

УДК 544.344.2:544.344.016

РАСШИРЕНИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БИНАРНЫЕ БИАЗЕОТРОПНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ И НЕ ИМЕЮЩИХ ТРОЙНЫХ АЗЕОТРОПОВ

© 2020 г. Т. В. Челюскина^а, *, А. В. Полковниченко^а, Д. Д. Модурова^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

*e-mail: cheluskina@mitht.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Стратегии разделения смесей определяются знанием их структур диаграмм фазового равновесия. В настоящей работе двумя независимыми способами, а именно путем построения единичных K -линий и на основе анализа преобразований фазовых диаграмм при изменении внешних условий, определены все термодинамически возможные подтипы фазовых портретов траекторий открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов. Создан атлас структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар указанных систем, насчитывающий 116 диаграмм.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, биазеотропные системы, парожидкостное равновесие, термодинамико-топологический анализ, классификация

DOI: 10.31857/S0040357120060135

ВВЕДЕНИЕ

Анализ структурных свойств фазовых диаграмм парожидкостного равновесия дает фундаментальное представление о термодинамическом поведении азеотропных смесей в процессе дистилляции [1, 2]. Термодинамические свойства и фазовая диаграмма системы являются мощным инструментом при разработке технологических схем разделения [3]. Таким образом, стратегии разделения смесей определяются знанием их структур диаграмм фазового равновесия (СДФР).

Создание классификации СДФР жидкость–пар трехкомпонентных систем, как и ее топологическое толкование, имеет долгую историю. Первые шаги в направлении формирования классификации структур диаграмм парожидкостного равновесия сделаны в работах Шрейнемакера, который рассматривал возможные сочетания особых точек исходя из наглядных геометрических соображений. Впервые классификация диаграмм по числу и типу особых точек, основанная на правиле азеотропии, была представлена Ю.В. Гуриковым [4]. Этот подход получил свое развитие в работах [5–8], а также в работе [9], где впервые был применен к биазеотропным системам, т.е. системам, содержащим два азеотропа на одном элементе концентрационного симплекса. Л.А. Серафимовым [5] и В.Т. Жаровым [6] на основе правил

азеотропии была создана исчерпывающая классификация диаграмм векторных полей нод трехкомпонентных моноазеотропных систем; авторами [10, 11] – трехкомпонентных систем, содержащих азеотропные и моноазеотропные бинарные составляющие и два тройных азеотропа. Позднее в работе [12] определен ряд подтипов трехкомпонентных систем с заданными граничными контурами, включающими две моно- и одну биазеотропную составляющие, для случаев, когда система: 1) не содержит тройных азеотропов; 2) содержит один тройной азеотроп; 3) содержит два тройных азеотропа.

Авторами [13] предложен новый подход к классификации диаграмм биазеотропных трехкомпонентных систем, основанный на дифференциации бинарных составляющих по числу бинарных азеотропов. Для синтеза возможных структур диаграмм фазового равновесия таких систем использовалось модифицированное уравнение правила азеотропии. В результате, все диаграммы были разделены на три группы по количеству трёхкомпонентных азеотропов. Всего было получено 22 класса и 74 типа диаграмм, характеризующихся наличием биазеотропии хотя бы на одном элементе концентрационного симплекса.

Целью настоящей работы является создание атласа термодинамически возможных подтипов

Таблица 1. Количество структур диаграмм фазового равновесия первой группы биазеотропных трехкомпонентных систем

Класс	Тип	Особые точки диаграммы				Количество СДФР (подтипы)	n_1	n_2	n_3
		N_1	C_1	N_2	C_2				
3.[2.0.0].0	1	0	3	2	0	1	0	1	0
	2	2	1	1	1	3	2	0	1
3.[2.1.0].0	3	1	2	2	1	9	2	3	4
	4	3	0	1	2	5	3	1	1
3.[2.1.1].0	5	0	3	3	1	2	0	1	1
	6	2	1	2	2	14	7	4	3
3.[2.2.0].0	7	0	3	3	1	2	0	0	2
	8	2	1	2	2	15	4	3	8
3.[2.2.1].0	9	1	2	3	2	22	1	3	18
	10	3	0	2	3	14	6	1	7
3.[2.2.2].0	11	0	3	4	2	5	0	1	4
	12	2	1	3	3	24	2	0	22

Обозначения. Получение СДФР: n_1 – только через образование бинарного ВТА; n_2 – только через образование бинарного ГТА; n_3 – как через образование бинарного ВТА, так и через образование бинарного ГТА.

фазовых портретов траекторий открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов. Такие системы относятся к первой группе диаграмм по классификации [13].

