффективность; E_V – локальная эффективность; b – постоянная в уравнении прямой; m – число компонентов; n – число тарелок; x – концентрация компонента в жидкости; y – концентрация компонента в паре; Ψ – отношение движущих сил компонентов η – коэффициент полезного действия λ – коэффициент пропорциональности в уравнении прямой.

Список индексов

i, j – номер компонента; c (column) – колонна; o (overall) – полная; r (real) – действительный; s (section) – секция; t (theoretical) – теоретический; V (vapor) – пар; d – действительный; t – теоретический.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Госхимиздат, 1961. – 830 с.
2. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической технологии. / А. Н. Плановский, В. И. Рамм, С. З. Каган. – М.: Госхимиздат, 1962. – 846 с.
3. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
4. Процессы и аппараты нефте- газопереработки и нефтехимии / А. И. Скобло [и др.]. – М.: Недра, 2000. – 677 с.
5. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / В. Г. Айнштейн [и др.] – М.: Логос; Высшая школа, 2002. – 1760 с.
6. Klemola, K. T. Efficiencies in distillation and reactive distillation: diss. ... doctor of technology. – Espoo: Helsinki University of Technology, 1998. – 36 p.
7. Murphree, E. V. Rectifying column calculations with particular reference to *n*-component mixtures / E. V. Murphree // Ind. Eng. Chem. – 1925. – Vol. 17. – P. 747–750.
8. Александров, И. А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей / И. А. Александров. – М.: Химия, 1975. – 320 с.
9. Toor, H. L. Film-penetration model for mass and heat transfer / H. L. Toor, J. M. Marchello // AIChE J. – 1958. – Vol. 4, № 1. – P. 97–101.
10. Toor, H. L. Multicomponent mass transfer / H. L. Toor, R. T. Sebulsy // AIChE J. – 1961. – Vol. 7, № 4. – P. 558–573.
11. Toor, H. L. Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer / H. L. Toor // AIChE J. – 1964. – Vol. 10, № 4. – P. 448–455.
12. Holland, C. D. Fundamentals of multicomponent distillation / C. D. Holland. – New York: McGraw-Hill Book Company, 1981. – 633 p.
13. Taylor R. Multicomponent mass transfer / R. Taylor, R. Krishna. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993. – 608 p.
14. Серафимов, Л. А. Уравнение массопереноса в многокомпонентных смесях / Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 337–344.
15. Серафимов, Л. А. Анализ процесса ректификации с помощью уравнения массопереноса в многокомпонентных смесях / Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 407–414.
16. Молоканов, Ю. К. Моделирование и расчеты ректификации на барботажных тарелках при секционировании жидкостного потока: дис. ... док. тех. наук / Молоканов Юрий Константинович. – М., 1967. – 386 с.
17. Toor, H. L. Diffusion in three-component gas mixtures / H. L. Toor // AIChE J. – 1957. – Vol. 3, № 2. – P. 198–207.
18. Серафимов, Л. А. Некоторые вопросы массопереноса в бинарных смесях в терминах диффузионной модели / Л. А. Серафимов, К. Ю. Тархов // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 4. – С. 40–48.
19. Toor, H. L. Plate efficiencies in multicomponent distillation / H. L. Toor, J. K. Burchard // AIChE J. – 1960. – Vol. 6, № 2. – P. 202–206.
20. Toor, H. L. Prediction of efficiencies and mass transfer on a stage with multicomponent systems / H. L. Toor // AIChE J. – 1964. – Vol. 10, № 4. – P. 545–548.
21. Krishna, R. Murphree point efficiencies in multicomponent systems / R. Krishna, H. F. Martinez, R. Sreedhar, G. L. Standart // Trans. IChemE. – 1977. – Vol. 55. – P. 178–183.