

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ НА РАСЧЕТ И СТРУКТУРУ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

К.Ю. Тархов, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор, А.М. Андреева, студент
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

П оказана важная роль, которую играют величина относительной летучести компонентов и связанные с ней единичные α -линии для исследования и выявления качественных и количественных закономерностей процесса ректификации многокомпонентных идеальных и неидеальных зеотропных смесей.

The importance of relative volatility of components and α -manifolds closely associated with this magnitude for investigation and revelation of qualitative and quantitative regularities of rectification of multicomponent ideal and non-ideal zeotropic mixtures is shown.

Ключевые слова: матрица относительных летучестей, фазовое равновесие, единичные α -многообразия, кратность, размерность, метод Андервуда, первый класс фракционирования.

Key words: relative volatility matrix, vapor-liquid equilibrium, Underwood method, first class of fractionalization

Как известно, ректификация является одним из широко используемых в настоящее время массообменных процессов в производствах основного органического и нефтехимического синтеза, в реакционных узлах которых получают, как правило, сложные многокомпонентные смеси, содержащие различное число компонентов и состоящие из соединений разнообразных классов, которые обладают различными свойствами. Как правило, соединения, принадлежащие к разным гомологическим рядам, склонны к образованию азеотропов различного типа, содержащих разное количество компонентов.

Энергетические затраты на осуществление процесса ректификации зависят от технологической схемы разделения, а выбор оптимальной структуры схемы разделения и создание оптимальных условий разделения реакционной смеси на целевые продукты (или фракции, имеющие товарную ценность), в свою очередь, определяются физико-химическими и химическими свойствами как отдельных компонентов, так и разделяемых смесей в целом. На всевозможных стадиях разделения смеси той или иной сложности выделяются фракции, содержащие разное число компонентов, которые также могут подвергаться разделению. В связи с этим возникает необходимость в исследованиях химических (термостабильность, реакционная способность и т.д.) и физико-химических свойств (азеотропия, относительная летучесть и т.д.) отдельных компонентов, различных составляющих смеси (бинарных, тройных и других смесей), а также разделяемой смеси в целом [1].

Основным вопросом при организации процесса ректификации является определение предельно возможных составов получаемых продуктов или отдельных фракций. Но также как и в случае существования различных ограниче-

ний при проведении химических реакций, так и при осуществлении процесса ректификации в любой двухсекционной колонне имеются ограничения, наличие которых приводит к тому, что не все составы являются достижимыми. Эти ограничения носят термодинамический характер и обусловлены топологическими и геометрическими особенностями структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар, на законах которого базируется процесс ректификации.

К таким особенностям фазовых диаграмм многокомпонентных зеотропных и азеотропных смесей, которые довольно часто играют существенную роль в организации процесса ректификации (определяют область развития процесса и достижимость тех или иных конечных составов продуктов ректификационного разделения) относятся различные граничные и внутренние многообразия линейной и криволинейной формы, например, изотермо–изобарические многообразия, складки на поверхностях равновесных температур кипения двухфазных систем жидкость–пар, единичные K -линии, единичные α -многообразия и многие другие.

В данной работе будут рассмотрены некоторые аспекты, связанные с отдельными свойствами единичных α -линий, а также уделено более подробное внимание вопросам, касающимся такой величины как относительная летучесть компонентов.

Относительная летучесть компонентов i и j есть отношение их коэффициентов распределения K_i и K_j между паровой и жидкой фазой, находящейся в равновесии, соответственно:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1)$$

При этом

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2)$$

$$K_j = \frac{y_j}{x_j}. \quad (2a)$$

Таким образом, учитывая соотношения (2) и (2a), выражение (1) можно записать:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j}. \quad (3)$$

Далее рассмотрим выражения для относительной летучести компонентов в идеальных и неидеальных двухфазных системах жидкость–пар.

Как правило, к идеальным системам относятся двухфазные системы жидкость–пар, в которых жидкая фаза подчиняется закону Рауля, а паровая фаза – закону Дальтона.

Согласно наиболее распространенной формулировке закон Рауля гласит, что равновесное парциальное давление (упругость пара) i -го компонента над смесью при определенной температуре равно произведению его упругости пара над чистым компонентом при той же температуре на его мольную долю в растворе [2]. Таким образом, математическое выражение этого закона для компонента i в жидкой фазе имеет вид:

$$P_i = P_i^0 x_i, \quad (4)$$

где P_i – парциальное давление i -го компонента; P_i^0 – давление насыщенного пара i -го компонента при температуре кипения раствора; x_i – содержание (концентрация) i -го компонента в жидкой фазе, мол. д.

В свою очередь для идеальной паровой фазы можно записать:

$$P_i = P y_i, \quad (5)$$

где P – общее давление; y_i – концентрация компонента i в паре, мол. д.

Подставив величину парциального давления i -го компонента P_i из выражения (5) в выражение (4) и разделив на общее давление P , получим математическую модель фазового равновесия жидкость–пар для идеальных смесей:

$$y_i = \frac{P_i^0 x_i}{P}. \quad (6)$$

Равновесие между жидкостью и паром обычно изучают при постоянном давлении (изобарические данные) или постоянной температуре (изотермические данные). Процесс ректификации в основном проводится при постоянном общем давлении, поэтому в случае изобарических данных необходимо иметь значения давления паров чистых компонентов, т.е. зависимость P_i^0 от температуры в каком-то интервале. Наиболее часто эта зависимость может быть задана уравнением Антуана, которое среди многих других уравнений получило особенно широкое применение:

$$\ln P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}, \quad (7)$$

где A_i, B_i, C_i – соответствующие коэффициенты Антуана для компонента i .

Следует отметить, что существует множество форм данного уравнения, разнообразие которых обусловлено различными размерностями величин давления и температуры, входящих в это уравнение. Несмотря на то, что уравнение Антуана было предложено довольно давно, оно остается одним из лучших для описания температурной зависимости давлений паров компонентов в приемлемом интервале температур и при давлениях, не слишком близких к критическому [3]. В этих условиях уравнение Антуана превосходит более поздние предложенные уравнения. Таким образом, уравнение Антуана является удобной и простой математической формой (корреляцией), позволяющей непосредственно (без использования итерационных алгоритмов) рассчитывать не только давление пара при заданной температуре, но и температуру кипения при заданном давлении. Уравнение Антуана оказывается всегда полезным и вполне достаточным при выполнении многочисленных и разнообразных расчетов фазового равновесия жидкость–пар по различным моделям.

Очевидно, выражение (6) можно записать для любого компонента. Подставим величину, определяемую уравнением (6), в выражения (2) и (2a) для коэффициентов равновесного распределения компонентов между жидкостью и паром и получим:

$$K_i = \frac{P_i^0}{P} \quad (8)$$

$$K_j = \frac{P_j^0}{P}. \quad (8a)$$

С учетом выражений (8) и (8a) уравнение (1) примет следующий вид:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^0}{P_j^0}. \quad (9)$$

Таким образом, в идеальных двухфазных системах жидкость–пар относительная летучесть равна отношению значений давлений паров чистых компонентов.

