

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТРОПИИ РАВНОВЕСНОГО ПРОЦЕССА ДИСТИЛЛЯЦИИ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПОЛНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ПАРОВ

Л.А. Серафимов, профессор, Л.А. Хахин, аспирант, А.К. Фролкова, профессор
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: dlinn@ya.ru

Исследованы равновесный дифференциальный процесс испарения и процесс полной конденсации. Показано, что каждый из этих процессов теоретически может быть представлен как обратимый. Сочетание процессов в последовательности равновесное испарение – полная конденсация даже в случае обратимости составляющих порождает возникновение энтропии за счет неравенства температур, соответствующих дифференциальному равновесному испарению, и конечной температуры полной конденсации.

Ключевые слова: испарение, полная термодинамическая оптимизация, энтропия.

Дифференциальные периодические процессы позволяют рассматривать открытые системы как системы, проходящие через непрерывный ряд равновесных состояний. Реальные аналоги таких процессов являются неравновесными процессами. Это связано с тем, что в случае, например, дистилляции система поглощает в каждый момент времени бесконечно малое (или конечное) количество тепла при соответствующей температуре, равной температуре кипения смеси при выбранном давлении. При этом системе передается определенное количество энтропии, так как

$$dS_w = \frac{dq^w}{T^w}, \text{ при } P = \text{const} \quad (1)$$

Реакция системы на внешнее воздействие состоит в том, что испаряется бесконечно малое количество смеси dm , состав которого равновесен составу жидкости в идеализированном процессе. В реальном процессе этот состав не равновесен составу жидкости, но взаимосвязан с последним [1].

Сообщенная системе энтропия расходуется на бесконечно малое изменение энтропии жидкости dS^L и бесконечно малое количество энтропии, уходящее с паром dS^V . Так как идеальный процесс обратим, то энтропия не возникает и общее изменение энтропии определяется равенством:

$$dS^L + dS^V = dS_q \quad (2)$$

На самом деле, чтобы подвести тепло dq в единицу времени к жидкости, необходимо организовать теплообмен между источником энергии и рассматриваемой жидкостью. Это возможно осуществить, если движущая сила теплообмена, представляющая разность

конденсации, производство энтропии,

температур теплоносителя (T_{TH}) и жидкости (T_L), будет конечна, т.е. $T_{TH} > T_L$. Последнее означает, что процесс теплообмена – необратимый процесс, а следовательно, энтропия окружающей среды при его осуществлении будет возрастать независимо от того, равновесен пар жидкости или не равновесен. Это понятно, так как необратимый процесс должен содержать хотя бы одну необратимую стадию. Если же принять, что стадия теплообмена обратима, а жидкость равновесна пару, то можно рассматривать равновесное открытое испарение как обратимый процесс.

В термодинамике необратимых процессов [2] принимается постулат, что большинство неравновесных систем находится в состоянии локального термодинамического равновесия, т.е. равновесные соотношения справедливы для термодинамических переменных, определённых в элементарном объеме. При этом все изменение энтропии является полным дифференциалом, величина которого определяется разностью конечного и начального состояния. Это изменение энтропии открытой системы в процессе dS определяется двумя составляющими:

- изменением энтропии за счет процессов обмена с окружающей средой, обозначаемым $d_e S$;
- возникновением энтропии в системе, обозначаемым $d_i S$ [3].

Таким образом, $dS = d_i S + d_e S$, при этом $d_e S$ и $d_i S$ не являются полными дифференциалами, т.е. зависят от организации процесса.

Согласно второму закону термодинамики, $d_i S$ всегда > 0 . Что касается $d_e S$, то эта величина может быть как больше нуля, так и меньше.

Допустим, что изолированная система переходит из неравновесного состояния в равновесное. Тогда $d_e S = 0$ и следовательно $dS = d_i S$, т.е. энтропия системы растет, достигая максимума.

