

**ПОЛИВАРИАНТНОСТЬ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ СХЕМ
РАЗДЕЛЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ
РАЗЛИЧНОЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

**А.В. Фролкова[@], доцент, М.А. Аблизин, студент, М.А. Маевский, студент,
А.К. Фролкова, заведующий кафедрой**

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
кафедра химии и технологии основного органического синтеза
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: frolokova_nastya@mail.ru

В работе описан подход к определению свободных переменных, необходимых для расчета материального баланса комплекса разделения трехкомпонентных расслаивающихся смесей. Показана поливариантность решения балансовой задачи. Подход проиллюстрирован на примере реальных трехкомпонентных систем, характеризующихся различными фазовыми портретами.

Ключевые слова: *разделительный комплекс, ректификация, расслаивание, материальный баланс.*

**THE MULTIVARIATE CALCULATION OF MATERIAL BALANCES
OF FLOWSHEETS FOR SEPARATING TERNARY MIXTURES
OF DIFFERENT PHYSICAL-CHEMICAL NATURE**

A.V. Frolova[@], M.A. Ablizin, M.A. Mayevskiy, A.K. Frolova

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: frolokova_nastya@mail.ru

An approach to the determination of free variables required for calculating the material balance of the flowsheet of ternary mixtures separation is presented. Phase diagrams of the considered ternary systems are characterized by the presence of a two-phase splitting area and by the presence of different amounts of azeotropes (classes 3.1.0, 3.1.1, 3.2.1 and 3.3.1). For all the systems flowsheets containing three rectification columns and a florentine vessel for separation were suggested. The multivariance of the solution of the balance problem was shown. The approach was illustrated by the example of real ternary systems characterized by different phase diagrams (methanol – chloroform – water, butyl alcohol – water – toluene, nitromethane – hexane – water). The parameters of the rectification columns were presented.

Keywords: *rectification, separation flowsheet, splitting, material balance.*

Введение

Понятие числа степеней свободы широко используется в различных областях знаний: математика, механика, химия, химическая термодинамика, химическая технология и др. В общем случае, оно равно разности между числом переменных и числом независимых уравнений, связывающих их. Одной из форм выражения числа степеней свободы является

правило фаз Гиббса [1]. Данное понятие также лежит в основе определения числа независимых переменных, характеризующих отдельный аппарат [2–4] или технологическую схему, включающую несколько аппаратов [5, 6]. Подробно понятие числа степеней свободы рассмотрено в работе [7].

При разработке принципиальных технологических схем разделения, ориентированных на предельные режимы (бесконечная эффективность колонны

и бесконечное флегмовое число [8]), расчету процесса ректификации предшествует расчет общего и покомпонентного материальных балансов. Для разделительных комплексов расчет удобно проводить с использованием метода балансовых симплексов [9], который приводит в соответствие структуру диаграммы фазового равновесия, структуру комплекса и заданное разделение и позволяет определять минимально возможные объемы рецикловых потоков. При наличии нескольких (или даже одного) рециклов и термодинамических ограничений, накладываемых фазовыми равновесиями на составы потоков, балансовая задача становится достаточно нетривиальной. Ее решение зависит от числа свободных переменных, которые следует задать определенным образом. Поскольку в общем случае могут быть выбраны различные свободные переменные, расчет материального баланса становится поливариантной задачей.

В работе [10] рассмотрены варианты задания свободных переменных при расчете материального баланса комплекса разделения трехкомпонентной смеси ацетонитрил – изопропиловый спирт – гексан, структура диаграммы парожидкостного равновесия которой относится к классу 3.3.1-2. В настоящей работе данный подход распространен на трехкомпонентные системы с различной структурой диаграммы парожидкостного равновесия и диаграммы расслаивания. Рассматривается разделение смеси с использованием специального метода, основанного на сочетании ректификации и расслаивания. При этом разделительный комплекс должен включать минимальное число ректификационных колонн, равное числу компонентов (дополнительное ограничение).

Теоретическая часть

Возможность разделения трехкомпонентных смесей в комплексах, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, определяется особенностями взаимного расположения азеотропов, сепаратрис и бинодальных кривых в фазовой диаграмме. Если расположение неблагоприятно, то использование данного приема становится невозможным и требуется применение других специальных методов [11–13]. Эти случаи в настоящей работе не рассматриваются. Под благоприятным понимается такое расположение указанных выше элементов, когда составы равновесных жидких фаз (наклон нод жидкость–жидкость) принадлежат разным областям непрерывной ректификации.

В статье рассмотрен ряд трехкомпонентных систем, характеризующихся различной структурой диаграммы парожидкостного равновесия (класс 3.1.0-1а, 3.1.0-2, 3.2.0-2б, 3.1.1-2, 3.2.1-2б, 3.3.1-2) [14] и диаграммы расслаивания (области двухфаз-

ного расслаивания открытого и закрытого типа, области трехфазного расслаивания) [15, 16]. Для каждой системы и заданной точки исходного состава F_0 предложена схема разделения, включающая три ректификационные колонны и флорентийский сосуд (рис. 1–3).