Аналогичным образом находится соответствующее выражение для относительной летучести компонентов в неидеальных смесях

Учитывать отклонения от идеальности, как правило, предлагается введением соответствующих коэффициентов: активности для жидкой фазы и летучести для паровой фазы:

$$\varphi_i = \frac{a_i^V}{y_i}, \quad (10)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i^L}{x_i}. \quad (11)$$

где φ_i – коэффициент летучести i -го компонента в паровой фазе; γ_i – коэффициент актив-

ности i -го компонента в жидкой фазе; a_i – активность i -го компонента в паровой (V) или жидкой (L) фазе. Активность компонента реального раствора может рассматриваться как сложная функция состава, температуры и давления.

При умеренных давлениях (обычно считают $P < 1$ МПа) и отсутствии ассоциации отдельных компонентов паровую фазу принимают идеальной и подчиняющейся закону Дальтона. В этом случае $\varphi_i = 1$, тогда для идеальной паровой фазы:

$$a_i^V = \frac{y_i P}{P_i^0} \quad (10a)$$

Из (11) следует, что

$$a_i^L = x_i \gamma_i \quad (11a)$$

В условиях фазового равновесия химические потенциалы компонентов в равновесных фазах равны. Так как равны химические потенциалы компонентов, то равны и их активности, т.е.

$$a_i^V = a_i^L \quad (12)$$

Приравняв выражения (10a) и (11a) и разделив на общее давление P , получим математическая модель фазового равновесия жидкость–пар для неидеальных смесей:

$$y_i = \frac{x_i P_i^0 \gamma_i}{P} \quad (13)$$

Таким образом, неидеальность смеси определяется жидкой фазой и учитывается с помощью введения коэффициентов активности компонентов γ_i , которые могут быть рассчитаны по различным уравнениям (например, уравнениям NRTL или Вильсона, которые относятся к группе так называемых уравнений локального состава).

Уравнение (13), как и уравнение (6) может быть записано для любого компонента. В результате некоторых несложных алгебраических преобразований, аналогичных уже проведенным для идеальных смесей, получим выражение для относительной летучести компонентов в неидеальных смесях:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^0 \gamma_i}{P_j^0 \gamma_j} \quad (14)$$

Сравнивая выражения (6) и (14) для относительной летучести в идеальных и неидеальных смесях, можно увидеть, что они отличаются наличием отношения коэффициентов активности соответствующих компонентов, которые учитывают отклонение от идеальности компонента в жидкой фазе при допущении об идеальности паровой фазы.

Одним из аспектов применения величины относительной летучести компонентов является ее использование для записи уравнения фазового равновесия.

Как известно, температура фазового равновесия определяется при условии, что неидеальна только жидкая фаза, а паровая идеальна:

$$\sum_{i=1}^n x_i P_i^0 \gamma_i = P \quad (15)$$

Но коэффициент равновесного распределения K_i компонента i между паром и жидкостью с учетом выражений (2) и (13) равен

$$\frac{P_i^0 \gamma_i}{P} = K_i \quad (16)$$

Следовательно, разделив правую и левую части выражения (15) на общее давление P получим:

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i P_i^0 \gamma_i}{P} = \sum_{i=1}^n K_i x_i = 1 \quad (17)$$

Допустим, в многокомпонентной смеси устанавливаются концентрация y_j произвольного компонента j в парах, определяемую тривиальным уравнением

$$y_j = K_j x_j \quad (18)$$

С учетом выражения (17), очевидно:

$$y_j = \frac{K_j x_j}{\sum_{i=1}^n K_i x_i} \quad (19)$$

В развернутом виде уравнение (19) запишется следующим образом:

$$y_j = \frac{K_j x_j}{K_1 x_1 + K_2 x_2 + \dots + K_i x_i + \dots + K_n x_n} \quad (19a)$$

Разделив числитель и знаменатель (19) на коэффициент распределения любого из компонентов, например k , получим:

$$y_j = \frac{\alpha_{jk} x_j}{\sum_{i=1}^n \alpha_{ik} x_i} \quad (20)$$

Так как $\sum_{i=1}^n x_i = 1$, очевидно $x_k = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i$, а также с учетом $\alpha_{kk} = 1$, получим уравнение фазового равновесия, выраженное через относительные летучести компонентов:

$$y_j = \frac{\alpha_{jk} x_j}{\sum_{i=1}^{n-1} (\alpha_{ik} - 1)x_i + 1} \quad (21)$$

где индекс k может принадлежать любому компоненту и принимать значения $k=1, 2, 3, \dots, n$, причем величина k сохраняется для всех элементов суммы. Индекс i при закреплённом k в свою очередь принимает значения $i=1, 2, 3, \dots, n; i \neq k$.

Следует отметить, что в качестве базового компонента может быть выбран любой из компонентов n -компонентной смеси. В рассматриваемом случае для выбранного базового компонента k ($j=k$) с учетом $\alpha_{kk} = 1$ уравнение (21) примет вид:

$$y_k = \frac{x_k}{\sum_{i=1}^{n-1} (\alpha_{ik} - 1)x_i + 1} \quad (22)$$

Проиллюстрируем полученные выше выражения для уравнения фазового равновесия на примерах для бинарных и трехкомпонентных

смесей. Например, для бинарной смеси имеем при $k=2$ (с учетом $\alpha_{22}=1$ и $x_2=1-x_1$)

$$y_1 = \frac{\alpha_{12}x_1}{\alpha_{12}x_1 + \alpha_{22}x_2} = \frac{\alpha_{12}x_1}{\alpha_{12}x_1 + x_2} = \frac{\alpha_{12}x_1}{(\alpha_{12}-1)x_1 + 1}. \quad (23)$$

$$y_2 = \frac{\alpha_{22}x_2}{\alpha_{12}x_1 + \alpha_{22}x_2} = \frac{x_2}{\alpha_{12}x_1 + x_2} = \frac{x_2}{(\alpha_{12}-1)x_1 + 1}. \quad (23a)$$

Для трехкомпонентной смеси ($k=3$) уже возможны несколько случаев. В общем случае фазовое равновесие в трехкомпонентной смеси любой физико-химической природы, состоящей из жидкости и пара, можно представить в трех формах в зависимости от того, концентрации каких двух из трех компонентов считаются независимыми.

Если независимыми являются компоненты 1 и 2 (базовый компонент 3), то

$$y_1 = \frac{\alpha_{13}x_1}{(\alpha_{13}-1)x_1 + (\alpha_{23}-1)x_2 + 1}. \quad (24)$$

$$y_2 = \frac{\alpha_{23}x_2}{(\alpha_{13}-1)x_1 + (\alpha_{23}-1)x_2 + 1} \quad (24a)$$

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 \quad (24б)$$

Если базовым является компонент 2, а независимыми – компоненты 1 и 3, то

$$y_1 = \frac{\alpha_{12}x_1}{(\alpha_{12}-1)x_1 + (\alpha_{32}-1)x_3 + 1} \quad (25)$$

$$y_3 = \frac{\alpha_{32}x_3}{(\alpha_{12}-1)x_1 + (\alpha_{32}-1)x_3 + 1} \quad (25a)$$

$$y_2 = 1 - y_1 - y_3 \quad (25б)$$

Наконец, третий случай соответствует условию, когда независимые компоненты 2 и 3 (базовый компонент 1)

$$y_2 = \frac{\alpha_{21}x_2}{(\alpha_{21}-1)x_2 + (\alpha_{31}-1)x_3 + 1}. \quad (26)$$

$$y_3 = \frac{\alpha_{31}x_3}{(\alpha_{21}-1)x_2 + (\alpha_{31}-1)x_3 + 1}. \quad (26a)$$

$$y_1 = 1 - y_2 - y_3. \quad (26б)$$

Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с величиной относительной летучести компонентов, применительно к бинарным смесям.

