

УДК 541.123.3

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВДОЛЬ ТРАЕКТОРИЙ ПРОЦЕССА РАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

А.К. Фролова, Л.А. Хахин, Т.В. Челюскина, Л.И. Черных

Исследовано изменение температуры вдоль траекторий процесса открытой равновесной конденсации. Получено уравнение температурной зависимости вдоль траектории открытой равновесной конденсации, являющееся экспликацией нового правила, аналогичного правилу Шрейнемакера.

Термодинамика играет важную роль при изучении фазовых процессов. В теории различных фазовых процессов особое место занимают процесс равновесного открытого испарения и процесс равновесной открытой конденсации. Эти процессы являются идеализированными моделями реальных процессов периодической дистилляции и периодической конденсации. Более того, они моделируют движущую силу реального процесса четкой ректификации при бесконечном флегмовом числе [1, 2]. Так, если сопротивление массопереносу сосредоточено в паровой фазе, то соответствующая траектория ректификации многокомпонентной смеси совпадает с траекторией открытого равновесного испарения, а если сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе, то траектория ректификации совпадает с траекторией открытой равновесной конденсации. Подобная закономерность проявляется, если использовать теорему о топологическом подобии траекторий [3]

$$\frac{d\bar{x}}{dh} = \frac{A}{L} B \left[(y^r - x^r) - (y - x) \right] \quad (1)$$

и траекторий

$$\frac{d\bar{x}}{dh} = E \left[(y^r - x^r) - (y - x) \right] \quad (2)$$

При исследовании идеализированных фазовых процессов встает вопрос о зависимости между изменениями температуры, давления и состава. Закономерности изменения состава могут быть разнообразными и сложными. Более определенное решение имеет вопрос о характере изменения температуры и давления. Данные зависимости были ранее рассмотрены в [4] для процессов открытого испарения. Настоящая работа посвящена исследованию процесса открытой равновесной конденсации.

Процесс равновесного открытого испарения, также как и процесс открытой

равновесной конденсации, характеризуются тем, что в каждый момент времени составы жидкости и пара являются термодинамически равновесными составами, причем, единожды испарившись или сконденсировавшись, бесконечно малое количество больше не контактирует с основной массой жидкости и пара.

Отметим также, что траектории рассматриваемых процессов располагаются в разных концентрационных симплексах. Траектории открытого равновесного испарения располагаются в концентрационном симплексе жидкой фазы, в то время как траектории конденсации располагаются в концентрационном симплексе паровой фазы. Совокупности составов, которые соответствуют этим симплексам, сдвинуты относительно друг друга на длину ноды (реноды) [5]. Рассмотрим кратко процесс открытого равновесного испарения. Этому процессу соответствует система однородных дифференциальных уравнений вида:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= y_1 - x_1 \\ \frac{dx_2}{dt} &= y_2 - x_2 \\ \frac{dx_3}{dt} &= y_3 - x_3 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dx_{n-1}}{dt} &= y_{n-1} - x_{n-1} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $dt = d \ln m$, m – количество жидкости в перегонном кубе, y_i и x_i – равновесные концентрации паровой и жидкой фазы. Для исследования используем уравнение Ван-дер-Ваальса-Сторонкина. Для жидкой n -компонентной смеси это уравнение при изобарических условиях имеет вид [6]:

$$-\Delta S^{LV} dT = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik}^L dx_k \quad (4)$$

В этом уравнении

$$\Delta S^{LV} = S^V - S^L - \sum_i^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial S^L}{\partial x_i} \quad (5)$$

где S^V и S^L – энтропии пара и жидкости при температуре перегонки.

$$g_{ik}^L = \frac{\partial^2 g^L}{\partial x_i \partial x_k} - \text{вторые производные изотермо-}$$

изобарического потенциала Гиббса по составу.

Перейдем от полных дифференциалов dT и dx_k к производным по направлению траектории дистилляции, с получением

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik}^L \frac{dx_k}{dt} \quad (6)$$

Заменяя каждую производную $\frac{dx_k}{dt}$ на $(y_k - x_k)$, используя уравнение (3), получим:

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik}^L (y_k - x_k) \quad (7)$$

Уравнение (7) есть квадратичная форма [7], так как индекс $i = 1, 2, 3 \dots n-1$ и индекс $k = 1, 2, 3 \dots n-1$. Коэффициенты g_{ik}^L этой квадратичной формы образуют матрицу вида:

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \dots & g_{2(n-1)} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \dots & g_{3(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & g_{(n-1)3} & \dots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix}_{PT}^L \quad (8)$$

Матрица является симметричной относительно главной диагонали. Кроме этого, в силу термодинамической устойчивости жидкой фазы относительно непрерывных изменений состава, эта матрица положительно определена, также положительно определены все миноры этой матрицы относительно главной диагонали. В силу теоремы Сильвестра [8] квадратичная форма независимо от знаков $(y_i - x_i)$ и $(y_k - x_k)$ будет больше нуля, т.е.

