Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза

РЕФЕРАТ

по курсу:

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Выполнил: студент группы БМ-65Степанов В.Н.

Проверил: д. т. н., профессорТимошенко А.В.

Москва 2008г.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Термодинамико-топологический анализ структур диаграмм фазового равновесия 3

2. Закономерности векторного поля нод и скалярного поля равновесных температур. Уравнение их взаимосвязи 4

Вывод 13

Список литературы 14

## 1. Термодинамико-топологический анализ структур диаграмм фазового равновесия

В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза для технологий получения различных продуктов характерны крупнотоннажность производства, широкий ассортимент получающихся веществ, которые используются в том числе в дальнейших синтезах, высокие требования к качеству получаемых продуктов. Поэтому при разработке технологии большая роль принадлежит блоку разделения реакционной смеси.

В производствах основного органического и нефтехимического синтеза применяются практически все известные методы разделения многокомпонентных смесей на чистые компоненты или фракции, имеющие товарную ценность. Это обусловлено постоянным расширением номенклатуры продуктов промышленного органического синтеза, широким диапазоном свойств синтезируемых веществ и повышением требований к их чистоте. Однако одним из основных процессов разделения многокомпонентных жидких смесей является ректификация, так как данный процесс отвечает специфике рассматриваемой отрасли промышленности.

Блок разделения является самым энергоемким. Энергозатраты на разделение зависят от технологической схемы разделения, а выбор той или иной схемы определяется физико-химическими и химическими свойствами как отдельных компонентов, так и разделяемых смесей в целом. На различных стадиях разделения смесей любой сложности выделяются фракции, содержащие разное число компонентов, которые, в свою очередь, также подвергаются разделению. В связи с этим возникает необходимость в исследовании физико-химических свойств всех смесей, составляющих первоначальную сложную смесь.

Синтез технологической схемы разделения многокомпонентной азеотропной системы – сложная многоуровневая задача. Первым этапом ее решения является метод термодинамико-топологического анализа (ТТА) структур диаграмм фазового равновесия. Этот метод впервые был предложен Серафимовым Л.А. [1] и рассмотрен в [3-6]. ТТА базируется на теоремах о локальных и нелокальных закономерностях структур диаграмм фазового равновесия, то есть включает в себя закономерности соотношения неподвижных стационарных точек векторных полей нод и особых точек скалярных полей различных свойств, обусловленных физико-химическими свойствами разделяемой смеси. При ТТА выявляются все возможные ограничения на те или иные варианты разделения данной смеси.

## 2. Закономерности векторного поля нод и скалярного поля равновесных температур. Уравнение их взаимосвязи

Фазовое равновесие жидкость–пар многокомпонентных смесей можно рассматривать в диаграммах, отражающих зависимости скалярных свойств от вектора состава, и в диаграммах, отражающих закономерности векторного поля нод жидкость–пар.

Рассмотрим закономерности векторного поля нод.

Представим фазовое равновесие некоторой многокомпонентной смеси в общем виде как функцию отображения множества (т.е. симплекса) составов одной фазы в множество (т.е. симплекс) составов другой фазы :

,(1)

где означает, что каждому составу первой фазы , который характеризуется набором концентраций компонентов , ставится в соответствие термодинамически равновесный ему состав второй фазы , который характеризуется своим набором концентраций .

Данное соответствие обеспечивается для бинарной смеси построением кривой равновесия жидкость–пар. Для многокомпонентной смеси такое построение в принципе невозможно.

Основой, позволяющей осуществить различные процессы разделения, является то, что в общем случае составы равновесных фаз различаются. Степень этого различия в бинарных смесях определяется степенью удаления кривой фазового равновесия от диагонали в диаграмме . Пример кривых фазового равновесия жидкость–пар для бинарных зеотропных и азеотропных смесей приведен на рис.1.



1

2

3

Рис.1. Кривые фазового равновесия жидкость–пар бинарных зеотропных (1) и азеотропных смесей: с минимумом (2) и максимумом (3) температуры кипения.

Для многокомпонентных смесей, совместив концентрационный симплекс одной фазы на концентрационный симплекс другой, соединим равновесные фазы некоторыми отрезками, указанная степень отличия будет определяться длиной каждого отрезка. Отрезки такого типа называются равновесными нодами.

С учетом того, что энтропия жидкой фазы (1) меньше, чем энтропия паровой фазы (2), будем считать, что вектор ноды будет направлен от состава жидкости к составу пара, и наоборот. Таким образом, нода – это некоторый вектор, получаемый как разность состава фаз:

,(2)

Противоположно направленный вектор называется ренодой.