Как известно, в расчетах процесса ректификации широко применяются диаграммы фазового равновесия жидкость–пар при постоянном давлении. Абсциссой и ординатой в таких диаграммах, например для бинарных смесей, служат стороны квадрата.

С целью большей наглядности для оценки трудности разделения смеси на диаграмму фазового равновесия обычно помимо кривой фазового равновесия жидкость–пар наносят и прямую линию, соединяющую концы кривой равновесия, т.е. диагональ квадрата. Для любой точки, лежащей на диагонали квадрата, ее ордината равна абсциссе, т.е. $y=x$.

Поэтому все вертикальные отрезки, заключенные между кривой фазового равновесия и диагональю, при любом составе x , представляют собой разности $(y-x)$, которые являются мерой обогащения паровой фазы легколетучим

компонентом по сравнению с жидкой при достижении равновесия. В то же время они позволяют судить и о величине относительной летучести компонентов разделяемой смеси. Чем больше разности $(y-x)$, тем, в общем случае, больше относительная летучесть разделяемых компонентов и тем легче, вообще говоря, смесь для разделения. Таким образом, легкоразделяемые смеси с большой относительной летучестью компонентов будут представлены кривыми фазового равновесия, наиболее удаленными от диагонали. Наоборот, чем труднее смеси для разделения, тем ближе к диагонали будут проходить их кривые фазового равновесия.

Как было сказано выше, для идеальных смесей относительная летучесть компонентов определяется выражением (9). В свою очередь коэффициенты равновесного распределения компонентов между жидкостью и паром, как и упругости паров чистых компонентов, резко изменяются с температурой. Однако их отношение, т.е. относительная летучесть α_{12} , мало зависит от температуры. Поэтому при рассмотрении процесса ректификации бинарных смесей принято считать $\alpha_{cp} \approx const$, численно равной среднему арифметическому значению относительной летучести в пределах рабочих температур верха и низа ректификационной колонны.

Повышенная точность в определении относительной летучести может потребоваться в тех случаях, когда ее значение близко к единице или когда ее крайние значения в пределах рабочих условий процесса ректификации значительно отличаются друг от друга. В таких случаях наиболее простым и точным решением этого вопроса, в отличие от других, следует признать предложение Либинсона и Малахова [4]. Эти исследователи рассматривают изменение относительной летучести по колонне при ректификации идеальных бинарных смесей как линейную функцию состава, т.е.

$$\alpha_{12} = cx_1 + d, \quad (27)$$

где c и d – некоторые постоянные, определяемые по каким-либо известным точкам этой прямой.

Высокая точность предлагаемой зависимости подтверждается сравнением результатов вычислений с экспериментальными данными по равновесию многих идеальных смесей. Такая точность позволила авторам рекомендовать уравнение для широко применения в различных теоретических исследованиях.

Подставив в общее уравнение кривой фазового равновесия для идеальных смесей (23) значение α_{12} из уравнения (27), они получили более точное уравнение кривой фазового равновесия идеальной бинарной смеси:

$$y_1 = \frac{(cx_1 + d)x_1}{(cx_1 + d - 1)x_1 + 1}. \quad (28)$$

В зависимости от природы компонентов, составляющих разделяемую смесь, значения относительной летучести могут различаться в весьма широких пределах: от единицы до бесконечности. Так, при $\alpha_{12}=1$ уравнение (23) переходит в уравнение диагонали $y_1=x_1$, что указывает на невозможность разделения смеси ректификацией. При $\alpha_{12}=\infty$ уравнение (23) после раскрытия неопределенности путем деления числителя и знаменателя на α_{12} дает $y_1=1$. Это означает, что второй компонент разделяемой смеси является совершенно нелетучим, и поэтому легколетучий компонент может быть полностью выделен практически в чистом виде обычной перегонкой без применения ректификации.

На рис. 1 представлены диаграммы фазового равновесия жидкость–пар двух бинарных смесей: этанол–изопропанол и ацетон–хлорбензол, экспериментальные данные по парожидкостному равновесию для которых представлены в [5]. На каждой из диаграмм, по оси абсцисс которой откладывается содержание со-

ответствующего первого компонента в жидкой фазе, а по оси ординат – его содержание в паровой фазе, построена кривая фазового равновесия и нанесена диагональ квадрата. Из приведенного рисунка видно, что кривая фазового равновесия для бинарной смеси этанол–изопропанол (рис. 1а) находится на очень близком расстоянии к диагонали, что позволяет говорить о достаточно малой относительной летучести. Для смеси ацетон–хлорбензол (рис. 1б), наоборот, можно судить о большой относительной летучести компонентов потому, что равновесная кривая наиболее удалена от диагонали. Данные выводы подтверждаются проведенными по формуле (3) расчетами величины относительной летучести компонентов в представленных бинарных смесях по имеющимся экспериментальным данным [5]. Диапазон изменения значений α_{12} в смеси этанол–изопропанол составил примерно 1.16÷1.22, для смеси ацетон–хлорбензол этот интервал оказался существенно выше – 2.34÷11.57.

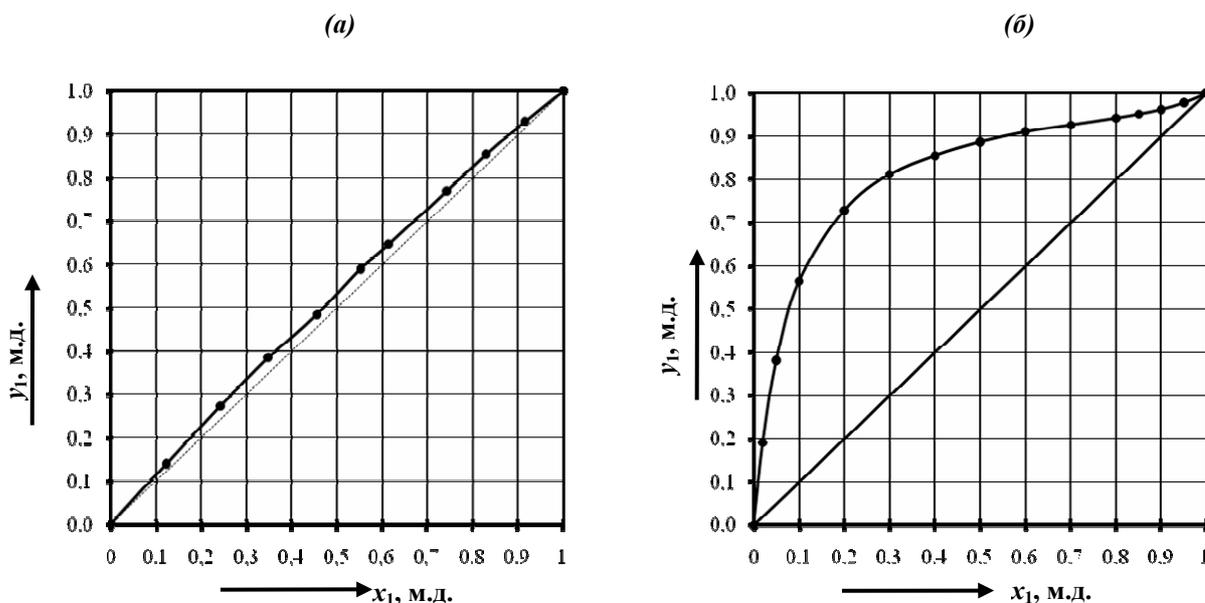


Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия бинарных смесей: (а) этанол–изопропанол; (б) ацетон–хлорбензол.