Если перейти от дифференциалов к изменениям вдоль траекторий дистилляции, то, если количество жидкости в испарителе выполняет роль условного времени ($dt = d \ln m$), получим:

$$\frac{dS}{d \ln m} = \frac{d_i S}{d \ln m} + \frac{d_e S}{d \ln m} \quad (3)$$

Соотношению (3) соответствуют следующие случаи [3]:

$$1 \text{ Если } \frac{d_e S}{dt} > 0, \text{ то } \frac{dS}{dt} > 0; \quad (4)$$

$$2.1 \text{ Если } \frac{d_e S}{dt} < 0, \text{ то } \frac{dS}{dt} > 0, \text{ при } \left| \frac{d_e S}{dt} \right| < \left| \frac{d_i S}{dt} \right| \quad (5)$$

$$2.2 \text{ Если } \frac{d_e S}{dt} < 0, \text{ то } \frac{dS}{dt} < 0, \text{ при } \left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \left| \frac{d_i S}{dt} \right| \quad (6)$$

$$2.3 \text{ Если } \frac{d_e S}{dt} < 0, \text{ то } \frac{dS}{dt} = 0, \text{ при } \left| \frac{d_e S}{dt} \right| = \left| \frac{d_i S}{dt} \right|. \quad (7)$$

Последний случай соответствует постоянству энтропии в системе, т.е. условию стационарности процесса. Стационарный процесс дистилляции достигается в особых стационарных точках, соответствующих системе дифференциальных уравнений (8). К таким точкам относятся точки чистых компонентов и азеотропов различной компонентности.

Как известно, в общем случае процесс неравновесной дистилляции описывается системой уравнений Релея [1]:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = y_1 - x_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = y_2 - x_2 \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dx_{n-1}}{dt} = y_{n-1} - x_{n-1} \end{cases} \quad (8)$$

где $dt = d \ln m$.

В векторной записи эта система уравнений имеет вид:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{y} - \bar{x} \quad (8 \text{ а})$$

Здесь состав пара \bar{y} , в общем, не равновесен составу жидкости \bar{x} . Систему уравнений (8) можно получить, составив мгновенный покомпонентный материальный баланс.

Как в случае открытого равновесного испарения, так и в случае неравновесной

дистилляции, согласно работам [1, 4-5], особые точки могут быть только узлами и седлами. Например, для трехкомпонентных смесей существует 49 типов фазовых портретов, различающихся числом стационарных точек, их типом и расположением относительно друг друга в концентрационном симплексе [1, 6].

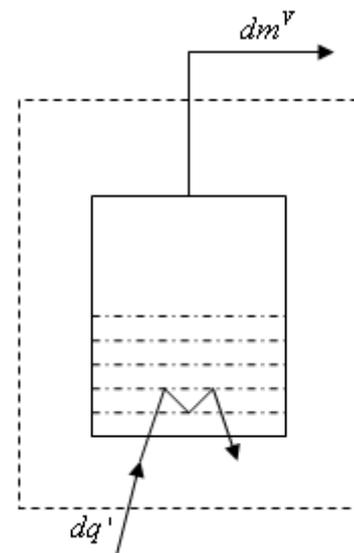


Рис. 1. Схема процесса открытого равновесного испарения. Пунктиром показан пространственный контур.

Рассмотрим процесс открытого равновесного испарения, когда составы пара и жидкости при любом t равновесны. Схема такого процесса изображена на рис. 1. Пунктиром помечен пространственный контур [7]. Если принять, что теплоперенос от теплоносителя к жидкости испарителя

осуществляется обратимо, то процесс открытого равновесного испарения можно считать обратимым. В этом случае энтропия, которая сообщается системе вместе с теплом (dS_q), расходуется на изменение энтропии жидкости dS^L и энтропию, уходящую с паром dS^V , т.е. в соответствии с уравнением (2) осуществлен баланс энтропии. Этот баланс можно переписать так [7]:

$$\begin{aligned} \text{Приход } (S) - \text{Уход } (S) = \\ = \text{Накопление } (S), \end{aligned} \quad (9)$$

что и соответствует уравнению (2), так как приход равен dS_q , уход – dS^V , а накопление – dS^L . Уходящий пар в этом случае рассеивается в окружающей среде, откуда и происходит термин «открытое испарение».

