

В.Т. ЖАРОВ
Л.А. СЕРАФИМОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ДИСТИЛЛЯЦИИ И РЕКТИФИКАЦИИ**

В. Т. ЖАРОВ
Л. А. СЕРАФИМОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ И РЕКТИФИКАЦИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
Ленинградское отделение • 1975

Жаров В. Т., Серафимов Л. А.

Ж 35 Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л., «Химия», 1975.

240 стр., 3 табл., 105 рис., список литературы 146 ссылок.

Монография представляет собой оригинальный труд, отражающий современные представления о процессах дистилляции и ректификации и фазовых равновесиях в многокомпонентных системах.

В книге рассмотрены основные положения строгой термодинамической теории фазового равновесия между жидкостью и паром, дана теория процессов открытого испарения и дистилляции. Большое внимание уделено термодинамико-топологическим структурным закономерностям диаграмм азеотропных смесей, описаны явления азеотропии и правила преобразования фазовых диаграмм. На основе различных моделей массообмена проанализированы процессы непрерывной и периодической ректификации, освещены специальные приемы ректификации, описаны типовые комплексы ректификационных колонн, принципы и методика составления технологических схем ректификации.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников химической и других отраслей промышленности, занятых разделением сложных смесей.

Ж $\frac{31402-118}{050(01)-75}$ 118-75

Предисловие	3
Глава первая	
Общие положения термодинамики равновесия жидкость — пар	7
Фундаментальные уравнения	7
Критерии равновесия и устойчивости	10
Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса	15
Закон Гиббса — Коновалова. Смещение состава азеотропов	17
Предельная форма обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса	20
Глава вторая	
Общие соотношения термодинамики процессов открытого испарения	23
Дифференциальные уравнения открытого испарения	23
Качественные методы. Линеализованная система	24
Теорема о корнях характеристического уравнения	27
Правило Шрейнемакера	31
О равновесной конденсации	33
Глава третья	
Локальные закономерности процессов открытого испарения	35
Однокомпонентные особые точки	35
Бинарные азеотропы	39
Тройные азеотропы	42
Типы четырехкомпонентных азеотропов	46
Классификация особых точек в двойных, тройных и четырехкомпонентных системах. Примеры диаграмм дистилляционных линий	48
Особые точки n -компонентных систем. Пятикомпонентные системы	54
Поведение изотермо-изобарических многообразий около особых точек	58
Глава четвертая	
Термодинамико-топологические закономерности диаграмм равновесия жидкость — пар и дистилляционных линий	64
О типах закономерностей в термодинамике гетерогенных систем	64
Некоторые понятия теории векторных полей и топологии	65
Основная формула нелокальных закономерностей	67
Азеотропные свойства четырехкомпонентных систем	75
Азеотропные свойства многокомпонентных систем	84
Нелокальные закономерности на концентрационных комплексах	89
О классификации диаграмм равновесия жидкость — пар в многокомпонентных системах	91
Глава пятая	
Тангенциальная азеотропия. Преобразования диаграмм фазового равновесия	100
Введение	100
Понятие о тангенциальной азеотропии	101
Теория бифуркаций как математический аппарат для исследования тангенциальной азеотропии	102

Кратность тангенциальных азеотропов	104
Правила сопряжения азеотропных точек	105
Граничные тангенциальные азеотропы кратности больше единицы	109
Локальные и нелокальные закономерности в систе- мах с тангенциальными азеотропами	112
Тангенциальная азеотропия в бинарных системах	115
Тангенциальная азеотропия в тройных системах	118
Почти тангенциальные азеотропы и зеотропы	126
Тангенциальная азеотропия в реальных смесях	128

Глава шестая

Структурные закономерности диаграмм фазового равновесия и процессы непрерывной и периодической ректификации неидеальных многокомпонентных смесей	130
Введение	130
Дифференциальные уравнения траекторий процесса непрерывной ректификации	131
Локальные закономерности траекторий непрерывной ректификации	138
Диаграммы траекторий ректификации при бесконечном и конечных флегмовых числах	142
Понятие заданного разделения и оценка возможных заданных разделений с помощью диаграмм ректификации при бесконечном флегмовом числе	148
Понятие области непрерывной ректификации и диаграммы возможных заданных разделений	150
О фазовых отображениях	158
Соединяющие линии поля нод	160
Поведение <i>s</i> -линий около особых точек	162
Периодическая ректификация тройных смесей	168
Периодическая ректификация четырехкомпонентных смесей	176
Экспресс-структурный метод анализа диаграмм состояния реальных смесей	179

Глава седьмая

Специальные методы ректификации	184
Однократные фазовые отображения в системах с разделяющими агентами	185
Системы с распределенными между фазами разделяющими агентами	188
Системы с нераспределенными между фазами разделяющими агентами	191
Принцип перераспределения полей концентраций	203
Другие специальные методы ректификации	206

Глава восьмая

Ректификационные комплексы и принципы построения технологических схем непрерывной ректификации	207
Принципиальная технологическая схема ректификации и системный подход к ее исследованию	207
Анализ технологических схем ректификации с применением теории графов и матриц отношений	209
Структура диаграмм фазового равновесия и последовательность выделения фракций	214
Типовые комплексы технологических схем ректификации	221
Элементы синтеза принципиальных технологических схем ректификации	228
Типовой план синтеза технологических схем ректификации	234

В современной химической технологии важное место занимают ректификационные и дистилляционные методы разделения, которые основаны на перераспределении веществ между жидкостью и паром. При исследовании процессов разделения можно выделить два типа задач. Один из них связан с изучением процессов, протекающих в конкретных технологических аппаратах. При этом имеет существенное значение, например, вопрос об обеспечении в ректификационных колоннах наиболее эффективного использования различия в составах жидкости и пара. Для решения подобных вопросов без лишних усложнений целесообразно рассматривать процессы ректификации идеальных смесей — смесей наиболее простой физико-химической природы.

В указанном направлении развития теории предложены различные методы расчета колонн, исследованы вопросы о предельных режимах орошения и технологических схемах разделения зеотропных смесей. Большую роль здесь сыграло широкое внедрение в практику исследования и расчета ректификации электронно-вычислительных машин, благодаря которым преодолены известные трудности потарелочного расчета ректификационных аппаратов и т. п.

Достижения в области ректификации неидеальных смесей позволяют обратить внимание на другой класс задач, связанный с исследованием процессов разделения многокомпонентных неидеальных азеотропных и гетероazeотропных смесей. В этом случае на результаты ректификации и дистилляции определяющим образом влияет физико-химическая природа разделяемой смеси. Здесь фактически возникают две взаимосвязанные задачи: 1) исследование азеотропных свойств и всех возможных типов смесей по характеру равновесия между жидкостью и паром; 2) изучение процессов ректификации и дистилляции в системе определенного типа при различных условиях. Из совместного решения указанных задач вытекают принципы построения технологических схем разделения веществ.

Данная монография в основном посвящена рассмотрению ректификации и дистилляции в многокомпонентных азеотропных системах, которые наиболее часто встречаются в технологической практике и приводят к весьма разнообразному характеру процессов ректификации. В соответствии со сказанным выше монография подразделяется на две части. К первой относятся вопросы, связанные с термодинамической теорией фазовых равновесий. Здесь читатель сможет познакомиться с принципами термодинамической теории

равновесия между жидкостью и паром, с теорией процессов открытого испарения и дистилляции, с термодинамико-топологическими структурными закономерностями диаграмм состояния и правилами преобразования фазовых равновесий. Помимо общего обсуждения перечисленных положений показано их применение для исследования азеотропных свойств многокомпонентных систем, для определения структуры диаграмм в n -компонентных системах по данным для систем с меньшим числом компонентов, для определения и классификации всех возможных типов диаграмм.

Вторая часть монографии связана с изучением процессов непрерывной и периодической ректификации. Здесь раскрывается глубокая взаимосвязь между структурными закономерностями диаграмм состояния и закономерностями процессов ректификации. Термодинамико-топологический анализ структуры диаграммы оказывается необходимым этапом, позволяющим выяснить без применения численных методов общую картину протекания ректификационных процессов. На указанной основе в монографии обсуждаются специальные методы ректификации, комплексы ректификационных колонн различного целевого назначения и, наконец, рассматриваются принципы составления технологических схем ректификации, приводится типовой план составления технологических схем.

Изложенный материал может понадобиться читателям с разными интересами. В связи с этим возможна его проработка в различном плане. Можно подробно разобрать все выкладки и доказательства и овладеть как теоретическими методами исследования, так и приложениями конкретных результатов. В другом варианте некоторые доказательства могут быть лишь просмотрены и опущены без ущерба для понимания происхождения результатов и возможностей их непосредственного использования.

Настоящая монография в известной мере представляет собой результат сотрудничества между кафедрой теории растворов ЛГУ им. А. А. Жданова и кафедрой технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М. В. Ломоносова. Работы авторов по исследованию физико-химических основ ректификации и структурных закономерностей диаграмм фазового равновесия были в течение ряда лет скоординированы. Результаты работ к 1971 г. подробно изложены в различных статьях, в том числе и совместных. В связи с этим появилась возможность опубликовать данную монографию, содержание которой в заметной степени основано на оригинальных работах и не перекрывается содержанием других монографий из этой области. Главы I—IV написаны В. Т. Жаровым, главы V, VII, VIII — Л. А. Серафимовым, глава VI написана совместно.

При изложении мы старались каждый раз совершать переход от общих вопросов к практическим рекомендациям и методам решения конкретных вопросов ректификации многокомпонентных неидеальных смесей. Авторы выражают надежду, что предлагаемая монография окажется полезной как исследователям, так и проектировщикам, работающим в области разделения промышленных смесей, не только в решении практических задач, но и в дальнейшем развитии теории статистики многокомпонентной ректификации. По нашему убеждению, здесь имеется еще много возможностей, использование которых является одной из актуальных задач современной технологии.

В заключение авторы благодарят Л. Ф. Травину за внимательное отношение и ряд полезных замечаний при редакционной работе.

*В. Т. Жаров
Л. А. Серафимов*

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Термодинамика играет важнейшую роль при изучении фазовых равновесий и фазовых процессов в гетерогенных системах. Термодинамическая теория дает макроскопическое описание физико-химических свойств гетерогенных систем и позволяет установить закономерности фазового равновесия, связанные с основными принципами термодинамики. С другой стороны, термодинамические уравнения находят применение при разнообразных расчетах. В частности, они позволяют рассчитывать одни физические величины по экспериментальным данным о других и создают тем самым основу для косвенных экспериментов. Помимо этого, термодинамические соотношения используют для проверки экспериментальных данных и для непосредственного расчета фазовых равновесий, когда имеются формулы статистической термодинамики или полуэмпирические формулы, выражающие зависимость термодинамических функций от параметров состояния.

Термодинамика фазовых равновесий включает широкий круг вопросов [1—7]. Рассмотрим в сжатой форме необходимые далее сведения из термодинамики равновесия между жидкостью и паром.

При термодинамическом исследовании гетерогенных систем каждая фаза описывается своим фундаментальным уравнением [1], например

$$dU = T dS - p dV + \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k \quad (1, 1)$$

где U , S , V — внутренняя энергия, энтропия и объем фазы; p , T — давление

и температура; μ_k , m_k — химический потенциал и число молей k -го вещества в фазе*.

Уравнение (I, 1) относится к тем случаям, когда однородная фаза проходит через состояния термического, механического равновесия и равновесия относительно диффузии. Фундаментальный характер уравнения (I, 1) обусловлен тем, что U как функция переменных S , V , m_k является характеристической, т. е. позволяет [1] определить все термодинамические свойства фазы. В частности, как видно

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad \mu_k = \frac{\partial U}{\partial m_k}$$

Отметим, что переменные S и V при исследовании фазовых равновесий менее удобны, чем температура и давление, обычно измеряемые в опытах. Перейдем, поэтому, к уравнению для другой характеристической функции G , которая связана с внутренней энергией соотношением

$$U = G + TS - pV \quad (I, 2)$$

и называется функцией Гиббса, свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом. Если подставить определение (I, 2) в уравнение (I, 1), получим:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k \quad (I, 3)$$

Из уравнения (I, 3), в частности, следует

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}, \quad \mu_k = \frac{\partial G}{\partial m_k} \quad (I, 4)$$

Одно из важнейших свойств функций U , G состоит в том, что они изменяются пропорционально количеству фазы, если при этом не происходит изменения состояния фазы. Так, если при фиксированных значениях p , T и концентраций веществ изменить величины m_k в t раз, то функция G также изменится в t раз. Таким образом, G является однородной функцией первой степени относительно переменных m_k и, согласно теореме Эйлера для однородных функций [8], имеем:

$$G = \sum_{k=1}^n \mu_k m_k \quad (I, 5)$$

$$dG = \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k + \sum_{k=1}^n m_k d\mu_k \quad (I, 6)$$

Если вычтем уравнение (I, 3) из (I, 6), приходим к уравнению Гиббса

$$S dT - V dp + \sum_{k=1}^n m_k d\mu_k = 0 \quad (I, 7)$$

которое широко применяется при различных термодинамических расчетах и выводах.

В рассмотренных выше уравнениях состав фазы определялся величинами m_k . Воспользуемся теперь мольными долями веществ, при этом

$$x_k = \frac{m_k}{\sum_r m_r} \quad (I, 8)$$

$$\sum_{k=1}^n x_k = 1 \quad (I, 9)$$

$$dx_n = -\sum_{k=1}^{n-1} dx_k \quad (I, 10)$$

$$0 \leq x_1 + x_2 + \dots + x_{n-1} \leq 1 \quad (I, 11)$$

Состав фазы будет однозначно определен, если заданы значения независимых величин x_1, x_2, \dots, x_{n-1} . Геометрически составу фазы соответствует точка концентрационного пространства $(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ в области, определяемой неравенством (I, 11). При $n = 2$ указанной области отвечает отрезок, при $n = 3$ — треугольник, при $n = 4$ — тетраэдр и т. д. Другими словами, согласно условию (I, 11), состав фазы изображается точкой в $(n - 1)$ -мерном концентрационном симплексе.

При использовании переменных x_k уравнения (I, 3) и (I, 7) немного изменят свой вид. Отнесем уравнение (I, 3) к изменениям состояния одного моля открытой фазы, тогда

$$dg = -s dT + v dp + \sum_{k=1}^n \mu_k dx_k$$

где g , s , v — молярные значения свободной энергии Гиббса, энтропии и объема.

Выразим dx_n по формуле (I, 10), это дает

$$dg = -s dT + v dp + \sum_{k=1}^{n-1} g_k dx_k \quad (I, 12)$$

* Выражение «вещество» необязательно понимать буквально, величина m_k может быть связана с определенным сортом частиц, имеющихся в данной фазе.

где

$$g_k = \frac{\partial g}{\partial x_k} = \mu_k - \mu_n \quad (I, 13)$$

Что касается уравнения (I, 7), то после деления его на общее число молей находим:

$$s dT - v dp + \sum_{k=1}^n x_k d\mu_k = 0 \quad (I, 14)$$

Рассмотренные уравнения, разумеется, не исчерпывают всех форм фундаментальных уравнений, но эти уравнения и вытекающие из них соотношения наиболее широко используются в термодинамике равновесия жидкость — пар.

КРИТЕРИИ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ

В основе термодинамики гетерогенных систем лежат критерии равновесия и устойчивости, сформулированные Гиббсом [1]. Критерии Гиббса позволяют в рамках общего метода исследовать термодинамические условия равновесия и виды равновесий в гетерогенных системах самой разнообразной физико-химической природы.

Критерии термодинамического равновесия имеют ряд эквивалентных формулировок. Одна из них непосредственно связана со вторым началом термодинамики и может быть изложена следующим образом. Изолированная система находится в состоянии равновесия, если при всех мыслимых изменениях состояния, совместимых с условиями изоляции, изменение энтропии неположительно, т. е.

$$(d\hat{S})_{\hat{U}, \hat{V}, \hat{m}_1, \dots, \hat{m}_n} \leq 0 \quad (I, 15)$$

где обозначение \wedge указывает, что соответствующие величины относятся ко всей системе в целом, а справа от скобок записаны величины, остающиеся постоянными по условиям изоляции. Постоянство \hat{m}_k связано с предположением об отсутствии в системе химических реакций, рассмотрение которых здесь не является необходимым. Для пояснения неравенства (I, 15) заметим, что когда система приходит в состояние равновесия, она исчерпывает возможность дальнейшего увеличения энтропии, поэтому энтропия других состояний системы не может быть большей при тех же значениях \hat{U} , \hat{V} , \hat{m}_1 , ..., \hat{m}_n .

Простым и полезным примером применения неравенства (I, 15) является вывод условий равновесия в двухфазной системе жидкость — пар. В этом случае $d\hat{S} = dS^{(1)} + dS^{(2)}$, где $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ — энтро-

пия жидкости и пара, соответственно. Кроме того, согласно уравнению (I, 1)

$$dS^{(1)} = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} dV^{(1)} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k^{(1)}}{T^{(1)}} dm_k^{(1)}$$

$$dS^{(2)} = \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} + \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} dV^{(2)} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k^{(2)}}{T^{(2)}} dm_k^{(2)}$$

причем по условиям изоляции

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} = 0, \quad dV^{(1)} + dV^{(2)} = 0, \quad dm_k^{(1)} + dm_k^{(2)} = 0$$

С учетом сказанного неравенство (I, 15) можно представить в виде:

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} - \sum_{k=1}^n \left(\frac{\mu_k^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_k^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dm_k^{(1)} \leq 0 \quad (I, 16)$$

Отметим, что условия изоляции не устанавливают связей между изменениями $dU^{(1)}$, $dV^{(1)}$, $dm_k^{(1)}$, эти изменения независимы друг от друга и в общем случае могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Следовательно, полагая поочередно один из дифференциалов отличным от нуля, а остальные равными нулю, приходим к выводу, что неравенство (I, 16) справедливо только в том случае, когда

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad p^{(1)} = p^{(2)}, \quad \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} \quad (I, 17)$$

Соотношения (I, 17) представляют собой компактную форму условий равновесия между жидкостью и паром и могут находить различные применения. В принципе, они решают задачу о взаимозависимости между температурой, давлением и составами сосуществующих фаз. Действительно, уравнения (I, 17) можно представить в виде системы уравнений

$$\mu_k^{(1)}(T, p, x_1, \dots, x_{n-1}) = \mu_k^{(2)}(T, p, y_1, \dots, y_{n-1}), \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (I, 18)$$

где x_k , y_k — мольные доли веществ в жидкости и паре; T , p — температура и давление в гетерогенной системе. Решая систему уравнений (I, 18), например при заданной температуре, можно определить зависимость давления и состава пара от состава раствора. Однако это возможно лишь в принципе, поскольку зависимость $\mu_k^{(1)}$ и $\mu_k^{(2)}$ от переменных состояния не всегда известна из опыта или из статистической термодинамики. Если не обращаться к конкретному виду зависимости для химических потенциалов, то значение

соотношений (I, 17) состоит в том, что с их помощью можно вывести дифференциальные уравнения, которые позволяют в дифференциальной форме установить основные закономерности в изменениях температуры, давления и составов сосуществующих фаз.

При формулировке критерия равновесия вместо энтропии может быть использована функция G . Тогда критерий равновесия выражается неравенством:

$$(d\hat{G})_{p, T, m_1, \dots, m_n} \geq 0 \quad (I, 19)$$

Неравенство (I, 19) означает, что система находится в состоянии равновесия, если изменение свободной энергии Гиббса оказывается неотрицательным при всех мыслимых изменениях состояния, совместимых с условиями постоянства давления, температуры и условиями материальной изоляции системы.

Эквивалентность формулировок (I, 15) и (I, 19) подробно рассмотрена в монографии [5]. Общим для них является использование в качестве критерия величины первого дифференциала. Если наряду с этим принять во внимание значения точных приращений энтропии или свободной энергии при сопоставлении равновесного состояния с соседними, то можно различать виды равновесия: устойчивое, безразличное и неустойчивое. В терминологии, связанной со свободной энергией G , устойчивое равновесие характеризуется условиями (I, 19) и

$$(\Delta\hat{G})_{p, T, m_1, \dots, m_n} > 0 \quad (I, 20)$$

согласно которым в состоянии устойчивого равновесия свободная энергия Гиббса имеет наименьшее значение, и выход из равновесного состояния при заданных $p, T, \hat{m}_1, \dots, \hat{m}_n$ может приводить только к возрастанию G . Для состояний безразличного и неустойчивого равновесий, кроме неравенства (I, 19), справедливы условия $(\Delta\hat{G})_{p, T, m_1, \dots, m_n} = 0$ и $(\Delta G)_{p, T, m_1, \dots, m_n} < 0$, соответственно [1].

Критерии равновесия (I, 15), (I, 19) непосредственно связаны с условиями равновесия (I, 17); в свою очередь, критерий устойчивости (I, 20) позволяет выяснить условия устойчивости равновесных состояний. Теория термодинамической устойчивости довольно широка по своему содержанию и глубоко разработана [1—6]. Ограничимся обсуждением лишь необходимых в дальнейшем результатов, касающихся устойчивых равновесных состояний фазы. Пусть при заданных изотермо-изобарических условиях имеется закрытая однофазная система, содержащая n нереагирующих веществ, в которой G — значение свободной энергии Гиббса в равновесном состоянии. Для устойчивого равновесного состояния фазы, согласно неравенству (I, 20)

$$G^* - G > 0 \quad (I, 21)$$

при переходе из равновесного состояния в любое соседнее состояние (обозначено звездочкой) с теми же значениями постоянных

p, T, m_1, \dots, m_n . Переход системы в соседнее состояние можно назвать возмущением. В соседнем состоянии внутри фазы появляются участки, состояние которых отличается от исходного. По характеру возникающих отличий можно классифицировать возмущения. В частности, когда внутри фазы возникают участки новых фаз, свойства которых конечным образом отличаются от свойств исходной фазы, говорят о прерывных изменениях состояния. Если же состояния возмущенных участков фазы могут бесконечно мало отличаться от исходного состояния, то говорят о непрерывных изменениях состояния.

Теперь с помощью неравенства (I, 21) выясним условия устойчивости фазы относительно непрерывных изменений состояния. Для сокращения обычных рассуждений воспользуемся упрощенным приемом [9]. Разобьем описанную однофазную систему на две одинаковые в исходном состоянии половины L' и L'' . Рассмотрим любое соседнее состояние, в котором из-за массообмена равновесие между L' и L'' немного нарушено, но каждая половина находится в новом для нее состоянии внутреннего равновесия. При этом для каждой подсистемы применимо уравнение (I, 3). Разложив величину $G^* - G$ в ряд Тейлора и учитывая неравенство (I, 21), получим

$$G^* - G = \frac{1}{2} d^2G + \dots = \frac{1}{2} d^2G' + \frac{1}{2} d^2G'' + \dots > 0 \quad (I, 22)$$

где ' и '' — индексы величин, относящихся к подсистемам L' и L'' , соответственно, а $dG = 0$, поскольку исходное состояние равновесное и $dm'_k, dm''_k \leq 0$.

При постоянных p и T имеем

$$d^2G' = \sum_{i, k=1}^n G'_{ik} dm'_i dm'_k \quad (I, 23)$$

$$d^2G'' = \sum_{i, k=1}^n G''_{ik} dm''_i dm''_k$$

где $G_{ik} = \partial^2 G / \partial m_i \partial m_k$.

Сопоставим величины вторых дифференциалов. Начальное состояние подсистем L' и L'' одинаково, кроме того, их описывают одни и те же фундаментальные уравнения, поэтому

$$G'_{ik} = G''_{ik}$$

поскольку производные относятся к одному состоянию одинаковых подсистем. Согласно условиям материальной изоляции всей фазы в целом, имеем

$$dm'_k = -dm''_k, \quad dm'_i dm'_k = dm''_i dm''_k$$

и с учетом сказанного находим:

$$d^2G' = d^2G'' \quad (I, 24)$$

Подставим соотношения (I, 24) и (I, 23) в (I, 22), тогда

$$\sum_{i, k=1}^n G'_{ik} dm'_i dm'_k > 0$$

Аналогично для любой открытой фазы будем иметь

$$\sum_{i, k=1}^n G_{ik} dm_i dm_k > 0 \quad (I, 25)$$

поскольку любая открытая фаза может играть роль подсистемы для некоторой закрытой системы. Если вспомнить выражение (I, 4) для химического потенциала, то

$$d\mu_i = \sum_{k=1}^n G_{ik} dm_k$$

и неравенство (I, 25) можно преобразовать к виду

$$\sum_{i=1}^n d\mu_i dm_i > 0 \quad (I, 26)$$

который представляет собой одну из форм условий устойчивости с экстенсивными переменными состава фазы.

Рассмотрим теперь условия устойчивости, содержащие в качестве переменных состава молярные доли. Отнесем неравенство (I, 26) к изменениям состояния одного моля открытой фазы, тогда $dm_i = dx_i$ и, согласно (I, 10) и (I, 13), из неравенства (I, 26) находим

$$\sum_{i=1}^{n-1} d(\mu_i - \mu_n) dx_i = \sum_{i=1}^{n-1} dg_i dx_i > 0$$

или

$$\sum_{i=1}^{n-1} g_{ik} dx_i dx_k > 0 \quad (I, 27)$$

где $g_{ik} = \partial^2 g / \partial x_i \partial x_k$.

Выражение в левой части неравенства (I, 27) представляет собой квадратичную форму относительно dx_i, dx_k , которая, как видно, должна быть положительно определенной. Для этого, в соответствии с критерием Сильвестра [10], необходимо и достаточно, чтобы выполнялись соотношения:

$$g_{11} > 0, \quad \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots, \quad \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & \dots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & \dots & g_{2(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & \dots & g_{(n-1)(n-1)} \end{vmatrix} > 0 \quad (I, 28)$$

Неравенства (I, 28) являются известными [1, 3, 5] условиями устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. Как видно, для устойчивых равновесных фаз имеются ограничения на

характер зависимости молярной свободной энергии Гиббса от состава фазы. Неравенства (I, 28) могут быть геометрически интерпретированы. Так, самое простое из неравенств показывает, что кривая зависимости g от x_1 при постоянстве остальных концентраций должна быть выпукла по отношению к оси x_1 .

ОБОБЩЕННОЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Рассмотрим термодинамические соотношения, выражающие условия равновесия между жидкостью и паром в форме дифференциальных уравнений, которые устанавливают взаимосвязь между изменениями температуры, давления и состава сосуществующих фаз.

Выразим x_n в уравнении (I, 14) с помощью (I, 9) через остальные концентрации и используем соотношение (I, 13). В результате уравнение (I, 14) примет вид:

$$v dp = s dT + \sum_{k=1}^{n-1} x_k dg_k + d\mu_n \quad (I, 29)$$

Уравнение (I, 29) можно записать в применении к раствору

$$v^{(1)} dp^{(1)} = s^{(1)} dT^{(1)} + \sum_{k=1}^{n-1} x_k dg_k^{(1)} + d\mu_n^{(1)} \quad (I, 30)$$

и пару

$$v^{(2)} dp^{(2)} = s^{(2)} dT^{(2)} + \sum_{k=1}^{n-1} y_k dg_k^{(2)} + d\mu_n^{(2)} \quad (I, 31)$$

Согласно условиям (I, 17), имеем: $dp^{(1)} = dp^{(2)}$, $dT^{(1)} = dT^{(2)}$, $d\mu_n^{(1)} = d\mu_n^{(2)}$ и, кроме того,

$$dg_k^{(1)} = dg_k^{(2)} \quad (I, 32)$$

Если теперь из уравнения (I, 31) вычесть (I, 30), получим:

$$(v^{(2)} - v^{(1)}) dp = (s^{(2)} - s^{(1)}) dT + \sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) dg_k \quad (I, 33)$$

Здесь величины dp, dT и dg_k оставлены без индексов, поскольку они в равной степени могут быть отнесены и к раствору, и к паре. При этом зависимость g_k от состава, температуры и давления в разных фазах имеет неодинаковый характер. В результате, развертывая дифференциал dg_k в переменных раствора и пара, можно получить два различных уравнения.

В переменных раствора, согласно уравнению (I, 12), имеем

$$dg_k = - \frac{\partial s^{(1)}}{\partial x_k} dT + \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x_k} dp + \sum_{i=1}^{n-1} g_{ki} dx_i \quad (I, 34)$$

где $g_{ki} = \partial^2 g^{(1)} / \partial x_k \partial x_i$, индекс (1) у g_{ki} опущен в целях сокращения, поскольку производная g_{ki} будет часто использоваться.

Подставим выражение (I, 34) в (I, 33), после простой перегруппировки членов находим

$$V_{12} dp = S_{12} dT + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki} dx_i \quad (I, 35)$$

где

$$V_{12} = v^{(2)} - v^{(1)} - \sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x_k} \quad (I, 36)$$

$$S_{12} = s^{(2)} - s^{(1)} - \sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) \frac{\partial s^{(1)}}{\partial x_k} \quad (I, 37)$$

Уравнение (I, 35) представляет собой обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса, выведенное А. В. Сторонкиным [3]. Это уравнение является одной из наиболее развернутых форм условий равновесия между жидкостью и паром. Место уравнения (I, 35) в ряду других соотношений поясняют следующие частные случаи. В однокомпонентных системах концентрационные члены в уравнении (I, 35) отсутствуют и оно превращается в уравнение Клаузиуса:

$$(v^{(2)} - v^{(1)}) dp = (s^{(2)} - s^{(1)}) dT$$

В двухкомпонентных системах уравнение (I, 35) имеет вид

$$\left[v^{(2)} - v^{(1)} - (y_1 - x_1) \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x_1} \right] dp = \\ = \left[s^{(2)} - s^{(1)} - (y_1 - x_1) \frac{\partial s^{(1)}}{\partial x_1} \right] dT + (y_1 - x_1) g_{11} dx_1$$

и является дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса [2], которое лежит в основе термодинамики двухфазных двухкомпонентных систем.

Уравнение (I, 35) не исчерпывает все условия равновесия. Кроме него можно записать аналогичное по виду уравнение, если выразить dg_k в переменных пара. Эти два уравнения, приводящие к большому количеству следствий, называют основными условиями равновесия. Кроме них, соотношения (I, 32) дают ряд дополнительных условий равновесия, если использовать формулы для дифференциалов $dg_k^{(1)}$ и $dg_k^{(2)}$, выраженных через соответствующие переменные состояния. Перечисленные уравнения совместно образуют систему дифференциальных уравнений, полностью описывающих условия равновесия между жидкостью и паром. Эти уравнения в математическом отношении решают задачу в том смысле, что при известных зависимостях $g^{(1)}(p, T, x_1, \dots, x_{n-1})$, $g^{(2)}(p, T, x_1, \dots, x_{n-1})$ они могут быть проинтегрированы и позволяют определить составы соответствующих фаз при разных p и T . Однако в теории фазовых равновесий указанные уравнения играют глав-

ным образом другую роль, а именно: создают основу для широкого исследования [3] термодинамических закономерностей фазовых равновесий.

ЗАКОН ГИББСА — КОНОВАЛОВА. СМЕЩЕНИЕ СОСТАВА АЗЕОТРОПОВ

Дифференциальные уравнения равновесия между жидкостью и паром позволяют выяснить взаимное влияние изменений температуры, давления и состава фаз при любых конкретных условиях [3]. Ограничимся здесь применением уравнений (I, 35) и (I, 32) для обсуждения закономерностей, связанных с существованием азеотропов.

Рассмотрим равновесие жидкость — пар в n -компонентной системе при изобарических условиях. Если при некотором составе раствора $dT = 0$, т. е. температура кипения имеет экстремум или стационарную точку, то все производные dT/dx_i в указанной точке равны нулю и для нее, согласно уравнению (I, 35), будут выполняться условия:

$$\sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki} = 0, \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (I, 38)$$

Эти соотношения образуют однородную систему уравнений относительно $(y_k - x_k)$, определитель системы (I, 38) по условиям устойчивости (I, 28) положителен и, следовательно, система имеет только нулевое решение, при котором

$$y_k = x_k, \quad k = 1, 2, \dots, n-1 \quad (I, 39)$$

Таким образом, если при постоянном давлении температура кипения имеет экстремум или стационарную точку, то составы сосуществующих фаз одинаковы. То же самое можно сказать и об экстремальных или стационарных точках давления пара при изотермических условиях. Эти положения известны как закон Гиббса — Коновалова.

В случае равновесия жидкость — пар, когда $S_{12} \neq 0$, справедливо также обратное заключение. Если составы равновесных жидкости и пара оказываются одинаковыми, то температура кипения при постоянном давлении имеет экстремум или стационарную точку. Действительно, при условии (I, 39) из уравнения (I, 35) следует $dT = 0$. Относительно величины S_{12} попутно заметим, что для состояний, далеких от критических, $S_{12} > 0$, поскольку энтропия пара $s^{(2)}$ больше энтропии жидкости $s^{(1)}$.

Точки диаграммы состояния, в которых составы равновесных раствора и пара одинаковы, называются азеотропными. Отличительной чертой раствора азеотропного состава или азеотропа является неизменность состава раствора в процессе перегонки. С другой стороны, количество и тип азеотропных точек, имеющих в системе, определяют в целом характер диаграммы фазового равновесия

Состав азеотропных растворов при изменении внешних условий, например, температуры или давления, может непрерывно меняться. Рассмотрим смещение состава азеотропа при изменении температуры. Проведем рассуждения по общему методу [4] на примере тройных азеотропов. Этот пример в полной мере разъясняет общий случай и позволяет провести изложение более кратко. Воспользуемся дополнительными условиями равновесия (I, 32) при $k = 1, 2$. Используем также формулу (I, 34) и аналогичную формулу для пара. В результате будем иметь

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial s^{(1)}}{\partial x_k} dT + \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x_k} dp + g_{k1} dx_1 + g_{k2} dx_2 = \\ & = -\frac{\partial s^{(2)}}{\partial y_k} dT + \frac{\partial v^{(2)}}{\partial y_k} dp + g_{k1}^{(2)} dy_1 + g_{k2}^{(2)} dy_2 \end{aligned} \quad (I, 40)$$

где $k = 1, 2$.

Уравнения (I, 40) справедливы для любых смещений равновесия, ограничим, однако, возможные изменения составов фаз условиями $x_1 = y_1$, $x_2 = y_2$, которые выделяют только те случаи, когда составы раствора азеотропны. При введенном условии уравнения (I, 40) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} & (g_{k1} - g_{k1}^{(2)}) dx_1 + (g_{k2} - g_{k2}^{(2)}) dx_2 = \\ & = -\left(\frac{\partial s^{(2)}}{\partial y_k} - \frac{\partial s^{(1)}}{\partial x_k}\right) dT + \left(\frac{\partial v^{(2)}}{\partial y_k} - \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x_k}\right) dp \end{aligned} \quad (I, 41)$$

Отметим, что dT и dp в уравнениях (I, 41) не независимы, так как из уравнения (I, 35) для азеотропных составов имеем

$$dp = \frac{Q_{12}}{T(v^{(2)} - v^{(1)})} dT \quad (I, 42)$$

где $Q_{12} = T(s^{(2)} - s^{(1)})$ — молярная теплота испарения азеотропа.

Преобразуем к более наглядной форме выражения в скобках в правой части уравнений (I, 41). Согласно свойствам парциальных молярных величин [5], справедливо соотношение

$$\frac{\partial s^{(1)}}{\partial x_k} = s_k^{(1)} - s_3^{(1)} \quad (I, 43)$$

где $s_k^{(1)}$, $s_3^{(1)}$ — парциальные молярные энтропии k - и 3-го компонентов. Для пояснения отметим, что это же свойство выражает соотношение (I, 13) в применении к свободной энергии G . С учетом сказанного получим

$$\frac{\partial s^{(2)}}{\partial y_k} - \frac{\partial s^{(1)}}{\partial x_k} = (s_k^{(2)} - s_k^{(1)}) - (s_3^{(2)} - s_3^{(1)}) = \frac{L_k - L_3}{T} \quad (I, 44)$$

где L_k , L_3 — парциальные молярные теплоты испарения.

Совершенно аналогично находим

$$\frac{\partial v^{(2)}}{\partial y_k} - \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x_k} = (v_k^{(2)} - v_k^{(1)}) - (v_3^{(2)} - v_3^{(1)}) = \Delta v_k - \Delta v_3 \quad (I, 45)$$

где $v_k^{(i)}$, $v_3^{(i)}$ — парциальные молярные объемы компонентов.

Если теперь подставить соотношения (I, 42), (I, 44), (I, 45) в уравнения (I, 41) и поделить их на dT , то уравнения (I, 41) можно представить в следующей форме:

$$\begin{aligned} & (g_{k1} - g_{k1}^{(2)}) \frac{dx_1}{dT} + (g_{k2} - g_{k2}^{(2)}) \frac{dx_2}{dT} = \\ & = -\frac{Q_{12}}{T} \left(\frac{L_k - L_3}{Q_{12}} + \frac{\Delta v_k - \Delta v_3}{v^{(2)} - v^{(1)}} \right) \end{aligned} \quad (I, 46)$$

Ранее на значения молярных долей компонентов в растворе и паре было наложено условие азеотропии, поэтому производные dx_1/dT и dx_2/dT характеризуют смещение состава азеотропа при изменении температуры. Уравнения (I, 46) при $k = 1, 2$ образуют систему уравнений с двумя неизвестными: dx_1/dT и dx_2/dT . Решение системы дает строгие термодинамические соотношения, которые вскрывают физический смысл факторов, определяющих смещение состава тройного азеотропа. Уравнения (I, 46) можно рассматривать также как основу для получения упрощенных формул [3], если использовать дополнительные предположения с учетом роли различных факторов.

Обратимся, в частности, к случаю идеальной паровой фазы, когда [6]

$$\mu_k = \mu_k^\circ(p, T) + RT \ln y_k \quad (I, 47)$$

где μ_k° — стандартный химический потенциал.

Согласно соотношению (I, 13), имеем

$$g_k = RT \ln \frac{y_k}{y_3} + \mu_k^\circ - \mu_3^\circ \quad (I, 48)$$

причем g_k можно записать и с индексом (2) и с индексом (1), поскольку величина $g_k = \mu_k - \mu_3$ одинакова для равновесных фаз. Отсюда для азеотропной точки, например, находим

$$\begin{aligned} g_{11}^{(2)} &= \frac{\partial g_1^{(2)}}{\partial y_1} = RT \frac{1 - y_2}{y_1 y_3} = RT \frac{1 - x_2}{x_1 x_3} \\ g_{11} &= \frac{\partial g_1^{(1)}}{\partial x_1} = \frac{RT}{x_1 x_3} \left[(1 - x_2) \frac{\partial y_1}{\partial x_1} + x_1 \frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right] \\ g_{11} - g_{11}^{(2)} &= \frac{RT}{x_1 x_3} [(1 - x_2)(A_{11} - 1) + x_1 A_{21}] \end{aligned}$$

где $A_{ik} = \partial y_i / \partial x_k$.

Аналогично можно вычислить остальные производные от свободной энергии Гиббса, после чего система уравнений (I, 46) представится в форме

$$\begin{aligned} a_{11} \frac{dx_1}{dT} + a_{12} \frac{dx_2}{dT} &= x_1 x_3 \frac{L_3 - L_1}{RT^2} \\ a_{21} \frac{dx_1}{dT} + a_{22} \frac{dx_2}{dT} &= x_2 x_3 \frac{L_3 - L_1}{RT^2} \end{aligned} \quad (\text{I, 49})$$

где

$$\begin{aligned} a_{11} &= (1 - x_2)(A_{11} - 1) + x_1 A_{21} \\ a_{12} &= x_1(A_{22} - 1) + (1 - x_2)A_{12} \\ a_{21} &= x_2(A_{11} - 1) + (1 - x_1)A_{21} \\ a_{22} &= (1 - x_1)(A_{22} - 1) + x_2 A_{12} \end{aligned}$$

В системе уравнений (I, 49) опущен объемный член, поскольку для идеальной паровой фазы $v_k^{(2)} = 0$ и отношение $(v_3^{(1)} - v_k^{(1)}) / (v^{(2)} - v^{(1)})$ является малой величиной, так как молярный объем пара велик по сравнению с молярным объемом раствора $v^{(1)}$, и парциальными молярными объемами $v_3^{(1)}$, $v_k^{(1)}$. На дальнейших упрощениях и разновидностях [3, 4, 11, 12] уравнений (I, 49) не будем останавливаться. Заметим лишь, что решение уравнений (I, 49) позволяет определить производные dx_1/dT , dx_2/dT по данным о фазовых равновесиях при заданной температуре (или давлении) и о теплотах испарения. Данные о фазовых равновесиях около азеотропной точки необходимы для расчета производных A_{ik} .

Уравнения, рассмотренные выше, позволяют, в принципе, выяснить, в каких случаях можно ожидать заметного смещения азеотропных составов. В практическом отношении изменение состава азеотропов может быть определено также экспериментальным путем. Если состав азеотропа изменяется в достаточной мере, возможно использование специальных приемов разделения веществ.

ПРЕДЕЛЬНАЯ ФОРМА ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

При исследованиях равновесия между жидкостью и паром часто важно выяснить характер изменения температуры кипения или давления пара в окрестности определенных точек диаграммы состояния, например, таких, около которых концентрации ряда компонентов очень малы. В подобных случаях удобно пользоваться предельной формой [13] обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса. Переход к предельной форме заключается в том, что значения коэффициентов уравнения (I, 35) в малой окрестности можно заменить их предельными значениями в точке, окрестность которой исследуется.

Рассмотрим предельную форму обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса для тех точек диаграммы фазового равновесия, в окрестности которых

$$x_k \rightarrow 0, \quad k = 1, 2, \dots, j; \quad j \leq n-1 \quad (\text{I, 50})$$

при этом концентрации остальных компонентов предполагаются конечными. Запишем уравнение (I, 35) в сокращенном виде

$$V_{12} dp = S_{12} dT + \sum_{i=1}^{n-1} \varphi_i dx_i \quad (\text{I, 51})$$

где

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki} \quad (\text{I, 52})$$

В соответствии с условиями (I, 50) выражение (I, 52) целесообразно расчленить на две части следующим образом

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^j (K_k - 1) x_k g_{ki} + \sum_{k=j+1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki} \quad (\text{I, 53})$$

где $K_k = y_k/x_k$ — коэффициент распределения k -го компонента между паром и жидкостью.

Чтобы получить предельную форму, требуется найти предельное значение $x_k g_{ki}$ при условиях (I, 50). Для этой цели заметим, что [6]

$$\mu_k = \mu_k^\circ(p, T) + RT \ln x_k f_k \quad (\text{I, 54})$$

(где f_k — рациональный коэффициент активности) и, следовательно, согласно соотношению (I, 13), имеем:

$$g_k = \mu_k^\circ - \mu_n^\circ + RT \ln \frac{x_k}{x_n} + RT \ln \frac{f_k}{f_n} \quad (\text{I, 55})$$

Если соотношение (I, 55) продифференцировать по x_k или по x_i , то нетрудно установить, что

$$x_k g_{kk} = RT \left(1 + \frac{x_k}{x_n} \right) + RT x_k \frac{\partial \ln \frac{f_k}{f_n}}{\partial x_k}$$

$$x_k g_{ki} = RT \frac{x_k}{x_n} + RT x_k \frac{\partial \ln \frac{f_k}{f_n}}{\partial x_k}$$

Отсюда при $x_k \rightarrow 0$ получим [3]:

$$x_k g_{ki} = \begin{cases} RT & k=i \\ 0 & k \neq i \end{cases} \quad (\text{I, 56})$$

В соответствии с соотношениями (I, 56) выражение (I, 53) примет вид:

$$\varphi_i = \begin{cases} RT(K_i - 1) + \sum_{k=j+1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki}, & i \leq j \\ \sum_{k=j+1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki}, & i > j \end{cases} \quad (\text{I, 57})$$

Если подставить соотношения (I, 57) в уравнение (I, 51), то приходим к следующей предельной форме обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$V_{12} dp = S_{12} dT + \sum_{i=1}^j \left[RT (K_i - 1) + \sum_{k=j+1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki} \right] dx_i + \sum_{i=j+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki} dx_i \quad (I, 58)$$

В уравнении (I, 58) величина K_i представляет собой предельное значение коэффициента распределения i -го компонента в бесконечно разбавленном растворе этого компонента в сложном растворителе, содержащем компоненты $j+1, j+2, \dots, n$ в определенных заданных концентрациях. Уравнение (I, 58) сильно упрощается, когда сложный растворитель, в который вводят малые добавки компонентов $1, 2, \dots, j$, является азеотропной смесью или чистым компонентом. В этом случае $(y_k - x_k) = 0$ при $k = j+1, j+2, \dots, n$ и, следовательно, находим

$$V_{12} dp = \frac{Q_{12}}{T} dT + RT \sum_{i=1}^j (K_i - 1) dx_i \quad (I, 59)$$

где $Q_{12} = T(s^{(2)} - s^{(1)})$ — молярная теплота испарения растворителя; $V_{12} = v^{(2)} - v^{(1)}$.

Предельное уравнение (I, 59), установленное А. В. Сторонкиным, как видно, очень удобно для определения характера изменений температуры кипения и давления пара в зависимости от состава в окрестности точек азеотропов и компонентов.

Для иллюстрации предположим, что концентрации всех компонентов, кроме компонента n , малы. В условиях (I, 50) этому отвечает значение $j = n - 1$. Тогда при изобарических условиях из уравнения (I, 59) следует:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_{p, x_k \neq i} = - (K_i - 1) \frac{RT^2}{Q_{12}} \quad (I, 60)$$

Формулы (I, 60) описывают характер изменения температуры кипения при добавлении к растворителю — компоненту n — малых количеств остальных компонентов.

В заключение отметим, что рассмотренные положения термодинамики равновесия жидкость — пар образуют основу теории, которая приводит в настоящее время к многочисленным приложениям, описанным в литературе. В дальнейшем изложении внимание будет уделено менее известным вопросам, связывающим азеотропные свойства многокомпонентных систем, структурные закономерности диаграмм фазового равновесия и процессы разделения веществ.

ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ ОТКРЫТОГО ИСПАРЕНИЯ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ОТКРЫТОГО ИСПАРЕНИЯ

Процессы открытого испарения являются одним из важных примеров открытых фазовых процессов. Как известно [3], открытые фазовые процессы представляют собой равновесные процессы фазового превращения, при которых образующаяся фаза непрерывно удаляется из сферы превращения. Теория процессов открытого испарения служит основой для понимания процессов дистилляции многокомпонентных растворов. Кроме того, она дает удобный метод исследования закономерностей фазового равновесия жидкость — пар и связана с изучением процессов ректификации.

Для вывода дифференциальных уравнений процесса открытого испарения воспользуемся рассуждениями работы [14]. Пусть первоначально имеем m молей раствора состава x_1, x_2, \dots, x_n , который был бы в равновесии с паром состава y_1, y_2, \dots, y_n . Допустим, при постоянной температуре или давлении часть раствора испаряется и образовавшийся пар уходит из контакта с раствором. В результате останется $(m + \Delta m)$ молей раствора состава x'_1, x'_2, \dots, x'_n , причем $\Delta m < 0$, и образуется $-\Delta m$ молей пара состава y'_1, y'_2, \dots, y'_n . По условиям материального баланса находим

$$(m + \Delta m) x'_i - m x_i = y'_i \Delta m \quad (II, 1)$$

или

$$m \frac{x'_i - x_i}{\Delta m} = y'_i - x'_i \quad (II, 2)$$

При $\Delta m \rightarrow 0$ будем иметь $x'_i \rightarrow x_i$, $y'_i \rightarrow y_i$ и в пределе из соотношений

(II, 2) получим систему уравнений

$$\frac{dx_i}{dt} = y_i - x_i, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{II, 3})$$

Здесь $t = \ln m$, а уравнение для $i = n$ опущено, поскольку оно вытекает из остальных.

Уравнения (II, 3) сами по себе выражают независимые условия баланса массы. Помимо этого при заданной температуре или давлении y_i являются функциями от x_1, x_2, \dots, x_{n-1} , которые определяются условиями термодинамического равновесия между жидкостью и паром. Таким образом, в сочетании с условиями фазового равновесия уравнения (II, 3) образуют динамическую систему дифференциальных уравнений для процесса открытого испарения. Решение системы уравнений в виде функций $x_i = x_i(t)$ выражает зависимость состава испаряющегося раствора от его количества и дает формулы, необходимые при расчетах процессов разделения, связанных с дистилляцией. Геометрической интерпретацией решений системы (II, 3) могут служить траектории, расположенные в $(n-1)$ -мерном концентрационном симплексе. Траектории системы (II, 3) называются в термодинамике дистилляционными линиями. В целом диаграмма дистилляционных линий описывает процесс дистилляции растворов различного состава при заданном значении давления или температуры.

КАЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ. ЛИНЕАЛИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА

Рассмотренные выше уравнения дают необходимую основу для исследования процессов открытого испарения. Один из возможных путей при этом состоит в прямом интегрировании системы (II, 3). Такой путь может быть использован в конкретных задачах, однако в общем случае он не является вполне удовлетворительным. Зависимость состава пара от состава раствора для разных многокомпонентных систем имеет самый разнообразный и зачастую сложный характер. В результате для системы уравнений (II, 3) может оказаться возможным лишь численное интегрирование. Кроме того, интегрирование в каждом отдельном случае не заменяет исследования общих закономерностей. Отметим также, что практически при разработке новых схем разделения для многокомпонентных смесей часто нет полных данных о зависимости состава пара от состава раствора.

Изложенные соображения делают поэтому более предпочтительным другой путь, который состоит в выяснении закономерностей процессов открытого испарения с помощью методов качественной теории дифференциальных уравнений. Указанные методы позволяют исследовать важнейшие свойства решений системы (II, 3), не прибегая к интегрированию самой системы уравнений и основываясь на ограниченном числе качественных характеристик равновесия между жидкостью и паром. Отметим попутно, что

методы качественной теории дифференциальных уравнений вообще удобны для термодинамики, где по разным причинам дифференциальные уравнения часто не могут быть проинтегрированы, но где, тем не менее, имеется возможность для проведения качественного исследования.

Для перехода к более конкретной формулировке задачи заметим, что в случае систем дифференциальных уравнений типа (II, 3) точки пространства $(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$, в которых правые части уравнений системы одновременно равны нулю, являются особыми точками [15]. Для системы (II, 3) особыми точками будут, следовательно, те, в которых $y_i = x_i, i = 1, 2, \dots, n-1$, т. е. точки, соответствующие компонентам и азеотропам. Особые точки замечательны тем, что в их окрестности траектории систем дифференциальных уравнений обладают наиболее сложными свойствами. Поэтому при исследовании процессов открытого испарения на первом этапе центральное место занимает изучение поведения дистилляционных линий около особых точек. По той же причине для качественного построения диаграмм дистилляционных линий в целом требуется прежде всего информация о поведении этих линий в окрестности всех особых точек.

Закономерности, свойственные окрестностям особых точек, можно назвать локальными. Для исследования локальных закономерностей воспользуемся одним из методов качественной теории дифференциальных уравнений, а именно: подберем систему дифференциальных уравнений, имеющую те же качественные свойства, что и система (II, 3), но более простую, затем с помощью найденной приближающей системы изучим свойства решений системы (II, 3) в окрестности ее особых точек.

Для стандартизации выкладок выберем переменные, позволяющие любую интересующую нас особую точку поместить в начале координат.

Пусть

$$v_i = x_i - x_i^0, \quad u_i = y_i - x_i^0 \quad (\text{II, 4})$$

где $x_1^0, x_2^0, \dots, x_{n-1}^0$ — координаты особой точки, соответствующей компоненту или азеотропу.

При этом система уравнений (II, 3) примет вид

$$\frac{dv_i}{dt} = u_i - v_i, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{II, 5})$$

где $u_i - v_i = f_i(v_1, v_2, \dots, v_{n-1})$ — функции, определяемые, как и ранее, условиями равновесия между жидкостью и паром.

Полное приращение функций $u_i - v_i$ от начала координат можно записать в форме

$$u_i - v_i = B_{i1}v_1 + B_{i2}v_2 + \dots + B_{i(n-1)}v_{n-1} + o_i(r) \quad (\text{II, 6})$$

После умножения определителей в левой части уравнения (II, 9) будем иметь определитель с элементами c_{ik}

$$c_{ik} = \sum_{s=1}^{n-1} g_{is} (B_{sk} - \delta_{sk} \lambda) \quad (\text{II, 13})$$

где $\delta_{sk} = 0$ при $s \neq k$ и $\delta_{sk} = 1$ при $s = k$.

Согласно этому, уравнение (II, 9) теперь можно представить в виде

$$|B - \lambda A| = 0 \quad (\text{II, 14})$$

в котором элементы матрицы B определяются формулой:

$$B_{ik} = \sum_{s=1}^{n-1} g_{is} B_{sk} \quad (\text{II, 15})$$

В уравнении (II, 14) матрица A симметрична, поскольку $g_{ih} = g_{hi}$. Покажем, что B — также симметричная матрица. Представим обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса (I, 35) в следующей форме, относящейся к изобарическим условиям:

$$\begin{aligned} dT = & - \sum_{s=1}^{n-1} \frac{g_{s1}}{S_{12}} (y_s - x_s) dx_1 - \sum_{s=1}^{n-1} \frac{g_{s2}}{S_{12}} (y_s - x_s) dx_2 - \dots \\ & \dots - \sum_{s=1}^{n-1} \frac{g_{s(n-1)}}{S_{12}} (y_s - x_s) dx_{n-1} \end{aligned} \quad (\text{II, 16})$$

Отсюда следует:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = - \sum_{s=1}^{n-1} \frac{g_{si}}{S_{12}} (y_s - x_s) \quad (\text{II, 17})$$

$$\frac{\partial T}{\partial x_k} = - \sum_{s=1}^{n-1} \frac{g_{sk}}{S_{12}} (y_s - x_s) \quad (\text{II, 18})$$

Найдем при помощи соотношения (II, 17) значение смешанной второй производной от температуры в особой точке:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_k} = - \sum_{s=1}^{n-1} \frac{g_{si}}{S_{12}} B_{sk} - \sum_{s=1}^{n-1} \left(\frac{g_{si}}{S_{12}} \right)'_{x_k} (y_s - x_s)$$

Поскольку в особой точке $y_s = x_s$ ($s = 1, 2, \dots, n$) и $S_{12} \neq 0$ в областях, далеких от критических, то находим:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_k} = - \frac{1}{S_{12}} \sum_{s=1}^{n-1} g_{is} B_{sk} \quad (\text{II, 19})$$

Аналогичным путем из выражения (II, 18) вычислим смешанную вторую производную от температуры при другом порядке дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_k \partial x_i} = - \frac{1}{S_{12}} \sum_{s=1}^{n-1} g_{ks} B_{si} \quad (\text{II, 20})$$

Так как значения смешанной производной не зависят от порядка дифференцирования, из сопоставления соотношений (II, 19) и (II, 20) следует:

$$\sum_{s=1}^{n-1} g_{is} B_{sk} = \sum_{s=1}^{n-1} g_{ks} B_{si} \quad (\text{II, 21})$$

Из формулы (II, 21), с учетом определения (II, 15), видно, что матрица B является симметричной.

Отметим теперь, что матрица A соответствует положительно определенной квадратичной форме, так как, согласно условиям термодинамической устойчивости (I, 28), выполнены условия критерия положительной определенности Сильвестра [10]. Таким образом, уравнение (II, 14) подпадает под условия леммы. В результате уравнение (II, 14) и равносильное ему уравнение (II, 9) могут иметь только вещественные корни.

Обсудим случай, когда особая точка лежит на границе централизованного симплекса. Специальное рассмотрение этого случая позволяет обойти затруднения, связанные с тем, что некоторые из производных в определителе (II, 12) могут обращаться в бесконечность для граничных особых точек. Рассмотрим последовательно следующие варианты. Особая точка n -компонентной системы соответствует: 1) компоненту (является одной из вершин симплекса); 2) бинарному азеотропу (лежит на ребре симплекса); 3) k -компонентному азеотропу [принадлежит $(k-1)$ -мерной грани симплекса].

Пусть особая точка отвечает чистому компоненту n , т. е. имеет координаты $x_1^0 = 0, x_2^0 = 0, \dots, x_{n-1}^0 = 0, x_n^0 = 1$. Отметим теперь следующее общее обстоятельство. Если концентрация некоторого компонента i в особой точке равна нулю, то, как видно из определения (II, 7), $B_{ik} = 0$ при всех $k \neq i$, ибо изменение концентрации в растворе всех компонентов, кроме компонента i , не изменит величины $y_i = x_i = 0$. С учетом сказанного видим, что в данном случае в уравнении (II, 9) фигурирует диагональный определитель и само уравнение принимает вид:

$$(B_{11} - \lambda)(B_{22} - \lambda) \dots (B_{(n-1)(n-1)} - \lambda) = 0 \quad (\text{II, 22})$$

Корни этого уравнения, согласно физическому смыслу B_{ii} , очевидно, вещественны.

Пусть особая точка соответствует бинарному азеотропу и имеет координаты $x_1^0 = 0, \dots, x_{n-2}^0 = 0, x_{n-1}^0 \neq 0, x_n^0 \neq 0$ при выбранной нумерации компонентов. В рассматриваемом случае $B_{ih} = 0$ при всех $k \neq i, i = 1, 2, \dots, (n-2)$, поэтому из уравнения (II, 9) находим:

$$\begin{vmatrix} B_{11} - \lambda & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & B_{22} - \lambda & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & B_{(n-2)(n-2)} - \lambda & 0 \\ B_{(n-1)1} & B_{(n-1)2} & \dots & B_{(n-1)(n-2)} & B_{(n-1)(n-1)} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II, 23})$$

Вычислив определитель в уравнении (II, 23), получаем уравнение, совпадающее по форме с (II, 22) и по той же причине имеющее только вещественные корни.

Пусть, наконец, особая точка соответствует k -компонентному азеотропу и имеет координаты: $x_1^0 \neq 0, \dots, x_{k-1}^0 \neq 0, x_k^0 = 0, \dots, x_{n-1}^0 = 0, x_n^0 \neq 0$. При этих условиях $B_{i'k'} = 0$ при $i' \neq k'; i', k' = k, (k+1), \dots, (n-1)$. В результате уравнение (II, 9) имеет вид:

$$\begin{vmatrix} B_{11} - \lambda & B_{12} & \dots & B_{1(k-1)} & B_{1k} & B_{1(k+1)} & \dots & B_{1(n-1)} \\ B_{21} & B_{22} - \lambda & \dots & B_{2(k-1)} & B_{2k} & B_{2(k+1)} & \dots & B_{2(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{(k-1)1} & B_{(k-1)2} & \dots & B_{(k-1)(k-1)} - \lambda & B_{(k-1)k} & B_{(k-1)(k+1)} & \dots & B_{(k-1)(n-1)} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & B_{kk} - \lambda & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & B_{(k+1)(k+1)} - \lambda & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & B_{(n-1)(n-1)} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II, 24})$$

Разложив определитель в уравнении (II, 24) по элементам строки $(n-1)$ и т. д. до строки k включительно, получим:

$$(B_{kk} - \lambda) \dots (B_{(n-1)(n-1)} - \lambda) \begin{vmatrix} B_{11} - \lambda & B_{12} & \dots & B_{1(k-1)} \\ B_{21} & B_{22} - \lambda & \dots & B_{2(k-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{(k-1)1} & B_{(k-1)2} & \dots & B_{(k-1)(k-1)} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II, 25})$$

Корни уравнения (II, 25) $B_{kk}, \dots, B_{(n-1)(n-1)}$ вещественны, остальные $(k-1)$ корней являются корнями уравнения:

$$\begin{vmatrix} B_{11} - \lambda & B_{12} & \dots & B_{1k} \\ B_{21} & B_{22} - \lambda & \dots & B_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{k1} & B_{k2} & \dots & B_{(k-1)(k-1)} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II, 26})$$

Доказательство вещественности корней уравнения (II, 26) можно провести так же, как и для уравнения (II, 9) в первом случае, ибо рассматриваемая особая азеотропная точка будет внутренней для граничного $(k-1)$ -мерного симплекса, соответствующего k -компонентной системе с этим азеотропом.

Таким образом, как в случае внутренних, так и в случае граничных особых точек корни уравнения (II, 9) являются вещественными. При этом свободным членом уравнения служит [19] определитель:

$$|B| = \begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1(n-1)} \\ B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{(n-1)1} & B_{(n-1)2} & \dots & B_{(n-1)(n-1)} \end{vmatrix}$$

В связи с этим в итоге приходим к следующей теореме: если $|B| \neq 0$, то характеристическое уравнение (II, 9) имеет только вещественные и отличные от нуля корни.

Теорема о корнях характеристического уравнения в качестве следствия обосновывает возможность применения системы первого приближения (II, 8) для исследования поведения дистилляционных линий. Фактически следствие можно сформулировать в более развитом виде, так как свойства систем типа (II, 8) хорошо изучены в качественной теории дифференциальных уравнений. В частности, известно [16]: если корни характеристического уравнения вещественны и не равны нулю, то особые точки системы (II, 8) по характеру расположения вокруг них траекторий являются или обобщенным узлом, или обобщенным седлом первого рода. Отсюда, в соответствии со сказанным ранее, следует, что особые точки системы (II, 3), т. е. особые точки для дистилляционных линий, могут быть или узловыми, или седловыми. Структура особых точек указанного типа известна [16], однако в применении к процессам открытого испарения встает ряд специальных вопросов, которые обсуждаются далее.

Случай, когда условие $|B| \neq 0$ не выполнено, имеют особый характер. Например, для тройной системы 1—2—3 в концентрационном треугольнике в вершине компонента 3 имеем $|B| = 0$, если $B_{11} = 0$. Такое положение возможно лишь при условии, что кривая, выражающая зависимость y_1 от x_1 в двойной системе 1—3, касается линии $y_1 = x_1$ при $x_1 = 0$. Это, в свою очередь, может наблюдаться только при определенном значении коэффициента Генри.

ПРАВИЛО ШРЕЙНЕМАКЕРСА

При исследовании фазовых процессов встает вопрос о зависимости между изменениями давления, температуры, состава и массы фаз. В процессах открытого испарения закономерности изменения состава могут быть достаточно разнообразными и сложными

в зависимости от физико-химической природы системы. Более определенное решение имеет вопрос о характере изменения давления или температуры. Для обсуждения последнего вопроса обратимся к обобщенному дифференциальному уравнению Ван-дер-Ваальса (I, 35) и подставим в него уравнения (II, 3), которые определяют изменения концентраций компонентов при открытом испарении n -компонентного раствора. В результате получим

$$V_{12} dp = S_{12} dT + F dt \quad (II, 27)$$

где

$$F = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} g_{ki} (y_i - x_i) (y_k - x_k)$$

Если фазовый процесс проводится при изотермических или изобарических условиях, то из соотношения (II, 27) соответственно имеем:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_T = \frac{F}{V_{12}} \quad (II, 28)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_p = -\frac{F}{S_{12}} \quad (II, 29)$$

Формулы (II, 28) и (II, 29) в общем виде описывают изменения давления и температуры при открытом испарении; из этих формул вытекает, в частности, конкретный вывод о характере указанных изменений.

Выражение для F представляет собой квадратичную форму относительно разностей молярных долей. Согласно условиям термодинамической устойчивости (I, 28), коэффициенты g_{ki} квадратичной формы удовлетворяют требованиям критерия Сильвестра. Следовательно, форма F является положительно определенной и $F > 0$, если состав раствора не соответствует особой точке. Кроме того, при открытом испарении масса раствора уменьшается и $dt < 0$. В свою очередь, величины V_{12} и S_{12} , связанные с объемным и тепловым эффектами, для систем жидкость — пар вдали от критических состояний положительны. С учетом сказанного из соотношений (II, 28), (II, 29) находим:

$$(dp)_T < 0, \quad (dT)_p > 0 \quad (II, 30)$$

Неравенства (II, 30) выражают известное [3] правило Шрейнемаккера: при изотермическом испарении давление пара монотонно уменьшается, при изобарическом испарении температура кипения раствора монотонно возрастает.

Поскольку правило Шрейнемаккера говорит о монотонном характере изменения давления или температуры вдоль дистилляционной линии, то оно приводит к выводу, что на диаграмме состояния дистилляционные линии должны пересекаться с изотермо-изобарическими многообразиями, причем одно и то же многообразие не может быть пересечено дистилляционной линией более

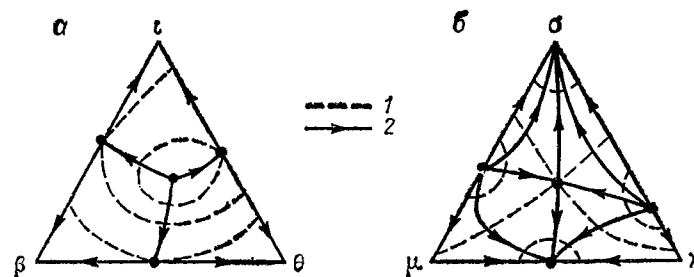


Рис. II, 1. Взаимосвязь между поведением дистилляционных линий и расположением проекций изотермо-изобар в концентрационном треугольнике.

a — для системы бензол (β) — изопропанол (i) — циклогексан (θ) [20];
 b — для системы метилацетат (μ) — хлороформ (χ) — метанол (σ) [21];
 1 — изотермо-изобары; 2 — дистилляционные линии; точками обозначены азеотропные составы.

одного раза. Сформулированное следствие очень удобно для практического применения в наиболее наглядном случае тройных систем. Оно позволяет при известной диаграмме изотермо-изобар построить качественно диаграмму дистилляционных линий и тем самым определить возможные результаты дистилляции. На рис. II, 1 на конкретных примерах показаны все необходимые правила для перехода от диаграммы изотермо-изобар к диаграмме дистилляционных линий. Отметим, однако, что более полное доказательство использованных правил вытекает из анализа поведения дистилляционных линий около особых точек в тройных системах. Заметим также, что правило Шрейнемаккера и его следствия оказываются полезными при исследовании структуры диаграмм равновесия жидкость — пар.

О РАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Наряду с процессами открытого испарения можно рассмотреть аналогичный по характеру открытый фазовый процесс равновесной конденсации, в котором происходит превращение пара в жидкость. Уравнения равновесной конденсации можно получить, если поменять ролями жидкость и пар в рассуждениях, приводящих к уравнениям (II, 3). В результате будем иметь

$$\frac{dy_i}{d\tau} = x_i - y_i, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (II, 31)$$

где $\tau = \ln m'$, m' — число молей пара.

В уравнениях (II, 31) при изобарических или изотермических условиях x_i зависит только от y_i , согласно условиям фазового равновесия. Характер взаимозависимости изменений давления, температуры и составов фаз в данном случае удобно выразить

с помощью обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса, записанного в переменных пара:

$$V_{21} dp = S_{21} dT + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) g_{ki}^{(2)} dy_i \quad (\text{II, 32})$$

Здесь

$$V_{21} = v^{(2)} - v^{(1)} - \sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) \frac{\partial v^{(2)}}{\partial y_k} \quad (\text{II, 33})$$

$$S_{21} = s^{(2)} - s^{(1)} - \sum_{k=1}^{n-1} (y_k - x_k) \frac{\partial s^{(2)}}{\partial y_k}$$

Уравнение (II, 32) вытекает из (I, 33), как и уравнение (I, 35), если дифференциалы dg_k выразить через переменные паровой фазы.

Решение системы дифференциальных уравнений (II, 31) в виде $y_i = y_i(\tau)$, $i = 1, 2, \dots, n-1$ выражает зависимость состава пара от его количества в процессе конденсации. Траектории системы (II, 31) в концентрационном пространстве называются линиями конденсации. Если сравнить системы (II, 31) и (II, 3), например, в наглядном случае тройных систем, то можно заметить, что

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{y_1 - x_1}{y_2 - x_2} = \frac{dy_1}{dy_2} \quad (\text{II, 34})$$

Соотношение (II, 3) показывает, что мода жидкость — пар с одной стороны касается дистилляционной линии, а с другой — линии конденсации. Таким образом, системам дифференциальных уравнений (II, 3) и (II, 31) соответствует одно поле направлений и свойства их решений непосредственно взаимосвязаны.

Аналогия между уравнениями равновесной конденсации и открытого испарения позволяет переносить соответствующим образом результаты, полученные для процессов открытого испарения, на случай процессов конденсации. Например, поскольку для паровой фазы, как и для жидкой, справедливы условия устойчивости (I, 28), то для процессов конденсации по аналогии можно доказать правило Шрейнемакера, согласно которому при $m' \rightarrow 0$ на этот раз имеем: $(dT)_p < 0$, $(dp)_T > 0$. Кроме того, для системы уравнений (II, 31), как ранее для системы (II, 3), можно составить систему первого приближения и доказать теорему о корнях характеристического уравнения. Фактически все сводится просто к тому, чтобы поменять ролями жидкость и пар. В дальнейшем на этих моментах можно будет не останавливаться.

ЛОКАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОТКРЫТОГО ИСПАРЕНИЯ

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ОСОБЫЕ ТОЧКИ

Целью дальнейшего обсуждения будет рассмотрение закономерностей изменения состава раствора при процессах открытого испарения в зависимости от физико-химической природы многокомпонентных систем. При этом речь пойдет главным образом о поведении дистилляционных линий около особых точек, т. е. о локальных закономерностях. Отметим, что, несмотря на локальный характер, поведение дистилляционных линий около особых точек определяет в целом структуру полной диаграммы дистилляционных линий. Локальные закономерности и методика их исследования в системах с произвольным числом компонентов рассмотрены в работах [14, 22—24]. Сначала подробно остановимся на 4-компонентных системах, а затем — кратко на более общих случаях. Такой подход позволяет сразу обсудить наглядные случаи 4-компонентных, тройных и двойных систем, впоследствии они служат достаточной поясняющей иллюстрацией для общего случая.

В 4-компонентных системах особые точки соответствуют компонентам или азеотропам, содержащим от 2 до 4 компонентов. При этом система уравнений (II, 8) имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dv_1}{dt} &= B_{11}v_1 + B_{12}v_2 + B_{13}v_3 \\ \frac{dv_2}{dt} &= B_{21}v_1 + B_{22}v_2 + B_{23}v_3 \\ \frac{dv_3}{dt} &= B_{31}v_1 + B_{32}v_2 + B_{33}v_3 \end{aligned} \quad (\text{III, 1})$$

Рассмотрим поведение дистилляционных линий около особых точек, соответствующих компонентам. Другими

словами, речь пойдет о дистилляции растворов, которые обогащены одним из компонентов и содержат остальные в качестве примесей.

Пусть особая точка при выбранной нумерации компонентов имеет координаты $x_1^0 = 0, x_2^0 = 0, x_3^0 = 0$, т. е. находится в вершине концентрационного тетраэдра, отвечающей компоненту 4. Тогда $v_1 = x_1, v_2 = x_2, v_3 = x_3$ и, кроме того, при $i \neq k$ имеем

$$B_{ik} = \frac{\partial (y_i - x_i)}{\partial x_k} = 0 \quad (\text{III, 2})$$

так как, если в особой точке $x_i = y_i = 0$, то при изменении концентраций x_k величина $y_i - x_i$ не может измениться и остается равной нулю. Согласно условию (III, 2), система уравнений (III, 1) сильно упрощается и ее решением будет

$$x_1 = x_{01} \left(\frac{m}{m_0} \right)^{B_{11}}, \quad x_2 = x_{02} \left(\frac{m}{m_0} \right)^{B_{22}}, \quad x_3 = x_{03} \left(\frac{m}{m_0} \right)^{B_{33}} \quad (\text{III, 3})$$

где x_{0i} — мольные доли компонентов в исходном растворе; m_0 — начальное количество молей раствора.

Соотношения (III, 3) определяют поведение дистилляционных линий в окрестности вершины тетраэдра и позволяют оценить изменение состава раствора в процессе дистилляции.

Рассмотрим качественно различные случаи, которые могут здесь представиться. Во-первых, если $B_{11} > 0, B_{22} > 0, B_{33} > 0$, то в ходе процесса при убывании m и любом исходном составе раствора имеем: $x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0$. Это означает, что все дистилляционные линии примыкают или сходятся к вершине тетраэдра при $m \rightarrow 0$ ($t \rightarrow -\infty$). Особые точки подобного типа будем называть устойчивым узлом.

Во втором случае, когда $B_{11} < 0, B_{22} < 0, B_{33} < 0$, находим по-прежнему $x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0$, но уже при $m \rightarrow \infty$ ($t \rightarrow \infty$). Здесь все дистилляционные линии примыкают к вершине тетраэдра при возрастании m . При убывании m дистилляционные линии будут расходиться из вершины тетраэдра, т. е. фигуративные точки растворов в ходе процесса будут удаляться от особой точки, которую назовем неустойчивым узлом.

Физико-химическое различие устойчивых и неустойчивых узлов состоит в следующем. Если в состав раствора, отвечающий особой точке, внести некоторое изменение — возмущение, то в случае устойчивого узла при дистилляции возмущение будет исчезать, так как в ходе процесса фигуративная точка раствора приближается по дистилляционной линии к своему прежнему положению. В случае неустойчивого узла величина концентрационного возмущения будет возрастать.

Рассмотрим теперь третий случай, когда одна из производных B_{ii} отрицательна, а остальные положительны. Пусть, например, $B_{11} > 0, B_{22} < 0, B_{33} > 0$. Тогда, в соответствии с решением

(III, 3), к вершине тетраэдра при $m \rightarrow 0$ примыкают все дистилляционные линии, для которых $x_{02} = 0$, т. е. дистилляционные линии в тройной системе 1—3—4. При возрастании m к вершине тетраэдра будет примыкать дистилляционная линия, для которой $x_{01} = 0, x_{03} = 0$, т. е. дистилляционная линия, проходящая в концентрационном тетраэдре по ребру 2—4. Остальные дистилляционные линии не будут примыкать к вершине, а будут, как видно из формул (III, 3), уходить из окрестности вершины и при возрастании, и при убывании m . Кроме того, при некотором значении m каждая из этих линий окажется на минимальном положительном расстоянии от вершины. Траектории с перечисленными свойствами называются [16] седловыми кривыми. Особые точки рассмотренного типа назовем седлом первого порядка в соответствии с числом отрицательных корней B_{ii} характеристического уравнения.

Наконец, рассмотрим четвертый случай, когда две производных B_{ii} отрицательны, а третья положительна. Такое положение возможно, если изменить знак неравенств в предыдущем случае на противоположные. При этом нетрудно убедиться, что характер расположения дистилляционных линий сохраняется, изменится лишь направление, в котором фигуративные точки растворов будут двигаться по дистилляционным линиям. Особую точку последнего типа назовем седлом второго порядка.

Поведение дистилляционных линий в рассмотренных случаях иллюстрирует рис. III, 1. Физико-химическая интерпретация диаграмм на рис. III, 1 состоит в следующем. В первом случае при дистилляции все примеси, в принципе, могут быть отделены и компонент 4 может быть выделен в растворе с требуемой степенью чистоты. Во втором случае, напротив, содержание примесей в растворе при дистилляции возрастает. Зато первые фракции дистиллята будут обогащены компонентом 4, что открывает путь для проведения очистки за счет неоднократной перегонки. Третий и четвертый случаи оказываются менее благоприятными. Так, в четвертом случае в растворе состава s с помощью дистилляции можно уменьшить содержание компонента 2, но только до определенного предела s' , так как, начиная с этого момента, в растворе быстро возрастает концентрация компонентов 1 и 3, что мешает дальнейшей очистке компонента 4.