Однако относительная летучесть не является еще полным критерием трудности разделения смеси в каждом конкретном случае. Кроме того, трудность разделения зависит от составов начальных и конечных продуктов. Например, в практике известны случаи, когда содержание легколетучих компонентов в исходной смеси настолько мало, что, несмотря на вполне достаточную относительную летучесть, разделение таких смесей ректификацией значительно затрудняется и становится даже невыгодным, главным образом из-за больших затрат энергии на единицу продукта.

Наиболее полными критериями трудности проведения процесса ректификации могут служить минимальное флегмовое число и минимальное число теоретических тарелок [6]. Эти параметры зависят и от положения кривой равновесия, т.е. от относительной летучести составляющих компонентов, и от состава начальных и конечных продуктов.

Как правило, в производствах основного органического синтеза образуются сложные неидеальные многокомпонентные смеси, которые могут характеризоваться как «малыми» (например, положительное и отрицательное отклонения от закона

Рауля), так и «большими» отклонениями (азетропные системы) от идеальности.

На рис. 2 представлены различные виды за-

висимости коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы для бинарных азеотропных смесей.

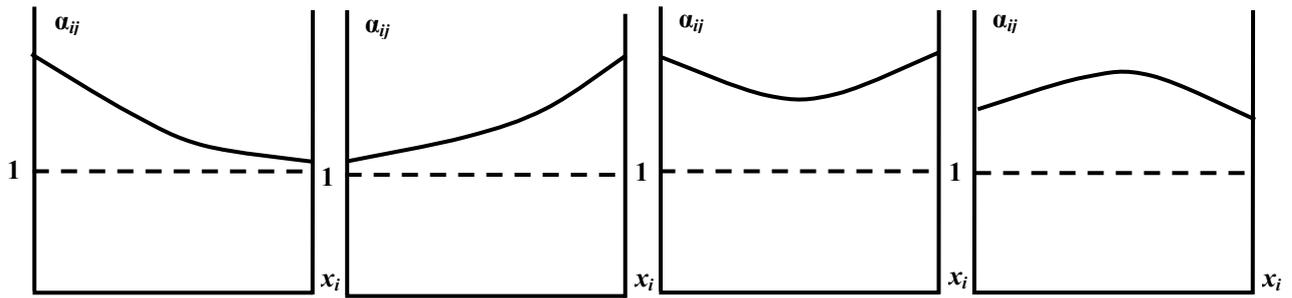


Рис. 2. Зависимость коэффициента относительной летучести α_{ij} от состава жидкой фазы в бинарных азеотропных системах.

С величиной относительной летучести компонентов непосредственно связано такое важное и ключевое понятие как матрица относительных летучестей, которая может быть записана для любой смеси в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \dots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & \dots & \alpha_{2n} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & \dots & \alpha_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{n1} & \alpha_{n2} & \alpha_{n3} & \dots & \alpha_{nn} \end{pmatrix} \quad (29)$$

Матрица относительных летучестей является квадратной, т.к. в ней число строк совпадает с числом столбцов. Порядок α -матрицы (число столбцов и число строк) равен числу компонентов рассматриваемой смеси [7].

Для любой матрицы относительных летучестей справедливы следующие соотношения:

$$\alpha_{ii} = 1. \quad (30)$$

$$\alpha_{ij}\alpha_{ji} = 1. \quad (31)$$

$$\frac{\alpha_{ik}}{\alpha_{jk}} = \alpha_{ij}. \quad (32)$$

$$\frac{\alpha_{ki}}{\alpha_{kj}} = \alpha_{ji}. \quad (33)$$

Очевидно, что основой для вывода записанных выше соотношений (30)–(33) является выражение (1).

Проиллюстрируем использование формул (30)–(33) для записи матрицы относительных летучестей бинарных и трехкомпонентных смесей. Для бинарной смеси матрица относительных летучестей имеет вид

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{pmatrix}$$

Из (30) и (31) следует, что

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = 1, \quad \alpha_{12} = \frac{1}{\alpha_{21}}$$

С учетом этого получим

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} \\ \frac{1}{\alpha_{12}} & 1 \end{pmatrix}$$

Очевидно, что независимой переменной является только одна величина относительной летучести.

Матрица относительных летучестей для трехкомпонентной смеси имеет вид:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

Учитывая, что $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = 1$, получим

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 \end{pmatrix}$$

Так как

$$\alpha_{21} = \frac{1}{\alpha_{12}}, \alpha_{31} = \frac{1}{\alpha_{13}}, \alpha_{32} = \frac{1}{\alpha_{23}}, \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{12}} = \alpha_{23}, \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{13}} = \alpha_{32}$$

то матрица относительных летучестей для трехкомпонентной смеси может быть записана в виде:

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \frac{1}{\alpha_{12}} & 1 & \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{12}} \\ \frac{1}{\alpha_{13}} & \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{13}} & 1 \end{pmatrix}$$

В этом случае число независимых относительных летучестей равно двум.

Таким образом, из соотношения (30) следует, что элементы на главной диагонали матрицы относительных летучестей всегда равны 1.

Число независимых относительных летучестей, определяющее фазовое равновесие в любой

точке концентрационного симплекса – это наименьшее число α_{ij} , которые нельзя получить друг из друга, но из которых могут быть получены все остальные относительные летучести. В общем случае число независимых относительных летучестей (обозначим его символом λ) на единицу меньше числа компонентов и равно $\lambda=n-1$,

$$(34)$$

Таблица 1. Число независимых относительных летучестей в смесях с $n=2\div 10$.

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n^2	4	9	16	25	36	49	64	81	100
λ	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Также из выражений (30)–(33) следует, что любая квадратная матрица относительных летучестей является сингулярной (вырожденной), т.к. ее определитель всегда равен нулю. Данный факт легко проверяется, если вычислить определитель, например, для преобразованной с учетом формул (30) и (31) матрицы относительных летучестей бинарной смеси (этот тривиальный пример выбран по причине того, что содержит простые, не очень громоздкие математические выкладки):

$$\begin{vmatrix} 1 & \alpha_{12} \\ \frac{1}{\alpha_{12}} & 1 \end{vmatrix} = 1 \cdot 1 - \alpha_{12} \cdot \frac{1}{\alpha_{12}} = 0.$$

Следует отметить, что полученные выше выражения для уравнения фазового равновесия могут быть получены с использованием транспонированной матрицы относительных летучестей, которая с учетом соотношения (30) имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{21} & \alpha_{31} & \dots & \alpha_{n1} \\ \alpha_{12} & 1 & \alpha_{23} & \dots & \alpha_{n2} \\ \alpha_{13} & \alpha_{32} & 1 & \dots & \alpha_{n3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{1n} & \alpha_{2n} & \alpha_{3n} & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Независимыми в транспонированной матрице являются относительные летучести любой из ее строк или столбцов. Остальные элементы (строки или столбцы) могут быть получены с помощью формул (30)–(33). Таким образом, при выводе уравнения фазового равновесия можно использовать любой из столбцов или любую из строк в транспонированной матрице относительных летучестей. В результате будет получен один единственный набор составов паровой фазы $\langle y_1, y_2, y_3, \dots, y_{n-1} \rangle$, независимо от того, через какой набор относительных летучестей (столбец) матрицы (35) записано уравнение фазового равновесия.