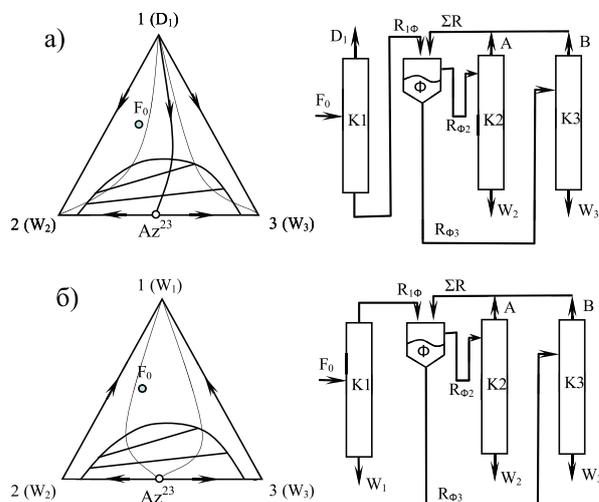


Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия и разделительные комплексы для систем с одним бинарным азеотропом.

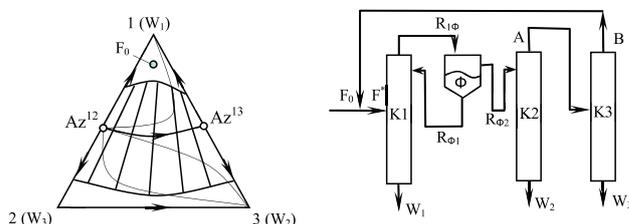


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия и разделительный комплекс для системы с двумя бинарными азеотропами.

Определение числа свободных переменных, необходимых для расчета материального баланса, проводится следующим образом:

1. Определение числа переменных (M)

Для этого необходимо определить число потоков схемы. Каждый поток характеризуется количеством и составом. Если поток содержит три компонента, то состав определяется двумя концентрациями, если два компонента – одной концентрацией. Число переменных (M) равно сумме количеств и концентраций всех потоков.

2. Определение числа независимых уравнений (N)

Число независимых уравнений (N) складывается из числа уравнений материального баланса, за-

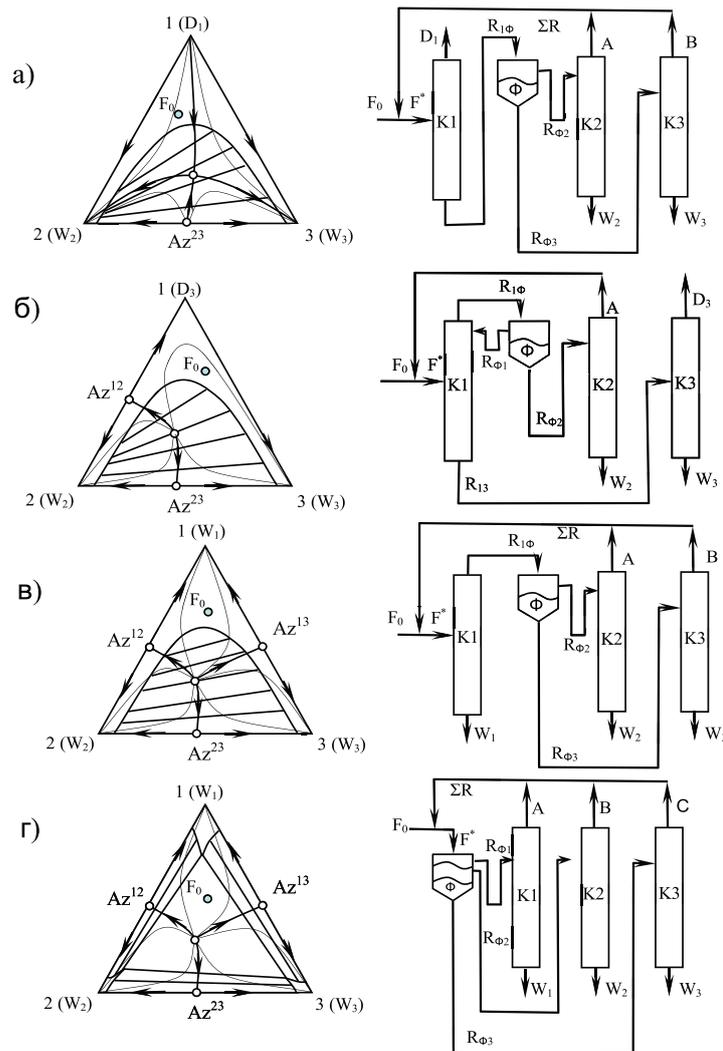


Рис. 3. Диаграммы фазового равновесия и разделительные комплексы для систем с тройным азеотропом.

писанных для разных пространственно-временных контуров, требований к качеству продуктовых потоков, начальных условий (количество и состав исходной смеси), условий равновесия жидкость–пар и жидкость–жидкость (составы равновесных жидких слоев во флорентийском сосуде). Необходимо отметить, что число уравнений материальных балансов зависит от числа аппаратов (колонны, флорентийский сосуд, смесители) технологической схемы. Для каждого аппарата схемы записывается общий материальный баланс и покомпонентные балансы. Количество последних определяется числом независимых концентраций компонентов во входящих и выходящих потоках.

Все перечисленные уравнения и условия составляют единую систему уравнений, описывающую балансовую задачу. Количество ее решений определяется степенью свободы схемы (числом свободных переменных).

3. Определение числа свободных переменных (F)

F равно разности числа переменных M и числа независимых уравнений N , связывающих данные переменные.