Помимо задачи отделения примесей может встретиться задача разделения друг от друга веществ, находящихся в качестве примесей. Для решения такой задачи первый и второй случаи неблагоприятны, поскольку все примеси или накапливаются в растворе, или переходят в дистиллят. Напротив, в третьем и четвертом случаях можно добиться эффекта разделения примесей. Так, в третьем случае в растворе состава q' при дистилляции будет накапливаться компонент 2. Возможность разделения примесей может быть использована также вообще для разделения веществ. Пусть, например, требуется разделить двойную смесь 1—2 состава q (см. рис. III, 1). Растворим ее в достаточном количестве разделяющего агента 4, подобранного так, чтобы выполнялись условия:

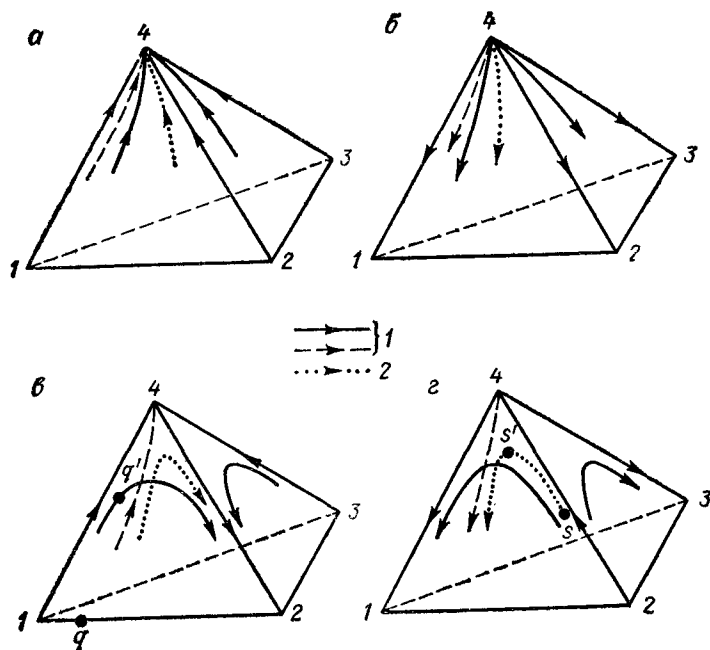


Рис. III, 1. Поведение дистилляционных линий около вершины тетраэдра.

a—Устойчивый узел; *б*—неустойчивый узел; *в*—седло первого порядка; *г*—седло второго порядка;
 1—дистилляционные линии на гранях и ребрах тетраэдра; 2—дистилляционные линии внутри тетраэдра. Стрелки указывают направление смещения состава раствора при дистилляции; *q*, *q'*, *s*, *s'*—некоторые составы раствора.

$B_{11} > 0$, $B_{22} < 0$. Тогда из диаграммы для третьего случая на рис. III, 1 следует, что в процессе дистилляции раствора q' в нем будет возрастать содержание компонента 2 и убывать содержание компонента 1.

Отметим теперь, что тип особой точки, соответствующей компоненту, может быть определен по данным для двойных систем, поскольку производная B_{ii} по условиям ее вычисления относится к двойной системе $i-4$. Кроме того, о знаке B_{ii} удобно судить по знаку производных $\partial p/\partial x_i$, $\partial T/\partial x_i$ в двойной системе. Первая из производных должна иметь тот же знак, а вторая — противоположный. Действительно, из неравенства $B_{ii} \geq 0$ для окрестности особой точки вытекает: $y_i \geq x_i$. Следовательно, по первому закону Коновалова [3] $\partial p/\partial x_i \geq 0$, $\partial T/\partial x_i \geq 0$. Отметим еще, что знак производных B_{ii} определяет также поведение дистилляционных линий около точки компонента 4 в тройных и двойных системах. Возможные здесь варианты попутно проиллюстрированы на рис. III, 1.

Для обсуждения локальных закономерностей в окрестности бинарных азеотропов выберем нумерацию компонентов, при которой особая точка имеет координаты $x_1^0 = 0$, $x_2^0 = 0$, $x_3^0 \neq 0$, $x_4^0 \neq 0$ и лежит на ребре 3—4 концентрационного тетраэдра. В данном случае $v_1 = x_1$, $v_2 = x_2$, $v_3 = x_3 - x_3^0$, и так как концентрации компонентов 1 и 2 в особой точке равны нулю, то $B_{12} = B_{13} = B_{21} = B_{23} = 0$. Согласно этому, система уравнений (III, 1) принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= B_{11}x_1, & \frac{dx_2}{dt} &= B_{22}x_2 \\ \frac{dv_3}{dt} &= B_{31}x_1 + B_{32}x_2 + B_{33}v_3 \end{aligned} \quad (III, 4)$$

Последовательно интегрируя уравнения системы (III, 4), находим

$$\begin{aligned} x_1 &= x_{01} \left(\frac{m}{m_0}\right)^{B_{11}}, & x_2 &= x_{02} \left(\frac{m}{m_0}\right)^{B_{22}} \\ v_3 &= \frac{x_{01}B_{31}}{B_{11} - B_{33}} \left(\frac{m}{m_0}\right)^{B_{11}} + \frac{x_{02}B_{32}}{B_{22} - B_{33}} \left(\frac{m}{m_0}\right)^{B_{22}} + \\ &+ \left(v_{03} - \frac{x_{01}B_{31}}{B_{11} - B_{33}} - \frac{x_{02}B_{32}}{B_{22} - B_{33}}\right) \left(\frac{m}{m_0}\right)^{B_{33}} \end{aligned} \quad (III, 5)$$

где x_{01} , x_{02} , v_{03} — координаты исходного состава раствора.

Уравнения (III, 5) позволяют выяснить поведение дистилляционных линий около точек бинарных азеотропов, если $B_{11} \neq B_{33}$, $B_{22} \neq B_{33}$. Отметим, однако, что нарушение этих условий не приводит к возникновению принципиально новых вариантов и можно ограничиться обсуждением соотношений (III, 5).

Если допустить, что $B_{11} > 0$, $B_{22} > 0$, $B_{33} > 0$, то, согласно соотношениям (III, 5), $x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 0$, $v_3 \rightarrow 0$ при $m \rightarrow 0$. Таким образом, все дистилляционные линии примыкают к особой точке и при этом сходятся в ней, поэтому особая точка является устойчивым узлом (рис. III, 2, *a*). Если же справедливы неравенства $B_{11} < 0$, $B_{22} < 0$, $B_{33} < 0$, то нетрудно убедиться, что особая точка снова будет узлом, но уже неустойчивым (рис. III, 2, *б*).

Рассмотрим теперь случаи, когда производные B_{11} и B_{22} , относящиеся к тройным системам 1—3—4 и 2—3—4, имеют разные знаки. Пусть $B_{11} > 0$, $B_{22} < 0$, $B_{33} > 0$. Тогда, согласно соотношениям (III, 5), при $x_{02} = 0$, т. е. в системе 1—3—4, дистилляционные линии образуют устойчивый узел. Кроме того, в системе 2—3—4 существует линия

$$v_{03} - \frac{x_{02}B_{32}}{B_{22} - B_{33}} = 0 \quad (III, 6)$$

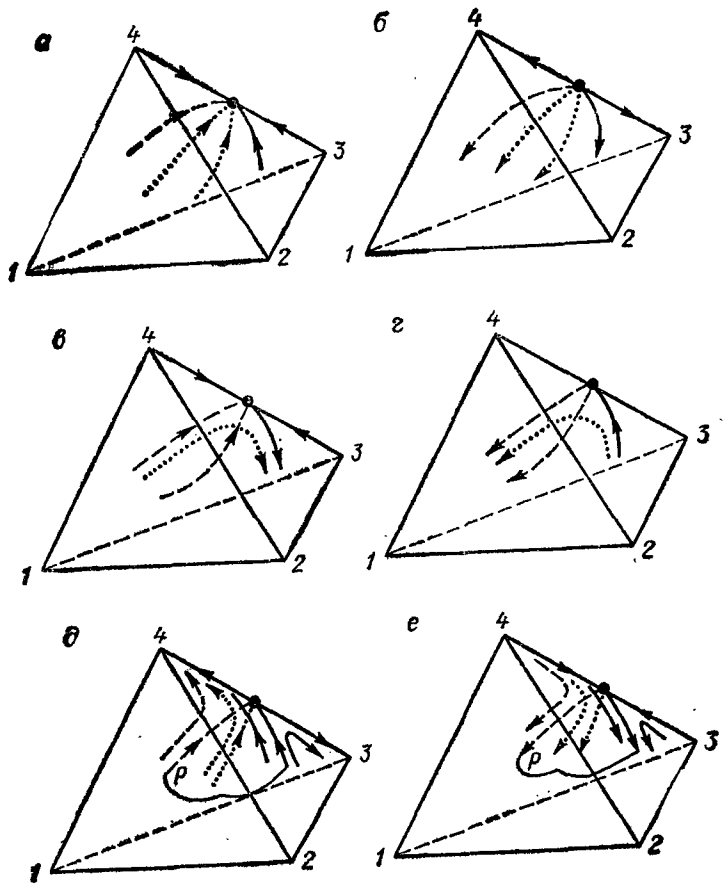


Рис. III, 2. Поведение дистилляционных линий около бинарных азеотропов:

a — устойчивый узел; *б* — неустойчивый узел; *в*, *г* — седла первого и второго порядков без разделяющей поверхности; *д*, *е* — седла первого и второго порядков с разделяющей поверхностью (*P*).
Обозначения, как на рис. III, 1.

по которой проходит дистилляционная линия, примыкающая к особой точке с возрастанием m , так как $B_{22} < 0$. Остальные дистилляционные линии в соответствии с уравнениями (III, 5) не примыкают к точке бинарного азеотропа и в ее окрестности являются седловыми кривыми. Поведение дистилляционных линий иллюстрирует рис. III, 2, *в*. Особая точка подобного типа представляет собой седло первого порядка.

Будем называть узловой такую поверхность, в которой в случае седла дистилляционные линии примыкают к особой точке, а узловой линией назовем примыкающую дистилляционную линию вне узловой поверхности.

В рассматриваемом случае роль узловой поверхности играет грань 1—3—4, а линия — линия, описываемая уравнением (III, 6). Последняя в тройной системе 2—3—4 делит окрестность особой точки на две области и называется разделяющей. В общем разделяющая линия может быть искривлена, прямая линия (III, 6) дает лишь первое приближение для окрестности бинарного азеотропа.

Тесно связан с предыдущим случай, когда $B_{11} < 0$, $B_{22} > 0$, $B_{33} < 0$. Здесь аналогичным образом можно убедиться, что расположение дистилляционных линий то же самое, но противоположно направлению смещения по ним состава раствора. Особая точка такого типа является седлом второго порядка (рис. III, 2, *г*).

Рассмотренные случаи, однако, не последние. Возможны еще два важных случая, когда знаки производных B_{11} и B_{22} одинаковы. Пусть $B_{11} > 0$, $B_{22} > 0$, $B_{33} < 0$. Тогда на поверхности

$$v_3 - \frac{x_1 B_{31}}{B_{11} - B_{33}} - \frac{x_2 B_{32}}{B_{22} - B_{33}} = 0 \quad (\text{III, 7})$$

согласно уравнениям (III, 5), имеем $x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 0$, $v_3 \rightarrow 0$ при $m \rightarrow 0$, т. е. внутри этой поверхности дистилляционные линии примыкают к особой точке, образуя в ней устойчивый узел. Кроме того, к особой точке с ростом m примыкают дистилляционные линии, для которых $x_{01} = 0$, $x_{02} = 0$, т. е. линии, проходящие по ребру 3—4 концентрационного тетраэдра. Остальные дистилляционные линии оказываются седловыми кривыми. Расположение дистилляционных линий поясняет рис. III, 2, *д*. Как видно, в данном случае снова встречается седло первого порядка, однако на этот раз узловая поверхность не совпадает с гранями тетраэдра, а пересекает их, разделяя внутри тетраэдра окрестность бинарного азеотропа на две области. Узловая поверхность подобного типа называется разделяющей, она не обязательно является плоской, плоскость (III, 7) дает лишь определенное приближение около точки азеотропа.

Таким образом, в 4-компонентных системах особые точки седлового типа в случае бинарных азеотропов могут и приводить, и не приводить к появлению разделяющего многообразия. В тройных системах, напротив, узловая линия, проходящая через седловую точку двойного азеотропа, обязательно будет разделяющей.

Последний случай, когда $B_{11} < 0$, $B_{22} < 0$, $B_{33} > 0$, может быть рассмотрен аналогично предыдущему и приводит к той же картине расположения дистилляционных линий, но с обратным направлением стрелок (рис. III, 2, *е*). Особая точка в этом случае представляет собой седло второго порядка, у которого узловая поверхность является разделяющей, причем в ней дистилляционные линии образуют неустойчивый узел.

Бинарные азеотропы рассмотренных типов определяют ряд особенностей в процессах дистилляции и ректификации, однако обсуждать их более удобно на конкретных примерах. Отметим, что тип особой точки, образованной двойным азеотропом в 4-компонентной системе, можно выяснить по данным для тройных систем. Для этого на основе установленных вариантов поведения дистилляционных линий сформулируем следующие правила.

1. Если бинарный азеотроп в тройных системах образует узел, то в 4-компонентной системе он также является узлом соответствующего типа.

2. Если в одной из тройных систем бинарный азеотроп является устойчивым (неустойчивым) узлом, а в другой — седлом, то в 4-компонентной системе он образует седло первого (второго) порядка без разделяющей поверхности.

3. Если в обеих тройных системах бинарный азеотроп является седлом, то в 4-компонентной системе он образует седло с разделяющей поверхностью. При этом, если в двойной системе бинарный азеотроп является неустойчивым (устойчивым) узлом, то в 4-компонентной системе он образует седло первого (второго) порядка.

Рис. III, 2 иллюстрирует указанные правила. Для определения типа особой точки, образованной бинарным азеотропом, в тройной системе удобно пользоваться данными о температурах кипения или давлении пара и правилами, разъясненными ранее (см. рис. II, 1).

ТРОЙНЫЕ АЗЕОТРОПЫ

Обсудим поведение дистилляционных линий около особых точек, соответствующих тройным азеотропам. Без ограничения общности можно принять, что в точке тройного азеотропа $x_1^0 = 0$, $x_2^0 \neq 0$, $x_3^0 \neq 0$, $x_4^0 \neq 0$. Тогда $v_1 = x_1$, $v_2 = x_2 - x_2^0$, $v_3 = x_3 - x_3^0$, а так как концентрация компонента 1 в особой точке равна нулю, то $B_{12} = B_{13} = 0$. В результате система уравнений (III, 1) принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= B_{11}x_1 \\ \frac{dv_2}{dt} &= B_{21}x_1 + B_{22}v_2 + B_{23}v_3 \\ \frac{dv_3}{dt} &= B_{31}x_1 + B_{32}v_2 + B_{33}v_3 \end{aligned} \quad (\text{III, 8})$$

Система уравнений (III, 8) определяет семейство траекторий, характеризующее поведение дистилляционных линий в окрестности точки тройного азеотропа.

Остановимся сначала на интегрировании системы (III, 8). Если проинтегрировать первое уравнение системы и подставить результат в остальные, то для интегрирования оставшейся системы двух уравнений удобно использовать метод Даламбера [15] при условии, что квадратное уравнение

$$\frac{B_{23} + kB_{33}}{B_{22} + kB_{32}} = k \quad (\text{III, 9})$$

имеет два различных вещественных корня k_1 , k_2 . Действительно, при этом условии два оставшихся дифференциальных уравнения можно преобразовать в следующие

$$\begin{aligned} \frac{d(v_2 + k_1v_3)}{dt} &= (B_{22} + k_1B_{32})(v_2 + k_1v_3) + (B_{21} + B_{31})C_1e^{B_{11}t} \\ \frac{d(v_2 + k_2v_3)}{dt} &= (B_{22} + k_2B_{32})(v_2 + k_2v_3) + (B_{21} + B_{31})C_1e^{B_{11}t} \end{aligned} \quad (\text{III, 10})$$

где C_1 — постоянная интегрирования первого уравнения системы (III, 8).

Каждое из уравнений (III, 10) представляет собой линейное неоднородное уравнение, формула общего решения которого хорошо известна. В результате можно найти общее решение системы (III, 8) и представить его в форме

$$\begin{aligned} x_1 &= C_1m^{B_{11}} \\ v_2 &= C_1s_2m^{B_{11}} + C_2q_2m^{(B_{22} + k_1B_{32})} + C_3p_2m^{(B_{22} + k_2B_{32})} \\ v_3 &= C_1s_3m^{B_{11}} + C_2q_3m^{(B_{22} + k_1B_{32})} + C_3p_3m^{(B_{22} + k_2B_{32})} \end{aligned} \quad (\text{III, 11})$$

где C_2 , C_3 — постоянные интегрирования уравнений (III, 10); s_2 , q_2 , p_2 , s_3 , q_3 , p_3 — числа, определяемые значениями k_1 , k_2 по формулам, приводить которые нет необходимости.

При проведении интегрирования, как видно, играет роль условие о существовании различных вещественных корней k_1 , k_2 . Покажем, что, согласно термодинамической теории фазового равновесия, это условие можно считать выполненным. Для этого убедимся, что дискриминант уравнения (III, 9) $D = (B_{22} - B_{33})^2 + 4B_{32}B_{23}$ положителен. Воспользуемся полученным ранее выражением (II, 21). В применении к тройной системе 2—3—4 оно будет иметь вид:

$$g_{22}B_{23} + g_{23}B_{33} = g_{32}B_{22} + g_{33}B_{32} \quad (\text{III, 12})$$

Для дальнейшего доказательства используем прием из работы [25]. Преобразуем соотношение (III, 12) в следующее:

$$g_{23}^2(B_{22} - B_{33})^2 + 4g_{22}g_{33}B_{32}B_{23} = (g_{22}B_{23} + g_{33}B_{32})^2 \quad (\text{III, 13})$$

Согласно условиям устойчивости, справедливы неравенства: $g_{22} g_{33} > g_{23}^2$, $g_{22} > 0$, $g_{33} > 0$. Поэтому, если в левой части равенства (III, 13) заменить g_{23}^2 на большую величину $g_{22} g_{33}$, то приходим к неравенству

$$g_{22}g_{33} [(B_{22} - B_{33})^2 + 4B_{32}B_{23}] > (g_{22}B_{23} + g_{33}B_{32})^2$$

из которого видно, что $D > 0$.

Рассмотрим теперь при помощи соотношений (III, 11) поведение дистилляционных линий около особой точки, соответствующей тройному азеотропу. Здесь возможны несколько случаев. Если $B_{11} > 0$, $B_{22} + k_1B_{32} > 0$, $B_{22} + k_2B_{32} > 0$, то дистилляционные линии при $m \rightarrow 0$ сходятся к особой точке и образуют в ней устойчивый узел (рис. III, 3, а). При противоположных знаках неравенств дистилляционные линии примыкают к особой точке с ростом m и особая точка является неустойчивым узлом (рис. III, 3, б).

Более сложным оказывается случай, когда $B_{11} < 0$, $B_{22} + k_1B_{32} > 0$, $B_{22} + k_2B_{32} > 0$. Если в соотношениях (III, 11) положить $C_1 = 0$, то они определяют траектории, расположенные в грани 2—3—4 и сходящиеся к особой точке при $m \rightarrow 0$, т. е. в тройной системе 2—3—4 точка тройного азеотропа порождает устойчивый узел дистилляционных линий. Если же в соотношениях (III, 11) $C_2 = 0$, $C_3 = 0$, $C_1 \neq 0$, то они определяют траекторию

$$x_1 = C_1 m^{B_{11}}, \quad v_2 = C_1 s_2 m^{B_{11}}, \quad v_3 = C_1 s_3 m^{B_{11}}$$

которая примыкает к особой точке с ростом m и проходит внутри концентрационного тетраэдра. Остальные траектории, согласно формулам (III, 11), оказываются седловыми или гиперболическими кривыми. Поведение дистилляционных линий иллюстрирует рис. III, 3, в. Как видно, точка тройного азеотропа является седлом первого порядка и притом без разделяющей поверхности, так как узловая поверхность совпадает с гранью тетраэдра.

Аналогичная диаграмма дистилляционных линий, но с противоположным направлением стрелок получается в случае, когда $B_{11} > 0$, $B_{22} + k_1B_{32} < 0$, $B_{22} + k_2B_{32} < 0$. При этом особая точка представляет собой седло второго порядка без разделяющей поверхности (рис. III, 3, е).

В предыдущих случаях величины $B_{22} + k_1B_{32}$, $B_{22} + k_2B_{32}$, относящиеся к системе 2—3—4, имели одинаковый знак. Пусть теперь их знак будет разным, причем $B_{11} > 0$, $B_{22} + k_1B_{32} > 0$, $B_{22} + k_2B_{32} < 0$. Если в формулах (III, 11) положить $C_1 = 0$, то получим семейство траекторий, характеризующее поведение дистилляционных линий в системе 2—3—4. Две траектории этого семейства, для которых $C_3 = 0$, $C_2 \cong 0$ и

$$x_1 = 0, \quad v_2 = C_2 q_2 m^{(B_{22} + k_1 B_{32})}, \quad v_3 = C_2 q_3 m^{(B_{22} + k_1 B_{32})} \quad (\text{III, 14})$$

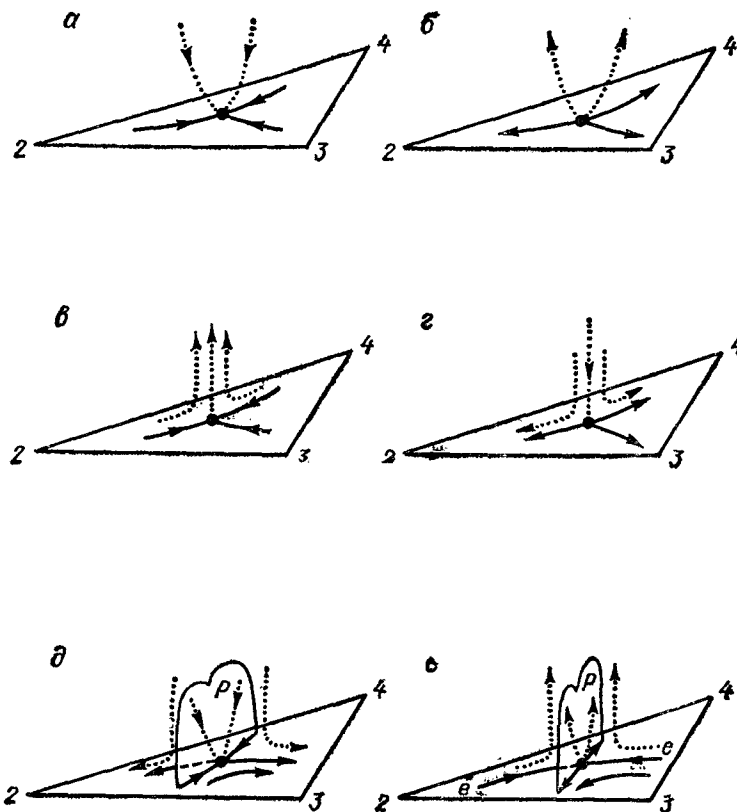


Рис. III, 3. Поведение дистилляционных линий около тройных азеотропов.
е—узловые дистилляционные линии; остальные обозначения, как на рис. III, 2.

примыкают к точке тройного азеотропа при $m \rightarrow 0$. Еще две траектории, для которых $C_2 = 0$, $C_3 \cong 0$, будут примыкающими при возрастании m . Остальные траектории оказываются седловыми кривыми. Таким образом, в тройной системе особая точка является седлом (рис. III, 3, д). Если теперь в формулах (III, 11) $C_3 = 0$, то получим семейство траекторий

$$\begin{aligned} x_1 &= C_1 m^{B_{11}} \\ v_2 &= C_1 s_2 m^{B_{11}} + C_2 q_2 m^{(B_{22} + k_1 B_{32})} \\ v_3 &= C_1 s_3 m^{B_{11}} + C_2 q_3 m^{(B_{22} + k_1 B_{32})} \end{aligned} \quad (\text{III, 15})$$

расположенных в поверхности

$$v_3 - (s_3 - q_3 q_2^{-1} s_2) x_1 - q_3 q_2^{-1} v_2 = 0$$

и образующих внутри нее устойчивый узел. Узловая поверхность проходит внутри тетраэдра, поскольку она не может лежать в грани 2—3—4, где имеется седло. Кроме того, траектории (III, 14) принадлежат семейству траекторий (III, 15) и, следовательно, узловая поверхность пересекает грань 2—3—4 вдоль линий (III, 14). Помимо траекторий (III, 15), внутри тетраэдра, согласно формулам (III, 11), нет других примыкающих траекторий и траектории вне узловой поверхности являются седловыми кривыми. Поведение дистилляционных линий иллюстрирует рис. III, 3, д. Таким образом, в рассмотренном случае точка тройного азеотропа представляет собой седло первого порядка, узловая поверхность которого разделяет окрестность тройного азеотропа на две области.

Возможен еще случай, когда $B_{11} < 0$, $B_{22} + k_1 B_{32} < 0$, $B_{22} + k_2 B_{32} > 0$. Он отличается от предыдущего только противоположным направлением стрелок на дистилляционных линиях и порождает седло второго порядка с разделяющей поверхностью (рис. III, 3, е).

Отметим, что, несмотря на определенное сходство последних двух случаев, характер процесса дистилляции и ректификации в них существенно разный.

На основе вариантов поведения дистилляционных линий, представленных на рис. III, 3, приходим к следующим выводам:

1. Если точка тройного азеотропа в тройной системе является устойчивым (неустойчивым) узлом, то в 4-компонентной системе она образует или устойчивый (неустойчивый) узел, или седло первого (второго) порядка без разделяющей поверхности.

2. Если тройной азеотроп в тройной системе является седлом, то в 4-компонентной системе он также будет седлом первого или второго порядка с разделяющей поверхностью.

ТИПЫ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ АЗЕОТРОПОВ

Особые точки 4-компонентных систем, расположенные на границе концентрационного тетраэдра, рассмотрены выше. Перейдем к обсуждению поведения дистилляционных линий в окрестности внутренних особых точек тетраэдра, т. е. выясним возможные типы 4-компонентных азеотропов [22]. В 4-компонентном азеотропе концентрации x_1^0 , x_2^0 , x_3^0 , x_4^0 отличны от нуля и никаких упрощений в системе дифференциальных уравнений (III, 1) может не быть. Исследование системы (III, 1) по обычному образцу вполне возможно, но довольно громоздко. Отметим, однако, что в данном случае оно не является необходимым, так как для внутренних особых точек отпадает специфика, связанная со способом размещения особой точки на границе тетраэдра. Поэтому для изучения свойств решений системы (III, 1) выгодно сразу воспользоваться известными результатами качественной теории дифференциальных уравнений [16].

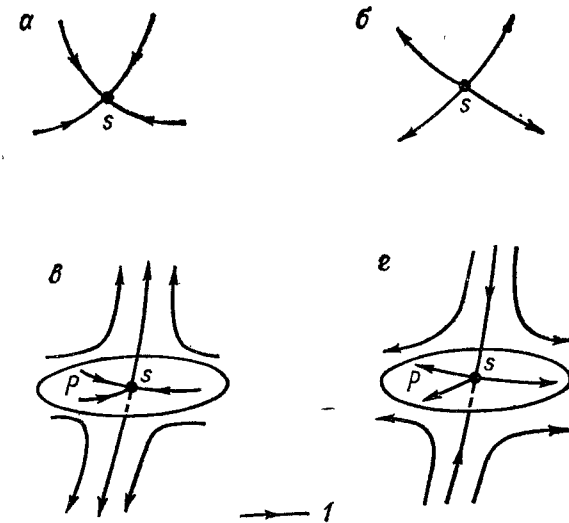


Рис. III, 4. Типы 4-компонентных азеотропов. а, б — устойчивый и неустойчивый узлы; в, г — седла первого и второго порядков; I — дистилляционные линии внутри концентрационного тетраэдра; s — точка азеотропа; P — разделяющая поверхность.

Пусть $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — корни характеристического уравнения

$$\begin{vmatrix} B_{11} - \lambda & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} - \lambda & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Согласно доказанной ранее теореме, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — вещественны и не равны нулю. При этих условиях возможны несколько вариантов поведения дистилляционных линий в зависимости от характера 4-компонентного азеотропа.

1. Если $\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0, \lambda_3 > 0$, то все дистилляционные линии сходятся к особой точке при $m \rightarrow 0$ и образуют в ней устойчивый узел. В соответствии с правилом Шрейнемакера, при $m \rightarrow 0$ температура кипения должна возрастать. Отсюда понятно, что устойчивому узлу дистилляционных линий отвечает 4-компонентный азеотроп с максимальной температурой кипения.

2. Если $\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0, \lambda_3 < 0$, то все дистилляционные линии примыкают к особой точке с возрастанием m , при $m \rightarrow 0$ они расходятся от особой точки и последняя является неустойчивым узлом. В этом случае в точке 4-компонентного азеотропа температура кипения имеет минимум.

3. Если только один из корней $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ отрицателен, то поведение дистилляционных линий оказывается следующим. Существует поверхность (узловая), в которой дистилляционные линии

примыкают к точке азеотропа при $m \rightarrow 0$. Кроме того, имеется линия (узловая), составленная из двух дистилляционных линий, примыкающих к особой точке с ростом m . Дистилляционные линии вне узловой поверхности и узловой линии около точки азеотропа являются седловыми кривыми, а сама точка — седлом первого порядка. Поведение дистилляционных линий в окрестности 4-компонентных азеотропов перечисленных типов иллюстрирует рис. III, 4, а—в.

4. Если теперь два корня отрицательны, то особая точка оказывается седлом второго порядка. При этом расположение дистилляционных линий имеет тот же характер, что и в случае, изображенном на рис. III, 4, в, но с обратным направлением стрелок (рис. III, 4, г).

Таким образом, в 4-компонентных системах возможны два типа 4-компонентных седловых азеотропов, в каждом из которых узловая поверхность будет разделять окрестность азеотропа на две области. При этом в случае седла первого порядка в узловой поверхности дистилляционные линии образуют устойчивый узел, а в случае седла второго порядка — неустойчивый.

В заключение заметим, что граничные особые точки можно рассматривать как определенный вариант расположения внутренних особых точек на границе тетраэдра. Отметим также, что практически для установления типа внутренней особой точки по данным о равновесии жидкость — пар необязательно производить вычисление $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, а можно ограничиться, как показано далее (стр. 60), качественным анализом данных о температуре кипения или давлении пара.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОСОБЫХ ТОЧЕК В ДВОЙНЫХ, ТРОЙНЫХ И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. ПРИМЕРЫ ДИАГРАММ ДИСТИЛЛЯЦИОННЫХ ЛИНИЙ

Даже в системах, содержащих до четырех компонентов, оказывается довольно много различных типов особых точек, еще большего разнообразия следует ожидать с увеличением числа компонентов. В связи с этим целесообразно построить определенную систему классификации особых точек, которая описывала бы в сжатой форме возможные варианты и позволяла просто определять тип особой точки при анализе диаграмм состояния и разработке схем дистилляции и ректификации.

Для описания особой точки необходимо указать признаки, выражающие все существенные особенности в поведении дистилляционных линий, а также число компонентов в растворе, соответствующем особой точке, и число компонентов в системе, относительно которой определяется тип особой точки. С учетом сказанного введем следующие обозначения: $u_{kr}(n_{kr})$ — k -компонентная особая точка типа устойчивый (неустойчивый) узел относительно r -компонентной системы; $s_{kr}^q(c_{kr}^q)$ — k -компонентная особая точка, которая в r -компонентной системе является седлом порядка q и

приводит (не приводит) к образованию разделяющего многообразия (линии при $r = 3$, поверхности при $r = 4$). Условимся также при необходимости добавлять к обозначению граничной седловой особой точки второй верхний индекс, чтобы описать ее тип относительно системы, в которой эта особая точка оказывается внутренней. Здесь, например, имеется в виду, что для тройной системы точка бинарного азеотропа будет граничной, но для содержащей ее двойной системы — внутренней. Упомянутый индекс иногда необходим для более полной характеристики граничной особой точки. Величину индекса положим равной числу отрицательных корней характеристического уравнения для системы, которая содержит данную особую точку в качестве внутренней.

В случае двойных систем, как видно из рассмотрения дистилляционных линий в ребрах тетраэдров на рис. III, 1, III, 2, особые точки относятся к одному из четырех типов: $u_{12}, n_{12}, u_{22}, n_{22}$. При этом к однокомпонентному узлу примыкает одна дистилляционная линия, проходящая по ребру тетраэдра, т. е. по концентрационному пространству двойной системы. К 2-компонентному узлу, образованному бинарным азеотропом, с разных сторон примыкают две дистилляционные линии. Если учесть правило Шрейнемакера, то легко понять, что температура кипения в точках типа $u_{12}, u_{22} (n_{12}, n_{22})$ имеет максимальное (минимальное) значение.

Типы особых точек в тройных системах и их обозначения представлены на рис. III, 5. Диаграммы рис. III, 5 вытекают из рассмотрения поведения дистилляционных линий в гранях тетраэдров на рис. III, 1—III, 3. Определение типа особой точки по данным о равновесии жидкость — пар нетрудно сделать на основе качественной диаграммы изотермо-изобар с помощью правил, разъясненных ранее на рис. II, 1. Отметим также, что в тройных системах поведение дистилляционных линий около вершины треугольника можно определить по данным для двойных систем. Как видно из рис. III, 5, в тройной системе образуется точка типа u_{13}, n_{13} или s_{13} , если в двойных системах соответственно имеются точки типа u_{12}, n_{12} или u_{12} и n_{12} .

В случае 4-компонентных систем возможны четыре типа внутренних особых точек, т. е. четыре типа 4-компонентных азеотропов, а именно: $u_{44}, n_{44}, s_{44}^1, s_{44}^2$. Что касается граничных особых точек, то рассмотренные ранее типы можно систематизировать в виде табл. III, 1. Строка в табл. III, 1, например

$$s_{24}^1 \quad 1n_{22}2s_{23}^{11}$$

означает, что каждая особая точка типа s_{24}^1 приводит к появлению на поверхности концентрационного тетраэдра одной точки типа n_{22} и двух точек типа s_{23}^{11} (см. рис. III, 2, д). Такого рода соотношения назовем граничными условиями. Назначение табл. III, 1 состоит не только в систематизации или в формулировке граничных условий, описывающих особые точки независимо от нумерации компонентов.

Таблица III, 1

Типы граничных особых точек в 4-компонентных системах

Тип особой точки	Число и тип соответствующих особых точек в границе тетраэдра				Тип особой точки	Число и тип соответствующих особых точек в границе тетраэдра		
u_{14}	$3u_{12}$		$3u_{13}$		c_{24}^1	$1u_{22}$	$1u_{23}$	$1s_{23}^{10}$
n_{14}	$3n_{12}$		$3n_{13}$		c_{24}^2	$1n_{22}$	$1n_{23}$	$1s_{23}^{11}$
c_{14}^1	$2u_{12}$	$1n_{12}$	$1u_{13}$	$2c_{13}^1$	u_{31}		$1u_{33}$	
c_{14}^2	$1u_{12}$	$2n_{12}$	$1n_{13}$	$2c_{13}^1$	n_{34}		$1n_{33}$	
u_{24}	$1u_{22}$		$2u_{23}$		s_{34}^1		$1c_{33}^1$	
n_{24}	$1n_{22}$		$2n_{23}$		s_{34}^2		$1c_{33}^1$	
s_{24}^1	$1n_{22}$		$2s_{23}^{11}$		c_{34}^1		$1u_{33}$	
s_{24}^2	$1u_{22}$		$2s_{23}^{10}$		c_{34}^2		$1n_{33}$	

Обсудим характер особых точек в системе бензол (β) — изопропанол (ι) — толуол (τ) — циклогексан (θ). Условимся обозначать особые точки греческими буквами, соответствующими компонентам особой точки. Тогда диаграмме на рис. III, 6, а будут отвечать следующие типы особых точек:

$$\begin{aligned} \beta - c_{14}^1 & & \beta\iota - c_{24}^2 & & \beta\iota\theta - n_{34} \\ \iota - u_{14} & & \beta\theta - c_{24}^2 & & \\ \tau - u_{14} & & \iota\tau - s_{24}^1 & & \\ \theta - c_{14}^1 & & \iota\theta - c_{24}^2 & & \end{aligned}$$

Как видно, внутри тетраэдра все дистилляционные линии расходятся из точки тройного азеотропа $\beta\iota\theta$ и заканчиваются или в точках компонентов τ , ι , или в точке бинарного азеотропа $\iota\tau$. Семейство дистилляционных линий, соединяющих определенную пару особых точек, например, $\beta\iota\theta$ и τ , образует дистилляционную область $\beta\iota\theta - \tau$. В данном случае внутри тетраэдра имеется две трехмерные дистилляционные области: $\beta\iota\theta - \tau$ и $\beta\iota\theta - \iota$ и одна двумерная: $\beta\iota\theta - \iota\tau$. Последняя порождена разделяющей поверхностью седла s_{24}^1 в точке $\iota\tau$.

Появление в системе нескольких дистилляционных областей здесь и в других случаях всегда обусловлено седловыми особыми точками с разделяющим многообразием. Наличие разных дистилляционных областей может существенно влиять на результаты дистилляции. Например, в данном случае при дистилляции невозможно выделить в растворе толуол, если состав раствора

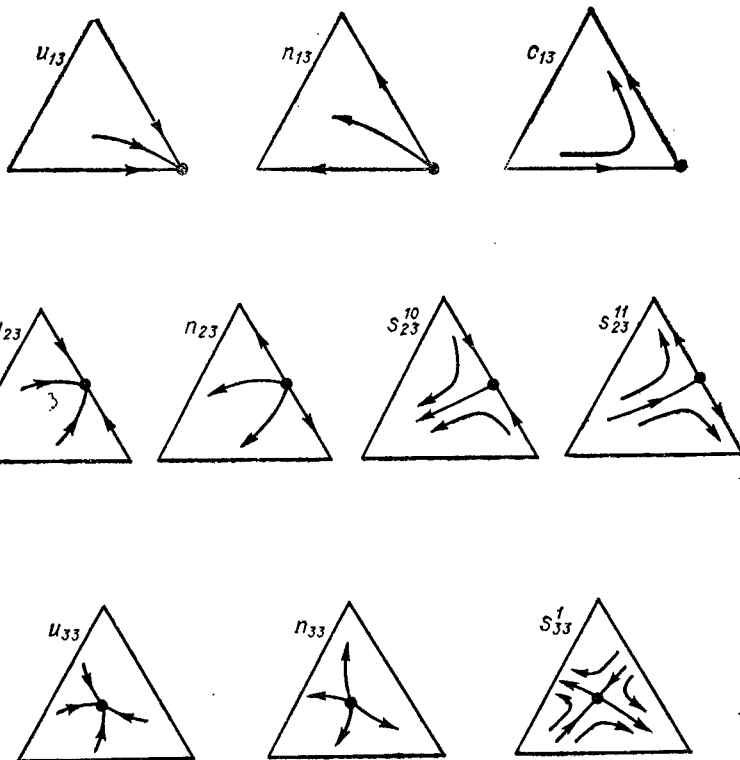
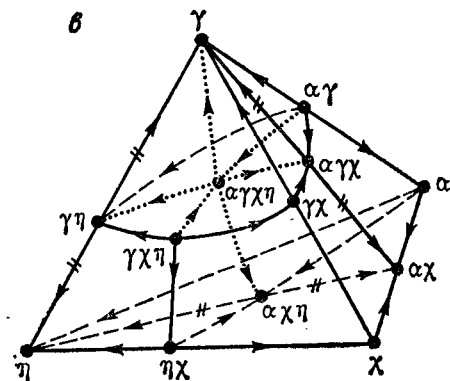
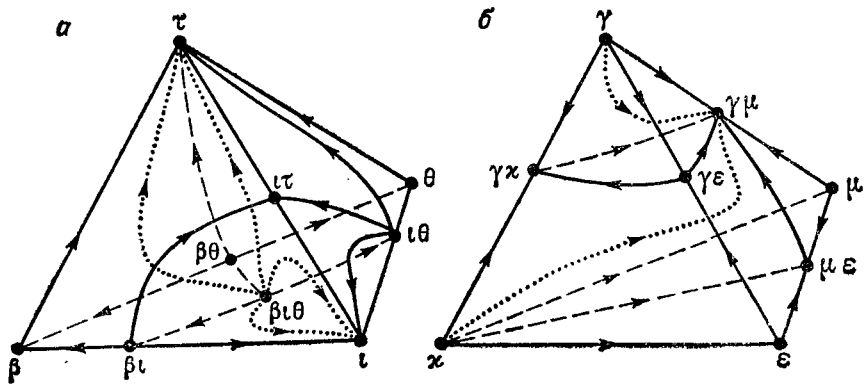


Рис. III, 5. Типы особых точек в тройных системах.

Помимо этого, данные табл. III, 1 позволяют определять допустимые типы особой точки относительно 4-компонентной системы, если известен ее характер в двойных и тройных системах. Например, если в поверхности тетраэдра структура особой точки имеет формулу $1n_{22}2s_{23}^{11}$, то в 4-компонентной системе будем иметь особую точку типа s_{24}^1 . Вообще, в соответствии со сказанным ранее, из табл. III, 1 видно, что по данным для тройных систем можно однозначно выяснить поведение дистилляционных линий в 4-компонентной системе около точек бинарных азеотропов и компонентов. В случае компонентов фактически достаточно данных только для двойных систем, поскольку они целиком определяют ситуацию в тройных системах.

Рассмотрим теперь примеры диаграмм дистилляционных линий для 4-компонентных систем, представленные на рис. III, 6. Для их построения использованы данные работ [26—28]. Приведенные диаграммы имеют качественный характер, так как на них изображены лишь дистилляционные линии, имеющие определяющее значение для понимания структуры диаграммы в целом,



α — бензол (β) — изопропанол (ι) — толуол (τ) — циклогексан (θ); δ — гексан (γ) — метилэтилкетон (μ) — уксусная кислота (κ) — этилацетат (ϵ); σ — ацетон (α) — гексан (γ) — хлороформ (χ) — этанол (η).
 Обозначения, как на рис. III, 1, но точки отвечают компонентам или азеотропам. Двойными штрихами перечеркнуты дистилляционные линии, образующие контур разделяющей поверхности, порожденной четверным седловым азеотропом.

Рис. III, 6. Диаграммы дистилляционных линий в 4-компонентных системах:

принадлежит области $\beta\iota\theta$ — ι . Аналогично изопропанол нельзя выделить в растворе, когда состав раствора лежит в области $\beta\iota\theta$ — τ . Дистилляция растворов в области $\beta\iota\theta$ — $\iota\tau$ не позволяет очистить ни толуол, ни изопропанол, поскольку состав раствора в конечном итоге будет приближаться к составу азеотропа изопропанол — толуол.

Система гексан (γ) — метилэтилкетон (μ) — уксусная кислота (κ) — этилацетат (ϵ) (рис. III, 6, б) имеет следующие типы особых точек:

$\gamma - n_4$	$\gamma\mu - u_{24}$
$\mu - c_{14}^2$	$\gamma\kappa - c_{24}^1$
$\kappa - n_{14}$	$\gamma\epsilon - s_{24}^2$
$\epsilon - c_{14}^2$	$\mu\epsilon - c_{24}^1$

В этой системе внутри тетраэдра дистилляционные линии выходят из трех разных точек γ , κ , ϵ и сходятся к точке бинарного азеотропа $\gamma\mu$, образуя две трехмерные дистилляционные области γ — $\gamma\mu$, κ — $\gamma\mu$ и двумерную область $\gamma\epsilon$ — $\gamma\mu$, которая является разделяющей поверхностью. В этом случае при дистилляции раствора из любой области результат окажется одинаковым: состав раствора будет стремиться к составу азеотропа гексан — метилэтилкетон, однако результат многократной перегонки с целью выделения продукта в дистилляте будет различным в зависимости от исходного состава раствора (подробнее см. в гл. VI).

Наиболее сложная диаграмма (см. рис. III, 6, в) отвечает системе ацетон (α) — гексан (γ) — хлороформ (χ) — этанол (η). Здесь имеются следующие типы особых точек:

$\alpha - c_{14}^1$	$\alpha\gamma - n_{24}$	$\alpha\gamma\chi - s_{34}^1$	$\alpha\gamma\chi\eta - s_{44}^2$
$\gamma - u_{14}$	$\alpha\chi - s_{24}^1$	$\alpha\chi\eta - s_{34}^1$	
$\chi - u_{14}$	$\gamma\chi - c_{24}^2$	$\gamma\chi\eta - n_{34}$	
$\eta - u_{14}$	$\gamma\eta - s_{24}^1$		
	$\eta\chi - c_{24}^2$		

Не останавливаясь подробно на структуре диаграммы, отметим, что пространство внутри тетраэдра распадается на шесть трехмерных дистилляционных областей и на ряд двумерных областей, образованных разделяющими поверхностями 2-, 3- и 4-компонентных седловых особых точек. Характер протекания процессов дистилляции в этом случае оказывается довольно сложным и зависит от состава исходного раствора.

Рассмотренные примеры, которые нетрудно было бы продолжить, показывают, что в реальных n -компонентных системах встречаются самые разнообразные типы особых точек. К тому же, о результатах дистилляции можно обоснованно говорить только при учете физико-химической природы системы, отражающейся в диаграммах фазового равновесия или дистилляционных линий.

В заключение остановимся на понятии о простых и сложных граничных особых точках [17, 29, 30] на примере 4-компонентных систем. Если в поверхности концентрационного тетраэдра около особой точки расположение дистилляционных линий оказывается таким же по типу, как в окрестности внутренних особых точек концентрационного треугольника, то особая точка называется простой, а в других случаях — сложной. В 4-компонентных системах к простым относятся, например, точки типов: u_{14} , n_{24} , s_{24}^1 , к сложным — c_{14}^1 , c_{24}^1 . Для сложных особых точек характерно сочетание в границе тетраэдра седла и узла, например, u_{23} и c_{23}^{10} в точке типа c_{24}^1 (см. рис. III, 2, в).

Таблица III, 2

Типы граничных особых точек в 5-компонентных системах

Тип особой точки	Число и тип соответствующих особых точек в границе концентрационного пентагона				
u_{15}	$4u_{12}$	$6u_{13}$		$4u_{14}$	
n_{15}	$4n_{12}$	$6n_{13}$		$4n_{14}$	
c_{15}^1	$3u_{12}$	$1n_{12}$	$3u_{13}$	$3c_{13}^1$	$1u_{14}$
c_{15}^2	$2u_{12}$	$2n_{12}$	$1u_{23}$	$1n_{13}$	$4c_{13}^1$
c_{15}^3	$1u_{12}$	$3n_{12}$	$3n_{13}$	$3c_{13}^1$	
u_{25}	$1u_{22}$		$3u_{23}$	$3u_{24}$	
n_{25}	$1n_{22}$		$3n_{23}$	$3n_{24}$	
s_{25}^1	$1n_{22}$		$3s_{23}^{11}$	$3s_{24}^1$	
c_{25}^1	$1u_{22}$		$2u_{23}$	$1u_{24}$	$2c_{24}^1$
c_{25}^{20}	$1u_{22}$		$1u_{23}$	$2c_{24}^1$	$1s_{24}^2$
c_{25}^{21}	$1n_{22}$		$1n_{23}$	$2c_{24}^2$	$1s_{24}^1$
c_{25}^{25}	$1u_{22}$		$3s_{23}^{10}$	$3s_{24}^2$	
s_{25}^3	$1u_{22}$		$2n_{23}$	$1n_{24}$	$2c_{24}^2$
c_{25}^3	$1n_{22}$		$1u_{33}$	$2u_{34}$	
u_{35}			$1n_{33}$	$2n_{34}$	
n_{35}			$1s_{33}^1$	$2s_{34}^1$	
s_{35}^1			$1u_{33}$	$1u_{34}$	$1c_{34}^1$
c_{35}^1			$1u_{33}$	$2c_{34}^1$	
c_{35}^{20}			$1s_{33}^1$	$1s_{34}^1$	$1s_{34}^2$
c_{35}^{21}				$2c_{34}^2$	
c_{35}^{22}	$1n_{33}$			$2s_{34}^2$	
c_{35}^{25}	$1c_{33}^1$			$1n_{34}$	$1c_{34}^2$
s_{35}^3	$1n_{33}$			$1u_{44}$	
c_{35}^3				$1n_{44}$	
u_{45}				$1s_{44}^1$	
n_{45}				$1u_{44}$	
s_{45}^1				$1s_{44}^1$	
c_{45}^1				$1s_{44}^2$	
c_{45}^{21}				$1s_{44}^2$	
c_{45}^{22}				$1n_{44}$	
c_{45}^{25}					
s_{45}^3					
c_{45}^3					

на вершины, отвечают соответственно всем компонентам, а также двойным и тройным системам 5-компонентной системы. Кроме того, на рис. III, 7 нетрудно мысленно выделить линии, соединяющие какие-нибудь четыре вершины. Эти линии образуют обычное пло-

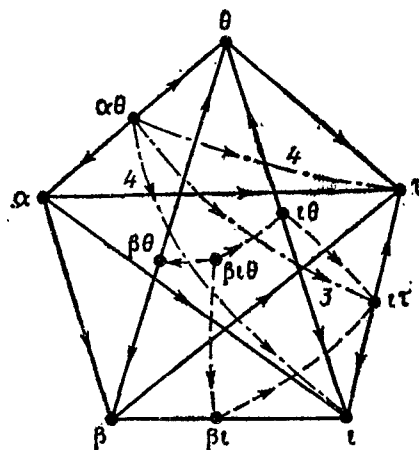


Рис. III, 7. Граф концентрационного пентагона и диаграмма дистилляционных линий в системе ацетон (α)—бензол (β)—изопропанол (ι)—толуол (τ)—циклогексан (θ). Точки отвечают компонентам и азеотропам. Дистилляционные линии пересекаются только в этих точках.

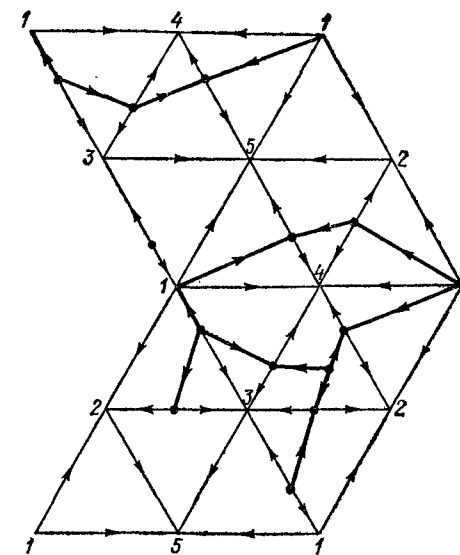


Рис. III, 8. Диаграмма дистилляционных линий в развертке комплекса треугольников: 1—ацетон; 2—бензол; 3—циклогексан; 4—изопропанол; 5—толуол. Цифровая нумерация вершин наглядно поясняет принцип построения развертки в общем случае.

скостное изображение для одной из 4-компонентных систем 5-компонентной системы. В указанных геометрических образах на рис. III, 7 изображены дистилляционные линии и особые точки, определяющие структуру диаграмм во всех граничных системах 5-компонентной системы. С помощью рис. III, 7 можно получить полное представление о поведении дистилляционных линий в двойных (сплошные линии) и тройных (пунктирные линии) системах. Поведение дистилляционных линий внутри концентрационного пентагона описывается штрихпунктирными линиями, каждая из которых обозначает пучок дистилляционных линий с размерностью, отмеченной цифрой.

Согласно рис. III, 7, в данной 5-компонентной системе внутри пентагона имеются две четырехмерные дистилляционные области, разграниченные трехмерным разделяющим многообразием седловой азеотропной точки $\iota\tau$. Все дистилляционные линии выходят из точки $\alpha\theta$ и заканчиваются в точках ι , τ или $\iota\tau$. Поведение дистилляционных линий на границе пентагона нетрудно представить полностью по данным рис. III, 7. Например, рассмотрение линий в тетраэдре $\beta\iota\theta$ позволяет восстановить приведенную на рис. III, 6, а диаграмму дистилляционных линий для 4-компонентной системы. Согласно рис. III, 7 и табл. III, 2, в рассматриваемой 5-компонент-

ной системе имеются особые точки следующих типов:

$$\begin{array}{lll} \alpha - c_{15}^3 & \alpha\theta - n_{25} & \beta\theta - c_{35}^3 \\ \beta - c_{15}^1 & \beta\iota - c_{25}^{21} & \\ \iota - u_{15} & \beta\theta - c_{25}^{21} & \\ \tau - u_{15} & \iota\tau - s_{25}^1 & \\ \theta - c_{15}^1 & \iota\theta - c_{25}^{21} & \end{array}$$

Использование подобных диаграмм может помочь при определении типов особых точек и при анализе структуры всей диаграммы в целом. В случае систем, содержащих более пяти компонентов, можно воспользоваться аналогичным многоугольником с большим числом вершин. Если же в n -компонентных системах не имеется k -компонентных азеотропов при $k \geq 4$, то поведение дистилляционных линий около граничных особых точек может быть описано диаграммами, построенными только в развертке комплекса треугольников, входящих в симплекс изучаемой системы. На рис. III, 8 приведена развертка комплекса треугольников концентрационного пентатопа [33]. Отметим, что, начиная с 5-компонентных систем, комплекс треугольников, хотя и позволяет описать свойства дистилляционных линий в граничном пространстве, сам по себе не является границей симплекса системы, также, например, как комплекс ребер не является границей концентрационного тетраэдра.

ПОВЕДЕНИЕ ИЗОТЕРМО-ИЗОБАРИЧЕСКИХ МНОГООБРАЗИЙ ОКОЛО ОСОБЫХ ТОЧЕК

Взаимосвязь между поведением дистилляционных линий и расположением изотермо-изобарических многообразий позволяет использовать различные данные для определения типов особых точек и структуры диаграмм состояния. Для тройных систем этот вопрос рассматривался ранее, однако в общем случае, когда обычная наглядность теряется, требуется специальное обсуждение [34].

Рассмотрим сначала характер изменения температуры кипения около азеотропа, содержащего все компоненты n -компонентной системы. При изобарических условиях в азеотропной точке $\partial T/\partial x_s = 0$, $s = 1, 2, \dots, n-1$ и она является стационарной точкой гиперповерхности температур кипения. Проведем классификацию стационарных точек температуры кипения, используя теорию [35—37] стационарных точек функций от многих переменных. Обозначим $T_{is} = \partial^2 T/\partial x_i \partial x_s$ и ограничимся случаями, когда в стационарной точке определитель $|T_{is}|$ отличен от нуля. Такие стационарные точки называются невырожденными. Тип невырожденной стационарной точки будет определяться свойствами квадратичной формы, образованной вторым дифференциалом от температуры.

$$d^2T = \sum_{i,s=1}^{n-1} T_{is} dx_i dx_s \quad (III, 18)$$

причем форма (III, 18) с помощью некоторого линейного преобразования переменных $dx_i = \sum_{r=1}^{n-1} c_{ir} d\omega_r$, всегда может быть представлена в каноническом виде:

$$d^2T = \sum_{i=1}^{n-1} \alpha_i d\omega_i^2$$

Число m отрицательных коэффициентов α_i в каноническом виде принято называть порядком стационарной точки. При этом возможны только следующие качественно различные типы стационарных точек: $m = 0, m = 1, \dots, m = n-1$. Стационарная точка нулевого порядка отвечает минимуму температуры кипения, а порядка $(n-1)$ — максимуму. Если же $0 < m < n-1$, то значение температуры кипения в стационарной точке не будет экстремальным, однако в окрестности подобной точки будут существовать подпространства размерностей m и $n-1-m$, в которых в стационарной точке температура кипения окажется минимальной и максимальной, соответственно. Такие стационарные точки называют точками минимакса порядка m .

Для иллюстрации обратимся к 4-компонентным системам. В этом случае возможны четыре типа стационарных точек $m = 0, 1, 2, 3$ и соответствующих им азеотропов. Расположение изотермо-изобарических поверхностей около этих точек представлено на рис. III, 9 [35—37].

Вспомним теперь, что ранее тип азеотропной точки определялся числом q отрицательных корней характеристического уравнения (III, 17), при этом случай $q = 0$ отвечал устойчивому узлу дистилляционных линий, а $q = n-1$ — неустойчивому. В других случаях точка являлась седлом порядка q .

Покажем, что около азеотропной точки взаимосвязь между расположением изотермо-изобарических многообразий и поведением дистилляционных линий выражается простым соотношением:

$$m = n - 1 - q \quad (III, 19)$$

Рассмотрим уравнение

$$|Z(B - \lambda E)| = 0 \quad (III, 20)$$

где B и Z — соответственно матрицы из производных B_{ik} и g_{ik} ($i, k = 1, 2, \dots, n-1$); E — единичная матрица; определитель $|Z| > 0$, согласно условиям устойчивости.

Уравнение (III, 20) имеет те же корни, что и уравнение (III, 17), из которого оно получено умножением на $|Z|$. После перемножения матриц под знаком определителя получим

$$|ZB - \lambda Z| = 0 \quad (III, 21)$$

причем элементы β_{ik} матрицы ZB вычисляются по формулам:

$$\beta_{ik} = \sum_{s=1}^{n-1} g_{is} B_{sk} \quad (III, 22)$$

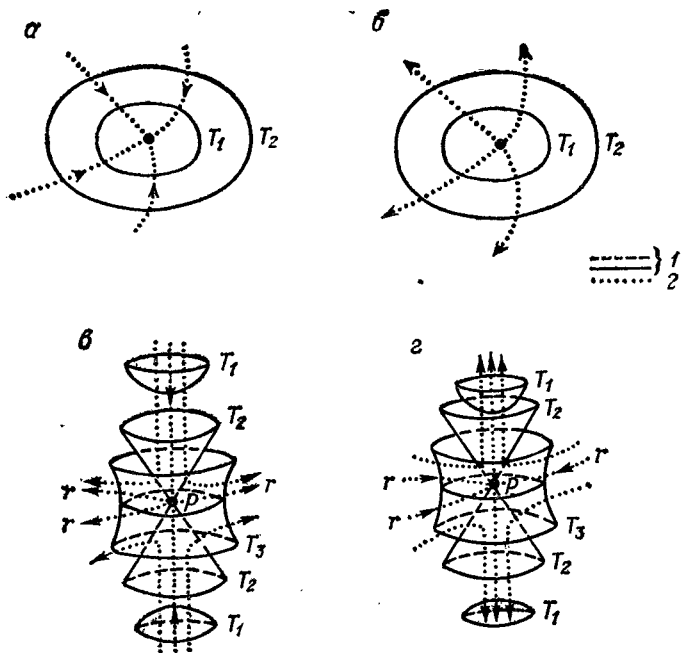


Рис. III, 9. Расположение изотермо-изобарических поверхностей и дистилляционных линий около 4-компонентных азеотропов.

a—Азеотроп с максимумом температуры кипения ($T_1 > T_2$), устойчивый узел; *б*—азеотроп с минимумом температуры кипения ($T_1 < T_2$), неустойчивый узел; *в*—азеотроп с минимаксом температуры кипения ($T_1 < T_2 < T_3$), седло второго порядка; *г*—азеотроп с минимаксом температуры кипения ($T_1 > T_2 > T_3$), седло первого порядка;

1—контуры изотермо-изобарических поверхностей при заданном давлении; *2*—дистилляционные линии в тетраэдре; T_1, T_2 —значения температур, отвечающих разным изотермо-изобарическим поверхностям; *r*—дистилляционные линии в разделяющей поверхности *P* седловых азеотропов.

Остановимся подробнее на физическом смысле элементов β_{ik} . Сравнение соотношений (III, 22) и (II, 19) показывает, что

$$\beta_{ik} = -S_{12}T_{ik} \quad (III, 23)$$

В результате уравнение (III, 21) принимает вид

$$|-S_{12}\hat{T} - \lambda Z| = 0 \quad (III, 24)$$

где \hat{T} —матрица из производных T_{ik} , отвечающих квадратичной форме (III, 18).

Отметим, что матрицы \hat{T} и Z симметричны, причем Z является матрицей некоторой квадратичной формы, положительно определенной по условиям устойчивости. С учетом сказанного на основании теории пары и пучков квадратичных форм [10] можно утверждать, что существует невырожденное линейное преобразование с матрицей C , которое одновременно приводит квадратичную форму

(III, 18) к каноническому виду, а форму, соответствующую Z , — к нормальному виду, т. е.

$$C'\hat{T}C = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \alpha_{n-1} \end{pmatrix}, \quad C'ZC = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

где C' —транспонированная матрица C .

В связи с этим рассмотрим уравнение

$$|C'(-S_{12}\hat{T} - \lambda Z)C| = 0 \quad (III, 25)$$

вытекающее из уравнения (III, 24) в результате умножения на отличные от нуля определители $|C'|$, $|C|$. После перемножения матриц под знаком определителя в уравнении (III, 25) получим:

$$\begin{vmatrix} (-S_{12}\alpha_1 - \lambda) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & (-S_{12}\alpha_2 - \lambda) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & (-S_{12}\alpha_{n-1} - \lambda) \end{vmatrix} = 0 \quad (III, 26)$$

Уравнение (III, 26) легко решается, корни этого уравнения λ_i рассчитываются по формулам:

$$\lambda_i = -\alpha_i S_{12}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (III, 27)$$

Величины λ_i являются одновременно и корнями уравнения (III, 17), так как уравнение (III, 26) получено из (III, 17) умножением на некоторые отличные от нуля числа.

Таким образом, формулы (III, 27) устанавливают соотношение между величинами λ_i , характеризующими поведение дистилляционных линий около азеотропной точки, и величинами α_i , определяющими тип стационарной точки, соответствующей азеотропу. При обычных условиях в областях, далеких от критических, $S_{12} > 0$. В результате из соотношений (III, 27) находим, что число положительных корней уравнения (III, 17) равно числу отрицательных коэффициентов α_i в канонической форме, т. е. $n-1-q = m$, что и требовалось доказать.

Из равенства (III, 19) вытекают следующие выводы. Минимуму температуры кипения ($m = 0$) отвечает неустойчивый узел ($q = n-1$), максимуму температуры кипения ($m = n-1$) — устойчивый узел ($q = 0$), точке минимакса порядка m ($0 < m < n-1$) — седло дистилляционных линий порядка $n-1-m$.

В качестве примера удобно снова обратиться к 4-компонентным системам. На рис. III, 9 по установленным правилам сопоставлено расположение изотермо-изобарических поверхностей и дистилляционных линий около различных 4-компонентных азеотропов.

Таким образом, соотношения (III, 19) или (III, 27) позволяют установить поведение дистилляционных линий около азеотропа, если в его окрестности известен, хотя бы качественно, характер изменения температуры кипения. Наоборот, при известном поведении дистилляционных линий можно выяснить тип стационарной точки,

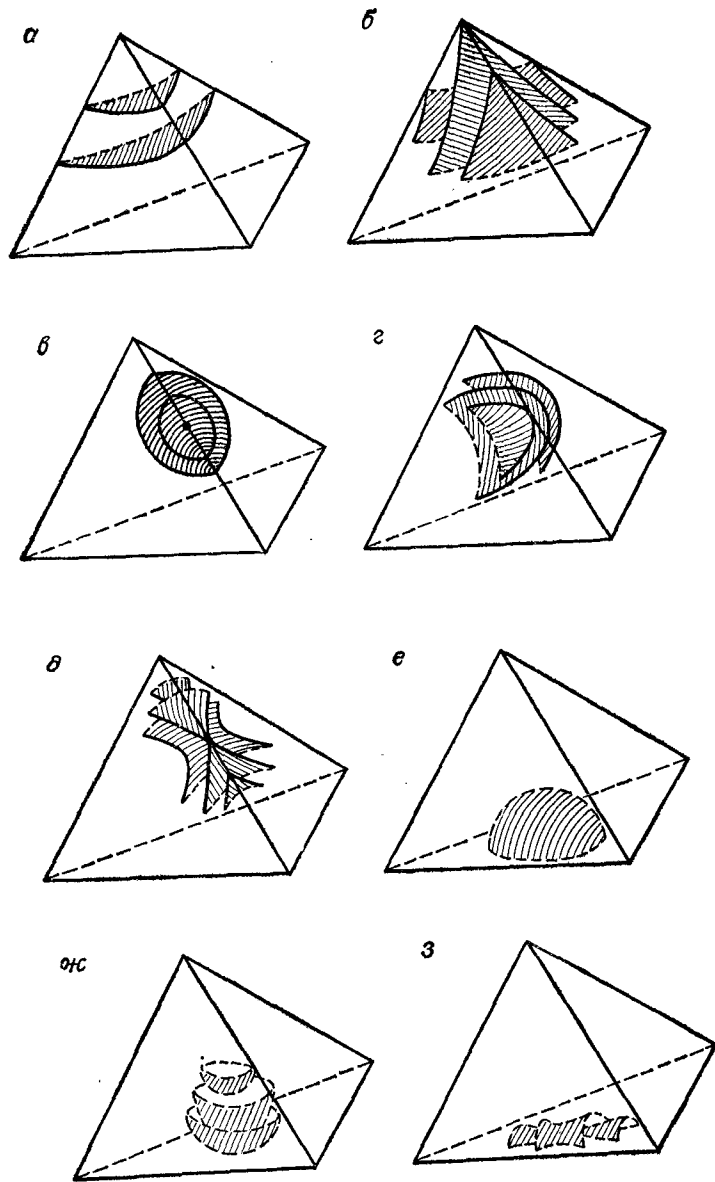


Рис. III, 10. Расположение изотермо-изобарических поверхностей около граничных особых точек в 4-компонентных системах:
 а, б — около вершины; в — г — около бинарных азеотропов; д — з — около тройных азеотропов.

соответствующей азеотропу, и расположение в его окрестности изотермо-изобарических поверхностей.

Рассмотренный материал относится к внутренним особым точкам. В случае граничных особых точек возможные варианты расположения изотермо-изобарических поверхностей в 4-компонентных системах иллюстрирует рис. III, 10. Сравнение рис. III, 9 и III, 10 показывает, что при рассмотрении изотермо-изобарических поверхностей можно интерпретировать граничные особые точки как определенный вариант расположения внутренней особой точки на границе тетраэдра. Характер изотермо-изобарических поверхностей, показанных на рис. III, 10, можно вывести из возможных вариантов поведения дистилляционных линий (см. рис. III, 1—III, 3).

Отметим также, что в общем случае этот вопрос рассмотрен [3] с помощью предельного обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса (I, 59).

Взаимосвязь между поведением дистилляционных линий и характером фазового равновесия, отражающимся, в частности, диаграммой изотермо-изобарических многообразий, позволяет по данным о равновесии жидкость — пар установить поведение дистилляционных линий около всех особых точек системы, построить замкнутую качественную диаграмму дистилляционных линий и тем самым выяснить характер протекания процессов дистилляции. С другой стороны, диаграмма дистилляционных линий сама по себе дает непосредственное описание фазовых равновесий, поскольку дистилляционные линии являются векторными линиями поля нод. Отметим попутно, что обсуждение диаграмм состояния, например 4-компонентных систем, и исследование их азеотропных свойств более удобно проводить на диаграммах дистилляционных линий, так как они легче изображаются и читаются, чем диаграммы изотермо-изобарических поверхностей.

ТЕРМОДИНАМИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР И ДИСТИЛЛЯЦИОННЫХ ЛИНИЙ

О ТИПАХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Термодинамическая теория фазового равновесия приводит к количественному объяснению диаграмм состояния, если известна зависимость термодинамических потенциалов фаз от соответствующих переменных. Однако вопрос об указанной зависимости выходит за рамки феноменологической термодинамики и в термодинамике гетерогенных систем одной из важных задач оказывается исследование тех закономерностей диаграмм состояния, которые можно установить без использования конкретного вида характеристических функций. Подобные термодинамические закономерности подразделяются на два типа:

1) локальные, когда речь идет об окрестности какой-либо точки диаграммы состояния;

2) нелокальные, т. е. относящиеся во всей диаграмме в целом.

Настоящая глава посвящена обсуждению нелокальных закономерностей диаграмм равновесия жидкость — пар и дистилляционных линий. Изучение нелокальных закономерностей позволяет исследовать термодинамически возможные типы диаграмм состояния, создает основу для классификации и дает возможность определять азеотропные свойства n -компонентных систем по данным для систем с меньшим числом компонентов. В практическом отношении перечисленные вопросы имеют значение, например, при разработке технологических схем ректификации, поскольку результаты ректификации определяются не только кон-

струкцией и режимом работы колонн, но и физико-химической природой разделяемых смесей.

При исследовании диаграмм равновесия жидкость — пар их можно представить в виде некоторых полей, заданных в концентрационном симплексе. Например, изобарической диаграмме будут отвечать скалярные поля температур кипения и конденсации, а также поле отрезков, образованное нодами. Введем ориентацию нод, считая началом ноды точку состава раствора, а концом точку состава пара. При этом условии поле нод представляет собой векторное поле, описывающее зависимость состава пара от состава раствора. Поле нод является в то же время полем направлений для дистилляционных линий, которые, в свою очередь, служат векторными линиями поля.

Рассмотренная интерпретация диаграмм равновесия жидкость — пар позволяет использовать для анализа нелокальных закономерностей сочетание термодинамической теории процессов открытого испарения и топологической теории многомерных векторных полей в той ее части, которая касается индексов особых точек векторного поля и свойств векторных полей, ограниченных многообразиями без контакта.

НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ВЕКТОРНЫХ ПОЛЕЙ И ТОПОЛОГИИ

Остановимся сначала на понятиях, связанных с индексами особой точки векторного поля и многообразия. Отметим сразу, что последующее обсуждение будет проведено лишь в той мере, которая необходима для понимания дальнейшего изложения. Более полные и строгие определения и разъяснения можно найти в работах [38—45].

Пусть в l -мерном евклидовом пространстве R^l задано поле векторов \vec{v} , длина и направления которых зависят от координат точки пространства. Особыми точками векторного поля будут те, в которых длина вектора равна нулю. Особенность такой точки состоит в том, что в ней нарушается непрерывность поля направлений, поскольку направление нулевого вектора является неопределенным.

Поясним понятие индекса особой точки в случае векторных полей на плоскости. Выделим область, содержащую внутри себя одну особую точку и ограниченную окружностью S^1 , на которой нет других особых точек. При движении вдоль окружности S^1 вектор \vec{v} непрерывно изменяется по направлению и длине. Число полных оборотов вектора при однократном обходе S^1 (против часовой стрелки) называется индексом особой точки. По условию обороты против часовой стрелки считаются со знаком плюс, а обороты по часовой стрелке — со знаком минус. Например индекс 3-компонентного устойчивого и неустойчивого узла в тройных системах равен 1, так как при обходе S^1 вектор ноды совершит один оборот

против часовой стрелки. Аналогично нетрудно убедиться, что седловая точка s_{33}^1 имеет индекс -1 .

Пусть теперь S^{l-1} — не содержащая особых точек поверхность l -мерного шара, внутри которого имеется одна особая точка векторного поля в R^l . При этом на S^{l-1} определено непрерывное векторное поле.

Построим вокруг некоторой точки q другую сферическую поверхность E^{l-1} — сферу направлений. Перенесем вектор из любой точки p сферы S^{l-1} параллельно самому себе в точку q и продолжим его до пересечения со сферой E^{l-1} в какой-то точке m . Описанные операции определяют отображение точек сферы S^{l-1} на сферу E^{l-1} , называемое отображением на сферу направлений. В общем случае индексом особой точки векторного поля называется степень отображения на сферу направлений.

Аналогично определяется индекс многообразия $M^l \subset R^l$, а именно: индексом многообразия M^l называется степень отображения его границы M^{l-1} на сферу направлений. Понятие о степени отображения введено в топологической теории непрерывных отображений [38, 39, 45] и здесь нет необходимости в его разъяснении, поскольку далее потребуются не общее определение индекса, а лишь его свойства.

Понятие индекса играет важную роль в теории векторных полей, в частности, вычисление индекса многообразия позволяет выяснить вопрос о наличии внутри многообразия особых точек и оценить определенным образом их число и тип. В этом отношении имеет значение теорема Кронекера [38]: индекс многообразия M^l , ограниченного многообразием M^{l-1} , равен сумме индексов особых точек, находящихся внутри M^l .

Среди граничных многообразий особый интерес представляют многообразия без контакта, т. е. такие дифференцируемые многообразия M^{l-1} , которых не касается ни один вектор имеющегося на M^{l-1} векторного поля.

Многообразие без контакта называется положительным, если все векторы на нем направлены наружу, т. е. концы векторов лежат вне M^l , и отрицательным, если векторы направлены внутрь.

Для многообразий без контакта Хопфом [42] доказана теорема, показывающая, что индекс ограниченной ими области определяется только ее топологическими свойствами. Теорему Хопфа можно сформулировать следующим образом [38]: индекс многообразия M^l , ограниченного положительным многообразием без контакта, равен E — эйлеровой характеристике M^l ; если же M^l ограничено отрицательным многообразием без контакта, то индекс многообразия M^l равен $(-1)^l E$.

Относительно характеристик Эйлера заметим лишь, что для фигур, имеющих α_0 вершин, α_1 ребер, α_2 треугольных граней и вообще α_k k -мерных симплексов, по определению $E = \sum (-1)^k \alpha_k$. Для расчета характеристики Эйлера в случае фигуры произволь-

ного типа ее можно заменить топологически эквивалентным (гомеоморфным) полиэдром.

Остановимся теперь на нескольких замечаниях о замкнутых n -мерных многообразиях [43, 44]. Топологическое пространство называется замкнутым n -мерным многообразием, если оно гомеоморфно связному полиэдру и все его точки обладают окрестностями, гомеоморфными n -мерному шару.

Наглядный пример двумерного замкнутого многообразия дает сферическая поверхность. Она гомеоморфна, например, октаэдру (полиэдру, составленному из восьми треугольников), и каждая точка сферы имеет окрестность в виде кривой поверхности шарового сегмента, которая гомеоморфна кругу, т. е. двумерному шару.

Аналогично можно говорить о трехмерных сферах большего числа измерений. Однако эти многообразия геометрически нельзя представить обычным образом, поскольку, к примеру, трехмерная сфера не может быть вложена в трехмерное евклидово пространство R^3 подобно тому, как двумерная сфера не может быть вложена в пространство R^2 — плоскость. В связи с этим из-за недоступности для геометрической интуиции четырехмерного пространства приходится использовать специальный способ представления трехмерной сферы в трехмерном пространстве.

К указанному способу приводят следующие соображения. Двумерную сферическую поверхность можно представлять в пространстве R^2 как два круга, граничные точки которых соответствующим образом отождествлены. Такое представление основывается на том, что при склеивании вдоль граничных окружностей два круга образуют фигуру, топологически эквивалентную двумерной сфере. Аналогично трехмерную сферу можно представить в пространстве R^3 как два шара или два октаэдрических тела, граничные точки которых отождествлены. Таким же путем можно осуществить вложение четырехмерной сферы в четырехмерное пространство и т. д.

Отметим в заключение, что читатель, заинтересованный главным образом в использовании дальнейших результатов, может не разбирать подробно перечисленные выше положения.