Особый интерес представляют так называемые единичные α -многообразия, которые впервые были рассмотрены в работе [8], в которой был исследован ход единичных α -линий для различных типов диаграмм фазового равновесия двухфазных трехкомпонентных смесей, а также приведено следующее определение: единичным α -

т.е. размерности концентрационного симплекса для рассматриваемой смеси. Это число намного меньше числа относительных летучестей, входящих в α -матрицу и равно n^2 . В табл. 1 приведены число независимых относительных летучестей (λ), их общее число (n^2) для смесей, число компонентов (n) в которых меняется от двух до десяти.

многообразием, вложенным в концентрационное пространство, соответствующее жидкой или паровой фазе, принято называть такое многообразие, для которого относительная летучесть определенной пары компонентов или некоторой совокупности пар компонентов равна единице.

В концентрационных симплексах единичное α -многообразие встречается в тех случаях, когда относительная летучесть одной или нескольких пар компонентов равна единице, т.е. единичное α -многообразие характеризуется тем, что вдоль него одна относительная летучесть или несколько относительных летучестей равны единице, т.е. выполняется следующее условие:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} = 1. \quad (36)$$

При рассмотрении и анализе единичных α -многообразий важную роль играют такие понятия как кратность и размерность единичного α -многообразия.

Кратностью единичного α -многообразия называется число пар компонентов, для которого выполняется равенство (36) и в данной работе обозначается символом ρ . Таким образом, под кратностью ρ единичного α -многообразия понимается число относительных летучестей, величины которых равны единице.

Отсутствие единичных α -многообразий в концентрационных симплексах означает равенство кратности нулю ($\rho=0$). В свою очередь, наличие единичного α -многообразия, кратность которого равна $n-1$, соответствует n -компонентному азеотропу, т.е. азеотропной точке, находящейся внутри концентрационного симплекса.

Как было сказано выше, вторым важным понятием, характеризующим особенности единичных α -многообразий, является их размерность, которая обозначается m_ρ и в общем случае равна

$$m_\rho = n - \rho - 1, \quad (37)$$

где n – число компонентов.

Таким образом, единичное α -многообразие первой кратности имеет размерность $n-2$, т.е. меньше размерности концентрационного симплекса, равной $n-1$, на единицу. Это в свою очередь приводит к тому, что в концент-

рациональном симплексе имеется две области, в одной из которых $\alpha_{ij} < 1$, а в другой – $\alpha_{ij} > 1$.

В табл. 2 ограничимся рассмотрением основных характеристик (кратности и размерности) единичных α -многообразий для смесей, число компонентов которых изменяется от двух до пяти, что соответствует бинарным, трех-, четырех- и пятикомпонентным смесям.

Таблица 2. Кратность и размерность единичных α -многообразий в бинарных, трех-, четырех- и пятикомпонентных смесях.

n	ρ				
	1	2	3	4	5
2	0				
3	1	0			
4	2	1	0		
5	3	2	1	0	

Нулевая размерность при любом числе компонентов n соответствует азеотропной точке.

Следует отметить, что рассматриваются случаи наличия единичных α -многообразий в какой-либо n -компонентной смеси. Тогда из таблицы 1 видно, что кратность единичного α -многообразия заключена в пределах:

$$1 \leq \rho \leq n - 1. \quad (38)$$

Это означает, что минимальное значение кратности всегда равно 1 ($\rho_{min}=1$), т.е. имеется лишь одна пара компонентов, величина относительной летучести которой равна единице. Максимальная кратность единичного α -многообразия на единицу меньше числа компонентов и равна $\rho_{max}=n-1$. В свою очередь, размерность единичного α -многообразия изменяется в интервале:

$$0 \leq m_\rho \leq n - 2. \quad (39)$$

Для более наглядной иллюстрации вышеприведенных соотношений рассмотрим пятикомпонентную смесь, для которой возможны следующие наборы (кортежи) значений кратности и размерности единичного α -многообразия:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{pmatrix} \quad m = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (40)$$

Сумма этих двух кортежей даст набор, в котором все элементы будут иметь одно и то же значение на единицу меньше числа компонентов и равное $n-1$:

$$\rho + m = n - 1 = \begin{pmatrix} 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \end{pmatrix}. \quad (41)$$

Таким образом, для рассмотрения и изучения могут быть выбраны два общих случая, один из которых будет связан с выявлением и исследованием закономерностей единичных α -

многообразий нулевой кратности, а второй – посвящен вопросам, касающимся единичных α -многообразий кратности выше нулевой.

Пусть имеется некоторая n -компонентная зеотропная смесь, температуры кипения индивидуальных компонентов которой образуют ряд $T_1 < T_2 < \dots < T_{n-1} < T_n$. Такое ранжирование позволяет судить о том, что в многокомпонентных зеотропных смесях понятия «самый легколетучий» и «самый тяжелокипящий» компонент носят глобальный характер. Для азеотропных смесей и зеотропных смесей, где имеются единичные α -линии, эти же понятия имеют локальный характер.

Единичное α -многообразие нулевой кратности представляет собой плоскость и охватывает весь концентрационный симплекс, например, в случае трехкомпонентных смесей – все поле треугольника Гиббса. До недавнего времени считалось, что единичные α -многообразия нулевой кратности не являются специфическими и в них не отражаются особенности фазового поведения системы. Но в работе [9] было показано, что в зеотропных смесях закономерности единичных α -многообразий нулевой кратности определяются закономерностями векторных полей нод, фундаментальное свойство которых проявляется в том, что сопряженные симплексы являются открытыми множествами, т.е. множествами без своей границы. Напомним, что граничные элементы концентрационного симплекса, которые пересекает прямая, являющаяся направляющим вектором для равновесной ноды жидкость-пар, называются сопряженными симплексами.