Если число свободных переменных равно нулю, то балансовая задача имеет одно единственное решение. Если F равно некоторому числу $a > 0$, то необходимо задать a переменных для определения составов и количеств всех материальных потоков схемы. В качестве таких переменных могут выступать, например, составы, принадлежащие сепаратрисам или азеотропам [10]. Число свободных переменных, равное a , порождает поливариантность решения балансовой задачи [17]. Каждое из таких решений будет характеризоваться своим объемом рециклов, своими значениями флегмовых чисел при расчете процесса ректификации и, в конечном итоге, своими энергетическими затратами.

Для разъяснения сути предлагаемого подхода воспользуемся доказательством от противного. Для этого рассмотрим систему и соответствующий ей разделительный комплекс, представленный на рис. 3в. Допускаем предельные четкие separations во всех ректификационных колоннах, т.е. составы кубов колонн отвечают чистым компонентам, дистилляты

принадлежат: тройному азеотропу, сепаратрисе, порожденной азеотропом 12, и сепаратрисе, порожденной азеотропом 13, для колонн К1, К2 и К3, соответственно.

Общее количество материальных потоков равно 11. Если учесть, что каждый поток характеризуется определенным количеством и составом (две концентрации), то число независимых переменных будет равно 33. Определим число независимых уравнений N . Уравнения независимых материальных балансов для рассматриваемого случая приведены в работе [10]. Их число равно 18.

Запишем уравнения функциональной связи и уравнения, вытекающие из начальных условий, условий разделения и термодинамических ограничений:

(1) $x_{1,2}^{R\phi 2}; x_{1,2}^{R\phi 3}$ – известны из условия равновесия жидкость–жидкость (4 уравнения);

(2) $x_1^{W1}=100; x_2^{W1}=0; x_1^{W2}=0; x_2^{W2}=100; x_1^{W3}=0; x_2^{W3}=0$ % мол. – из условия разделения (6 уравнений);

(3) $F^0; x_{1,2}^{F0}$ известны из начальных условий (3 уравнения);

(4) Дистилляты трех колонн принадлежат границам областей дистилляции (3 уравнения).

Итак, число уравнений равно 34, а следовательно, $F = -1$. Если число свободных переменных отрицательно, следовательно, некоторые уравнения должны быть исключены, в данном случае – одно. Уравнения (1)–(3) не могут быть исключены. Следовательно, необходимо исключить одно из трех условий принадлежности составов дистиллятов колонн границам областей дистилляции. Поскольку составы равновесных жидких слоев напрямую зависят от потока $R_{1\phi}$, то необходимо отказаться от условия принадлежности состава дистиллята второй (или третьей) колонны сепаратрисе.

Данный вывод позволяет обосновать результаты, полученные в работе [10], а именно: невозможность реализации предельных четких разделений во всех ректификационных колоннах рассматриваемого комплекса разделения.

В качестве примера подробно рассмотрим случай, представленный на рис. 3б. Разделение трехкомпонентной смеси предполагается в комплексе, в котором в ректификационной колонне К1 реализуется первое заданное разделение, т.е. в дистилляте выделяется тройной азеотроп 123. При этом в кубе образуется азеотропная бинарная смесь 1-3, которая делится в ректификационной колонне К3. Поток, состав которого соответствует тройному азеотропу, принадлежит области двухфазного расслаивания и направляется во флорентийский сосуд. Один из равновесных жидких слоев поступает в колонну К2, в которой происходит выделение в кубе компонента 2.

Второй слой из флорентийского сосуда возвращается рециклом в первую колонну.

Определим условия разделения: в колоннах реализуются предельные четкие разделения, т.е. составы дистиллятов и кубов колонн принадлежат границам областей дистилляции. Количество F^0 и состав $x_{1,2}^{F0}$ исходной смеси заданы.

Число материальных потоков рассматриваемой схемы равно 10, из которых потоки D_3 и W_3 являются бинарными смесями, составы которых характеризуются только одной независимой концентрацией. Поток R_{13} также содержит бинарную смесь (условия разделения), однако он покидает колонну К1, в которой происходит разделение тройной смеси, а, следовательно, для данного потока важно указать, что концентрация второго компонента равна нулю. Остальные потоки характеризуются тремя показателями: количество и две концентрации. Таким образом, число переменных равно $2 \cdot 2 + 3 \cdot 8 = 28$.

Определим число независимых уравнений (N).

Запишем уравнения общих и покомпонентных материальных балансов для разных пространственных контуров (в единицу времени), необходимые для определения количеств всех потоков:

Для схемы в целом:

$$F^0 = W_2 + W_3 + D_3; \quad (1a)$$

$$F^0 x_{1,2}^{F0} = W_2 x_{1,2}^{W2} + W_3 x_{1,2}^{W3} + D_3 x_{1,2}^{D3}; \quad (1б,в)$$

Для колонны 1:

$$F^* + R_{\phi 1} = R_{1\phi} + R_{13}; \quad (2a)$$

$$F^* x_{1,2}^{F*} + R_{\phi 1} x_{1,2}^{R\phi 1} = R_{1\phi} x_{1,2}^{R1\phi} + R_{13} x_{1,2}^{R13}; \quad (2б,в)$$