ОСНОВНАЯ ФОРМУЛА НЕЛОКАЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

Характер диаграммы фазового равновесия определяется числом и типом особых точек на диаграмме состояния. При этом возникает вопрос о закономерностях сочетания различных особых точек. Для сокращения изложения и сохранения геометрической наглядности будем проводить рассуждения на примере 4-компонентных систем, которые достаточно хорошо иллюстрируют общий случай.

Рассчитаем сначала индексы внутренних особых точек поля вод, т. е. индексы различных 4-компонентных азеотропов.

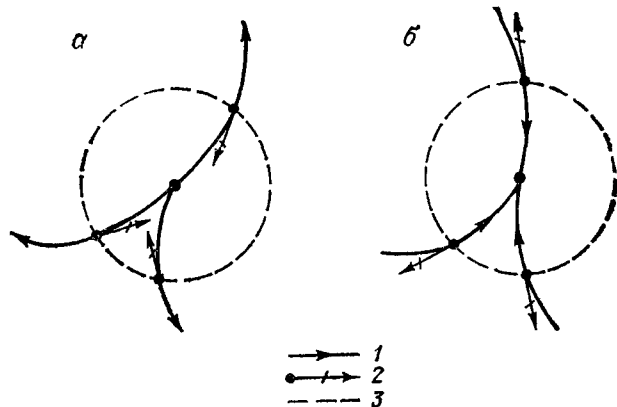


Рис. IV, 1. Расположение нод, дистилляционных линий и изотермо-изобарических поверхностей:
a — неустойчивый узел; *b* — устойчивый узел; 1 — дистилляционные линии; 2 — ноды; 3 — контуры изотермо-изобарической поверхности.

Вообще говоря, вычисление индексов можно провести обычными методами с помощью аналитического определения [38, 40, 41]. В данном случае для простоты удобно использовать наглядный геометрический метод и следствие из теоремы Кронекера и Хопфа, а именно: если M^l ограничено $(l-1)$ -мерным отрицательным (или положительным) многообразием без контакта M^{l-1} , то сумма индексов заключенных внутри M^l особых точек векторного поля равна $(-1)^l$ (или E).

В случае 4-компонентных систем размерность концентрационного пространства $l=3$ и внутренняя особая точка может быть одного из четырех типов: неустойчивый узел, устойчивый узел, седло первого или второго порядка.

Вычислим индекс $i(n_{44})$ неустойчивого узла. В этом случае точку четверного азеотропа будет окружать некоторая гомеоморфная сфере изотермо-изобарическая поверхность, относительно которой ноды и дистилляционные линии расположатся, как показано на рис. IV, 1, *a*. Причем, в соответствии с правилом Шрейнемакера, ни одна из нод не будет касаться изотермо-изобарической поверхности. Таким образом, эта поверхность является многообразием без контакта и притом отрицательным, так как все ноды на поверхности направлены внутрь ограниченного ею тела, гомео-

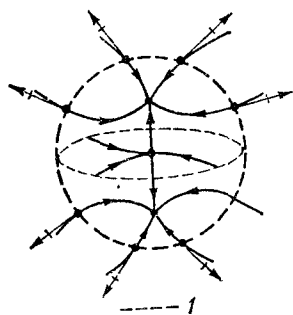


Рис. IV, 2. Система двух устойчивых узлов и седла первого порядка:

1 — контуры положительного многообразия без контакта; остальные обозначения, как на рис. IV, 1.

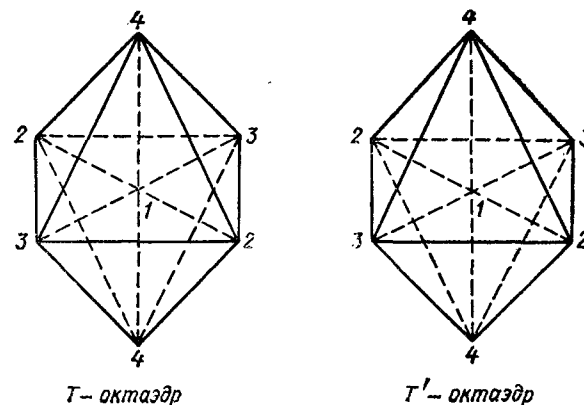


Рис. IV, 3. Пояснение к построению замкнутого многообразия S^3 .

морфного шару. Применим теперь следствие к теоремам Кронекера — Хопфа и получим

$$i(n_{44}) = (-1)^3 E = -1$$

так как для трехмерного шара $E=1$ (шар гомеоморфен, например, тетраэдру и $E=4-6+4-1=1$). В случае устойчивого узла — u_{44} аналогичная изотермо-изобарическая поверхность, окружающая четверной азеотроп, будет положительным многообразием без контакта (рис. IV, 1, *b*) и поэтому

$$i(u_{44}) = 1$$

Для наглядного расчета индекса $i(s_{44}^1)$ седла первого порядка воспользуемся вспомогательным приемом. Систему особых точек, состоящую из двух устойчивых узлов и седла первого порядка, можно окружить (рис. IV, 2) положительным многообразием без контакта, которое ограничит фигуру, гомеоморфную шару. Для указанной фигуры по следствию к теоремам Кронекера — Хопфа с учетом индексов устойчивых узлов находим:

$$i(s_{44}^1) + 1 + 1 = E = 1, \quad i(s_{44}^1) = -1$$

Аналогичным образом можно вычислить $i(s_{44}^2)$ — индекс седла второго порядка, если рассмотреть систему из двух неустойчивых узлов и седла второго порядка. В этом случае

$$i(s_{44}^2) = 1$$

Перейдем теперь к выводу формулы, связывающей числа особых точек разного

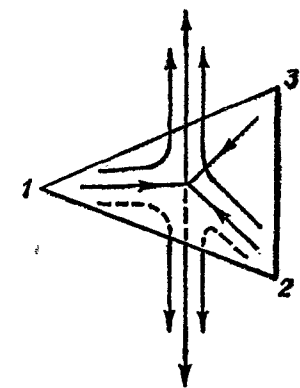


Рис. IV, 4. Трехкомпонентное седло в многообразии S^3 .

типа на диаграммах состояния. Пусть в концентрационном тетраэдре 1—2—3—4 задано поле под некоторой реальной системы. Построим с помощью ряда зеркальных отображений относительно граней (рис. IV, 3) октаэдр T , внутри которого автоматически будет получено распространение исходного поля под. Далее по образцу октаэдра T построим точно такой же октаэдр T' с таким же векторным полем под внутри. Отождествим соответствующие точки на поверхностях октаэдров T и T' . В результате, как пояснено ранее, получим трехмерное замкнутое многообразие S^3 (гомеоморфное трехмерной сфере), внутри которого задано векторное поле.

Смысл перехода от концентрационного тетраэдра к многообразию S^3 состоит в следующем. В отличие от тетраэдра в S^3 , все особые точки имеют полную окрестность и, кроме того, могут быть только тех же четырех типов, что и точки 4-компонентного азеотропа. Например, если в тетраэдре точка тройного азеотропа в грани 1—2—3 является седлом типа c_{34}^1 (рис. IV, 4), то после проведения зеркального отображения относительно грани 1—2—3 видно, что в S^3 около точки тройного азеотропа расположение дистилляционных линий будет таким же, как и в случае 4-компонентного седла первого порядка s_{44}^1 . Аналогично можно рассмотреть остальные случаи. Отметим только, что в рассуждениях, относящихся к особым точкам на поверхности октаэдров T и T' , зеркальное отображение будет получаться при отождествлении соответствующих точек поверхностей.

Рассмотрим подробнее свойства многообразия S^3 . Согласно физико-химическому смыслу задачи, среди особых точек в S^3 будет хоть один устойчивый узел дистилляционных линий. Действительно, среди конечного числа особых точек существует точка с наибольшим значением температуры кипения. Эта точка и будет устойчивым узлом, так как в противном случае возникнет противоречие с правилом Шрейнемакерса.

Окружим один из устойчивых узлов в S^3 положительным многообразием без контакта M^2 , гомеоморфным двумерной сфере. В качестве M^2 , как отмечалось выше, можно, например, использовать одну из изотермо-изобарических поверхностей, окружающих устойчивый узел. Замкнутая поверхность M^2 разобьет S^3 на трехмерную область P^3 с выделенным узлом и на трехмерную область D^3 , содержащую остальные особые точки. Границей каждой области будет гомеоморфная сфере поверхность M^2 , а области P^3 и D^3 будут фигурами, топологически эквивалентными трехмерному шару. Последнее можно наглядно пояснить в случае меньшей размерности. Если на сфере — двумерном замкнутом многообразии — провести параллель, окружающую точку полюса — узла меридианов, то указанная параллель, играющая здесь роль M^2 , разобьет сферу на две части, каждая из которых топологически эквивалентна двумерному шару — кругу.

Как указано выше, M^2 для области P^3 является положительным многообразием без контакта. При этом все ноды на M^2 направ-

лены наружу, но тогда для области D^3 многообразие M^2 будет отрицательным многообразием без контакта, так как концы нод, начинающихся на M^2 , оказываются внутри области D^3 . Применим к фигуре D^3 , гомеоморфной шару, следствие к теоремам Кронекера и Хопфа. В результате находим сумму индексов особых точек, расположенных внутри области D^3 :

$$\sum i = (-1)^3 E = (-1)^3 \quad (IV, 1)$$

Подсчитаем теперь $\sum i$ непосредственно. Пусть в исходном концентрационном тетраэдре имеются следующие числа особых точек разных типов:

$$\begin{array}{cccccccc} N_1^- & C_1^- & N_2^- & C_2^- & N_3^- & C_3^- & N_4^- & C_4^- \\ N_1^+ & C_1^+ & N_2^+ & C_2^+ & N_3^+ & C_3^+ & N_4^+ & C_4^+ \end{array}$$

где $N_1^-(N_1^+)$ — число неустойчивых (устойчивых) узлов; $C_1^-(C_1^+)$ — число седел первого (второго) порядка в вершинах тетраэдра; $N_k^-(N_k^+)$, $k=2, 3, 4$ — число k -компонентных азеотропов, образующих в тетраэдре неустойчивые (устойчивые) узлы; $C_k^-(C_k^+)$ — число k -компонентных азеотропов, образующих седла первого (второго) порядка.

В многообразии S^3 каждая из особых точек будет иметь индекс 1 или -1 соответственно проведенным выше расчетам. В связи с этим числа особых точек в концентрационном тетраэдре можно расшифровать в ином плане, а именно: $N_k^-(N_k^+)$ — число k -компонентных узлов с индексом $-1(1)$; $C_k^-(C_k^+)$ — число k -компонентных седел с индексом $-1(1)$, где $k=1, 2, 3, 4$.

При переходе от концентрационного тетраэдра к многообразию S^3 число k -компонентных особых точек каждого типа увеличится в 2^k раз. Действительно, если внутри тетраэдра имеется особая точка ($k=4$), то в октаэдрах T и T' таких точек будет по 8, а в S^3 их будет 16. Если же, например, в грани 2—3—4 (см. рис. IV, 3) имеется особая точка ($k=3$), то в поверхностях октаэдров T и T' таких точек также будет по 8, но при построении S^3 соответствующие пары точек будут отождествлены и в S^3 из особой точки грани 2—3—4 возникнет только 8 особых точек и т. д.

Ранее отмечалось, что в области D^3 расположены все особые точки S^3 , кроме одного устойчивого узла, поэтому, если учесть величину индексов особых точек и их числа, то

$$\sum i = -1 + \sum_{k=1}^4 2^k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) \quad (IV, 2)$$

Из соотношений (IV, 2) и (IV, 1) вытекает:

$$\sum_{k=1}^4 2^k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = (-1)^3 + 1 = 0 \quad (IV, 3)$$

Формула (IV, 3) показывает, что на диаграммах состояния реальных систем должно наблюдаться определенное соотношение между числами особых точек различных типов. Как видно, формула (IV, 3) относится ко всей диаграмме в целом и выражает, следовательно, закономерности нелокального характера. При этом в формулу входят числа особых точек всех типов, которые могут иметься в 4-компонентной системе. Формула (IV, 3) может применяться как к диаграммам дистилляционных линий, так и к диаграммам изотермо-изобарических поверхностей, поскольку указанные диаграммы взаимоднозначно связаны между собой. Отметим, что формула (IV, 3) вытекает, в сущности, из основных положений термодинамики гетерогенных систем об условиях равновесия и устойчивости, поэтому она должна выражать одну из физико-химических закономерностей термодинамического характера. Соотношение (IV, 3) первоначально выведено в работах [46, 47], а затем рассмотрена [48] возможность его применения для исследования равновесия между раствором и поверхностным слоем.

Рассмотренный выше метод может быть использован в общем случае n -компонентных систем. При этом получим [46, 47] более общее соотношение

$$\sum_{k=1}^n 2^k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = (-1)^{n-1} + 1 \quad (IV, 4)$$

где N_k^+ (N_k^-) — число k -компонентных узлов в концентрационном симплексе с индексом $1(-1)$; C_k^+ (C_k^-) — число k -компонентных седел в симплексе с индексом $1(-1)$.

Величина индекса особой точки находится по правилу: если число отрицательных корней характеристического уравнения для данной точки четное (нечетное), то ее индекс равен $1(-1)$. Таким образом, индекс особой точки легко определяется по ее типу.

В дополнение здесь целесообразно пояснить правило расчета индексов, так как раньше для простоты использовался наглядный геометрический метод. Методика расчета индексов хорошо разработана в теории векторных полей и непрерывных отображений [39—41, 49]. Применительно к данному случаю особые точки будут иметь индекс $1(-1)$, если определитель $|B_{ik}| > 0$ ($|B_{ik}| < 0$). В этом можно убедиться, например, повторив рассуждения теоремы 9.3.7 в монографии [49] для общего случая. С другой стороны, по формулам Виета для корней характеристического уравнения имеем: $\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} = |B_{ik}|$. Учитывая последнее соотношение, приходим к ранее сформулированному правилу.

Для иллюстрации применим формулу (IV, 4) к тройным системам. В этом случае устойчивый и неустойчивый узлы имеют индекс 1 , так как $\lambda_1, \lambda_2 > 0$ или $\lambda_1, \lambda_2 < 0$; индекс седловых особых точек, для которых $\lambda_1 \lambda_2 < 0$, равен -1 , что согласуется с приведенными выше (стр. 65) расчетами. В результате при $n = 3$ формула (IV, 4) дает:

$$2(N_1^+ - C_1^-) + 4(N_2^+ - C_2^-) + 8(N_3^+ - C_3^-) = 2$$

Если далее учесть, что концентрационный треугольник имеет три вершины, т. е. $N_1^+ + C_1^- = 3$, то последнее соотношение примет вид:

$$N_1^+ + N_2^+ + 2N_3^+ = 2 + C_2^- + 2C_3^- \quad (IV, 5)$$

Формула (IV, 5) представляет собой известное правило азеотропии, установленное для тройных систем с помощью формулы Пуанкаре [38] в работе [25]. Отметим, что работа [25] вообще сыграла большую роль в развитии исследований структурных закономерностей диаграмм состояния.

Рассмотрим теперь конкретные примеры. На рис. IV, 5, по данным [50], построена качественная диаграмма дистилляционных линий в системе: ацетон (α) — бензол (β) — толуол (τ) — циклогексан (θ). Как видно, в 4-компонентной системе имеются следующие типы особых точек: $\alpha - c_{14}^2$, $\beta - c_{14}^1$, $\tau - u_{14}$, $\theta - c_{14}^1$, $\alpha\theta - n_{24}$, $\beta\theta - c_{24}^2$. Соответственно этому числа особых точек равны:

$$\begin{aligned} N_1^+ &= 1 & N_2^+ &= 0 & N_3^+ &= 0 & N_4^+ &= 0 \\ C_1^+ &= 1 & C_2^+ &= 1 & C_3^+ &= 0 & C_4^+ &= 0 \\ N_1^- &= 0 & N_2^- &= 1 & N_3^- &= 0 & N_4^- &= 0 \\ C_1^- &= 2 & C_2^- &= 0 & C_3^- &= 0 & C_4^- &= 0 \end{aligned}$$

Нетрудно заметить, что указанные значения чисел особых точек удовлетворяют формуле (IV, 3). Если обратиться к тройным системам данной 4-компонентной системы, то, согласно рис. IV, 5, для диаграмм дистилляционных линий имеем:

Система	N_1^+	N_2^+	N_3^+	C_2^-	C_3^-
Ацетон—бензол—толуол	2	0	0	0	0
Ацетон—бензол—циклогексан	2	1	0	1	0
Ацетон—толуол—циклогексан	1	1	0	0	0
Бензол—толуол—циклогексан	1	1	0	0	0

В приведенных случаях диаграмма каждой тройной системы подчиняется формуле (IV, 5).

Пример, представленный на рис. IV, 5, специально выбран из-за его простоты. Можно, однако, рассмотреть более сложные 4-компонентные системы (см., например, рис. III, 6). Типы особых точек

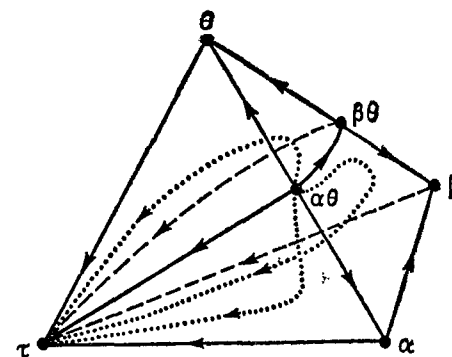


Рис. IV, 5. Диаграмма дистилляционных линий в системе ацетон (α) — бензол (β) — толуол (τ) — циклогексан (θ). Обозначения, как на рис. III, 1.

на указанных диаграммах определены ранее, в соответствии с этим числа особых точек в каждой из систем характеризуют данные:

Система	N_1^+	C_1^+	N_1^-	C_1^-	N_2^+	C_2^+	N_2^-	C_2^-	N_3^+	C_3^+	N_3^-	C_3^-	N_4^+	C_4^+	N_4^-	C_4^-
Бензол — изопропанол — толуол — циклогексан . . .	2	0	0	2	0	3	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0
Гексан — метилэтилкетон — уксусная кислота — этилацетат	0	2	2	0	1	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ацетон — гексан — хлороформ — этанол	2	1	0	1	1	2	1	1	0	0	1	2	0	1	0	0

Представленные системы имеют различную физико-химическую природу и являются примерами систем с азеотропами, содержащими от 2 до 4 компонентов. Нетрудно убедиться, что для рассмотренных систем формула (IV, 3) оказывается справедливой.

Таким образом, из приведенных примеров видно, что на диаграммах дистилляционных линий и равновесия жидкость — пар в реальных системах действительно наблюдается определенное соотношение между числами особых точек разного типа. В связи с этим формулы (IV, 3) — (IV, 5) открывают возможность для изучения азеотропных свойств многокомпонентных систем на основе структурных закономерностей диаграмм состояния.

Более широко исследование нелокальных закономерностей показывает, что диаграммы состояния n -компонентных систем удовлетворяют не только формуле (IV, 4). Так, в работе [51] первоначально эвристическим путем установлена формула, которую во избежание путаницы в обозначениях можно записать в виде

$$2(N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^-) + G_r^+ - G_r^- = (-1)^{n-1} + 1 \quad (IV, 6)$$

где G_r^+ (G_r^-) — число простых (стр. 53) граничных особых точек с индексом 1 (-1).

Впоследствии в работе [30] в сопоставлении с [25, 46—48] рассмотрен вывод формулы (IV, 6), аналогичный по характеру выводу формулы (IV, 4), но использующий, в принципе, другой способ распространения поля нод, примененный ранее [9].

Остановимся на сопоставлении уравнений (IV, 4) и (IV, 6). Эти уравнения, относящиеся к неодинаковым наборам чисел особых точек, не могут быть получены непосредственно друг из друга и являются независимыми. Уравнение (IV, 6) включает только простые граничные особые точки, в то время как уравнение (IV, 4) охватывает все внутренние и граничные особые точки независимо от способа вложения последних в концентрационное пространство. В этом отношении уравнение (IV, 4) является более полным, когда рассматривается вся диаграмма состояния n -компонентной системы. Однако уравнение (IV, 4), по условиям вывода относящееся к концентрационному симплексу системы, не распространяется на специальные случаи несимплициальных концентрационных про-

странств, таких как несимплициальные разделяющие поверхности. При этом остается применимым уравнение (IV, 6), если расчеты показывают, что все сложные (стр. 53) граничные особые точки имеют нулевой индекс. При наличии сложных особых точек с ненулевым индексом можно воспользоваться более общей формой уравнения (IV, 6) [30].

В обычных случаях концентрационных симплексов удобно применять формулу (IV, 4). В этой формуле нет необходимости обращать внимание на характер ориентации особых точек на границе симплекса, а индекс особой точки здесь, в отличие от формулы (IV, 6), зависит только от числа отрицательных корней характеристического уравнения.

Отметим также, что справедливость для диаграмм состояния двух разных формул не случайна. Дальнейшее обсуждение позволяет найти и другие соотношения (стр. 89), образующие замкнутую систему уравнений.

АЗЕОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

При исследовании равновесия жидкость — пар одним из основных вопросов является вопрос об азеотропных свойствах системы, поскольку этими свойствами определяется тип диаграммы фазового равновесия, а также характер протекания процессов дистилляции и ректификации многокомпонентных смесей. В связи с этим рассмотрим азеотропные свойства многокомпонентных систем на основе нелокальных, структурных закономерностей диаграмм состояния. Остановимся сначала на случае 4-компонентных систем, а далее в более краткой форме проведем обсуждение для 5- и n -компонентных систем. Такое изложение позволяет познакомиться со спецификой систем с четным или нечетным числом компонентов и дает иллюстрацию для общего случая. Подробное обсуждение аналогичных вопросов для тройных систем можно найти в монографии [3].

Представим формулу (IV, 3) в сокращенном виде

$$\sum_{k=1}^4 2^{k-1} \Delta_k = 0 \quad (IV, 7)$$

где $\Delta_k = N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-$.

Рассмотрим первоначально 4-компонентные системы без тройных азеотропов. В этом случае $\Delta_3 = 0$ и из формулы (IV, 7) находим:

$$\Delta_1 + 2\Delta_2 = -8\Delta_4 \quad (IV, 8)$$

Согласно термодинамической теории, в 4-компонентных системах тип 1- и 2-компонентных особых точек определяется соответственно по данным для двойных и тройных систем. Для этой цели, как отмечалось ранее, можно использовать, в частности, табл. III, 1 (стр. 51). В связи с указанным замечанием все числа особых точек, фигурирующие в Δ_1 и Δ_2 , можно найти, если известны

данные для тройных систем, которые хотя бы качественно описывают диаграмму равновесия жидкость—пар. Таким образом, для рассматриваемого класса 4-компонентных систем соотношение (IV, 8) дает возможность вычислить Δ_4 по данным для тройных систем. Величина Δ_4 , в свою очередь, позволяет судить об азеотропных свойствах 4-компонентной системы.

Рассмотрим случаи, которые могут при этом представиться. Пусть в соответствии с данными для тройных систем оказывается, что

$$\Delta_4 = N_4^+ + C_4^+ - N_4^- - C_4^- = 0 \quad (IV, 9)$$

Соотношение (IV, 9) показывает, что либо общее число четверных азеотропов M_4 равно нулю, либо M_4 — число четное и в 4-компонентной системе имеется по меньшей мере два четверных азеотропа, так как при условии (IV, 9) будем иметь:

$$M_4 = N_4^+ + C_4^+ + N_4^- + C_4^- = 2(N_4^+ + C_4^+)$$

Отметим, что в таких случаях с большой вероятностью можно предполагать отсутствие четверного азеотропа, поскольку, по имеющимся экспериментальным данным, n -компонентные системы, содержащие более одного n -компонентного азеотропа, являются исключительными, по крайней мере, когда компоненты системы не образуют химических соединений. Напомним, в частности, что на указанном факте основана классификация типичных диаграмм тройных систем [25].

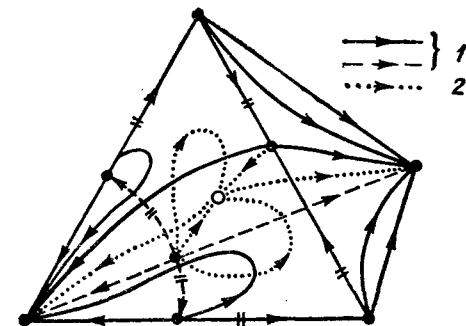
Остановимся на простейших признаках, по которым можно предполагать отсутствие четверного азеотропа. Пусть M_2 — общее число бинарных азеотропов. Тогда в случаях: 1) $M_2 \leq 1$ или 2) $M_2 \leq 3$ при $|\Delta_1| \leq 1$ уравнение (IV, 8) имеет только такие целочисленные положительные решения, при которых $\Delta_4 = 0$. Действительно, если, например, в первом случае $|\Delta_1| = 1$, то в левой части уравнения (IV, 8) не найдется таких чисел особых точек, когда ее абсолютная величина могла бы равняться 8, так как $|\Delta_1| \leq 4$, $|\Delta_2| \leq 1$.

Таким образом, если 4-компонентная система содержит не более одного двойного азеотропа, то в ней отсутствует четверной азеотроп, если же $|\Delta_1| = |N_1^+ + C_1^+ - N_1^- - C_1^-| \leq 1$ и число двойных азеотропов не превышает трех, то снова в 4-компонентной системе не имеется 4-компонентного азеотропа. Отметим, что выделенные случаи представляют лишь малую часть от подобных случаев, однако формулировка их в виде правил нецелесообразна, поскольку при этом проще сразу использовать формулу (IV, 8).

Приведем примеры. Под условия второго случая подпадает система ацетон — бензол — толуол — циклогексан (см. рис. IV, 5). Кроме того, для системы гексан — метилэтилкетон — уксусная кислота — этилацетат (рис. III, 6) расчет по данным для тройных систем дает $\Delta_4 = 0$. Таким образом, в указанных системах не

Рис. IV. 6. Диаграмма для 4-компонентной системы с бинарными и четверным азеотропами:

○ — точка четверного азеотропа; ● — граничные особые точки; 1 — дистилляционные линии на границе; 2 — дистилляционные линии внутри концентрационного тетраэдра; двойными штрихами перечеркнуты дистилляционные линии, образующие контур разделяющей поверхности, которая порождена четверным седловым азеотропом.



должно быть четверного азеотропа. Этот вывод совпадает с экспериментальными данными.

Перейдем к случаям, когда по данным для тройных систем из формулы (IV, 8) вытекает соотношение $\Delta_4 = N_4^+ + C_4^+ - N_4^- - C_4^- = \pm 1$, показывающее, что в 4-компонентной системе обязательно должен быть хотя один четверной азеотроп. Пусть для некоторой 4-компонентной системы диаграммы дистилляционных линий в тройных системах имеют вид, как в гранях тетраэдра на рис. IV, 6. Согласно данным для тройных систем, находим:

$$N_1^+ = 2 \quad N_2^+ = 0 \quad N_3^+ = 0$$

$$C_1^+ = 2 \quad C_2^+ = 3 \quad C_3^+ = 0$$

$$N_1^- = 0 \quad N_2^- = 1 \quad N_3^- = 0$$

$$C_1^- = 0 \quad C_2^- = 0 \quad C_3^- = 0$$

Подставляя указанные числа в формулу (IV, 8), получим $\Delta_4 = -1$. Таким образом, в данной 4-компонентной системе должен быть четверной азеотроп. Соответствующая этому примеру диаграмма дистилляционных линий с одним четверным седловым азеотропом приведена на рис. IV, 6. Ограничимся здесь только этим примером, большое количество диаграмм подобного типа обнаруживается при более широком исследовании возможных типов диаграмм в четырехкомпонентных системах [24].

Таким образом, в случае 4-компонентных систем без тройных азеотропов по данным для тройных систем можно вывести определенные заключения об азеотропных свойствах 4-компонентной системы.

Рассмотрим теперь более общий случай и обратимся к 4-компонентным системам, которые содержат тройные азеотропы. При этом тип 3-компонентных особых точек относительно 4-компонентной системы не определяется вполне данными для тройных систем и для установления типа требуются некоторые сведения о 4-компонентной системе. Однако несмотря на указанное обстоятельство, применение формулы (IV, 3) позволяет получить полезные результаты при исследовании азеотропных свойств. Во-первых, всегда

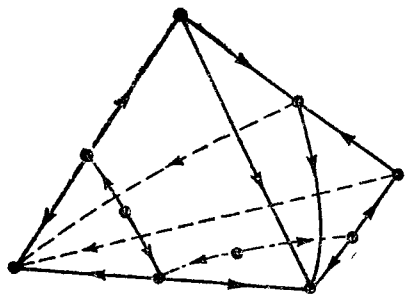


Рис. IV,7. Пример 1 диаграмм в тройных системах. Обозначения, как на рис. IV, 6.

можно рассмотреть вопрос о возможных типах диаграмм в 4-компонентной системе при заданных диаграммах в тройных системах и, во-вторых, в целом ряде случаев по тем же данным можно получить вполне однозначный ответ об азеотропных свойствах системы.

Обсудим на примерах применение формулы (IV, 3) при решении упомянутых вопросов. Пусть из экспериментальных данных известно, что в тройных системах 4-компонентной системы диаграммы дистилляционных линий имеют вид, как на рис. IV, 7. При этом 4-компонентная система содержит три положительных бинарных азеотропа и один отрицательный в смысле отклонений от закона Рауля, а также два тройных азеотропа с минимумом температуры кипения.

Выясним, какие типы диаграмм можно ожидать при указанных условиях в 4-компонентной системе. Согласно данным для тройных систем, по табл. III, 1 (стр. 51) можно найти типы, а следовательно, и числа 1- и 2-компонентных особых точек на диаграмме рис. IV, 7. Это дает: $N_1^+ = 2$, $C_1^+ = 2$, $N_1^- = 0$, $C_1^- = 0$, $N_2^+ = 0$, $C_2^+ = 3$, $N_2^- = 0$, $C_2^- = 1$.

Подставив найденные числа в формулу (IV, 3), получим:

$$N_3^+ + C_3^+ - N_3^- - C_3^- + 2(N_4^+ + C_4^+ - N_4^- - C_4^-) = -2 \quad (IV, 10)$$

Тройные азеотропы на рис. IV, 7 типа неустойчивый узел относительно тройной системы в 4-компонентной системе могут привести к образованию особой точки типа n_{34} или c_{34}^2 (см. табл. III, 1). Поэтому в уравнении (IV, 10) числа 3-компонентных особых точек могут иметь только следующие значения: $N_3^+ = 0$; $C_3^- = 0$; $C_3^+ = 0$, 1, 2 и $N_3^- = 2, 1, 0$, соответственно. Подставим данные значения в формулу (IV, 10) и найдем возможные типы диаграмм для 4-компонентной системы

N_3^+	C_3^+	N_3^-	C_3^-	Δ_4	N_4^+	C_4^+	N_4^-	C_4^-
0	0	2	0	0	0	0	0	0
0	1	1	0	-1	0	0	0	1
0	1	1	0	-1	0	0	1	0
0	2	0	0	-2	-	-	-	-

В таблице типов величина Δ_4 рассчитывается по формуле (IV, 10) и возможные значения чисел 4-компонентных особых то-

чек определяются по величине Δ_4 . При этом по-прежнему целесообразно ограничиться рассмотрением только тех случаев, когда число четверных азеотропов не больше единицы. Учет других случаев не представляет затруднений, однако пока экспериментальные данные не дают для этого повода.

Таблица типов показывает, что при заданных на рис. IV, 7 тройных системах в 4-компонентной системе возможны лишь три типа диаграмм, содержащих не более одного четверного азеотропа. При этом в первом случае система зеотропна, во втором — в ней имеется седловой азеотроп первого порядка, а в третьем — азеотроп с минимумом температуры кипения. Диаграммы, соответствующие перечисленным случаям, представлены на рис. IV, 8.

Определение возможных типов диаграмм представляет непосредственный практический интерес при выборе рационального пути исследования фазовых равновесий, при анализе возможных путей разделения веществ, и, наконец, при обработке экспериментальных данных.

Остановимся теперь на применении формулы (IV, 3) в тех случаях, когда и в присутствии тройных азеотропов можно получить определенный ответ о наличии 4-компонентного азеотропа по данным для тройных систем. Рассмотрим сначала 4-компонентную систему, в тройных системах которой диаграммы дистилляционных линий имеют вид, как на рис. IV, 9, а. Согласно данным для тройных систем, числа 1- и 2-компонентных особых точек 4-компонентной системы будут равны:

$$N_1^+ = 2, C_1^+ = 2, N_1^- = C_1^- = 0, N_2^+ = 0, C_2^+ = 4, N_2^- = C_2^- = 0$$

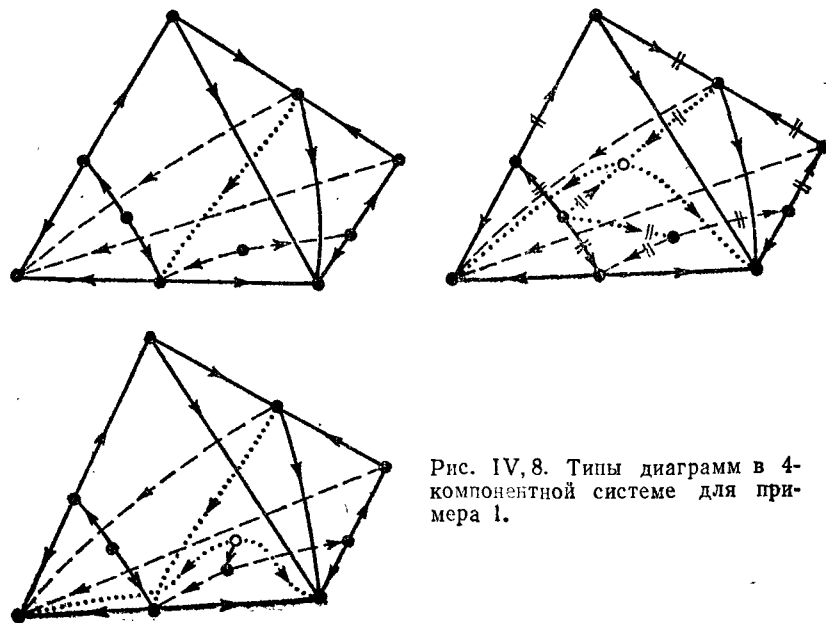


Рис. IV, 8. Типы диаграмм в 4-компонентной системе для примера 1.

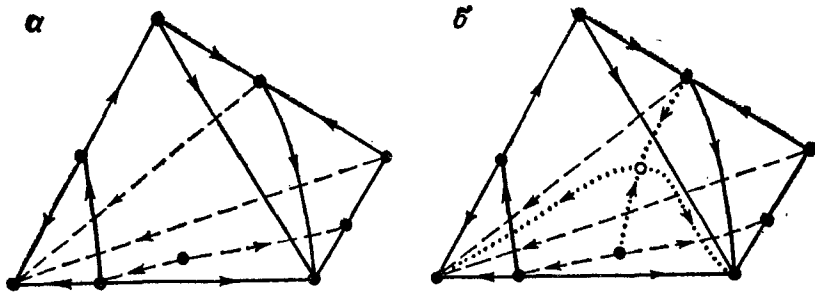


Рис. IV, 9. Пример диаграмм для тройных (а) и 4-компонентной (б) систем.

В соответствии с этим $\Delta_1 + 2\Delta_2 = 12$ и из формулы (IV, 3) получим:

$$N_3^+ + C_3^+ - N_3^- - C_3^- + 2(N_4^+ + C_4^+ - N_4^- - C_4^-) = -3 \quad (IV, 11)$$

Тройной азеотроп с минимумом температуры кипения в 4-компонентной системе может образовать или неустойчивый узел, или седловую точку второго порядка, поэтому: $N_3^+ = 0$; $C_3^+ = 0$, 1; $N_3^- = 1$, 0; $C_3^- = 0$. Подставляя эти значения в формулу (IV, 11), находим следующие типы диаграмм:

	N_3^+	C_3^+	N_3^-	C_3^-	Δ_4	N_4^+	C_4^+	N_4^-	C_4^-
I	0	0	1	0	-1	0	0	0	1
II	0	1	0	0	-2	-	-	-	-

Как видно, Δ_4 в любом случае отлично от нуля и, следовательно, в 4-компонентной системе должен быть хоть один четверной азеотроп. Диаграмма дистилляционных линий, соответствующая I типу, представлена на рис. IV, 9, б.

Рассмотренный пример не является единственным и служит лишь иллюстрацией к правилу: в 4-компонентной системе должен быть четверной азеотроп, если в системе имеется один тройной азеотроп и, по данным для тройных систем, $\Delta_1 + 2\Delta_2 = \pm 12$. Действительно, при указанных условиях уравнение (IV, 7) имеет вид

$$\Delta_3 + 2\Delta_4 = \pm 3$$

причем $\Delta_3 = \pm 1$. В связи с этим величина Δ_4 может иметь одно из значений -2, -1, 1, 2, которые указывают на наличие 4-компонентного азеотропа.

Таким же путем можно установить правило для случаев с двумя тройными азеотропами, а именно: в 4-компонентной системе должен быть четверной азеотроп, если по данным для тройных систем $\Delta_1 + 2\Delta_2 = \pm 16$. Действительно, в этих случаях из уравнения (IV, 7) находим

$$\Delta_3 + 2\Delta_4 = \pm 4$$

причем Δ_3 может принимать только значения 2, 0, -2, при которых Δ_4 будет равно одному из чисел ± 1 , ± 2 , ± 3 и, следова-

тельно, в системе будет четверной азеотроп. Пример диаграммы подобного типа приведен на рис. IV, 10. Для этой диаграммы числа 1- и 2-компонентных особых точек оказываются равны: $N_1^+ = C_1^+ = 0$, $N_1^- = 1$, $C_3^- = 3$, $N_2^+ = C_2^+ = 0$, $N_2^- = 1$, $C_2^- = 5$. Согласно этому, $\Delta_1 + 2\Delta_2 = -16$ и в системе при $N_3^+ = 1$, $C_3^+ = 1$, $N_3^- = C_3^- = 0$ содержится один четверной седловой азеотроп второго порядка.

Выше рассмотрены случаи, в которых принимался во внимание только тип диаграмм в тройных системах и не учитывались значения температур кипения компонентов и азеотропных смесей. Если дополнительно использовать и эти данные, то можно установить наличие четверного азеотропа еще в целом ряде случаев. При этом анализ диаграмм равновесия жидкость — пар основывается на сочетании формулы (IV, 3) и правила Шрейнемакера.

Остановимся на примерах 4-компонентных систем с одним тройным азеотропом различного типа. Пусть в 4-компонентной системе диаграммы дистилляционных линий тройных систем имеют вид, как на рис. IV, 11. Тогда $N_1^+ = 3$, $C_1^+ = 1$, $N_1^- = C_1^- = 0$, $N_2^+ = C_2^+ = 0$, $N_2^- = 1$, $C_2^- = 3$ и формула (IV, 3) приводит к соотношению:

$$N_3^+ + C_3^+ - N_3^- - C_3^- + 2(N_4^+ + C_4^+ - N_4^- - C_4^-) = 1 \quad (IV, 12)$$

Тройной азеотроп на рис. IV, 11 относительно тройной системы имеет минимальную температуру кипения, следовательно, $N_3^+ = 0$; $C_3^+ = 0$, 1; $N_3^- = 1$, 0; $C_3^- = 0$. Согласно этому, соотношение (IV, 12) показывает, что в 4-компонентной системе возможны два типа диаграмм

	N_3^+	C_3^+	N_3^-	C_3^-	Δ_4	N_4^+	C_4^+	N_4^-	C_4^-
I	0	1	0	0	0	0	0	0	0
II	0	0	1	0	1	0	1	0	0

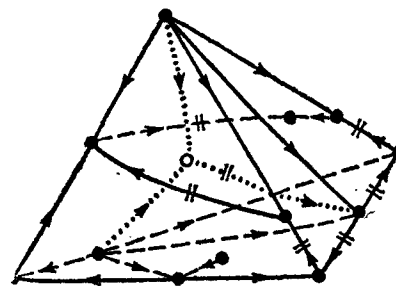


Рис. IV, 10. Диаграмма 4-компонентной системы, в которой $\Delta_1 + 2\Delta_2 = -16$.

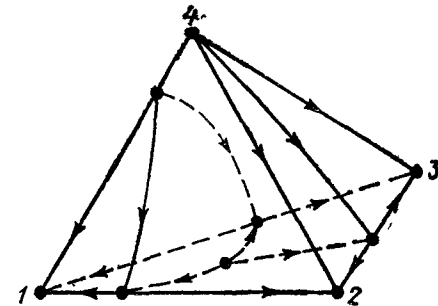


Рис. IV, 11. Пример 2 диаграмм для тройных систем:
1—4—компоненты.
Обозначения дистилляционных линий, как на рис. IV, 6.

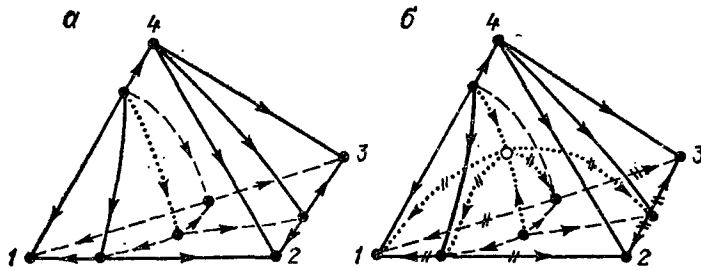


Рис. IV, 12. Типы диаграмм в 4-компонентной системе, для примера 2.

для которых число четверных азеотропов не превосходит единицы. Диаграммы, отвечающие таблице типов, представлены на рис. IV, 12. Из него видно, что на первой диаграмме без четверного азеотропа температура кипения T_{14} бинарного азеотропа 1—4 должна быть меньше температуры кипения T_{123} тройного азеотропа 1—2—3 в соответствии с правилом Шрейнемекера о возрастании температуры кипения в ходе испарения. Поэтому, если известно, что $T_{14} > T_{123}$, то возможен лишь тип диаграммы — тип II, согласно которому в 4-компонентной системе должен быть четверной седловой азеотроп второго порядка.

Поясним дополнительно расчет чисел таблицы в случае диаграммы типа II. Из условия $\Delta_4 = 1$ вытекает: $N_4^- = C_4^- = 0$, $N_4^+ + C_4^+ = 1$ и $C_1^+ = 1$, $N_4^+ = 0$, так как иначе при $N_4^+ = 1$, $C_4^+ = 0$ на диаграмме не найдется разделяющих поверхностей для разграничения дистилляционных областей с 4-компонентным устойчивым узлом и с однокомпонентными устойчивыми узлами. Заметим также, что условие $T_{14} > T_{123}$ означает, что температура кипения тройного азеотропа является наименьшей из температур кипения во всех граничных особых точках концентрационного тетраэдра.

Пусть теперь одна из тройных систем 4-компонентной системы содержит тройной азеотроп с максимумом температуры кипения и диаграммы дистилляционных линий в тройных системах имеют вид, как на рис. IV, 13. Согласно этому, для 4-компонентной системы имеем: $N_1^+ = 0$, $C_1^+ = 2$, $N_1^- = 1$, $C_1^- = 1$, $N_2^+ = 1$, $C_2^+ = 2$, $N_2^- = 1$, $C_2^- = 0$. При подстановке указанных чисел в формулу (IV, 3) получим

$$N_3^+ + C_3^+ - N_3^- - C_3^- + 2(N_4^+ + C_4^+ - N_4^- - C_4^-) = -1 \quad (\text{IV, 13})$$

причем $N_3^+ = 0$, 1 ; $C_3^+ = 0$; $N_3^- = 0$, $C_3^- = 1$, 0 , так как тройной азеотроп имеет максимальную температуру кипения относительно тройной системы.

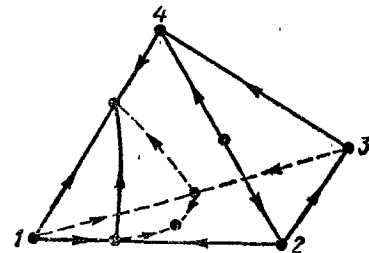


Рис. IV, 13. Пример 3 диаграмм для тройных систем.

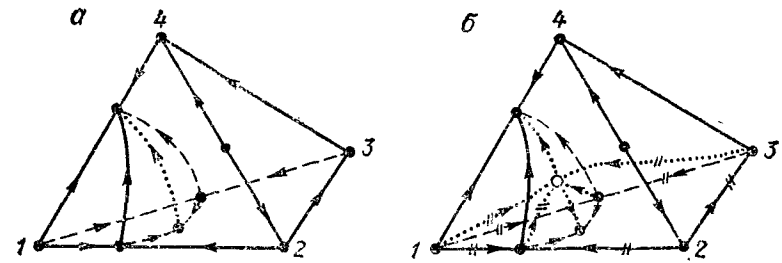


Рис. IV, 14. Типы диаграмм в 4-компонентной системе для примера 3.

троп имеет максимальную температуру кипения относительно тройной системы. Формула (IV, 13) показывает, что для 4-компонентной системы возможны следующие типы диаграмм:

	N_3^+	C_3^+	N_3^-	C_3^-	Δ_4	N_4^+	C_4^+	N_4^-	C_4^-
I	0	0	0	1	0	0	0	0	0
II	0	1	0	0	-1	0	0	0	1

Поясним расчет чисел для диаграммы типа II. Так как $\Delta_4 = -1$, имеем $C_4^- = 1$, поскольку при $N_4^- = 1$ не найдется достаточного числа разделяющих поверхностей для разграничения дистилляционных областей. Диаграммы, соответствующие таблице типов, приведены на рис. IV, 14. Из рис. IV, 14, а видно, что $T_{14} > T_{123}$. Поэтому, если по данным для тройных систем известно, что $T_{14} < T_{123}$, то возможна лишь диаграмма типа II с четверным азеотропом.

Пусть, наконец, в 4-компонентной системе имеется один тройной седловой азеотроп и диаграммы дистилляционных линий в тройных системах имеют вид, как на рис. IV, 15. Из рисунка следует, что $\Delta_1 + 2\Delta_2 = -4$. Соответственно из формулы (IV, 7) находим $\Delta_3 + 2\Delta_4 = 1$, причем $N_3^+ = 0$, $N_3^- = 0$, $C_3^+ = 1$, 0 ; $C_3^- = 0$, 1 , так как тройной седловой азеотроп в 4-компонентной системе порождает седловую особую точку первого или второго порядка. С учетом сказанного возможны следующие варианты

	C_3^+	C_3^-	Δ_4
I	1	0	0
II	0	1	1

с диаграммами дистилляционных линий, представленными на рис. IV, 16.

Из рис. IV, 16 видно, что если температура кипения тройного седлового азеотропа 1—2—3 (T_{123})

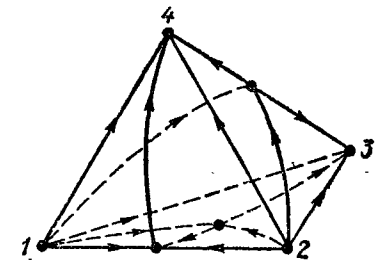


Рис. IV, 15. Пример 4 диаграмм для тройных систем.

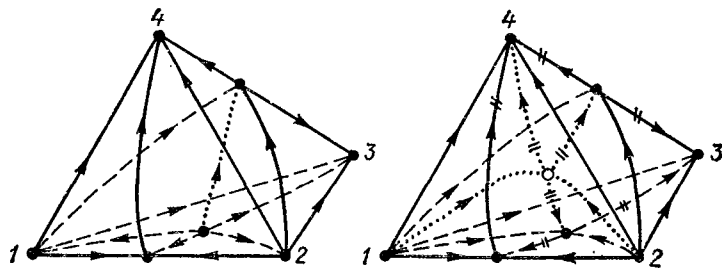


Рис. IV, 16. Типы диаграмм в 4-компонентной системе для примера 3.

больше, чем температура кипения двойного азеотропа 3—4 (T_{34}), то возможен только один тип диаграммы, соответствующий варианту II, при котором в системе имеется четверной азеотроп. В данном случае играет роль условие $T_{123} > T_{34}$, можно, однако, привести пример, в котором аналогичная роль принадлежит условию $T_{123} < T_{34}$. Для этой цели достаточно изменить направление всех стрелок на диаграммах рис. IV, 15 и IV, 16.

АЗЕОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В многокомпонентных системах с ростом числа компонентов наглядность диаграмм состояния быстро уменьшается, а число типов диаграмм и их сложность заметно возрастают, поэтому особый интерес приобретает анализ диаграмм состояния на основе формул, выражающих структурные закономерности. Обсудим в связи с этим возможности использования формулы (IV, 4) для исследования азеотропных свойств n -компонентных систем.

Рассмотрим сначала формулу (IV, 4) применительно к 5-компонентным системам, чтобы более наглядно пояснить специфику систем с нечетным числом компонентов. В этом случае по числу q отрицательных корней характеристического уравнения различаются пять типов особых точек: устойчивый узел, седла первого, второго и третьего порядков, а также неустойчивый узел при $q = 0, 1, 2, 3, 4$, соответственно. Согласно правилу вычисления индексов, индекс 1 будут иметь устойчивые и неустойчивые узлы и седла второго порядка, индекс -1 — седла первого и третьего порядков. При указанных условиях формулу (IV, 4) для 5-компонентных систем можно записать в виде

$$\sum_{k=1}^5 2^{k-1} (N_k + C_k^2 - C_k^1 - C_k^3) = 1 \quad (IV, 14)$$

где N_k — общее число k -компонентных узловых точек концентрационного пентатопы; C_k^q — число k -компонентных седел порядка q .

В отличие от 4-компонентных систем, в формуле (IV, 14) фигурирует общее число узловых точек, поскольку индекс устойчивого и неустойчивого узлов одинаков.

Для диаграмм равновесия жидкость — пар в реальных 5-компонентных системах формула (IV, 14) выражает соотношение, которое должно наблюдаться между числами различных особых точек, т. е. между числами компонентов и азеотропов разного типа. Проиллюстрируем это на примере диаграммы дистилляционных линий для системы ацетон — бензол — изопропанол — толуол — циклогексан. Типы особых точек в указанной системе определены ранее (см. стр. 57) и соответственно этому числу особых точек имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} N_1 = 2 \quad N_2 = 1 \quad N_3 = 0 \quad N_4 = N_5 = 0 \\ C_1^2 = 0 \quad C_2^2 = 3 \quad C_3^2 = 0 \quad C_4^2 = C_5^2 = 0 \\ C_1^1 = 2 \quad C_2^1 = 1 \quad C_3^1 = 0 \quad C_4^1 = C_5^1 = 0 \\ C_1^3 = 1 \quad C_2^3 = 0 \quad C_3^3 = 1 \quad C_4^3 = C_5^3 = 0 \end{aligned}$$

Нетрудно проверить, что приведенные значения удовлетворяют формуле (IV, 14). Таким образом, представленный здесь пример для $n = 5$ и примеры, рассмотренные ранее для $n = 3, 4$, подтверждают, что общая формула (IV, 4) отражает реально существующие закономерности структуры диаграмм фазового равновесия в n -компонентных системах.

Остановимся теперь на применении формулы (IV, 4) для исследования азеотропных свойств n -компонентных систем. Для этой цели представим ее в сокращенном виде

$$\sum_{k=1}^n 2^k \Delta_k = 1 + (-1)^{n-1} \quad (IV, 15)$$

где $\Delta_k = N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-$.

Рассмотрим первоначально n -компонентные системы без $(n-1)$ -компонентных азеотропов. При указанном условии формулу (IV, 15) можно переписать следующим образом:

$$2^n \Delta_n = 1 + (-1)^{n-1} - \sum_{k=1}^{n-2} 2^k \Delta_k \quad (IV, 16)$$

В соотношении (IV, 16) величины Δ_k при $k = 1, 2, \dots, n-2$ могут быть определены, согласно термодинамической теории, по данным для $(n-1)$ -компонентных систем, поскольку тип k -компонентной граничной особой точки в n -компонентной системе при $k \leq n-2$ может быть установлен по данным для $(n-1)$ -компонентных систем. Последнее подробно показано ранее на примере 4- и 5-компонентных систем. Таким образом, формула (IV, 16) позволяет судить об азеотропных свойствах n -компонентных систем по данным для $(n-1)$ -компонентных систем.

В частности, из формулы (IV, 16) вытекает следующее простое правило. Если

$$1 + (-1)^{n-1} + 2n + \sum_{k=2}^{n-2} 2^k M_k < 2^n \quad (IV, 17)$$

где M_k — общее число k -компонентных азеотропов, то в системе нет n -компонентного азеотропа, или, что является очень маловероятным, в системе имеется по крайней мере два n -компонентных азеотропа. Действительно, при условии (IV, 17) при любых типах особых точек величина правой части соотношения (IV, 16) не может быть равна $\pm 2^n$, а следовательно, соотношение (IV, 16) может выполняться только при условии $\Delta_n = 0$, из которого и вытекает сформулированный вывод. При $n = 4, 5, 6$ неравенство (IV, 17) соответственно принимает вид:

$$M_2 < 2, M_2 + 2M_3 < 5, M_2 + 2M_3 + 4M_4 < 13$$

Равенство $\Delta_n = 0$ может встретиться, конечно, не только когда справедливо неравенство (IV, 17), но и в более широком круге случаев при расчете Δ_n непосредственно по формуле (IV, 16). При этом равенство $\Delta_n = 0$ по-прежнему с большой вероятностью свидетельствует об отсутствии в системе n -компонентного азеотропа. В тех случаях, когда из формулы (IV, 16), по данным для $(n-1)$ -компонентных систем, следует $\Delta_n = \pm 1$, в n -компонентной системе обязательно должен быть хоть один n -компонентный азеотроп.

Заметим, что в соответствии с имеющимся в литературе мнением, с ростом числа компонентов можно предполагать уменьшение вероятности образования азеотропов. В связи с этим в n -компонентных системах с ростом n будет возрастать роль случаев, когда $M_{n-1} = 0$, т. е. случаев, когда формула (IV, 16) позволяет получить определенный ответ о структуре диаграммы n -компонентной системы по данным для $(n-1)$ -компонентных систем. Отметим также, что применение формулы (IV, 16) особенно упрощается, когда, например, $M_{n-1} = 0, M_{n-2} = 0, \dots, M_3 = 0$. При этом для выяснения типов особых точек и определения возможных типов диаграмм в n -компонентной системе фактически требуется полная информация только о диаграммах в тройных системах.

Перейдем к n -компонентным системам, в которых $M_{n-1} = 1$. Запишем уравнение (IV, 15) в виде

$$2^n \Delta_n = \delta - 2^{n-1} \Delta_{n-1} \quad (IV, 18)$$

где

$$\delta = 1 + (-1)^{n-1} - \sum_{k=1}^{n-2} 2^k \Delta_k \quad (IV, 19)$$

причем величина δ , как и ранее, определяется данными для $(n-1)$ -компонентных систем. Правая часть уравнения (IV, 18) может принимать значения: 0, $\pm 2^n$, поскольку Δ_n — целое число, равное 0 или ± 1 . В соответствии с этим при $\Delta_{n-1} = \pm 1$ величина δ принимает только определенные значения, по которым можно раз-

личать ряд случаев, а именно: А) $\delta = 2^{n-1}$; В) $\delta = -2^{n-1}$; С) $\delta = 3 \cdot 2^{n-1}$; D) $\delta = -3 \cdot 2^{n-1}$. Рассмотрим некоторые правила, относящиеся к перечисленным случаям.

Допустим, что в системе имеется $(n-1)$ -компонентный азеотроп с минимумом температуры кипения относительно $(n-1)$ -компонентной системы, причем n — четное число. Тогда указанный азеотроп в n -компонентной системе может образовать неустойчивый узел ($\Delta_{n-1} = -1$) или седло $(n-2)$ -го порядка ($\Delta_{n-1} = +1$) и, согласно формуле (IV, 18), в случаях А и В для n -компонентной системы будут возможны следующие типы диаграмм:

	N_{n-1}^-	C_{n-1}^+	Δ_{n-1}	Δ_n	В
А	0	1	1	0	-1
В	1	0	-1	1	0

При определенном соотношении температур кипения, соответствующих особым точкам на границе концентрационного симплекса, некоторые типы диаграмм оказываются единственно возможными. Например, если температура кипения $(n-1)$ -компонентного азеотропа наименьшая среди температур кипения в граничных особых точках, то в случае А в системе должен быть n -компонентный азеотроп. Действительно, если при $\Delta_n = 0$ не имеется n -компонентного азеотропа, то в точку $(n-1)$ -компонентного седлового азеотропа, согласно структуре седла, должна входить дистилляционная линия, выходящая из некоторой граничной точки с меньшей температурой кипения. Однако по условию на диаграмме такой точки нет. Следовательно, в случае А возможен либо вариант II с n -компонентным азеотропом, либо вариант I, но с наличием в системе по меньшей мере двух n -компонентных азеотропов.

Таким образом, в n -компонентной системе с четным числом компонентов и одним $(n-1)$ -компонентным азеотропом с минимумом температуры кипения должен быть n -компонентный азеотроп, если $\delta = 2^{n-1}$ и температура кипения $(n-1)$ -компонентного азеотропа является наименьшей среди температур кипения во всех граничных особых точках. Частным случаем сформулированного положения является пример, приведенный ранее на рис. IV, 11 и IV, 12.

Перейдем к n -компонентным системам с нечетным числом компонентов. В этом случае $(n-1)$ -компонентный азеотроп с минимумом температуры кипения относительно $(n-1)$ -компонентной системы может образовать в n -компонентной системе или неустойчивый узел, или седло порядка $n-2$. Однако на этот раз индекс узла 1 и $\Delta_{n-1} = 1$, а индекс седла -1 и $\Delta_{n-1} = -1$, в связи с чем в n -компонентной системе, согласно формуле (IV, 18), будут возможны следующие типы диаграмм:

	N_{n-1}^+	C_{n-1}^-	Δ_{n-1}	Δ_n	В
А	1	0	1	0	-1
В	0	1	-1	1	0

Здесь опять некоторые варианты могут оказаться исключенными. Если, например, температура кипения $(n - 1)$ -компонентного азеотропа является наименьшей среди температур кипения в граничных особых точках, то в случае В, т. е. при $\delta = -2^{n-1}$, в системе должен быть хотя один n -компонентный азеотроп. Доказательство аналогично предыдущему случаю.

Рассмотрим теперь n -компонентные системы с $(n - 1)$ -компонентным азеотропом, имеющим максимальную температуру кипения относительно $(n - 1)$ -компонентной системы. В этом случае $(n - 1)$ -компонентный азеотроп в n -компонентной системе или устойчивый узел с индексом 1, или седло первого порядка с индексом -1 при четном и нечетном значениях n . Соответственно этому, из формулы (IV, 18) находим следующие типы диаграмм:

	N_{n-1}^+	C_{n-1}^-	Δ_{n-1}	A	Δ_n	B
I	0	1	-1	1		0
II	1	0	1	0		-1

В случае В, если температура кипения $(n - 1)$ -компонентного азеотропа является наибольшей среди температур кипения в граничных особых точках, то в n -компонентной системе должен быть n -компонентный азеотроп. Действительно, в противном случае не найдется особых точек, к которым смогла бы примыкать дистилляционная линия, выходящая из точки седла первого порядка, поскольку $C_{n-1}^- = 1$.

Иллюстрацией к сформулированному положению являются рис. IV, 13, IV, 14.

Пусть теперь по данным для $(n - 1)$ -компонентных систем известно, что $\delta = 3 \cdot 2^{n-1}$ или $\delta = -3 \cdot 2^{n-1}$ и в n -компонентной системе имеется один $(n - 1)$ -компонентный азеотроп, т. е. $\Delta_{n-1} = \pm 1$. При этих условиях из формулы (IV, 18) видно, что $|\Delta_n| = 1, 2$ в зависимости от значений δ и Δ_{n-1} . Последнее означает, что в системе должен быть хотя один n -компонентный азеотроп.

В общем случае формула (IV, 18), разумеется, может не приводить к однозначным выводам и тогда ее роль заключается в определении возможных типов диаграмм в n -компонентной системе при заданных диаграммах в системах с меньшим числом компонентов. При этом в конкретных случаях для отбора наиболее вероятных диаграмм из числа термодинамически возможных могут быть использованы нетермодинамические ограничения, касающиеся характера межмолекулярного взаимодействия компонентов или предполагающие тот или иной вид зависимости термодинамических функций от состава раствора и т. п. Рассмотрение перечисленных вопросов позволяет рационально подойти к исследованию фазового равновесия в системах с большим числом компонентов и выяснить возможные варианты проведения процессов дистилляции и ректификации.

НЕЛОКАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ

Общая формула (IV, 4), выведенная ранее, относится ко всему концентрационному симплексу n -компонентной системы в целом. Последний, однако, включает в себя ряд геометрических комплексов, образованных симплексами меньшей размерности. Например, в концентрационный симплекс 5-компонентной системы входят комплексы тетраэдров, треугольников, а также ребер и вершин. Это приводит к вопросу о нелокальных закономерностях на каждом из геометрических комплексов, а именно: требуется выяснить соотношение между числами особых точек, которые принадлежат геометрическому комплексу из симплексов определенной размерности. Решение поставленного вопроса [24] позволяет дополнить формулу (IV, 4) рядом соотношений и получить полную систему уравнений, описывающих нелокальные закономерности.

В общем случае решение указанного вопроса состоит в применении формулы (IV, 4) к симплексам всех размерностей, которые имеются в заданном концентрационном симплексе, и в последующем учете граничных условий, представленных для 4- и 5-компонентных систем в табл. III, 1 и III, 2. Рассмотрим сначала характерный пример. Обратимся к комплексу треугольников в концентрационном симплексе 5-компонентной системы. В применении к каждому из 10 треугольников формула (IV, 4), как показано ранее (см. стр. 72), дает

$$N_{1t}^+ - C_{1t}^- + 2(N_{2t}^+ - C_{2t}^-) + 4(N_{3t}^+ - C_{3t}^-) = 1$$

где индексом t подчеркнута, что речь идет о типе особых точек относительно тройной системы с номером $t = 1, 2, \dots, 10$. После суммирования по t находим:

$$\sum_t N_{1t}^+ - C_{1t}^- + 2(N_{2t}^+ - C_{2t}^-) + 4(N_{3t}^+ - C_{3t}^-) = 10 \quad (IV, 20)$$

Соотношение (IV, 20) связывает числа особых точек, тип которых определен относительно тройных систем, задача, однако, состоит в выводе соотношения между числами особых точек, тип которых определен относительно 5-компонентной системы. В связи с этим воспользуемся табл. III, 2 и учтем, что величина $\sum_t N_{1t}^+$ равна числу особых точек типа u_{13} и n_{13} на комплексе треугольников. Согласно данным таблицы, видно, что точки $u_{15}, n_{15}, c_{15}^1, c_{15}^2, c_{15}^3$ порождают в комплексе треугольников соответственно следующие числа точек: $6u_{13}, 6n_{13}, 3u_{13}, 1u_{13}$ и $1n_{13}, 3n_{13}$. Таким образом, получаем

$$\sum_t N_{1t}^+ = 6U_1 + 6N_1 + 3C_1^1 + 2C_1^2 + 3C_1^3 \quad (IV, 21)$$

где $U_1, N_1, C_1^1, C_1^2, C_1^3$ — числа особых точек типа $u_{15}, n_{15}, c_{15}^1, c_{15}^2, c_{15}^3$, соответственно. (В обозначениях чисел особых точек для

краткости опущен индекс 5, поскольку из текста ясно, что речь идет о типе особых точек относительно 5-компонентной системы.)

Аналогичным способом с помощью граничных условий табл. III, 2 можно установить следующие соотношения

$$\begin{aligned} \sum_i C_{1i}^- &= 3C_1^1 + 4C_1^2 + 3C_1^3 \\ \sum_i N_{2i}^+ &= 3U_2 + 3N_2 + 2C_2^1 + C_2^{21} + C_2^{20} + C_2^3 \\ \sum_i C_{2i}^- &= 3S_2^1 + C_2^1 + 2C_2^{21} + 2C_2^{20} + 3S_2^3 + C_2^3 \\ \sum_i N_{3i}^+ &= U_3 + N_3 + C_3^1 + C_3^{22} + C_3^{20} + C_3^3 \\ \sum_i C_{3i}^- &= S_3^1 + C_3^{21} + S_3^3 \end{aligned} \quad (IV, 22)$$

где обозначения расшифровываются по тому же принципу, что и в соотношении (IV, 21).

Подстановка соотношений (IV, 21), (IV, 22) в (IV, 20) дает:

$$\begin{aligned} &2(U_3 + N_3 + C_3^1 + C_3^{22} + C_3^{20} + C_3^3 - S_3^1 - C_3^{21} - S_3^3) + \\ &+ (3U_2 + 3N_2 + C_2^1 + C_2^3 - 3S_2^1 - 3S_2^3 - C_2^{21} - C_2^{20}) + \\ &+ (3U_1 - 3N_1 - C_1^1) = 5 \end{aligned} \quad (IV, 23)$$

Формула (IV, 23) устанавливает соотношение между числами особых точек 5-компонентной системы, расположенных на комплексе треугольников концентрационного симплекса. Справедливость формулы (IV, 23) можно проиллюстрировать на примере системы ацетон — бензол — изопропанол — толуол — циклогексан. Если по указанным ранее (см. стр. 85) типам особых точек данной системы подсчитать их числа на комплексе треугольников и подставить эти числа в формулу (IV, 23), то получим $2(0+0+0+1+0+0+1-0-0-0) + (3 \cdot 0 + 3 \cdot 1 + 0 + 0 - 3 \cdot 1 - 3 \cdot 0 - 3 - 0) + (3 \cdot 2 - 3 \cdot 0 - 0) = 5$, как и должно быть. Формулы для остальных комплексов концентрационного пентатопа рассмотрены в работе [24], они могут быть получены аналогичным способом.

Остановимся теперь на результатах, к которым приводит исследование нелокальных закономерностей на геометрических комплексах в более простых случаях 3- и 4-компонентных систем. Применение описанного выше метода для 4-компонентных систем с использованием граничных условий табл. III, 1 дает [24] следующую систему уравнений

$$U_1 + C_1^2 - N_1 - C_1^1 + 2(U_2 + C_2^2 + S_2^2 - N_2 - C_2^1 - S_2^1) + 4(U_3 + C_3^2 + S_3^2 - N_3 - C_3^1 - S_3^1) + 8(U_4 + S_4^2 - N_4 - S_4^1) = 0 \quad (IV, 24)$$

$$4(U_3 + N_3 + C_3^2 + C_3^1 - S_3^2 - S_3^1) + 4(U_2 + N_2 - S_2^2 - S_2^1) + 3U_1 + 3N_1 - C_1^2 - C_1^1 = 4 \quad (IV, 25)$$

$$2(N_2 + S_2^1 + C_2^2 - U_2 - S_2^2 - C_2^1) - 3U_1 + 3N_1 - C_1^1 + C_1^2 = 0 \quad (IV, 26)$$

$$U_1 + N_1 + C_1^1 + C_1^2 = 4 \quad (IV, 27)$$

где U_1, C_1^1 — числа особых точек типа u_{14}, c_{14}^1 в 4-компонентной системе; остальные обозначения расшифровываются аналогично.

Соотношение (IV, 24) есть ни что иное, как уравнение (IV, 3) в необходимых здесь обозначениях. Формула (IV, 25) относится к комплексу треугольников концентрационного тетраэдра, формула (IV, 26) — к комплексу ребер. Формула (IV, 27) относится к комплексу вершин и учитывает тот факт, что тетраэдр имеет 4 вершины. Отметим, что с помощью системы уравнений (IV, 24) — (IV, 27) после несложных преобразований можно получить формулу (IV, 6) для $n = 4$, которая, как упоминалось, непосредственно из одного уравнения (IV, 4) выведена быть не может. Кроме того, с учетом сказанного формулы (IV, 4) и (IV, 6) дополняют друг друга в том отношении, что они могут фигурировать как независимые уравнения в системе, если заменить, например, уравнение (IV, 26) на (IV, 6).

В случае тройных систем аналогичная система уравнений имеет более простой вид:

$$U_1 + N_1 - C_1^1 + 2(U_2 + N_2 - S_2^{10} - S_2^{11}) + 4(U_3 + N_3 - S_3^1) = 1 \quad (IV, 28)$$

$$U_1 + U_2 + S_2^{10} - N_1 - N_2 - S_2^{11} = 0 \quad (IV, 29)$$

$$U_1 + N_1 + C_1^1 = 3 \quad (IV, 30)$$

Уравнение (IV, 28) относится к концентрационному треугольнику и представляет собой уравнение (IV, 4) для $n = 3$, в котором числа особых точек записаны с указанием типа особой точки, как это делалось в предыдущих случаях. Уравнение (IV, 29) относится к комплексу ребер и, в сущности, учитывает, что, согласно теореме Пуанкаре [54], на замкнутом контуре число максимумов температуры кипения должно быть равно числу минимумов. Соотношение (IV, 20) вытекает из того, что комплекс вершин треугольника содержит три точки.

О КЛАССИФИКАЦИИ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Широкие экспериментальные исследования свидетельствуют о весьма разнообразном характере фазовых равновесий в различных многокомпонентных системах. При этом объем экспериментальных данных продолжает быстро возрастать в связи с разработками новых технологических схем ректификации и исследованиями термодинамических свойств растворов. Указанные обстоятельства определяют интерес к систематизации экспериментальных данных на основе общей классификации диаграмм фазового равновесия. Что касается самой классификации, то задача заключается в рациональном подразделении реальных систем на классы, в рамках каждого из которых можно объяснить или предвидеть свойства целого ряда систем на основе общей структуры диаграммы фазового равновесия. Кроме того, задача состоит также

в определении всех классов и типов диаграмм, которые возможны с точки зрения термодинамической теории фазовых равновесий.

Обсудим сформулированные вопросы с учетом результатов работ [3, 24, 25, 29, 53, 55, 56]. При этом наметим следующий план. Будем связывать тем или иным способом класс многокомпонентных систем с числом азеотропов [56], имеющихся на диаграмме состояния. Помимо того, введем понятие о типе диаграммы состояния [3, 25], характеризуя его набором чисел особых точек каждого из возможных видов. При таком подходе число азеотропов играет роль удобного внешнего признака, выделяющего сравнительно небольшое число типов диаграмм. Числа же особых точек с учетом их типа позволяют охарактеризовать диаграмму-состояния в отношении ее структуры, причем исследование и классификация диаграмм оказываются тесно связанными с термодинамико-топологическими структурными закономерностями, рассмотренными ранее. В то же время классификация диаграмм по характеру и числу особых точек обусловлена тем, что особые точки определяют качественный вид диаграммы фазового равновесия и характер протекания процессов дистилляции и ректификации.

Выше выведены системы неопределенных диофантовых уравнений, выражающих для особых точек правила сочетания как во всем концентрационном симплексе, так и на каждом из его геометрических комплексов. Целочисленные положительные решения системы неопределенных уравнений позволяют, в принципе, определить все возможные типы диаграмм равновесия жидкость — пар и установить минимальное количество признаков, по которым следует различать типы диаграмм [24]. Систематизация решений по этим признакам в указанном выше плане означает, по существу, классификацию диаграмм равновесия жидкость — пар.

Обратимся теперь к случаю тройных систем, который представляет непосредственный практический интерес и дает наиболее наглядную иллюстрацию. Рассмотрим совместно систему следующих уравнений:

$$\begin{aligned} U_1 + N_1 - C_1^1 + 2(U_2 + N_2 - S_2^{10} - S_2^{11}) + 4\Delta_3 &= 1 \quad (\text{а}) \\ U_1 + U_2 + S_2^{10} - N_1 - N_2 - S_2^{11} &= 0 \quad (\text{б}) \\ U_1 + N_1 + C_1^1 &= 3 \quad (\text{в}) \\ U_2 + S_2^{10} &= M_2 - M_2^+ \quad (\text{г}) \\ N_2 + S_2^{11} &= M_2^+ \quad (\text{д}) \end{aligned} \quad (\text{IV, 31})$$

Здесь уравнения (а) — (в) не что иное, как уравнения (IV, 28) — (IV, 30), причём для сокращения введено обозначение $\Delta_3 = U_3 + N_3 - S_3^1$. В уравнениях (г), (д) M_2 — общее число бинарных азеотропов в тройной системе, а M_2^+ — число бинарных азеотропов с положительными отклонениями от закона Рауля, т. е. с минимумом температуры кипения относительно двойной системы. Уравнение (д) означает, что в тройной системе положительных

бинарный азеотроп может образовать или неустойчивый узел, или седловую точку типа S_2^{11} . Аналогичный смысл имеет уравнение (г) для числа $M_2 - M_2^+$ бинарных азеотропов с максимумом температуры кипения. Уравнения (г), (д) используются с целью введения удобных классификационных величин M_2 и M_2^+ . Для решения системы (IV, 31) получим выражения для S_2^{11} , S_2^{10} и U_1 из уравнений (д), (г) и (б), соответственно. Далее последовательно найдем формулы для C_1^1 и Δ_3 из уравнений (в) и (а). В результате имеем:

$$\begin{aligned} U_1 &= 2M_2^+ - M_2 + N_1 \\ C_1^1 &= 3 - 2N_1 - 2M_2^+ + M_2 \\ S_2^{10} &= M_2 - M_2^+ - U_2 \\ S_2^{11} &= M_2^+ - N_2 \\ \Delta_3 &= 1 + M_2 - M_2^+ - N_1 - N_2 - U_2 \end{aligned} \quad (\text{IV, 32})$$

Соотношения (IV, 32) показывают, что на диаграммах равновесия жидкость — пар в тройных системах по величинам M_2 , M_2^+ , N_1 , N_2 , U_2 можно судить о числе особых точек остальных типов. Так, для системы метанол — метилацетат — хлороформ [21], согласно диаграмме на рис. II. 1, б, имеем $M_2 = 3$, $M_2^+ = 2$, $N_1 = 0$, $N_2 = 2$, $U_2 = 1$. Расчет по формулам (IV, 32) приводит к правильным значениям: $U_1 = 1$, $C_1^1 = 2$, $S_2^{10} = 0$, $S_2^{11} = 0$, $\Delta_3 = -1$.

С другой стороны, придавая в формулах (IV, 32) величинам M_2 , M_2^+ , N_1 , N_2 , U_2 произвольные значения из области допустимых, можно найти все целочисленные решения системы (IV, 31) и определить возможные типы диаграмм равновесия жидкость — пар.

Область допустимых значений устанавливается с учетом ряда ограничений, связанных с физико-химическим смыслом задачи. К числу указанных общих ограничений относятся: условие неотрицательности чисел особых точек и условие о наличии на диаграмме хотя бы одного неустойчивого и устойчивого узла, поскольку среди конечного числа особых точек всегда есть точка с наименьшим и наибольшим значением температуры кипения. Сформулированные условия приводят в общем случае к несложной системе неравенств для определения допустимых значений N_1 , N_2 , U_2 при заданных значениях M , M^+ .