Одним из проявлений вышеупомянутого фундаментального свойства является расчет минимального флегмового числа по методу, предложенному Андервудом для идеальных смесей, подаваемых в виде кипящей жидкости, при допущении о постоянстве относительных летучестей компонентов, величины которых входят в два основных уравнения, используемых в этом методе [10]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_i^F}{\alpha_{ij} - \theta} = 0, \quad (42)$$

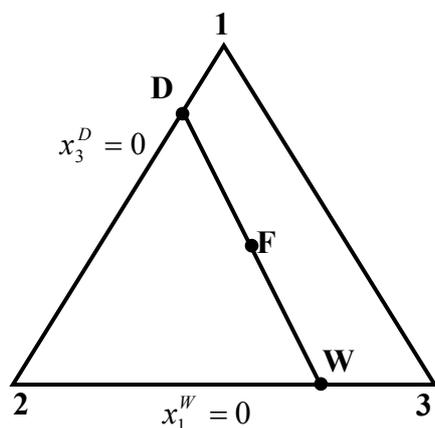
$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_i^D}{\alpha_{ij} - \theta} = R_{MIN} + 1, \quad (43)$$

где θ – корни уравнения Андервуда; x_i^F и x_i^D – содержание i -го компонента в жидкой фазе исходной смеси и в дистилляте, соответственно.

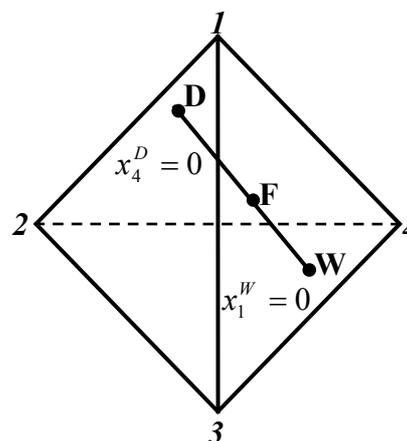
Отсутствие единичных α -многообразий также является одним из основных фундаментальных свойств векторных полей нод зеотропных смесей при исследовании и выявлении качественных и количественных закономерностей процесса ректификации в режиме первого класса фракционирования при минимальном

флегмовом числе и допущении о равенстве состава исходной смеси, подаваемой на разделение в ректификационную колонну, составу на тарелке питания [11, 12]. В этом случае равновесные ноды жидкость-пар, соответствующие исходной смеси, представляют собой направляющие векторы линий материального баланса, которые определяют составы конечных продуктов ректификации (дистиллята и кубового продукта).

В общем случае в многокомпонентной зеотропной смеси при отсутствии единичных α -многообразий продолжение любой ноды всегда пересекает граничные элементы концентрационного симплекса размерности $n-2$, один из которых примыкает к легколетучему компоненту и в нем отсутствует тяжелокипящий компонент, а другой примыкает к тяжелолетучему компоненту и в нем отсутствует легкокипящий компонент. Таким образом, линия материального баланса не пересекает ни одной вершины концентрационного симплекса, соответствующей чистому компоненту.



(а)



(б)

Рис. 3. Предельные составы дистиллята и кубового продукта при ректификации в режиме первого класса фракционирования (а) трехкомпонентных смесей; (б) четырехкомпонентных смесей.

Таблица 3. Сопряженные граничные элементы для концентрационных симплексов трех-, четырех- и пятикомпонентных смесей.

Число компонентов n	Концентрационный симплекс	Сопряженные граничные элементы
3	Треугольник (123)	Стороны 12 и 23
4	Тетраэдр (1234)	Треугольники 123 и 234
5	Пентагон (12345)	Тетраэдры 1234 и 2345

При этом продолжение любой ноды никогда не пройдет:

- через вершины 1, 2, 3 и сторону 13 для трехкомпонентной смеси;
- для четырехкомпонентной смеси через вершины чистых компонентов, а также через стороны граничных треугольников 12, 13, 23, 24 и 34 и граничные треугольники 124 и 134;
- в пятикомпонентной смеси через вершины пентагона, стороны 12, 1-3, 14, 23, 24,

При ректификации в первом классе фракционирования невозможно получить чистые компоненты, при этом предельными составами дистиллята и кубового продукта являются составы, в которых концентрация самого тяжелолетучего компонента в дистилляте равна нулю, а в кубовом продукте равна нулю концентрация самого легколетучего компонента.

Для трехкомпонентных смесей рассмотренный выше случай соответствует предельному составу дистиллята, лежащего на ребре 12 и предельному составу кубового продукта, лежащему на ребре 23 (рис. 3а). Для четырехкомпонентных смесей предельный состав дистиллята состоит из компонентов 123, а предельный состав кубового продукта – из компонентов 234 (рис. 3б). В пятикомпонентной смеси дистиллят содержит в пределе компоненты 1234, а кубовый продукт – компоненты 2345.

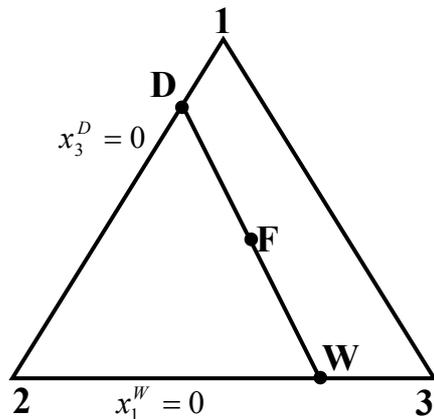
В табл. 3 представлены сопряженные граничные элементы, соответствующие концентрационным симплексам трех-, четырех- и пятикомпонентных смесей.

34, 25, 35, 45, а также треугольники 123, 234, 345 и тетраэдры 1235, 2345 и 1345.

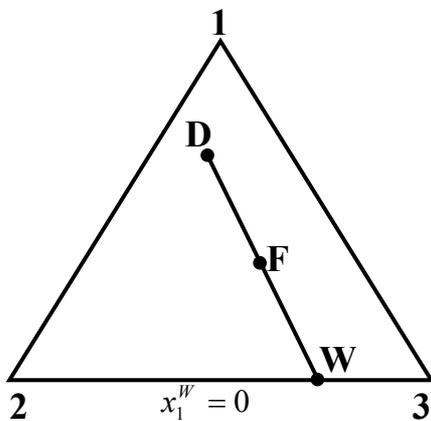
Для первого класса фракционирования, если состав исходной смеси не лежит на единичном α -многообразии, обычно используют следующие термины, которые были введены для общего случая адиабатической ректификации.

Четким разделением смеси будем называть разделение, в котором в дистилляте отсутствует самый тяжелолетучий компонент, а в кубовом

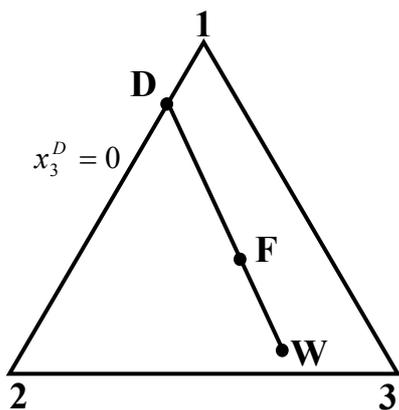
продукте – самый легколетучий (рис. 4а). По обоим конечным продуктам это предельно возможные случаи режима первого класса фракционирования.



а



б



в

Рис. 4. Предельные случаи режима первого класса фракционирования на примере трехкомпонентной зеотропной смеси, исходный состав которой не лежит на единичном α -многообразии: (а) четкое разделение; (б) получеткое разделение относительно дистиллята; (в) получеткое разделение относительно кубового продукта

Если в дистилляте присутствуют все компоненты, а кубовый продукт содержит $(n-1)$ компонент, то такой режим будет получетким относительно дистиллята (рис. 4б). Если же дистиллят содержит $(n-1)$ компонентов, а в кубовом продукте присутствуют все компоненты, то такой режим, в свою очередь, будет получетким относительно кубового продукта (рис. 4в).