Для флорентийского сосуда:

$$R_{1\phi} = R_{\phi 1} + R_{\phi 2}; \quad (3a)$$

$$R_{1\phi} x_{1,2}^{R1\phi} = R_{\phi 1} x_{1,2}^{R\phi 1} + R_{\phi 2} x_{1,2}^{R\phi 2}; \quad (3б,в)$$

Для колонны 2:

$$R_{\phi 2} = A + W_2; \quad (4a)$$

$$R_{\phi 2} x_{1,2}^{R\phi 2} = A x_{1,2}^A + W_2 x_{1,2}^{W2}; \quad (4б,в)$$

Для колонны 3:

$$R_{13} = D_3 + W_3; \quad (5a)$$

$$R_{13} x_{1,2}^{R13} = D_3 x_{1,2}^{D3} + W_3 x_{1,2}^{W3}. \quad (5б)$$

Общее количество уравнений материальных балансов равно 14.

Составы жидких фаз во флорентийском сосуде ($x_{1,2}^{R\phi 1}$ и $x_{1,2}^{R\phi 2}$) известны из фазового равновесия жидкость–жидкость (расслаивается тройной азеотроп).

Задается качество продуктовых потоков:

$x_1^{D3}=100$; $x_1^{W3}=0$; $x_1^{W2}=0$; $x_2^{W2}=100\%$ мол., F^0 и $x_{1,2}^{F0}$ заданы. Из условия первого заданного разделения в колонне К1 известно: $x_1^{R1\phi}=x_1^{Az123}$; $x_2^{R1\phi}=x_2^{Az123}$. Общее число уравнений равно: $N = 14+4+4+3+2 = 27$. Таким образом, число степеней свободы для рассматриваемого комплекса равно единице. Это говорит о том, что для определения всех материальных потоков необходимо задать одну переменную. В качестве такой переменной может быть задана концентрация первого компонента в дистилляте второй колонны (x_1^A). Для задания положения точки, отвечающей составу

потока А, достаточно одной концентрации, поскольку положение сепаратрис определено диаграммой парожидкостного равновесия, а, следовательно, эта точка будет находиться на пересечении сепаратрисы и сечения, отвечающего концентрации x_1^A . Данная переменная может быть заменена, например, соотношением потока дистиллята и куба второй колонны.

Аналогичным образом были проанализированы и остальные системы и комплексы. Результаты занесены в табл. 1.

Таблица 1. Число свободных переменных, задание которых необходимо для расчета материального баланса

Случай	Число переменных (M)	Число уравнений					число свободных переменных (F)
		материальных балансов	из условия равновесия жидкость–жидкость	начальные условия (F_0)	из условий разделения (четкие разделения)	общее число уравнений (N)	
1а	23	14	2	3	4	23	0
1б	23	14	2	3	4	23	0
2	28	14	4	3	5	27	1
3а	33	18	4	3	6	31	2
3б	28	14	4	3	4	27*	1
3в	33	18	4	3	6	31	2
3г	36	18	6	3	6	33	3

* В общее число уравнений входят два дополнительных уравнения ($x_1^{R1\phi}=x_1^{Az123}$; $x_2^{R1\phi}=x_2^{Az123}$), вытекающие из заданного разделения первой ректификационной колонны.

Системы, представленные на рис. 1а и 1б, различаются типом бинарного азеотропа: случай 1а – седловидный азеотроп, случай 1б – неустойчивый узел. В обоих случаях число свободных переменных для предложенных схем разделения равно числу свободных переменных входящего в них комплекса разделения бинарной смеси 23 и равно нулю.

Для систем, относящихся к одному классу (случаи 3в и 3г), но характеризующихся различной структурой диаграммы расслаивания (наличие области двух- и трехфазного расслаивания), число степеней свободы различно. В случае 3(в) $F = 2$, 3(г) – $F = 3$. Увеличение числа свободных переменных связано с появлением дополнительного потока ($R_{ф3}$), участвующего в рецикле.

Анализируя все случаи, отметим следующее:

- число свободных переменных F , необходимых для решения балансовой задачи линейной схемы разделения, всегда равно нулю;

- число свободных переменных F для схемы, содержащей разделительные комплексы, равно числу свободных переменных разделительного комплекса, входящего в схему, или сумме чисел свободных переменных разделительных комплексов, если таковых в схеме несколько;

- последовательность расположения аппаратов не влияет на число свободных переменных.

Ниже рассмотрены примеры реальных трехкомпонентных смесей, относящихся к некоторым из представленных случаев. Показан выбор свободных переменных, рассчитаны материальные балансы для заданных составов исходной смеси, доказана работоспособность разделительных комплексов путем расчета процесса ректификации и определения параметров работы ректификационных колонн, обеспечивающих получение продуктов чистотой, отвечающей ГОСТ.

Расчетная часть

В качестве объектов исследования выбраны системы: метанол – хлороформ – вода (случай 3б), бутиловый спирт – вода – толуол (случай 3в), нитрометан – гексан – вода (случай 3г). Методом исследования является математическое моделирование. Для описания фазовых равновесий использовалось уравнение локальных составов NRTL [18]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

где $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$; $\tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$;

$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K)$; $\tau_{ii} = 0$; $G_{ii} = 1$.

Параметры уравнения были взяты из программного комплекса AspenOne, а также оценены самосто-

ятельно для составляющих бутанол – толуол, метанол – вода (табл. 2).