Теперь допустим, мы организуем потоки так, как это принято при перегонке. В этом случае пары из испарителя поступают в холодильник, где полностью конденсируются. В связи с этим в каждый момент t получается dm жидкости, которая по составу равна пару, уходящему из кипятильника. Т.е. в конденсаторе:

$$\bar{y} = \bar{x} \quad (10)$$

На рис. 2 изображена схема рассматриваемого процесса. Для того, чтобы исключить необратимость, порождаемую смешением, примем, что каждое мгновение приемник жидкости после конденсации меняется и поэтому смешения жидкости в приемнике не происходит.

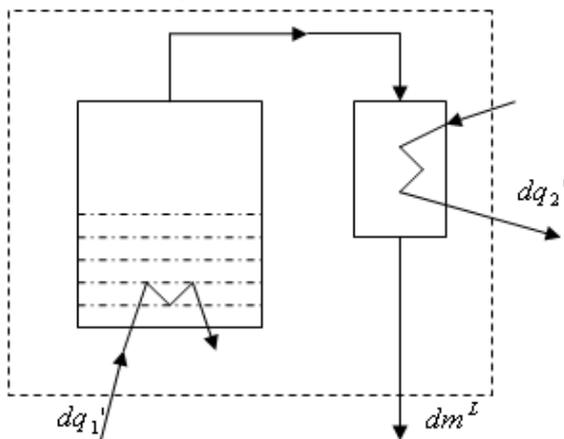


Рис.2. Схема процесса равновесной дистилляции в сочетании с полной конденсацией. Пунктиром показан пространственный контур.

Рассмотрим многокомпонентную смесь, содержащую n компонентов. Пусть коэффициенты распределения компонентов образуют ряд [8]:

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n \quad (11)$$

Среди компонентов есть легко-, средне- и тяжелолетучие компоненты. Легколетучий и тяжелолетучий компоненты начинают и замыкают ряд (11) в зависимости от того, в какой области в данный момент находится разделяемая смесь.

Границами областей в случае трехкомпонентных смесей служат единичные K -линии. Каждая область имеет свое распределение компонентов по летучести, а, следовательно, свой ряд коэффициентов распределения. Это связано с тем, что общих понятий «легколетучий», «среднелетучий» и «тяжелолетучий» даже в идеальных смесях не существует [8]. Эти понятия носят локальный характер и, в общем случае, определяются конфигурацией диаграммы единичных K -многообразий. Размерность этих многообразий равна $n-2$, где n – число компонентов. На рис. 3 приведены диаграммы единичных K -линий для случая трехкомпонентных смесей. В каждой из областей, ограниченных этими линиями, имеется свое распределение компонентов по летучести.

Отметим, что при полной конденсации температура всегда будет ниже температуры равновесного испарения в силу того, что независимо от области концентрационного симплекса паровая фаза будет всегда обогащена компонентами, имеющими коэффициент распределения больше единицы. Это подтверждается тем фактом, что в процессе равновесного открытого испарения температура жидкости в кипятильнике непрерывно растет, доказательство чего приведено в работах [4, 9]. На рис. 4 рассмотренная выше закономерность иллюстрируется на примере энтропийной диаграммы бинарной смеси. Как видно, состав конденсата, равный составу пара, имеет более низкую температуру кипения, чем жидкость в испарителе.

Для вывода уравнения баланса энтропии используем структуру уравнения (9).