Однако при классификации диаграмм целесообразно дополнительно ограничиться рассмотрением только таких классов, в которых в двойной системе оказывается не более одного двойного азеотропа, а в тройной системе — не более одного тройного азеотропа. Введенное ограничение не является обязательным и используется лишь для выделения тех классов диаграмм, которые, судя по обширным экспериментальным данным, наиболее актуальны. Если учитывать последнее ограничение, то определение области

Таблица IV, 1

Типы диаграмм дистилляционных линий в тройных системах

№	M_2	M_2^+	N_1	N_2	U_2	U_1	C_1	S_2^{10}	S_2^{11}	Δ_3
1	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0
2	1	1	0	0	0	1	2	0	1	1
3			0	1	0	1	2	0	0	0
4			1	0	0	2	0	0	1	0
5			1	1	0	2	0	0	0	-1
6		0	1	0	0	0	2	1	0	1
7			1	0	1	0	2	0	0	0
8			2	0	0	1	0	1	0	0
9			2	0	1	1	0	0	0	-1
10	2	2	0	0	0	2	1	0	2	1
11			0	1	0	2	1	0	1	0
12			0	2	0	2	1	0	0	-1
13		1	0	0	1	0	3	0	1	1
14			0	1	0	0	3	1	0	1
15			0	1	1	0	3	0	0	0
16			1	0	0	1	1	1	1	1
17			1	0	1	1	1	0	1	0
18			1	1	0	1	1	1	0	0
19			1	1	1	1	1	0	0	-1
20		0	2	0	0	0	1	2	0	1
21			2	0	1	0	1	1	0	0
22			2	0	2	0	1	0	0	-1
23	3	3	0	0	0	3	0	0	3	1
24			0	1	0	3	0	0	2	0
25			0	2	0	3	0	0	1	-1
26		2	0	0	1	1	2	0	2	1
27			0	1	0	1	2	1	1	1
28			0	1	1	1	2	0	1	0
29			0	2	0	1	2	1	0	0
30			0	2	1	1	2	0	0	-1
31		1	1	1	0	0	2	2	0	1
32			1	0	1	0	2	1	1	1
33			1	0	2	0	2	0	1	0
34			1	1	1	0	2	1	0	0
35			1	1	2	0	2	0	0	-1
36		0	3	0	0	0	0	3	0	1
37			3	0	1	0	0	2	0	0
38			3	0	2	0	0	1	0	-1

допустимых значений дополнительно упрощается, а именно: при заданных значениях M_2 и M_2^+ возможные значения N_1 (и одновременно значения U_1, C_1) фактически определяются расположением азеотропов на границе концентрационного треугольника. Что касается значений N_2, U_2 , то они выбираются соответственно из интервалов $[0, M_2^+]$ и $[0, M_2 - M_2^+]$ с учетом указанных выше общих условий. Решения системы (IV, 31), найденные с помощью описанных приемов, представлены в табл. IV, 1.

В связи со сказанным ранее, табл. IV, 1, в сущности, является классификационной таблицей типов диаграмм равновесия жидкость — пар в тройных системах. Для каждого типа нетрудно построить вид диаграммы фазового равновесия и таким образом определить все возможные виды диаграмм равновесия жидкость — пар (рис. IV, 17).

Остановимся подробнее на классификационных признаках в табл. IV, 1 и на рис. IV, 17. Как и в работе [25], все тройные системы можно разбить на четыре группы $M_2 = 0, 1, 2, 3$. Затем, следуя работе [56], целесообразно использовать понятие класса систем; здесь для определения класса служат величины M_2, M_2^+ , и таких классов оказывается 10. Класс тройной системы фактически определяется данными по двойным системам, в связи с чем табл. IV, 1 и рис. IV, 17 позволяют легко установить возможный характер диаграммы в тройной системе при заданных двойных системах. При этом, согласно табл. IV, 1, число возможных вариантов оказывается небольшим, особенно, если вспомнить, что число N_1 также определяется по данным для двойных систем.

Тип диаграммы, в соответствии со сказанным ранее, задается набором чисел: $N_1, N_2, U_2, U_1, C_1, S_2^{10}, S_2^{11}, \Delta_3$. Формулы (IV, 32) показывают, что в рамках одного класса для определения типа диаграммы достаточно задать лишь три числа N_1, N_2, U_2 .

Таким образом, указание о том, что тройная система относится, например, к классу 2.2 и типу 010 позволяет полностью охарактеризовать систему в отношении числа и типа имеющихся в ней особых точек.

Теперь обратим внимание, что, согласно рис. IV, 17, одному типу диаграммы иногда соответствует два различных геометрических вида диаграмм, обозначаемых a и b , когда играет роль расположение особых точек. В целом в тройных системах оказывается 38 типов диаграмм и 49 видов.

Остановимся дополнительно в сопоставительном аспекте на результатах работ, приводящих к рассмотренной классификации. Первые шаги в этом направлении принадлежат Шрейнемакерсу [57—59], в работах которого возможные типы сочетания особых точек определялись из наглядных геометрических соображений, в связи с чем классификация диаграмм оказалась недостаточно полной.

Наиболее существенный шаг сделан в работе [25], где для тройных систем выведено правило азеотропии и на его основе построено

определение и классификация типов диаграмм по числу и характеру имеющихся особых точек. Следует отметить, что в работе [25] не проводилось различие между точками типа n_r и u_r ($r = 1, 2, 3$), S_2^{10} и S_2^{11} . Другими словами, диаграммы, отличающиеся лишь направлением стрелок на дистилляционных линиях (антиподы), отнеслись к одному типу.

Такой подход оправдан в отношении сокращения числа различаемых типов диаграмм, но излишне экономен. Действительно, тройные системы с диаграммами антиподами имеют совершенно различную физико-химическую природу и при исследовании

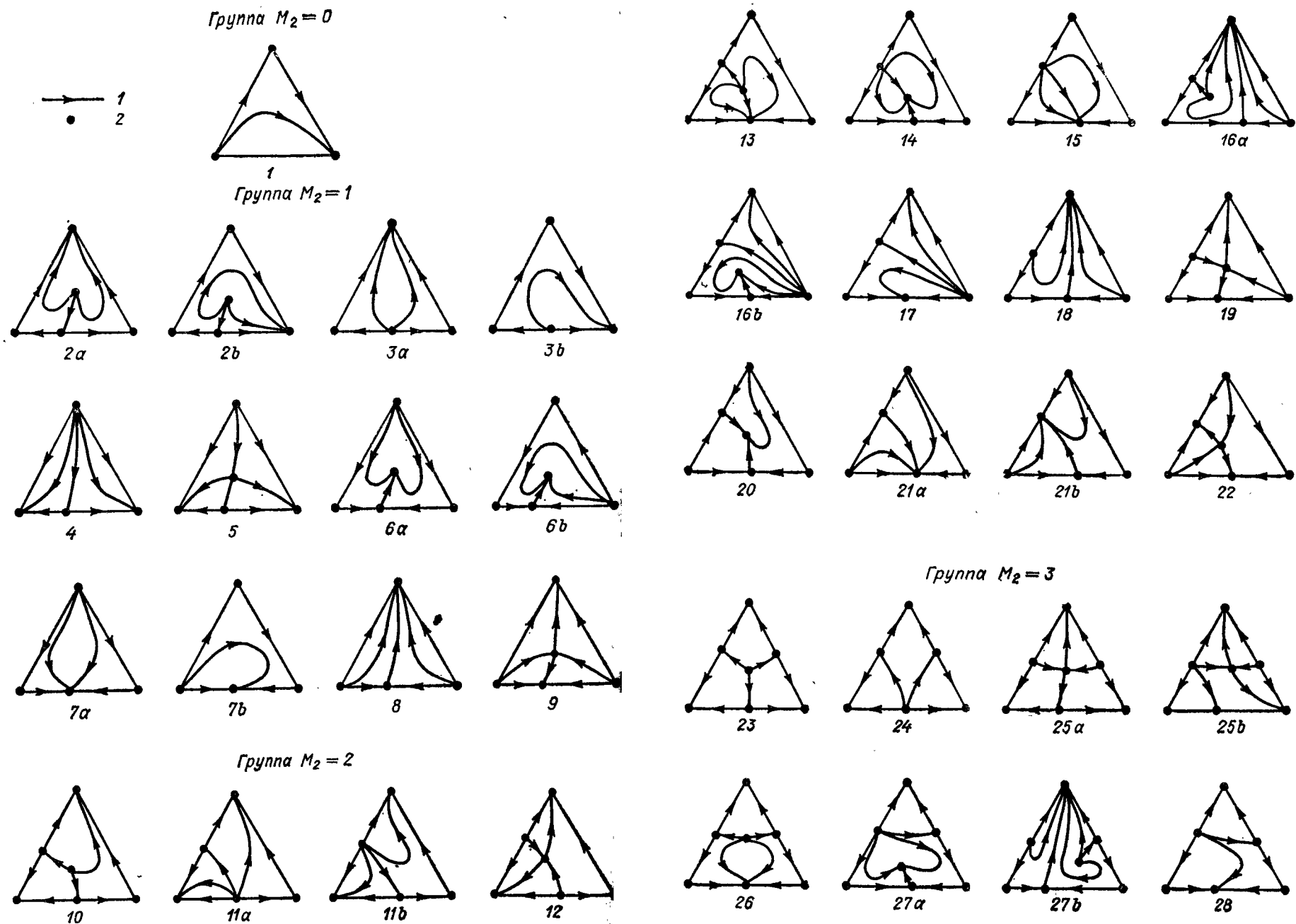


Рис. IV, 17. Виды диаграмм дистилляционных линий и равновесия
 1—дистилляционные линии, определяющие структуру диаграмм; 2—особые точки.
 Номера 1—28 под диаграммами отвечают номеру типа в табл. IV, 1; буквами *a*, *b* раз-

личаются виды диаграмм одного типа.
 жидкость — пар в тройных системах:

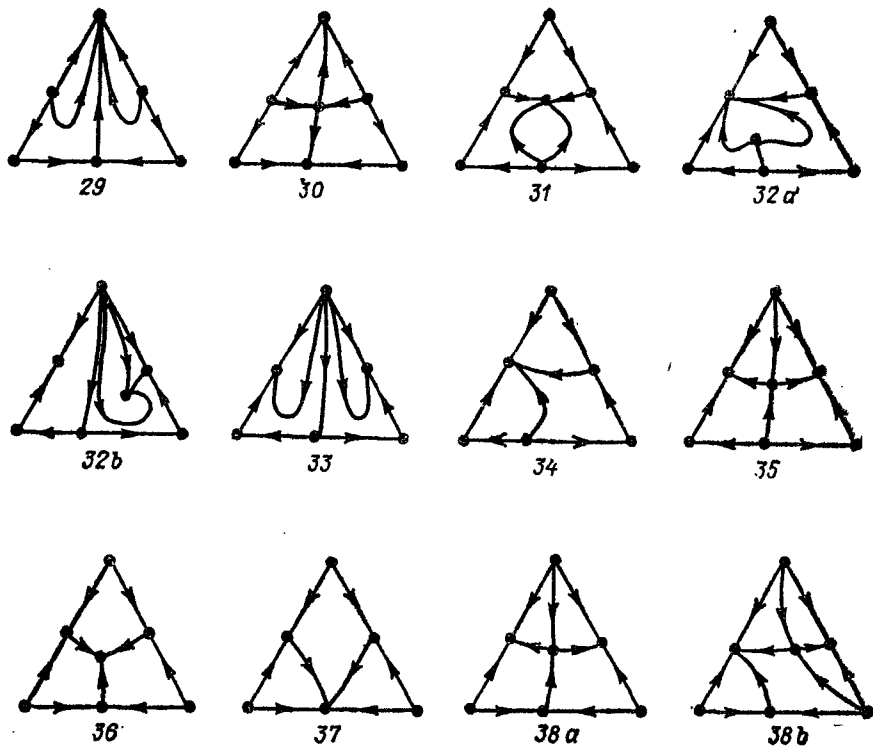


Рис. IV, 17. (продолжение): Номера 29—38 под диаграммами отвечают номеру типа в табл. IV, 1.

фазовых равновесий совсем не безразлично, какой азеотроп имеется в системе с минимумом или максимумом температуры кипения.

Кроме того, поведение подобных тройных систем при проведении процессов дистилляции и ректификации оказывается весьма различным и может потребовать разного технологического оформления. По этим причинам здесь проведено более подробное рассмотрение.

Если же в табл. IV, 1 снять различие между неустойчивыми и устойчивыми узлами и 2-компонентными седлами, то получим 16 типов диаграмм, установленных в работе [25]. В работах [29, 55] предложено дополнить классификацию работы [25] на основе учета поведения линий, на которых коэффициент распределения одного из компонентов $K_i = y_i/x_i$ равен единице. В результате удалось обнаружить новые виды диаграмм, не представленные среди 22 видов диаграмм работы [25]. Эти диаграммы имеются на рис. IV, 17. Кроме того, в работах [55, 56] класс системы определялся по числу двойных M_2 и тройных M_3 азеотропов. Такая возможность остается и в табл. IV, 1, поскольку $M_3 = |\Delta_3|$, однако для решения задач о допустимых типах диаграмм в тройной системе при заданных

двойных системах удобнее не пользоваться величиной M_3 как исходным классификационным признаком.

Отметим, что результаты работ [29, 55] в равной мере представляют интерес как по отношению к работе [25], так и к рассмотренной выше классификации. В последнем случае каждому из видов диаграмм дистилляционных линий на рис. IV, 17, в свою очередь, может отвечать ряд различных диаграмм линий с единичным значением коэффициента распределения. Таким образом, возможна дальнейшая детализация классификационных признаков, которая вполне целесообразна, поскольку с особенностями поведения линий $K_i = 1$ могут быть связаны особенности ректификации.

Если обратиться к экспериментальным данным по фазовым равновесиям, то можно убедиться, что по большей части типы диаграмм табл. IV, 1 уже обнаружены в настоящее время. Не все типы диаграмм встречаются одинаково часто, однако при имеющемся количестве изученных систем обоснованные статистические выводы, по-видимому, преждевременны из-за некоторых субъективных факторов. В частности, многие исследования связаны с поисками азеотропообразующих разделяющих агентов со специальными свойствами, необходимыми для азеотропной ректификации. Кроме того, после открытия тройных седловых азеотропов предприняты исследования для серий тройных систем именно этого типа. Есть также типы, пока не обнаруженные экспериментально, например, тип 000 класс 1.1 (см. рис. IV, 17). Однако не имеется общетермодинамических принципиальных оснований исключать подобные случаи из рассмотрения. Здесь уместно отметить, что сравнительно недавно не было хорошо известных теперь примеров систем с тройным седловым азеотропом.

Метод систем неопределенных уравнений [24], примененный выше к тройным системам, аналогичным образом может быть использован для классификации систем с большим числом компонентов, когда геометрическая наглядность, характерная для тройных систем, уменьшается. Системы неопределенных уравнений могут быть также использованы для решения более узких задач по исследованию типов диаграмм со специальными свойствами [24].

В заключение заметим, что круг вопросов, рассмотренных выше для многокомпонентных азеотропных систем с нереагирующими веществами, возникает и в случаях систем с гетероазеотропами и с химическими реакциями. С результатами, полученными в этом направлении, можно познакомиться по работам [9, 60—67], в которых в полной мере вскрывается и учитывается своеобразие подобных систем.

ТАНГЕНЦИАЛЬНАЯ АЗЕОТРОПИЯ. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В двух предыдущих главах рассмотрены основные структурные закономерности диаграмм фазового равновесия. Однако в стороне остался важный вопрос о закономерностях перехода от одного типа диаграмм к другому. Этот переход, связанный с преобразованием диаграммы, может происходить в результате изменения внешних условий, при которых рассматривается равновесие между жидкостью и паром. Так, при изобарических условиях заданное давление может быть различным. В общем случае могут иметь значение и другие внешние условия, характеризующие наличие внешних полей и т. п.

Цель настоящей главы состоит в исследовании структурных изменений диаграмм состояния. Этот вопрос в иной формулировке непосредственно связан с изучением тангенциальной азеотропии, т. е. явлений, которые возникают в момент изменения структуры. В практическом отношении решение поставленных вопросов указывает пути преобразования фазового равновесия в нужном для инженера-технолога направлении.

ПОНЯТИЕ О ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ АЗЕОТРОПИИ

Рассмотрим гетерогенную n -компонентную систему, состоящую из жидкой и паровой фаз. Для определенности выберем в качестве независимо изменяющегося внешнего параметра давление. Далее допустим, что смесь содержит $(n - 1)$ -компонентный азеотроп.

Тогда из предельного уравнения (1,59) для азеотропной смеси при некотором постоянном значении давления имеем:

$$\left(\frac{dT}{dx_s}\right)_{x_s=0} = -\frac{RT^2(K_s^0 - 1)}{Q_{12}} \quad (V, 1)$$

где K_s^0 — предельное значение коэффициента распределения компонента s при $x_s \rightarrow 0$.

Очевидно, если $K_s^0 < 1$, то $(dT/dx_s)_{x_s=0} > 0$ и, наоборот, если $K_s^0 > 1$, то $(dT/dx_s)_{x_s=0} < 0$. Таким образом, температура кипения смесей, расположенных в окрестности исследуемого азеотропа, может быть больше или меньше его температуры кипения в зависимости от того, является ли компонент тяжелолетучим ($K_s < 1$) или легколетучим ($K_s > 1$) в принятом интервале составов. Нас в дальнейшем будет интересовать случай, когда $K_s^0 = 1$. Тогда, как следует из уравнения (V, 1), $(dT/dx_s)_{x_s=0} = 0$. Это означает, что функция $T = f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ имеет безусловный экстремум на границе многообразия составов ($x_s = 0$), в то время как в первых двух случаях при $K_s \neq 1$ имели место условные экстремумы.

Рассмотренный пример, иллюстрируемый рис. V, 1, относится к одному из возможных вариантов тангенциальной азеотропии, а именно: варианту, когда азеотроп, дающий безусловный экстремум температуры (давления), является особой точкой на границе концентрационного симплекса. Для бинарных смесей данный вариант подробно исследован В. В. Свентославским [68]. Им же введен термин «тангенциальная азеотропия», подчеркивающий, что в особой точке, лежащей на границе симплекса, касательная к изобаре температур кипения расположена горизонтально.

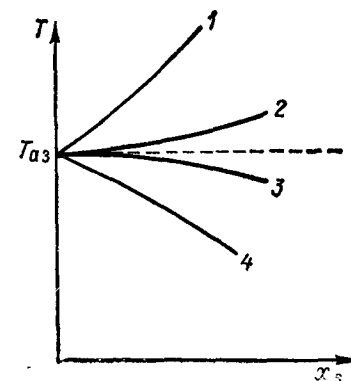


Рис. V, 1. Различные случаи температурных зависимостей в окрестности $(n - 1)$ -компонентного азеотропа при $x_s \rightarrow 0$:
 1 — $(dT/dx_s)_{x_s \rightarrow 0} > 0$; 2, 3 — $(dT/dx_s)_{x_s \rightarrow 0} = 0$;
 4 — $(dT/dx_s)_{x_s \rightarrow 0} < 0$.

ТЕОРИЯ БИФУРКАЦИЙ КАК МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ АЗЕОТРОПИИ

Обычно гетерогенные системы жидкость — пар рассматривают при постоянном давлении или температуре. Экспериментально исследователь получает разрезы или несколько разрезов диаграмм (при $T = \text{const}$ или $p = \text{const}$), причем этим разрезам соответствуют диаграммы равновесного испарения определенной структуры.

При переходе от разреза к разрезу в общем случае траектории диаграммы равновесного испарения будут деформироваться. При этом ее топологическая структура может либо изменяться, либо оставаться неизменной. Здесь представляет теоретический и практический интерес разбиение пространства варьируемого параметра на области, которым соответствует одна и та же топологическая структура диаграммы. Общий подход к решению задач такого типа дается теорией бифуркаций динамических систем [69].

Допустим, рассматривается серия изобарических разрезов диаграммы n -компонентной смеси. В этом случае существует определенный интервал давлений, когда диаграмма не изменяет своей топологической структуры, хотя равновесные соотношения при этом меняются. В общем случае указанный интервал ограничен сверху и снизу значениями параметров, которым соответствует переход от одной структуры диаграммы к другой. Эти значения параметров называются бифуркационными [69]. Таким образом, все пространство параметров разбивается на области, границы между которыми образуют бифуркационные значения этих параметров.

Любую азеотропную точку в концентрационном симплексе размерности m можно рассматривать как точку пересечения многообразий измерения $m - 1$, в каждом из которых для одного из компонентов $K_i = 1$. Число таких пересекающихся многообразий равно числу компонентов, образующих азеотроп. В условиях изменения параметров (давление или температура) эти многообразия образуют в концентрационном симплексе своеобразный подвижный каркас с узлами, соответствующими азеотропным точкам.

Изменение топологической структуры диаграммы связано с изменением структуры рассматриваемого каркаса и определяется совмещением или расщеплением точек пересечения многообразий $K_i = 1$. Последнее и определяет появление или исчезновение азеотропных точек на диаграмме в полном соответствии с теорией бифуркаций, а именно: путем слияния в одну по крайней мере двух азеотропных точек или путем распада одной азеотропной точки по меньшей мере на две.

Для наиболее распространенной группы диаграмм, имеющих на любом элементе симплекса не более одной азеотропной точки, появление новых азеотропов происходит путем распада граничной азеотропной точки на точку, остающуюся внутри граничного

элемента симплекса, и точку, удаляющуюся в глубь симплекса. Аналогично исчезновение n -компонентного азеотропа будет происходить путем слияния точки, соответствующей этому азеотропу, с одной из граничных точек симплекса, отвечающих азеотропам с меньшим числом компонентов или чистым веществом. Если же рассматривается группа диаграмм, в которых на одном элементе концентрационного симплекса может находиться две, три и более азеотропные точки, то в общем случае возможно слияние или расхождение азеотропных точек, расположенных как в пределах одного элемента симплекса, так и на элементах симплекса разной размерности.

Согласно теории бифуркаций динамических систем, вопрос об изменении топологической структуры диаграмм при переменных параметрах можно рассматривать при сколь угодно малых изменениях этих параметров около интересующих нас значений [69]. Если топологическая структура диаграммы при этом не меняется, то данная структура является грубой устойчивой. Если же малые изменения параметров приводят к изменению топологической структуры диаграммы, то такая структура называется тонкой, неустойчивой.

Допустим, рассматривается диаграмма n -компонентной смеси при переменном давлении (температуре). При этом в общем случае все азеотропные точки диаграммы начнут перемещаться с той или иной скоростью вдоль элементов симплекса, на которых они расположены. Пока эти точки остаются в пределах тех же элементов симплекса и не появляются новых азеотропных точек, топологическая структура диаграммы равновесного испарения будет грубой, т. е. сохраняется. Если же в результате изменения давления (температуры) хотя бы один азеотроп исчезнет или появится, то топологическая структура при этом изменится. Давление или температура, соответствующие такому изменению структуры, и являются бифуркационными, а условию появления или исчезновения азеотропов, согласно теории бифуркаций, соответствуют особые точки, которые в дальнейшем будем называть тангенциальными азеотропами. Диаграммы с тангенциальными азеотропами относятся к классу тонких структур, подробно рассматриваемых в теории бифуркаций.

КРАТНОСТЬ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ АЗЕОТРОПОВ

Особую точку, расположенную в концентрационном симплексе, можно охарактеризовать определителем вида:

$$\begin{vmatrix} x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_1} & x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_2} & \dots & x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_{n-1}} \\ x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_1} & x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_2} & \dots & x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n-1}^0 \frac{\partial K_{n-1}}{\partial x_1} & x_{n-1}^0 \frac{\partial K_{n-1}}{\partial x_2} & \dots & x_{n-1}^0 \frac{\partial K_{n-1}}{\partial x_{n-1}} \end{vmatrix}_{n-1} \quad (V, 2)$$

Определитель (V, 2) представляет собой встречавшийся ранее (см. стр. 31) определитель $|B|$ преобразованный по формулам (II, 10) для внутренней особой точки. Если эта особая точка соответствует обычному азеотропу, то определитель (V, 2) не равен нулю. В случае, когда особая точка соответствует тангенциальному азеотропу, определитель (V, 2) оказывается равным нулю, так как имеет хотя одну нулевую строку. С другой стороны, согласно формулам Виета, определитель (V, 2) можно представить как произведение характеристических корней λ_i уравнения (II, 9), поэтому в случае тангенциального азеотропа хотя один из корней λ_i равен нулю. Число нулевых характеристических корней λ_i будем называть в дальнейшем кратностью тангенциального азеотропа.

Отметим, что в концентрационном симплексе размерности $n - 1$, в принципе, возможны тангенциальные азеотропы от 1-й до $(n - 1)$ -й кратности. Рассмотрим различные случаи тангенциальной азеотропии. Допустим, концентрация x_i какого-нибудь компонента равна нулю. Тогда одна из строк определителя (V, 2) содержит только нулевые элементы и граничная особая точка соответствует однократно тангенциальному азеотропу. Этот азеотроп располагается на элементе концентрационного симплекса размерности $n - 2$. Данный случай и был рассмотрен В. В. Свентославским на примере бинарных смесей [68].

Теперь допустим, концентрации двух компонентов i и j равны нулю. Тогда две строки определителя (V, 2) имеют только нулевые элементы, что соответствует случаю двукратно тангенциального азеотропа, который располагается на элементе симплекса размерности $n - 3$. В общем случае, когда r строк определителя (V, 2) являются нулевыми, т. е. концентрации r компонентов равны нулю, имеет место тангенциальный азеотроп r кратности, расположенный на элементе симплекса размерности $n - r - 1$. При наличии тангенциального азеотропа $(n - 1)$ -й кратности концентрации всех компонентов, кроме одного, равны нулю, и указанный азеотроп располагается в одной из вершин симплекса. В дальнейшем тангенциальные азеотропы рассмотренных видов будем называть граничными, подчеркивая тем самым, что они всегда расположены на каком-нибудь элементе границы концентрационного симплекса.

Предположим, что при ненулевых концентрациях компонентов все производные $\partial K_i / \partial x_i$ в одной из строк определителя (V, 2) равны нулю. Тогда коэффициент распределения i -го компонента имеет экстремум или минимум и в этой точке $K_i = 1$. В данном случае также образуется особая точка, соответствующая тангенциальному азеотропу, но расположенная внутри симплекса. Нетрудно убедиться, что указанный азеотроп будет однократно тангенциальным.

Если одному и тому же составу соответствуют стационарные точки коэффициентов распределения r компонентов, причем величины коэффициентов распределения всех компонентов равны еди-

нице, то образуется тангенциальный азеотроп кратности r . Азеотропы такого типа будем называть в дальнейшем внутренними тангенциальными азеотропами.

Не исключена возможность образования смешанных тангенциальных азеотропов, для которых характерны нулевые концентрации определенного числа компонентов наряду с нулевыми значениями производных $\partial K_i / \partial x_j$ для других компонентов. Кратность такого тангенциального азеотропа определяется числом нулевых характеристических корней λ_i или числом нулевых строк в определителе (V, 2). Наиболее вероятными являются тангенциальные азеотропы 1-й кратности, при этом вероятность реализации тангенциальных азеотропов более высокой кратности убывает.

ПРАВИЛА СОПРЯЖЕНИЯ АЗЕОТРОПНЫХ ТОЧЕК

Сопряженными будем называть такие азеотропные точки, слияние которых, в принципе, возможно при изменении параметров. Справедливо и другое определение, а именно: сопряженными азеотропными точками называются точки, которые появились на диаграмме путем распада особой точки, соответствующей тангенциальному азеотропу. Оба определения можно считать эквивалентными.

В качестве примера рассмотрим условия сопряжения азеотропных точек, расположенных на элементах симплекса, размерность которых отличается на единицу.

Для каждой особой точки диаграммы можно составить определитель, образованный из коэффициентов [см. соотношение (II, 10)] дифференциальных уравнений первого приближения

$$\left| x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_j} + \delta_{ij} (K_i^0 - 1) \right|_{n-1} \quad (V, 3)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера, равный нулю при $i \neq j$ и единице при $i = j$.

Для n -компонентного азеотропа коэффициенты распределения всех компонентов будут равны единице и определитель (V, 3) принимает вид определителя (V, 2):

$$\left| x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right|_{n-1} \quad (V, 2')$$

Для граничной точки, расположенной на элементе симплекса размерности $n - 2$ и соответствующей $(n - 1)$ -компонентному азеотропу, определитель (V, 3) можно представить в виде произведения $(K_s^0 - 1)$ на определитель порядка $n - 2$:

$$(K_s^0 - 1) \left| x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right|_{n-2}, \quad i \neq s, \quad j \neq s \quad (V, 4)$$

Здесь K_s^0 — предельное значение коэффициента распределения компонента s , отсутствующего в рассматриваемом азеотропе, а определитель $\left| x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right|_{n-2}$ характеризует особую точку в $(n-1)$ -компонентной смеси, которая является одной из составляющей рассматриваемой n -компонентной смеси.

В тех случаях, когда рассматриваются нетангенциальные азеотропы, величины определителей $(V, 2)$ — $(V, 4)$ отличны от нуля. Кроме того, если сравнивать диаграммы фазового равновесия при разных давлениях, то определители $(V, 2)$ — $(V, 4)$ можно считать непрерывными функциями давления, поскольку состав азеотропа и производные $\partial K_i / \partial x_j$ непрерывно изменяются при изменении p .

Допустим, два азеотропа, характеризуемые определителями $(V, 2)$ и $(V, 4)$, являются сопряженными особыми точками. Рассмотрим элементарный акт образования тангенциального азеотропа. Для этого будем непрерывно изменять давление в системе, следя за положением сопряженных азеотропов. При изменении давления n - и $(n-1)$ -компонентные азеотропы начнут в общем случае перемещаться, т. е. изменять свой состав. Тогда начнут изменяться и величины определителей $(V, 2)$ и $(V, 4)$, сохраняя неизменными свои знаки.

В момент образования тангенциального азеотропа, т. е. при слиянии рассматриваемых особых точек, оба определителя равны нулю. Определитель $(V, 2)$ равен нулю, так как все его элементы строки s в силу условия $x_s = 0$ будут нулевыми. Определитель $(V, 4)$ равен нулю, поскольку K_s^0 в точке тангенциального азеотропа равно единице.

Если давление изменяется и далее в том же направлении, то возможны два случая. В первом случае величина $K_s^0 - 1$, пройдя через нулевое значение, не изменит своего знака. Тогда рассматриваемые особые точки после слияния снова разойдутся, и диаграмма сохранит свою первоначальную топологическую структуру. Нас будет интересовать второй случай, когда величина $K_s^0 - 1$ изменит свой знак и, следовательно, диаграмма изменит структуру. Последнее означает, что знак определителя $(V, 4)$ при изменении структуры диаграммы на стадии образования тангенциального азеотропа изменяется. Что касается определителя $(V, 2)$, то он, достигая нулевого значения в момент образования тангенциального азеотропа, остается в дальнейшем равным нулю.

Отметим далее, что во все уравнения, выражающие различные формы обобщенных правил азеотропии, индекс особой точки из концентрационного симплекса размерности $m = n - 1$ входит с коэффициентом 2 по сравнению с индексом граничной особой точки, расположенной на элементе размерности $m - 1$. Алгебраическая сумма индексов, взятых со своими коэффициентами, зависит только от размерности полного концентрационного простран-

ства и не зависит от общего числа особых точек. Учитывая этот факт и то, что знак определителя $(V, 4)$ после перехода тангенциального азеотропа в нетангенциальный изменяется, можно сделать следующий вывод: индекс особой точки, соответствующей однократно тангенциальному азеотропу, как и индекс получаемого далее нетангенциального азеотропа, будет по знаку совпадать с индексом особой точки, соответствующей исчезнувшему n -компонентному азеотропу.

Полученные результаты позволяют сформулировать условия сопряжения [70].

Необходимым условием сопряжения особой точки, соответствующей n -компонентному азеотропу, и граничной особой точки, соответствующей $n-1$ -компонентному азеотропу, являются противоположные знаки их определителей $(V, 2)$ и $(V, 4)$.

Однако эти условия не являются достаточными. В самом деле, сомножитель $\left| x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right|_{n-2}$ определителя $(V, 4)$, который является

определителем порядка $n-2$, характеризует тип граничной особой точки относительно пространства, лежащего в пределах граничного элемента концентрационного симплекса. Знак этого определителя зависит от хода траекторий открытого испарения в пределах элемента, на котором расположена граничная особая точка. В процессе образования тангенциального азеотропа и дальнейшего изменения давления знак этого определителя не меняется.

Аналогично минор определителя $(V, 2)$, полученный вычеркиванием s -столбца и s -строки (т. е. строки и столбца, соответствующих компоненту, концентрация которого в момент образования тангенциального азеотропа стремится к нулю), есть также определитель $n-2$ порядка. Нетрудно видеть, что при дальнейшем изменении давления этот минор войдет в виде сомножителя в определитель, который характеризует простую граничную особую точку, образующуюся после исчезновения тангенциального азеотропа.

Таким образом, особые точки внутри симплекса и на одном из его граничных элементов, в котором концентрация компонента s равна нулю, будут сопряженными только в том случае, если знаки их определителей противоположны, а знаки главных миноров относительно диагонального элемента s — одинаковы. Сформулированные условия являются необходимыми и достаточными условиями сопряжения особых точек, расположенных на элементах концентрационного симплекса, размерность которых отличается на единицу.

В смесях с нечетным числом компонентов для особой точки внутри концентрационного симплекса определитель $(V, 2)$ будет больше нуля при обобщенных узлах (устойчивых или неустойчивых) и положительных обобщенных седлах. Устойчивым обобщенным узлам в данном случае соответствуют n -компонентные азеотропы с максимумом температуры кипения. Положительные седла от-

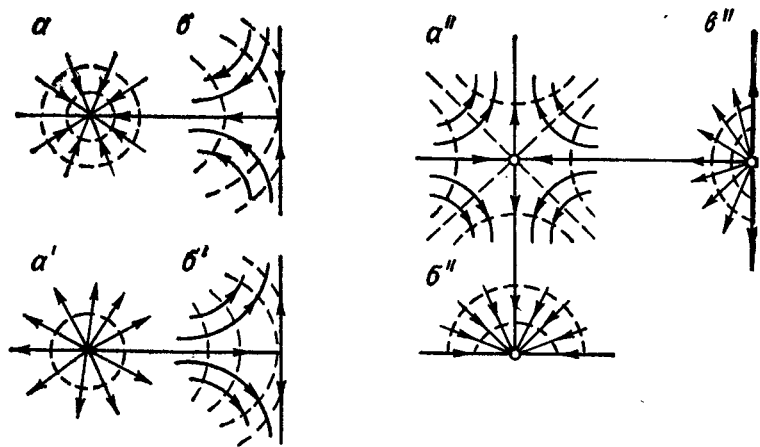


Рис. V.2. Случаи сопряжения особых точек в диаграммах 3-компонентных систем:

a, a', a'' — внутренние точки (тройные азеотропы); b, b', b'', b''' — граничные точки (бинарные азеотропы). Стрелками показано направление траекторий равновесного испарения, пунктиром — линии, соответствующие изотермо-изобарам.

носятся к азеотропам типа минимакса. Сопряженными этим точкам могут быть только отрицательные обобщенные седла, лежащие в граничном подпространстве симплекса и соответствующие $(n-1)$ -компонентным азеотропам.

Учитывая условия сопряжения, можно сделать вывод, что n -компонентным азеотропам с минимумом температуры кипения сопряженными будут $(n-1)$ -компонентные азеотропы также с минимумом температуры кипения относительно $(n-1)$ -компонентной системы. При этом предельная величина коэффициента распределения компонента s , не содержащегося в $(n-1)$ -компонентном азеотропе K_s^0 , будет больше единицы в окрестности особой точки, соответствующей этому азеотропу.

Если n -компонентный азеотроп имеет максимум температуры кипения, то сопряженным ему в $(n-1)$ -компонентной системе будет $(n-1)$ -компонентный азеотроп с максимумом температуры кипения. При этом $K_s^0 < 1$. Рассмотренные случаи иллюстрирует рис. V.2.

Если число компонентов в рассматриваемой смеси четно, то взаимно сопряженными являются азеотропы с максимумом температуры кипения и отрицательные седловые азеотропы, а также азеотропы с минимумом температуры кипения и положительные седловые азеотропы (рис. V.3). Рассмотренные правила сопряжения особых точек относятся к случаю однократно тангенциальной азеотропии; подробно рассмотренной в работах [29, 70, 71].

ГРАНИЧНЫЕ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫЕ АЗЕОТРОПЫ КРАТНОСТИ БОЛЬШЕ ЕДИНИЦЫ

Рассмотрим в n -компонентной смеси $(n-r)$ -компонентный азеотроп, обладающий тем свойством, что для каждого из отсутствующих в нем компонентов $K_i^0 = 1$. Данный азеотроп и будет r -кратно тангенциальным азеотропом. Проследим некоторые закономерности образования азеотропов такого типа на примере двукратно тангенциальных азеотропов, т. е. когда $r = 2$ [72]. Допустим, один из азеотропов n -компонентной смеси содержит все n компонентов. Тогда ему соответствует определитель

$$\left| x_i \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right|_{n-1} \cong 0$$

Определитель сопряженной граничной точки при условии $r = 2$ имеет вид:

$$(K_{n-1}^0 - 1)(K_{n-2}^0 - 1) \left| x_i \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right|_{n-3} \cong 0 \quad (V.5)$$

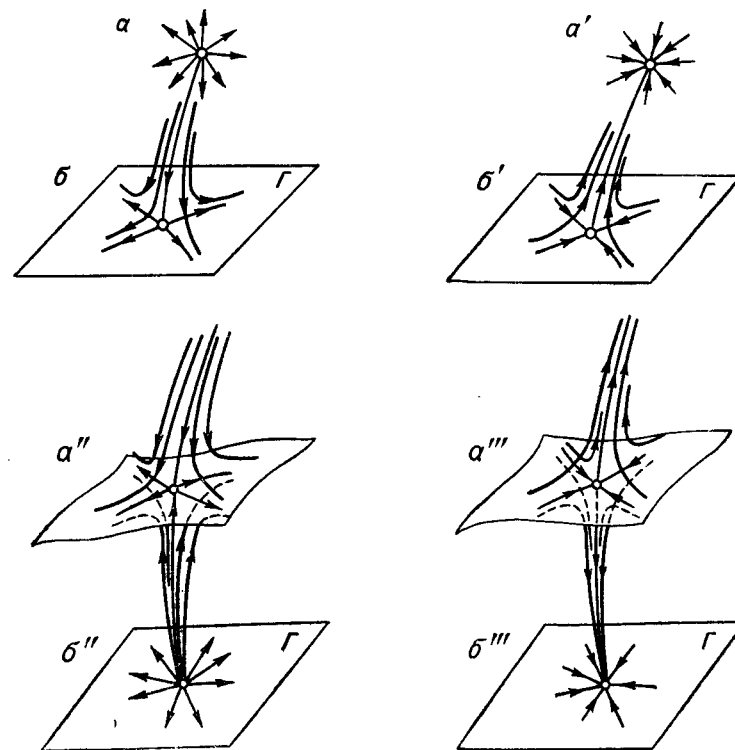


Рис. V.3. Случаи сопряжения особых точек в диаграммах 4-компонентных систем:

a, a', a'', a''' — внутренние точки (четверные азеотропы); b, b', b'', b''' — граничные точки (тройные азеотропы); Γ — грань тетраэдра.

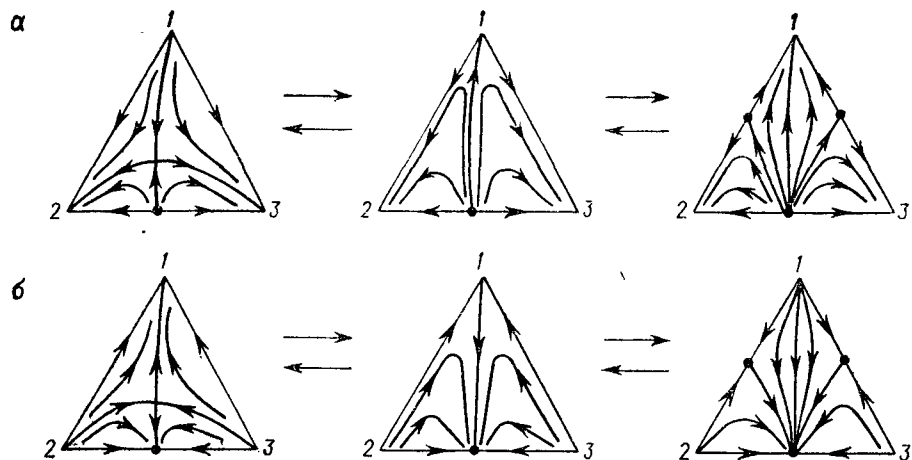


Рис. V, 4. Переход от одной диаграммы тройной смеси к другой через стадию образования граничного двукратно тангенциального азеотропа в вершине 1. *а*—от класса 11 типа 110 к классу 33 типа 010; *б*—от класса 10 типа 201 к классу 30 типа 301.

Теперь допустим, что давление (температура) изменяется и сопряженные точки перемещаются в концентрационном симплексе. По достижении значения давления, равного бифуркационному, особая точка, соответствующая n -компонентному азеотропу, «сядет» на граничный элемент размерности $n - 3$ и сольется с граничной особой точкой, расположенной на этом элементе, образуя двукратно тангенциальный азеотроп. Так как в $(n - 2)$ -компонентном азеотропе $x_{n-1} = x_{n-2} = 0$, в определителе (V, 2) в момент образования тангенциального азеотропа все элементы, в которых сомножителями являются концентрации x_{n-1} и x_{n-2} , будут нулевыми. Следовательно, и сам определитель равен нулю. Аналогично в этой ситуации будет равен нулю и определитель (V, 5), поскольку $K_{n-1}^0 = K_{n-2}^0 = 1$. После прохождения состояния двукратно тангенциального азеотропа возможны 3 случая.

1. Знак определителя (V, 5) и сомножителей $K_{n-1}^0 - 1$ и $K_{n-2}^0 - 1$ не изменится. Тогда структура диаграммы сохранится, число и типы особых точек останутся прежними.

2. Определитель (V, 5) и один из сомножителей $K_i^0 - 1$ изменят свой знак. При этом на граничном элементе концентрационного симплекса размерности $n - 2$, примыкающем к элементу размерности $n - 3$, появится азеотроп. Фактически данный случай сводится к рассмотренной ранее однократно тангенциальной азеотропии.

3. Знак определителя (V, 5) сохранится, однако знаки сомножителей $K_{n-1}^0 - 1$ и $K_{n-2}^0 - 1$ изменятся. При этих условиях на граничных элементах симплекса размерности $n - 2$, примыкающих к элементу размерности $n - 3$, образуются две азеотропные точки. Такая «разветвленная» бифуркация вполне объяснима, так как в общем случае образование тангенциального азеотропа кратности

r на элементе размерности $n - r - 1$ обязательно сопровождается одновременным образованием тангенциальных азеотропов меньшей кратностей на всех примыкающих к данному элементу элементах меньшей размерности.

Хотя до сих пор тангенциальная азеотропия кратности больше единицы не имеет экспериментального подтверждения, исследование этого явления с помощью теории бифуркаций представляет интерес, ибо позволяет уточнить некоторые положения теории топологических структур диаграмм открытого испарения.

Так, для тройных смесей единственным случаем двукратно тангенциальной азеотропии, согласующимся с правилами Шрейнемаккера [58], является переход от одной диаграммы к другой, изображенный на рис. V, 4. Диаграмма такого вида впервые описана Рейндерсом и Минье [73]. Эта диаграмма может быть согласована с правилом азеотропии [25], если учесть особый характер тангенциального азеотропа. Однако она не относится к устойчивым, грубым структурам [72, 74].

Другие возможные переходы в тройных смесях через стадию образования двукратно тангенциального азеотропа сопровождаются появлением в одной из бинарных систем второго азеотропа. Анализ всех возможных переходов такого типа показывает, что появление тройных азеотропов при отсутствии бинарных исключено. Последнее полностью согласуется с правилами азеотропии для случая 3-компонентных смесей [25]. Эти же правила в применении к 4-компонентным смесям подтверждают возможность образования четверных азеотропов при отсутствии тройных [24, 75]. Подобные диаграммы, рассматривавшиеся в главе IV, могут образовываться только через стадию двукратно тангенциальной азеотропии [72]. На рис. V, 5 приведен один из возможных переходов такого типа.

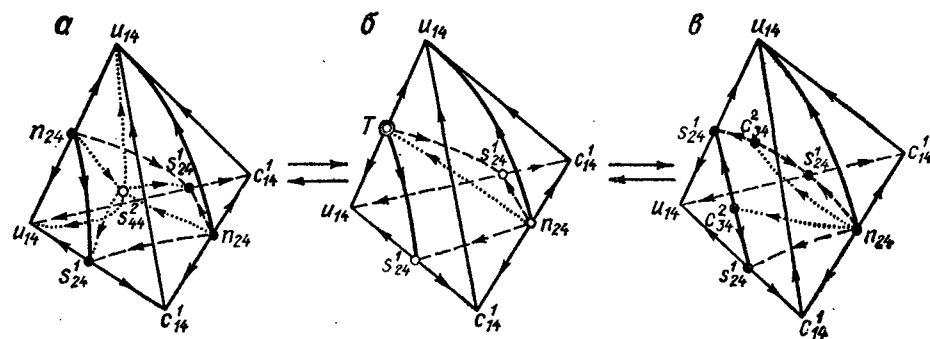


Рис. V, 5. Образование граничного двукратно тангенциального азеотропа типа положительное седло в 4-компонентной смеси:

а—четверной азеотроп седлового типа s_{44}^2 ; *б*—двукратно тангенциальный азеотроп T ; *в*—диаграмма, образуемая после бифуркации точки T .

**ЛОКАЛЬНЫЕ И НЕЛОКАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
В СИСТЕМАХ С ТАНГЕНЦИАЛЬНЫМИ АЗЕОТРОПАМИ**

Рассмотрим вначале однократно тангенциальные азеотропы. Для этого на основе определителя (V, 4) составим характеристическое уравнение вида:

$$[(K_s^0 - 1) - \lambda] \left| x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_j} - \lambda E \right|_{n-2} = 0 \quad (V, 6)$$

В случае тангенциального азеотропа $K_s^0 = 1$ и, следовательно, один из корней характеристического уравнения (V, 6) равен нулю. Так как определитель порядка $n - 2$, характеризующий исследуемую особую точку относительно граничного элемента симплекса, не равен нулю, то ни один из оставшихся $(n - 2)$ -х корней уравнения (V, 6) также не равен нулю. Более того, согласно теореме о характеристических корнях (см. главу II), все $n - 2$ корня являются вещественными, т. е. не содержат мнимой части. Тогда, в соответствии с теорией бифуркаций [69], особая точка имеет характер обобщенного узла, седла или седло-узла, если число компонент $n \leq 4$ и характер обобщенного узла, седла, седло-узла или положительно-отрицательного седла при $n \geq 5$.

Напомним, что в случае концентрационных симплексов четной размерности индекс перечисленных выше особых точек будет равен 1 для устойчивых и неустойчивых узлов, а также для положитель-

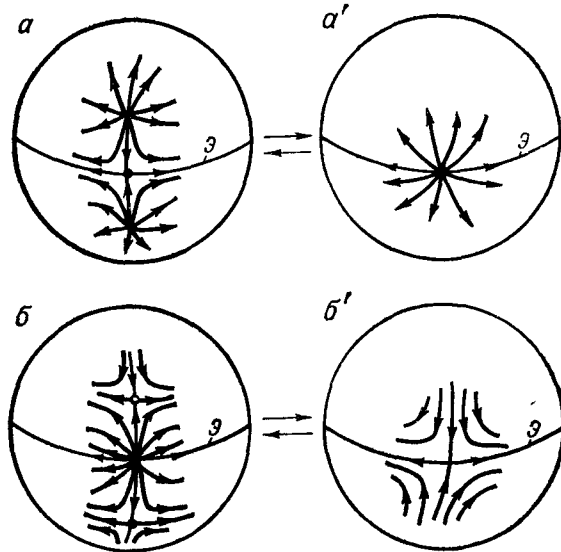


Рис. V.6. Образование сложной особой точки с индексом 1 (а, а') и -1 (б, б') на двумерной сфере (случай 3-компонентных смесей). ζ — экватор сферы.

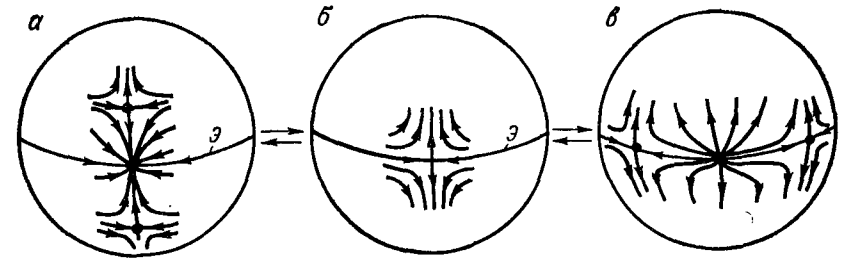


Рис. V.7. Образование граничного двукратно тангенциального азеотропа с индексом -1 на двумерной сфере (случай 3-компонентных смесей): а — момент до слияния особых точек; б — двукратно тангенциальный азеотроп; в — вторичная бифуркация.

ных седел. Для отрицательных седел индекс соответственно равен -1. В случае симплекса нечетной размерности эти индексы равны 1 для устойчивых узлов и положительных седел и -1 для неустойчивых узлов и отрицательных седел. Что касается особых точек типа седло-узел, а также точек типа положительно-отрицательное седло, то их индекс равен нулю.

Таким образом, особая точка, соответствующая однократно тангенциальному азеотропу, может иметь индексы 1, -1 или 0. Выясним, какие из перечисленных возможностей реализуются в диаграммах фазового равновесия жидкость — пар. Прежде всего, сделаем равноправными граничные и внутренние особые точки концентрационного симплекса. Для этого путем отождествления всех граничных элементов из двух идентичных симплексов размерности $m = n - 1$ получим m -мерную сферу. Экватор сферы будет соответствовать всем граничным элементам симплексов, причем все граничные точки в этом случае расположены на экваторе и имеют полную окрестность. Если теперь отобразить первоначальный симплекс на сферу, то для каждой внутренней точки симплекса получим две проекции на двух полусферах, разделяемых экватором. Проекции граничных точек будут лежать на экваторе, при этом каждой граничной точке соответствует одна проекция.

Предположим, имеется грубая динамическая система свободного испарения с конечным числом особых точек. Эти точки расположены как внутри, так и на границе симплекса, соответствующего n -компонентной смеси. Рассмотрим две сопряженные точки, одна из которых находится внутри симплекса и соответствует n -компонентному азеотропу, а другая — на границе и соответствует $(n - 1)$ -компонентному азеотропу. Этот случай иллюстрирует рис. V,6, на котором в качестве примера приведена двумерная сфера.

Предположим, что каждая из проекций внутренней особой точки имеет индекс -1. Тогда, согласно правилу сопряжения, индекс граничной особой точки или, вернее, ее проекции, расположенной на экваторе, будет равен 1. Теперь проследим за движением

указанных трех проекций особых точек при изменении давления в рассматриваемой n -компонентной смеси. Допустим, направление изменения давления выбрано так, что внутренняя и граничная особые точки будут сближаться друг с другом. Следовательно, сближаются и их проекции. По достижении давления, равного бифуркационному, указанные особые точки и их проекции сольются, образуя одну сложную особую точку, расположенную на границе отождествленной с экватором сферы (см. рис. V, 6). При этом грубая динамическая система станет тонкой. Индекс сложной особой точки, расположенной на экваторе, будет равен алгебраической сумме индексов простых особых точек, число которых на сфере было равно трем. Таким образом, суммарная величина индекса в принятых условиях будет равна $i = 1 - 1 - 1 = -1$.

Точно так же можно подсчитать индекс сложной особой точки, если граничная особая точка имеет индекс -1 , а индекс внутренней особой точки 1 : $i = -1 + 1 + 1 = 1$.

Следовательно, особые точки, соответствующие однократно тангенциальным азеотропам, могут иметь индекс 1 или -1 . Тогда качественный характер хода траекторий открытого испарения в окрестности этих точек будет таким же, как и в случае простых особых точек типа седло или узел. Наличие однократно тангенциальных азеотропов типа седло-узел и положительно-отрицательное седло исключено. Аналогично может быть рассмотрена стадия образования двукратно тангенциального азеотропа с последующей разветвленной бифуркацией. Из рис. V, 7, иллюстрирующего этот случай, видно, что двукратно тангенциальный азеотроп является особой точкой типа седло.

Поскольку индексы граничных точек, соответствующих, например, однократно тангенциальным азеотропам как наиболее распространенным, и ход траекторий в их окрестности ничем не отличаются от случая обычных нетангенциальных азеотропов, граничные однократно тангенциальные азеотропы могут быть введены в уравнения, выражающие различные формы правил азеотропии.

Для правил азеотропии, приведенных в работах [17, 29, 51, 52], с учетом наличия однократно тангенциальных азеотропов уравнение (IV, 6) запишется в виде

$$2(N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^-) + G_r^+ + G_{r,t}^+ - G_r^- - G_{r,t}^- = (-1)^{n-1} + 1 \quad (V, 7)$$

если индексом «т» отметить величины, относящиеся к тангенциальным азеотропам.

Аналогично правило азеотропии, полученное в работах [46—48], в этом случае приобретает вид

$$\sum_{k=1}^n 2^k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^- + N_{kt}^+ + C_{kt}^+ - N_{kt}^- - C_{kt}^-) = (-1)^{n-1} + 1 \quad (V, 8)$$

Болез подробно рассмотренные вопросы изложены в работе [74].

В бинарных смесях возможны внутренние и граничные тангенциальные азеотропы только 1-й кратности. Первые образуются слиянием двух бинарных азеотропов, один из которых имеет максимум, а другой — минимум температуры кипения. При этом на кривой зависимости температуры кипения от состава образуется точка перегиба с горизонтальной касательной. Появление азеотропов такого типа возможно лишь в смесях со смешанным отклонением от закона Рауля или с химически активными компонентами.

На рис. V, 8 приведены диаграммы $y = y(x)$, $T = T(x)$, $T = T(y)$, $K_i = K_i(x)$, иллюстрирующие образование внутренних тангенциальных азеотропов. Как видно, азеотроп такого типа является точкой касания между кривой равновесия и диагональю. В этой точке коэффициенты распределения имеют экстремальное значение, равное единице, а изобара температур кипения — перегиб с горизонтальной касательной.

Рассмотренные закономерности полностью согласуются с термодинамикой гетерогенных равновесий. В самом деле, уравнение Ван-дер-Ваальса (см. стр. 16) для бинарной смеси можно записать в виде:

$$\frac{dT}{dx_1} = - \frac{g_{11}x_1(K_1 - 1)}{S_{12}} \quad (V, 9)$$

В случае внутреннего тангенциального азеотропа $K_1 = K_2 = 1$ и так как $g_{11} > 0$ и $S_{12} > 0$, то $dT/dx_1 = 0$. После дифференцирования по x_1 получим:

$$\frac{d^2T}{dx_1^2} = - \frac{g_{11}}{S_{12}} x_1 \frac{dK_1}{dx_1} \quad (V, 10)$$

Очевидно, если коэффициент распределения имеет экстремальное значение, то $dK_1/dx_1 = 0$ и, следовательно, $d^2T/dx_1^2 = 0$, что соответствует точке перегиба на температурной кривой.

Исследование [76] показало, что параметрическое пространство уравнения Вильсона [77] имеет область, соответствующую внутренним тангенциальным азеотропам. При этом принималось, что паровая фаза является идеальным газом. В работе [78] рассмотрен для случая бинарной смеси переход от диаграммы одного типа к диаграмме другого типа через стадию образования внутреннего тангенциального азеотропа 1-й кратности. В частности, показано, что для смесей А—В при наличии азеотропа, отличного по составу от соединения A_xB_y , при определенной температуре наблюдается точка перегиба на температурной кривой. Такое явление замечено в системе $NaF-BeF_2$ при 833 °С.

Перейдем теперь к рассмотрению граничных тангенциальных азеотропов в бинарных смесях. На рис. V, 9 приведены диаграммы $y = y(x)$, $T = T(x)$, $T = T(y)$ и $K = K(x)$, иллюстрирующие образование азеотропов такого типа с минимумом температуры кипения.

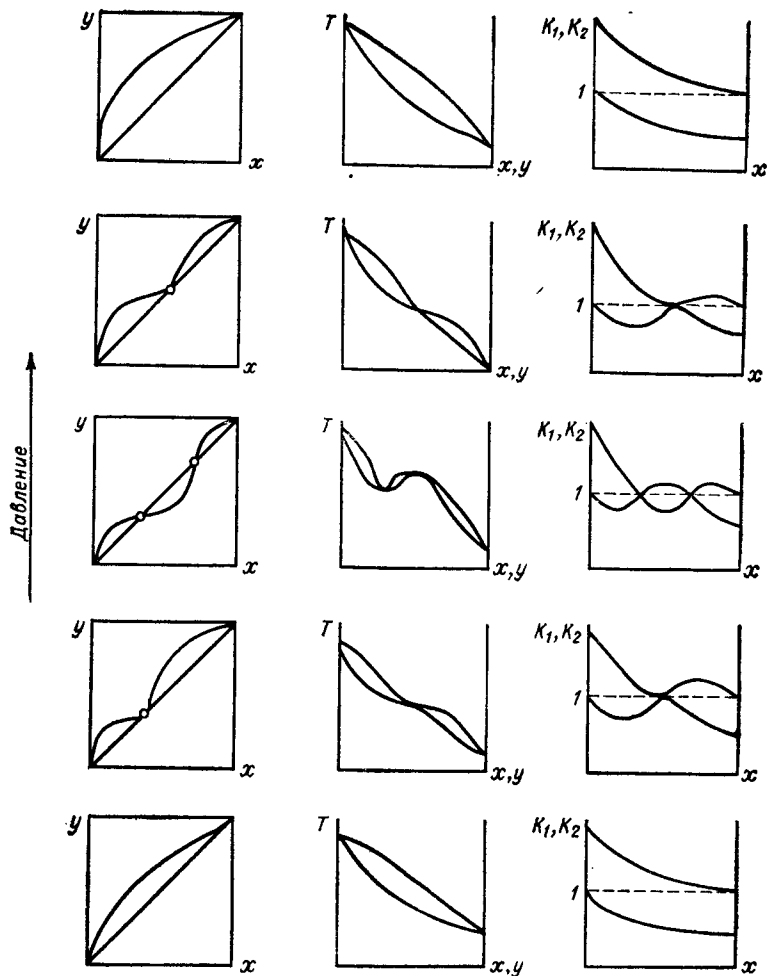


Рис. V.8. Стадии образования внутренних тангенциальных азеотропов в бинарных смесях.

Как видно, наличие граничного тангенциального азеотропа также характеризуется касанием кривой равновесия диагонали в точке $x_1 = 1$. При этом температурная кривая имеет горизонтальную касательную в той же точке, а коэффициенты распределения обоих компонентов равны единице. Математически указанные закономерности могут быть описаны следующим образом. Очевидно

$$x_2 \frac{dK_2}{dx_2} = \frac{dy_2}{dx_2} - K_2 \quad (V.11)$$

При условии $x_2 = 0$ и $K_2 = 1$ имеем $dy_2/dx_2 = 1$, что соответствует касанию кривой равновесия диагонали. С другой стороны,

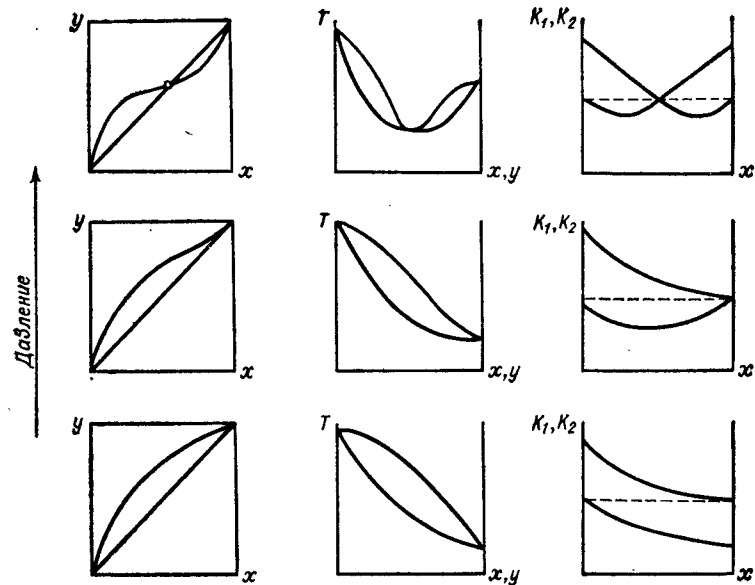


Рис. V.9. Стадии образования граничных однократно тангенциальных азеотропов с минимумом температуры кипения в бинарных смесях.

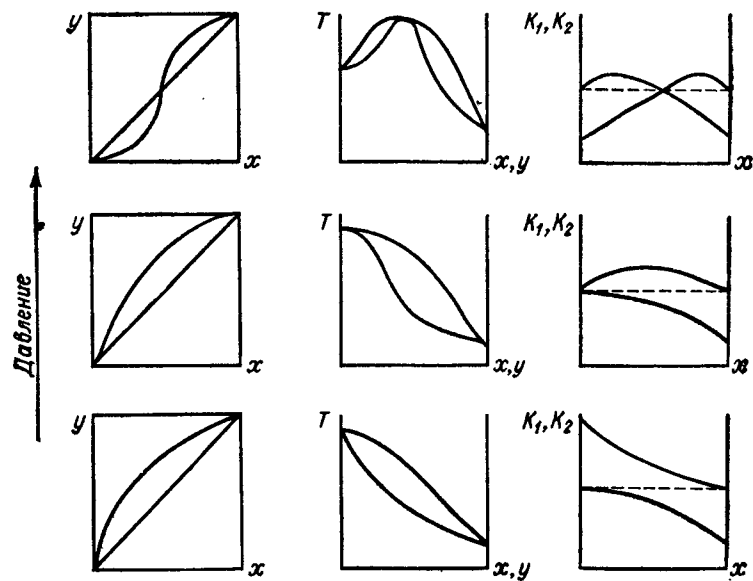


Рис. V.10. Стадии образования граничных однократно тангенциальных азеотропов с максимумом температуры кипения в бинарных смесях.

согласно уравнению (V, 1) при $K_2^0 = 1$ находим $(dT/dx_2)_{x_2=0} = 0$, что и показывает наличие горизонтальной касательной к изобаре температур кипения в рассматриваемой точке.

Аналогичные результаты могут быть получены и для тангенциальных азеотропов с максимумом температуры кипения (рис. V, 10).

ТАНГЕНЦИАЛЬНАЯ АЗЕОТРОПИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

В тройных смесях возможна тангенциальная азеотропия 1- и 2-й кратности. Опуская случаи тангенциальной азеотропии в бинарных составляющих тройной смеси, описанные ранее, остановимся только на тройных тангенциальных азеотропах. Вначале рассмотрим внутренние тангенциальные азеотропы. Из уравнения (II, 20), если выразить B_{ik} по формулам (II, 10), непосредственно следует:

$$S_{12}^2 \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial x_1} \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_1} & x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_2} \\ x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_1} & x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} \quad (V, 12)$$

Определитель, составленный из вторых производных g -потенциала, всегда больше нуля. Поэтому, если $\left| \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j} \right| = 0$, то $\left| x_i^0 \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right| = 0$. Это может быть связано с условием, что все производные $\frac{\partial K_i}{\partial x_j}$ одной из строк определителя $\left| x_i \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right|$ равны нулю, так как $x_1^0 \neq 0$ и $x_2^0 \neq 0$. Физический смысл полученного результата легко понять, если рассмотреть зависимость коэффициентов распределения от состава трехкомпонентной смеси. Определитель $\left| x_i \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \right|$ становится равным нулю всякий раз, когда коэффициент распределения одного из компонентов достигает экстремума или минимакса, совпадающего с условием $K_i = 1$.

В качестве примера на рис. V, 11 изображена диаграмма трехкомпонентной смеси, удовлетворяющая приведенным выше условиям. Внутренний тангенциальный азеотроп в данном случае является особой точкой типа седло-узел, а поверхность коэффициента распределения первого компонента характеризуется минимаксом в этой точке.

Перейдем к рассмотрению граничных тангенциальных азеотропов. Прежде всего отметим, что закономерности этого вида танген-

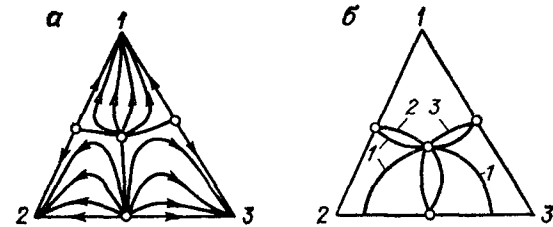


Рис. V, 11. Внутренний тангенциальный азеотроп в тройной смеси: а—дистилляционные линии; б—единичные K -линии.

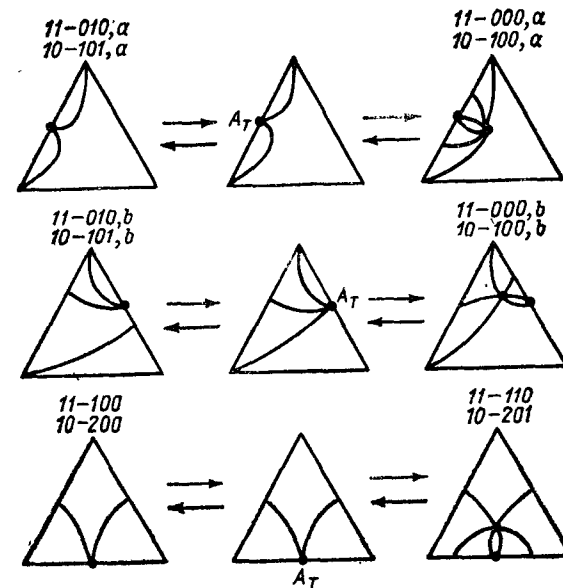
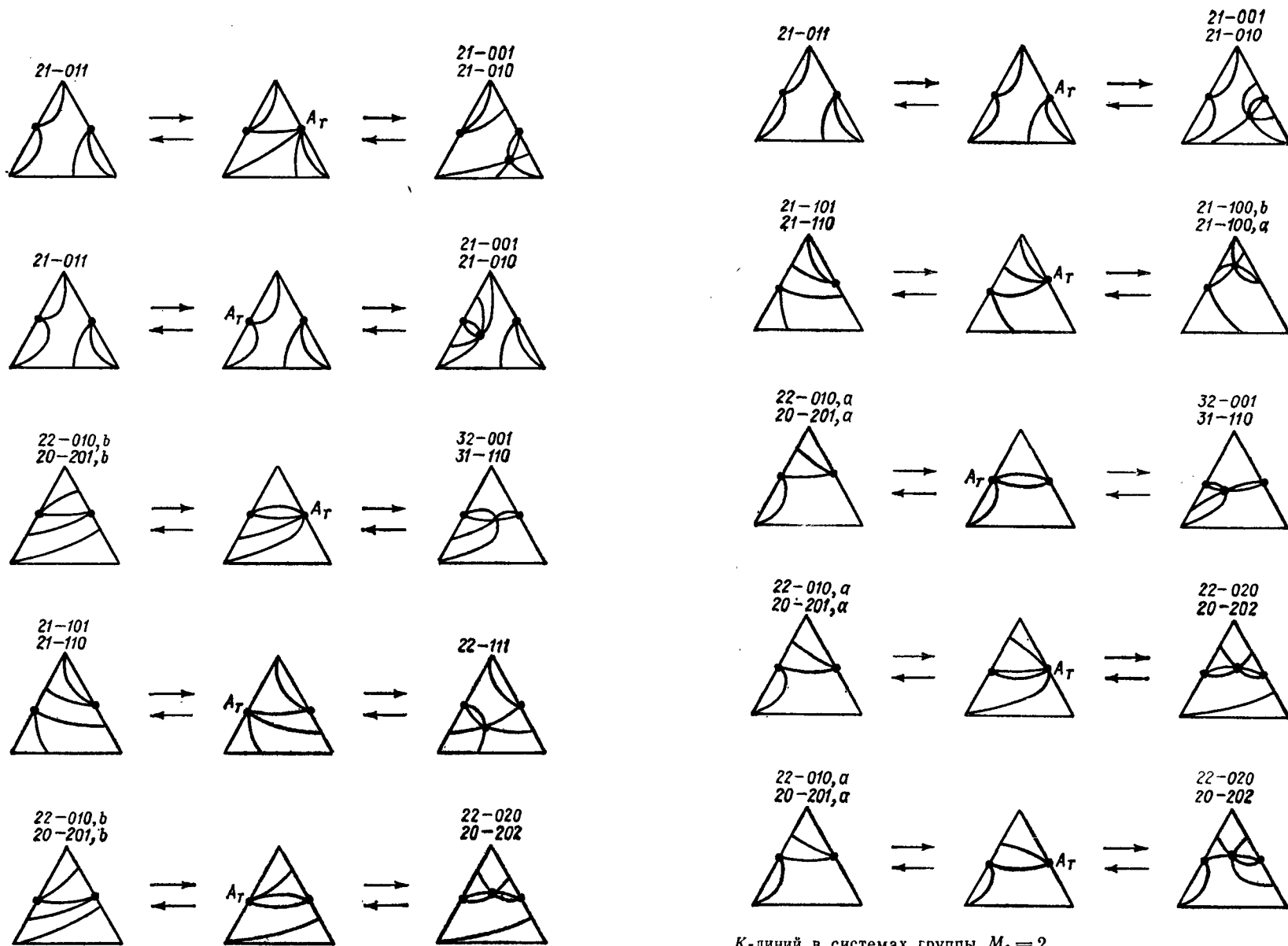


Рис. V, 12. Взаимные преобразования диаграмм единичных K -линий в системах группы $M_2 = 1$: A_T —точка, соответствующая тройному однократно тангенциальному азеотропу. Обозначение, например, 11—010, а указывает на систему класса 11 типа 010 и вида а в соответствии с классификацией табл. IV, 1 и рис. IV, 17.

циальной азеотропии позволяют проследить все особенности перехода от диаграмм одного типа к диаграммам другого типа. Это открывает возможности на пути изменения равновесных соотношений в необходимых для технологических целей направлениях.

Как известно, между диаграммами траекторий равновесного испарения и единичных K -линий имеется определенное соответствие, поскольку единичные K -линии — это линии экстремумов на траекториях равновесного испарения. Однако ход единичных K -линий является более тонким признаком диаграмм, так как позволяет выделить диаграммы с различной деформацией траекторий



К-линий в системах группы $M_2 = 2$.

Рис. V, 13. Взаимные преобразования диаграмм единичных
Обозначения, как на рис. V, 12,

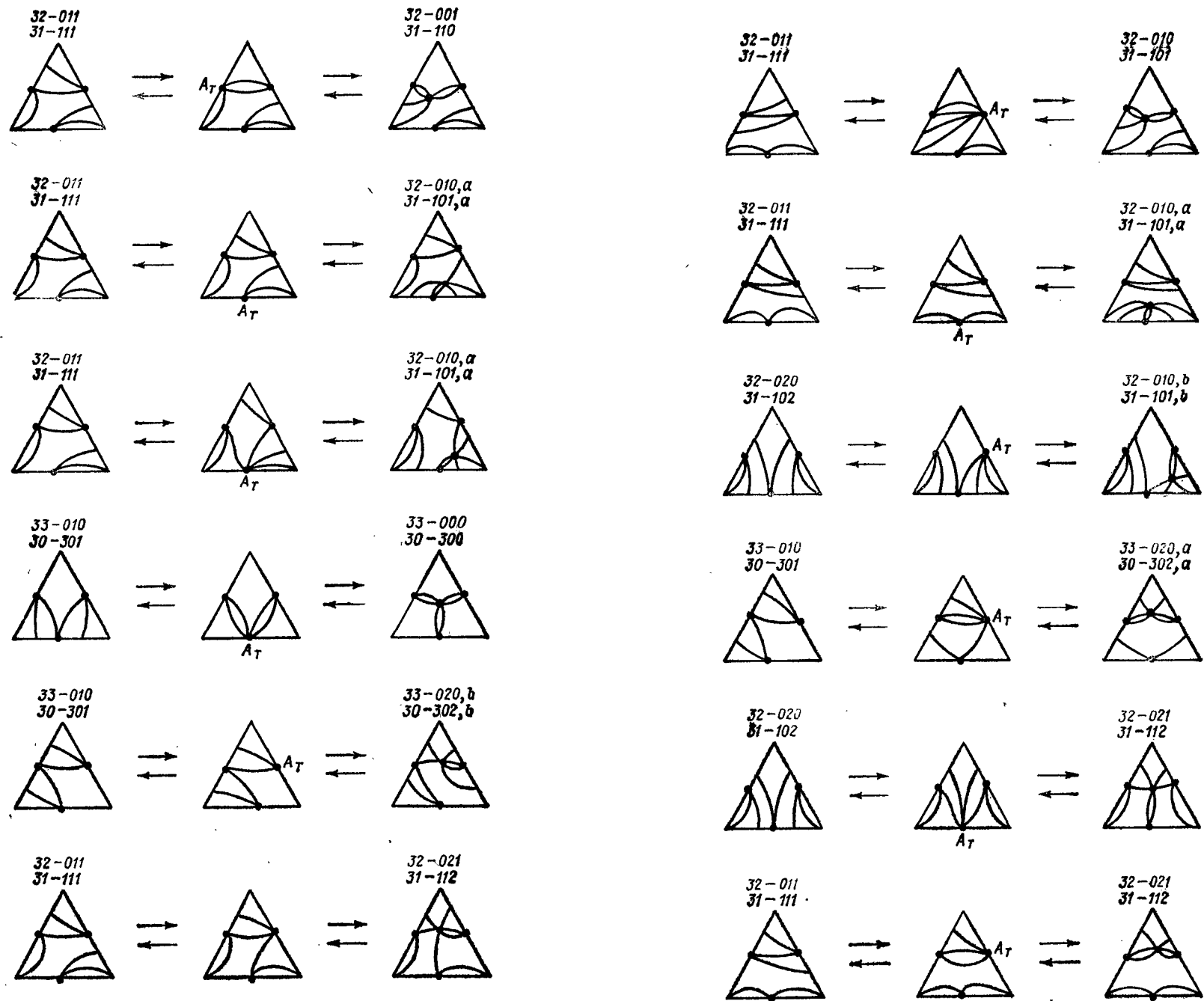


Рис. V, 14. Взаимное преобразование диаграмм единичных
Обозначения, как на рис. V, 12.

К-линий в системах группы $M_2 = 3$.