Таблица 2. Параметры бинарного взаимодействия

Бинарная система	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α
метанол (1) – хлороформ (2) – вода (3)					
1 – 2	0.0000	0.0000	-71.9029	690.0660	0.3
1 – 3	-0.6930	2.7322	172.9871	-617.2687	0.3
2 – 3	-7.3519	8.8436	3240.6875	-1140.1154	0.2
бутиловый спирт (1) – вода (2) – толуол (3)					
1 – 2	0.0	0.0	211.6319	1319.7672	0.4269
1 – 3	10.338	-15.9845	-3895.4223	6471.8186	0.1964
2 – 3	627.0528	-247.879	-27269.355	14759.76	0.2
нитрометан (1) – гексан (2) – вода (3)					
1 – 2	0.0	0.0	900.4934	1459.8023	0.3
1 – 3	1.0755	-9.5349	638.607	6692.177	0.2
2 – 3	0.0	0.0	2721.50	5472.00	0.2

Сравнение расчетных и экспериментальных характеристик азеотропов (табл. 3) указывает на удовлетворительное описание фазового равновесия.

В табл. 4 приведены экспериментальные и расчетные данные по растворимости, которые также свидетельствуют об адекватности модели.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и расчетных азеотропных характеристик (P = 760 мм рт. ст.)

Система 1-2-3	Температура, °C		Концентрация, мол. %	
	эксп. [19]	расч.	эксп. [19]	расч.
Метанол – хлороформ	53.36–53.5	53.74	65.0–65.35	65.75
Хлороформ – вода	56.2	56.14	85.2	83.6
Метанол – хлороформ – вода	52.3	52.65	$x_1=23.5$ $x_2=70.0$	$x_1=22.77$ $x_2=67.25$
Вода – толуол	84.1	84.53	55.5	55.97
Вода – бутиловый спирт	92.7–92.9	93.01	73.7–75.8	76.41
Толуол – бутиловый спирт	105.5	105.89	66.8 – 67.8	66.30
Вода – толуол – бутиловый спирт	83.3 [20]	85.53	$x_1=53.2$; $x_2=38.8$ [20]	$x_1=53.46$; $x_2=38.5$
Вода – нитрометан	83.75	83.02	51.6	50.2
Вода – гексан	61.1	61.4	21.1	21.0
Нитрометан – гексан	62.0	62.0	21.0	24.3
Вода – нитрометан – гексан	--	56.4	--	$x_1=17.7$; $x_2=18.8$

Диаграммы фазового равновесия исследуемых реальных систем представлены на рис. 4.

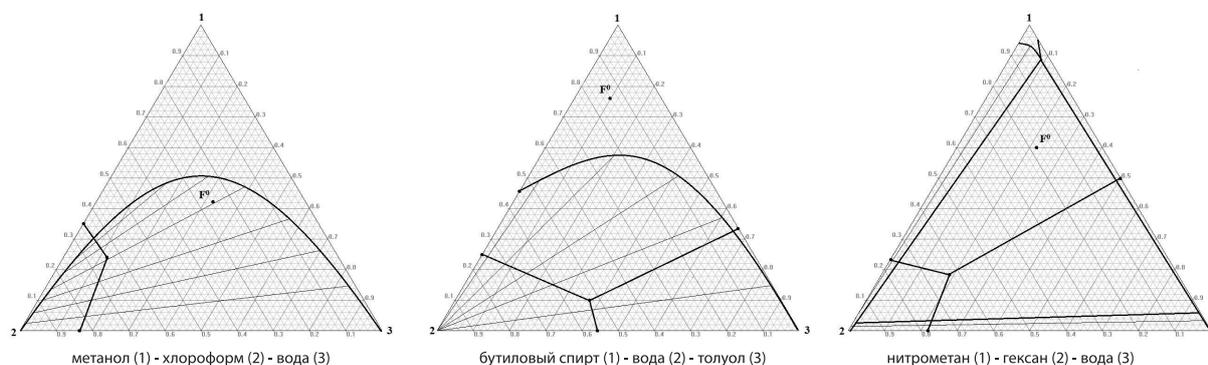


Рис. 4. Диаграммы фазового равновесия исследуемых систем при 760 мм рт. ст. F_0 – состав исходной смеси, поступающей на разделение.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных [21–24] и расчетных данных по растворимости при 760 мм рт. ст.

Бинарная составляющая	T, °C	Составы равновесных жидких слоев			
		Расчетные		Экспериментальные	
		x_1' , % мол.	x_1'' , % мол.	x_1' , % мол.	x_1'' , % мол.
Вода – хлороформ	19	0.125	99.56	0.13	99.60
	29	0.12	99.44	0.116	99.41
Вода – бутанол	25	99.8	0.011	99.9	0.011
Вода – толуол	40	98.28	56.51	99.2	56.75
Вода – гексан	20	99.99	0.164	99.99	0.06
Вода – нитрометан	20	96.8	9.3	98.2	6.4
Нитрометан – гексан	20	97.7	1.1	--	--

Данные диаграммы фазового равновесия полностью отвечают диаграммам модельных систем, представленным на рис. 3. Поэтому для разделения могут быть использованы комплексы, предложенные в теоретической части статьи (последовательность выделения компонентов сохраняется).