Таким образом, если состав исходной смеси не находится на единичном α -многообразии, в первом классе фракционирования возможны одно четкое и два получетких разделения.

Понятие единичного α -многообразия кратности выше нулевой тесно связано с понятием секущих в концентрационных симплексах. В работе [13] даны определения таким понятиям как секущая, кратность секущей, приведены размерность и конфигурации секущих различной кратности, а также соответствующие им сопряженные граничные элементы для неидеальных смесей с числом компонентов от 3 до 10 включительно.

Как показали исследования различных режимов ректификации, структуру единичных α -линий необходимо учитывать при установлении множества возможных схем и продуктов разделения, что делает актуальной разработку классификации единичных α -многообразий для различных типов фазовых диаграмм.

В работе [14] на основе принятых допущений и выдвинутых утверждений с учетом вытекающих из них следствий были выявлены и представлены для трехкомпонентных зеотропных смесей 33 типа диаграмм единичных α -линий, отличающихся не только ходом этих многообразий, но и их числом.

На диаграмме трехкомпонентной зеотропной системы могут существовать до трех различных единичных α -линий – α_{12} , α_{13} и α_{23} . При этом каждая единичная α -линия может быть двух типов: двухсторонней, когда ее граничные α -точки лежат на двух сторонах фазового треугольника, и односторонней, когда граничные α -точки лежат на одной стороне треугольника. Необходимость разделения единичных α -линий на два типа связана с принципиально различной укладкой пучков дистилляционных линий в концентрационном симплексе для каждого из этих типов. На диаграммах с одной единичной α -линией могут быть линии $\alpha_{12}=1$ и линии $\alpha_{23}=1$. Линия $\alpha_{13}=1$ в качестве самостоятельной не существует, т.к. ее существование противоречит принятым допущениям и утверждениям.

Из 33 возможных видов на данный момент натурным экспериментом и моделированием фазового равновесия жидкость–пар с использованием уравнений локальных составов найдены

и подтверждены 16 типов таких диаграмм [15], которые приведены на рис. 5.

В отличие от примеров, когда состав исходной смеси, подаваемой на разделение в ректификационную колонну, не принадлежит еди-

ничному α -многообразию, в случаях, когда этот состав лежит на единичной α -линии, наблюдается совершенно иная картина при ректификации в режиме первого класса фракционирования.

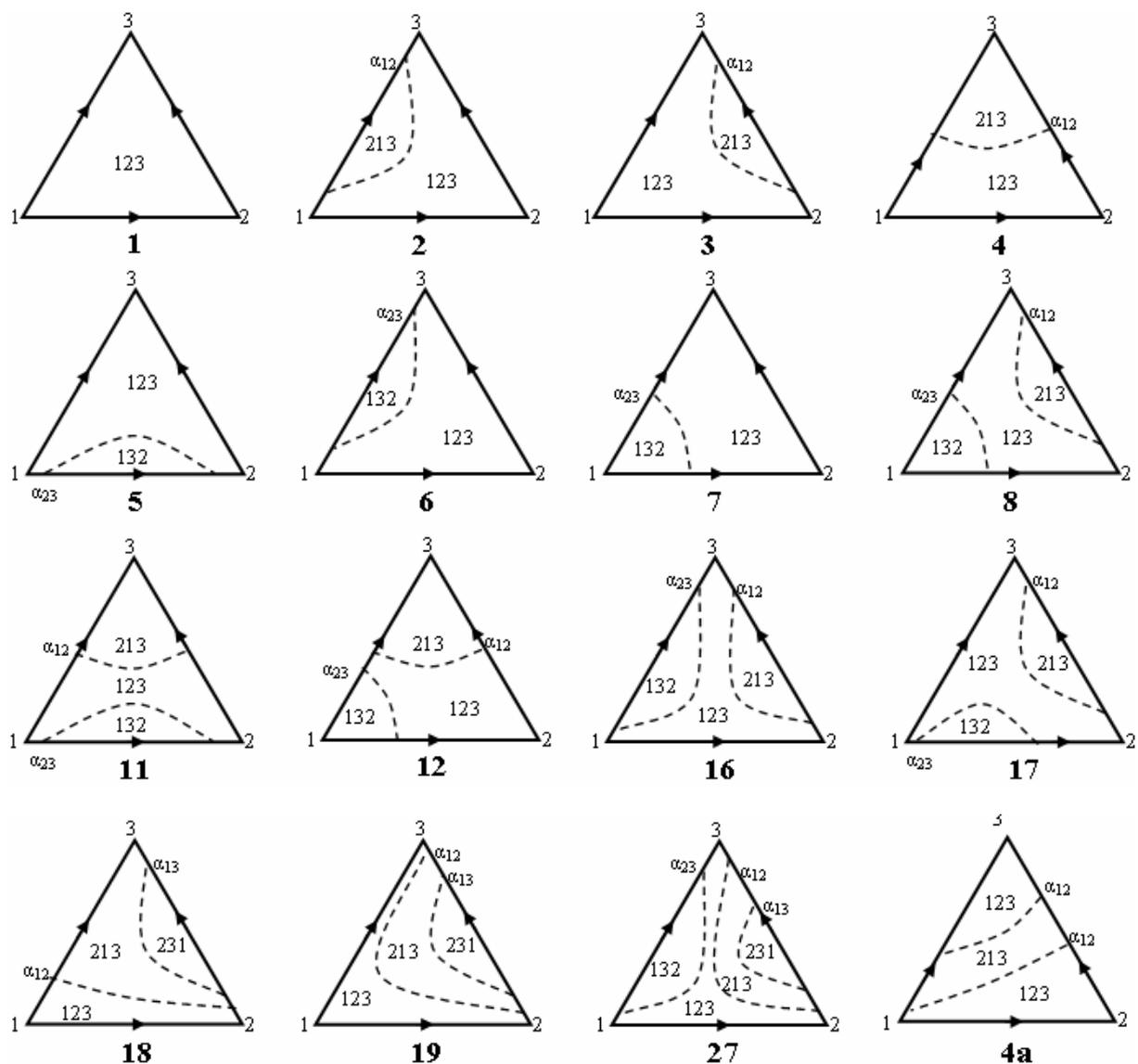


Рис. 5. Диаграммы единичных α -многообразий в трехкомпонентных зеотропных смесях (показаны пунктиром), Для каждой области показаны последовательности летучести компонентов.

На рис. 6а представлен случай ректификации трехкомпонентной зеотропной смеси, имеющей диаграмму 4, в режиме первого класса фракционирования. Как видно из рисунка, состав исходной смеси лежит на единичной α -линии ($\alpha_{23}=1$) и здесь реализуется первое заданное разделение, при котором в качестве дистиллята выделяется фракция или компонент, имеющий наименьшую температуру кипения. В свою очередь на рис. 6б рассматриваемой тройной системе соответствует диаграмма 7, состав исходной смеси опять же принадлежит единичному α -многообразию ($\alpha_{12}=1$), но в этом случае уже реализуется второе заданное разделение, при

котором в качестве кубового продукта выделяется фракция или компонент, имеющий наибольшую температуру кипения.