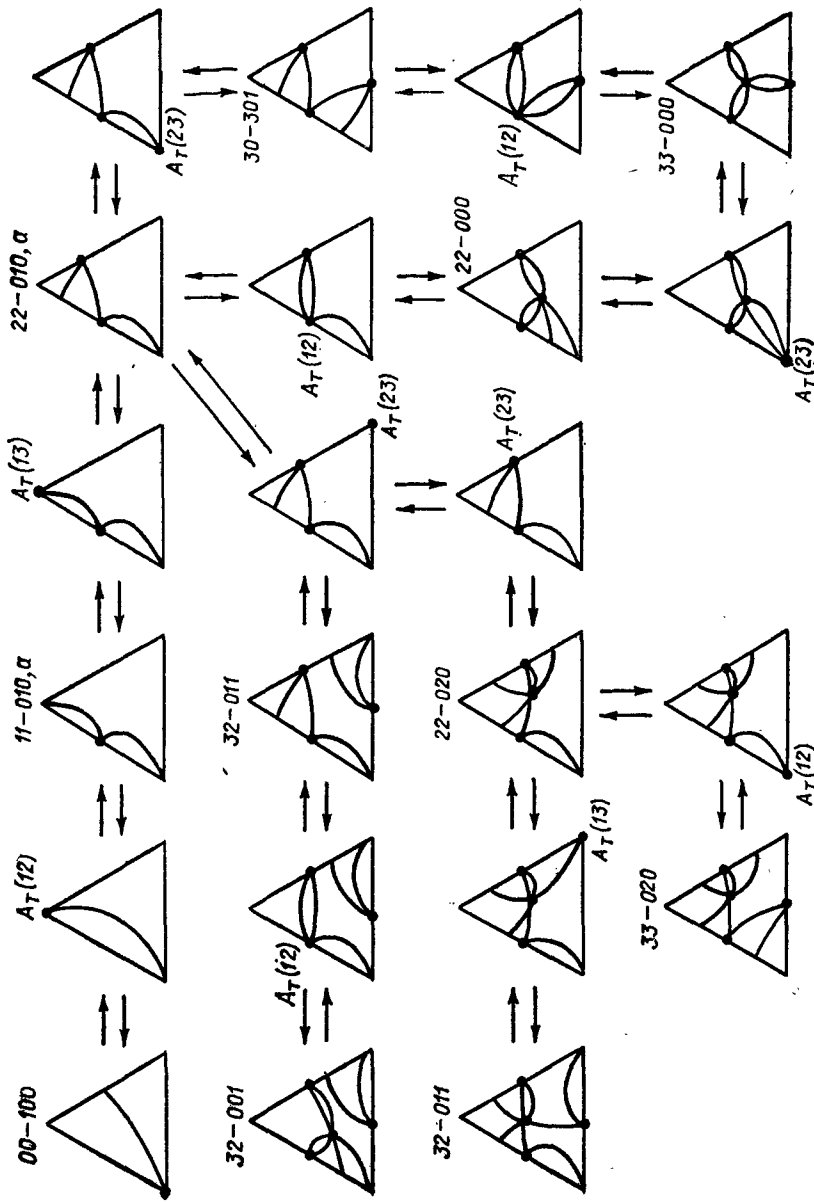


Рис. V, 15. Цепи структур диаграмм единичных K -линий: $A_T(ij)$ — однократно тангенциальные азеотропы i .

равновесного испарения [55]. Поэтому в дальнейшем, рассматривая переходы от одной топологической структуры диаграмм к другой, мы воспользуемся диаграммами единичных K -линий.

Отметим некоторые закономерности поведения этих линий. Точка тройного азеотропа, как и точка однократно тангенциального тройного азеотропа есть точка пересечения трех линий $K_i = 1$. В точке бинарного азеотропа пересекаются две линии $K_i = 1$, каждая из которых соответствует одному компоненту, образующему данный азеотроп. В связи с этим из точки бинарного азеотропа внутрь треугольника Гиббса выходят по две линии $K_i = 1$. Оканчиваются они только в таких азеотропных точках, у которых в состав соответствующих азеотропов входит также i -ый компонент. В остальных случаях линии $K_i = 1$ могут выходить на те стороны треугольника, которые отвечают нулевому содержанию компонента i в данной бинарной составляющей. В общем случае из вершины треугольника i может также выходить одна линия $K_i = 1$, причем эта линия соответствует i -му компоненту. Иногда линия $K_i = 1$ может начинаться и заканчиваться на одной и той же стороне, удовлетворяющей условию $x_i = 0$. Тогда эта линия охватывает бинарный азеотроп, не содержащий компонента i .

На рис. V, 12 изображены возможные переходы между диаграммами единичных K -линий, когда соответствующие диаграммы дистилляционных линий относятся к первой группе (см. стр. 119). Чтобы не загромождать рисунок, принадлежность единичных K -линий тому или иному компоненту не указана. Однако ее нетрудно восстановить, пользуясь приведенными выше правилами.

Из рис. V, 12 видно, что образование однократно тангенциальных азеотропов может происходить двумя путями. Во-первых, за счет пересечения уже имеющихся в треугольнике Гиббса единичных K -линий в точке бинарного азеотропа. Во-вторых, в результате развития из точки бинарного азеотропа единичной линии, охватывающей затем этот азеотроп. Исчезновение тройного азеотропа через стадию образования однократно тангенциального азеотропа также возможно или за счет вырождения области ограниченной единичной линией в точку, или вследствие простого смещения единичной K -линии.

Переходы между диаграммами в системах второй группы изображены на рис. V, 13. Отметим, что с диаграммой класса 21 типа 011 связаны взаимными переходами одновременно 3 диаграммы, принадлежащие одному и тому же типу, но различающиеся расположением единичных K -линий. Это и есть диаграммы с различной деформацией траекторий равновесного испарения.

Взаимные преобразования диаграмм единичных K -линий в системах третьей группы изображены на рис. V, 14. Перечисленными случаями исчерпываются все возможные диаграммы, содержащие тройной однократно тангенциальный азеотроп.

Рассмотренные закономерности взаимных переходов диаграмм трехкомпонентных смесей показывают, что каждая из диаграмм может быть преобразована в диаграмму другой структуры через

стадию образования тангенциальных азеотропов. Объединение различных переходов позволяет выделить цепи структур, в которых любая из диаграмм трехкомпонентных смесей связана с соседними диаграммами. Указанные цепи рассмотрены в работах [76, 79]. В качестве примера на рис. V, 15 приведены некоторые из возможных цепей структур диаграмм в системах 1-, 2- и 3-й групп. Учет термодинамически возможных цепей структур позволяет в ряде случаев организовать ректификационный процесс, направленно изменив фазовые равновесия. Это достигается путем преобразования исходной структуры в структуру, более благоприятную с точки зрения, например, энергетических затрат, необходимых для выделения чистых компонентов.

ПОЧТИ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫЕ АЗЕОТРОПЫ И ЗЕОТРОПЫ

Проведенные исследования тангенциальной азеотропии позволяют более подробно рассмотреть некоторые стадии, предшествующие образованию тангенциального азеотропа, и установить последовательность этих стадий [80]. Пусть фазовое равновесие жидкость — пар какой-нибудь азеотропной смеси описано одним из интерполяционных уравнений типа уравнения Маргулеса, Ван-Лаара или Вильсона. Выбор того или иного уравнения производится эмпирически. Допустим также, что в определенном интервале давлений азеотроп будет непрерывно изменять свой состав, пока не исчезнет. Изменяя давление с некоторым шагом, каждый раз будем обрабатывать результаты определения фазового равновесия с помощью выбранного интерполяционного уравнения, следя за перемещением азеотропной точки. Условимся данные расчеты по интерполяционным уравнениям формально экстраполировать за пределы диаграммы фазового равновесия в интервале $0 \leq x \leq 2$.

Пример такого экстраполирования приведен на рис. V, 16. По мере возрастания концентрации компонента 1 в азеотропе при каком-то значении давления мы войдем в интервал концентраций, близко примыкающий к нулю или единице (рис. V, 16, б). Азеотропы такого типа названы В. В. Свентославским почти тангенциальными азеотропами. Как только $x_i = 1$, азеотроп станет тангенциальным, и кривая равновесия будет касаться диагонали в точке $x_i = 1$ (рис. V, 16, в). При дальнейшем изменении давления кривая равновесия в точке $x_i = 1$ пересечет диагональ под конечным углом, а при концентрации $x_i > 1$ азеотропная точка будет двигаться, постепенно удаляясь от точки, соответствующей чистому легколетучему компоненту. Пока эта точка находится в интервале концентраций, близких к единице, кривая равновесия в общем случае на участке $x_i < 1$ будет проходить весьма близко от диагонали. Здесь мы имеем случай почти тангенциального зеотропа. Этот термин поясняет тот факт, что исследуемая смесь не азеотропна, однако при сравнительно небольшом изменении давления данный азеотроп обязательно появится. Случай, когда в результате дальнейшего изменения давления мнимая азеотропная точка имеет координаты $x_i > 1$, будет характеризовать обычную зеотропную смесь.

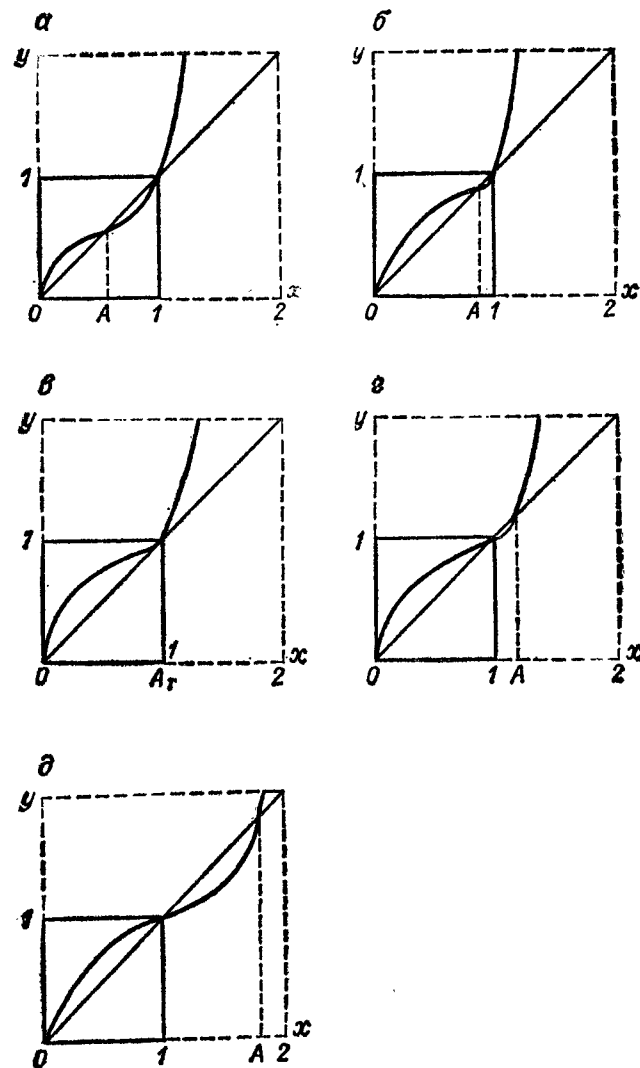
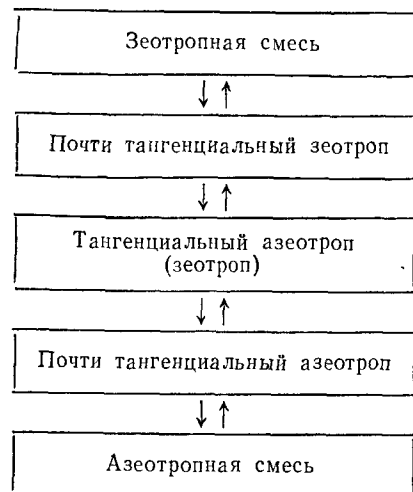


Рис. V, 16. Стадии образования почти тангенциальных азеотропов и зеотропов.

Естественно, рассмотренные интервалы носят относительно условный характер. Более того, прямого физического смысла азеотропная точка, расположенная вне диаграммы, не имеет. Однако ее движение в ту или иную сторону характеризует возрастающую или убывающую тенденцию к азеотропии в рассматриваемой смеси. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае однократно тангенциальных азеотропов в смесях с большим числом компонентов.

Ниже в схематическом виде приведена последовательность стадий, связанная с исчезновением или появлением азеотропа:



Исследование характера движения мнимых азеотропных точек имеет значение при выборе рабочего давления процесса ректификации. С другой стороны, этот прием используется [81] с целью выяснения степени вероятности той или иной структуры диаграмм равновесного испарения для трехкомпонентных смесей.

ТАНГЕНЦИАЛЬНАЯ АЗЕОТРОПИЯ В РЕАЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Как уже отмечалось, тангенциальная азеотропия имеет большое значение в практике ректификации неидеальных смесей. Особые осложнения вносят почти тангенциальные азеотропы и зеотропы. В качестве примера рассмотрим бинарную смесь ацетон — вода.

Известно, что разница температур кипения чистых компонентов составляет в этой смеси 44 °С, однако, несмотря на большую относительную летучесть компонентов и отсутствие азеотропов, получить достаточно сухой ацетон методом обычной ректификации можно лишь на колоннах большой эффективности. Исследования показали, что эта смесь характеризуется наличием почти тангенциального зеотропа. Теплота испарения воды больше теплоты испарения ацетона и, следовательно, при повышении давления паровая фаза будет обогащаться водой. В связи с этим естественно предположить, что при повышении давления (температуры) данная

смесь, пройдя стадии тангенциальной и почти тангенциальной азеотропии, станет азеотропной. Анализ имеющихся данных о фазовом равновесии смеси ацетон — вода при различных давлениях [82] полностью подтвердил наличие указанных стадий [71].

Впервые тангенциальные и почти тангенциальные азеотропы наблюдал в 1945 г. Андерсон [68], изучая поведение примесей в бензоле для нитрования. В частности, он установил, что ряд парафиновых и нафтеновых углеводородов, характеризующихся более высокой температурой кипения, чем бензол, перегоняются вместе в виде примесей, образуя с бензолом тангенциальные и почти тангенциальные азеотропы.

После введения в 1950 г. В. В. Свентославским понятия азеотропной области в рядах, образованных азеотропообразующим агентом с гомологами и их изомерами, наличие тангенциальной азеотропии подтверждено экспериментально на примерах бинарных, тройных и 4-компонентных смесей. Так, при расшифровке известного патента Гино по обезвоживанию этанола азеотропным агентом сложного состава, включающим бензол и узкую бензиновую фракцию с температурой выкипания 93—99 °С, установлено, что бензол и углеводороды образуют серию почти тангенциальных и тангенциальных азеотропов. Эффективность процесса осушки этанола объясняется образованием ряда 4-компонентных почти тангенциальных и тангенциальных азеотропов, включающих воду, этанол, бензол и некоторые углеводороды [83]. Полученные результаты показывают возможность использования азеотропных агентов сложного состава.

При изучении азеотропии в бинарных составляющих фракции C_5 производства изопрена установлено [84, 85], что многие углеводороды в смесях с изопреном и между собой образуют тангенциальные и почти тангенциальные азеотропы и зеотропы. Исследование ректификации [86] реакционной смеси производства жирных спиртов на основе синтеза из окиси углерода и водорода показало, что спирты с углеводородами жирного ряда образуют азеотропные ряды, включающие почти тангенциальные азеотропы.

Исследование фазового равновесия жидкость — пар в ряду бинарных составляющих реакционной смеси производства синтетических жирных кислот показало, что жирные кислоты, начиная с пропионовой, образуют с водой азеотропный ряд, включающий почти тангенциальные гетеро- и гомоазеотропы [87]. При разработке технологической схемы ректификации смеси жирных кислот, полученных окислением газового и прямогонного бензина, обнаружены тройные почти тангенциальные седловые азеотропы в азеотропном ряду, образованном муравьиной кислотой, водой и гомологами жирных кислот [88, 89].

Приведенный перечень работ промышленного значения показывает, что явления почти тангенциальной и тангенциальной азеотропии встречаются в практике ректификации и не могут не учитываться в связи с проблемой получения особо чистых веществ ректификационными методами.

СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ НЕПРЕРЫВНОЙ И ПЕРИОДИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ НЕИДЕАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическая теория равновесия между жидкостью и паром позволяет вскрыть основные закономерности фазового равновесия и исследовать типы диаграмм состояния. Фактически каждый тип отражает физико-химическую природу многокомпонентной смеси, которая непосредственно сказывается на характере протекания фазовых процессов между жидкостью и паром. В основе процесса ректификации, который широко используется в химической технологии, лежат фазовые превращения жидкость — пар, однако этот процесс многосторонний, и связь отдельных сторон, особенно в случае азеотропных смесей, довольно сложна и пока относительно мало изучена.

Основные закономерности процесса ректификации могут быть рассмотрены в различных аспектах. В одном из них главное место занимает теория ректификационных аппаратов, позволяющая находить их оптимальные конструкции. В другом — возникает вопрос о закономерностях ректификации, определяемых в большей степени не конструкцией колонн, а физико-химической природой разделяемых смесей. Если учесть, что в промышленной практике разделения многокомпонентных смесей азеотропные смеси со сложными по структуре диаграммами фазового равновесия занимают значительное место, становится ясно, что исследование физико-химических сторон процесса ректификации имеет принципиальное не только

теоретическое, но и практическое значение. Здесь появляется, с одной стороны, необходимость выявления взаимосвязи структурных особенностей диаграмм разделяемых смесей с характером протекания процесса ректификации в отдельном аппарате и, с другой, — необходимость исследования всех основных ограничений на результаты разделения, обусловленные физико-химической природой разделяемой смеси.

Обычно в практике используется как непрерывная, так и периодическая ректификация. Независимо от организации процесса в первую очередь возникают вопросы о последовательности выделения фракций различного состава и о предельно возможных составах данных фракций. Большая роль в исследовании этих вопросов принадлежит теории процессов открытого испарения, причем не только в методологическом плане, но и в решении конкретных задач статики ректификации многокомпонентных неидеальных смесей.

В настоящее время известно много математических моделей ректификации, в той или иной мере отражающих отдельные стороны этого сложного процесса. Здесь же для выявления закономерностей будут использованы простейшие модели, на примере которых четко улавливаются исследуемые взаимосвязи. Рассмотренные закономерности могут быть распространены на более сложные модели как дифференциального, так и дискретного характера.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТРАЕКТОРИЙ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Любая ректификационная установка состоит из ректификационной колонны и теплообменников, из которых кипятильник генерирует паровой поток V , поднимающийся в колонну снизу вверх, а конденсатор конденсирует пар, поступающий из верхней части колонны. При непрерывной ректификации сверху и снизу колонны непрерывно отбираются потоки дистиллята D и кубового продукта W . Часть конденсата направляется на орошение колонны и образует поток флегмы L . Исходная смесь F поступает в среднюю часть колонны.

Схема работы ректификационной колонны непрерывного действия изображена на рис. VI, 1.

Физическая сущность процесса ректификации заключается в двустороннем массо- и теплообмене между неравновесными потоками флегмы L , стекающей вниз, и пара V , поднимающегося вверх по колонне. В результате массообмена пар обогащается компонентами, понижающими его температуру конденсации, а жидкость — компонентами, повышающими ее температуру кипения.

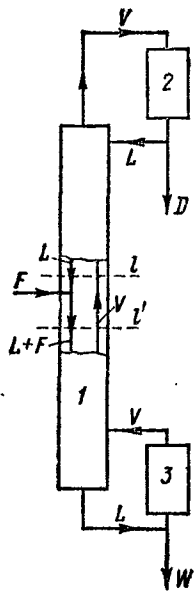


Рис. VI, 1. Схема потоков в ректификационной колонне непрерывного действия.

Из уравнений покомпонентного материального баланса секции колонны, расположенной выше уровня подачи исходной смеси (укрепляющей секции), можно при условии полной конденсации смеси в конденсаторе получить уравнение рабочей линии в форме

$$y_i = mx_i + (1 - m)x_{iD} \quad (\text{VI, 1})$$

где y_i и x_i — концентрация i -го компонента в парах и жидкости в сечении колонны l (см. рис. VI, 1); $m = R/(R + 1)$; R — флегмовое число, равное L/D ; x_{iD} — концентрация компонента i в дистиллате.

Для секции колонны, расположенной ниже уровня подачи исходной смеси (исчерпывающей секции), уравнение рабочей линии запишется в виде

$$y_i = m'x_i + (1 - m')x_{iW} \quad (\text{VI, 2})$$

где x_i , y_i — концентрация i -го компонента в парах и жидкости в сечении колонны l' ; $m = (R + f)/(R + 1)$; $f = F/D$; x_{iW} — концентрация компонента i в кубовом продукте.

Простейшей моделью ректификационного аппарата с непрерывным изменением состава контактирующих фаз является модель идеального

вытеснения по обеим фазам, которая может рассматриваться как первое приближение к процессам, протекающим, например, в пленочных или насадочных колоннах.

С целью получения дифференциальных уравнений, описывающих траектории ректификации в аппарате идеального вытеснения, введем ряд упрощающих предположений [90]. Прежде всего примем, что в процессе массопереноса все эффекты наложения — как температурные, так и концентрационные — равны нулю. Следовательно, скорость потока массы компонента через границу раздела фаз пропорциональна движущей силе, обусловленной разностью его концентраций внутри турбулентного ядра потока отдельной фазы и на границе раздела контактирующих фаз. При этом масса турбулентного ядра, по сравнению с массой диффузионного слоя, примыкающего к границе раздела, настолько велика, что состав этого ядра может быть отождествлен с брутто составом потока фазы в целом. На границе раздела фаз имеет место фазовое равновесие.

Тогда, очевидно, можно записать систему $n - 1$ уравнений для паровой фазы

$$dq_i = \beta_i'' (y_i^r - y_i) dF, \quad i = 1, 2, \dots, n - 1 \quad (\text{VI, 3})$$

и для жидкой фазы:

$$dq_i = \beta_i' (x_i - x_i^r) dF \quad (\text{VI, 4})$$

Здесь dq_i — суммарный поток компонента i в единицу времени через границу раздела фаз (положителен при переходе компонента из жидкости в пар); y_i^r , x_i^r — равновесные концентрации на границе раздела фаз в парах и жидкости, соответственно; y_i , x_i — концентрации в ядрах потоков; β_i' , β_i'' — некоторые эмпирические коэффициенты, характеризующие гидродинамический режим контактирующих потоков; dF — площадь элемента поверхности раздела фаз.

Составив баланс массы для элемента колонны высотой dH , получим для укрепляющей части колонны:

$$dq_i = L dx_i = V dy_i \quad (\text{VI, 5})$$

Равенство (VI, 5) будет справедливо для случая, когда по высоте аппарата потоки L и V постоянны. Величина dF связана с высотой элемента dH соотношением: $dF = AdH$, где A — некоторая постоянная колонны. Тогда путем преобразования уравнений (VI, 3) и (VI, 4) получим для паровой фазы

$$\frac{dy_i}{dH} = C_D'' [(y_i^r - x_i^r) - (y_i - x_i)], \quad i = 1, 2, \dots, n - 1 \quad (\text{VI, 6})$$

для жидкой фазы

$$\frac{dx_i}{dH} = C_D' [(y_i^r - x_i^r) - (y_i - x_i)], \quad i = 1, 2, \dots, n - 1 \quad (\text{VI, 7})$$

где C_D' и C_D'' — некоторые постоянные величины, равные:

$$C_D' = \frac{A}{L} \left(\frac{\beta_i'' \beta_i'}{\beta_i'' + \beta_i'} \right) \quad \text{и} \quad C_D'' = \frac{A}{V} \left(\frac{\beta_i'' \beta_i'}{\beta_i'' + \beta_i'} \right)$$

Переход от уравнений (VI, 3) и (VI, 4) к (VI, 6) и (VI, 7) фактически поясняется видом коэффициентов C_D' и C_D'' . Уравнения (VI, 6) и (VI, 7) выражают независимые условия покомпонентного баланса массы, определяемого уравнениями (VI, 3) и (VI, 4). Величины y_i^r являются некоторыми функциями от x_i^r , определяемыми условиями термодинамического равновесия на границе раздела фаз. Величины y_i и x_i связаны уравнениями рабочих линий системы (VI, 1), (VI, 2). Так как постоянные β_i' и β_i'' выступают как функции гидродинамической обстановки в колонне и эффекты наложения отсутствуют, очевидно, все эти коэффициенты, относя-

щиеся к каждой фазе, равны между собой, т. е. $\beta_1'' = \beta_2'' = \dots = \beta_{n-1}'' = \beta''$ и $\beta_1' = \beta_2' = \dots = \beta_{n-1}' = \beta'$. Однако для каждого компонента $\beta_i'' \neq \beta_i'$. Последнее объясняется тем, что гидродинамическая обстановка в фазах может быть различной.

Впервые некоторые частные случаи уравнений (VI, 6) и (VI, 7) рассмотрены в работе [91]. Автору удалось получить интегральные формы указанных уравнений для тройных смесей с постоянной относительной летучестью. Затем они были приведены [92] в более общем случае. Анализ этих уравнений для двойных и тройных систем осуществлен также в работах [90, 93].

Возможны и другие формы дифференциальных уравнений траекторий непрерывной ректификации. Так, умножая соотношение (VI, 4) на величину коэффициента распределения K_i^r компонентов на границе раздела фаз и рассматривая совместно уравнения (VI, 3) и (VI, 4), получим:

$$dq_i = B_{iy} (K_i^r x_i - y_i) dF, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{VI, 8})$$

Выразив затем dq_i через Vdy_i , а dF через A и dH , имеем:

$$\frac{dy}{dH} = \frac{A}{V} B_{iy} y_i \left(\frac{K_i^r}{\sigma_i} - 1 \right), \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{VI, 9})$$

$$\text{Здесь } \frac{1}{B_{iy}} = \frac{K_i^r}{\beta'} + \frac{1}{\beta''}; \quad \bar{\sigma}_i = \frac{y_i}{x_i}.$$

Аналогично поделив соотношение (VI, 3) на величину K_i^r и рассматривая совместно уравнения (VI, 3) и (VI, 4), после некоторых преобразований получим

$$\frac{dx_i}{dH} = \frac{A}{L} B_{ix} x_i \left(1 - \frac{\sigma_i}{K_i^r} \right), \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{VI, 10})$$

$$\text{где } \frac{1}{B_{ix}} = \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{\beta'' K_i^r}.$$

Наконец, непосредственно из соотношений (VI, 3), (VI, 4), учитывая равенство $dq = Ldx_i = Vdy_i$, можно получить следующие уравнения:

$$\frac{dy_i}{dH} = \frac{A}{V} \beta'' (y_i^r - y_i) \quad (\text{VI, 11})$$

$$\frac{dx_i}{dH} = \frac{A}{L} \beta' (x_i - x_i^r) \quad (\text{VI, 12})$$

Как уравнения (VI, 6), (VI, 9) и (VI, 11), так и уравнения (VI, 7), (VI, 10) и (VI, 12) образуют системы дифференциальных

уравнений, причем в первом случае для определения функций $y_i(H)$, во втором — $x_i(H)$. Геометрической интерпретацией решений $y_i(H)$, $x_i(H)$ являются траектории в центрированном симплексе. Эти траектории в дальнейшем будут называться траекториями непрерывной ректификации соответственно для паровой $y_i(H)$ или жидкой $x_i(H)$ фазы. Фактически траектории ректификации характеризуют распределение компонентов по высоте ректификационного аппарата H . Нетрудно заметить, что траектории ректификации паровой и жидкой фаз в силу условия $Ldx_i = Vdy_i$ будут в любом сечении укрепляющей части колонны попарно сопряженными [см. также уравнения (VI, 1), (VI, 2)]. При этом, например, коэффициенты C_D' и C_D'' для укрепляющей части колонны связаны соотношением:

$$\frac{C_D'}{C_D''} = \frac{L}{V} = m \quad (\text{VI, 13})$$

Уравнения, аналогичные (VI, 6) и (VI, 7), можно получить и для исчерпывающей части колонны. Здесь $dq_i = (L + F)dx_i = Vdy_i$ и следовательно

$$C_W' = \frac{A}{L + F} \left(\frac{\beta_i'' \beta_i'}{\beta_i'' + \beta_i'} \right); \quad C_W'' = \frac{A}{V} \left(\frac{\beta_i'' \beta_i'}{\beta_i'' + \beta_i'} \right)$$

причем

$$\frac{C_W''}{C_W'} = \frac{L + F}{V} = m'$$

Отметим также, что касательные к траекториям жидкой и паровой фаз параллельны друг другу. Это следует из уравнений рабочих линий и равносильно условию:

$$\frac{dx_i}{dx_j} = \frac{dy_i}{dy_j} \quad (\text{VI, 14})$$

В общем случае ректификационная колонна непрерывного действия может иметь несколько вводов исходного сырья и несколько выводов промежуточных фракций. Тогда каждой секции колонны, заключенной между сечениями промежуточных вводов и выводов фракций различного состава, соответствует своя величина m , а следовательно, и свои сопряженные системы уравнений (VI, 6), (VI, 9), (VI, 11) и (VI, 7), (VI, 10), (VI, 12). Отметим, что для самой верхней секции, примыкающей к конденсатору, $m < 1$, а для самой нижней секции, примыкающей к кипятильнику, $m > 1$.

Рассмотрим теперь некоторые частные случаи уравнений траекторий непрерывной ректификации. Так как коэффициенты β_i'' и β_i' обратно пропорциональны сопротивлению массопереноса в контактирующих фазах, возможны, например, случаи, когда все сопротивление сосредоточено в паровой фазе. Тогда $\beta_i' = \infty$, а $x_i - x_i^r = 0$

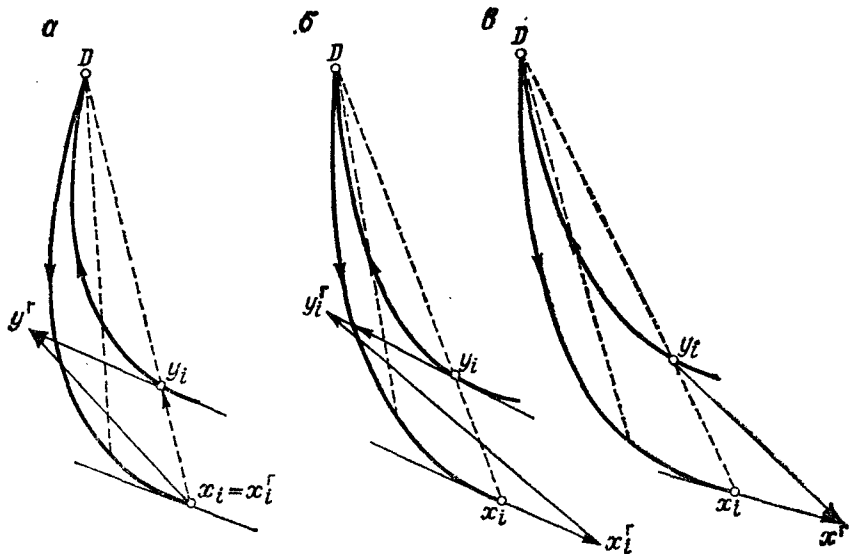


Рис. VI.2. Сопряжение траекторий для жидкой и паровой фаз в концентрационном симплексе в случаях различного распределения сопротивления массопереносу.

а — сосредоточено в паровой фазе; б — распределено между фазами; в — сосредоточено в жидкой фазе.
D — дистиллят. Стрелками показано направление движения потоков жидкой и паровой фаз.

и все уравнения траекторий, согласно соотношениям (VI, 6) и (VI, 7), принимают вид:

$$\begin{aligned} \frac{dy_i}{dH} &= \frac{A}{V} \beta''(y_i^* - y_i) \\ \frac{dx_i}{dH} &= \frac{A}{L} \beta''(y_i^* - y_i) \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{VI, 15})$$

Здесь y_i^* — концентрация в парах, равновесная ядру потока жидкой фазы.

Взаимное расположение равновесной ноды жидкость — пар и траекторий ректификации, соответствующих уравнению (VI, 15), приведено на рис. VI, 2, а. На рис. VI, 2, б представлен случай, когда сопротивление распределено между фазами, т. е. β_i' и β_i'' конечны. Если сопротивление сосредоточено в жидкой фазе (рис. VI, 2, в), то $\beta_i'' = \infty$, а $y_i^r - y_i = 0$ и уравнения траекторий (VI, 6), (VI, 7) принимают вид:

$$\begin{aligned} \frac{dy_i}{dH} &= \frac{A}{V} \beta_i'(x_i - x_i^*) \\ \frac{dx_i}{dH} &= \frac{A}{L} \beta_i'(x_i - x_i^*) \end{aligned} \quad (\text{VI, 16})$$

Здесь x_i^* — концентрация в жидкости, равновесная ядру потока паровой фазы.

Для количественных расчетов процесса ректификации ни одну из приведенных выше форм уравнений обычно не используют, так как составы на границе раздела фаз неизвестны и трудно поддаются оценке. В связи с этим иногда используются [29] приближенные уравнения:

$$\begin{aligned} dq_i &= B_{iy}(y_i^* - y_i) dF \\ dq_i &= B_{ix}(x_i - x_i^*) dF \end{aligned} \quad (\text{VI, 17})$$

которые соответствуют допущению, что $K_i^r = y_i^*/x_i$ или $K_i^l = y_i/x_i^*$.

Исследование свойств решений дифференциальных уравнений, приведенных выше, позволяет выяснить закономерности процессов ректификации. Для этой цели воспользуемся уравнениями (VI, 6), (VI, 7), (VI, 9) — (VI, 12), которые не требуют дополнительных ограничений, по сравнению с общепринятыми допущениями.

Остановимся, прежде всего, на понятии об особых точках дифференциальных уравнений непрерывной ректификации. Будем относить к особым те точки диаграммы интегральных кривых, в которых $dx_i/dH = dy_i/dH = 0$, $i = 1, 2, \dots, n-1$. В ректификационных колоннах достаточной высоты (эффективности) с наличием особых точек связано образование зон постоянного или почти постоянного состава. Условие возникновения особых точек будет выполнено в следующих случаях: 1) для всех компонентов $K_i^r/\sigma_i = 1$, причем $y_i^r = y_i$ и $x_i^r = x_i$; 2) для части компонентов $K_i^r/\sigma_i \neq 1$, но $y_i^r = y_i = 0$ и $x_i^r = x_i = 0$, а для части — справедливо равенство: $K_i^r/\sigma_i = 1$. Первый случай соответствует особой точке, лежащей внутри концентрационного симплекса, второй — особой точке, расположенной на одном из его граничных элементов.

В частном случае, когда $K_i^r = 1$ и $\sigma_i = 1$, очевидно $y_i^r = x_i^r = y_i = x_i$, что соответствует условию появления особой точки динамической системы открытого испарения (см. главу II). Последнее возможно, если состав дистиллята или кубового продукта соответствует азеотропу или чистому компоненту. Особые точки такого типа порождают на концах ректификационной колонны зоны постоянного состава ($x_{iD} = \text{const}$, $x_{iW} = \text{const}$, $H \rightarrow \pm\infty$).

Если $K_i^r/\sigma_i = 1$, но $K_i^r \neq 1$ и $\sigma_i \neq 1$, то появляется новый класс особых точек, которые не характерны для системы открытого испарения. Нетрудно установить, что в этом случае $y_i^r = y_i$ и $x_i^r = x_i$, однако $y_i^r \neq x_i^r$ и $y_i \neq x_i$ и, следовательно, равновесная нода жидкость — пар, соединяющая граничные составы, имеет конечную протяженность. Если учесть, что рабочие составы y_i и x_i связаны уравнениями прямых (VI, 1) и (VI, 2), то рассматриваемая равновесная нода совпадает с одной из этих прямых, которые проходят через точку составов дистиллята x_{iD} или кубового продукта x_{iW} .

Случай такого совпадения, порождающий образование особых точек для траекторий ректификации как паровой фазы, так и жидкой, изображен на рис. VI, 3. Характерно, что обе сопряженные особые точки рассматриваемого класса сдвинуты относительно друг друга на длину ноды жидкость—пар, чего не наблюдалось для систем равновесного испарения. Отметим, что частным случаем такого расположения ноды является режим минимального орошения, соответствующий появлению зон постоянного состава в средних частях ректификационной колонны.

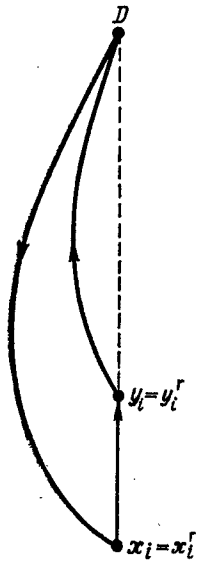


Рис. VI, 3. Условия появления особой точки, соответствующей зоне постоянного состава в средней части ректификационной колонны (укрепляющая секция).

Таким образом, динамическая система ректификации воспроизводит все особые точки, характерные для динамической системы открытого испарения, однако она богаче последней в том смысле, что имеет еще свойственные только ей особые точки.

ЛОКАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАЕКТОРИИ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Траектории ректификации, относящиеся к паровой и жидкой фазам, как следует из условий сопряженности, имеют одни и те же особые точки. Используем в дальнейшем для исследования систему (VI, 12), предварительно представив ее в форме

$$\frac{dx_i}{dH} = D x_i (1 - \theta_i) \quad (VI, 18)$$

где

$$D = \frac{A}{L} \beta', \quad \theta_i = \frac{x_i^r}{x_i} \quad (VI, 19)$$

Перенесем начало координат в особую точку, т. е. положим $v_i = x_i - x_i^0$. После разложения функции θ_i в ряд Тейлора, ограничиваясь линейными членами ряда, получим:

$$\theta_i = \theta_i^0 + \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \theta_i}{\partial x_j} v_j, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (VI, 20)$$

Причем, если $x_i^0 \neq 0$, то $\theta_i^0 = 1$, а когда $x_i^0 = 0$, то может быть $\theta_i^0 \neq 1$.

Подставим формулу (VI, 20) в (VI, 18) и для случаев, когда $x_i^0 \neq 0$, находим;

$$\frac{dv_i}{dH} = -D \sum_j x_i^0 \frac{\partial \theta_i}{\partial x_j} v_j \quad (VI, 21)$$

С другой стороны, имеем:

$$x_i \frac{\partial \theta_i}{\partial x_j} = \frac{\partial x_i^r}{\partial x_j} - \delta_{ij} \quad (VI, 22)$$

Здесь $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Окончательно система первого приближения (VI, 21) с учетом соотношений (VI, 22) будет иметь вид:

$$\frac{dv_i}{dH} = -D \sum_j \left(\frac{\partial x_i^r}{\partial x_j} - \delta_{ij} \right) v_j \quad (VI, 23)$$

Характеристическое уравнение системы (VI, 23) можно записать в форме:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_1^r}{\partial x_1} - 1 \right) + \lambda & \frac{\partial x_1^r}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial x_1^r}{\partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial x_2^r}{\partial x_1} & \left(\frac{\partial x_2^r}{\partial x_2} - 1 \right) + \lambda & \dots & \frac{\partial x_2^r}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial x_{n-1}^r}{\partial x_1} & \frac{\partial x_{n-1}^r}{\partial x_2} & \dots & \left(\frac{\partial x_{n-1}^r}{\partial x_{n-1}} - 1 \right) + \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (VI, 24)$$

Для доказательства вещественности корней уравнения (VI, 24) выразим производные $\partial x_i^r / \partial x_j$ через величины коэффициентов распределения K_i^r и их производные. С этой целью, решая совместно уравнения (VI, 3) и (VI, 4), путем исключения dq_i после некоторых преобразований получим систему уравнений вида:

$$x_i (r'' + r' \sigma_i) = x_i^r (r'' + r' K_i^r), \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (VI, 25)$$

Здесь

$$r'' = \frac{1}{\beta''} / \left(\frac{1}{\beta''} + \frac{1}{\beta'} \right), \quad r' = 1 - r'' \quad (VI, 26)$$

Продифференцируем уравнение системы (VI, 25) по каждому из x_i , сохраняя постоянными все остальные независимые концентрации x_j в ядре потока жидкой фазы. При этом учтем, что, согласно уравнениям (VI, 1) и (VI, 2),

$$x_i \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_i} = m - \sigma_i, \quad \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_j} = 0 \quad (VI, 27)$$

В результате после дифференцирования, например по x_1 , получим:

$$\begin{aligned} & \left[r'' + r' \left(K_1^\Gamma + x_1^\Gamma \frac{\partial K_1^\Gamma}{\partial x_1^\Gamma} \right) \right] \frac{\partial x_1^\Gamma}{\partial x_1} + r' x_1^\Gamma \frac{\partial K_1^\Gamma}{\partial x_2^\Gamma} \cdot \frac{\partial x_2^\Gamma}{\partial x_1} + \dots \\ & \dots + r' x_1^\Gamma \frac{\partial K_1^\Gamma}{\partial x_{n-1}^\Gamma} \cdot \frac{\partial x_{n-1}^\Gamma}{\partial x_1} = r'' + mr' \\ & r' x_2^\Gamma \frac{\partial K_2^\Gamma}{\partial x_1^\Gamma} \cdot \frac{\partial x_1^\Gamma}{\partial x_1} + \left[r'' + r' \left(K_2^\Gamma + x_2^\Gamma \frac{\partial K_2^\Gamma}{\partial x_2^\Gamma} \right) \right] \frac{\partial x_2^\Gamma}{\partial x_1} + \dots \\ & \dots + r' x_2^\Gamma \frac{\partial K_2^\Gamma}{\partial x_{n-1}^\Gamma} \cdot \frac{\partial x_{n-1}^\Gamma}{\partial x_1} = 0 \\ & \dots \\ & r' x_{n-1}^\Gamma \cdot \frac{\partial K_{n-1}^\Gamma}{\partial x_1^\Gamma} \cdot \frac{\partial x_1^\Gamma}{\partial x_1} + r' x_{n-1}^\Gamma \frac{\partial K_{n-1}^\Gamma}{\partial x_2^\Gamma} \cdot \frac{\partial x_2^\Gamma}{\partial x_1} + \dots \\ & \dots + \left[r'' + r' \left(K_{n-1}^\Gamma + x_2^\Gamma \frac{\partial K_{n-1}^\Gamma}{\partial x_{n-1}^\Gamma} \right) \right] \frac{\partial x_{n-1}^\Gamma}{\partial x_1} = 0 \end{aligned} \quad (VI, 28)$$

Из этой системы с помощью правила Крамера можно определить все производные $\partial x_i^\Gamma / \partial x_1$, в частности

$$\frac{\partial x_1^\Gamma}{\partial x_1} = (r'' + mr') \frac{A_{11}}{\Delta} \quad (VI, 29)$$

где Δ — определитель системы (VI, 28); A_{11} — алгебраическое дополнение элемента $r'' + r' \left(K_1^\Gamma + x_1^\Gamma \frac{\partial K_1^\Gamma}{\partial x_1^\Gamma} \right)$.

Подобным образом можно определить остальные производные:

$$\frac{\partial x_j}{\partial x_1} = (r'' + mr') \frac{A_{1j}}{\Delta} \quad (VI, 30)$$

Аналогично путем дифференцирования по x_i уравнений (VI, 25) и применения правила Крамера определяются из систем уравнений, подобных (VI, 28), все производные в определителе (VI, 24). Характеристическое уравнение (VI, 24) можно представить в сокращенном виде:

$$\left| \frac{\partial x_i^\Gamma}{\partial x_j} - E\lambda^* \right| = 0 \quad (VI, 31)$$

причем корни уравнений (VI, 31) и (VI, 24) связаны соотношением:

$$\lambda^* = 1 - \lambda \quad (VI, 32)$$

Учитывая уравнение (VI, 30), получим:

$$\left| (r'' + mr') \frac{A_{1j}}{\Delta} - E\lambda^* \right| = 0 \quad (VI, 33)$$

Корни λ^* характеристического уравнения (VI, 33) будут обратно пропорциональны [10] корням транспонированного характеристического уравнения для обратной матрицы к матрице $(\partial x_i^\Gamma / \partial x_j)$:

$$\begin{vmatrix} r'' + r' \left(K_1^\Gamma + x_1^\Gamma \frac{\partial K_1^\Gamma}{\partial x_1^\Gamma} \right) - \mu & r' x_1^\Gamma \frac{\partial K_1^\Gamma}{\partial x_2^\Gamma} & \dots & r' x_1^\Gamma \frac{\partial K_1^\Gamma}{\partial x_{n-1}^\Gamma} \\ r' x_2^\Gamma \frac{\partial K_2^\Gamma}{\partial x_1^\Gamma} & r'' + r' \left(K_2^\Gamma + x_2^\Gamma \frac{\partial K_2^\Gamma}{\partial x_2^\Gamma} \right) - \mu & \dots & r' x_2^\Gamma \frac{\partial K_2^\Gamma}{\partial x_{n-1}^\Gamma} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r' x_{n-1}^\Gamma \frac{\partial K_{n-1}^\Gamma}{\partial x_1^\Gamma} & r' x_{n-1}^\Gamma \frac{\partial K_{n-1}^\Gamma}{\partial x_2^\Gamma} & \dots & r'' + r' \left(K_{n-1}^\Gamma + x_{n-1}^\Gamma \frac{\partial K_{n-1}^\Gamma}{\partial x_{n-1}^\Gamma} \right) - \mu \end{vmatrix} = 0 \quad (VI, 34)$$

Связь между корнями уравнений (VI, 33) и (VI, 34) имеет вид:

$$\mu = \frac{r'' + mr'}{\lambda^*} \quad (VI, 35)$$

Умножая уравнение (VI, 34) на определитель $\frac{\partial^2 g}{\partial x_i^\Gamma \partial x_k^\Gamma}$, получим характеристическое уравнение вида:

$$|S - Z\mu| = 0 \quad (VI, 36)$$

Матрица Z в силу устойчивости жидкой фазы будет положительно определенной, причем матрицы S и Z — симметричные.

В симметричности матрицы S можно убедиться, если использовать соотношение

$$\sum_{s=1}^{n-1} g_{is} x_s^\Gamma \frac{\partial K_s^\Gamma}{\partial x_k^\Gamma} = \sum_{s=1}^{n-1} g_{ks} x_s^\Gamma \frac{\partial K_s^\Gamma}{\partial x_i^\Gamma} \quad (VI, 37)$$

которое вытекает из уравнений (II, 21) и (II, 10). В результате уравнение (VI, 36) удовлетворяет условиям леммы, рассмотренной ранее (см. стр. 27), и имеет только вещественные корни. Последнее влечет за собой вещественность корней λ^* и λ .

Таким образом, корни характеристического уравнения (VI, 24) являются вещественными числами и, следовательно, особые точки динамической системы ректификации могут быть только обобщенными узлами или седлами. Ход траекторий в окрестности точек такого типа рассмотрен в главе II на примерах систем открытого испарения.

Полученный результат свидетельствует об аналогии между динамическими системами открытого испарения, конденсации и ректификации. Эта аналогия особенно явно проявляется в случае ректификации при бесконечном флегмовом числе. В то же время при конечных флегмовых числах система траекторий ректификации имеет и существенные отличия. Затронутые вопросы более подробно рассмотрены ниже.

ДИАГРАММЫ ТРАЕКТОРИЙ РЕКТИФИКАЦИИ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ И КОНЕЧНЫХ ФЛЕГМОВЫХ ЧИСЛАХ

При бесконечном флегмовом числе $m = m' = 1$ и, следовательно, согласно уравнениям (VI, 1) и (VI, 2), для любого компонента $y_i = x_i$. Учитывая, что количество флегмы L при этом равно количеству паров V , системы уравнений (VI, 6) и (VI, 7) можно записать в виде:

$$\frac{dy_i}{dH} = C(y_i^r - x_i^r) \quad (VI, 38)$$

$$\frac{dx_i}{dH} = C(y_i^r - x_i^r)$$

Здесь $C = C'_D = C''_D = C'_W = C''_W$.

Так как при этом $\sigma_i = 1$, уравнения (VI, 9) и (VI, 10) принимают форму:

$$\frac{dy_i}{dH} = \frac{A}{V} B_{iy} y_i (K_i^r - 1) \quad (VI, 39)$$

$$\frac{dx_i}{dH} = \frac{A}{L} B_{ix} x_i \left(1 - \frac{1}{K_i^r}\right)$$

Особыми точками систем уравнений (VI, 38) и (VI, 39) будут только те точки, которые соответствуют азеотропам и чистым компонентам ($K_i^r = 1, x_i = 0$). Таким образом, особые точки траекторий ректификации при бесконечном флегмовом числе совпадают с особыми точками системы открытого испарения и равновесной конденсации. В связи с этим диаграммы рассматриваемых процессов качественно аналогичны.

Из уравнения (VI, 25) следует:

$$y_i = x_i = r'y_i^r + r''x_i^r \quad (VI, 40)$$

Это означает, что совпадающие составы ядер потоков паровой и жидкой фаз при бесконечном флегмовом числе лежат на ноде жидкость — пар и делят ее на отрезки, обратно пропорциональные долям сопротивления массопереносу в фазах. Согласно уравне-

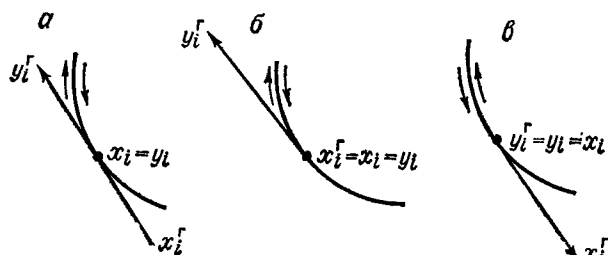


Рис. VI, 4. Взаимное расположение ноды жидкость — пар и траекторий ректификации при бесконечном флегмовом числе для различных случаев распределения сопротивления массопереносу:

a — распределено между фазами; *б* — сосредоточено в паровой фазе; *в* — сосредоточено в жидкой фазе.

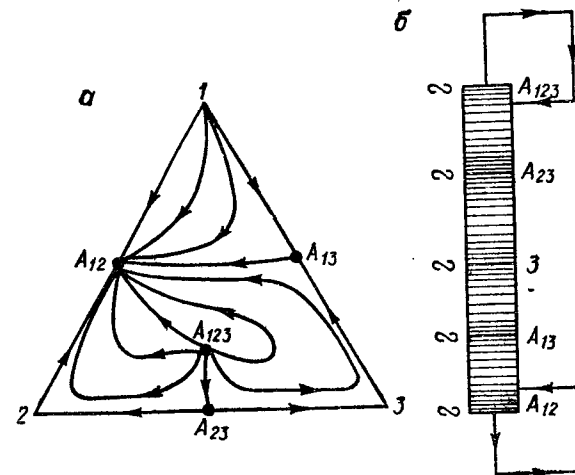


Рис. VI, 5. Диаграмма траекторий ректификации при бесконечном орошении (*a*) и распределение зон постоянного состава в ректификационном аппарате (*б*).

ниям (VI, 38), указанная нода является касательной к траектории ректификации (рис. VI, 4, *a*).

Теперь допустим, $r' = 0$, т. е. сопротивление сосредоточено в паровой фазе. Тогда из соотношения (VI, 40) $x_i = x_i^r$ и, следовательно, y_i^r равновесно ядру потока жидкой фазы. В этом случае (рис. VI, 4, *б*) уравнения (VI, 38) и (VI, 39) принимают вид:

$$\frac{dx_i^r}{dH} = \frac{A}{L} \beta'' x_i^r (K_i^r - 1), \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (VI, 41)$$

Так как величины β'' , A и L одинаковы в каждом уравнении системы (VI, 41), она описывает траектории непрерывной ректификации при бесконечном флегмовом числе, которые в концентрационном симплексе полностью совпадают с траекториями системы открытого испарения. Последнее означает, что число и типы особых точек у данных двух систем также будут совпадать.

На рис. VI, 4, *в* приведен случай, когда сопротивление сосредоточено в жидкой фазе, т. е. $r'' = 0$. Согласно соотношению (VI, 40), $y_i^r = y_i$. Тогда, учитывая, что $y_i = x_i$ и $dy_i = dx_i$, уравнения (VI, 38) и (VI, 39) запишутся в виде:

$$\frac{dy_i^r}{dH} = \beta' y_i^r \left(1 - \frac{1}{K_i^r}\right) \quad (VI, 42)$$

В этом случае траектории, а также число и типы особых точек для процессов ректификации и равновесной конденсации будут полностью совпадать.

Теперь допустим, что рассматривается поведение траекторий в окрестности особой точки, причем доли сопротивления массопереносу в каждой фазе, т. е. r' и r'' , которые в сумме составляют единицу, непрерывно изменяются, переходя от одного крайнего случая

($r' = 0$) к другому ($r'' = 0$). Здесь нетрудно видеть, что поведение траекторий остается неизменным и, следовательно, тип особой точки сохраняется при любом соотношении r' и r'' . Эти вопросы подробно рассмотрены в работах [29, 90, 91, 94, 95].

Таким образом, траектории равновесного испарения и равновесной конденсации могут рассматриваться как предельные траектории ректификации при бесконечном флегмовом числе в аппаратах идеального вытеснения.

Ранее рассмотрены различные типы диаграмм равновесного испарения. Совершенно очевидно, что приведенная на стр. 95 классификация применима и для диаграмм ректификации при бесконечном орошении. Любой тип диаграмм равновесной дистилляции будет в то же время качественным образом диаграммы ректификации при бесконечном флегмовом числе. Однако, не отличаясь друг от друга качественно, рассматриваемые диаграммы отражают различные процессы. Траектория ректификации является, по существу, линией распределения компонентов по высоте ректификационного аппарата, т. е. все составы, характерные для данного режима, представлены одновременно в исследуемом процессе. Траектория дистилляции есть линия, соответствующая набору составов кубовой жидкости, причем в каждый момент времени для процесса характерен один состав, затем следует другой и т. д. Последнее и вносит некоторые различия в понятия траектории ректификации и дистилляции.

Назовем пучком совокупность траекторий с начальной особой точкой типа неустойчивый узел и конечной особой точкой типа устойчивый узел. Эти точки являются как бы опорными точками пучка траекторий. Границами каждого пучка, например для 3-компонентных смесей, являются стороны треугольника и сепаратрисы седловых точек. Рассмотрим в качестве примера диаграмму класса 3.1 типа 101 (рис. VI, 5, а).

Для процесса дистилляции граничные траектории пучков состоят из нескольких конечных линий, начинающихся и кончающихся в особых точках. В частности, такими точками, расчленивающими границу на ряд отдельных физически реализуемых траекторий, являются седловые. Выбрав начальную точку дистилляции и устремляя t к $-\infty$ или ∞ , можно определить граничные условия траекторий.

Более сложная картина наблюдается в процессе ректификации. Здесь каждая особая точка порождает зону постоянных составов, которая в общем случае переходима. В самом деле, ректификационную колонну, работающую в таком режиме, можно представить как один и тот же аппарат бесконечной высоты с движущимися навстречу друг другу потоками пара и жидкости. Данный аппарат имеет ряд секций, каждой из которых соответствует свой набор компонентов; при этом границами служат зоны постоянных составов.

Режим такого типа с успехом используют для определения минимального орошения, при котором зоны постоянных составов рас-

положены в средних частях ректификационного аппарата. Однако можно показать, что и при бесконечном орошении могут также наблюдаться «средние» зоны постоянных концентраций. Для этого обратимся к рис. VI, 5, б.

Первая зона постоянных концентраций соответствует составу азеотропа A_{123} с минимумом температуры кипения. Далее состав смеси будет изменяться вдоль сепаратрисы $A_{123} - A_{23}$ вплоть до второй зоны постоянного состава, соответствующего бинарному азеотропу A_{23} с минимумом температуры кипения. В этой зоне исчезнет компонент 1 и в следующей секции будет разделяться бинарная смесь 2—3. Компонент 2 исчезнет в третьей зоне, и она будет содержать только чистый компонент 3. Затем последует четвертая зона с составом азеотропа A_{13} и траектория процесса пойдет вдоль сепаратрисы, соединяющей азеотропы A_{13} и A_{12} . При приближении состава смеси к составу азеотропа A_{12} (в последней секции снова появляется компонент 2) наступит последняя зона постоянных концентраций, расположенная в низу ректификационной колонны.

Таким образом, траектория ректификации при бесконечном флегмовом числе может последовательно проходить несколько особых точек типа седло, наличие которых соответствует зонам постоянного состава. При большом, но конечном флегмовом числе и высокой эффективности аппарата зонам постоянного состава соответствуют зоны почти постоянного состава. Наличие таких зон позволяет организовывать промежуточный отбор фракций, в которых содержание целевых компонентов достигает максимальной величины.

Если при бесконечном флегмовом числе диаграммы траекторий ректификации качественно идентичны диаграммам равновесного испарения, то при переходе к конечному флегмовому числу картина изменяется. Ранее показано, что каждой секции колонны в зависимости от величины m , определенной уравнениями (VI, 1) и (VI, 2), соответствует своя динамическая система сопряженных траекторий паровой и жидкой фаз. Например, для укрепляющей части колонны ($m < 1$), где величина σ_i определяется уравнением $\sigma_i = m + (1 - m)(x_{iD}/x_i)$, систему дифференциальных уравнений (VI, 10) можно привести к виду:

$$\frac{dx_i}{dH} = \frac{A}{L} B_{ix} \frac{x_i}{K_i^r} \left(K_i^r - m - (1 - m) \frac{x_{iD}}{x_i} \right) \quad (\text{VI, 43})$$

Анализ и решение системы уравнений (VI, 43) возможны лишь в том случае, если в условиях стационарного режима заданы величины m и x_{iD} . Именно при этих условиях можно говорить о системе траекторий, подчиняющихся в любой неособой точке условию Коши.

Среди этой системы траекторий всегда найдется одна и только одна траектория, удовлетворяющая граничным условиям материального баланса. Как известно, поиск такой реальной траектории осуществляется методом последовательного приближения при

использовании электронно-вычислительных машин. Качественные исследования, позволяющие выявить основные закономерности многокомпонентной ректификации, удобнее проводить, рассматривая пучок траекторий или всю совокупность траекторий, определяемых уравнением (VI, 43).

Кратко остановимся на характере распределения особых точек и пучков траекторий динамической системы ректификации. Для простоты рассмотрим вначале зеотропную многокомпонентную смесь с постоянной относительной летучестью компонентов ($\alpha_{ij} = \text{const}$). В особой точке $dx_i/dH = 0$, следовательно, из уравнения (VI, 43) получаем

$$x_i = \frac{(1-m)x_{iD}}{K_i - m}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{VI, 44})$$

где K_i — характеризует термодинамическое равновесие ядер потоков, поскольку $x_i^r = x_i$, $y_i^r = y_i$.

С другой стороны

$$\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n K_i x_i = 1 \quad (\text{VI, 45})$$

Подставляя в уравнение (VI, 45) величины x_i , определяемые соотношениями (VI, 44), имеем:

$$\sum_{i=1}^n \frac{K_i x_{iD}}{K_i - m} = \frac{1}{1-m} \quad (\text{VI, 46})$$

Последовательно проводя деление числителя и знаменателя левой части уравнения на коэффициенты распределения компонентов K_j ($j = 1, 2, \dots, n$), получим:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_{iD}}{\alpha_{ij} - (m/K_j)} = \frac{1}{1-m} \quad (\text{VI, 47})$$

Каждое из уравнений системы (VI, 47), если учесть, что $\alpha_{ij} x_{iD}$ и m являются некоторыми постоянными величинами, есть уравнение n -й степени относительно K_j . Уравнение (VI, 47) исследовано Андервудом, причем установлено, что все решения этого уравнения вещественны и различны [96]. Таким образом, в зеотропной смеси существует n наборов коэффициентов распределения, которые соответствуют n особым точкам. Расположение особых точек определяется величинами m и x_{iD} для укрепляющей секции колонны и величинами m' и x_{iW} для исчерпывающей секции.

При конечных флегмовых числах существенным отличием динамической системы ректификации от аналогичных систем дистилляции и конденсации является расположение некоторых особых точек вне концентрационного симплекса. Указанный формальный признак не противоречит физической картине ректификационного процесса, которому свойственна одна и только одна реальная тра-

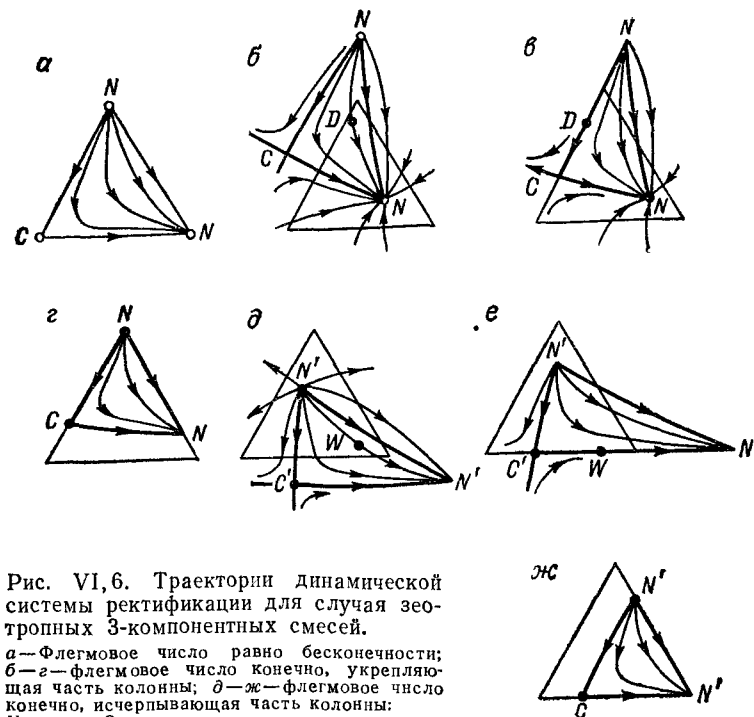


Рис. VI, 6. Траектории динамической системы ректификации для случая зеотропных 3-компонентных смесей.
а — Флегмовое число равно бесконечности;
б — г — флегмовое число конечно, укрепляющая часть колонны; д — ж — флегмовое число конечно, исчерпывающая часть колонны;
N — узлы; C — седла.

ектория пучка, прерываемая в точке, соответствующей составу дистиллята или кубового продукта. Такие реальные траектории всегда расположены в пределах концентрационного симплекса или проходят вдоль его границы. Остальные траектории пучка являются фактически математической абстракцией, позволяющей более четко проследить закономерности и основные тенденции рассматриваемого процесса.

Интересно, например, расположение пучков траекторий ректификации при различном числе нулевых концентраций в конечных фракциях. Как видно из рис. VI, 6, каждая динамическая система в зависимости от числа нулевых концентраций в конечных фракциях ректификации имеет свойственную ей структуру, сохраняя в общем структуру системы открытого испарения. Однако идентичные по типу особые точки оказываются смещенными по сравнению с последней, причем часть этих точек расположена вне треугольника Гиббса.

Необходимо отметить, что именно эти траектории пучка, из которых только одна является реальной, используются последовательно ЭВЦМ при расчете процесса непрерывной ректификации. При этом каждому итерационному циклу соответствует своя траектория и свой состав дистиллята и кубового продукта. В связи с этим исследование пучков траекторий ректификации имеет не

только теоретическое, но и практическое значение, поскольку позволяет дать рекомендации по выбору рационального первого приближения и улучшить сходимость расчета.

Так как поведение отдельной траектории, в том числе и реальной, определяется общей конфигурацией пучка траекторий, принадлежность этой траектории к некоторому пучку определяет не только все особенности ее поведения при данных параметрах, но и позволяет уловить основные тенденции в изменениях поведения при изменении параметров ректификации, т. е. независимых переменных, определяющих конфигурацию пучка траекторий. К таким переменным здесь относятся давление, которое влияет непосредственно на равновесие граничных составов, составы конечных фракций (дистиллята и кубового продукта), флегмовое число, определяющее величину m , и соотношение сопротивлений массопереносу в контактирующих фазах; величина H везде принимается равной бесконечности.

Особый интерес представляют вопросы развития пучков и их преобразования при изменении флегмовых чисел. В этом случае величина m играет роль бифуркационного параметра (см. главу V), изменение которого приводит к исчезновению или появлению на диаграмме ректификации различных особых точек типа узел или седло. При этом меняются конфигурации пучков. Подробнее с этим вопросом можно ознакомиться по работе [97].

ПОНЯТИЕ ЗАДАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ ЗАДАНЫХ РАЗДЕЛЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ДИАГРАММ РЕКТИФИКАЦИИ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ ФЛЕГМОВОМ ЧИСЛЕ

При осуществлении ректификации n -компонентной смеси компоненты этой смеси могут переходить целиком в дистиллят ($x_{iD} = 0$), кубовый продукт ($x_{iD} = 0$) или оказаться нераспределенным, присутствуя как в дистилляте, так и в кубовом продукте. С учетом этого общее число компонентов n может быть представлено в виде суммы компонентов, распределенных в дистилляте n_D , кубовый продукт n_W и нераспределенных n_{DW} :

$$n = n_D + n_W + n_{DW} \quad (\text{VI, 48})$$

Каждый набор величин n_D , n_W , n_{DW} соответствует определенному варианту разделения исходной смеси в одном ректификационном аппарате. Общее число возможных вариантов Z определяется в этом случае уравнением:

$$Z = (n + 1)! \quad (\text{VI, 49})$$

Из этого множества вариантов для случая зеотропных смесей [98] выделены два крайних варианта при условии $n_{DW} = 0$: 1) полное выделение в дистиллят одного легколетучего компонента (первое заданное разделение); 2) полное выделение в кубовый продукт одного тяжелолетучего компонента (второе заданное разделение).

Напомним, что для зеотропных смесей с любым числом компонентов диаграмма траекторий ректификации, аналогичная диаграмме открытого испарения, при бесконечном флегмовом числе имеет всего две узловые особые точки. Одна из них соответствует легколетучему компоненту, другая — тяжелолетучему, причем эти точки являются опорными точками одного и только одного пучка траекторий, полностью покрывающего концентрационный симплекс. Остальным компонентам отвечают седла различного порядка.

При переходе к азеотропным смесям диаграмма траекторий ректификации при бесконечном флегмовом числе распадается, как правило, на несколько пучков и имеет более двух узловых точек. В роли таких опорных точек пучков здесь могут уже выступать не только чистые компоненты, но и азеотропы. В связи с этим первым заданным разделением будем называть в дальнейшем такое разделение, которому соответствует дистиллят с наименьшей температурой кипения, по сравнению с другими дистиллятами, возможными для исходной смеси заданного состава. Вторым заданным разделением будет, очевидно, такое, которому соответствует кубовый продукт, имеющий наивысшую температуру кипения, по сравнению с другими, возможными для исходной смеси заданного состава, кубовыми продуктами. Нетрудно убедиться, что составы фракций, соответствующих первому и второму заданным разделениям, соответствуют узловым точкам диаграммы траекторий ректификации при флегмовом числе, равном бесконечности.

Учитывая ранее установленную однотипность диаграмм открытого испарения, равновесной конденсации и ректификации при бесконечном флегмовом числе, любую из них можно использовать для приближенной качественной оценки предельно возможных составов дистиллята и кубового продукта [29, 91, 94, 99]. При этом предполагается, что линия общего материального баланса является в рассматриваемом случае хордой, стягивающей траекторию ректификации при бесконечном орошении, т. е. имеет с последней, по крайней мере, две общие точки, соответствующие составам дистиллята и кубового продукта.

Различные случаи такого стягивания приведены на рис. VI, 7. Предельно четкое разделение возможно только тогда, когда линия материального баланса стягивает одну из граничных траекторий данного пучка, в пределах которого расположена исходная смесь, поступающая на ректификацию.

Как известно, граничные траектории выделяют в концентрационном симплексе некоторую область, которая в рассматриваемом случае является областью ректификации, соответствующей режиму бесконечного орошения. Эта область в общем случае будет некоторым многоугольником для 3-компонентных смесей или многогранником различной размерности, когда число компонентов больше трех.

Условия стягивания предусматривают, что стягиваемая траектория ректификации не должна содержать ни одной внутренней особой точки, кроме конечных точек траекторий ректификации и

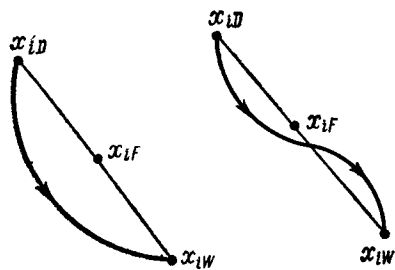


Рис. VI.7. Различные случаи стягивания линий материального баланса траекторий ректификации при бесконечном флегмовом числе.

x_{iD} — состав дистиллята; x_{iW} — состав кубового продукта; x_{iF} — состав исходной смеси.

Варьируя заданное разделение от первого ко второму, можно получить серию сопряженных составов дистиллята и кубового продукта, причем каждой паре составов будут отвечать свои соотношения количеств дистиллята D и кубового продукта W . В отличие от зеотропных смесей, здесь появятся экстремальные точки для функций вида $W/D = \varphi(x_{iD})$ и $W/D = \varphi(x_{iW})$ [100—102].

Реализация первого и второго заданных разделений для всех термодинамически возможных диаграмм состояния 3-компонентных смесей в условиях четкой ректификации подробно рассмотрена в работах [29, 91, 94, 99]. Для ряда диаграмм описаны [101] варианты, включающие также и нечеткое разделение, когда составы конечных фракций ректификации не лежат на граничных траекториях пучка.

Таким образом, при исследовании закономерностей процесса ректификации смесей в случае усложненной структуры диаграммы состояния такие понятия, как четкость ректификации, заданное разделение и многие другие, качественно отличаются от тех же понятий, применяемых в практике разделения зеотропных смесей. При этом последние следует рассматривать как частный случай.

Существенным является тот факт, что составы дистиллята и кубового продукта в общем случае, в отличие от зеотропных смесей, предопределяются структурными особенностями диаграммы траекторий ректификации в целом и конфигурацией пучка этих траекторий в частности. Последние, в свою очередь, зависят от физико-химической природы разделяемой смеси и связаны с ее диаграммой состояния.

ПОНЯТИЕ ОБЛАСТИ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ И ДИАГРАММЫ ВОЗМОЖНЫХ ЗАДАНЫХ РАЗДЕЛЕНИЙ

Анализ диаграмм ректификации при бесконечном флегмовом числе, проведенный в работах [91, 92], показал, что все типы диаграмм, для которых характерно наличие азеотропных точек, суще-

ственно отличаются от диаграмм зеотропных смесей. Причины такого различия заключаются в том, что концентрационный симплекс распадается на ряд областей, в каждой из которых возможны свои предельные составы дистиллятов и кубовых продуктов, соответствующие составу подаваемой на разделение исходной смеси. Объединение всех исходных составов с одинаковыми предельными фракциями, отвечающими первому и второму заданным разделениям, позволило сформулировать понятие области непрерывной ректификации как некоторого замкнутого множества составов исходных смесей A_F , которому при организации четкой ректификации свойственна своя совокупность сопряженных составов дистиллята и кубового продукта [29, 94].

Все области ректификации, составляющие полную диаграмму n -компонентной смеси, разделяются на две группы. Первую группу составляют области, принадлежащие одному и тому же пучку траекторий ректификации при бесконечном флегмовом числе. Разделяющие многообразия, которые рассекают пучок траекторий на отдельные области, принадлежащие первой группе, являются линейными, т. е. некоторыми прямыми, плоскостями или гиперплоскостями, и называются разделяющими многообразиями первого типа. Характерно, что фракции дистиллята или кубового продукта, полученные из исходных смесей, расположенных в разных областях первой группы, при осуществлении первого или второго заданных разделений имеют качественно различные составы. Фигуративные точки этих составов расположены по обе стороны от точки наивысшей или наименьшей температур кипения, через которые проходит разделяющее многообразие первого типа [29].

Вторую группу составляют области, принадлежащие разным пучкам траекторий ректификации при бесконечном флегмовом числе. Разделяющие эти области многообразия второго типа в общем случае криволинейны.

Рассмотрим в качестве примера диаграмму 3-компонентной смеси (рис. VI, 8). При бесконечном флегмовом числе диаграмма распадается на два пучка траекторий ректификации (рис. VI, 8, а). Разделяющая линия пучков в общем случае криволинейна. Она начинается в точке M , соответствующей азеотропу 12 с максимумом температуры кипения, и заканчивается в вершине, принадлежащей тяжелолетучему компоненту. В соответствии с этим на рис. VI, 8, б разделяющая линия $3M$ оказывается криволинейной. Однако при выполнении второго заданного разделения разные ректификационные области разделены прямой линией $3W - M$ (рис. VI, 8, в).

Из рис. VI, 8, г видно, что множества концентраций A_F^I и A_F^{II} являются пересекающимися. Пересечение множеств $A_F^I \cap A_F^{II}$ обладает свойствами каждого из них, т. е. безотносительно к варианту заданного разделения области составов исходных смесей, заштрихованные на рис. VI, 8, г, принадлежат к обоим областям

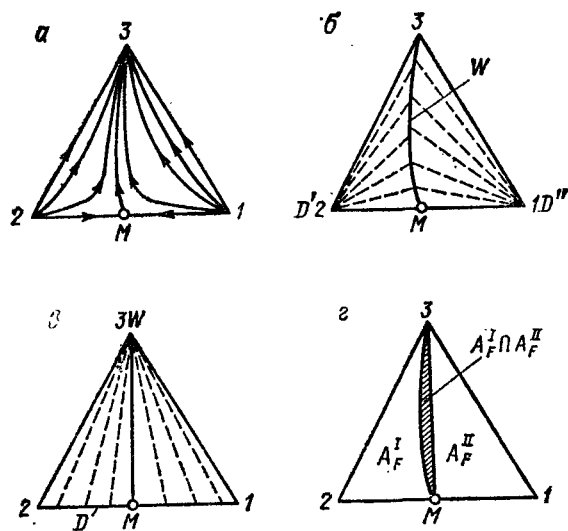


Рис. VI,8. К определению пересечения областей ректификации, соответствующих различным заданным разделениям.

a—Диаграмма траекторий при бесконечном флегмовом числе; *б*, *в*—соответственно линии материального баланса для первого и второго заданных разделений; *г*—заштрихованная область—пересечение областей ректификации; *D*—точки составов дистиллята; *W*—составы кубовых продуктов.

непрерывной ректификации и в них выполнимы такие заданные разделения, одно из которых характерно для области A_F^I , другое — для области A_F^{II} . Полный анализ [102] позволил сформулировать следующие правила для 3-компонентных смесей.

1. В системах с минимальными (максимальными) азеотропами граница областей непрерывной ректификации прямолинейна (криволинейна) при выполнении первого заданного разделения и криволинейна (прямолинейна) при выполнении второго заданного разделения.

2. Для множества исходных составов, заключенного между прямолинейной и криволинейной границами, т. е. для множества $A_F^I \cap A_F^{II}$, характерны заданные разделения, принадлежащие различным областям A_F^I и A_F^{II} .

3. Для множеств исходных составов $A_F^I - A_F^I \cap A_F^{II}$ и $A_F^{II} - A_F^I \cap A_F^{II}$ характерна своя последовательная совокупность заданных разделений, включающих первое, второе и все промежуточные, причем дистиллят и кубовый остаток всегда расположены в той области, в которой находится исходная смесь, поступающая на ректификацию.

4. В системах с минимальными (максимальными) азеотропами разделяющая линия областей ректификации, соответствующих

случаю бесконечного флегмового числа, в определенных условиях переходима при выполнении первого (второго) данного разделения при конечных флегмовых числах.

Приведенные правила открывают возможность осуществления заданных разделений независимо от числа особых точек и их расположения на диаграмме состояния. Эти правила могут, в принципе, применяться также для смесей, содержащих более трех компонентов.

Явление пересечения областей ректификации, соответствующих различным заданным разделениям, может быть использовано в технологических целях, так как иногда позволяет разделять азеотропные смеси методом обычной непрерывной ректификации (см. главу VIII).

Поскольку концентрационные симплексы азеотропных смесей в общем случае распадаются на ряд областей непрерывной ректификации, на первой стадии исследования и проектирования ректификационного процесса необходима информация о предельно возможных составах дистиллята и кубового продукта. Эта информация может быть получена построением диаграмм заданных разделений.