Для расчета члена накопления определим энтропию начального состояния жидкости в испарителе. До подведения тепла dq_1 она равна $mS_1^{(L)}$. Энтропия конечного состояния после ухода dm молей пара будет равна $(S_1^{(L)} + dS_1^{(L)})(m - dm)$.

Накопление после отбрасывания бесконечно малых дифференциалов второго порядка имеет вид:

$$\begin{aligned} (S_1^{(L)} + dS_1^{(L)})(m - dm) - mS_1^{(L)} = \\ = mdS_1^{(L)} - S_1^{(L)} dm = d(S_1^{(L)} m) \end{aligned}$$

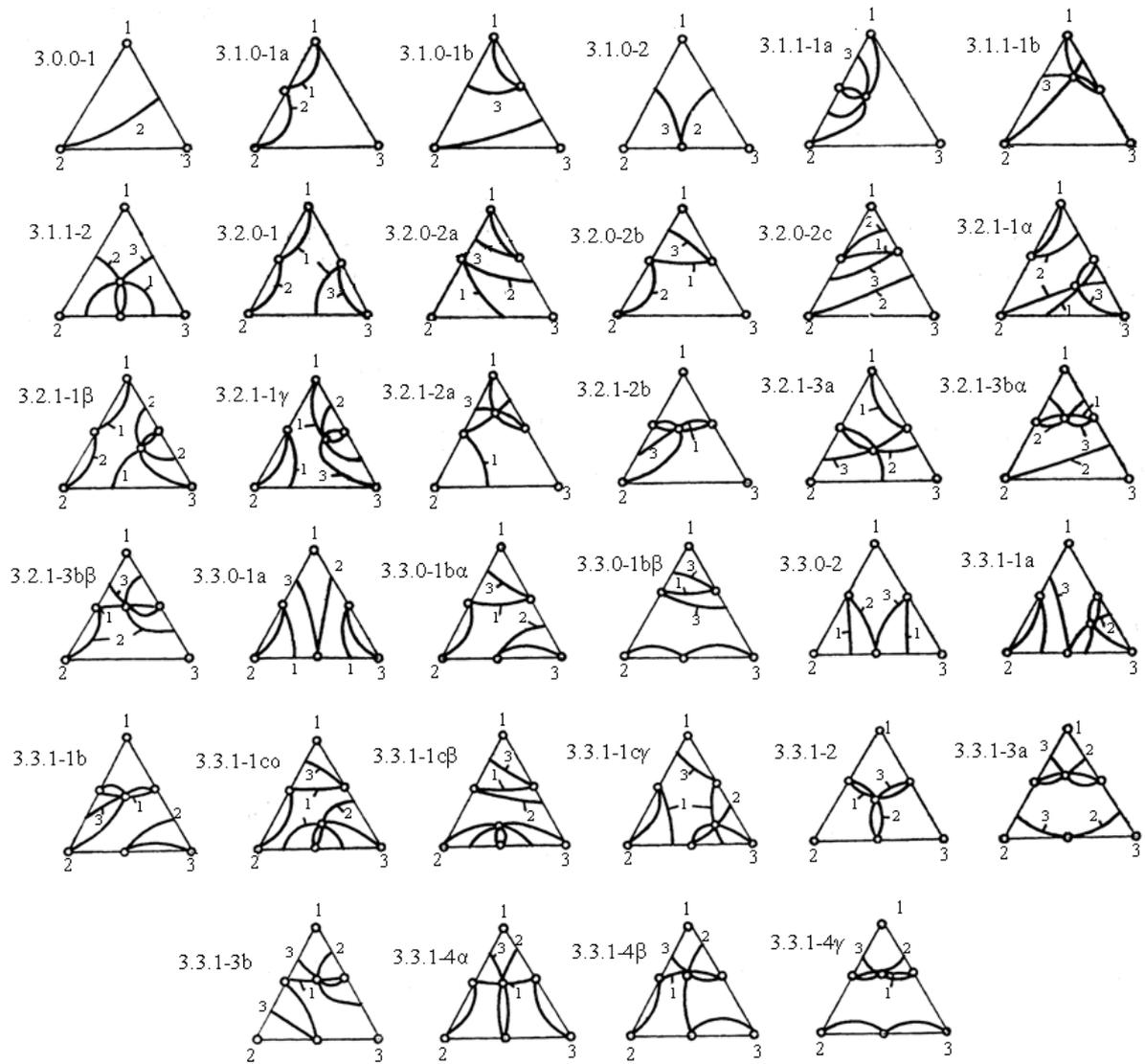


Рис. 3. Типы диаграмм единичных К-линий трехкомпонентных смесей. 1,2,3 – компоненты тройной смеси. Цифры слева от диаграмм – класс, тип и подтип диаграммы.

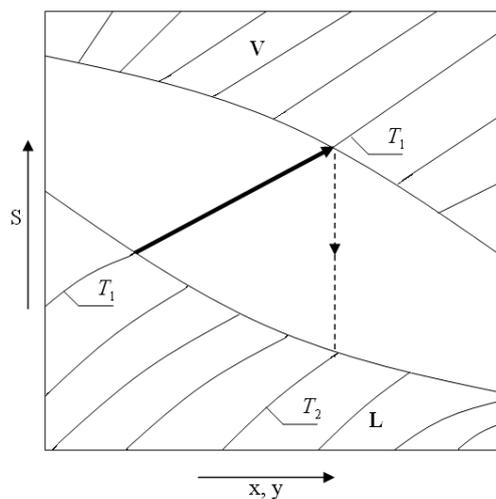


Рис. 4. $S - x, y$ диаграмма равновесной дистилляции с конденсацией паров бинарной зетропной смеси при постоянном давлении. L – область жидкой фазы, V – область паровой фазы, T – изотермо-изобары, a – нода жидкость-пар.

Общий баланс в этом случае записывается следующим образом:

$$dS_1^{(q)} - dS_2^{(q)} - S_2^{(L)} dm + d_i S - d(S_1^{(L)} m) = 0 \quad (12)$$

где $dS_1^{(q)} = \frac{dq_1}{T_1}$, а $dS_2^{(q)} = \frac{dq_2}{T_2}$.

Составляющая $d_i S$ введена в связи с тем, что температуры равновесного испарения и

Запишем уравнение теплового баланса, используя ту же последовательность вывода. В результате получим:

$$dq_2 - dq_1 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^L m) = 0 \quad (15)$$

или, $dq_1 = dq_2 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^L m)$.

Подставим величину dq_1 в уравнение (14):

$$d_i S = \frac{dq_2}{T_2} - \frac{dq_2 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^{(L)} m)}{T_1} + S_2^{(L)} dm + d(S_1^{(L)} m) \quad (16)$$

Окончательно получим:

$$d_i S = dq_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (dm) (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} [d(H_1^{(L)} m) - T_1 d(S_1^{(L)} m)],$$

или

$$\frac{d_i S}{dm} = \frac{dq_2}{dm} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} \frac{d}{dm} [(H_1^{(L)} m) - T_1 (S_1^{(L)} m)].$$

Обозначив $\sigma = \frac{d_i S}{dm}$, произведем дифференцирование:

$$\sigma = \frac{dq_2}{dm} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}] - \frac{1}{T_1} \frac{d}{dm} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}],$$

или:

$$\sigma = \frac{dq_2}{dm} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} [(H_2^{(L)} - H_1^{(L)}) - T_1 (S_2^{(L)} - S_1^{(L)})] - \frac{1}{T_1} \frac{d}{d \ln m} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}] \quad (17)$$

Допустим, введено условие стационарной точки.