Для расчета материального баланса необходимо задать соответствующие переменные. Для системы метанол – хлороформ – вода ($F = 1$) будет задана концентрация метанола в дистилляте второй колонны; для

системы бутиловый спирт – вода – толуол ($F = 2$) – концентрация бутанола в дистилляте первой колонны, соответствующая тройному азеотропу, а также концентрация бутанола в дистилляте третьей колонны; для системы вода – нитрометан – гексан ($F = 3$) – концентрация воды в дистиллятах трех ректификационных колонн.

В табл. 5 приведены составы равновесных жидких слоев, отвечающие составам тройных азеотропов.

Таблица 5. Составы равновесных жидких слоев, отвечающие составам тройных азеотропов

Система	Составы равновесных жидких слоев, мол. %		
	x'	x''	x'''
метанол	46.7	15.0	
хлороформ	16.9	83.5	--
вода	36.4	1.50	
бутиловый спирт	0.1	24.3	
вода	99.9	1.3	--
толуол	0.0	74.4	
нитрометан	1.10	89.5	3.1
гексан	98.7	1.80	0.0
вода	0.20	8.70	96.9

Количества и составы материальных потоков принципиальных схем разделения представлены в табл. 6. Расчет материального баланса проводится на 1 кмоль/ч исходной смеси.

Работоспособность схем для всех случаев была доказана расчетом процесса ректификации (табл. 7).

При разделении смеси бутиловый спирт – вода – толуол (рис. 3в) видно, что равновесный водный слой (поток R_{Q2}) может быть выделен как самостоятельный продуктовый поток, не требующий дальнейшего разделения. Таким образом, колонна выделения воды может быть исключена. Рецикловый поток будет содержать только дистиллят третьей колонны. Число свободных переменных в этом случае будет равно единице ($F = 24 - 23 = 1$), т.е. для расчета материального баланса необходимо задать только

одну переменную, а именно концентрацию одного из компонентов в дистилляте третьей колонны.

Для данного случая отдельно расчет процесса ректификации не проводился. Параметры работы ректификационных колонн будут мало отличаться от параметров исходной схемы с тремя колоннами, поскольку количество потока А мало по сравнению с количеством потока В, который в основном и формирует суммарный рецикловый поток $\sum R$.

Заключение

Термодинамические ограничения парожидкостного равновесия и особенности расположения сепаратрис относительно равновесных нод жидкость–жидкость, реализация четких разделений не только

Таблица 6. Материальный баланс схем разделения трехкомпонентных смесей

Аппарат	Приход			Уход		
	Поток	Количество	Состав x_1 / x_2	Поток	Количество	Состав x_1 / x_2
Метанол (x_1) – хлороформ (x_2) – вода						
К1	F_0	1	40.0 / 30.0	$R_{1\Phi}$	0.771	22.8 / 67.3
	$R_{\Phi 1}$	0.188	46.7 / 16.9	R_{13}	0.7	57.1 / 42.9
	A	0.283	31.0 / 66.0			
Φ	$R_{1\Phi}$	0.771	22.8 / 67.3	$R_{\Phi 1}$	0.188	46.7 / 16.9
				$R_{\Phi 2}$		
К2	$R_{\Phi 2}$	0.583	15.0 / 83.5	A	0.283	31.0 / 66.0
				W_2	0.3	0.0 / 1.0
К3	R_{13}	0.7	57.1 / 42.9	D_3	0.4	1.0 / 0.0
				W_3	0.3	0.0 / 0.0
Бутиловый спирт (x_1) – вода (x_2) – толуол						
К1	F_0	1	78.2 / 15.0	$R_{1\Phi}$	0.637	12.1 / 51.3
	A	0.172	0.3 / 99.7	W_1	0.782	1.0 / 0.0
	B	0.247	31.0 / 2.0			
Φ	$R_{1\Phi}$	0.637	12.1 / 51.3	$R_{\Phi 2}$	0.322	0.1 / 99.9
				$R_{\Phi 3}$	0.315	24.3 / 1.3
К2	$R_{\Phi 2}$	0.322	0.1 / 99.9	A	0.172	0.3 / 99.7
				W_2	0.15	0.0 / 1.0
К3	$R_{\Phi 3}$	0.315	24.3 / 1.3	B	0.247	31.0 / 2.0
				W_3	0.068	0.0 / 0.0
Нитрометан (x_1) – гексан (x_2) – вода						
Φ	F_0	1	60.0 / 20.0	$R_{\Phi 1}$	0.219	1.1 / 98.7
	A	0.019	25.0 / 73.0	$R_{\Phi 2}$	0.748	89.5 / 1.8
	B	0.148	44.0 / 10.0	$R_{\Phi 3}$	0.213	3.1 / 0.0
	C	0.013	49.8 / 0.0			
К1	$R_{\Phi 1}$	0.219	1.1 / 98.7	A	0.019	25.0 / 73.0
				W_1	0.2	0.0 / 1.0
К2	$R_{\Phi 2}$	0.748	89.5 / 1.8	B	0.148	44.0 / 10.0
				W_2	0.6	1.0 / 0.0
К3	$R_{\Phi 3}$	0.213	3.1 / 0.0	C	0.013	49.8 / 0.0
				W_3	0.2	0.0 / 0.0

Примечание: количество потока указано в кмоль/ч, состав – в мольных процентах

определяют саму принципиальную возможность разделения смеси на чистые компоненты или фракции заданного состава, но и влияют на энергозатраты схемы. Как было показано выше, в схемах разделения, содержащих один или более разделительных комплексов, балансовая задача может являться поливариантной, когда число свободных переменных F отлично от нуля.