Для множеств исходных составов типа $A_F^I - A_F^I \cap A_F^I$, которым свойственна четкая совокупность заданных разделений, все термодинамически возможные диаграммы 3-компонентных смесей приведены на рис. VI,9. Построение диаграмм такого типа может быть осуществлено наложением на диаграммы траекторий открытого испарения или траекторий ректификации при бесконечном флегмовом числе линий материального баланса, которые проходят через фигуративную точку исходной смеси, поступающей на разделение. При этом учитываются правила стягивания, описанные на стр. 149. Заштрихованные области соответствуют пучку линий материального баланса, в фокусе которого расположен состав исходной смеси. Рассматриваемые случаи относятся к предельно четкой ректификации.

Иная картина наблюдается, когда состав исходной смеси находится в области пересечения множеств A_F^I и A_F^I . Тогда разделяющая линия областей открытого испарения переходима при варьировании заданного разделения (рис. VI,10).

Экспериментально и теоретически эти случаи изучены М. И. Балашовым и А. В. Гришуниним. В частности, авторы исследовали 3- и 4-компонентные смеси. Результаты исследования, проведенного на насадочных лабораторных колоннах непрерывного действия, подтвердили картину, изображенную на рис. VI,10.

Отдельно необходимо остановиться на переходимости разделяющих линий первого типа. Для тройных смесей они представляют собой прямые, которые делят один пучок траекторий, соответствующий режиму бесконечного орошения, на несколько областей первой группы. Экспериментально М. И. Балашовым и А. В. Гришуниним установлено, что для реального процесса

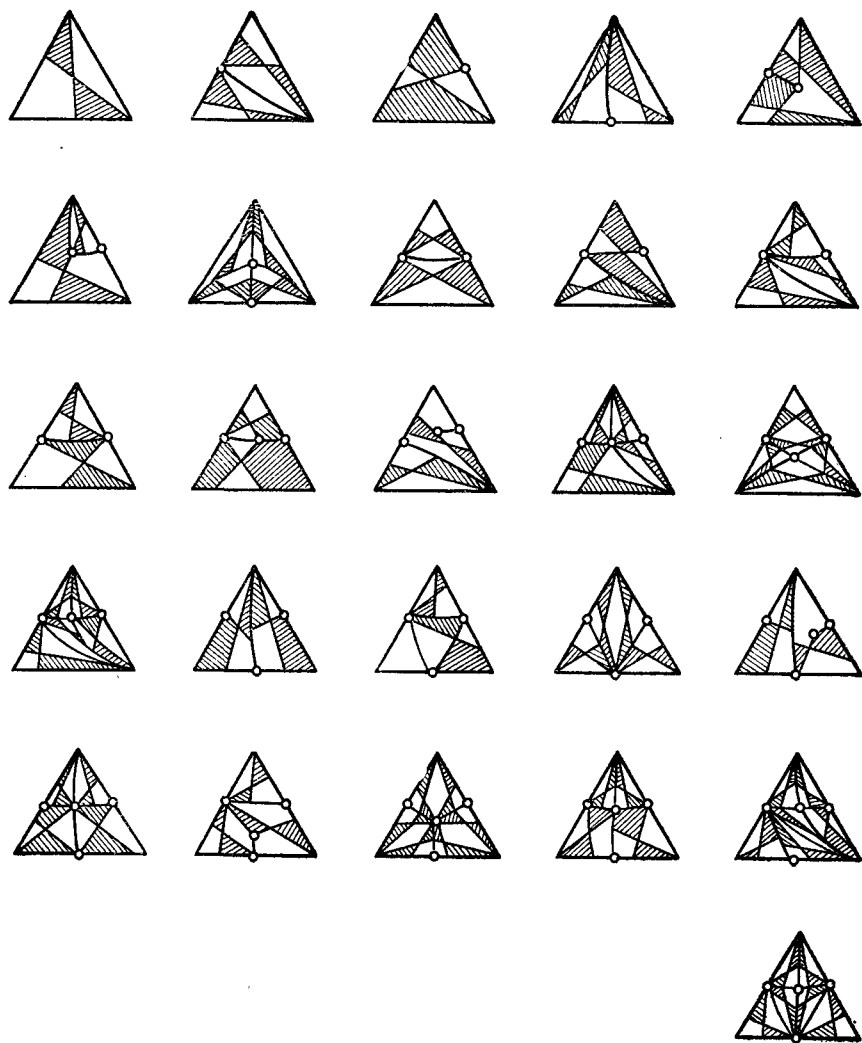


Рис. VI, 9. Первое и второе заданные разделения для случая четкой ректификации 3-компонентных смесей.

Заштрихованы области вращения линии материального баланса при переходе от первого ко второму заданному разделению при условии четкой ректификации по одному из конечных составов. Точками обозначены азеотропы.

ректификации всегда можно подобрать такие промежуточные заданные разделения, при которых разделяющие линии первого типа переходимы. Итак, существование областей ректификации, принадлежащих первой группе, ограничивается выполнением первого или второго заданных разделений. В общем же случае, как правило, возможны промежуточные заданные разделения, когда число

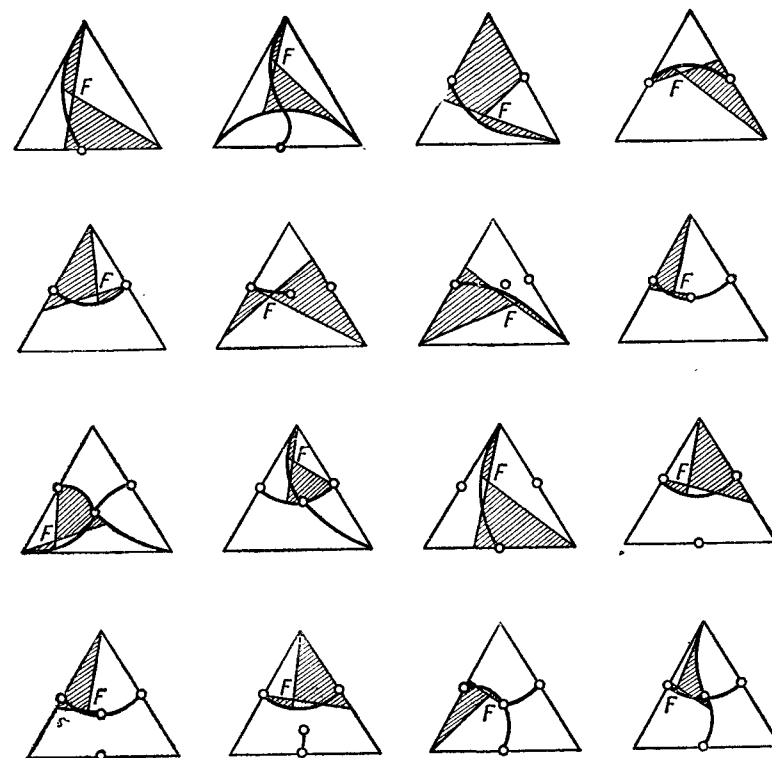


Рис. VI, 10. Случай переходимости разделяющих линий областей открытого испарения при осуществлении ректификации в полной колонне непрерывного действия.

Точками обозначены бинарные и тройные азеотропы

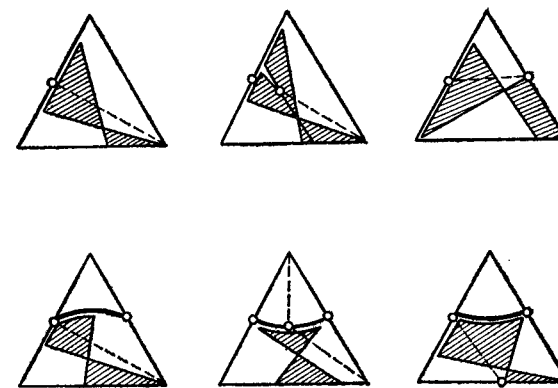


Рис. VI, 11. Случай переходимости разделяющих линий первого типа при нечеткой ректификации.

Точками обозначены азеотропы.

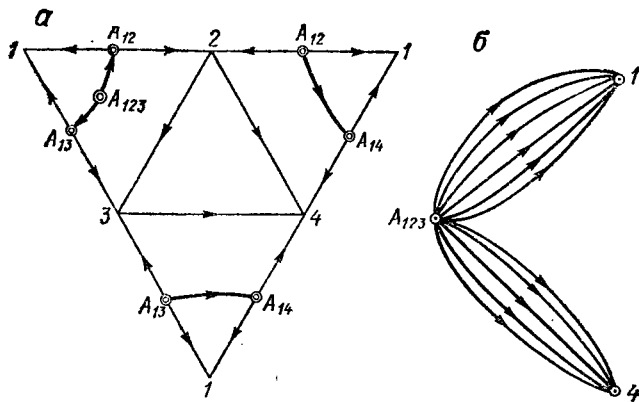


Рис. VI, 12. Развертка тетраэдра (а) и пучки траекторий ректификации при бесконечном орошении (б): A_{ij} — бинарные азеотропы; A_{ijk} — тройной азеотроп.

областей непрерывной ректификации первой группы сокращается до числа областей открытого испарения. Примеры такого сокращения изображены на рис. VI, 11.

Таким образом, реальный процесс ректификации на колоннах конечной эффективности при конечных флегмовых числах позволяет получать промежуточные заданные разделения, которые более предпочтительны, чем разделения первого и второго типов. Эти особенности процесса непрерывной ректификации смесей, содержащих азеотропы, должны безусловно учитываться при построении диаграмм возможных заданных разделений.

Рекомендуемая последовательность построения таких диаграмм приведена ниже.

1. Получение информации об азеотропии в смеси, поступающей на ректификацию.
2. Построение диаграммы открытого испарения и выявление опорных точек пучков траекторий.
3. Определение числа пучков траекторий и формы укладки каждого пучка.
4. Определение хода разделяющих многообразий.
5. Последовательное стягивание отдельных траекторий линиями материального баланса с учетом принимаемого заданного разделения.
6. Определение возможных промежуточных заданных разделений.
7. Выбор наиболее приемлемого варианта разделения с учетом полиоты выделения компонентов и сложности последующего разделения получаемых фракций.

Проиллюстрируем построение диаграммы заданных разделений на примере 4-компонентной смеси. Допустим, на разделение поступает смесь 1—2—3—4. Компоненты расположены по темпера-

турам кипения в следующем порядке: $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$. Компонент 1 образует с компонентами 2, 3, 4 бинарные положительные азеотропы известного состава, причем, $T_{12} < T_{13} < T_{23}$. Смесь 1—2—3 образует положительный тройной азеотроп известного состава с температурой кипения T_{123} . Построение диаграммы удобно начать с развертки тетраэдра (рис. VI, 12, а).

Анализ развертки показывает, что вершины 1 и 4 тетраэдра являются устойчивыми узлами, так как все стрелки, характеризующие направления процесса открытого испарения, сходятся к этим вершинам. Эти точки соответствуют наивысшим температурам кипения, по сравнению с окрестным полем температур. Точки 1 и 4 — опорные точки двух пучков траекторий. Оба пучка начинаются в одной и той же особой точке наиминимальшей температуры кипения, которая является тройным азеотропом 1—2—3. Таким образом, на трех опорных точках базируются два пучка траекторий открытого испарения, которые покрывают все внутреннее пространство тетраэдра. Схематично эти пучки показаны на рис. VI, 12, б.

Характер укладки пучков можно выявить, собрав развертку в тетраэдр (рис. VI, 13). Пучок, опорными точками которого являются азеотроп A_{123} и вершина тетраэдра 4, размещен в нижнем объеме тетраэдра. Часть траекторий пучка, идущая к точке A_{12} , в окрестности этой точки имеет гиперболический характер и проходит вдоль стороны 1—2. В окрестности вершины 2 траектории снова разворачиваются, часть из них идет параллельно стороне

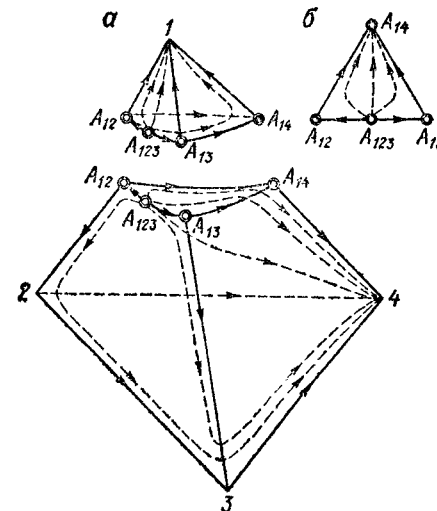


Рис. VI, 13. Траектория ректификации (показаны пунктиром) при бесконечном флегмовом числе для 4-компонентной смеси (а) и структура разделяющего многообразия (б).

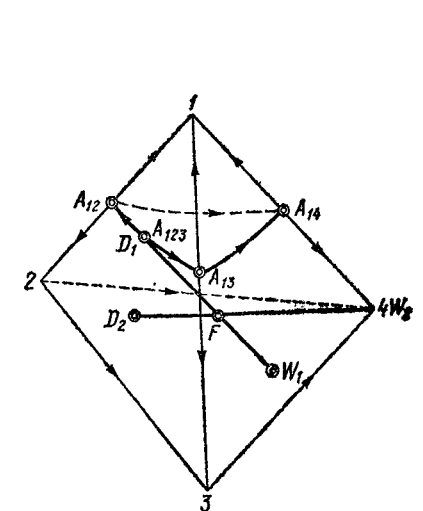


Рис. VI, 14. Определение первого и второго заданных разделений для 4-компонентной азеотропной смеси. F — состав исходной смеси.

2—4 в вершину 4, а часть — к вершине 3 и после очередного разворота устремляются к вершине 4. Другая часть траекторий от азеотропа A_{123} идет к азеотропу A_{13} , разворачивается веером и уходит частично к вершине 3, где после очередного разворота приходит в вершину 4.

Пучок, имеющий в качестве второй опорной точки вершину 1, покрывает область, конфигурация которой соответствует тетраэдру с вершинами 1, A_{12} , A_{13} , A_{14} , и напоминает по строению пучок траекторий, соответствующий диаграмме обычной 4-компонентной смеси с одним бинарным азеотропом.

Границей между двумя рассмотренными трехмерными пучками является двумерный пучок (рис. VI, 13, б). Его структура идентична структуре диаграммы 3-компонентной смеси класса II типа 010.

В зависимости от выбора состава исходной смеси можно получить различные условия стягивания траекторий линией материального баланса. Допустим, фигуративная точка исходной смеси F лежит в пределах пучка $A_{123}—A$ (рис. VI, 14). Тогда возможны два предельных заданных разделения. При первом в дистилляте D_1 содержится азеотроп A_{123} , а в кубовом продукте W_1 смесь компонентов 2, 3 и 4, при втором дистиллят D_2 содержит компонент 1, 2 и 3, а кубовый продукт W_2 — компонент 4. Между этими двумя крайними заданными разделениями существует бесконечное множество сопряженных составов дистиллята и кубового продукта, лежащих на одних и тех же траекториях ректификации и стянутых линией материального баланса. Каждому заданному разделению будет соответствовать свое распределение компонентов по высоте ректификационного аппарата. Максимальное число зон накопления отдельных компонентов и фракций в разбираемом случае равно пяти:

1. $A_{123} \rightarrow A_{12} \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$
 2. $A_{123} \rightarrow A_{12} \rightarrow A_{14} \rightarrow 4$
 3. $A_{123} \rightarrow A_{13} \rightarrow 3 \rightarrow 4$
 4. $A_{123} \rightarrow A_{13} \rightarrow A_{14} \rightarrow 4$
 5. $A_{123} \rightarrow 4$
- (VI, 50)

Например, для цепочки 1 характерными будут наивысшие концентрации фракций азеотропа 1—2—3 и компонента 4 на концах ректификационной колонны и зоны максимумов концентраций для фракций A_{12} и компонентов 2 и 3 в ее средней части. Если состав исходной смеси расположен в окрестности разделяющей поверхности, то сопряженные значения составов дистиллята и кубового продукта необходимо определять, исходя из переходимости этой поверхности, аналогично случаям, рассмотренным ранее для диаграмм 3-компонентных смесей.

О ФАЗОВЫХ ОТОБРАЖЕНИЯХ

Выше рассмотрены закономерности статики непрерывной ректификации и выявлено влияние физико-химической природы разделяемых смесей на эти закономерности. Однако в процессе разра-

ботки технологических схем непрерывной ректификации, особенно в случае сложных полиазеотропных смесей, большую роль играет ректификационный анализ, выполняемый на колоннах периодической ректификации в лабораторных условиях. Кроме этого, в малотоннажных химических производствах периодическая ректификация широко используется в качестве промышленного метода разделения смесей различной степени сложности. В связи с этим обратимся к процессам периодической ректификации неидеальных многокомпонентных смесей, когда физико-химические свойства системы в отношении фазового равновесия между жидкостью и паром проявляются в характере фракций и порядке их выделения. Для большей полноты картины воспользуемся математическим аппаратом [103, 104], несколько отличным от предыдущего и более тесно связанным со случаями дискретного изменения составов существующих фаз.

Остановимся сначала на нескольких определениях, которые для конкретности будут изложены применительно к 4-компонентным системам. Как известно, при изобарическом (или изотермическом) фазовом равновесии состав пара зависит только от состава раствора, т. е.

$$y_i = y_i(x_1, x_2, x_3), \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{VI, 51})$$

Уравнения (VI, 51) определяют в концентрационном тетраэдре преобразование точки (x_1, x_2, x_3) в точку (y_1, y_2, y_3) . Назовем n -кратным фазовым отображением преобразование точки (x_1, x_2, x_3) , получаемое в результате n последовательно выполненных преобразований (VI, 51). Если $n = \infty$, то результирующее преобразование будем называть фазовым отображением бесконечной кратности или просто фазовым отображением. Образом точки (x_1, x_2, x_3) при фазовом отображении будет предельная точка $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, к которой стремятся образы точки (x_1, x_2, x_3) с ростом кратности отображения. Соответственно этому координаты точки $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ определяются из условия

$$\alpha_i = \lim_{n \rightarrow \infty} x_{in}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{VI, 52})$$

где (x_{1n}, x_{2n}, x_{3n}) — образ точки (x_1, x_2, x_3) при n -кратном отображении.

Основная задача при изучении фазовых отображений — найти предельную точку для каждой из точек концентрационного симплекса. Интерес к этой задаче обусловлен ее связью с исследованиями процессов разделения веществ, основанных на многократном перераспределении веществ между различными фазами. К числу этих процессов можно отнести дробную перегонку, ректификацию, многократную перекристаллизацию и т. п. В частности, как известно, идеальная ректификация на тарельчатых аппаратах определенным образом связана с бесконечным числом фазовых превращений жидкость — пар. Поэтому в приложении к идеальной ректификации теория фазовых отображений дает метод для

является c -линией, причем в уравнениях (VI, 55) вид функций $u_i(v_1, v_2, \dots, v_{n-1})$ задан соотношениями (VI, 53), а β — постоянное положительное число.

Для доказательства убедимся, что нода, проведенная из любой точки линии (VI, 54), закончится на этой же линии. Возьмем любую точку $[v_1(t), v_2(t), \dots, v_{n-1}(t)]$ на линии (VI, 54). Конец ноды, начинающейся в этой точке, имеет координаты:

$$\begin{aligned} u_1[v_1(t), v_2(t), \dots, v_{n-1}(t)] \\ u_2[v_1(t), v_2(t), \dots, v_{n-1}(t)] \\ \dots \\ u_{n-1}[v_1(t), v_2(t), \dots, v_{n-1}(t)] \end{aligned} \quad (\text{VI, 56})$$

Будем увеличивать значение параметра от t до $t + \beta$. При этом точка $[v_1(t), v_2(t), \dots, v_{n-1}(t)]$ начнет двигаться по линии (VI, 54) и при значении параметра, равном $t + \beta$, совместится, согласно уравнениям (VI, 55), с точкой, имеющей координаты (VI, 56). Следовательно, линия (VI, 54) является c -линией. В итоге решение системы функциональных уравнений (VI, 55) относительно искомых функций (VI, 54) дает возможность получить параметрические уравнения c -линий и исследовать их свойства.

ПОВЕДЕНИЕ c -ЛИНИЙ ОКОЛО ОСОБЫХ ТОЧЕК

При исследовании поведения c -линий около точек компонентов и азеотропов ограничимся только двумя характерными случаями, которые в достаточной мере разъясняют все остальное. Введем переменные

$$v_i = x_i - \alpha_i, \quad u_i = y_i - \alpha_i$$

где α_i — мольные доли компонентов в особой точке 4-компонентной системы.

В достаточно малой окрестности особой точки зависимость состава пара от состава раствора может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} u_1 &= A_{11}v_1 + A_{12}v_2 + A_{13}v_3 \\ u_2 &= A_{21}v_1 + A_{22}v_2 + A_{23}v_3 \\ u_3 &= A_{31}v_1 + A_{32}v_2 + A_{33}v_3 \end{aligned} \quad (\text{VI, 57})$$

Здесь значения производных

$$A_{ik} = \frac{\partial y_i}{\partial x_k}$$

вычислены для особой точки.

В соответствии с уравнениями (VI, 57) система функциональных уравнений (VI, 55) преобразуется в следующую

$$\begin{aligned} v_1(t + \beta) &= A_{11}v_1(t) + A_{12}v_2(t) + A_{13}v_3(t) \\ v_2(t + \beta) &= A_{21}v_1(t) + A_{22}v_2(t) + A_{23}v_3(t) \\ v_3(t + \beta) &= A_{31}v_1(t) + A_{32}v_2(t) + A_{33}v_3(t) \end{aligned} \quad (\text{VI, 58})$$

где $v_1(t), v_2(t), v_3(t)$ — искомые функции.

Рассмотрим теперь частный случай, когда $\alpha_1 = 0, \alpha_2 = 0, \alpha_3 = 0$, т. е. когда особая точка отвечает чистому компоненту 4. При этом, если $i \neq k$, то $A_{ik} = 0$, поскольку изменение x_i не изменит величину $y_i = 0$. В результате из уравнений (VI, 58) находим:

$$x_1(t + \beta) = A_{11}x_1(t), \quad x_2(t + \beta) = A_{22}x_2(t), \quad x_3(t + \beta) = A_{33}x_3(t) \quad (\text{VI, 59})$$

Решение системы уравнений (VI, 59) можно представить в виде

$$x_1(t) = x_1^0 A_{11}^{t/\beta}, \quad x_2(t) = x_2^0 A_{22}^{t/\beta}, \quad x_3(t) = x_3^0 A_{33}^{t/\beta} \quad (\text{VI, 60})$$

где x_1^0, x_2^0, x_3^0 — координаты некоторой точки в окрестности особой точки.

Уравнения (VI, 60) при разных значениях x_1^0, x_2^0, x_3^0 определяют параметрически семейство c -линий в окрестности вершины тетраэдра. Эти уравнения позволяют выяснить возможные варианты поведения c -линий, причем, если учесть произвол в нумерации компонентов, то могут представиться только четыре качественно различных случая:

1. $0 < A_{ii} < 1, \quad i = 1, 2, 3$
2. $A_{ii} > 1, \quad i = 1, 2, 3$
3. $0 < A_{11} < 1, \quad A_{22} > 1, \quad 0 < A_{33} < 1$
4. $A_{11} > 1, \quad 0 < A_{22} < 1, \quad A_{33} > 1$

Случаи, когда $A_{ii} < 0$ лишены физического смысла. Те же случаи, когда хоть одно $A_{ii} = 1$, практически мало актуальны, так как отвечают либо сплошному азеотропу в двойной системе $i - 4$, либо касанию на диаграмме $y_i - x_i$ между кривой $y_i = y_i(x_i)$ и диагональю $y_i = x_i$ в точке $x_i = 0$, т. е. соответствуют условиям, при которых ректификация становится малоэффективной.

Остановимся кратко на выделенных выше случаях. В первом случае (рис. VI, 16, а), согласно уравнениям (VI, 60), при $t \rightarrow \infty$ и всех значениях x_1^0, x_2^0, x_3^0 имеем $x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0$. Таким образом, все c -линии сходятся к вершине компонента 4. Особую точку подобного типа, по применявшейся ранее терминологии, можно назвать устойчивым узлом c -линий.

Напомним теперь, что переход от точки раствора к точке пара происходит при возрастании параметра t до значения $t + \beta$. Поэтому рост t связан с увеличением кратности отображения, а условие $t \rightarrow \infty$ отвечает предельной точке при фазовом отображении бесконечной кратности.

Как видно, в первом случае для любой точки x_1^0, x_2^0, x_3^0 предельной точкой является вершина тетраэдра, т. е. последняя служит образом любой точки своей окрестности. Практически это означает, что при периодической ректификации растворов с большим содержанием компонента 4 и небольшим количеством примесей в качестве первой фракции может быть выделен очищенный компонент 4. Действительно, согласно поведению c -линий, акты

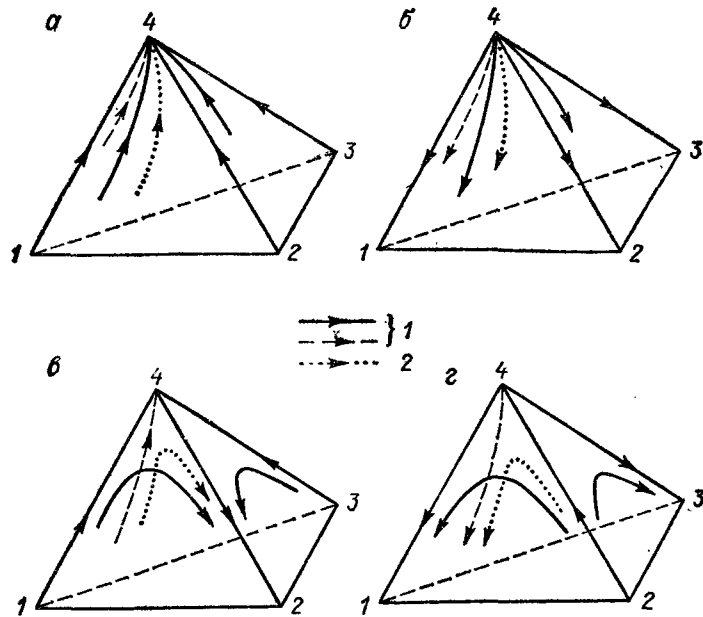


Рис. VI, 16. Поведение c -линии около вершины тетраэдра в различных случаях (см. текст):

1— c -линии внутри граней и ребер тетраэдра; 2— c -линии внутри тетраэдра. Стрелками указано направление смещения точек при возрастании t .

многократного испарения так или иначе приводят к уменьшению количества примесей.

Во втором случае (рис. VI, 16, б) с ростом t увеличиваются также x_1 , x_2 и x_3 , т. е. фигуративные точки, двигаясь по c -линиям, уходят от вершины. Другими словами, с ростом t все c -линии расходятся из вершины, образуя в ней неустойчивый узел c -линий. В соответствии с этим компонент 4 при наличии примесей не может быть выделен в качестве фракции, поскольку соответствующая ему особая точка не является предельной ни для одной из точек своей окрестности. Однако, когда в кубе не останется примесей, начнет перегоняться компонент 4, который, таким образом, может быть последней фракцией.

Более сложный характер имеют третий и четвертый случаи. В третьем случае (рис. VI, 16, в), согласно уравнениям (VI, 60), к вершине тетраэдра при $t \rightarrow \infty$ примыкают c -линии, для которых $x_2^0 = 0$, т. е. c -линии в тройной системе 1—3—4. Кроме того, при $t \rightarrow -\infty$ к вершине примыкает c -линия, проходящая по ребру 2—4, на котором $x_1^0 = 0$, $x_3^0 = 0$. Остальные c -линии около вершины компонента 4, в соответствии с уравнениями (VI, 60), являются седловыми кривыми.

Аналогичным образом нетрудно убедиться, что картина расположения c -линий в четвертом случае (рис. VI, 16, г) оказывается такой же, как в третьем случае, но с противоположным направлением стрелок. По своему характеру особая точка в третьем и четвертом случаях может быть названа седлом c -линий первого или второго рода, соответственно, если иметь в виду число неравенств $A_{ii} > 1$.

Ректификация растворов в этих случаях может протекать несколько сложнее, чем ранее. Так, в третьем случае компонент 4 составит первую фракцию при ректификации тройных растворов 1—3—4 и последнюю фракцию при ректификации двойных растворов 2—4. Ход ректификации 4-компонентных растворов будет зависеть от расположения в концентрационном тетраэдре предельной точки для точек тетраэдра из окрестности вершины. Однако этот вопрос удобнее обсуждать при рассмотрении процессов ректификации во всей системе в целом.

Сопоставим в заключение поведение дистилляционных линий и c -линий. Обычно эти линии не совпадают. Совпадение возможно лишь при условии строгой прямолинейности дистилляционных линий, когда нода целиком укладывается на дистилляционную линию и является одновременно касательной и «хордой». С другой стороны, поскольку $B_{ii} = A_{ii} - 1$, между поведением дистилляционных линий и c -линий имеется непосредственная связь. При сравнении соответствующих вариантов установлено, что расположение дистилляционных линий и c -линий, построенных по уравнениям (VI, 60), качественно совпадает каждый раз, однако направления стрелок на них противоположны.

Рассмотрим теперь более общий случай, когда особая точка отвечает 4-компонентному азеотропу и никаких упрощений в системе уравнений (VI, 58) может не быть. Для установления вида функций $v_i(t)$ умножим каждое из уравнений (VI, 58) соответственно на некоторые неизвестные пока числа k_1 , k_2 , k_3 и полученные уравнения сложим; в результате находим:

$$k_1 v_1(t + \beta) + k_2 v_2(t + \beta) + k_3 v_3(t + \beta) = (k_1 A_{11} + k_2 A_{21} + k_3 A_{31}) v_1(t) + (k_1 A_{12} + k_2 A_{22} + k_3 A_{32}) v_2(t) + (k_1 A_{13} + k_2 A_{23} + k_3 A_{33}) v_3(t) \quad (\text{VI, 61})$$

Определим числа k_1 , k_2 , k_3 и параметр κ из условия:

$$\begin{aligned} \kappa k_1 &= k_1 A_{11} + k_2 A_{21} + k_3 A_{31} \\ \kappa k_2 &= k_1 A_{12} + k_2 A_{22} + k_3 A_{32} \\ \kappa k_3 &= k_1 A_{13} + k_2 A_{23} + k_3 A_{33} \end{aligned} \quad (\text{VI, 62})$$

Тогда уравнение (VI, 61) примет вид

$$\eta(t + \beta) = \kappa \eta(t) \quad (\text{VI, 63})$$

где $\eta(t) = k_1 v_1(t) + k_2 v_2(t) + k_3 v_3(t)$.

Нетрудно заметить, что можно построить решение уравнения (VI, 63) в форме

$$\eta(t) = \eta^0 x^{t/\beta} \quad (\text{VI, 64})$$

где $\eta^0 = k_1 v_1^0 + k_2 v_2^0 + k_3 v_3^0$

Остановимся подробнее на условиях (VI, 62) и рассмотрим их как линейную однородную систему уравнений для определения величин k_1, k_2, k_3 . При этом понятно, что ненулевые решения системы можно найти только при таких значениях κ , когда

$$\begin{vmatrix} (A_{11} - \kappa) & A_{21} & A_{31} \\ A_{12} & (A_{22} - \kappa) & A_{32} \\ A_{13} & A_{23} & (A_{33} - \kappa) \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{VI, 65})$$

В итоге кубическое уравнение (VI, 65) позволяет рассчитать те значения κ , при которых с помощью системы (VI, 62) можно определить искомые числа k_1, k_2, k_3 . Отметим, что корни уравнения (VI, 65) всегда будут вещественными. Действительно, корни уравнения (VI, 65) на единицу отличаются от корней уравнения

$$\begin{vmatrix} B_{11} - \lambda & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} - \lambda & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{VI, 66})$$

так как $B_{ii} = A_{ii} - 1$, $B_{ik} = A_{ik}$ и транспонирование элементов определителя (VI, 65) не изменит корней уравнения (VI, 65). Корни же уравнения (VI, 66), как показано в главе II, являются вещественными.

Далее для сокращения изложения предположим, что корни уравнения (VI, 65) различны. Заметим только, что случай кратных корней не приводит к принципиально новым результатам. Согласно принятому условию, для каждого из корней κ_j с помощью системы уравнений (VI, 62) можно определить тройку чисел: k_{1j}, k_{2j}, k_{3j} . В соответствии с этим уравнение (VI, 63) может быть отдельно записано для каждого из корней $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$, что в итоге дает три разных решения в форме (VI, 64), а именно:

$$\begin{aligned} k_{11}v_1(t) + k_{21}v_2(t) + k_{31}v_3(t) &= \eta_1^0 \kappa_1^{t/\beta} \\ k_{12}v_1(t) + k_{22}v_2(t) + k_{32}v_3(t) &= \eta_2^0 \kappa_2^{t/\beta} \\ k_{13}v_1(t) + k_{23}v_2(t) + k_{33}v_3(t) &= \eta_3^0 \kappa_3^{t/\beta} \end{aligned} \quad (\text{VI, 67})$$

Здесь

$$\begin{aligned} \eta_1^0 &= k_{11}v_1^0 + k_{21}v_2^0 + k_{31}v_3^0 \\ \eta_2^0 &= k_{12}v_1^0 + k_{22}v_2^0 + k_{32}v_3^0 \\ \eta_3^0 &= k_{13}v_1^0 + k_{23}v_2^0 + k_{33}v_3^0 \end{aligned}$$

Если решить уравнения (VI, 67) относительно $v_1(t), v_2(t), v_3(t)$, то получим

$$\begin{aligned} v_1(t) &= c_{11}\eta_1^0 \kappa_1^{t/\beta} + c_{12}\eta_2^0 \kappa_2^{t/\beta} + c_{13}\eta_3^0 \kappa_3^{t/\beta} \\ v_2(t) &= c_{21}\eta_1^0 \kappa_1^{t/\beta} + c_{22}\eta_2^0 \kappa_2^{t/\beta} + c_{23}\eta_3^0 \kappa_3^{t/\beta} \\ v_3(t) &= c_{31}\eta_1^0 \kappa_1^{t/\beta} + c_{32}\eta_2^0 \kappa_2^{t/\beta} + c_{33}\eta_3^0 \kappa_3^{t/\beta} \end{aligned} \quad (\text{VI, 68})$$

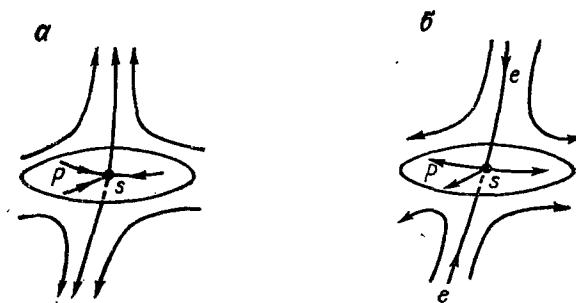


Рис. VI, 17. Поведение c -линий около четверных седловых азеотропов.

a — Седло первого рода для c -линий и первого порядка для дистилляционных линий; *b* — седло второго рода для c -линий и второго порядка для дистилляционных линий; *s* — точка азеотропа; *P* — разделяющая поверхность; *e* — узловая c -линия.

где c_{lm} — некоторые числа, определяемые величинами k_{ij} по формулам, приводить которые нет необходимости.

Уравнения (VI, 68) позволяют выяснить характер поведения c -линий в окрестности 4-компонентного азеотропа. Отметим, что переход от уравнений (VI, 67) к соотношениям (VI, 68) возможен, так как определитель $|k_{ij}| \neq 0$ [107].

Рассмотрим с помощью уравнений (VI, 68) варианты поведения c -линий около четверного азеотропа:

1. $0 < \kappa_1 < 1, 0 < \kappa_2 < 1, 0 < \kappa_3 < 1$. При $t \rightarrow \infty$ будем иметь: $v_1 \rightarrow 0, v_2 \rightarrow 0, v_3 \rightarrow 0$. Это означает, что все c -линии примыкают к точке четверного азеотропа и образуют в ней устойчивый узел.

2. $\kappa_1 > 1, \kappa_2 > 1, \kappa_3 > 1$. Находим, что $v_1 \rightarrow 0, v_2 \rightarrow 0, v_3 \rightarrow 0$, но уже при $t \rightarrow -\infty$, т. е. все c -линии примыкают к точке азеотропа и образуют неустойчивый узел.

3. $0 < \kappa_1, 0 < \kappa_2 < 1, \kappa_3 > 1$. К точке четверного азеотропа при $t \rightarrow 0$ примыкают c -линии, проходящие через точки поверхности $\eta_3^0 = k_{13}v_1^0 + k_{33}v_2^0 + k_{33}v_3^0 = 0$, а при $t \rightarrow -\infty$ примыкающей является c -линия, удовлетворяющая условиям $\eta_1^0 = 0, \eta_2^0 = 0$. Остальные c -линии оказываются седловыми кривыми.

Поведение c -линий проиллюстрировано на рис. VI, 17, *a*. Такой тип особой точки представляет собой седло первого рода. Отметим, что в рассмотренном линейном приближении поверхность *P* является плоскостью. В общем случае подобная поверхность может быть искривлена и ее кривизна, как увидим далее, может определенным образом влиять на протекание ректификации.

4. $\kappa_1 > 1, \kappa_2 > 1, 0 < \kappa_3 < 1$. Точка четверного азеотропа оказывается седловой особой точкой второго рода (рис. VI, 17, *b*). Приведенная картина расположения c -линий вытекает из уравнений (VI, 68), если учесть значения величин $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$.

Как и в случае вершины тетраэдра, здесь наблюдается аналогия между поведением дистилляционных линий и s -линий. Эта аналогия определяется соотношением $\kappa_i = \lambda_i + 1$ между корнями уравнений (VI, 65) и (VI, 66).

Подобным образом могут быть рассмотрены остальные случаи в 4-компонентных системах и в системах с произвольным числом компонентов. В результате оказывается, что каждый раз в окрестности особой точки может быть построено семейство s -линий, аналогичное по свойствам семейству дистилляционных линий. Таким образом, поведение дистилляционных линий позволяет судить качественно и о поведении s -линий. В связи с этим нет необходимости в дальнейшем обсуждении поведения s -линий около особых точек и можно воспользоваться результатами, изложенными ранее для дистилляционных линий. Кроме того, понятно, что для построения полной диаграммы s -линий достаточно построить диаграмму дистилляционных линий и изменить направление стрелок.

Отметим теперь, что выше не были рассмотрены случаи, когда корни κ_i имеют отрицательные значения или значения, равные единице. Это связано с теми же соображениями, по которым в окрестности вершины тетраэдра не рассматривались отрицательные или равные единице значения производных A_{ii} . Однако, если положительность значений A_{ii} непосредственно видна из физического смысла, то, что касается величин κ_i в случае многокомпонентных систем, это совсем не очевидно. В связи с этим целесообразно заметить, что положительность корней κ_i можно подтвердить на основе условий устойчивости [75].

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ

Как известно, ректификация в периодическом режиме заключается в разгонке определенного количества смеси, имеющейся в кубе. При этом в зеотропных системах, если колонка достаточно эффективна, можно получить фракции, каждая из которых является практически очищенным веществом. В тех случаях, когда в системе имеется один или несколько азеотропов различного типа протекание процессов ректификации усложняется и зависит от характера фазового равновесия и состава разделяемой смеси. Влияние этих факторов известно довольно давно, в частности, даже термин азеотроп отражает особое поведение азеотропных смесей при перегонке и ректификации. Если учесть, что в производственной практике часто встречаются многокомпонентные азеотропные системы, становится понятным, почему при разработке ректификационных методов разделения и очистки веществ одним из первоочередных вопросов является вопрос об определении возможных результатов ректификации в конкретных системах с заданными физико-химическими свойствами.

Заметим, что в рассмотренном аспекте процессы ректификации 3-компонентных растворов привлекали внимание многих исследователей. Так, заслуживают упоминания работы Юнга [108], Рейн-

дерса и Де-Минье [109], Ивела и Велча [110], И. Н. Бушмакина и И. Н. Киша [111, 112] и целый ряд других многочисленных работ. Авторы упомянутых работ одни из первых выдвинули положения, вскрывающие закономерности ректификационных процессов в тройных системах. Результаты работ в указанном направлении позволяют построить общий метод анализа процессов ректификации, причем этот метод может находить применение в разном плане, а именно: 1) для объяснения в рамках определенной схемы закономерностей, наблюдаемых экспериментально; 2) для установления возможных результатов ректификации на основе данных о фазовых равновесиях; 3) для целенаправленного планирования ректификационных опытов и интерпретации их результатов.

Обсудим основные представления ректификационного анализа. При исследовании процессов периодической ректификации в реальных системах Рейндерсом и Де-Минье введено понятие об идеальной ректификации как о процессе, протекающем в колонке с бесконечным числом теоретических тарелок и с пренебрежимо малой задержкой, в сравнении с количеством жидкости в кубе. Представление об идеальной периодической ректификации играет роль полезной модели, которая на первом этапе позволяет отвлечься от особенностей, связанных с недостаточной эффективностью колонок и с влиянием задержки.

Периодическая ректификация на эффективных колонках обычно позволяет разделять смесь на фракции определенного состава. При этом, пока состав отгоняющегося дистиллята остается постоянным, изменение состава жидкости в кубе будет происходить в соответствии с простым правилом. Фигуративная точка кубовой жидкости в концентрационном треугольнике будет смещаться по прямой линии, соединяющей точки дистиллята и кубовой жидкости, причем последняя будет удаляться от точки дистиллята. Это правило фактически является следствием хорошо известного в физико-химическом анализе правила рычага, вытекающего из уравнений баланса массы. Отметим, что линия, по которой в ходе процесса смещается точка состава куба, называется ректификационной. Таким образом, пока отгоняется дистиллят постоянного состава, ректификационная линия является прямой. В тех случаях, когда состав дистиллята не остается постоянным, характер ректификационной линии оказывается более сложным. В общем случае поведение ректификационных линий при пренебрежимо малой задержке может быть описано системой дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_i}{d \ln m} = x_{iD} - x_i, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{VI, 69})$$

где x_i , x_{iD} — массовые (или молярные) доли компонентов в кубовой жидкости и в дистилляте, соответственно; m — масса (или число молей) кубовой жидкости.

Уравнения (VI, 69) по форме аналогичны уравнениям (II, 3) для процессов открытого испарения и выводятся тем же путем.

С помощью уравнений (VI, 69) можно установить зависимость состава кубовой жидкости от ее количества в течение ректификационного процесса. В частности, если отгоняется дистиллят постоянного состава, то интегрирование уравнений (VI, 69) дает:

$$\frac{x_i - x_{iD}}{x_{i0} - x_{iD}} = \frac{m_0}{m}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{VI, 70})$$

Здесь m_0 , x_{i0} характеризуют количество и состав кубовой жидкости в начале процесса. Уравнения (VI, 70) в концентрационном треугольнике играют роль параметрических уравнений ректификационной линии. Последняя, как видно, оказывается прямой линией, что согласуется со сказанным ранее.

Перейдем к вопросу об определении возможных составов дистиллятов в реальных системах в случае идеальной периодической ректификации. Поскольку ректификация, например, на тарельчатых аппаратах технологически оформляет многократные фазовые превращения жидкость — пар, то для решения указанного вопроса целесообразно использовать диаграммы s -линий или качественно эквивалентные им диаграммы дистилляционных линий. Возможность подобного подхода связана с тем, что при достаточно больших флегмовых числах, согласно обычному рассмотрению уравнений рабочих линий [113], изменение состава жидкости от тарелки к тарелке должно происходить вдоль линии сопряженных нод, т. е. вдоль s -линии. Таким образом, если построить хотя бы качественную диаграмму s -линий, то по ней можно определить составы дистиллята для того или иного состава куба, находя на диаграмме точку, к которой с ростом кратности отображения примыкает s -линия, проходящая через точку состава кубовой жидкости.

Отметим, что, когда речь идет об определении фракций периодической ректификации, вполне естественно предполагать флегмовое число большим, поскольку задача заключается в выяснении принципиальных возможностей разделения веществ и влияние конечности флегмового числа на этом этапе имеет второстепенное значение.

В итоге, если использовать совместно рассмотренные выше положения о характере поведения ректификационных линий и определении составов фракций, то в рамках несложной схемы можно устанавливать закономерности протекания идеальной периодической ректификации в реальных тройных системах. При этом в конкретных случаях следует дополнительно учитывать, что картина ректификации в действительности может быть несколько «смазана» из-за влияния задержки и конечной эффективности колонки.

Рассмотрим ряд примеров. Диаграмма s -линий для системы бензол (β) — циклогексан (θ) — изопропанол (ι) представлена на рис. VI, 18. Исходной информацией для построения диаграмм такого типа служат данные о равновесии жидкость — пар и фактически достаточно, например, знать качественный вид диаграммы изотермо-изобар.

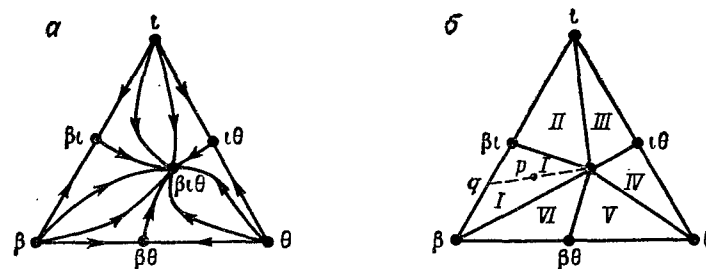


Рис. VI, 18. Диаграмма s -линий (а) и областей ректификации (б) в системе бензол (β) — циклогексан (θ) — изопропанол (ι).

Согласно рис. VI, 18, а, внутри треугольника все s -линии сходятся к точке тройного азеотропа $\beta\theta$. Это означает, что при любом составе тройного кубового раствора в первой фракции в дистилляте отгоняется тройной азеотроп. В остальных отношениях характер протекания ректификации будет зависеть от состава кубового раствора. Если, например, точка кубового раствора p лежит внутри области I (см. рис. VI, 18, б), то по мере отгона тройного азеотропа точка p смещается по прямолинейной ректификационной линии pq и в конце концов попадет в точку q , соответствующую двойному раствору $\beta\iota$. Через точку q проходит s -линия, направленная в точку бинарного азеотропа $\beta\iota$, поэтому в качестве второй фракции в дистилляте отгоняется бинарный азеотроп, а точка кубового раствора смещается по прямой $q - \beta$. В итоге, когда в кубе не останется изопропанола, начнет выделяться чистый компонент — бензол.

Аналогичным образом можно рассмотреть протекание процесса ректификации, когда состав куба принадлежит областям II—VI на рис. VI, 18, б. Каждая область характеризуется своим набором фракций и порядком их выделения. Обозначения ректификационных областей удобно записывать в соответствии с порядком выделения фракций. Так, в данном случае имеем следующие двумерные ректификационные области:

$$\begin{aligned} I. \beta\theta\iota - \beta\iota - \beta; \quad II. \beta\theta\iota - \beta\iota - \iota; \quad III. \beta\theta\iota - \iota\theta - \iota; \quad IV. \beta\theta\iota - \iota\theta - \theta; \\ V. \beta\theta\iota - \beta\theta - \theta; \quad VI. \beta\theta\iota - \beta\theta - \beta. \end{aligned}$$

Внутри треугольника области отделены друг от друга прямолинейными разделяющими линиями: $\beta\iota\theta - \beta\iota$, $\beta\iota\theta - \iota$, $\beta\iota\theta - \iota\theta$, $\beta\iota\theta - \theta$, $\beta\iota\theta - \beta\theta$, $\beta\iota\theta - \beta$. Если состав куба находится на одной из разделяющих линий, то по мере отгона тройного азеотропа он будет смещаться по этой линии, пока не попадет в соответствующую точку бинарного азеотропа или компонента. Фактически разделяющие линии представляют собой одномерные ректификационные области, в которых порядок выделения фракций передан обозначениями. Отметим, что отрезки $\beta\iota - \beta$, $\beta\iota - \iota$, $\iota\theta - \iota$, $\iota\theta - \theta$, $\beta\theta - \theta$, $\beta\theta - \beta$ тоже являются одномерными ректификационными

областями, которые соответствуют двойным системам, входящим в состав тройной.

Приведенный пример относится к случаям, когда в тройной системе только одна особая точка имеет минимальное значение температуры кипения относительно своей окрестности. Для подобных случаев характерно, что при ректификации тройных растворов разного состава первая фракция в одной тройной системе оказывается одинаковой и ректификационные области внутри треугольника отличаются друг от друга лишь вторыми и третьими фракциями. При этом разделяющие линии являются прямыми, а точки, соответствующие определенному составу куба, в ходе ректификации не могут перейти из одной ректификационной области в другую.

Более сложный характер могут иметь процессы ректификации, когда в тройной системе оказывается не менее двух особых точек с минимальными температурами кипения относительно своей окрестности. В подобных случаях на диаграмме дистилляционных линий имеется не менее двух неустойчивых узлов, что может наблюдаться лишь при наличии в системе или бинарных азеотропов типа s_2^{10} , или тройных седловых азеотропов, поскольку только этими азеотропами могут быть образованы дистилляционные линии, разделяющие области дистилляции с разными неустойчивыми узлами. Здесь для анализа процессов ректификации можно использовать тот же подход, однако ввиду более сложного характера этих случаев целесообразно рассмотреть примеры, вскрывающие основные особенности.

Обсудим сначала самый простой тип диаграммы. Пусть для некоторой тройной системы 1—2—3 диаграмма дистилляционных линий приводит к такой диаграмме s -линий, как показано на рис. VI, 19, а, причем линия 23—1 является прямой. Диаграмма такого рода может встретиться, когда в тройной системе имеется один бинарный азеотроп с отрицательными отклонениями от закона Рауля, а температура кипения компонента 1 больше температуры кипения азеотропа 23.

Если точка состава куба p принадлежит области I (рис. VI, 19, б), то в первой фракции будет выделяться компонент 2, поскольку в области I все s -линии сходятся к точке 2. По мере отгона первой фракции состав куба сместится по прямой линии в точку q . Через эту точку проходит s -линия 23—1, направленная в точку бинарного азеотропа 23, поэтому последний будет выделяться в качестве второй фракции. При отгоне второй фракции состав куба сместится из точки q по прямой в точку 1 и в конце ректификации будет перегоняться компонент 1.

Аналогичным образом, если состав куба принадлежит области II (рис. VI, 19, б), в первой фракции будет выделяться компонент 3, затем, когда состав куба сместится в одну из точек линии 23—1, начнет, как и ранее, отгоняться бинарный азеотроп 23, потом — компонент 1.

Таким образом, в системе имеются две двумерные ректификационные области: I. 2—23—1 и II. 3—23—1. Линия 23—1 играет

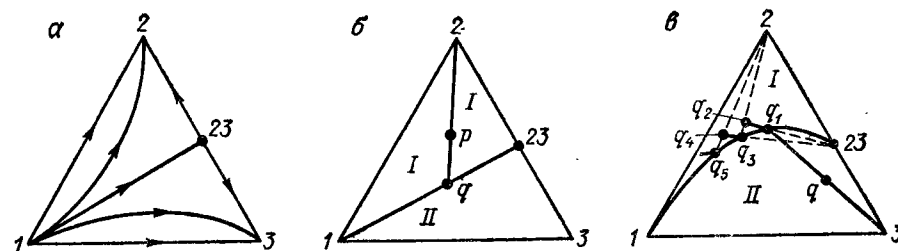


Рис. VI, 19. Периодическая ректификация в тройных системах с двумя устойчивыми узлами s -линий:

а — диаграмма s -линий; б — области ректификации при прямолинейной s -линии а— β у; в — области ректификации при искривленной s -линии а— β у.

роль разделяющей линии между ректификационными областями с различными первыми фракциями. Как видно, разделяющая линия снова оказывается прямой, однако эта прямолинейность случайна и возникает в результате специального предположения о прямолинейности s -линии 23—1 на рис. VI, 19, а. В общем случае s -линия типа 23—1 с большей вероятностью не является прямолинейной.

Рассмотрим, какие особенности ректификации могут быть связаны с искривленным характером разделяющей линии между ректификационными областями, отличающимися первыми фракциями. Пусть, к примеру, s -линия 23—1 искривлена так, как показано на рис. VI, 19, в. Тогда при ректификации раствора состава q после отгона некоторого количества компонента 3 состав куба сместится в точку q_1 на линии 23—1. В дальнейшем процесс будет протекать следующим образом [110, 111]. Из куба состава q_1 в дистиллят начнет выделяться азеотроп 23, что приведет к смещению точки q_1 в точку q_2 . Как только точка состава куба окажется в точке q_2 , т. е. в области I, в дистиллят начнет отгоняться компонент 2, а точка q_2 снова сместится на линию 23—1 в точку q_3 . При составе q_3 в дистилляте опять появится азеотроп 23, а точка q_3 сместится в точку q_4 , приводя к выделению в дистилляте компонента 2 и т. д.

Таким образом, при идеальной ректификации в дистилляте получается чередование бесконечно малых количеств компонента 2 и азеотропа 23, которые смешиваются друг с другом. Экспериментально чередование составов в дистилляте, конечно, может не замечаться и в результате получается фракция, состав которой постепенно изменяется. Фракция подобного типа называется фракцией переменного состава и ее состав в ходе процесса будет смещаться вдоль линии 23—2. В качестве примера можно упомянуть систему ацетон — хлороформ — бензол [109], в которой имеется один отрицательный бинарный азеотроп ацетон — хлороформ. Следует подчеркнуть, что появление фракции переменного состава обусловлено не недостаточной эффективностью колонки, а самой природой системы.

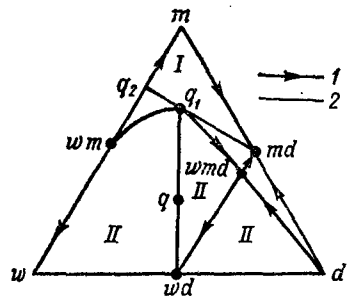


Рис. VI, 20. Диаграмма периодической ректификации для системы вода (w) — муравьиная кислота (m) — дихлорэтан (d);

1 — s линии; 2 — ректификационные линии; I, II — ректификационные области.

При возникновении фракции переменного состава могут встретиться самые разнообразные случаи в зависимости от двух факторов: 1) характера кривизны разделяющей линии; 2) относительного взаимного расположения особых точек системы и разделяющей линии. Остановимся подробнее на втором факторе. В рассмотренном примере азеотроп 23 и компонент 2 расположены так, что состав куба при ректификации автоматически удерживается на разделяющей линии. При ином взаимном расположении особых точек и разделяющей линии такой механизм не всегда может иметь место и процесс будет происходить иначе. Интересный пример в этом отношении

дает исследованная [114] система вода (w) — муравьиная кислота (m) — дихлорэтан (d). По данным работы [114], для указанной системы можно построить диаграмму s -линий (рис. VI, 20). Для наглядности на рис. VI, 20 масштабы не соблюдены и сохранены только определяющие элементы диаграммы. Как видно, в данной системе имеется тройной седловой азеотроп, два бинарных азеотропа md и wd с минимальной температурой кипения и один бинарный азеотроп wt с максимальной температурой кипения. Области с разными первыми фракциями разделяет линия $wt - q_1 - wmd - d$. На участке $q_1 - wt$ этой линии ректификация будет иметь характер, отличный от описанного ранее.

Рассмотрим протекание ректификации кубового раствора состава q . После отгона некоторого количества первой фракции — азеотропа wd , состав куба попадет в точку q_1 и в дистилляте начнет выделяться тройной седловой азеотроп. Однако это сразу же приведет к переходу точки состава куба в ректификационную область I, в которой должен отгоняться азеотроп md . В итоге после короткого переходного периода, связанного с пересечением разделяющей линии, в дистилляте будет выделяться азеотроп md и точка состава куба начнет смещаться по линии $q_1 q_2$. Когда состав куба попадет в точку q_2 , отвечающую раствору муравьиная кислота — вода, в дистилляте будет наблюдаться выделение чистой муравьиной кислоты, как это и обнаруживалось в ректификационных опытах. Заключительной фракцией в процессе будет бинарный азеотроп муравьиная кислота — вода.

Таким образом, при некотором относительном расположении искривленной разделяющей линии и особых точек системы состав куба при периодической ректификации может пересечь разделяющую линию между областями с различными первыми фракциями. Что касается определения положения и формы разделяющих линий данного типа, то здесь обычно необходимы пробные ректификационные

опыты, поскольку необходимые для расчетов достаточно подробные данные о составах равновесных жидкости и пара часто могут отсутствовать.

Рассмотренные примеры позволяют подойти с единой точки зрения к анализу процессов периодической ректификации в тройных системах любого типа из приведенной ранее классификации. При этом число возможных вариантов слишком велико, чтобы было целесообразным здесь их обсуждать. Отметим лишь, что дополнительные примеры можно найти в работе [115].

Подводя некоторый итог, можно заметить, что при известной структуре диаграммы фазового равновесия удается выяснить характер протекания процессов ректификации и при необходимости спланировать соответствующим образом пробные ректификационные опыты. При отсутствии достаточной информации о фазовом равновесии с помощью ректификационных опытов можно выяснить тип диаграммы фазового равновесия и в соответствии с этим интерпретировать результаты пробных ректификаций, которые в ряде случаев могут быть довольно запутанными. В целом явление азеотропии, как видно, осложняет ректификационные процессы и делает их характер более разнообразным. Однако, когда имеющиеся закономерности выяснены, они сами могут найти полезное применение для поиска оптимальных путей разделения веществ. Хороший пример этому дает метод азеотропной ректификации, позволяющий осуществлять разделение азеотропных смесей.

Допустим, требуется выделить компонент 1 из азеотропной смеси его с компонентом 2, причем азеотроп 12 в двойной системе образует или минимум, или максимум температуры кипения. Подберем такой компонент 3 — разделяющий агент, который привел бы в тройной системе 1—2—3 к образованию двойного азеотропа 23 с самой малой температурой кипения во всей тройной системе. Добавим разделяющий агент в азеотропную смесь 12 с таким расчетом, чтобы состав получившегося тройного раствора соответствовал точке q (рис. VI, 21). Тогда ректификация тройного раствора будет протекать следующим образом. В качестве первой фракции в соответствии с характером фазового равновесия будет отгоняться бинарный азеотроп 23 и точка q будет смещаться к точке 1. Когда компонент 2 отгонится вместе с азеотропной смесью, в дистилляте начнет выделяться целевой продукт — компонент 1.

Из примера понятны основные требования к разделяющему агенту. Кроме того, желательно, чтобы в азеотропе 23 было, по возможности, мало компонента 3, что позволяет обойтись небольшими количествами разделяющего агента и сокращает процесс. Желательно также, чтобы при необходимости разделяющий

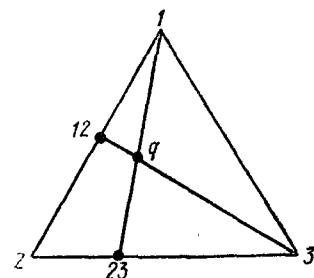


Рис. VI, 21. Диаграмма азеотропной периодической ректификации (пояснения в тексте).

агент легко отделялся от компонента 2. Следует отметить, что выбор разделяющего агента можно осуществить и другими способами [114], описанный выше, является лишь одним из наиболее простых.

Что касается выделения компонентов из тройных азеотропных смесей, то в этом случае разделяющий агент будет четвертым компонентом и следует воспользоваться закономерностями ректификации в 4-компонентных системах.

Возможность разделения азеотропных смесей делает ректификацию одним из универсальных методов разделения жидких смесей. При этом перед исследователем открываются широкие возможности по поиску и совершенствованию ректификационных методов разделения веществ на основе закономерностей ректификационных процессов и фазового равновесия между жидкостью и паром.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

В 4-компонентных системах характер фазового равновесия может быть более сложным и гораздо более разнообразным, чем в тройных системах. Число возможных типов диаграмм в 4-компонентных системах имеет порядок тысяч и характер процессов ректификации может быть чрезвычайно разнообразным. Здесь еще более существенное значение приобретает в конкретных случаях учет физико-химической природы системы.

Обсудим, каким образом рассмотренные ранее положения могут быть использованы для анализа путей ректификации в 4-компонентных системах. Общая схема остается здесь прежней. На основе данных о характере фазового равновесия может быть построена отражающая их качественная диаграмма дистилляционных линий или диаграмма c -линий. По этим диаграммам определяются составы фракций, которые могут быть выделены в заданной системе. Далее с учетом правил изменения состава куба можно проследить вероятные варианты протекания ректификации при различных составах кубового раствора.

В 4-компонентных системах, как и ранее, целесообразно различать два типа случаев, обладающих характерными особенностями при ректификации: 1) первая фракция для всех 4-компонентных растворов одинакова, т. е. на диаграмме c -линий имеется только один устойчивый узел c -линий независимо от числа остальных особых точек; 2) первые фракции для разных четырехкомпонентных растворов могут быть различными. Если вспомнить тройные системы, то естественно ожидать, что первому типу соответствуют более простые закономерности протекания ректификации.

Рассмотрим пример. На рис. VI, 22, а представлена диаграмма c -линий для системы ацетон (α)—бензол (β)—толуол (τ)—циклогексан (θ). Вид диаграммы определяется данными о равновесии жидкость—пар [50], отраженными ранее диаграммой дистилляционных линий на рис. IV, 5. В системе в целом имеется шесть осо-

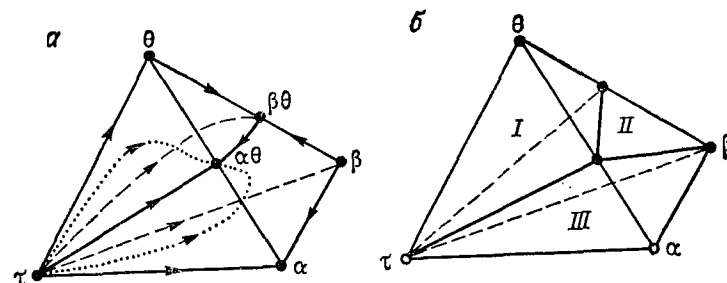


Рис. VI, 22. Диаграмма c -линий (а) и ректификационных областей (б) в системе ацетон (α)—бензол (β)—циклогексан (θ)—толуол (τ).

бых точек, две из которых отвечают бинарным азеотропам $\alpha\theta$ и $\beta\theta$ с минимумом температуры кипения, причем температура кипения азеотропа $\alpha\theta$ является наименьшей в 4-компонентной системе.

В соответствии с диаграммой c -линий объем внутри концентрационного тетраэдра следует разбить на три трехмерные (открытые) области, как показано на рис. VI, 22, б. Рассмотрим, например, протекание ректификации 4-компонентных растворов из области I, т. е. из области $\alpha\theta$ — $\beta\theta$ — θ — τ . Первой фракцией будет азеотроп $\alpha\theta$, к которому внутри тетраэдра сходятся все c -линии. После отгона первой фракции состав куба попадет на грань тетраэдра в область $\beta\theta$ — θ — τ тройной системы β — τ — θ . В тройной системе, согласно поведению c -линий, в качестве фракции будет выделяться азеотроп $\beta\theta$, после отгона которого состав куба сместится на ребро θ — τ . В двойной системе θ — τ сначала отгонится циклогексан, а затем толуол.

Таким образом, для области I характерна следующая последовательность выделения фракций: $\alpha\theta$ — $\beta\theta$ — θ — τ . Аналогичным путем нетрудно убедиться, что в концентрационном тетраэдре имеются еще две трехмерные ректификационные области: II. $\alpha\theta$ — $\beta\theta$ — β — τ и III. $\alpha\theta$ — α — β — τ . Как видно, первые фракции во всех трех областях оказываются одинаковыми. Между собой различные ректификационные области отделены плоскими разделяющими поверхностями $\alpha\theta$ — $\beta\theta$ — τ и $\alpha\theta$ — β — τ , которые, в свою очередь, можно рассматривать как двумерные ректификационные области. Плоский характер разделяющих поверхностей для случаев первого типа является общим правилом, обусловленным прямолинейностью луча, по которому изменяется состав куба при отgone фракции постоянного состава.

Обратимся теперь к случаю, когда первые фракции могут быть различны, т. е. в системе имеется не менее двух устойчивых узлов c -линий и, следовательно, не менее двух неустойчивых узлов дистилляционных линий. Фактически подобные случаи возникают, когда в 4-компонентной системе имеются седловые азеотропы первого порядка: или 4-компонентный азеотроп типа s_{44}^1 , или тройной

азеотроп типа s_{34}^1 или бинарный азеотроп типа s_{24}^1 . Для перечисленных азеотропов характерно, что только они могут образовать разделяющую поверхность, необходимую для разграничения дистилляционных областей, соответствующих разным неустойчивым узлам дистилляционных линий.

Наиболее существенной чертой случаев второго типа является наличие на ректификационной диаграмме разделяющих поверхностей между областями ректификации с различными первыми фракциями. Для тех систем, в которых подобные разделяющие поверхности оказываются плоскими, анализ процессов ректификации практически не имеет особенностей, по сравнению со случаями первого типа, рассмотренными выше. Напротив, при искривленности разделяющих поверхностей, как и в тройных системах, протекание ректификации усложняется и зависит от характера кривизны и относительного расположения особых точек системы.

Рассмотрим механизм образования фракции переменного состава в 4-компонентных системах [103, 104]. Чтобы не усложнять рассуждения лишними подробностями, целесообразно выяснить протекание ректификации в окрестности четверного седлового азеотропа типа s_{44}^1 . Другие случаи, связанные с азеотропами s_{34}^1 и s_{24}^1 , не содержат принципиально новых моментов.

Пусть диаграмма s -линий около четверного азеотропа имеет вид, как на рис. VI, 23. Пусть при этом L и L' — фигуративные точки первых фракций, расположенные над и под разделяющей поверхностью P , соответственно. Рассмотрим протекание ректификации раствора K , фигуративная точка которого расположена под разделяющей поверхностью. При выделении первой фракции L' состав куба будет смещаться по линии $L'A$ в сторону точки A . Когда состав куба достигнет точки A , начнет выделяться четверной седловой азеотроп S , так как в поверхности P все s -линии сходятся к точке S . Это, в свою очередь, приведет к смещению состава куба в точку B над поверхностью P . В результате начнет выделяться фракция L , из-за чего состав куба вернется на разделяющую поверхность в точку C . При этом снова появится фракция, соответствующая седловому азеотропу S и т. д.

Таким образом, как и в тройных системах, при изменении состава куба по ломаной $ABCDE$, состоящей из бесконечно малых ступенек и расположенной в пределе в разделяющей поверхности, в ходе идеальной периодической ректификации будет выделяться фракция переменного состава, представляющая собой смесь фракций L и S . Нетрудно также заметить на рис. VI, 23, что если бы поверхность P была плоской или конической с вершиной в точке S , то вместо фракции переменного состава в ходе процесса отгонялся бы четверной седловой азеотроп. Однако подобные случаи, по-видимому, маловероятны для реальных систем.

Остановимся еще на одной особенности, которая может быть связана с разделяющими поверхностями. Пусть диаграмма s -линий около четверного седлового азеотропа имеет вид, как на рис. VI, 24.

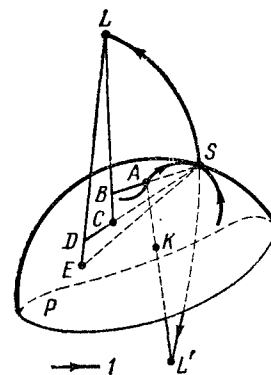


Рис. VI, 23. Схема образования фракции переменного состава в 4-компонентных системах: L — s -линии; P — разделяющая поверхность.

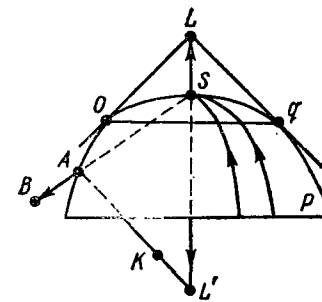


Рис. VI, 24. Механизм пересечения разделяющей поверхности. Обозначения, как на рис. VI, 23.

Тогда для всех составов K куба, попадающих после выделения фракции L' в область разделяющей поверхности вне участка OSq , разделяющая поверхность в ходе ректификации будет пересечена в точке A . В данном случае после смещения состава куба в бесконечно близкую точку B начнет выделяться фракция L , что не приведет, как ранее, к возвращению состава куба на разделяющую поверхность.

Таким образом, при определенной форме разделяющей поверхности и ее расположении относительно особых точек в ходе ректификации возможно пересечение разделяющей поверхности между областями ректификации с различными первыми фракциями. Практически это означает, что в подобных случаях при ректификации 4-компонентных растворов может быть выделено более четырех фракций.

ЭКСПРЕСС-СТРУКТУРНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Нетрудно заметить, что характер процессов разделения в n -компонентных азеотропных смесях зависит от общего числа, типов и взаимного расположения особых точек на диаграмме фазового равновесия. В связи с этим определение структуры диаграммы состояния является необходимым и важным этапом при исследовании процессов непрерывной или периодической ректификации. Один из методов определения структуры [29, 116] базируется на предельных закономерностях фазового равновесия и формулах правила азеотропии. Метод позволяет свести к минимуму необходимую из экспериментальных данных информацию и заключается в определении структуры диаграммы состояния по температурным

депрессиям, которые возникают при малых добавках компонентов к азеотропным смесям и к каждому компоненту.

В основе метода лежат следующие соображения. Для $(n-1)$ -компонентного азеотропа в n -компонентной смеси, согласно уравнению (I, 59), справедливо соотношение

$$K_i^0 - 1 = - \frac{dT}{dx_i} \frac{S_{12}}{RT} \quad (\text{VI, 71})$$

где индекс i относится к тому компоненту, которого нет в азеотропной смеси.

С другой стороны, тип особой точки, соответствующей азеотропу, определяется совокупностью знаков корней характеристического уравнения:

$$[(K_i^0 - 1) - \lambda] |B - \lambda E|_{n-2} = 0 \quad (\text{VI, 72})$$

Уравнение (VI, 72) является частным случаем уравнения (II, 25) и получается при использовании формул (II, 10) для B_{ii} . При этом корни уравнения $(n-2)$ степени $|B - \lambda E|_{n-2} = 0$ характеризуют особую точку в $(n-1)$ -компонентной системе без i -го компонента, а для корня λ_i находим

$$\lambda_i \approx - \frac{\Delta T}{x_i} \frac{S_{12}}{RT} \quad (\text{VI, 73})$$

где $\Delta T = T - T_{аз}$ — температурная депрессия, соответствующая концентрации x_i .

Поскольку $S_{12} > 0$, то знак корня λ_i определяется знаком температурной депрессии. В результате, когда тип $(n-1)$ -компонентного азеотропа в $(n-1)$ -компонентной системе известен и знак λ_i определен по знаку ΔT , можно установить тип $(n-1)$ -компонентного азеотропа относительно n -компонентной системы. Информация такого рода для всех $(n-1)$ -компонентных азеотропов системы позволяет выяснить полную структуру диаграммы состояния с использованием правила азеотропии. В данном случае формулу (IV, 4) целесообразно записать в виде:

$$N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^- = \frac{1 + (-1)^{n-1} - \sum_{k=1}^{n-1} 2^k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-)}{2^n} \quad (\text{VI, 74})$$

Числа особых точек в правой части соотношения (VI, 74) будут известны из данных для $(n-1)$ -компонентных систем и о температурных депрессиях. При расчете по формуле (VI, 74) возможны следующие случаи:

1. $N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^- = 1$ — система содержит n -компонентный азеотроп типа положительного узла ($N_n^+ = 1$) или положительного седла ($C_n^+ = 1$).

2. $N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^- = -1$ — система содержит n -компонентный азеотроп типа отрицательного узла ($N_n^- = 1$) или отрицательного седла ($C_n^- = 1$).

3. $N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^- = 0$ — система не содержит n -компонентного азеотропа.

Напомним, что к положительным (отрицательным) особым точкам относятся точки с индексом 1 (—1), причем индекс 1 (—1) имеют точки с четным (нечетным) числом отрицательных корней характеристического уравнения. Уточнение характера n -компонентного азеотропа всегда возможно при построении диаграммы дистилляционных линий с учетом структуры граничных особых точек. Отметим также, что при отсутствии в системе $(n-1)$ -компонентных азеотропов данных о температурных депрессиях не требуется, поскольку, как показано в главе IV, характер граничных особых точек вполне определяется данными для $(n-1)$ -компонентных систем.

В качестве простого примера рассмотрим анализ структуры диаграммы в тройной системе 1—2—3, когда температуры кипения компонентов образуют ряд: $T_1 < T_2 < T_3$.

Определим с помощью эбуллиометра величину T_1 и добавим небольшое количество компонента 2, затем измерим температуру T_{12} . Допустим $T_{12} < T_1$. Добавим теперь к чистому компоненту 2 небольшое количество компонентов 1 и определим T_{21} . Допустим, $T_{21} < T_2$. Так как температурная депрессия в обоих случаях отрицательна, то λ_2, λ_1 положительны [см. уравнение (VI, 73)]. Таким образом, в системе 1—2 точки чистых компонентов являются устойчивыми узлами и имеют индекс 1, следовательно, по формуле (VI, 74) получим:

$$N_2^+ + C_2^+ - N_2^- - C_2^- = \frac{0 - 2(2 + 0 - 0 - 0)}{4} = -1$$

Последнее означает, что в двойной системе 1—2 имеется бинарный азеотроп типа неустойчивый узел ($N_2^- = 1$) с минимальной температурой кипения. Рассмотренный случай, конечно, очевиден и имеет лишь иллюстративный характер.

Аналогичным образом определим температурные депрессии в остальных двойных системах. Допустим, система 1—3 также имеет азеотроп с минимумом температуры кипения, а система 2—3 азеотропна. Тогда для вершин концентрационного треугольника имеем:

Вершина 1	$\lambda_2 > 0, \lambda_3 > 0$ — устойчивый узел, индекс 1
» 2	$\lambda_3 < 0, \lambda_1 > 0$ — седло, индекс —1
» 3	$\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0$ — устойчивый узел, индекс 1

Обратимся к особым точкам, соответствующим бинарным азеотропам, предполагая, что состав азеотропа и температурные депрессии при добавлении компонента 3 известны из эбуллиометрических

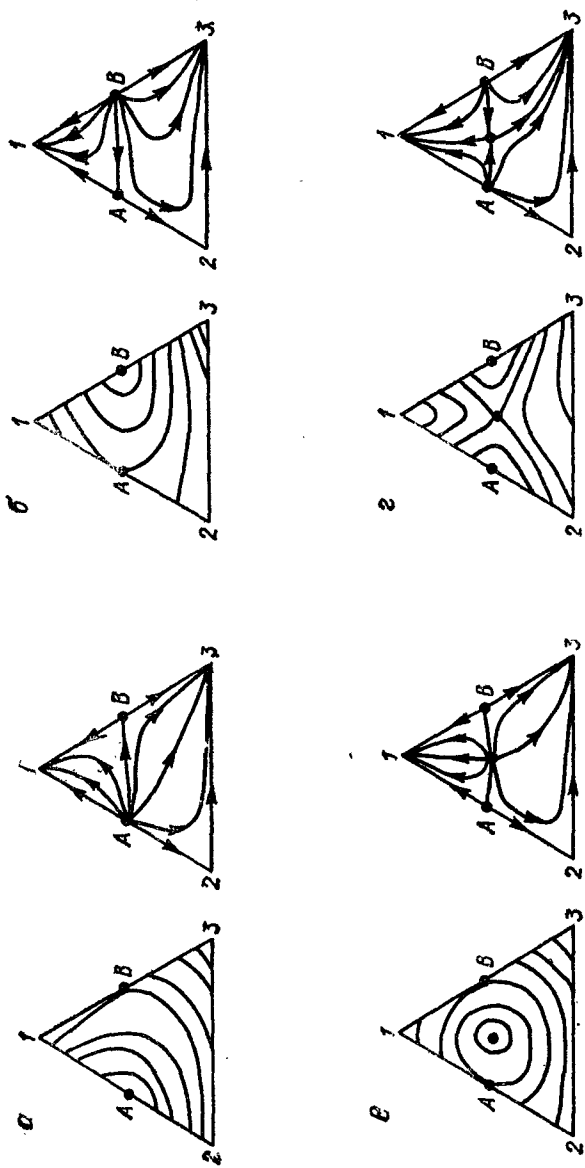


Рис. VI, 25. Изотермо-изобары и ход траекторий ректификации при бесконечном флегмовом числе, соответствующие различным сочетаниям температурных депрессий: а - $T_{A3} - T_A > 0$, $T_{B2} - T_B < 0$; б - $T_{A3} - T_A < 0$, $T_{B2} - T_B > 0$; в - $T_{A3} - T_A < 0$, $T_{B2} - T_B < 0$; г - $T_{A3} - T_A > 0$, $T_{B2} - T_B > 0$.