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik}^L (y_k - x_k) > 0 \quad (9)$$

Следовательно, согласно уравнению (7), так как $dt < 0$ (количество жидкости в процессе перегонки уменьшается), а $\Delta S^{LV} > 0$,

$$\frac{dT}{dt} > 0 \quad (10)$$

Таким образом, температура в процессе открытого равновесного испарения непрерывно растет. Эта закономерность лежит в основе известного правила Шрейнемакера [4], согласно которому любая из траекторий открытого равновесного испарения пересекает изотермо-изобарическое многообразие один и только один раз. Изотермо-изобарическое многообразие в концентрационном симплексе размерности $n-1$, есть гиперповерхность размерности $n-2$.

Перейдем теперь к рассмотрению открытой равновесной конденсации. Прежде всего, выведем дифференциальное уравнение, соответствующее этому процессу.

Для компонента i можно записать мгновенный материальный баланс.

$$d(m'y_i) = x_i dm', \quad (11)$$

где m' – количество паровой фазы.

Проведя дифференцирование и группируя полученные величины, приходим к уравнению:

$$\frac{dy_i}{dt'} = x_i - y_i$$

Следовательно, придавая индексу i значения $1, 2, 3 \dots n-1$ получим, систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt'} &= x_1 - y_1 \\ \frac{dy_2}{dt'} &= x_2 - y_2 \\ \frac{dy_3}{dt'} &= x_3 - y_3 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{dy_{n-1}}{dt'} = x_{n-1} - y_{n-1}$$

Здесь $dt' = d \ln m'$,

Для дальнейших исследований используем уравнение Ван-дер-Ваальса-Сторонкина для паровой фазы [6].

$$-\Delta S^{VL} dT = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i - y_i) g_{ik}^V dy_k \quad (13)$$

Здесь

$$\Delta S^{VL} = S^L - S^V - \sum_i^{n-1} (x_i - y_i) \frac{\partial S^V}{\partial y_i} \quad (14)$$

Перейдем от дифференциалов dT и dy_k к производным по направлению траектории открытой равновесной конденсации с получением:

$$-\Delta S^{VL} \frac{dT}{dt'} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i - y_i) g_{ik}^V \frac{dy_k}{dt'} \quad (15)$$

Сочетая уравнение (15) с уравнением (12) получим:

$$-\Delta S^{VL} \frac{dT}{dt'} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i - y_i) g_{ik}^V (x_k - y_k) \quad (16)$$

Уравнение (16) так же, как и уравнение (7), есть квадратичная форма [7].

Коэффициенты этой формы образуют матрицу вида:

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \dots & g_{2(n-1)} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \dots & g_{3(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & g_{(n-1)3} & \dots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix}_{PT}^V \quad (17)$$

Так как $g_{ik}^V = \frac{\partial^2 g^V}{\partial y_i \partial y_k}$, а величины второй

производной не зависят от порядка дифференцирования, матрица (17) является симметрической. Кроме этого в силу устойчивости паровой фазы относительно непрерывных изменений состава, данная матрица и все ее главные миноры положительно определены. Применив повторно теорему Сильвестра [8], получим:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i - y_i) g_{ik}^V (x_k - y_k) > 0 \quad (18)$$

Вместе с тем, в отличие от ΔS^{LV} в уравнении (4), ΔS^{VL} в уравнении (13) меньше нуля, так как $S^V > S^L$. Но $dt' < 0$, так как количество пара в процессе конденсации уменьшается. В связи с этим

$$\frac{dT}{dt'} < 0, \quad (19)$$

т.е. температура в процессе открытой равновесной конденсации падает. С учетом полученных результатов очевидно, процесс открытого равновесного испарения и процесс открытой равновесной конденсации разнонаправлены по температуре. Условие (19) позволяет сформулировать аналог правила Шрейнемакера в следующей форме: траектория открытой равновесной конденсации пересекает каждое изотермо-изобарическое многообразие размерности $n-2$ в концентрационном симплексе паровой фазы один и только один раз.

Известно, что число возможных термодинамически непротиворечивых диаграмм хода траекторий рассмотренных фазовых процессов резко возрастает с увеличением числа компонентов [1]. Уже для трех-компонентных смесей это число без учета

антиподов равно 26, а с учетом антиподов имеется 49 диаграмм, так как для трех диаграмм антипод и основная диаграмма совпадают, т.е. они могут быть получены вращением или «опрокидыванием» концентрационного треугольника [1, 9,10].

Проанализируем, чем отличаются антиподы диаграммы открытого равновесного испарения от диаграммы открытой равновесной конденсации.

На рис. 1 изображены антиподы диаграммы класса 3.1.0 типа 2. Очевидно, антипод – это диаграмма другой смеси, в которой азеотроп с минимумом температуры кипения в бинарной составляющей заменен на азеотроп с максимумом температуры кипения, а легкокипящий и тяжелокипящий компоненты меняются местами согласно

перестановке $\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{matrix}$.