(3)

Совокупность нод образует в совмещенном концентрационном симплексе некоторое векторное поле, покрывающее весь симплекс или его часть.

Точки, в которых длина вектора ноды равна нулю, а направление его неопределенно, называются неподвижными точками функции отображения или особыми точками диаграммы фазового равновесия. К таким точкам относятся, например, в случае фазового равновесия жидкость–пар точки, соответствующие чистым компонентам, и точки, соответствующие бинарным, тройным, четверным и другим азеотропам. В этих точках составы равновесных фаз равны друг другу, а для случая азеотропов в соответствии с законом Гиббса–Коновалова наблюдается экстремум температуры (при закрепленном давлении) или давления (при закрепленной температуре) [2].

Различают несколько типов особых точек, каждому из которых соответствует определенный ход дистилляционных линий. Например, для случая трехкомпонентных смесей в случае узловых точек все траектории сходятся в особой точке (устойчивый узел) или выходят из нее (неустойчивый узел). В случае седел – часть траекторий сходятся к особой точке, часть – выходят из нее и часть траекторий имеют в окрестности особой точки гиперболический ход, сначала приближаясь к ней, а потом удаляясь от нее. На рис.2 показан ход дистилляционных линий в окрестностях особых точек различных типов.

(а) (б) (в)

Рис.2. Особые точки траектории дистилляции в трехкомпонентных системах: (а) – неустойчивый узел; (б) – устойчивый узел; (в) – седло.

Фазовое равновесие жидкость–пар многокомпонентных смесей можно рассматривать в диаграммах, отражающих зависимости скалярных свойств от вектора состава. На диаграммах состав–свойство для n-компонентной двухфазной системы любое свойство, выраженное некоторой скалярной величиной, не зависящей от времени, индуцирует над концентрационным симплексом непрерывное стационарное скалярное поле, структура которого усложняется с увеличением компонентности системы. Скалярное стационарное поле равновесных температур может быть представлено и в векторном виде с помощью вектора-градиента. Этот вектор всегда направлен в сторону наибольшего возрастания поля (в данном случае поля температур) ортогонально к многообразию уровня. Вектор-градиент характеризуется набором частных производных величины свойства (температуры) по концентрациям компонентов:

(4)

Производная этого градиента по времени равна нулю, что отражает стационарность рассматриваемого поля:

(5)

Использование градиента позволяет представить скалярное поле в виде некоторых линий, в каждой точке которой направление касательной к этой линии задается градиентом, то есть мгновенная скорость продвижения по такой линии численно равна градиенту. Мгновенное изменение вектора состава, равное dX, будет также вектором, принадлежащим концентрационному симплексу и коллинеарному градиенту. Следовательно, имеем следующую функциональную зависимость:

(6)

Или теоретически можно представить себе движение фигуративной точки в поле градиента температуры, при котором в каждой точке траектории градиент лежит на касательной прямой к этой траектории. Такое движение описывается системой уравнений вида [6]:

(7)

Дифференциал температуры в общем виде представляется как скалярное произведение градиента температуры на вектор изменения состава одной из фаз. Для жидкой фазы:

(8)

Согласно уравнению (8), равенство нулю дифференциала равновесной температуры будет реализовываться в двух случаях:

1) Вектор-градиент равновесной температуры равен нулю , то есть равны нулю все частные производные скалярной величины по переменным концентрациям компонентов. Этот случай характеризует особую точку температурной поверхности размерности , которая может быть минимумом, максимумом, минимаксом.

2) Векторы и ортогональны друг другу, и их произведение равно нулю. Это условие соответствует движению вдоль изотермоизобарического многообразия, вдоль которого и .

Уравнение Ван-дер-Ваальса–Сторонкина [7] – это математическая модель, описывающая равновесное распределение всех компонентов между фазами и устанавливающая соответствие между параметрами фазового перехода. Также это уравнение фазового обмена, связывающее фазовые эффекты (объемный, энтропийный, эффект химических потенциалов), которые отражают локальное поведение системы при переходе бесконечно малого количества одной фазы в конечное количество другой фазы.