измерений. В данном случае для вершин $N_1^+ = 2$, $C_1^- = 1$, а числа N_k^- и C_k^+ в тройных системах всегда равны нулю. В результате формула (VI, 74) принимает вид:

$$N_3^+ - C_3^- = \frac{N_2^+ - C_2^-}{2} \quad (\text{VI, 75})$$

В соответствии с формулой (VI, 75) оказываются возможными следующие варианты:

	N_2^+	C_2^-	N_3^+	C_3^-	
а)	1	1	0	0	$T_{A3} > T_A, T_{B2} < T_B$
б)	1	1	0	0	$T_{A3} < T_A, T_{B2} < T_B$
в)	0	2	1	0	$T_{A3} < T_A, T_{B2} < T_B$
г)	2	0	0	1	$T_{A3} > T_A, T_{B2} > T_B$

Диаграммы состояния для указанных вариантов иллюстрирует рис. VI, 25. Таким образом, если измерения температурных депрессий приводят, например, к варианту (а), то в тройной системе не имеется тройного азеотропа и реализуется тип диаграммы на рис. VI, 25, а.

Отметим, что здесь специально рассмотрен простой случай. Анализ возможных типов диаграмм для систем с четырьмя и более компонентами обсуждался в главе IV. В этих случаях результаты измерений температурных депрессий также позволяют выбрать однозначно реализующийся тип диаграммы из числа возможных. Рассмотренный метод является удобным в осуществлении, не требует больших затрат реактивов и времени и при этом дает полное представление о структуре диаграммы фазового равновесия. С другими методами можно познакомиться в работах [115, 117—120].

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕКТИФИКАЦИИ

ВВЕДЕНИЕ

В промышленной и исследовательской практике часто встречаются смеси, непосредственная ректификация которых не дает необходимых результатов. Такое положение возникает как в эотропных системах, когда относительная летучесть компонентов близка к единице, так и в азеотропных системах, когда диаграмма фазового равновесия распадается на ряд областей ректификации не самым благоприятным образом. В обоих случаях при разделении веществ с помощью ректификации необходимо применять специальные методы, основой которых является направленное изменение фазового равновесия, или, иными словами, направленное преобразование диаграмм ректификации.

Специальные методы ректификации могут быть разделены на следующие группы.

1. Методы, применение которых предусматривает введение в исходную смесь различных разделяющих агентов и, следовательно, переход от диаграммы исходной смеси к диаграмме более высокой размерности с иным характером расположения областей ректификации или с большей разницей в летучести компонентов. К таким методам относятся экстрактивная и азеотропная ректификация. Наибольшую сложность в этих случаях представляют вопросы выбора разделяющих агентов.

2. Методы, основанные на изменении внешних условий с целью направленного смещения границ ректификационных областей вплоть до появления бифуркаций и преобразования структуры диаграммы. Здесь задача

состоит в выборе варьируемых параметров и в определении рациональных пределов их варьирования.

3. Методы, основанные на использовании эффекта расслаивания жидкости на две или несколько фаз. Здесь, в частности, также возникают задачи варьирования внешних условий для наилучшего расположения границ между областями ректификации и границ гетерогенной области диаграммы.

Выбор того или иного метода в каждом конкретном случае определяется структурой диаграммы состояния разделяемой смеси, общими затратами на разделение, а также качеством получаемых в результате разделения фракций.

**ОДНОКРАТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ОТОБРАЖЕНИЯ
В СИСТЕМАХ С РАЗДЕЛЯЮЩИМИ АГЕНТАМИ**

Допустим, на разделение поступает n -компонентная смесь. Этой смеси соответствует диаграмма состояния, которую в дальнейшем назовем базовой диаграммой. После введения r разделяющих агентов смесь станет $(n+r)$ -компонентной. Диаграмму, соответствующую этой смеси, будем называть производной. В зависимости от коэффициентов распределения (K_i) разделяющих агентов между паровой и жидкой фазами все многообразие производных систем может быть разделено на шесть групп.

1. $0 < K_i < \infty, i = 1, 2, \dots, r$. Все добавляемые вещества распределены между жидкостью и паром. Размерности концентрационных симплексов, соответствующих жидкой и паровой фазам, одинаковы и равны $n+r-1$, а функция однократного отображения составов равновесных фаз имеет вид

$$\varphi: X^{n+r-1} \rightarrow Y^{n+r-1} \tag{VII, 1}$$

где X^{n+r-1} — множество составов жидкой фазы; Y^{n+r-1} — множество составов паровой фазы.

К этой группе относятся многокомпонентные системы, используемые в азеотропной и экстрактивной ректификации.

2. $0 < K_i < \infty, i = 1, 2, \dots, r-s; K_i = 0, i = r-s+1, \dots, r$. Здесь $r-s$ добавляемых компонентов распределены между жидкостью и паром, а s веществ практически нелетучи. Функцию отображения можно записать таким образом:

$$\varphi: X^{n+r-1} \rightarrow Y^{n+r-1-s} \tag{VII, 2}$$

Размерность концентрационного симплекса жидкой фазы равна $n+r-1$, а паровой: $n+r-1-s$. Рассмотренная группа относится к многокомпонентным системам, используемым в азеотропно-экстрактивной, азеотропной и экстрактивной ректификации в присутствии нелетучих агентов.

3. $K_i = 0, i = 1, 2, \dots, r$. Все добавляемые компоненты нелетучи и сосредоточиваются в жидкой фазе. Функция отображения имеет вид:

$$\varphi: X^{n+r-1} \rightarrow Y^{n-1} \quad (\text{VII, 3})$$

Эта группа систем используется в экстрактивной ректификации с нелетучим агентом, например в солевой ректификации.

4. $0 < K_i < \infty, i = 1, 2, \dots, r-s-z; K_i = 0, i = r-s-z+1, \dots, r-s; K_i = \infty, i = s+1, \dots, r$. Здесь $r-s-z$ добавляемых веществ распределены между фазами, z веществ неконденсируемы и s веществ нелетучи. Соответствующая функция отображения:

$$\varphi: X^{n+r-z-1} \rightarrow Y^{n+r-s-1} \quad (\text{VII, 4})$$

Этот случай относится к азеотропно-экстрактивной ректификации, а также к экстрактивной и азеотропной ректификации в присутствии инертного газа и нелетучих агентов.

5. $0 < K_i < \infty, i = 1, 2, \dots, r-z; K_i = \infty, i = r-z+1, r-z+2, \dots, r$. Здесь $r-z$ добавляемых веществ распределены между фазами, а z веществ практически неконденсируемы. Функция отображения имеет вид:

$$\varphi: X^{n+r-z-1} \rightarrow Y^{n+r-1} \quad (\text{VII, 5})$$

Рассмотренная группа систем может быть использована в экстрактивной и азеотропной ректификации в присутствии инертного газа.

6. $K_i = \infty, i = 1, 2, \dots, z$. Все добавляемые вещества практически неконденсируемы и функция отображения имеет вид:

$$\varphi: X^{n-1} \rightarrow Y^{n+r-1} \quad (\text{VII, 6})$$

Эта группа систем используется при перегонке и ректификации в токе инертного газа.

Из перечисленных выше систем только системы, принадлежащие первой группе, характеризуются симплексами одинаковой размерности для паровой и жидкой фаз.

Структура и тип диаграмм фазового равновесия могут быть определены по различным признакам. К числу таких признаков, например, относятся:

1) траектории фазового процесса, в тех случаях когда роль особых точек траекторий играют особые точки диаграммы фазового равновесия;

2) изомногообразия температур кипения для концентрационного пространства жидкой фазы и изомногообразия равновесных температур конденсации для паровой фазы при постоянном значении давления;

3) изомногообразия равновесных давлений жидкой и паровой фаз при постоянной температуре;

4) единичные α -многообразия, т. е. многообразия относительных летучестей, равных единице;

5) единичные K -многообразия, т. е. многообразия равных содержаний компонентов в жидкой и паровой фазах.

Для каждого типа диаграмм характерен свой, присущий ему геометрический образ указанных выше признаков. Сопоставляя концентрационные симплексы для паровой и жидкой фаз, принадлежащие одному и тому же типу диаграмм, нетрудно установить, что указанные симплексы однотипны относительно перечисленных выше признаков. Другими словами, они имеют одно и то же число и конфигурацию многообразий, обладающих определенными свойствами, и одни и те же особые точки.

Рассмотренные свойства концентрационных симплексов паровой и жидкой фаз, находящихся в равновесии, относятся к случаю, когда размерность указанных симплексов одинакова, т. е. все компоненты распределены между фазами. Теперь допустим, что s' компонентов отсутствуют в паровой фазе. Тогда жидкой фазе соответствует симплекс размерности $n-1$, а паровой — $(n-s'-1)$. В этом случае можно показать, что концентрационный симплекс жидкой фазы не содержит ни одной внутренней особой точки [121]. Более того, особые точки будут находиться только на тех его граничных элементах, которые соответствуют смесям распределяемых между фазами компонентов.

Действительно, для нераспределенных компонентов s имеем $y_s = 0$ и, согласно дифференциальным уравнениям (II, 3), получим:

$$\frac{dx_s}{d \ln m} = -x_s, \quad s = 1, 2, \dots, s' \quad (\text{VII, 7})$$

Последнее означает, что в общей системе уравнений открытого испарения правая часть уравнений (VII, 7) окажется равной нулю только при $x_s = 0$, что соответствует диаграмме базовой смеси.

Аналогичная картина будет наблюдаться и в том случае, когда один или несколько компонентов неконденсируемы, т. е. отсутствуют в условиях равновесия в жидкой фазе. Это можно показать, рассмотрев систему уравнений равновесной конденсации, которая имеет вид (см. главу II):

$$\frac{dy_i}{d \ln m} = x_i - y_i, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{VII, 8})$$

Здесь в условиях, когда s компонентов неконденсируемы, $x_i = 0, i = 1, 2, \dots, s$ и, следовательно, в системе уравнений (VII, 8) все правые части будут равны нулю только в случае, когда все $y_i = 0, i = 1, 2, \dots, s$.

Системы, содержащие нераспределенные между фазами компоненты, характеризуются также и тем, что функции отображения (VII, 2) — (VII, 6) не взаимнооднозначны. Иными словами, одна и та

же точка концентрационного симплекса меньшей размерности имеет бесконечно много соответствующих ей точек, расположенных в симплексе большей размерности. Это хорошо видно на примере трехкомпонентных смесей с нелетучим компонентом. Здесь симплекс, соответствующий жидкой фазе, является треугольником, а симплекс паровой фазы — отрезком. В результате одна и та же точка на отрезке паровой фазы отвечает линии постоянного содержания в парах распределяемого компонента ($y_i = \text{const}$), отнесенной к треугольнику жидкой фазы.

Таким образом, сопоставляя концентрационные симплексы равновесных фаз разной размерности, можно прийти к выводу, что эти симплексы не являются однотипными относительно признаков, характеризующих структуру диаграммы. Последнее следует из того факта, что отображение здесь не обладает свойством взаимнооднозначности.

Отображение при наличии в смеси нераспределенных между фазами компонентов приобретает свойство взаимнооднозначности только в том случае, когда одно из сечений симплекса фазы, где присутствуют все компоненты, отображается на симплекс другой фазы при условии совпадения размерностей данного сечения и симплекса, который служит образом. Сечение выбирается при этом так, что все концентрации нераспределенных компонентов являются постоянными.

СИСТЕМЫ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ МЕЖДУ ФАЗАМИ РАЗДЕЛЯЮЩИМИ АГЕНТАМИ

Для систем с распределенными между фазами компонентами характерна одинаковая размерность симплексов паровой и жидкой фаз и однотипность признаков, характеризующих в этих симплексах различные структуры. Общее число структур производных диаграмм различной размерности может быть выявлено с помощью правил азеотропии. Однако следует учитывать, что с введением новой переменной, а именно структуры базовой смеси, каждая из структур производных смесей может различным образом располагаться относительно элемента симплекса, соответствующего базовой смеси. Например, для производной диаграммы класса 33 типа 010 возможны три варианта расположения (рис. VII, 1).

К методам, в которых используются системы с распределенными между фазами разделяющими агентами, относится, в частности, гомоазеотропная ректификация. Сущность данного метода заключается в том, что в смесь вводят разделяющий агент, который образует с одним или несколькими компонентами базовой смеси азеотропы.

Допустим, необходимо разделить на чистые компоненты A и B базовую смесь $A-B$. В блоке разделения I (рис. VII, 2) после введения смеси $A-B$ и азеотропного агента s будут получены

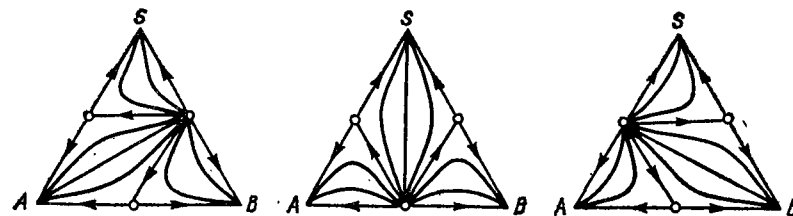


Рис. VII, 1. Различные положения производной структуры ABS относительно базовой структуры AB .

смесь азеотропного состава $A-s$ и практически чистый компонент B . Смесь $A-s$ поступает далее в блок регенерации II , где разделяется на практически чистый компонент A и агент s . Последний снова направляется в блок I .

Возможность реализации процесса в блоке I однозначно определяется структурой производной диаграммы. Наиболее благоприятным является случай, когда азеотроп, образованный агентом s и компонентом A , является неустойчивым или устойчивым узлом на диаграмме открытого испарения производной смеси. В отдельных случаях можно получать в качестве продукта разделения и седловой азеотроп.

Что касается блока II , то здесь имеются определенные трудности, приводящие в конечном итоге к громоздким, неконкурентно-способным схемам. Подобных затруднений не возникает при использовании агентов, дающих производную диаграмму с областью расслоения в жидкой фазе. Последнее возможно, когда агент образует с одним из компонентов базовой смеси гетероазеотроп. В этом случае применим термин гетероазеотропная ректификация.

В частных случаях возможны варианты, когда азеотропная смесь, получаемая в блоке разделения, является товарным продук-

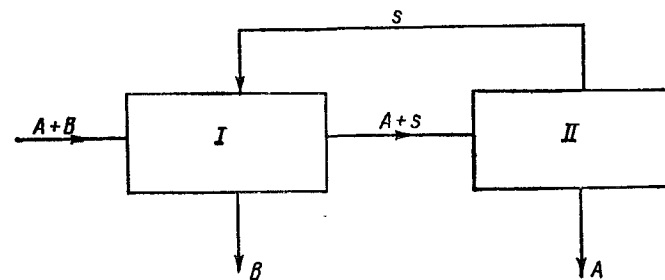


Рис. VII, 2. Блоки комплекса азеотропной ректификации: I — блок получения азеотропной смеси; II — блок регенерации азеотропного агента.

том [122]. Тогда необходимость в блоке регенерации вообще отпадает.

Азеотропный агент должен легко регенерироваться из смесей, получаемых в процессе разделения, и не реагировать с компонентами базовой смеси, быть безопасным в обращении и по возможности дешевым. Весьма существенной также является степень чистоты конечных продуктов. Однако определяющими условиями, позволяющими использовать тот или иной азеотропный агент, все же являются условия фазового равновесия, возникающие после прибавления агента к исходной смеси. В связи с этим задача выбора азеотропного агента, по сути дела, является задачей выбора рациональной структуры производной диаграммы с учетом структуры базовой диаграммы [123].

Так как, к одной и той же особой точке диаграммы (азеотропу) могут примыкать несколько областей ректификации, организация процесса в более благоприятной области также является важной задачей. При переходе к смесям с тремя и более компонентами число возможных производных структур резко возрастает, хотя и является конечным. В связи с этим вопросы выбора азеотропного агента с учетом структуры базовой и производной смесей в будущем целесообразно решать с помощью ЭВМ по специально составленным программам.

Исходной информацией здесь могут служить данные об азеотропии в различных смесях, на основе которых можно воспроизвести структуру как базовой, так и производной смеси. Поэтому большую практическую ценность приобретают исследования азеотропных рядов, образованных представителями гомологических классов соединений с отдельными компонентами базовой смеси [68].

Необходимо также учитывать, что помимо структуры диаграммы существенную роль в выборе разделяющего агента играет величина относительной летучести компонентов, присущая той области ректификации, в которой предусматривается разделение исследуемой смеси. Дополнительную информацию по количественным методам исследования азеотропии в многокомпонентных смесях и выбору гомоазеотропных агентов можно найти в работах [11, 68, 114].

Анализ и расчет работы установок гомоазеотропной ректификации идентичен анализу и расчету обычной ректификации азеотропных смесей. Это и понятно, так как после введения гомоазеотропного агента ректификация полученной смеси протекает в соответствии с закономерностями обычной ректификации многокомпонентных азеотропных смесей.

Сравнительно просто блок регенерации азеотропного агента реализуется в тех случаях, когда добавление этого агента к базовой смеси приводит к образованию гетероазеотропов. Этим фактом и объясняется широкое использование гетероазеотропной ректификации в промышленности.

На рис. VII, 3 изображен комплекс ректификационных колонн с общим конденсатором и флорентийским сосудом, который может

быть использован для осуществления гетероазеотропной ректификации.

Метод гетероазеотропной ректификации с успехом может быть осуществлен в том случае, когда на определенной стадии разделения производной смеси появляется возможность перевода части выходного потока колонны 1 в другую область ректификации. Такая возможность имеет место, если поток расслаивается на две жидкие фазы. Реализация указанной возможности появляется всякий раз, когда граница между областями ректификации проходит в гетерогенной области, а примыкающие к этой границе области ректификации отличаются друг от друга точками наивысших температур кипения, т. е. принадлежат разным областям равновесного испарения.

В связи с изложенным подбор гетероазеотропных агентов необходимо вести, учитывая две особенности производной структуры, — взаимное расположение областей ректификации и расположение областей расслаивания.

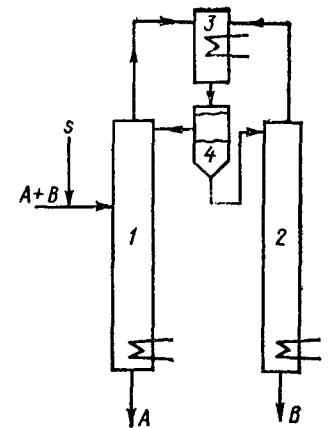


Рис. VII, 3. Комплекс гетероазеотропной ректификации:
1, 2 — колонны; 3 — конденсатор; 4 — флорентийский сосуд.

СИСТЕМЫ С НЕРАСПРЕДЕЛЕННЫМИ МЕЖДУ ФАЗАМИ РАЗДЕЛЯЮЩИМИ АГЕНТАМИ

Рассмотрим основные закономерности систем с нераспределенными между фазами компонентами на примере систем с нелетучим агентом, так как системы с неконденсируемыми агентами являются симметричными последним. Ограничимся случаем, когда в исходную бинарную смесь введен один нелетучий агент. В этом случае функция отображения принимает вид:

$$\varphi_1: X^1 \rightarrow Y^1 \quad (\text{VII, 9})$$

Здесь индекс 1 у φ означает число концентраций, остающихся постоянными по дополнительному предположению.

Расположение равновесных под жидкость — пар, соответствующее функции отображения (VII, 9) для одного сечения треугольника Гиббса при постоянной концентрации нелетучего агента s , представлено на рис. VII, 4.

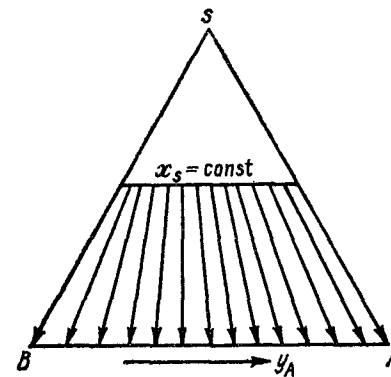


Рис. VII, 4. Характер расположения равновесных под жидкость — пар в 3-компонентной смеси, содержащей нелетучий компонент.

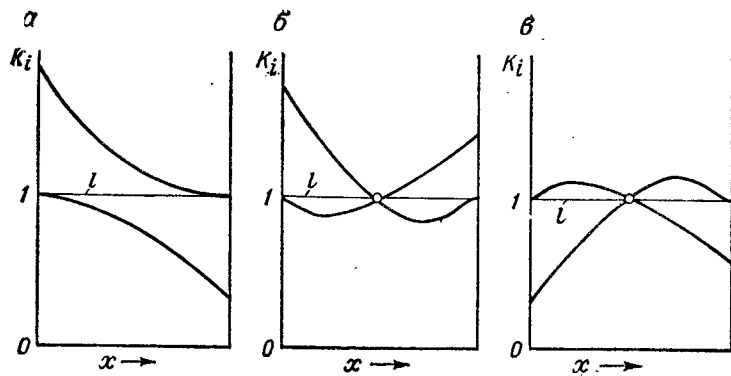


Рис. VII.5. Линии коэффициентов распределения компонентов между фазами для случая бинарных смесей:
 а — азеотропная смесь; б — азеотроп с минимумом температуры кипения;
 в — азеотроп с максимумом температуры кипения.

Для любой бинарной смеси фазовое равновесие жидкость — пар может быть представлено линиями коэффициентов распределения K_i двух компонентов в зависимости от состава, например, функциями вида

$$K_1 = \frac{\alpha_{12}}{(\alpha_{12} - 1)x_1 + 1} \quad (VII, 10)$$

$$K_2 = \frac{1}{(\alpha_{12} - 1)x_1 + 1}$$

где α_{12} — относительная летучесть компонентов.

Характерный ход рассматриваемых линий для бинарных смесей различных типов представлен на рис. VII.5. Из уравнений (VII, 10) и рис. VII, 5 следует, что в точке азеотропа и в точке, соответствующей чистому компоненту, коэффициент распределения этого компонента равен единице. Назовем прямую (l), уравнением которой является $K_1 = K_2 = 1$, опорным уровнем линий коэффициентов распределения.

Для тройных смесей, содержащих нелетучий агент s , величина коэффициента распределения первого и второго компонента определится из уравнений:

$$K_1 = \frac{\alpha_{12}}{(\alpha_{12} - 1)x_1 + (\alpha_{sr} - 1)x_s + 1} \quad (VII, 11)$$

$$K_2 = \frac{1}{(\alpha_{12} - 1)x_1 + (\alpha_{sr} - 1)x_s + 1}$$

Учитывая, что $K_s = 0$ и, следовательно, $\alpha_{sr} = \frac{K_s}{K_r} = 0$, уравнения (VII, 11) принимают вид:

$$K_1 = \frac{\alpha_{12}}{(\alpha_{12} - 1)x_1 + (1 - x_s)} \quad (VII, 12)$$

$$K_2 = \frac{1}{(\alpha_{12} - 1)x_1 + (1 - x_s)}$$

Проследим теперь за изменением коэффициентов распределения K_1 и K_2 вдоль сечения, соответствующего постоянной концентрации нелетучего агента ($x_s = \text{const}$). При $x_2 = 0$ имеем $x_1 = 1 - x_s$, следовательно, согласно уравнениям (VII, 12), $K_1 = \frac{1}{1 - x_s}$. При $x_1 = 0$ получаем: $x_2 = 1 - x_s$ и $K_2 = \frac{1}{1 - x_s}$. Теперь допустим, что в какой-то точке вдоль сечения $x_s = \text{const}$, $\alpha_{12} = 1$. Тогда, очевидно, из уравнений (VII, 12) следует:

$$K_1 = K_2 = \frac{1}{1 - x_s} \quad (VII, 13)$$

Уравнения (VII, 12) можно переписать в другом виде:

$$K_1^* = \frac{\alpha_{12}}{(\alpha_{12} - 1)x_{12} + 1} \quad (VII, 14)$$

$$K_2^* = \frac{1}{(\alpha_{12} - 1)x_{12} + 1}$$

Здесь $K_i^* = K_i(1 - x_s)$ и $x_{12} = \frac{x_1}{x_1 + x_2}$.

Сравнивая уравнения (VII, 10) и (VII, 14), нетрудно установить, что при переходе к относительным концентрациям x_{ij} распределяемых между фазами компонентов мы получаем уравнения, аналогичные по форме уравнениям бинарных смесей, в которых опорным уравнением будет линия $K_1^* = K_2^* = 1$. Однако, если использовать величины коэффициентов распределения, выраженные через абсолютные концентрации y_i и x_i , то опорным уровнем будет всегда линия $K_i = 1/(1 - x_s)$.

Относительные концентрации распределяемых компонентов часто используются в расчетах ректификации смесей с нелетучим агентом [11]. Если оставаться в пределах сечения $x_s = \text{const}$ и использовать функцию отображения (VII, 9), перейдя к относительным концентрациям, то неподвижными точками этой функции отображения, в которых соблюдается условие $y_i = x_{ij}$, будут точки, где $K_1^* = 1$ и $K_2^* = 1$, т. е. наблюдается полная аналогия с бинарными смесями. Приведем полностью условия появления неподвижной точки:

$$x_{21} = 0, \quad x_{12} = 1, \quad K_1^* = 1, \quad K_1 = \frac{1}{1 - x_s}$$

$$x_{21} = 1, \quad x_{12} = 0, \quad K_2^* = 1, \quad K_2 = \frac{1}{1 - x_s} \quad (VII, 15)$$

$$\alpha_{22} = 1, \quad K_1^* = K_2^* = 1, \quad K_1 = K_2 = \frac{1}{1 - x_s}$$

Таким образом, при $x_s = \text{const}$ и использовании относительных концентраций неподвижные точки функции отображения (VII, 9) будут аналогами особых точек полной диаграммы, соответствующей случаю, когда все компоненты распределены между фазами. Такими особыми точками будут точки, в которых $x_{ij} = 1$ и $\alpha_{12} = 1$.

Наличие этих точек должно приниматься во внимание при исследовании фазовых процессов, протекающих при постоянной концентрации нелетучего агента.

Однако рассматриваемые особые точки имеют и некоторые отличия от особых точек, присущих системам с распределенными между фазами компонентами. Прежде всего, отметим, что особая точка, соответствующая случаю $\alpha_{12} = 1$, появляется в сечении треугольника всякий раз, когда сечение $x_s = \text{const}$ пересекает единичную α -линию, проходящую в треугольнике жидкой фазы. Переход от сечения к сечению, связанный с изменением концентрации нелетучего агента, в общем случае вызывает смещение этой точки. Остальные граничные особые точки располагаются на сторонах треугольника Гиббса, соответствующих бинарным смесям распределяемый компонент — нелетучий агент.

Рассмотрим теперь вид зависимости температур кипения смесей вдоль сечения $x_s = \text{const}$ в точке $\alpha_{12} = 1$. При постоянном давлении в переменных раствора x_1 и x_s , учитывая, что $x_s = \text{const}$ и $y_s = 0$, уравнение Ван-дер-Ваальса — Сторонкина можно записать в следующем виде:

$$-S_{12} \frac{dT}{dx_1} = x_1 (K_1 - 1) \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} + x_s \frac{\partial^2 g}{\partial x_s \partial x_1} \quad (\text{VII, 16})$$

В точке пересечения с единичной α -линией $K_1 = 1/(1 - x_s)$ и, следовательно, уравнение (VII, 16) после некоторых преобразований принимает вид

$$\frac{dT}{dx_1} = -\frac{x_s}{S_{12}} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_s \partial x_1} + x_{12} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right) \quad (\text{VII, 17})$$

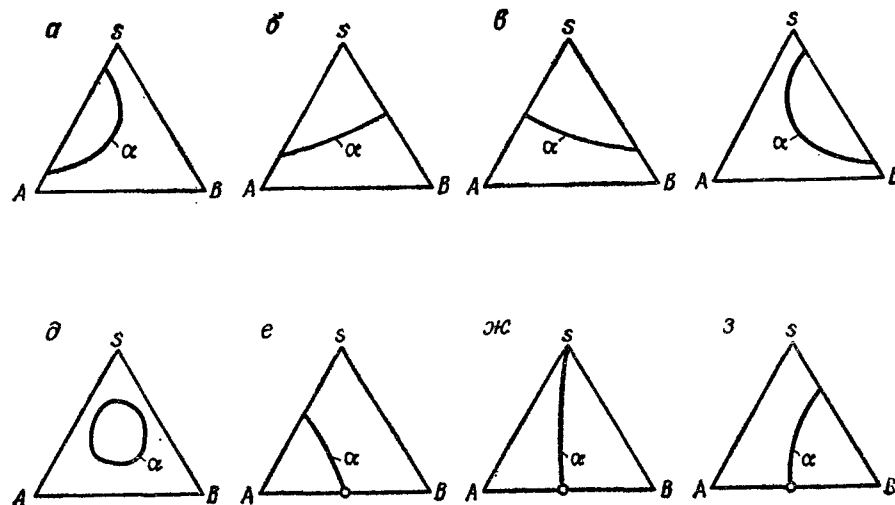
где $x_{12} = x_1/(x_1 + x_2) = x_1/(1 - x_s)$.

Из уравнения (VII, 17) следует, что в общем случае в точке, где $\alpha_{12} = 1$, экстремума температуры может не быть. Это существенно отличает диаграммы, выраженные в относительных концентрациях, от аналогичных диаграмм обычных бинарных смесей. В некоторых частных случаях, когда

$$x_{12} = -\left(\frac{\partial^2 g / \partial x_s \partial x_1}{\partial^2 g / \partial x_1^2} \right)_{\alpha_{12}=1}$$

производная от температуры будет равна нулю.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что единичная α -линия в общем случае не является линией экстремумов температур кипения относительно сечений $x_s = \text{const}$. Следовательно, неподвижные точки, удовлетворяющие условиям (VII, 15), не будут стационарными точками температурного поля вдоль этих сечений. В связи с этим, учитывая, что данные точки удовлетворяют все же условию $y_i = x_{ij}$ по любому из распределяемых между фазами компоненту, будем в дальнейшем называть эти точки псевдоазеотропами, в отличие от обычных азеотропов.



VII, 6. Диаграммы единичных α -линий для 3-компонентных смесей, содержащих нелетучий агент:
а—д—базовая смесь зеотропна; е—з—базовая смесь азеотропна.

Возможность появления псевдоазеотропа при изменении концентрации вдоль сечения $x_s = \text{const}$ однозначно решается путем анализа возможного хода единичных α -линий в треугольнике Гиббса жидкой фазы. На рис. VII, 6 приведены теоретически возможные диаграммы единичных α -линий для случая смесей с нелетучим агентом.

Полученные выше результаты могут быть распространены на смеси, содержащие n компонентов, один из которых нелетуч. Здесь в общем случае коэффициент распределения i -го компонента окажется равным:

$$K_i = \frac{\alpha_{i(n-1)}}{\sum_{j=1}^{j=n-1} (\alpha_{j(n-1)} - 1) x_j + 1 - x_s} \quad (\text{VII, 18})$$

Условие псевдоазеотропии в $(n - 1)$ -мерном симплексе на сечении $x_s = \text{const}$ будет выполняться всякий раз, когда в некоторой точке все $\alpha_{j(n-1)} = 1$. В этом случае $K_i = 1/(1 - x_s)$, а само сечение будет соответствовать по структуре одной из диаграмм $(n - 1)$ -компонентных смесей.

Как указывалось ранее, системы с нелетучим агентом широко используют в практике при организации процесса экстрактивной ректификации. Схема основных потоков колонны экстрактивной ректификации изображена на рис. VII, 7. Исходная смесь в количестве F поступает в среднюю часть колонны, а экстрактивный агент S — в верхнюю. После конденсации паров V отбирается дистиллят в количестве D , а в колонну же возвращается флегмовый

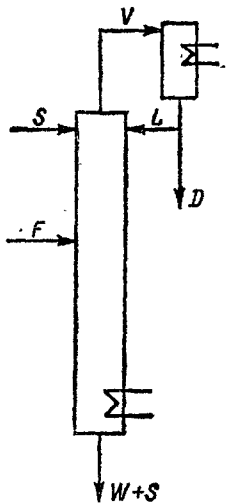


Рис. VII,7. Основные потоки колонны экстрактивной ректификации с нелетучим агентом.

поток L . Он смешивается с экстрактивным агентом S и орошает ректификационную колонну. Таким образом, полное количество орошения в укрепляющей части колонны равно $L + S$, а в исчерпывающей — $(L + S + F)$. Снизу отбирается кубовый продукт в количестве $W + S$.

Для укрепляющей (верхней) секции колонны уравнения рабочих линий, выражающих покомпонентный материальный баланс, могут быть записаны в следующей форме.

1. Для распределяемых между фазами компонентов:

$$y_i = (m + m_s)x_i + (1 - m)x_{iD}, \quad i = 1, 2, \dots, n - 2 \quad (\text{VII}, 19)$$

2. Для экстрактивного нелетучего агента:

$$(m + m_s)x_s = m_s \quad (\text{VII}, 20)$$

Здесь $m = R/(R + 1)$, $m_s = S'/(R + 1)$, $R = L/D$, $S' = S/D$.

Из уравнения (VII, 19) видно, что тангенс угла наклона рабочих линий распределяемых компонентов зависит от двух величин — m и m_s . При $m_s = 0$ уравнения (VII, 19) переходят в уравнения рабочих линий обычной ректификации (см. главу VI). В тех случаях, когда величины m и m_s будут постоянны, концентрация нелетучего агента x_s [см. уравнение (VII, 20)] будет также постоянной в пределах укрепляющей секции колонны. Последнее означает, что все траектории ректификационного процесса расположены в плоскости размерности $n - 2$, которая параллельна элементу симплекса жидкой фазы, соответствующему смеси распределяемых между фазами компонентов.

Рассмотрим случай, когда в дистиллят отгоняется чистый компонент, а остальные компоненты переходят в кубовый продукт (первое заданное разделение). Здесь можно выделить три характерных режима укрепляющей секции колонны:

1. $(m + m_s) < 1$. Для компонента, отгоняемого в дистиллят, ($x_{iD} = 1$), $y_i > x_i$, в то время как для всех компонентов, у которых $x_{iD} = 0$, имеем $y_i < x_i$.

2. $(m + m_s) = 1$. Для компонента, отгоняемого в дистиллят, $y_i = x_i + m_s$, а для всех остальных компонентов $y_i = x_i$.

3. $(m + m_s) > 1$. Для всех компонентов $y_i > x_i$.

На рис. VII,8 представлены три рассмотренных выше случая расположения рабочих нод, связывающих составы y_i и x_i , согласно уравнению (VII, 19). Траектория ректификации I , относящаяся к паровой фазе, идет по стороне треугольника Гиббса, которая соответствует бинарной смеси распределяемых между фазами компонентов. Траектория II , относящаяся к жидкой фазе, идет

параллельно этой стороне ($x_s = m_s/(m + m_s)$). При $x_i = 0$ последняя нода рабочих концентраций идет вдоль стороны AS . Согласно уравнению (VII, 20), величина m_s определяется соотношением:

$$m_s = \frac{mx_s}{1 - x_s}$$

При $m = \text{const}$ по мере уменьшения величины x_s , а следовательно и m_s , траектории I и II сближаются и в пределе, когда $m_s = 0$, совпадают на стороне треугольника Гиббса AB . Случай совпадения траекторий относится к ректификации бинарной смеси AB без экстрактивного агента. Таким образом, нижним пределом величины m_s является нулевое значение. Верхним пределом при тех же условиях будет ∞ ($x_s = 1$).

Если $x_s = \text{const}$, то при варьировании m можно также определить предельные значения величины m_s . Здесь при $m = 0$ имеем $m_s = 0$, а верхним пределом является величина m_s , соответствующая условию $m = 1$ ($D = 0$ или $R = \infty$). В этом случае $m_s = x_s/(1 - x_s)$. Подставив указанную величину в уравнение (VII, 19) и учитывая, что $m = 1$, получим $y_i = x_{is}$, где $x_{is} =$

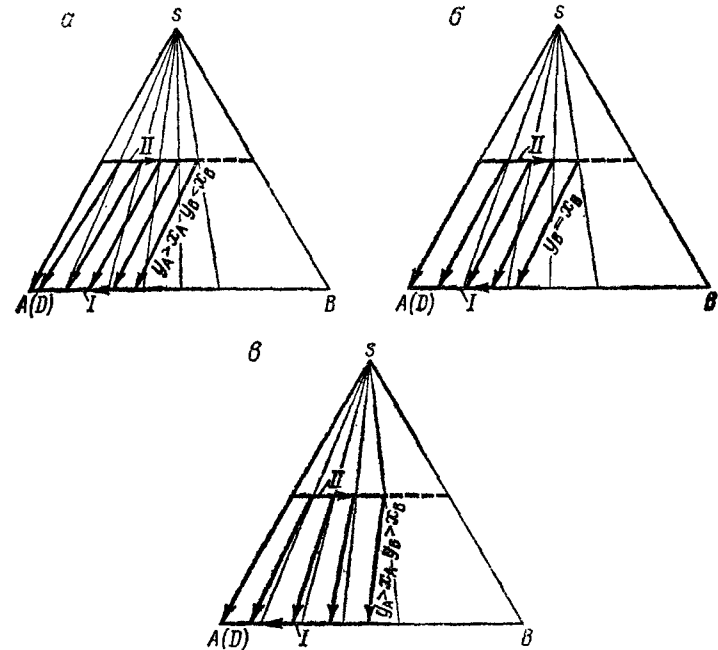


Рис. VII.8. Ноды рабочих составов жидкой и паровой фаз для укрепляющей части колонны экстрактивной ректификации с нелетучим агентом:

а — $m + m_s < 1$; б — $m + m_s = 1$; в — $m + m_s > 1$;

I — траектория для паровой фазы; II — траектория для жидкой фазы; D — дистиллят.

$= x_i/(1 - x_s)$. Отсюда следует, что при любом S в условиях отсутствия отбора ($D = 0, V = L$) верхнего продукта рабочие ноды совпадают с секущими в треугольнике Гиббса. Рассмотренный режим представлен на рис. VII, 9.

Для исчерпывающей секции колонны уравнение рабочих линий будет иметь следующий вид.

1. Для распределяемых между фазами компонентов:

$$y_i = (m' + m_s) x_i + (1 - m' - m_s) x_{iW}, \quad i = 1, 2, \dots, n - 2 \quad (\text{VII, 21})$$

2. Для экстрактивного агента:

$$(m' + m_s) x_s = m_s \quad (\text{VII, 22})$$

Здесь $m' = (R + f)/(R + 1)$, $m_s = S'/(R + 1)$, $f = F/D$.

В отсутствие разделяющего агента ($m_s = 0$) уравнения (VII, 21) переходят в обычные уравнения рабочих линий исчерпывающей части колонны. Уравнения (VII, 21) представляют пучок прямых линий, веером расходящихся из точки, отвечающей составу отбираемой кубовой жидкости, и оканчивающихся на элементе симплекса размерности $n - 2$, который соответствует смесям из распределяемых между фазами компонентов. Для случая треугольника Гиббса ход указанных линий представлен на рис. VII, 10. В отличие от укрепляющей секции здесь при всех $m_s \neq 0$ для компонентов, у которых $x_{iW} = 0$; имеем $y_i > x_i$. Так как $m_s = m' x_s / (1 - x_s)$ при $m' = 1$, уравнение (VII, 21) приводится к виду:

$$y_i = x'_{is} - x_s x_{isW} \quad (\text{VII, 23})$$

Здесь $x_{is} = x_i / (1 - x_s)$, $x_{isW} = x_{iW} / (1 - x_s)$.

Если при этом в кубовом продукте отбирается только один экстрактивный агент, то $x_{iW} = 0$ и уравнение (VII, 23) принимает вид: $y_i = x_{is}$. В этом случае рабочие ноды будут совпадать с секущими, которые идут из вершины концентрационного симплекса. Нетрудно видеть, что указанный режим аналогичен режиму бесконечного орошения в исчерпывающей секции обычной ректификационной колонны с той лишь разницей, что последний осуществляется в отсутствие экстрактивного агента.

Переходя к полной ректификационной колонне, необходимо отметить, что аналогом режима бесконечного орошения здесь будет режим (рис. VII, 11), в котором при подаче вверх экстрактивного агента величина отбора дистиллята равна нулю, а в виде кубового продукта выделяется только экстрактивный агент. Именно в этом случае по всей высоте колонны экстрактивной ректификации наблюдается равенство: $y_i = x_{is}$.

В отличие от обычной ректификации, здесь для одной и той же базовой бинарной смеси возможно бесконечно большое число режимов, отличающихся при фиксированных результатах разделения распределением компонентов по высоте ректификационного аппарата. Это и понятно, так как количество подаваемого экстрактивного агента, изменяющего фазовые соотношения, может быть различным.

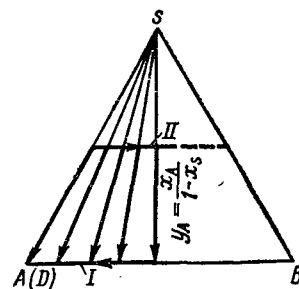


Рис. VII, 9. Ноды рабочих составов жидкой и паровой фаз для случая бесконечного флегмового числа (укрепляющая часть колонны).
Обозначения, как на рис. VII, 8.

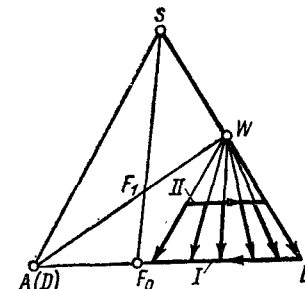


Рис. VII, 10. Ноды рабочих составов жидкой и паровой фаз для случая исчерпывающей части колонны:
 W — кубовый продукт; F_0 — исходная смесь базовой смеси AB ; F_1 — брутто состав тройной смеси; остальные обозначения, как на рис. VII, 8.

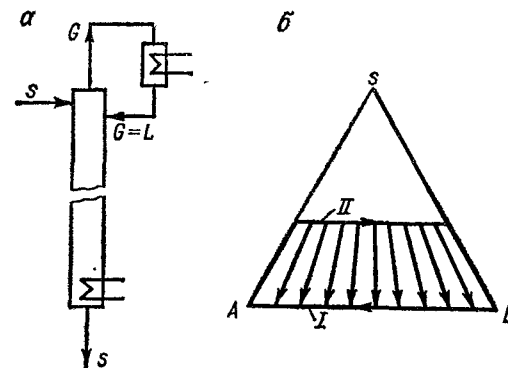


Рис. VII, 11. Режим бесконечного орошения в колонне экстрактивной ректификации с нелетучим агентом:
 a — основные потоки; b — рабочие ноды.

Необходимо отметить, что траектории процесса экстрактивной ректификации с нелетучим агентом при принятых допущениях являются прямыми линиями только в частном случае тройных по жидкой фазе смесей. Для многокомпонентных смесей сечение $x_s = \text{const}$ будет иметь конфигурацию симплекса размерности $n - 2$, а диаграмма траекторий при бесконечном флегмовом числе будет качественно соответствовать одной из диаграмм ректификации при $R = \infty$ смеси, содержащей $n - 1$ компонентов (см. главу VII). В общем случае траектории ректификации, расположенные в плоскости или гиперплоскости $x_s = \text{const}$, могут быть криволинейны. Сопряженные им траектории, связанные с паровой фазой, находятся внутри элемента симплекса, соответствующего разделяемой базовой смеси.

Рассмотрев формальные соотношения между рабочими составами контактирующих фаз, остановимся теперь на локальных и нелокальных закономерностях диаграмм траекторий ректификации с нелетучим агентом. Допустим, что со стороны жидкой фазы

отсутствует градиент концентрации нелетучего агента, т. е. $x_s = x_s^r$. Тогда можно использовать систему уравнений (VI, 7), уменьшив на одно число уравнений:

$$\frac{dx_i}{dH} = C_D [(y_i^r - x_i^r) - (y_i - x_i)], \quad i = 1, 2, \dots, n-2 \quad (\text{VII, 24})$$

$$C_D = \frac{A}{L+S} \left(\frac{\beta_i'' \beta_i'}{\beta_i'' + \beta_i'} \right)$$

Различные случаи расположения равновесных и рабочих нод в треугольнике Гиббса, соответствующие системе (VII, 24), представлены на рис. VII, 12. Как и в обычной ректификации, в случае независимого массопереноса компонентов разность векторов и рабочих концентраций при распределенном между фазами сопротивлении массопереносу порождает два вектора, которые являются движущими силами процесса (рис. VII, 12, а). Если сопротивление сосредоточено в паровой фазе, то $x_i = x_i^r$ и граничный состав паровой фазы равновесен составу ядра потока жидкой фазы, т. е. $y_i^r = y_i^*$ (рис. VII, 12, б). Если же сопротивление сосредоточено в жидкой фазе, то $y_i = y_i^r$ и граничный состав жидкой фазы равновесен составу ядра потока паровой фазы, т. е. $x_i^r = x_i^*$ (рис. VII, 12, в).

Как и в главе VI, систему уравнений (VII, 24) можно представить в виде

$$\frac{dx_i}{dH} = \frac{A}{L+S} x_i B_{ix} \left(1 - \frac{\sigma_i^s}{K_i^r} \right), \quad i \neq s, \quad i = 1, 2, \dots, n-2 \quad (\text{VII, 25})$$

причем

$$\frac{1}{B_{ix}'} = \frac{1}{\beta_i'} + \frac{1}{\beta_i'' K_i^r} \quad (\text{VII, 26})$$

$$\sigma_i^s = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{VII, 27})$$

Здесь индексом s отмечено наличие в растворе нелетучего компонента.

Очевидно, особыми точками системы (VII, 25) будут точки, для которых правые части уравнений образуются в нуль, т. е. когда $K_i^r = \sigma_i^s$ или $x_i = 0$. Первый случай соответствует особой точке, лежащей внутри сечения $x_s = \text{const}$ полного концентрационного симплекса; второй — особой точке, принадлежащей границе сечения ($x_i = 0$). Обращаясь к рис. VII, 12, заметим, что оба случая реализуются при полном совпадении векторов, характеризующих, согласно системе (VII, 24), граничные и рабочие составы фаз рассматриваемого процесса.

Определим условия реализации особых точек на диаграмме траекторий ректификации с нелетучим агентом при бесконечном орошении. Так как в этом случае $y_i = x_i/(1-x_s)$ или $y_i^r = x_i^r/(1-x_s)$,

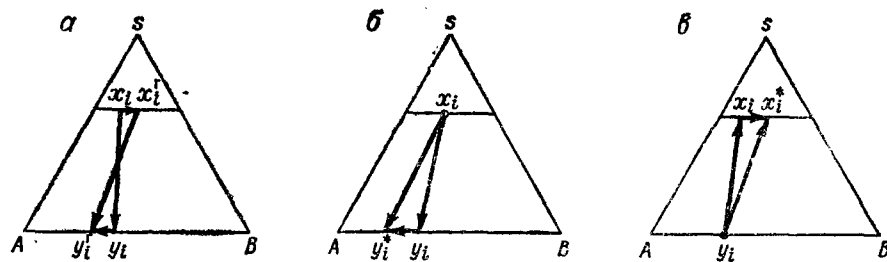


Рис. VII, 12. Случаи взаимного расположения нод рабочих и равновесных граничных составов в треугольнике Гиббса:

а — сопротивление массопереносу распределено между фазами; б — сопротивление массопереносу сосредоточено в паровой фазе; в — сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе.

то, очевидно, при условии неравенства нулю концентрации компонентов базовой смеси и $K_i^r = \sigma_i^s = 1/(1-x_s)$ имеется особая точка. Эта точка будет предельно достижимой точкой траектории процесса ректификации на колонне бесконечно большой эффективности. Ранее показано, что вдоль единичной α -линии распределяемых между фазами компонентов величина коэффициента распределения равна $1/(1-x_s)$. Это означает, что для процесса ректификации с нелетучим агентом предельно возможным составом дистиллята или кубового продукта является состав, лежащий в симплексе, который соответствует жидкой фазе на единичной α -линии. Как уже отмечено, единичной α -линии соответствуют псевдоазеотропы на сечении $x_s = \text{const}$. Если ограничиться рассмотрением бинарных базовых смесей, то псевдоазеотропы и будут предельными точками траекторий, соответствующими предельному составу дистиллята или кубового продукта.

Если $K_i^r = \sigma_i^s \neq 1/(1-x_s)$, то появляется особая точка другого типа, отвечающая случаю конечного орошения. Примером служит режим минимального орошения, при котором зоны постоянного состава находятся в средней части колонны.

Нетрудно убедиться, что имеется определенная аналогия в поведении траекторий обычной ректификации и экстрактивной ректификации с нелетучим агентом. Различие заключается лишь в том, что в симплексах (сечениях) размерности $n-2$ в случае экстрактивной ректификации роль особых точек выполняют псевдоазеотропы любой размерности и точки, для которых $K_i^r = \sigma_i^s \neq 1/(1-x_s)$.

Рассмотрим теперь локальные закономерности поведения траекторий. Для этого используем систему уравнений (VI, 18) в форме

$$\frac{dx_i}{dH} = D^s x_i (1 - \theta_i), \quad i \neq s, \quad i = 1, 2, \dots, n-2 \quad (\text{VII, 28})$$

$$\text{где } D^s = \frac{A}{L+S} \beta_i', \quad \theta = \frac{x_i^r}{x_i}.$$

Переносим начало координат в особую точку x_i^0 , т. е. положив $v_i = x_i - x_i^0$ и разложив функцию θ_i в ряд Тейлора, подставим полученный результат в уравнение (VII, 28):

$$\frac{dv_i}{dH} = -D^s \sum_j x_j^0 \frac{\partial \theta}{\partial x_j} v_j, \quad i \neq s, \quad i = 1, 2, \dots, n-2 \quad (\text{VII, 29})$$

После использования уравнения (VI, 22) система первого приближения (VII, 29) будет иметь вид:

$$\frac{dv_i}{dH} = -D^s \sum_j \left(\frac{\partial x_j^r}{\partial x_i} - \delta_{ij} \right) v_j \quad (\text{VII, 30})$$

Характеристическое уравнение системы (VII, 30) представим в форме:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_1^r}{\partial x_1} - 1 \right) + \lambda & \frac{\partial x_1^r}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial x_1^r}{\partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial x_2^r}{\partial x_1} & \left(\frac{\partial x_2^r}{\partial x_2} - 1 \right) + \lambda & \dots & \frac{\partial x_2^r}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial x_{n-1}^r}{\partial x_1} & \frac{\partial x_{n-1}^r}{\partial x_2} & \dots & \left(\frac{\partial x_{n-1}^r}{\partial x_{n-1}} - 1 \right) + \lambda \end{vmatrix}_{n-2} = 0 \quad (\text{VII, 31})$$

Это уравнение идентично уравнению (VI, 24) и, следовательно, по аналогии можно доказать вещественность корней характеристического уравнения (VII, 31). При этом необходимо учитывать, что вместо величины m , характерной для обычной ректификации, в данном случае используется сумма $m + m_s$.

Вещественность корней уравнения (VII, 31) свидетельствует о том, что особые точки траекторий экстрактивной ректификации с нелетучим агентом будут обобщенным узлом или обобщенным седлом. Так как сечение $x_s = \text{const}$ полного симплекса жидкой фазы для систем с нелетучим агентом S является симплексом размерности $n-2$, то диаграммы траекторий ректификации в условиях бесконечного орошения ($m' = m = 1$) будут иметь особые точки внутри $(n-2)$ -мерного симплекса и на его границах. Для указанного симплекса, по тем же соображениям, что и в главе IV, можно использовать формулы правила азеотропии, которое в данном случае может быть названо правилом псевдоазеотропии. Характерно, что число типов диаграмм, например, в сечениях тетраэдра будет равно числу типов диаграмм трехкомпонентных смесей, подробно рассмотренных в главе IV.

Когда $m \neq 1$ и $m' \neq 1$, диаграммы пучков траекторий экстрактивной ректификации с нелетучим агентом воспроизводят все пучки траекторий, характерные для обычной ректификации, с той лишь разницей, что пучки, соответствующие укрепляющей и исчерпывающей секциям колонны, расположены в разных сечениях пол-

ного концентрационного симплекса жидкой фазы. В качестве примера на рис. VII, 13 приведена диаграмма траекторий экстрактивной ректификации бинарной смеси с нелетучим агентом.

Ранее отмечалось, что концентрация нелетучего агента является параметром, изменение которого приводит в общем случае к изменению фазовых соотношений распределяемых компонентов. Таким образом, выбор концентрации разделяющего агента определяется, в первую очередь, возможностью упростить структуру диаграмм траекторий базовой смеси, сведя к минимуму число особых точек. Последнее становится возможным благодаря тому, что составы всех псевдоазеотропов зависят от выбранной концентрации разделяющего агента. Указанное обстоятельство, наряду с увеличением относительной летучести разделяемых пар компонентов, позволяет, с одной стороны, упростить технологическую схему разделения и, с другой стороны, снизить необходимую эффективность отдельных колонн. Этот факт обуславливает широкое использование экстрактивной ректификации с нелетучими или малолетучими разделяющими агентами в различных отраслях химической промышленности.

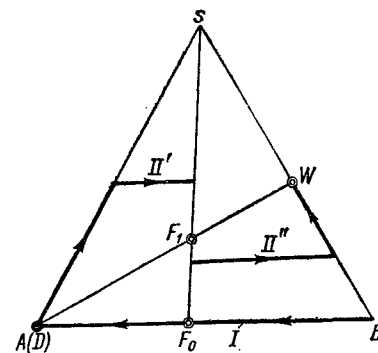


Рис. VII, 13. Ход траекторий ректификации:

I — для паровой фазы; II' — для жидкой фазы в укрепляющей части колонны; II'' — для жидкой фазы в исчерпывающей части колонны.

ПРИНЦИП ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ

В главе V показано, что внешние параметры изменяют структуру диаграмм состояния вплоть до бифуркаций отдельных особых точек. Варьирование значений параметров в пределах, соответствующих диаграмме одной и той же структуры, деформирует области ректификации и смещает границы между ними. Последнее обусловлено тем, что азеотропные точки, через которые проходят граничные многообразия, в общем случае смещаются при изменении внешних параметров.

На этом свойстве диаграмм состояния базируется ряд специальных методов ректификации, основанных на направленном изменении параметров, которые смещают границы между областями непрерывной ректификации, на определенной стадии разделения n -компонентной смеси.

Наиболее изучено действие на фазовые равновесия давления. Влияние давления особо ощутимо в системах, содержащих паровую фазу. Повышение или понижение давления позволяет в общем случае изменить фазовое равновесие жидкость — пар, сместить азеотропные точки (см. главу I) и, следовательно, изменить

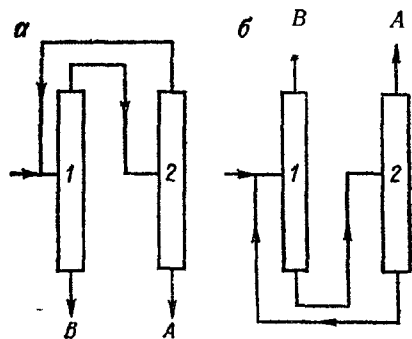


Рис. VII, 14. Типичные комплексы колонн для разделения бинарных смесей под разными давлениями: а—азеотроп с минимумом температуры кипения; б—азеотроп с максимумом температуры кипения.

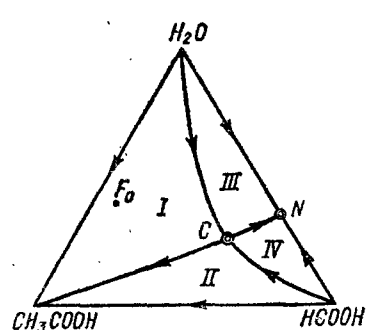


Рис. VII, 15. Диаграмма областей ректификации для тройной смеси вода—муравьиная кислота—уксусная кислота: С—седловой азеотроп; N—бинарный азеотроп с максимумом температуры кипения. Стрелками показано направление траекторий открытого испарения.

принадлежность того или иного состава к определенной области ректификации. Последнее обстоятельство позволило предложить ряд технологических решений задачи разделения азеотропных бинарных смесей путем варьирования давления [88, 98, 124—127].

Назовем полем концентраций некоторое ограниченное множество составов, выделенное в концентрационном симплексе. Тогда принадлежность этого поля к той или иной области ректификации определится положением границы между областями, причем варьирование давления изменяет указанную принадлежность. Суть принципа перераспределения полей концентраций между областями ректификации заключается в том, что области ректификации, которым попеременно принадлежит поле концентраций, имеют различные точки наивысшей или наинизшей температур кипения. Это и приводит к возможности разделения смеси на фракции заданного состава.

Например, если состав бинарного азеотропа изменяется с изменением давления, то при наличии заметного сдвига в составе азеотропа бинарную смесь можно разделить, используя комплекс из двух колонн, работающих при разных давлениях (рис. VII, 14). Данные по разделению реальных бинарных смесей указанным методом приведены, например, в работах [98, 124, 125]. Расчет величины рецикла и выбор оптимального варианта обвязки потоковыми линиями колонн комплекса изложены в работах [68, 88].

В качестве примера использования принципа перераспределения для трехкомпонентных смесей разберем случай разделения смеси вода—муравьиная кислота—уксусная кислота [88, 127, [128]. Диаграмма этой смеси относится к классу 10 типа 201 и имеет четыре области непрерывной ректификации (рис. VII, 15).

Состав исходной смеси F_0 , которая выделяется методом непрерывной ректификации из фракции оксида прямогонного бензина, расположен в области I. Так как наиболее легкокипящим компонентом здесь является вода, то при атмосферном давлении смесь состава F_1 (рис. VII, 16) на колонне 1 может быть обезвожена. Линия $D_1F_1W_1(F_2)$ — линия материального баланса колонны обезвоживания. Точка состава кубовой жидкости этой колонны расположена в окрестности линии, разделяющей области ректификации I и II. В связи с этим кубовый продукт будет содержать определенное количество воды, полное удаление которой на данной стадии не является необходимым.

Кубовая жидкость колонны обезвоживания подается в колонну 2, работающую при давлении 50—200 мм рт. ст. В этих условиях фигуративная точка состава $W_1(F_2)$ попадает в область ректификации II, так как тройной седловой азеотроп и разделяющая линия ректификации переместятся к вершине треугольника, соответствующей воде. В области II легкокипящим компонентом будет уже муравьиная кислота, которая и выделяется в колонне 2 в виде дистиллята D_2 . Точка состава кубовой жидкости $W_2(F_3)$ будет расположена в окрестности разделяющей линии ректификации, соответствующей выбранному давлению. Эта кубовая жидкость подается в колонну 3, работающую при атмосферном давлении. Тогда при осуществлении второго заданного разделения в кубе этой колонны может быть выделена уксусная кислота. Дистиллят колонны 3, которому соответствует точка D_3 , смешивается с исходным составом F_0 и подается в колонну 1.

Количество рециркулирующей смеси составляет в зависимости от перепада давлений и эффективности аппаратов 15—30%. Выбор того или иного комплекса колонн, работающего в соответствии с принципом перераспределения, возможен лишь при наличии данных о структуре диаграммы фазового равновесия жидкость—пар

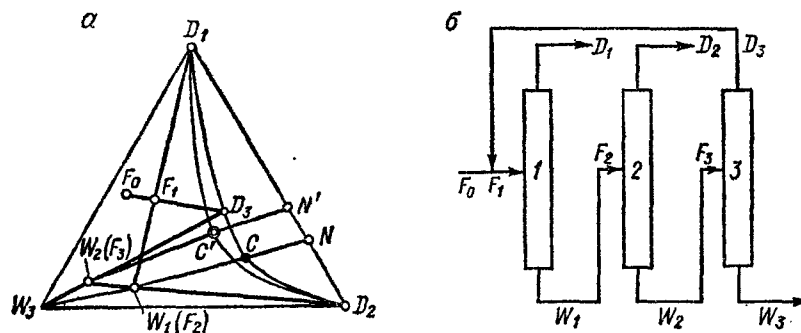


Рис. VII, 16. К разделению водной смеси муравьиной и уксусной кислот. а—Диаграмма линий материального баланса колонн комплекса ректификации; б—комплекс ректификации; С, С'—положение тройного седлового азеотропа при 760 и 200 мм рт. ст., соответственно; N, N'—то же для бинарного азеотропа.

при различных давлениях. Анализ и расчет каждой колонны такого комплекса проводится, как для обычной ректификации.

Принцип перераспределения полей концентраций между областями ректификации является универсальным и применим к азеотропным смесям любой сложности. При этом средства, которыми осуществляется такое перераспределение, далеко не исчерпываются варьированием давления. В частности, если исходная смесь содержит гетероазеотроп, то переводом определенных составов в разные области ректификации можно получить чистые компоненты в виде конечных продуктов.

ДРУГИЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕКТИФИКАЦИИ

Очень часто для экстрактивной ректификации применяют разделяющие агенты, которые распределяются между фазами и даже образуют азеотропы с компонентами базовой смеси, отбираемые в виде дистиллята или кубового продукта. Здесь уместен термин азеотропно-экстрактивная ректификация [11, 129]. Если в качестве нелетучего разделяющего агента применяют соль, то обычно такой метод называют солевой ректификацией [130]. В ряде случаев перевод исходной смеси в более благоприятную для разделения область непрерывной ректификации может быть осуществлен с помощью межколонного рецикла по одному из компонентов, который присутствует в этой смеси. Такой метод назван методом автоэкстрактивной ректификации [94]. Его аналогом является метод автоазеотропной ректификации, когда межколонный рецикл организуется по одному из компонентов, образующих азеотроп. К специальным методам может быть также отнесена ректификация в токе инертного газа.

Рассмотренные методы имеют общую черту, а именно: направленное изменение фазового равновесия жидкость — пар или перевод на определенной стадии ректификации исходного состава в другую ректификационную область. В любом случае первичной информацией физико-химического характера является информация о структуре диаграммы. Только информация о структуре диаграммы смеси позволяет объективно оценить каждый из специальных методов и выбрать наиболее приемлемый технологически метод или обоснованно перейти к другому методу разделения, например, экстракционному, кристаллизационному и др.

РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА РЕКТИФИКАЦИИ И СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЮ

Выбор наиболее рационального метода химического синтеза и способа выделения целевых продуктов требуемой чистоты — одна из важнейших задач химической технологии. Решение такой задачи предусматривает количественное сопоставление технологических и технико-экономических показателей различных вариантов. При этом отдельный аппарат, например, ректификационная колонна или реактор, может быть представлен как технологический оператор определенного функционального действия, который преобразует материальные и энергетические потоки.

Совокупность таких операторов с учетом их технологических взаимосвязей образует принципиальную технологическую схему производства. Разработка принципиальных технологических схем наряду с изучением функционирования отдельных операторов выдвигает задачу о функционировании технологической схемы в целом. Указанная задача по своему характеру в методологическом отношении связана с системотехническим анализом, поскольку в системотехнике [131, 132] основное внимание сосредоточено как раз на тех свойствах элементов системы, которые определяют особенности их взаимосвязи или влияют на свойства системы как целого.

Системный подход обеспечивает: 1) поиск наиболее подходящих операторов технологической схемы и ее оптимальной структуры в целях реализации заданных свойств общей схемы; 2) позволяет с применением

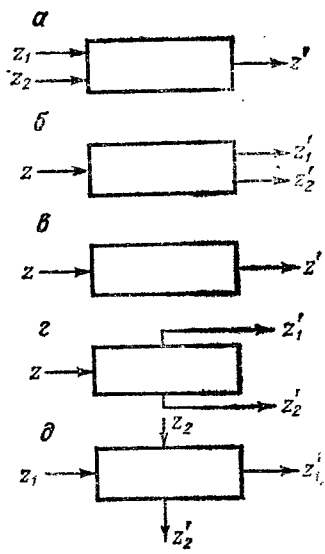


Рис. VIII, 1. Основные типы операторов химико-технологической схемы.

a — Объединительный; *б* — распределительный; *в* — соединительный; *г* — разделительный; *д* — обмена; z_i — входные потоки; z'_i — выходные потоки.

Количество скалярных параметров, необходимых для характеристики потоков, называют обычно размерностью потока. Под математическим описанием сложной схемы (системы) понимают совокупность математических моделей отдельных операторов с краевыми условиями и уравнениями связи операторов между собой. Уравнения связи задают так называемую топологическую структуру сложной схемы, т. е. формальное описание способа соединения друг с другом отдельных операторов схемы. Топологическая структура есть геометрический образ или функциональный аналог химико-технологической схемы в целом. Если при этом ограничиться только последовательностью операторов в их взаимосвязи и учесть составы потоков, то получим принципиальную технологическую схему. Все входные и выходные потоки отдельных операторов или комплексов обычно классифицируются по следующим признакам:

1. Потоки операторов, которые являются входными и выходными потоками схемы в целом.
2. Потоки, которые являются входными для одних операторов и выходными для других.

Таким образом, в технологической схеме разделения потоки первой группы характеризуют исходное состояние смеси, поступающей на разделение, и целевое назначение схемы. Потоки вто-

заданных операторов добиться оптимальных свойств схемы. Особый интерес представляет первая из упомянутых целей.

В сложной технологической схеме можно выделить [133] элементарные операторы (рис. VIII, 1), отличающиеся по функциональной и геометрической характеристике и являющиеся первичными элементами схемы. Более сложные блоки можно всегда представить последовательностью двух или нескольких операторов такого типа. В частности, тарельчатая ректификационная колонна может быть представлена набором операторов обмена, каждый из которых соответствует одной ректификационной тарелке, в то время как насадочная колонна — единый оператор.

Каждый входящий (z_i) и выходящий (z'_i) из оператора поток характеризуется некоторым набором величин — «вектором». Для характеристики потока должны быть указаны расход, состав, температура, давление и другие физико-химические константы. Ко-

рой группы выполняют вспомогательную роль, т. е. являются связующими звеньями технологической схемы.

Как уже указывалось, основной задачей на первом этапе создания схемы является поиск подходящих операторов или их блоков и подходящей структуры их взаимосвязи, позволяющей с учетом имеющихся ограничений добиться оптимальных свойств схемы разделения. Как правило, в процессе анализа выявляется некоторое множество возможных вариантов технологической схемы, из числа которых отбирается оптимальный с точки зрения затрат и качества выходных потоков вариант.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РЕКТИФИКАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕОРИИ ГРАФОВ И МАТРИЦ ОТНОШЕНИЙ

Моделью принципиальной технологической схемы ректификации называется некоторый кортеж

$$m \langle M; A_{1i}, A_{2i}, \dots, A_{mi} \rangle \quad (\text{VIII, 1})$$

где M — множество колонн или других технологических операторов; $A_{1i}, A_{2i}, \dots, A_{mi}$ — отношения на этом множестве, характеризующие взаимосвязи.

Графическим выражением модели является некоторый потоковый граф, вершины которого отвечают операторам разделения, входящим в данную технологическую схему ректификации, а дуги устанавливают взаимосвязь между вершинами и характеризуют, например, материальные потоки [133, 134]. Каждая ветвь потокового графа ориентируется в соответствии с направлением потока. Условимся, что все дистиллятные выходные потоки схемы будут направлены вверх, а выходные потоки кубовых продуктов схемы — вниз, ориентируя тем самым потоковый граф в пространстве (см., например, рис. VIII, 2). Топологическая структура потокового графа, являясь геометрическим образом структуры технологической схемы, позволяет решать задачи декомпозиции сложной схемы на отдельные комплексы. Изучение типовых комплексов и схем дает возможность формализовать процесс синтеза схем разделения.

Допустим, рассматриваемая технологическая схема содержит m операторов разделения. Отношения A_{ij} на множестве M операторов задаются направлениями и числом потоков. Будем считать, что между операторами η_i и η_j выполнено отношение $\eta_i A_{ij}$, если из η_i к η_j идет направленный поток, соответствующий ориентированной дуге графа. Перенумеруем элементы множества M целыми числами от 1 до n . Затем построим квадратную матрицу размером $n \times n$. Ее i -я строка соответствует i -му элементу множества M , а j -й столбец — j -му элементу множества M . На пересечении i -й строки и j -го столбца ставится единица, если выполнено соотношение $\eta_i A_{ij}$, и нуль, если оно не выполняется. Обозначим

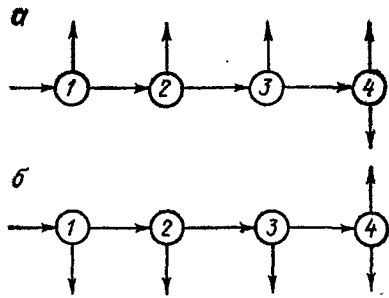


Рис. VIII.2. Поточковые графы первого (а) и второго (б) заданных разделений 5-компонентной зеотропной смеси. Цифрами обозначены ректификационные колонны.

элемент матрицы через a_{ij} , тогда

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если выполнено } \eta_i A \eta_j \\ 0, & \text{если не выполнено } \eta_i A \eta_j \end{cases} \quad (\text{VIII, 2})$$

Очевидно, рассмотренная матрица, которая называется матрицей отношений, содержит определенную информацию о структуре потокового графа и может быть поставлена ему в соответствие. В качестве примера рассмотрим технологическую схему (рис. VIII, 3, а) разделения фракции оксидата прямогонного бензина, состоящую из пяти ректификационных колонн и сепаратора [88, 127]. Поточковый граф,

соответствующий этой схеме, изображен на рис. VIII, 3, б. Он состоит из шести вершин и семи дуг, соединяющих эти вершины. Потоки вещества между колоннами i и j обозначим через q_{ij} . Входным потоком является q_1 , выходными — q_3^+ , q_4^- , q_5^+ , q_5^- , q_6^+ , q_6^- . Здесь знаками $+$ и $-$ обозначены соответственно дистилляты и кубовые продукты; q_5^+ и q_5^- — потоки сепаратора. Все потоки связаны следующим уравнением материального баланса:

$$q_1 - q_3^+ - q_4^- - q_5^+ - q_5^- - q_6^+ - q_6^- = 0 \quad (\text{VIII, 3})$$

Внутренние потоки связаны соотношениями:

$$q_1 - q_{12}^+ - q_{16}^- = 0 \quad (\text{VIII, 4})$$

$$q_{12}^+ + q_{42}^+ - q_{23}^- - q_5^+ - q_5^- = 0 \quad (\text{VIII, 5})$$

$$q_{23}^- - q_3^+ - q_{34}^- = 0 \quad (\text{VIII, 6})$$

$$q_{34}^- - q_4^- - q_{42}^+ = 0 \quad (\text{VIII, 7})$$

$$q_{16}^- - q_6^+ - q_6^- = 0 \quad (\text{VIII, 8})$$

$$q_{25} - q_{52} - q_5^+ - q_5^- = 0 \quad (\text{VIII, 9})$$

Матрица отношений вершин 1—6 потокового графа запишется в виде:

	1	2	3	4	5	6
1	0	1	0	0	0	1
2	0	0	1	0	1	0
3	0	0	0	1	0	0
4	0	1	0	0	0	0
5	0	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0

$$A = \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \end{matrix} \quad (\text{VIII, 10})$$

Столбец 1 матрицы (VIII, 10) содержит только нулевые элементы. Это соответствует условию, что данная вершина не имеет вершин-предшественников. С другой стороны, строка 6 также содержит нулевые элементы, т. е. данная вершина не имеет вершин-последователей.

Отсюда следует, что ректификационные колонны 1 и 6 могут рассматриваться как самостоятельные части технологической схемы. Это полностью соответствует балансовым уравнениям (VIII, 4) и (VIII, 8), которые используются в первой и последней стадиях вычислительной процедуры.

Выделение отдельных комплексов осуществляется следующим путем [133]. Вначале определяют число путей различной длины, соединяющих отдельные вершины потокового графа, принимая длину ребра исходного графа, соединяющего две вершины, за единицу. Достигается это путем возведения матрицы A в степени от нулевой до n -й.

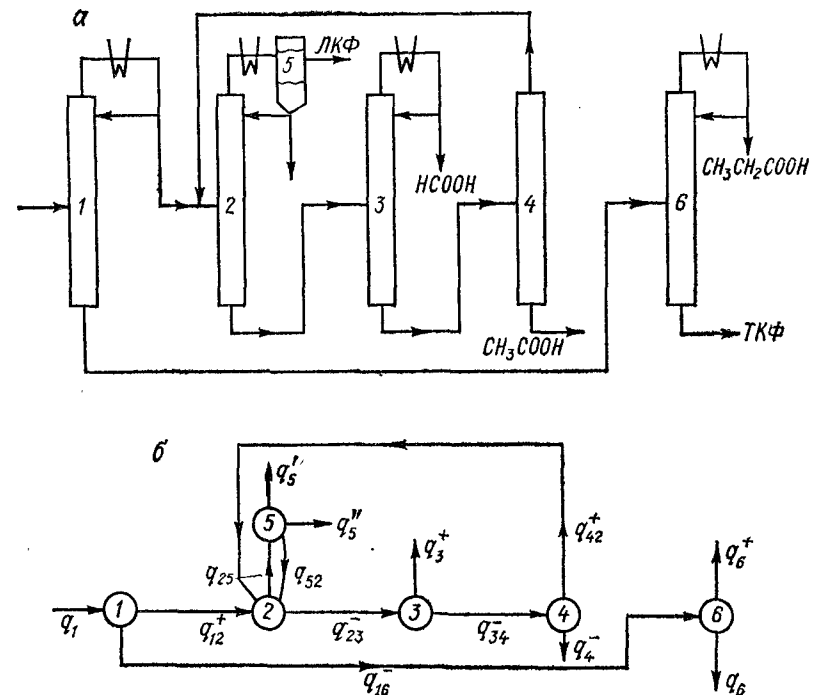


Рис. VIII.3. Технологическая схема разделения фракции оксидата прямогонного бензина (а) и соответствующий ей потоковый граф (б): 1—4 — ректификационные колонны; 5 — сепаратор; ЛКФ — легкокипящая фракция; ТКФ — тяжелокипящая фракция.