При построении балансовой сети схемы разделения конкретной смеси мы зачастую допускаем предельные четкие режимы разделения в каждой из ректификационных колонн. При этом положение балансовых линий в концентрационном симплексе должно находиться в полном соответствии с ходом

сепаратрис и наклоном нод жидкость-жидкость, обеспечивающих реализацию принципа перераспределения полей концентраций. В то же время, в случае закрепления числа переменных, превышающих F , построение балансовой сети, имеющей физический смысл, невозможно. Но и выбор тех или иных переменных также может быть ограничен, что связано с невозможностью реализации предельных четких разделений в одной или нескольких ректификационных колоннах.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-00523.

Таблица 7. Статические параметры работы ректификационных колонн комплекса

Колонна	ЧТТ	ТП	R	Состав дистиллята, % мол.	$T_{\text{кнп}} (D), ^\circ\text{C}$	Состав куба, % мол.	$T_{\text{кнп}} (W), ^\circ\text{C}$
Метанол – хлороформ – вода							
1	8	2	0.001	$x_1 = 23.0$ $x_2 = 67.3$	52.16	$x_1 = 56.9$ $x_2 = 0.0$	71.53
2	10	7	1.7	$x_1 = 31.0$ $x_2 = 66.1$	53.27	$x_1 = 0.5$ $x_2 = 99.5$	60.40
3	13	9	2.1	$x_1 = 99.5$ $x_2 = 0.0$	64.52	$x_1 = 0.2$ $x_2 = 0.0$	99.65
Бутиловый спирт – вода – толуол							
1	17	11	1.1	$x_1 = 12.1$ $x_2 = 51.2$	72.4	$x_1 = 99.1$ $x_2 = 0.0$	117.23
2	3	2	0.01	$x_1 = 0.5$ $x_2 = 99.5$	99.6	$x_1 = 0.01$ $x_2 = 99.99$	100.0
3	15	4	1.0	$x_1 = 30.8$ $x_2 = 1.7$	94.17	$x_1 = 0.6$ $x_2 = 0.0$	110.43
Нитрометан (1) – гексан (2) – вода (3)							
1	10	4	2.0	$x_1 = 14.0$ $x_2 = 83.2$	58.57	$x_1 = 0.3$ $x_2 = 99.7$	686
2	7	2	0.7	$x_1 = 46.8$ $x_2 = 9.2$	75.81	$x_1 = 99.96$ $x_2 = 0.0$	101.1
3	8	3	0.9	$x_1 = 49.9$ $x_2 = 0.0$	81.72	$x_1 = 0.04$ $x_2 = 0.0$	100.0

Примечание: ЧТТ – число теоретических тарелок, ТП – тарелка питания; давление во всех колоннах 760 мм рт. ст.

Список литературы:

References:

1. Гиббс Д. В. Термодинамика, статистическая механика. М.: Наука, 1982. 384 с.
2. Seader J. D., Henley E. Separation process principles. NY: John Wiley & Sons, 1998. 920 p.
3. Henley E., Seader J.D. Equilibrium Stage Separation operation in Chemical Engineering. NY : John Wiley & Sons, 1956. 768 p.
4. Gilliland S.R., Reed C.F. // Ind. Eng. Chem. (Journal of Industrial & Engineering Chemistry). 1942. V. 34. № 5. P. 551–557.
5. Хахин Л.А., Раева В.М., Фролкова А.К. // Учёные записки МИТХТ. 2004. Вып. 11. С. 84–91.
6. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Хахин Л.А. Правило фаз Гиббса: учебно-метод. пособие. М.: МИТХТ, 2008. 48 с.
7. Хахин Л.А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов: дисс. канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2009. 219 с.
8. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.
9. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Павленко Т.Г. // Теор. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 2. С. 281–286.
10. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Клиндухова А.Г., Витюков С.А. // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10. № 4. С. 22–28.

1. Gibbs D.V. Termodinamika, statisticheskaya mekhanika (Thermodynamics, statistical mechanics). M.: Nauka, 1982. 384 p.
2. Seader J. D., Henley E. Separation process principles. NY: John Wiley & Sons, 1998. 920 p.
3. Henley E., Seader J.D. Equilibrium Stage Separation operation in Chemical Engineering. NY : John Wiley & Sons, 1956. 768 p.
4. Gilliland S.R., Reed C.F. // Ind. Eng. Chem. (Journal of Industrial & Engineering Chemistry). 1942. V. 34. № 5. P. 551–557.
5. Khakhin L.A., Raeva V.M., Frolkova A.K. // Uchyonye zapiski MITHT. 2004. № 11. P. 84–91.
6. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Khakhin L.A. Pravilo faz Gibbsa (The Gibbs phase rule): textbook. M.: MITHT, 2008. 48 p.
7. Khakhin L.A. Razrabotka ehntropijnoj ocenki raboty rektifikacionnykh kolonn i funkcional'nykh kompleksov (The development of the entropy performance evaluation of distillation columns, and functional complexes): abstract of the PhD dissertation. M., 2009. 219 p.
8. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.
9. Frolkova A.K., Serafimov L.A., Pavlenko T.G. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1992. V. 26. № 2. P. 281–286.

11. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 238 с.
12. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 2010. 408 с.
13. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы: монография. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
14. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.
15. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов: дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2000. 364 с.
16. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6 № 2. С. 98–103.
17. Frolkova A.V., Vityukov S.A., Frolkova A.K. The separation of ternary system isopropyl alcohol – 1,2-dichloroethane – water in rectification complex with Florentine vessel // XV Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2014». Zvenigorod, September 2014. М.: МИТХТ, 2014. P. 37.
18. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. М.: Мир, 1989. 664 с.
19. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: справочник / Под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 1407 с.
20. Vicente Gomis, Alicia Font Mar'ia Dolores Saquete, Jorge Garc'ia-Cano. // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 385. P. 29–36.
21. Stephenson R.M. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 80–95.
22. Королева Т.А., Тарасова М.Н., Лазуткина Ю.С. Изучение основных физико-химических свойств бутанольно-толуольной смеси в производстве лакокрасочных материалов // Горизонты образования. Научно-образовательный журнал АлтГУ. 2007. Вып. 9. Материалы 4-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь – 2007». Секция «Химическая техника и инженерная экология». С. 2–3.
23. Rawat B.S., Gupta S.K., Nanoti S.M., Krishna R. // Fluid Phase Equilibria. 1987. V. 38. P. 155–161.
24. Мерцлин Р.В. // Журн. общей химии. 1938. Т. 8 № 17. С. 1742–1755.
25. Фролкова А.В., Клиндухова А.Г., Фролкова А.К. Реализация предельных четких разделений смесей в неоднородных комплексах: теория и расчет // Сб. тезисов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии - 2015». Москва. 11-12 ноября 2015. С. 30–31.
10. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Klindukhova A.G., Vityukov S.A. // Tonkie Khimicheskie Tekhnologii (Fine Chem. Tech.). 2015. V. 10. № 4. P. 22–28.
11. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-khimicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii (Physico-chemical fundamentals of distillation and rectification). L.: Khimiya, 1975. 238 p.
12. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. Principy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (The principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis): textbook for high schools. М.: Vysshaya shkola, 2010. 408 p.
13. Frolkova A.K. Razdelenie azeotropnykh smesey. Fiziko-khimicheskie osnovy i tekhnologicheskie priemy (Physico-chemical principles and technological methods): monograph. М.: Gumanitar. Izd. Centr VLADOS, 2010. 192 p.
14. Serafimov L.A. // Zhurn. fiz. khimii. 1970. T. 44. № 4. P. 1021–1027.
15. Frolkova A.K. Teoreticheskie osnovy razdeleniya mnogokomponentnykh mnogofaznykh sistem s ispol'zovaniem funkcional'nykh kompleksov (Theoretical basis of separation of multicomponent multiphase systems using functional complexes): abstract of the Dr.Sc. dissertation. М.: МИТХТ, 2000. 364 p.
16. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Illarionov V.V. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2011. V. 6 № 2. P. 98–103.
17. Frolkova A.V., Vityukov S.A., Frolkova A.K. The separation of ternary system isopropyl alcohol – 1,2-dichloroethane – water in rectification complex with Florentine vessel // XV Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2014». Zvenigorod, September 2014. М.: МИТХТ, 2014. P. 37.
18. Uehjles S. Fazovye ravnovesiya v khimicheskoy tekhnologii (Phase equilibrium in chemical engineering): in 2 parts. М.: Mir, 1989. 664 p.
19. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropnye smesi (Azeotropic mixtures): a handbook / Ed. by prof. V.B. Kogan. L.: Khimiya, 1971. 1407 p.
20. Vicente Gomis, Alicia Font Mar'ia Dolores Saquete, Jorge Garc'ia-Cano. // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 385. P. 29–36.
21. Stephenson R.M. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 80–95.
22. Koroleva T.A., Tarasova M.N., Lazutkina Yu.S. Izuchenie osnovnykh fiziko-khimicheskikh svojstv butanol'no-toluol'noj smesi v proizvodstve lakokrasochnykh materialov (The study of the main physico-chemical properties butanone-toluene mixture in the manufacture of paints) // Gorizonty obrazovaniya. Nauchno-obrazovatel'nyj zhurnal AltGU. 2007. Iss. 9. Materials of the 4th all-Russian Scientific-technical Conf. of students, postgraduates and young scientists «Science and young people – 2007». Section «Chemical engineering and environmental engineering». P. 2–3.

23. Rawat B.S., Gupta S.K., Nanoti S.M., Krishna R. // Fluid Phase Equilibria. 1987. V. 38. P. 155–161.

24. Merclin R.V. // Zhurn. obshchej khimii. 1938. V. 8 № 17. P. 1742–1755.

25. Frolkova A.V., Klindukhova A.G., Frolkova A.K. Realizaciya predel'nykh chetkikh razdelenij smesej v neodnorodnykh kompleksakh: teoriya i raschet (The implementation limit of a clear separation of mixtures in inhomogeneous systems: theory and design) // Abstracts of VI all-Russian youth scientific-technical conference «High Chemical Technologies – 2015». Moscow. November 11-12, 2015. P. 30–31.