В этом случае $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T}$;

$H_2^{(L)} = H_1^{(L)} = const$; $S_2^{(L)} = S_1^{(L)} = const$,

следовательно $\sigma = 0$. Таким образом, если принять, что равновесное испарение и полная конденсация – обратимые процессы, то производство энтропии будет равно нулю только в стационарных особых точках, т.е. в том случае, если перегоняется чистый компонент или азеотроп любой компонентности (от 2-х до n).

В остальных случаях изменение состава в испарителе приводит к производству энтропии, хотя каждый из рассмотренных процессов (испарение и конденсация) может быть, в принципе, принят обратимым.

полной конденсации отличаются друг от друга.

Разрешим уравнение (12) относительно члена $d_i S$

$$d_i S = dS_2^{(q)} - dS_1^{(q)} + S_2^{(L)} dm + d(S_1^{(L)} m) \quad (13)$$

или

$$d_i S = \frac{dq_2}{T_2} - \frac{dq_1}{T_1} + S_2^{(L)} dm + d(S_1^{(L)} m) \quad (14)$$

полной конденсации отличаются друг от друга.

$$dq_2 - dq_1 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^L m) = 0 \quad (15)$$

или, $dq_1 = dq_2 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^L m)$.

Подставим величину dq_1 в уравнение (14):

$$d_i S = \frac{dq_2}{T_2} - \frac{dq_2 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^{(L)} m)}{T_1} + S_2^{(L)} dm + d(S_1^{(L)} m) \quad (16)$$

Окончательно получим:

$$d_i S = dq_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (dm) (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} [d(H_1^{(L)} m) - T_1 d(S_1^{(L)} m)],$$

или

$$\frac{d_i S}{dm} = \frac{dq_2}{dm} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} \frac{d}{dm} [(H_1^{(L)} m) - T_1 (S_1^{(L)} m)].$$

Обозначив $\sigma = \frac{d_i S}{dm}$, произведем дифференцирование:

$$\sigma = \frac{dq_2}{dm} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}] - \frac{1}{T_1} \frac{d}{dm} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}],$$

или:

$$\sigma = \frac{dq_2}{dm} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} [(H_2^{(L)} - H_1^{(L)}) - T_1 (S_2^{(L)} - S_1^{(L)})] - \frac{1}{T_1} \frac{d}{d \ln m} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}] \quad (17)$$

Приняв обратимыми две составляющие сложного процесса, мы оставили без изменения конструктивные особенности установки. Известно, что конструктивные характеристики вносят свой вклад в вариантность технологических систем [10–11]. Эти же характеристики, очевидно, порождают необратимость в том случае, когда каждая составляющая процесса является обратимой. Последнее говорит о том, что причисление идеализированных аналогов реальных процессов к обратимым процессам при бесконечно малом изменении переменных не всегда оправдано.

Что же происходит, когда рассматривается данный процесс в стационарной точке? В этом случае система характеризуется циклическим изменением энтропии, т.е. испарение и конденсация являются составляющими опре-

деленного цикла. Так как идеализированная система возвращается в исходное состояние, общее изменение энтропии в этом случае равно нулю. В случае реальных систем в стационарной точке энтропия внутри системы остается неизменной, а энтропия в окружающей среде возрастает.

Величину

$$T_0 q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = T_0 \Delta S \quad (18)$$

Бенедикт [12] назвал работой разделения. Здесь T_0 – температура окружающей среды, T_1 – температура, при которой подводится тепло q к системе, а T_2 – температура, при которой это тепло отводится. Следовательно, если отнести уравнение (18) к T_0 , то получим

$$Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \Delta S, \text{ т.е. работу разделения в}$$

энтропийном выражении. Это определение работы разделения отличается от работы разделения, которая выражается изменением потенциала Гиббса при постоянном давлении и температуре, взятых с обратным знаком [12, 13]. Например, для ректификации эта работа разделения в энтропийном выражении имеет вид:

$$\frac{A}{T} = R \left[Dg^D + Wg^W - Fg^F \right]_{T=const}^{P=const}; \quad (19)$$

В нашем случае величину $\frac{dq_2}{dm} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

в уравнении (17) можно трактовать как работу разделения, выраженную в терминах изменения энтропии. Но производство работы разделения сопровождается, в общем случае, увеличением энтропии.