Например, если матрицу (VIII, 10) возвести в квадрат, то в результате получим:

$$A^2 = \begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (\text{VIII, 10a})$$

Куб матрицы (VIII, 10) будет иметь вид:

$$A^3 = \begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (\text{VIII, 10б})$$

Седьмая степень матрицы (VIII, 10) запишется в виде:

$$A^7 = \begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 5 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (\text{VIII, 10в})$$

Нулевая степень будет представлена единичной матрицей вида:

$$A^0 = \begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \quad (\text{VIII, 10г})$$

Умножение и сложение элементов матриц проводится в соответствии с булевой алгеброй. Увеличение степени матрицы A выше

семи не изменяет ее вида. Сложение всех матриц от нулевой до седьмой степени приводит к матрице

$$\sum_{n=0}^7 A^n = \begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 5 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \quad (\text{VIII, 11})$$

которую назовем C -матрицей. На основе матрицы (VIII, 11) строится новая матрица D по следующему правилу:

$$d_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } C_{ij} = C_{ji} = 1 \\ 0, & \text{если } C_{ij} = 0 \text{ или } C_{ji} = 0 \end{cases}$$

Эта матрица имеет вид:

$$D = \begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 5 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \quad (\text{VIII, 12})$$

Конфигурация матрицы (VIII, 12) позволяет заключить, что рассматриваемая технологическая схема состоит из трех комплексов, два из них расположены по концам технологической схемы и соответствуют аппаратам 1 и 6. Аппараты 2, 3, 4, 5 составляют третий комплекс (см. рис. VIII, 3). Последовательность комплексов дается также матрицей (VIII, 12). Рассмотрев матрицу A^3 , замечаем, что на главной диагонали этой матрицы стоят единицы, соответствующие вершинам потокового графа 2, 3, 4. Следовательно, эти вершины охвачены рециклом, длина которого равна двум. Иными словами, вершины 2, 3 и 4 составляют замкнутый контур длины, равной трем (2—3, 3—4, 4—2). Нетрудно видеть, что рецикл является соединительной дугой вершин 2 и 4. Рассмотрим теперь матрицу A^2 . Здесь на главной диагонали единицы соответствуют вершинам 2 и 5. Последнее означает, что эти вершины соединены двумя дугами, т. е. составляют замкнутый контур, равный по длине двум.

В настоящее время разработаны алгоритмы выделения и упорядочения комплексов в технологических схемах любой сложности [133].

СТРУКТУРА ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИЙ

Как показано ранее (см. главу VI), диаграмма фазового равновесия смесей, содержащих азеотропы, характеризуется наличием областей ректификации. Варианты взаимного расположения этих областей в совокупности с граничными разделяющими многообразиями характеризуют топологическую структуру диаграммы, определяя ряд ограничений на составы конечных фракций разделения в каждой из колонн технологической схемы. Структура диаграммы как геометрический образ физико-химической природы разделяемой смеси является объективным показателем, позволяющим выявить указанные ограничения [99].

Каждая ректификационная колонна дает возможность выделить из исходной смеси определенного состава две или более фракций другого состава. При этом исходный состав является центром тяжести некоторого комплекса, в вершинах которого расположены полученные в результате разделения фракции. Последнее определяется условиями материального баланса. Так как предельно возможные составы фракций, соответствующих вершинам комплекса, предопределены структурой диаграммы, то действие каждой ректификационной колонны ограничено пределами области ректификации. Любая точка в вершине балансового комплекса, если она совпадает с точкой чистого компонента, может быть некоторым центром тяжести последующего балансового комплекса или симплекса, которому отвечают свои вершины, отражающие состав получаемых фракций. Такая цепь балансовых комплексов соответствует последовательности выделения фракций, характерной для диаграммы данной структуры.

Нетрудно видеть, что последовательность выделения фракций различного состава связана в то же время с определенной последовательностью операторов разделения, т. е. ректификационных колонн. Выявление возможных последовательностей выделения фракций с учетом всех ограничений, диктуемых структурой диаграммы, является первым этапом синтеза технологической схемы разделения. Заметим, что при определенных условиях некоторые ограничения на составы фракций могут быть сняты или видоизменены в результате введения в технологическую схему объединительного оператора или оператора смешения фракций, принадлежащих разным балансовым комплексам. Таким образом, для выявления возможных последовательностей выделения фракций различного состава достаточно пользоваться двумя операторами, а именно: оператором разделения и оператором объединения.

Необходимо также отметить, что целевое назначение исследуемой последовательности отражается результирующим балансовым комплексом, центром тяжести которого будет точка состава исходной смеси, а вершинами — составы фракций, являющиеся конечными точками последовательности. Если смесь разделяется только на чистые компоненты, то результирующий балансовый

комплекс полностью совпадает с концентрационным симплексом разделяемой смеси. Таким образом, последовательность выделения фракций есть некоторое упорядоченное множество составов и, следовательно, геометрический образ такого множества будет некоторым графом, в котором любой состав конечной фракции будет соответствовать вершине графа, а взаимосвязь составов — дугам. В качестве примера на рис. VIII, 4 приведен граф такой последовательности выделения фракций, соответствующий варианту технологической схемы на рис. VIII, 3, а и потоковому графу на рис. VIII, 3, б.

Изучив структуру диаграммы фазового равновесия жидкость — пар разделяемой смеси и тем самым определив типы и взаимное расположение особых точек, а также ход разделяющих многообразий и число областей ректификации, нетрудно выявить возможные последовательности выделения конечных продуктов ректификации, а, следовательно, и варианты разделения данной смеси. Всю совокупность последовательностей выделения фракций в общем случае можно изобразить единым графом (рис. VIII, 5). Как видно, в случае разделения четырехкомпонентной азеотропной смеси каждый компонент является нераспределенным, т. е. целиком переходит в дистиллят или кубовый продукт. Данный граф содержит необходимую информацию о возможных вариантах выделения фракций. Анализ этих вариантов с точки зрения чистоты и полноты выделения целевых продуктов в сочетании с технико-экономическими расчетами дает основу для выбора наиболее приемлемого варианта технологической схемы.

В конечном итоге структура диаграммы состояния и множество ее типов находит прямое отражение в различных вариантах технологических схем разделения веществ. В связи с этим синтез принципиальной технологической схемы ректификации неидеальных, в том числе азеотропных многокомпонентных смесей, включает следующие операции [99]:

1. Определение (экспериментальное или расчетное) типа диаграммы состояния для смеси, поступающей на ректификацию. Определение ректификационной области, к которой принадлежит состав разделяемой смеси.

2. Определение реализуемых последовательностей выделения фракций путем построения соответствующего графа.

3. Построение различных вариантов технологической схемы разделения, позволяющих осуществить возможные разделения.

4. Выбор оптимального варианта технологической схемы.

Приведенная последовательность операций базируется на термодинамико-топологическом анализе как методе исследования структуры диаграмм фазового равновесия жидкость — пар. На этой основе составляются принципиальные технологические схемы ректификации с учетом термодинамических запретов, диктуемых каждой конкретной структурой.

В случае смесей, которым соответствует диаграмма относительно сложной структуры, операционный план синтеза схем удобно

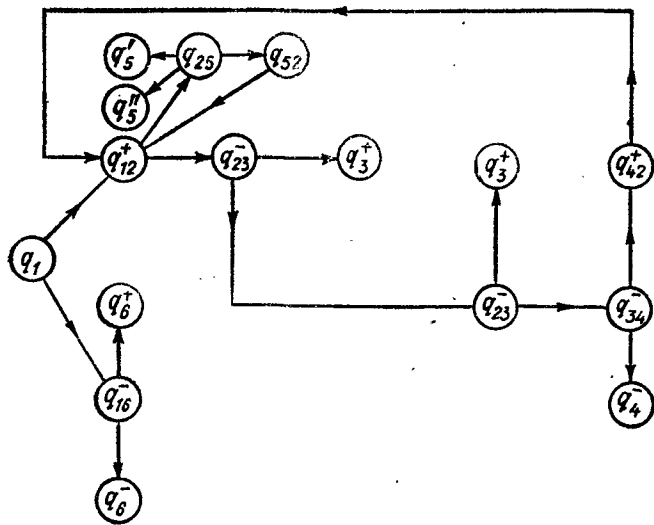


Рис. VIII, 4. Граф последовательности выделения фракций оксида прямогонного бензина:
 q_{ij} — потоки различного состава.

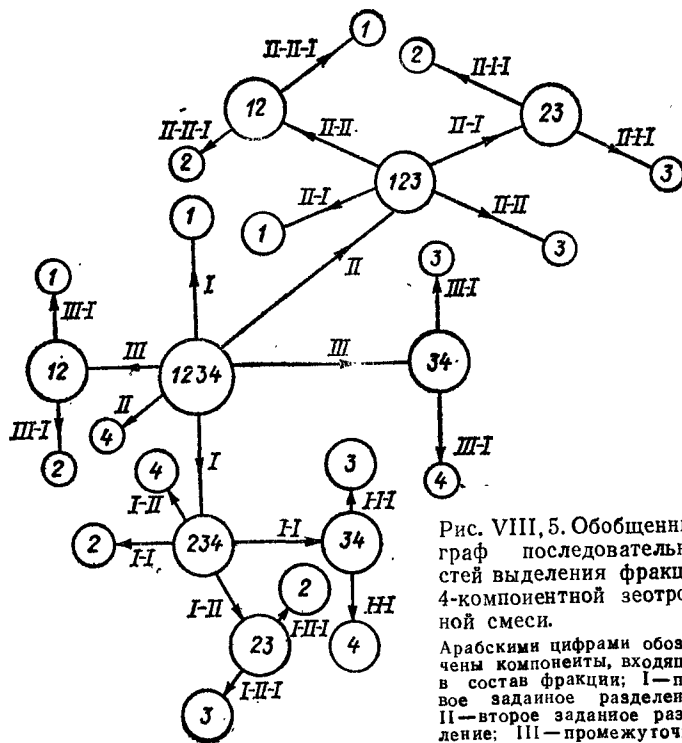


Рис. VIII, 5. Обобщенный граф последовательностей выделения фракций 4-компонентной азеотропной смеси.
 Арабскими цифрами обозначены компоненты, входящие в состав фракции; I — первое заданное разделение; II — второе заданное разделение; III — промежуточное заданное разделение.

представлять с учетом декомпозиции сложной задачи на ряд отдельных задач, используя при этом идею комплексов колонн определенного функционального действия как частей общей схемы разделения. В этом случае задачей каждого комплекса колонн является получение фракций, не содержащих определенных компонентов, т. е. выход на границы концентрационного симплекса, соответствующего исходной разделяемой смеси.

Операционный план синтеза может быть представлен схемой

$$\Phi_{n-1} \rightarrow Z_{n-1} \rightarrow \mathfrak{R}, \quad \Phi_{n-2}^j \rightarrow Z_{n-2}^j \rightarrow \mathfrak{R}^j \quad (\text{VIII, 13})$$

где Φ , Z , \mathfrak{R} — соответственно определенная структура диаграммы, последовательность выделения фракций, некоторый комплекс операторов.

Каждому j -му выходному потоку комплекса \mathfrak{R}_{n-1} отвечают свои диаграммы Φ_{n-2}^j с более низкой размерностью. Из этих диаграмм можно определить соответствующие им Z_{n-2}^j , затем \mathfrak{R}^j и т. д. Таким образом, синтез схемы ведется путем попеременного оперирования множествами Φ , Z и \mathfrak{R} с последующим использованием результатов разделения комплекса (или отдельной колонны) для дальнейшей ступени синтеза.

Указанный метод предложен и подробно рассмотрен в работах [29, 99]. В настоящее время он успешно используется для разделения смесей, содержащих 3—10 компонентов. Применение метода к смесям с большим числом компонентов возможно при строгой формализации перечисленных выше этапов и широком привлечении электронно-вычислительных машин.

В качестве примера рассмотрим синтез различных вариантов технологической схемы вода (1) — изомасляный альдегид (2) — масляный альдегид (3) — толуол (4). Эта смесь встречается в производстве масляных альдегидов методом оксосинтеза [99, 126].

Как следует из данных по растворимости [126], рассматриваемая смесь является гетерогенной в определенной области составов. Из рис. VIII, 6 видно, что смесь характеризуется наличием трех бинарных гетероазеотропов: вода — изомасляный альдегид (12), вода — масляный альдегид (13) и вода — толуол (14). Температуры кипения указанных гетероазеотропов образуют ряд: $T_{12} < T_{13} < T_{14}$.

При бесконечном флегмовом числе диаграмма на рис. VIII, 6, б содержит 2 пучка траекторий ректификации. Начальной точкой пучков является азеотроп изомасляный альдегид — вода (12), конечными точками — вершины тетраэдра, соответствующие чистой воде (1) и толуолу (4). Для определенности допустим, что фигуративная точка состава исходной смеси (F) расположена в гомогенной части области ректификации IV. Тогда при использовании различных вариантов заданного разделения смеси возможны три случая (рис. VIII, 7) распределения в тетраэдре балансовых симплексов (в данном случае линии материального баланса). Отметим, что полный балансовый симплекс здесь соответствует тетраэдру 1234.

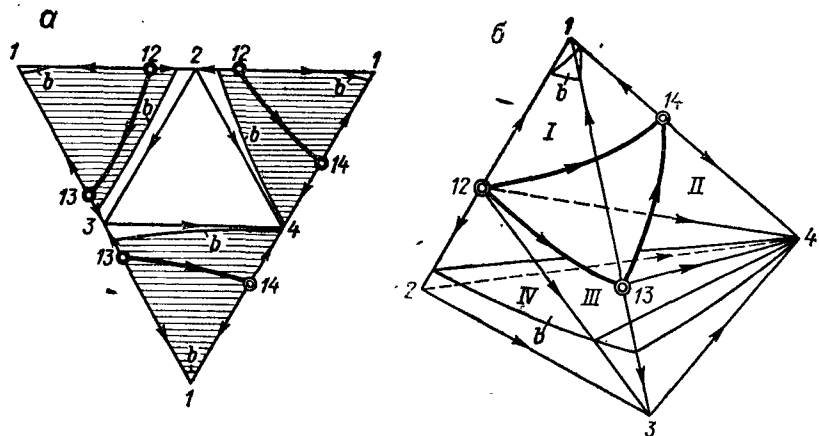


Рис. VIII, 6. Развертка тетраэдра (а) и области ректификации (б) смеси вода (1) — изомасляный альдегид (2) — масляный альдегид (3) — толуол (4). *b* — Бинодальные поверхности и их следы; I—IV — области ректификации; стрелками показаны направления основных траекторий при бесконечном орошении.

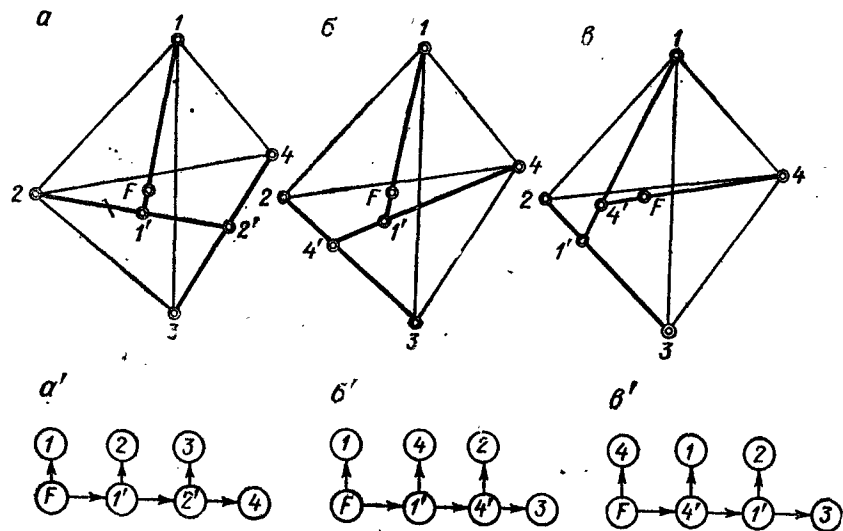


Рис. VIII, 7. Варианты балансовых симплексов (а, б, в) и соответствующих им графов последовательности выделения фракций (а', б', в') для случая разделения смеси вода (1) — изомасляный альдегид (2) — масляный альдегид (3) — толуол (4).

Сравнивая рис. VIII, 6 и VIII, 7, нетрудно видеть, что разделение на фракции I и I' смесей любого состава связано с переходом в область, гетерогенную по жидкой фазе. Переходу такого типа соответствует на потоковом графе блок из трех операторов разделения, два из которых являются ректификационными колоннами, а третий — сепаратором, разделяющим поток жидкости на две фазы. Другие разделения 2—2', 4—4', 2—3, 3—4 протекают в гомогенной по жидкости области тетраэдра и, следовательно, могут быть реализованы в обычных полных ректификационных колоннах.

Рассмотрев графы последовательностей выделения фракций и учитывая установленное выше соответствие заданных разделений определенным операторам, можно приступить к составлению потоковых графов и вариантов технологических схем. Для осуществления реализуемых последовательностей выделения фракций в каждом варианте необходимо пять операторов разделения, характер взаимосвязи которых представлен на рис. VIII, 8. Матрицы отношений имеют вид:

Вариант а

	1	2	3	4	5
1	0	0	1	0	1
2	0	0	0	0	1
3	0	0	0	1	0
4	0	0	0	0	0
5	1	1	0	0	0

(VIII, 14)

Вариант б

	1	2	3	4	5
1	0	0	1	0	1
2	0	0	0	0	1
3	0	0	0	1	0
4	0	0	0	0	0
5	1	1	0	0	0

(VIII, 15)

Вариант в

	1	2	3	4	5
1	0	1	0	0	0
2	0	0	0	0	1
3	0	0	0	0	1
4	0	0	0	0	0
5	0	1	1	0	0

(VIII, 16)

Сравнивая эти матрицы, нетрудно видеть, что матрицы (VIII, 14) и (VIII, 15) одинаковы, в то время как матрица (VIII, 16)

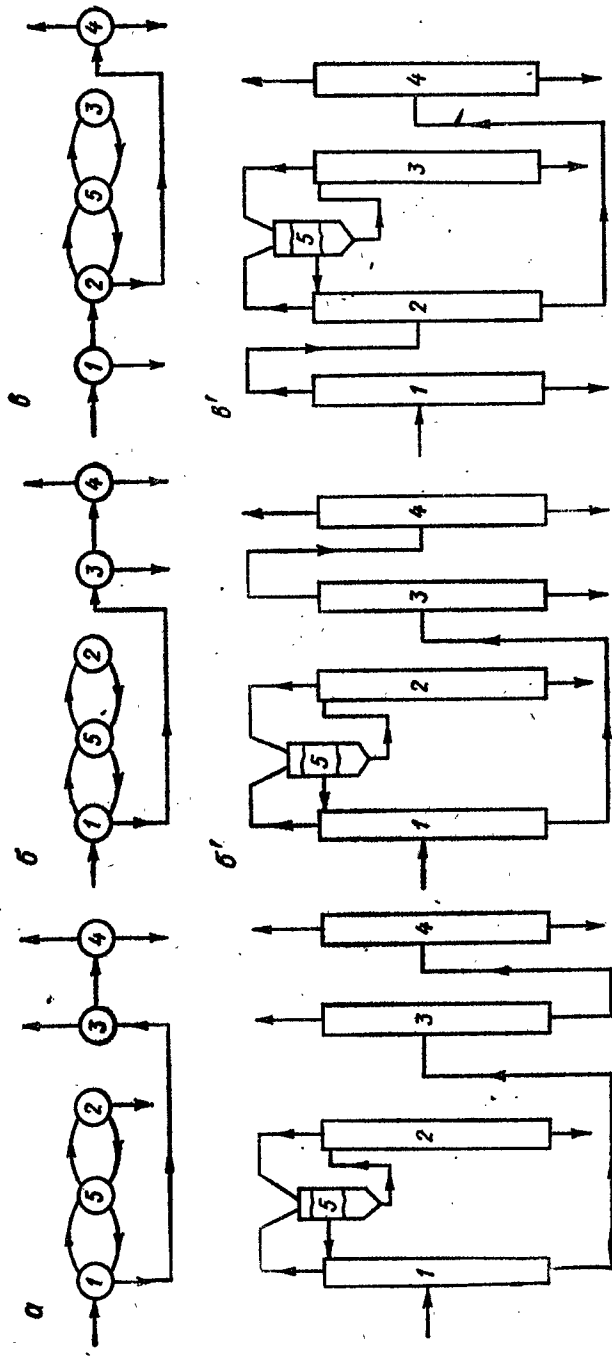


Рис. VIII, 8. Поточные графы (а, б, в) и соответствующие им технологические схемы (а', б', в') разделения смеси вода — изомасляный альдегид — масляный альдегид — толуол. 1—4—ректификационные колонны; 5—сепаратор.

иная. Это понятно, так как матрица отношений нечувствительна к заданным разделениям, если последние не изменяют топологическую структуру потокового графа.

ТИПОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РЕКТИФИКАЦИИ

Как указывалось, синтез сложной технологической схемы разделения удобно проводить, ставя в соответствие отдельным заданным разделениям комплексы колонн определенного функционального действия. С другой стороны, анализ сложной технологической схемы связан с ее декомпозицией на части, в качестве которых могут выступать как отдельные колонны, так и комплексы колонн. В связи с этим выделение и анализ работы различных комплексов представляет собой актуальную задачу.

Если обозначить все множество типовых комплексов в виде кортежа $\langle \mathcal{R}_z^{(k)} \rangle$ (где k — число колонн, входящих в данный комплекс; z — индекс различия комплексов по их функциональному действию), то на этом множестве могут быть рассмотрены два типа отношений: тип эквивалентности и тип порядка. В первом случае все множество комплексов разбивается на классы гомологичных структур, подобных друг другу. Во втором случае устанавливается последовательность комплексов — их относительное расположение в той или иной технологической схеме.

Введем еще некоторые понятия. Под условным комплексом или псевдокомплексом будем в дальнейшем понимать комплекс ректификационных колонн, в котором при необходимости можно провести дальнейшую декомпозицию вплоть до отдельных ректификационных колонн или комплексов, содержащих меньшее число колонн. Просто комплексом будем называть некоторую часть технологической схемы, в которой декомпозиция на отдельные аппараты в понимании, изложенном ранее, не осуществима. Нетрудно видеть, что условным или псевдокомплексам будут соответствовать линейные или разветвленные потоковые графы. Такие графы не содержат замкнутых контуров, обусловленных рециклами, кроме петель, которые соответствуют случаю совпадения начальных и конечных точек. Очевидно, остальные комплексы будут содержать замкнутые контуры, причем один из них охватит начальную и конечную точки потокового графа.

Относительно индекса различия z условимся, что для комплексов, используемых для разделения зеотропных или азеотропных смесей обычной ректификацией, независимо от наличия или отсутствия рециклов, z принимает числовые значения $0, 1, 2, \dots, k$. Для комплексов, в которых используются специальные методы ректификации, будем применять буквенные обозначения.

Теперь можно рассмотреть некоторые типовые комплексы. Прежде всего остановимся на комплексе, соответствующем случаю разделения как идеальных, так и неидеальных зеотропных смесей. В этих смесях границы единственной области ректификации совпадают с границами концентрационного симплекса, в связи с чем

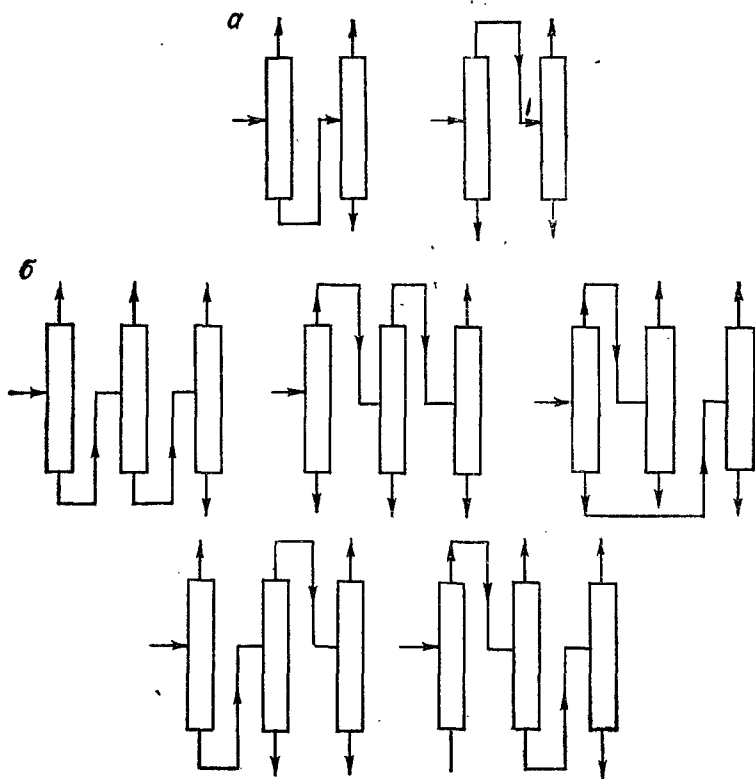


Рис. VIII, 9. Технологические псевдокомплексы типа $\mathfrak{R}_0^{(2)}$ (а) и $\mathfrak{R}_0^{(3)}$ (б) для разделения тройных и четверных зеотропных смесей.

ограничения, свойственные азеотропным смесям, отсутствуют. Ограничениями физико-химической природы здесь могут быть малые относительные летучести отдельных пар компонентов. В этом случае требуются аппараты очень высокой эффективности и целесообразно использовать другой метод разделения или изменить давление ректификации.

При условии, что n -компонентная зеотропная смесь разделяется на чистые компоненты, необходима ректификационная установка, состоящая из $n - 1$ колонн непрерывного действия. Для заданного числа n реализуемые варианты технологической схемы $V_i^{(n-1)}$ образуют некоторое подмножество $\mathfrak{R}_0^{(n-1)} = \langle V_1^{(n-1)}, V_2^{(n-1)}, \dots, V_k^{(n-1)} \rangle$. Общее

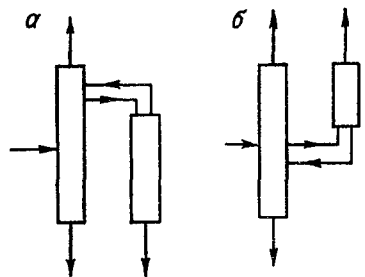


Рис. VIII, 10. Технологические комплексы типа $\mathfrak{R}_1^{(2)}$ со stripping-говыми (а) и укрепляющими (б) секциями.

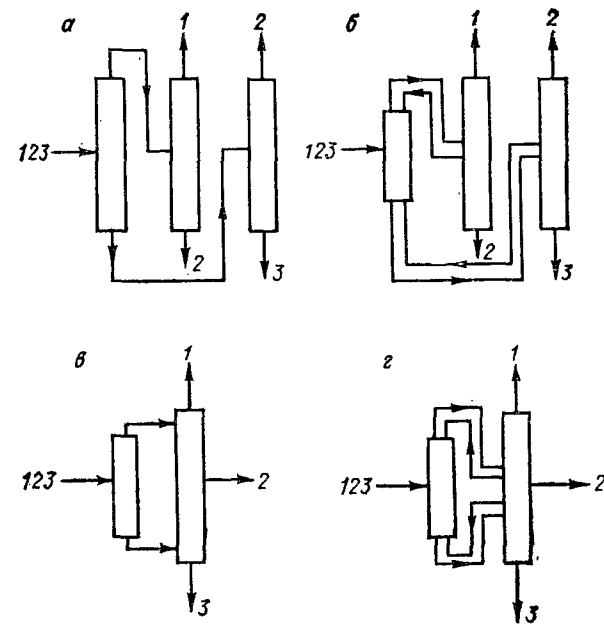


Рис. VIII, 11. Технологические комплексы типа $\mathfrak{R}_2^{(3)}$ (а, б) и $\mathfrak{R}_2^{(2)}$ (в, г), работающие по принципу обратимого смешения потоков. Цифрами обозначены компоненты.

число N элементов множества $\mathfrak{R}_0^{(n-1)}$ при заданном n может быть определено по уравнению [98]:

$$N = \frac{2(n-1)!}{n!(n-1)!} \quad (\text{VIII, 17})$$

Поливариантность технологических схем, соответствующих множеству $\mathfrak{R}_0^{(n-1)}$, определяется возможностью организации работы в каждой из ректификационных колонн по первому или второму заданному разделению [98]. Число вариантов разделения резко возрастает с числом компонентов. Так, для тройной зеотропной смеси оно равно 2, для 4-компонентной — 5, а для 12-компонентной — 58 786.

На рис. VIII, 9 представлены элементы V_i подмножеств $\mathfrak{R}_0^{(2)}$ и $\mathfrak{R}_0^{(3)}$, соответствующие случаю разделения 3- и 4-компонентных

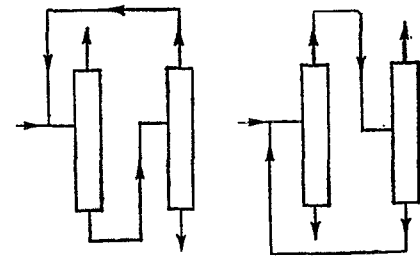


Рис. VIII, 12. Технологические комплексы типа $\mathfrak{R}_3^{(2)}$ с рециклом для разделения бинарных зеотропных смесей.

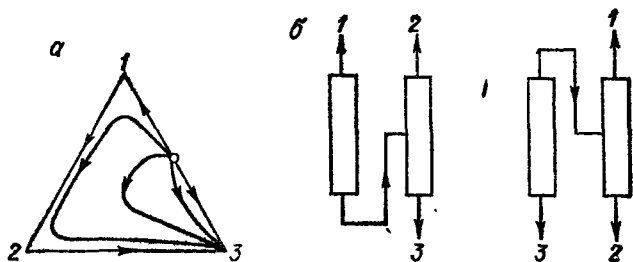


Рис. VIII, 13. Диаграмма траекторий ректификации при бесконечном орошении (а) и технологические комплексы типа \mathcal{R}_0^k (б) в случае разделения смеси класса 11 типа 010.

смесей. Как видно, варианты $\mathcal{R}_0^{(3)}$ содержат в качестве составных частей подмножества $\mathcal{R}_0^{(2)}$. Поточные графы, соответствующие элементам множества $\mathcal{R}_0^{(n-1)}$, не содержат контуров и, следовательно, для схем такого типа возможна декомпозиция вплоть до отдельных ректификационных колонн. В связи с этим, если элемент множества $\mathcal{R}_0^{(n-1)}$ входит в качестве составной части в более сложную технологическую схему, он может быть рассмотрен как некоторый условный комплекс или псевдокомплекс. Оптимизация такого псевдокомплекса обладает свойством аддитивности относительно каждого оператора разделения. Последнее означает, что псевдокомплексы как системы не содержат конкурентной ситуации и в этом смысле являются простейшими системами.

Более сложными являются различные комплексы со стрипинговыми и укрепляющими секциями, которые образуют множество $\mathcal{R}_1^{(k)}$ (рис. VIII, 10). Различные представители множества $\mathcal{R}_1^{(k)}$ содержат разное число стрипинговых или укрепляющих секций, или и те, и другие секции. Как видно из рис. VIII, 10, обе колонны связаны прямым и обратным потоками и, следовательно, расчет колонн в системах такого типа не может быть выполнен раздельно. Оптимальный режим такого комплекса не аддитивен относительно отдельных колонн.

Разделение зеотропных смесей возможно и иными путями, в которых используются особенности обратимой ректификации (рис. VIII, 11) [135]. Возникающие здесь варианты образуют некоторое множество $\mathcal{R}_2^{(k)}$. Согласно работе [135], данный способ разделения является весьма перспективным. Любой из элементов множества $\mathcal{R}_2^{(k)}$ может также входить в качестве составной части (псевдокомплекс или комплекс) в более сложную технологическую схему разделения.

В промышленной практике ректификации зеотропных многокомпонентных смесей получили также распространение схемы ректификации, варианты которых могут быть отнесены к множеству

$\mathcal{R}_3^{(k)}$. На рис. VIII, 12 в качестве примера представлено два варианта подобных схем, используемых для выделения таких важных продуктов как дивинил, изопрен, стирол, окись этилена и др. Подробное исследование комплексов такого типа приведено в работе [136]. Отметим только, что элементам множества $\mathcal{R}_3^{(k)}$, как и множества $\mathcal{R}_1^{(k)}$ и $\mathcal{R}_2^{(k)}$, присуща конкурентная ситуация, в связи с чем оптимальный режим схемы в целом не есть аддитивная величина оптимальных режимов колонн, взятых отдельно друг от друга. Таким образом, элементы множества $\mathcal{R}_3^{(k)}$ являются как бы замкнутыми частями технологической схемы.

Необходимо также отметить, что комплексы, принадлежащие множествам $\mathcal{R}_0^{(k)}$, $\mathcal{R}_1^{(k)}$, $\mathcal{R}_2^{(k)}$ и $\mathcal{R}_3^{(k)}$, могут быть использованы и для разделения некоторых азеотропных смесей из числа тех, для которых весь концентрационный симплекс покрывается одним пучком траекторий, соответствующих бесконечному флегмовому числу (см., например, рис. VIII, 13).

В ряде случаев для разделения многокомпонентных смесей, диаграмма которых содержит несколько пучков траекторий ректификации при бесконечном орошении, могут быть применены технологические комплексы множества $\mathcal{R}_3^{(k)}$. Так, М. И. Балашовым и А. В. Гришуниним предложены комплексы этого типа для разделения тройных смесей. Один из них представлен на рис. VIII, 14. Он может быть использован при условии, что разделяющая линия второго типа (р) имеет значительную кривизну. Работоспособность комплексов $\mathcal{R}_3^{(k)}$ в этих условиях связана с наличием пересечения областей ректификации, соответствующих первому и второму заданным разделениям (см. главу VI). Напомним, что все колонны комплексов $\mathcal{R}_3^{(k)}$ работают при одном и том же давлении.

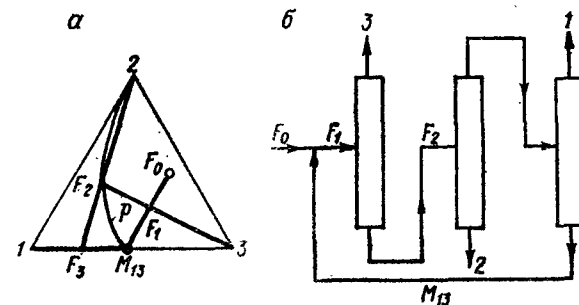


Рис. VIII, 14. Балансовый симплекс (а) и комплекс типа \mathcal{R}_3^k (б) в случае разделения смеси класса 10 типа 200:

P — разделяющая линия; M_{13} — азеотроп с максимумом температуры кипения; F_0 — точки состава исходной смеси.

Технологические схемы, входящие в множества $\mathcal{R}_0^{(k)}$, $\mathcal{R}_1^{(k)}$, $\mathcal{R}_2^{(k)}$, могут быть также успешно использованы, если по условиям разделения требования к чистоте конечных продуктов ограничиваются азеотропными составами, т. е. для некоторых компонентов или фракций не являются жесткими. Во всех остальных случаях технологические схемы разделения содержат комплексы, соответствующие специальным методам разделения, или комплексы, в которых наряду с ректификацией применяются другие методы.

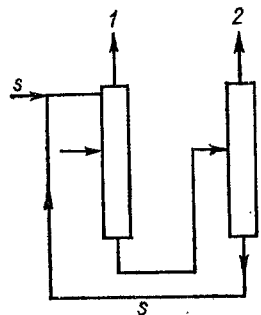


Рис. VIII, 15. Комплекс экстрактивной ректификации.

В частности, комплексы экстрактивной ректификации образуют множество $\mathcal{R}_3^{(k)}$ и состоят, как правило, из двух операторов разделения: колонны экстрактивной ректификации и колонны регенерации экстрактивного агента (см. рис. VIII, 15). Фактически структура потокового графа этого комплекса отличается от структуры графа комплексов $\mathcal{R}_3^{(k)}$ наличием экстрактивного агента, причем рецикл, связывающий обе колонны, содержит практически чистый экстрактивный агент. Данный комплекс может быть использован для разделения как азеотропных, так и азеотропных смесей любой степени сложности.

Комплексы разделения гетероазеотропных смесей образуют множество $\mathcal{R}_r^{(k)}$. Элементы этого множества отличаются числом операторов разделения. Каждый комплекс имеет один флорентийский сосуд и несколько ректификационных колонн, полных и отгонных, число которых равно числу жидких фаз, составляющих гетерогенную смесь. Первым представителем комплексов такого типа является двухколонная установка $\mathcal{R}_1^{(2)}$ с сепаратором (см. рис. VII, 3). Принцип работы описан в главе VII. Эти комплексы и их место в технологической схеме в зависимости от структурных особенностей диаграммы состояния подробно исследованы [137].

Недавно [138] исследован трехколонный комплекс $\mathcal{R}_r^{(3)}$, используемый для разделения на чистые компоненты тройных гетероазеотропных смесей с трехфазной областью расслоения (рис. VIII, 16). Подобные комплексы могут использоваться для разделения на чистые компоненты только в том случае, когда равновесные концентрации каждой жидкой фазы расположены в разных областях ректификации. При этом в каждой области точками наивысшей температуры кипения являются точки, соответствующие различным чистым компонентам. Указанные комплексы могут также использоваться и для разделения исходной смеси на отдельные фракции, если составы этих фракций лежат в разных областях ректификации.

Все колонны комплексов $\mathcal{R}_r^{(k)}$ работают при одном и том же давлении. Комплексы гетероазеотропной ректификации практически идентичны комплексам $\mathcal{R}_3^{(k)}$, отличаясь от последних периодическим вводом гетероазеотропного агента для покрытия его потерь.

Перейдем теперь к рассмотрению комплексов, работающих в соответствии с принципом перераспределения полей концентрации между областями ректификации. Эти комплексы образуют множе-

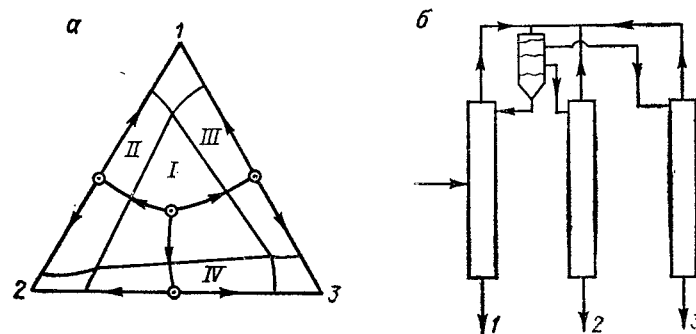


Рис. VIII, 16. Диаграмма состояния (а) и трехколонный комплекс $\mathcal{R}_r^{(3)}$ (б) в случае разделения смесей, имеющих трехфазную область расслоения: I — трехфазная область; II—IV — двухфазные области.

ство $\mathcal{R}_r^{(k)}$. Известными в настоящее время представителями указанного множества являются двухколонная установка (рис. VIII, 17, а)

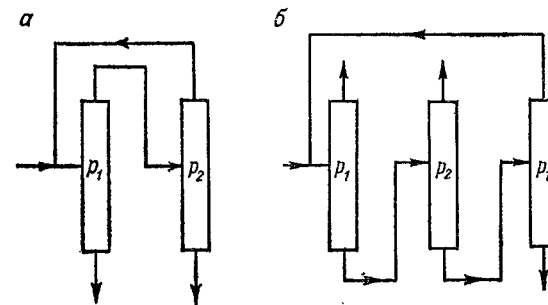


Рис. VIII, 17. Комплекс $\mathcal{R}_r^{(2)}$ для разделения бинарной смеси (а) и комплекс $\mathcal{R}_r^{(3)}$ для разделения тройной смеси (б): p_1 — давление в колоннах.

и исследованный в работе [88] трехколонный комплекс (рис. VIII, 17, б). Характерным признаком представленных комплексов является разное давление в ректификационных колоннах. Следует отметить, что комплексы множества $\mathcal{R}_r^{(k)}$ могут также

использоваться для гомоазеотропной ректификации [122]. В этом случае необходим периодический ввод гомоазеотропного агента в колонну азеотропной ректификации. Регенерация гомоазеотропного агента осуществляется в колонне, работающей при давлении, отличном от давления колонны гомоазеотропной ректификации.

Большой интерес представляют комплексы, в которых сочетаются различные методы разделения, например, ректификация и кристаллизация, ректификация и экстракция и т. д. Такие комплексы образуют довольно большое множество $\mathfrak{R}_F^{(k)}$. В качестве примера можно привести комплекс, основанный на сочетании ректификации и кристаллизации, предложенный для случая бинарных смесей [139]. Условием успешной реализации такого сочетания для любых многокомпонентных смесей является различное расположение областей ректификации и кристаллизации, что позволяет использовать принцип перераспределения и получить продукты высокой степени чистоты.

ЭЛЕМЕНТЫ СИНТЕЗА ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РЕКТИФИКАЦИИ

С учетом основных правил декомпозиции сложных технологических схем ректификации многокомпонентных смесей любая технологическая схема может быть представлена кортежем символов, которые характеризуют комплексы и псевдокомплексы, входящие как части в рассматриваемую схему. Применение того или иного комплекса определяется структурой диаграмм фазового равновесия жидкость — пар в системе, к которой относится разделяемая смесь. Так, например, технологическая схема разделения фракции оксидата прямогонного бензина, рассмотренная ранее, может быть представлена кортежем

$$\mathfrak{R}_0^{(1)} \begin{cases} \mathfrak{R}_n^{(3)} \\ \mathfrak{R}_0^{(1)} \end{cases} \quad (\text{VIII, 18})$$

которому соответствует обобщенная матрица отношений следующего вида

$$A = \begin{array}{c|ccc} & \mathfrak{R}_0^{(1)} & \mathfrak{R}_n^{(3)} & \mathfrak{R}_0^{(1)} \\ \hline \mathfrak{R}_0^{(1)} & 0 & 1 & 1 \\ \mathfrak{R}_n^{(3)} & 0 & 0 & 0 \\ \mathfrak{R}_0^{(1)} & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (\text{VIII, 19})$$

Кортеж (VIII, 18) совместно с матрицей (VIII, 19) дают полную информацию по обобщенной структуре технологической схемы и возможности отдельного расчета и оптимизации каждого комплекса. В связи с этим типовые программы расчета различных схем ректификации на ЭВМ сводятся к типовым программам расчета отдельных ректификационных колонн (составляющих псев-

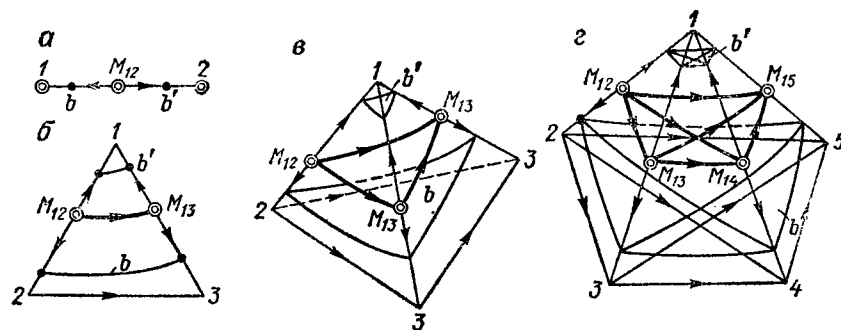


Рис. VIII, 18. Диаграммы гомологичных структур: а, б, в, г — соответственно 2-, 3-, 4- и 5-компонентные системы; M_{ij} — бинарные азеотропы; b, b' — бинодальные многообразия.

докомплексы) и расчета типовых комплексов. Так как входной поток одного комплекса является выходным потоком другого, объединение рассчитанных методами оптимального проектирования комплексов в единую технологическую схему не вызывает новых затруднений.

Большая роль в выборе того или иного типового комплекса на исследуемой стадии ректификации принадлежит теории гомологичных структур диаграмм фазового равновесия жидкость — пар, которая на сегодня еще далека от завершения. Гомологичными будем называть структуры диаграмм смесей, содержащих различное число компонентов, которые последовательным стягиванием в точку ряда вершин переводимы друг в друга. Отметим, что, например, любой элемент симплекса независимо от его размерности может быть стянут в точку, если он не имеет никаких особых точек, кроме своих вершин. В частности, гомологичными структурами будут все структуры диаграмм n -компонентных смесей, у которых имеется один компонент, образующий гетероазеотропы с остальными $(n - 1)$ -компонентами. Представители этого гомологического ряда структур изображены на рис. VIII, 18 для случая, когда в симплексе, составленном из $(n - 1)$ компонентов, нет больше ни одной азеотропной точки. Все диаграммы такого типа объединены общими признаками, перечисленными ниже [140].

1. Каждая диаграмма имеет две области ректификации при бесконечном орошении, т. е. покрывается двумя пучками траекторий ректификации.

2. Начальной опорной точкой двух пучков траекторий является точка гетероазеотропа с наименьшей температурой кипения в данной диаграмме.

3. Конечными точками пучков будут точки, соответствующие азеотропообразующему компоненту, независимо от его температуры кипения, и компоненту с наивысшей температурой кипения в рассматриваемой диаграмме.

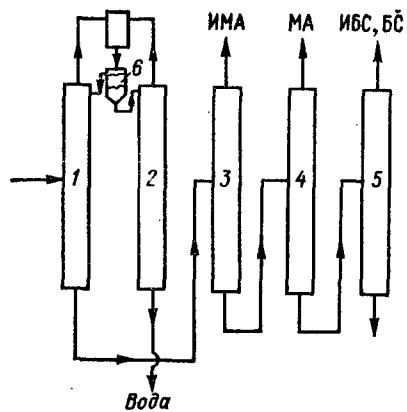


Рис. VIII, 19. Технологическая схема выделения изомасляного (ИМА) и масляного (МА) альдегидов с предварительным обезвоживанием исходной смеси:
1—5— колонны; 6— сепаратор.

из возможных вариантов разделения этой смеси на чистые компоненты будет вариант, характеризуемый кортежем

$$\mathbb{R}_r^{(2)} - \mathbb{R}_0^{(n-2)} \quad (\text{VIII, 20})$$

где n — число компонентов.

Нетрудно видеть, что общее число колонн в полной технологической схеме будет равно числу компонентов разделяемой смеси [140]. Основную роль в данной схеме играет двухколонная установка $\mathbb{R}_r^{(2)}$, в которой используется явление гетероазетропии, характеризующее перечисленными выше признаками для разделения исходной смеси на чистый азеотропообразующий компонент и зетропную смесь, содержащую $(n-1)$ компонентов. Последняя поступает в псевдокомплекс $\mathbb{R}_0^{(n-2)}$, где делится на чистые компоненты.

В качестве примера рассмотрим разделение смеси оксосинтеза следующего состава (масс. %) [126, 140]:

Изомасляный альдегид (ИМА)	13,9
Масляный альдегид (МА)	34,9
Изобутиловый спирт (ИБС)	44,7
Бутиловый спирт (БС)	1,0
Вода	5,5

Альдегиды и спирты указанной смеси образуют с водой гетероазетропы. Концентрационный симплекс (пентагон) принадлежит гомологическому ряду, рассмотренному выше, и, следовательно, один из вариантов технологической схемы соответствует кортежу (VIII, 20). На рис. VIII, 19 представлен этот вариант схемы, про-

4. Разделяющее многообразие пучков траекторий имеет структуру $(n-2)$ -мерного симплекса нулевой группы, т. е. симплекса, обычно соответствующего зетропным смесям. Это разделяющее многообразие опирается на все азеотропные точки и охватывается с двух сторон бинадальными многообразиями той же размерности.

5. Структура двух бинадальных многообразий соответствует также некоторым криволинейным симплексам размерности $n-2$, каждый из которых идентичен симплексу нулевого класса. Если диаграмма исходной смеси, поступающей на разделение, принадлежит рассмотренному выше гомологическому ряду, то одним

веренный экспериментально в работе [126]. Основные параметры и температурные режимы отдельных ректификационных колонн приведены в работе [141].

Возможен и другой вариант разделения (рис. VIII, 20) смесей рассматриваемого гомологического класса, которому соответствует кортеж:

$$\underbrace{\mathbb{R}_r^{(2)} - \mathbb{R}_r^{(2)} - \mathbb{R}_r^{(2)} - \dots - \mathbb{R}_r^{(2)}}_n \quad (\text{VIII, 21})$$

Здесь последовательно используются двухколонные комплексы, причем каждый компонент на первой колонне комплекса выделяется в виде гетероазетропа, а на второй колонне освобождается от гетероазетропного компонента. Схема на рис. VIII, 20 может быть использована в том случае, когда азеотропообразующий агент является разбавителем, препятствующим протеканию различных химических реакций между $(n-1)$ компонентами разделяемой смеси. Здесь целесообразен ввод в межкомплексные потоки гетероазетропного агента, т. е. организация автогетероазетропной ректификации.

Теперь допустим, что целевые продукты разделения могут найти применение в виде смесей с азеотропным агентом, получаемых после расслоения во флорентийских сосудах. Тогда технологической схеме будет соответствовать псевдокомплекс $\mathbb{R}_{0\Phi}^{(n-1)}$, который отличается от псевдокомплекса $\mathbb{R}_0^{(n-1)}$ тем, что каждая его колонна снабжена флорентийским сосудом. По данным работы [140] оказалось, что для разделения смеси оксосинтеза приведенного выше состава более приемлемой будет схема на рис. VIII, 20. Путем отключения одной из колонн в каждом комплексе $\mathbb{R}_r^{(n-1)}$ она может быть при необходимости переведена в псевдокомплекс $\mathbb{R}_r^{(n-1)}$. Предпочтение этих схем, по сравнению со схемой на рис. VIII, 19 в данном случае связано с тем, что в последней схеме процесс ректификации осложняется химическими превращениями альдегидов (например, конденсация альдегидов, образование ацеталей). В присутствии воды эти реакции в значительной степени подавляются.

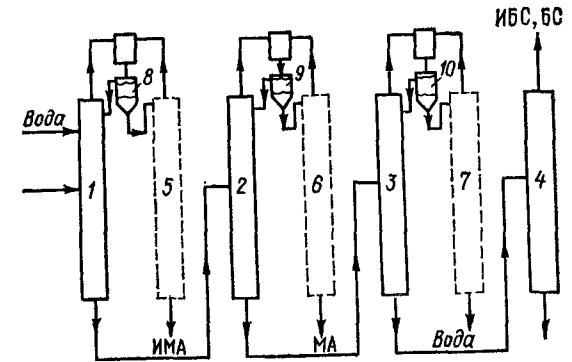
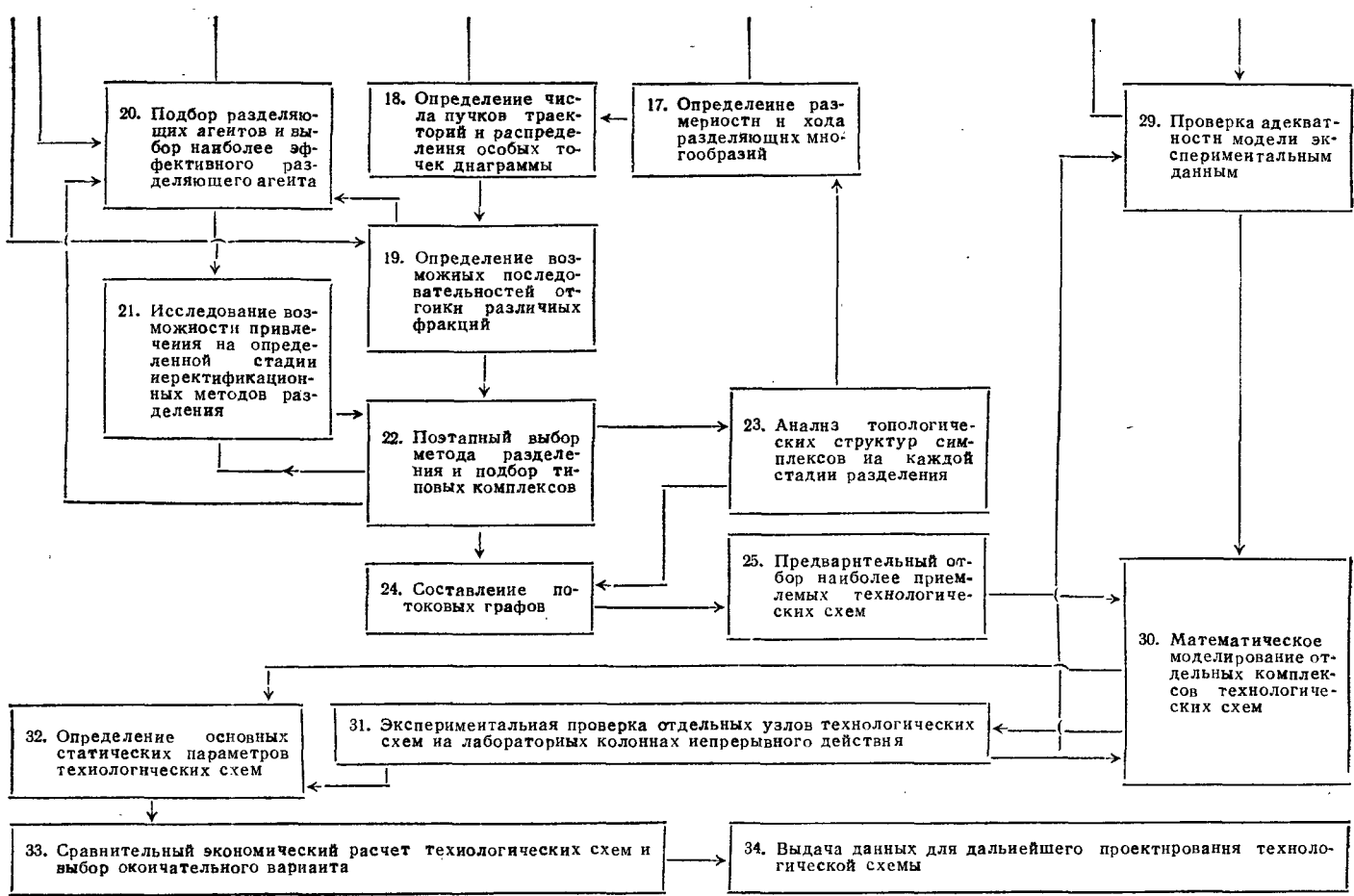
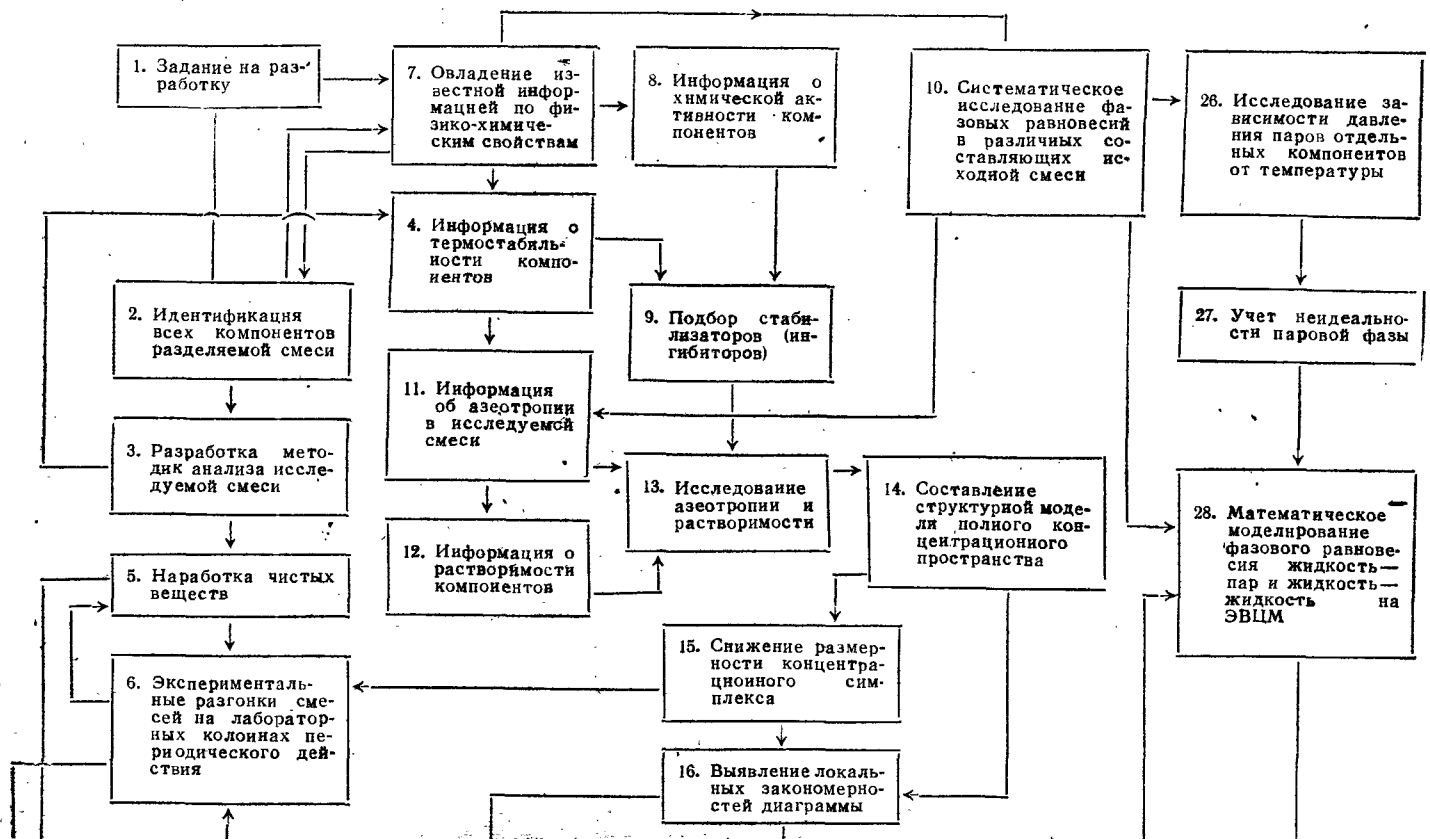


Рис. VIII, 20. Технологическая схема выделения изомасляного (ИМА) и масляного (МА) альдегидов с добавлением воды:
1—7— колонны; 8—10— сепараторы.
Пунктиром показаны дополнительные колонны для обезвоживания получаемых продуктов.

Типовой план получения физико-химической информации и синтеза принципиальных технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей



Синтез принципиальных технологических схем ректификации — одна из существенных задач в общей проблеме оптимального проектирования химико-технологических систем. В настоящее время совершенно очевиден факт, что любая технологическая схема разделения не является суммой спроектированных отдельно технологических операций и процессов, а представляет собой нечто целое, которое может быть охарактеризовано вполне определенной структурой. Другими словами, предусматривается не индуктивный подход к схеме, состоящий в разработке отдельных операторов и протекающих в них процессов с последующим суммированием этих операторов, а дедуктивный, при котором место каждого оператора определяется общими соображениями относительно свойств схемы в целом. Поэтому синтез принципиальных технологических схем является вторым этапом в общем плане разработки химико-технологической системы, следующим за разработкой химического процесса получения новых веществ.

Фактически на стадии отработки в лаборатории химического процесса уже должны быть проведены работы по накоплению информации физико-химического характера и, в частности, по получению данных о фазовом равновесии жидкость — пар и жидкость — жидкость для смесей, получающихся в процессах синтеза. Как правило, на этой стадии можно ограничиться информацией об азеотропии в исследуемых смесях и выявлении трудноразделимых бинарных составляющих. Получение полной информации о фазовых равновесиях ведется параллельно с осуществлением синтеза принципиальных технологических схем разделения и учтено типовым планом, приведенным ниже [33, 142—144]:

Приведенный типовой план является известным обобщением опыта лаборатории разделения МИТХТ им. М. В. Ломоносова и может быть положен в основу сетевых графиков. Более подробно отдельные операции, а также экспериментальные методики и аппаратура рассмотрены в работах [145, 146].

1. Гиббс Д. В. Термодинамические работы. Пер. с англ. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с.
2. Ван-дер-Ваальс И. Д. Курс термостатики. Термические равновесия материальных систем по лекциям И. Д. Ван-дер-Ваальса. Сост. Ф. Констамм. Пер. с нем. М., ОНТИ, 1936. 452 с.
3. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л., Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1967. 447 с.
4. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Л., Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1969. 185 с.
5. Мюнстер А. Химическая термодинамика. Пер. с нем. М., «Мир», 1971. 295 с.
6. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Новосибирск, «Наука», 1966. 509 с.
7. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., «Химия», 1967. 388 с.
8. Смирнов В. И. Курс высшей математики. Т. 1. М., Гостехтеоретиздат, 1957. 478 с.
9. Жаров В. Т. ЖФХ, 1970, т. 44, № 8, с. 1967—1974.
10. Мишина А. П., Проскураков И. В. Высшая алгебра. М., «Наука», 1965. 300 с.
11. Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л., «Химия», 1961. 315 с.
12. Серафимов Л. А., Кушнер Т. М. «Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова», 1969, с. 107—114.
13. Сторонкин А. В. ЖФХ, 1966, т. 40, № 11, с. 2829—2836.
14. Жаров В. Т. ЖФХ, 1967, т. 41, № 11, с. 2865—2872.
15. Матвеев Н. М. Методы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. Изд. 2-е, М., «Высшая школа», 1963. 546 с.
16. Немыцкий В. В., Степанов В. В. Качественная теория дифференциальных уравнений. М.—Л., Гостехиздат, 1947. 448 с.
17. Серафимов Л. А. ЖФХ, 1968, т. 42, № 1, с. 248—252; 1969, т. 43, № 3, с. 621—623; № 5, 1343—1345; № 7, с. 1753—1756.
18. Пароди М. Локализация характеристических чисел матриц и ее применения. Пер. с франц., М., ИЛ, 1960. 170 с.
19. Смирнов В. И. Курс высшей математики. Т. 3, ч. 1. М., Гостехтеоретиздат, 1956. 328 с.
20. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г. ЖФХ, 1956, т. 30, № 6, с. 1297—1307.
21. Бушмакин И. Н., Киш И. Н. ЖПХ, 1957, т. 30, № 2, с. 200—211.

22. Жаров В. Т. ЖФХ, 1968, т. 42, № 1, с. 116—122.
23. Жаров В. Т. Там же, № 2, с. 366—372.
24. Жаров В. Т. В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 1. Л., Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1971. с. 70—124.
25. Гуриков Ю. В. ЖФХ, 1958, т. 32, с. 1980—1995.
26. Маленко Ю. И. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1965.
27. Витман Т. А., Жаров В. Т. ЖФХ, 1970, т. 44, № 11, с. 2916—2917.
28. Виниченко И. Г. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1966.
29. Серафимов Л. А. Автореф. докт. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1968.
30. Серафимов Л. А. ЖФХ, 1971, т. 45, № 12, с. 3022—3026.
31. Витман Т. А., Жаров В. Т. Вестн. ЛГУ, 1971, № 16, с. 69—74.
32. Витман Т. А., Жаров В. Т. ЖФХ, 1971, т. 45, № 1, с. 147—149.
33. Бабич С. В. Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970.
34. Жаров В. Т., Сторонкин А. В. ЖФХ, 1969, т. 43, № 5, с. 1126—1131.
35. Араманович И. Г., Гутер Р. С., Люстерник Л. А. Математический анализ. Дифференцирование и интегрирование. М., Физматгиз, 1961. 350 с.
36. Эльсгольц Л. Э. Качественные методы в математическом анализе. М., Гостехиздат, 1955. 300 с.
37. Гурса Э. Курс математического анализа. Пер. с франц. Т. 1. М.—Л., ОНТИ, 1936. 591 с.
38. Пуанкаре А. О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями. Пер. с франц. Под ред. А. А. Андреева с доп. Т. А. Рожанской: Особые точки векторных полей. М.—Л., Гостехиздат, 1947. 392 с.
39. Александров П. С. Комбинаторная топология. М.—Л., Гостехиздат, 1947. 660 с.
40. Красносельский М. А. Положительные решения операторных уравнений. М. Физматгиз, 1962. 394 с.
41. Красносельский М. А. Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений. М., Гостехиздат, 1956. 392 с.
42. Норф Н. Math. Ann., 1926, v. 96, p. 225—250.
43. Александров П. С., Ефремович В. А. Очерк основных понятий топологии. М.—Л., ОНТИ, 1936. 94 с.
44. Зейферт Г., Грельфаль В. Топология. Пер. с нем. М.—Л., ГОНТИ, 1938. 400 с.
45. Стинрод Н., Чинн У. Первые понятия топологии. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 224 с.
46. Жаров В. Т. ЖФХ, 1969, т. 43, № 11, с. 2785—2791.
47. Жаров В. Т. Там же, № 10, вып. 2, с. 155—157.
48. Жаров В. Т., Русанов А. И., Левичев С. А. Коллоид. ж., 1968, т. 30, № 6, с. 819—826.
49. Чезари Л. Асимптотическое поведение и устойчивость решений обыкновенных дифференциальных уравнений. Пер. с англ. М., «Мир», 1964. 477 с.
50. Витман Т. А., Маркова Ф. П., Жаров В. Т. ЖПХ, 1969, т. 42, № 10, с. 2360—2363.
51. Серафимов Л. А. ЖФХ, 1968, т. 42, № 1, с. 252—254.
52. Серафимов Л. А., Львов С. В. В кн.: Химия и химическая технология. Труды юбилейной конференции МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1972, с. 368—371.
53. Серафимов Л. А., Тимофеев В. С., Уткин О. В. В кн.: Физико-химические основы ректификации. «Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова», 1970, с. 5—19.
54. Гаврилов Н. И. Методы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М., «Высшая школа», 1962. 313 с.
55. Серафимов Л. А. ЖФХ, 1970, т. 44, № 4, с. 1021—1027.
56. Серафимов Л. А. Там же, 1967, т. 41, № 11, с. 2972—2975.
57. Schreinemakers F. A. H. Tensions de vapeur de melunges ternaires. Ces. Archies (2), 1898, v. 1, p. 411; v. 2, 1899, p. 21.
58. Schreinemakers F. A. H. Z. phys. Chem., 1901, Bd. 36, S. 257, 413, 710; Bd. 37, S. 129; Bd. 38, S. 227; Bd. 40, S. 962.
59. Schreinemakers F. A. H. Cristaux mixters dans des systemes ternaires. Ces. Archies (2), 1906, v. 11, p. 53.
60. Сторонкин А. В., Смирнова Н. А. ЖФХ, 1962, т. 36, № 9, с. 1963—1968.
61. Сторонкин А. В., Смирнова Н. А. Там же, 1963, т. 37, с. 601—607.
62. Жаров В. Т. Вест. ЛГУ, 1969, № 16, вып. 3, с. 163—165.
63. Жаров В. Т., Сторонкин А. В. ЖФХ, 1970, т. 44, № 3, с. 687—692.
64. Жаров В. Т. Там же, 1969, т. 43, № 9, с. 2386—2389.
65. Жаров В. Т., Первухин О. К. Там же, 1972, т. 46, № 8, с. 1970—1973.
66. Жаров В. Т., Первухин О. К. Там же, 1972, т. 46, № 8, с. 1965—1970.
67. Де-Гроот С. Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. Пер. с англ. М., «Мир», 1964. 456 с.
68. Свентославский В. В. Азеотропия и полназеотропия. Пер. с англ. Под ред. Л. А. Серафимова. М., «Химия», 1968. 243 с.
69. Андронов А. А., Леонтович Е. А., Гордон И. И. и др. Теория бифуркаций динамических систем. М., «Наука», 1967, с. 568.
70. Серафимович Л. А. ЖФХ, 1971, т. 45, № 5, с. 1140—1144.
71. Серафимов Л. А. «Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова», 1970, с. 39—54.
72. Серафимов Л. А. ЖФХ, 1971, т. 45, № 7, с. 1620—1624.
73. Reinders W. S., de Minjer C. H. Rec. trav. chim., 1947, v. 66, p. 552—557.
74. Серафимов Л. А. ЖФХ, 1971, т. 45, № 6, с. 1473—1476.
75. Жаров В. Т. Автореф. докт. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1969.
76. Серафимов Л. А. «Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова», 1970, с. 55—63.
77. Wilson G. M. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 127—132.
78. Сидоров Л. Н., Шольц В. Б. ЖФХ, 1972, т. 45, № 11, с. 2985—2991.
79. Серафимов Л. А. ЖФХ, 1971, т. 45, № 10, с. 2448—2450.
80. Серафимов Л. А., Костыкова Л. В., Гришунин А. В. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1973, т. 16, вып. 1, с. 152—154.
81. Тойкка А. М. Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1972.
82. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. Т. 1. М.—Л., «Наука», 1966. 640 с.
83. Swietoslawski W., Zieborak K., Galska A. Bull. Acad. Polon. Sci., 1959, v. 7, p. 43—50.
84. Короткова В. Н. Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1971.
85. Короткова В. Н., Павлов С. Ю., Серафимов Л. А. и др. Пром. синтетич. каучука. ЦНИИТЭнефтехим, 1969, № 6, с. 6—9; 1970, № 12, с. 1—3.
86. Кшелевков В. А. Автореф. канд. дисс. М. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1971.
87. Милосердов П. Н., Заяц В. И., Филиппов Н. А. и др. Ректификация смесей жирных кислот, их эфиров и жирных спиртов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 97 с.
88. Кушнер Т. М. Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1967.
89. Кушнер Т. М., Таушевская Г. И., Серафимов Л. А. ЖФХ, 1968, т. 42, № 9, с. 2248—2250.
90. Лутугина Н. В. Вестн. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1972, № 4, с. 91—97.
91. Серафимов Л. А. Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1961.
92. Vogelprohl A. Chem. Ind. Tehn., 1964, v. 36, № 9, p. 907—1002; № 10, p. 1033—1041.
93. Беленов Е. А., Зыков Д. Д. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1964, с. 661—668.
94. Серафимов Л. А. Дополнительная глава к монографии: Свентославский В. В. Азеотропия и полназеотропия. М., «Химия», 1968, с. 186—220.
95. Serafimov L. A., Timofeev V. S., Balashov M. I., Acta chim. Hungar., 1973, v. 75, № 2, p. 193—211.
96. Underwood L. A. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 1932, v. 10, p. 112—123.
97. Serafimov L. A., Timofeev V. S., Balashov M. L. Acta chim. Hungar., 1973, v. 75, № 3, p. 235—270.
98. Львов С. В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М., изд. АН СССР, 1960. 161 с.

99. *Serafimov L. A., Zharov V. T., Timofeev V. S.* Acta chim. Hungar., 1971, v. 69, p. 383—396.
100. *Балашов М. И., Гришунин А. В., Рязанова А. В.* и др. «Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова», 1970, с. 205—214.
101. *Петлюк Ф. Б., Аветьян В. М.* ТОХТ, 1973, т. 7, № 2, с. 147—155; № 3, с. 307—313.
102. *Балашов М. И., Гришунин А. В., Серафимов Л. А.* Уч. зап. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970, т. 1, вып. 2, с. 121—126.
103. *Жаров В. Т.* ЖПХ, 1968, т. 41, № 12, с. 2688—2695.
104. *Жаров В. Т.* Там же, 1969, т. 42, № 1, с. 111—117.
105. *Киш И. Н.* Автореф. канд. дисс. Л., ЛГУ им. А. А. Жданова, 1954.
106. *Лутугина Н. В., Ковалчев О. Ф.* ЖПХ, 1966, т. 39, № 9, с. 1587—1593.
107. *Курш А. Г.* Курс высшей алгебры. М., «Наука», 1966, с. 431.
108. *Jung S.* Fractional Distillation. London, 1903, 152 p.
109. *Reinders W., de Minjer C. H.* Rec. trav. chim., 1940, v. 59, p. 207—392; 1947, v. 66, p. 552—573.
110. *Ewell R. H., Welch L. M.* Ind. Eng. Chem., 1945, v. 37, p. 1224—1231.
111. *Бушмакин И. Н., Киш И. Н.* ЖПХ, 1957, т. 30, № 3, с. 379—385.
112. *Бушмакин И. Н., Киш И. Н.* Там же, № 4, с. 561—567.
113. *Крель Э.* Руководство по лабораторной ректификации. М., ИЛ, 1960. 627 с.
114. *Молоденко П. Я., Бушмакин И. Н.* Вестн. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1957, №10. Сер. физ. и хим., вып. 2, с. 68—91.
115. *Маленко Ю. И., Молоденко П. Я.,* Диаграммы трехкомпонентных азеотропных систем. Л., изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1971. 86 с.
116. *Серафимов Л. А., Лехова Г. Б., Кушнер Т. М.* «Труды Владимир. политехн. ин-та». Вып. «Химия». Иваново-Владимир, 1972, с. 157—166.
117. *Серафимов Л. А.* «Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова», 1970, с. 20—30.
118. *Кива В. Н., Серафимов Л. А.* Там же, с. 64—74.
119. *Кива В. Н.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970.
120. *Кива В. Н., Парийчук Л. В., Серафимов Л. А.* ЖФХ, 1970, т. 44, № 1, с. 225—228; № 4, с. 1281—1283.
121. *Серафимов Л. А.* Там же, 1972, т. 46, № 11, с. 2727—2733.
122. *Рудаковская Т. С.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970.
123. *Қазаз М. С.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1972.
124. *Гельперин Н. И., Новикова К. Е.* ЖПХ, 1961, т. 34, № 9, с. 11—16.
125. *Балашов М. И.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1967.
126. *Тимофеев В. С.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1965.
127. *Кушнер Т. М., Тауневская Г. И., Серафимов Л. А.* и др. Хим. пром., 1969, № 1, с. 20—24.
128. *Гвоздовский Г. Н., Кушнер Т. М., Серафимов Л. А.* и др. авт. свид. 188953, 1965; Бюлл. изобрет., 1966, № 23.
129. *Коган В. Б.* Гетерогенные равновесия. Л., «Химия», 1968. 431 с.
130. *Ципарис И. Н., Добросердов Л. Л., Коган В. Б.* Солевая ректификация. Л., «Химия», 1969, 162 с.
131. Справочник по системотехнике. М., «Советское радио», 1970, 669 с.
132. *Янг Х.* «Chemische Technik». Спецвыпуск на русском языке. II международная выставка «Химия-70», 1970, с. 8—14.
133. *Островский Г. М., Волин Ю. М.* Методы оптимизации сложных химико-технологических схем. М., «Химия», 1970. 328 с.
134. *Lange O.* Ganzheit und Entwicklung in Kybernetischer. Sicht. Academie-Verlag, 1966. 231 с.
135. *Платонов В. М., Берго Б. Г.* Разделение многокомпонентных смесей. М., «Химия», 1965. 368 с.
136. *Львов С. В.* «Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова», 1970, с. 267.
137. *Береговых В. В.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1971.
138. *Комочкина Г. Я.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1972.
139. *Козловский А. И.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1971.
140. *Тимофеев В. С., Серафимов Л. А., Львов С. В.* «Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова», 1970, с. 282—292.
141. *Тимофеев В. С., Серафимов Л. А., Львов С. В.* Хим. и технол. топлив и масел, 1964, № 7, с. 18—23.
142. *Заяц В. И.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973.
143. *Филиппов Н. А.* Автореф. канд. дисс. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973.
144. *Мозжухин А. С., Серафимов Л. А.* Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970, с. 329—337.
145. *Мозжухин А. С., Тюриков И. Д., Митропольская В. А.* и др. Там же, с. 338—347.
146. *Мозжухин А. С., Серафимов Л. А., Тюриков И. Д.* и др. Там же, с. 347—355.

derevyaha