В общем виде для двухфазной -компонентной системы уравнение Ван-дер-Ваальса–Сторонкина записывается так [7]:

(9)

Уравнение связи между векторным полем нод и скалярным полем равновесных температур [3, 6, 8] позволяет легко анализировать фазовое равновесие для многокомпонентных смесей. Данное уравнение записывается как система уравнений в частных производных и при имеет следующий вид:

(10)

Для случая :

,(11)

где – изменение энтропии при фазовом дифференциальном переходе бесконечно малого количества смеси из жидкости () в пар ();

 – изменение объема при фазовом дифференциальном переходе бесконечно малого количества смеси из жидкости () в пар ();

 – вторые производные изобарно-изотермического потенциала Гиббса для жидкой () фазы;

 – концентрации -компонента в жидкой и паровой фазе соответственно.

В общем виде уравнения (10) и (11) можно представить так [3, 6, 8]:

,(12)

(13)

С помощью оператора в уравнениях (1.13) и (1.14) связывают вектор-ноду жидкость–пар и градиент температуры (при ) или градиент давления (при ). На рис.3 приведена общая картина расположения векторов, взаимосвязанных уравнением фазового обмена [8].

Как видно, в первом случае векторы ноды и градиента температур направлены в разные стороны и образуют между собой тупой угол; во втором – векторы ноды и градиента давлений направлены в одну сторону и образуют между собой острый угол, что объясняет знак "–" в уравнении (10). После действия оператора G вектор ноды изменяет свое направление и модуль и становится вектором . Вектор градиента после умножения на скалярный множитель изменяет свой модуль и также становится равным по величине вектору .

















 (а) (б)

Рис.3. Взаимное расположение изотермоизобарического многообразия, векторов ноды жидкость–пар и градиентов температуры (а) и давления (б) в трехкомпонентных системах.

Из сравнения уравнений (10) и (11) следует частный вывод. Для некоторого вектора состава жидкой фазы отнимем одно уравнение от другого. При определенных и получим следующий результат [8]:

(14)

или:

(15)

Поскольку и – некоторые скалярные множители, то для закрепленного состава системы градиенты стационарного поля температур кипения при и градиенты стационарного поля давлений при колинеарны. Последнее согласуется с физическим смыслом, так как в этом случае точка состава смеси принадлежит определенному изотермоизобарическому многообразию, которое является многообразием уровня как для температуры, так и для давления. Однако векторы имеют разный знак, и их линейная (в точке) комбинация всегда равна нулю:

(16)

Следовательно, эти два вектора всегда лежат на одной прямой, ортогональной многообразию уровня, и имеют противоположное направление.

Подробное исследование уравнений (10) и (11) было проведено в [8]. Отмечено, что полученные результаты можно использовать для выявления различных корреляций и тонких закономерностей фазового равновесия жидкость–пар в многокомпонентных системах, в частности:

- для определения взаимосвязи топографического представления равновесной температуры кипения смеси и хода -линий, в том числе единичных;

- для определения экстремумов температуры (давления) по направлению;

- для корреляции хода изотермоизобар и коэффициентов распределения компонентов;

- для получения некоторых общих выводов относительно различных термодинамических свойств путём исследования полученных уравнений в избыточных функциях.

Подробное исследование свойств скалярных полей равновесных температур двухфазных трехкомпонентных систем было проведено в [9-11].

# Вывод

Таким образом, можно сделать вывод, что исследование особенностей хода векторного поля нод и скалярного поля равновесных температур позволяет установить уравнение их взаимосвязи. Анализ уравнения и экспериментальные исследования показывают, что в случае идеальной паровой фазы наблюдается совпадение хода единичных α-многообразий и многообразий условных экстремумов поверхности равновесных температур конденсации. Изучение хода складок на поверхности равновесных температур многокомпонентных смесей играет определяющую роль в процессе экстрактивной ректификации. Уравнение взаимосвязи позволяет существенно оптимизировать разработку химико-технологических процессов на этапе качественного анализа, когда выявляются особенности структуры концентрационного пространства исходной разделяемой смеси, обуславливающие выбор схемы процесса.

# Список литературы

1. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей // Автореф. докт.д.исс. – М.: МИТХТ. 1968. -44 с.

2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия. 1975. -239 с.

3. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеоторопных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т.21. № 1. сс.74–85.

4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия. 1992. -452 с.

5. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического и нефтехимического синтеза. Совмещенные процессы. – М.: Химия. 1993. -412 с.

6. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т.76. № 8, сс.1351–1365.

7. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. В 2 ч.Л.: ЛГУ. 1967. -447 с.

8. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Исследование модифицированной формы уравнения Ван-дер-Ваальса–Сторонкина // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т.33. № 4. сс.341–349.