Рис. 1. Антиподы диаграммы траекторий открытого равновесного испарения $\left(\frac{dT}{dt} > 0\right)$

класса 3.1.0-2.

а) $T_3^0 > T_2^0 > T_{az} > T_1^0$ б) $T_3^0 > T_{az} > T_2^0 > T_1^0$.

Таким образом, если температуры кипения (при данном давлении) азеотропа и компонентов определяются для основной диаграммы неравенством

$$T_3^0 > T_2^0 > T_{az} > T_1^0, \quad (20)$$

то для антипода эти неравенства имеют вид:

$$T_3^0 > T_{az} > T_2^0 > T_1^0 \quad (21)$$

Если рассмотреть корни характеристического уравнения матрицы системы первого приближения нелинейной системы открытого равновесного испарения, то для получения антипода необходимо изменить знаки двух корней, характерных для диаграммы открытого равновесного испарения. Тогда устойчивый узел $(\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0)$ становится неустойчивым $(\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0)$, а неустойчивый – устойчивым. Что касается седла, если для основной диаграммы было $\lambda_1 > 0, \lambda_2 < 0$, то для антипода получим $\lambda_1 < 0, \lambda_2 > 0$, т.е.

седло остается седлом. Очевидно, если знаки характеристических корней компенсируют друг друга, то диаграмма обладает симметрией, и антиподы в этом случае совпадают с основной диаграммой.

Перейдем к рассмотрению диаграмм траекторий открытой равновесной конденсации.

Здесь фактически последовательность температур остается прежней, однако особые точки с наименьшей температурой конденсации, включая азеотропы и чистые компоненты, являются в основной диаграмме устойчивыми узлами, а точки с наивысшей температурой – неустойчивыми узлами. Седла остаются, как и прежде, седлами.

Таким образом, основные диаграммы и антиподы соответствуют одной и той же смеси, а все траектории меняют свою ориентацию по сравнению с траекториями открытого равновесного испарения.

На рис. 2 представлена основная диаграмма и ее антипод. Сравнивая рис. 1 и 2, можно установить, что основные диаграммы траекторий открытого равновесного испарения и открытой равновесной конденсации имеют одни и те же последовательности неравенств температур, но разную направленность траекторий. Их антиподы также имеют одну и ту же последовательность температур, но также разную направленность. Следовательно, можно сделать вывод, что процессу открытой

равновесной конденсации соответствуют 26 основных фазовых портретов диаграмм, а вместе с антиподами – 49.

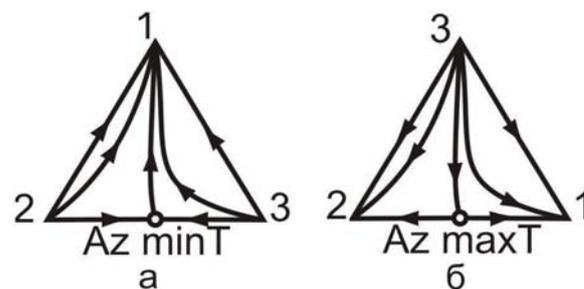


Рис. 2. Антиподы диаграммы траекторий открытого равновесной конденсации

$$\left(\frac{dT}{dt} < 0 \right) \text{ класса 3.1.0-2.}$$

а) $T_3^0 > T_{az} > T_2^0 > T_1^0$ б) $T_3^0 > T_2^0 > T_{az} > T_1^0$

Таким образом, в двух множествах диаграмм переход к антиподам осуществляется путем перестановки температур особых точек, являющихся узлами, в то время как переход к другому фазовому процессу изменяет только ориентацию траекторий, оставляя неизменными температуры. И в том, и в другом случае седла не изменяют своего типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-08-00155).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дисс... докт. техн. наук / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1968. – 44 с.
2. Serafimov, L. A. Rectification of multicomponent mixtures III. Local characteristics of the trajectories of continuous rectification process at finite reflux ratios / L. A. Serafimov, V. S. Timofeev, M. I. Balashov // Acta Chimica Academiae Scientiarum hungaricae. – 1973. – Т. 75 (3). – Р. 235–254.
3. Арнольд, В. И. Обыкновенные дифференциальные уравнения / В. И. Арнольд. – М. : Наука, 1971. – 240 с.
4. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1975. – 240 с.
5. Серафимов, Л. А. Введение в теорию концентрационных пространств и преобразование переменных состава / Л. А. Серафимов. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1981. – 134 с.
6. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. / А. В. Сторонкин. – Л. : Изд. ЛГУ, 1967. – 448 с.
7. Мишина, А. П. Высшая алгебра / А. П. Мишина, И. В. Проскуряков. – М. : Гос. издат. физ. матем. лит-ры, 1962. – 300 с.
8. Математический энциклопедический словарь / Под ред. Ю. В. Прохорова. – М. : Большая Российская энциклопедия, 2003. – 845 с.
9. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 4. – С. 1021.
10. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351.