Следовательно, при ректификации в режиме первого класса фракционирования, когда состав исходной многокомпонентной зеотропной смеси принадлежит единичному α -многообразию, можно получить практически чистый компонент 1 в дистилляте, а в кубовом продукте – практически чистое вещество n . Такая закономерность объясняется тем, что линия материального баланса, направляющим вектором которой служит равновесная нода жидкость–пар, соответствующая смеси любых исходных

составов расположенных на единичных α -многообразиях, в первом случае проходит через вершину 1, а во втором – через вершину n концентрационного симплекса.

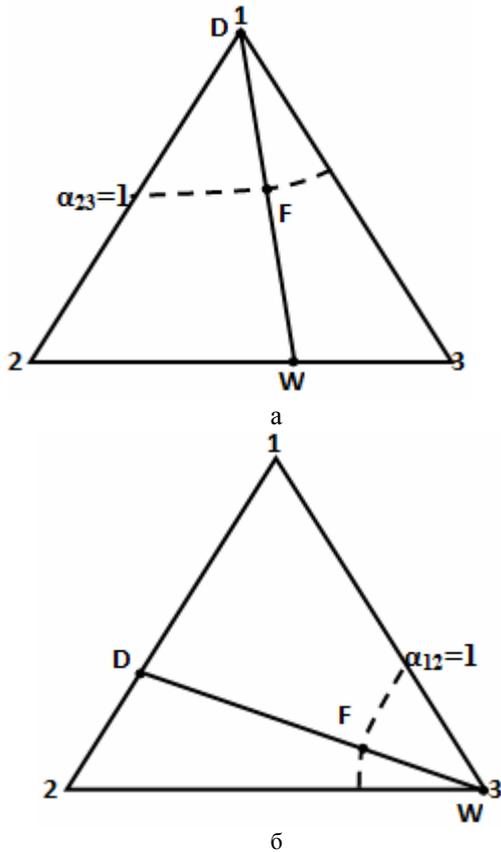


Рис. 6. Ректификация трехкомпонентной зеотропной смеси в режиме первого класса фракционирования в случае, когда состав исходной смеси лежит на многообразии (а) $\alpha_{23}=1$; (б) $\alpha_{12}=1$

Таким образом, в данной статье были представлены лишь некоторые прикладные аспекты

использования и особенности влияния величины относительной летучести компонентов и единичных α -многообразий, непосредственно связанных с этой величиной, на процесс ректификации многокомпонентных идеальных и неидеальных смесей. Безусловно, это лишь небольшая часть от всего того множества исследований, посвященных рассмотренным выше вопросам. Следует отметить, что многие из приведенных в данной работе формул, выражений, утверждений также играют существенную роль при рассмотрении и анализе азеотропных смесей, псевдоидеальных многообразий [16, 17], складок на поверхности равновесных температур [18], процесса экстрактивной ректификации в разных вариантах проведения [19, 20], при выявлении условий соблюдения и выполнении первого закона Коновалова в многокомпонентных идеальных [21], неидеальных зеотропных [22] и азеотропных смесях [23], а также в процессе ректификации с инертным газом [24]. О важности вышеперечисленных вопросов говорит тот факт, что им было уделено серьезное внимание в одной из недавних работ [25]. В свою очередь последнее свидетельствует о том, что проблемы, связанные с этими вопросами, продолжают привлекать внимание исследователей и специалистов в области теории и практики процесса ректификации, которые продолжают искать и находить новые пути, методы и способы для преодоления ограничений, связанных с величиной относительной летучести компонентов и существованием единичных α -линий, для выделения фракций или получения продуктов требуемого качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-08-00785-а).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

D – дистиллят; F – исходная смесь; K – коэффициент равновесного распределения компонента между паром и жидкостью; P – парциальное давление компонента; P^0 – давление насыщенного пара компонента при температуре кипения раствора; R_{MIN} – минимальное флегмовое число; T – температура кипения компонента; W – кубовый продукт; a – активность компонента; m – размерность единичного α -многообразия; n – число компонентов; x – концентрация компонента в жидкости; y – концентрация компонента в паре; α – относительная летучесть компонентов; θ – корень уравнения Андервуда; ρ – кратность единичного α -многообразия; λ – число независимых относительных летучестей.

СПИСОК ИНДЕКСОВ

D – дистиллят; F – исходная смесь; L (liquid) – жидкость; V (vapor) – пар; W – кубовый продукт; 1, 2, 3, i , j , n – номер компонента.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
2. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : учебн. пособие для вузов / под ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Логос; Высшая школа, 2002. 1760 с.
3. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М., Балашова И.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
4. Либинсон С.Л., Малахов В.И. О кривой равновесия бинарных идеальных систем // Химстрой. 1935. № 6. С. 338–342.

5. Коган В.Б., Фридман В.Н., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. – М.–Л.: Наука, 1966. 1246 с.
6. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: АН СССР, 1960. 168 с.
7. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И., Серафимов Л.А. О взаимном расположении единичных К- и α -линий в тройных системах, содержащих один нелетучий компонент // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 18. № 4. С. 583–586.
8. Серафимов Л.А., Гольберг Ю.Е., Кива В.Н., Витман Т.А. Основные свойства единичных α -многообразий и их расположение в концентрационных пространствах // Сб. научных трудов Ивановского энергетического ин-та. Иваново – Владимир, 1972. Вып. 14. С. 166–179.
9. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Некоторые свойства векторных полей над жидкость–пар диаграмм многокомпонентных смесей // Ученые записки МИТХТ. 2003. № 8. С. 13–18.
10. Underwood A.J.V. Fractional distillation of multicomponent mixtures // Chem. Eng. Prog. 1948. V. 44. N 8. P. 603–614.
11. Shiras R.N., Hansen D.N., Gibson C.W. Calculation of minimum reflux in distillation columns // Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. N 5. – P. 871–876.
12. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация: теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.
13. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А. Единичные α -многообразия двухфазных многокомпонентных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 3. С. 261–268.
14. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. Классификация областей К-упорядоченности на диаграмме дистилляционных линий тройной зеотропной системы // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1944–1947.
15. Решетов С.А., Кравченко С.В. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость–пар трехкомпонентных зеотропных смесей различных видов // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 476–478.
16. Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. О взаимном расположении некоторых изомногообразий в трехфазных системах, содержащих один нелетучий компонент // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 9. С. 2218–2222.
17. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А., Усольцева О.О. О проявлении идеальности в неидеальных тройных смесях // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 4. С. 429–435.
18. Бушина Д.И. Особенности диаграмм фазового равновесия жидкость–пар и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических веществ: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М., 2008. 24 с.
19. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Системы экстрактивной ректификации с неравномерно распределенными между фазами разделяющими агентами // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 24–32.
20. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теорет. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 521–530.
21. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных идеальных // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 467–475.
22. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных неидеальных зеотропных системах // Теорет. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 1. С. 40–47.
23. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных азеотропных системах // Теорет. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 2. С. 181–188.
24. Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Соблюдение первого закона Коновалова в процессе ректификации с инертным газом // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 45–51.
25. Серафимов Л.А. Закономерности равновесия жидкость–пар в многокомпонентных двухфазных системах различной природы // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1–12.