С одной стороны, процесс разделения противоположен процессу смешения и, следовательно, энтропия системы при

разделении должна уменьшаться. Однако она возрастает в окружающей среде за счет того, что $T_2 < T_1$, т.е. тепло обесценивается, независимо от того подводится оно к системе или отводится из системы, обратим этот процесс или не обратим. Можно представить себе прут из железа очень большой длины, к одному торцу которого подводится тепло при T_1 , а с другого отбирается тепло при температуре T_2 . Допустим, что тепло не рассеивается, проходя по пруту, он хорошо изолирован. В системе такого типа теплоперенос осуществляется обратимо, так как температуры соседних сечений отличаются на очень малую, в пределе бесконечно малую величину. Однако такой обратимый теплоперенос вызывает изменение в окружающей среде, энтропия которой растет, т.е. система производит энтропию, которая сбрасывается в окружающую среду вместе с теплом. Таким образом, представление обратимого процесса, как процесса, параметры которого изменяются на бесконечно малые величины, требует уточнения.

Необходимо также отметить, что многоступенчатые процессы, которые являются стационарными, поглощают и выделяют в окружающую среду тепловые и материальные потоки. Если при этом процесс не является циклическим, и приход в систему энтропии и выход из нее происходят при разных температурах, то появляется возможность оптимизировать процесс, используя в качестве критерия экстремум производства энтропии. Вид экстремума зависит от выбора независимых переменных процесса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-08-00155.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

q – количество тепла; S – энтропия; H – энтальпия; T – температура; m – количество вещества; \bar{y} – состав паровой фазы; \bar{x} – состав жидкой фазы; $t = \ln m$ – условное время; K – коэффициент распределения; σ – производство энтропии; A – количество максимальной (минимальной) работы; D – количество молей дистиллята; W – количество молей кубового продукта; F – количество молей исходной смеси; g – функция Гиббса.

ИНДЕКСЫ относятся:

Нижние: $n = 1, 2, 3, \dots$ – к компоненту n ; 0 – к окружающей среде; $1, 2$ – к испарению и конденсации; i – к производству энтропии; e – к обмену энтропией с окружающей средой;

TH – к теплоносителю; L – к жидкости.

Верхние: V – к паровой фазе; L – к жидкой фазе; D – к дистилляту; W – к кубу.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов, Л. А. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 252.
2. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 462 с.
3. Рубин, А. Б. Термодинамика биологических процессов. / А. Б. Рубин. – М. : Изд. МГУ, 1976. – 240 с.
4. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1975. – 240 с.
5. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351.
6. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дисс...доктора техн. наук : 02.00.08 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.
7. Захаренко, В. В. Модуль баланса / В. В. Захаренко, Л. А. Серафимов, В. Г. Айнштейн // Высшее образование России. – 1994. – № 1. – С. 173.
8. Серафимов, Л. А. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных идеальных смесях / Л. А. Серафимов, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2007. – Т. 41, № 4. – С. 467.
9. Изменение температуры вдоль траекторий равновесной конденсации многокомпонентных смесей / А. К. Фролкова [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 62.
10. Seader, J. D. Separation process principles / J. D. Seader, E. Henley. – NY : John Wiley & Sons, 1998. – 920 p.
11. Henley, E. Equilibrium stage separation operation in Chemical Engineering / E. Henley, J. D. Seader. – NY : John Wiley & sons, 1958. – 120 p.
12. Бенедикт, М. Многоступенчатые процессы разделения / М. Бенедикт // Физическая химия разделения смесей. – М., 1949. – С. 11.
13. Додж, Б. Ф. Химическая термодинамика / Б. Ф. Додж. – М. : Ин. лит., 1950. – 786 с.