СИНТЕЗ СТРУКТУР ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БИНАРНЫЕ БИАЗЕОТРОПНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ И НЕ ИМЕЮЩИХ ТРОЙНЫХ АЗЕОТРОПОВ

Синтез структур диаграмм парожидкостного равновесия указанных трехкомпонентных систем проводился двумя независимыми способами: 1) по методике, предложенной Л.А. Серафимовым [5, 14], основанной на построении единичных K -линий (где K – коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами); 2) на основе анализа преобразований СДФР при изменении внешних условий, базирующихся на положениях теории тангенциальной азеотропии, подробно изложенной в работе [7].

В соответствии с первым способом, алгоритм синтеза структур диаграмм парожидкостного равновесия предполагает, что трехкомпонентные системы, относящиеся к какому-либо классу, характеризуются определенным набором особых точек в вершинах концентрационного треугольника (точ-

ки чистых компонентов), на границах (бинарные азеотропы) и внутри самого концентрационного симплекса (трехкомпонентные азеотропы). Заданный набор особых точек (табл. 1) формирует контур треугольника Гиббса. В соответствии с дифференциацией бинарных составляющих по количеству азеотропов, границы концентрационного треугольника представляют собой различные варианты взаимного расположения азеотропных, моноазеотропных и биазеотропных бинарных составляющих.

Для определения хода дистилляционных линий на развертке призмы, в основании которой лежит треугольник Гиббса, строятся возможные варианты расположения K -кривых. Ход K -кривых компонентов, концентрации которых не стремятся к нулю в какой-либо бинарной составляющей, однозначно задан типом азеотропии и соотношением температур кипения компонентов. Ход K -кривой того компонента, концентрация которого стремится к нулю в рассматриваемой бинарной составляющей, однозначно не определен. В связи с этим возникает необходимость рассмотрения всех возможных вариантов расположения данной кривой. Далее на основании взаимного расположения K -кривых определяются типы граничных и внутренних особых точек в концентрационном треугольнике.

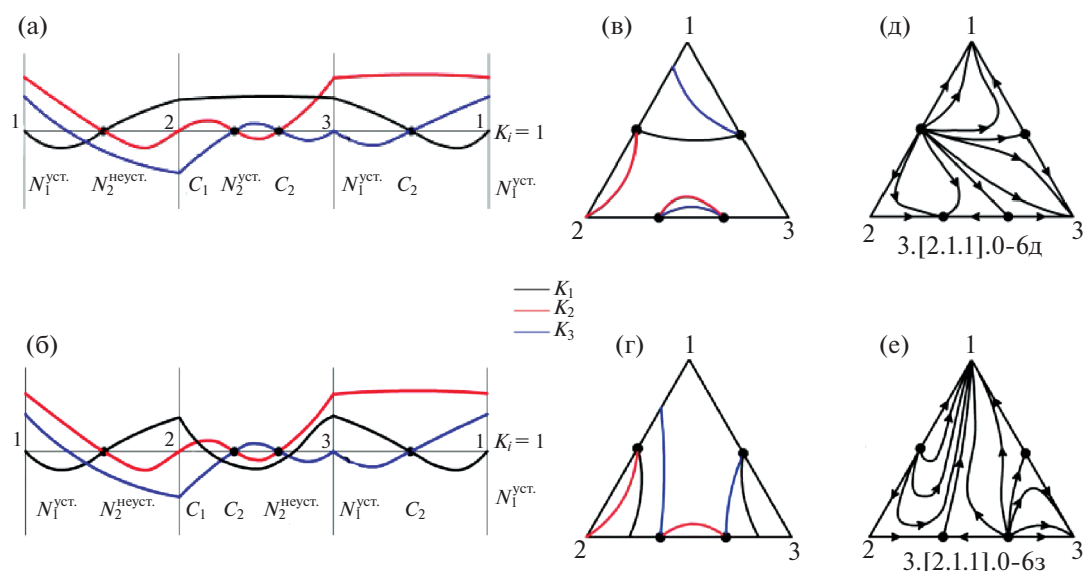


Рис. 1. Построение диаграмм единичных K -линий и СДФР систем классов 3.[2.1.1].0-6д и 3.[2.1.1].0-6з.

Тип особой точки бинарного азеотропа определяется по корням характеристического уравнения динамической системы открытого равновесного испарения:

$$\lambda_i = x_i \frac{\partial K_i}{\partial x_i}, \quad \lambda_j = K_j - 1. \quad (1)$$

Знак λ_i определяется знаком производной $\frac{\partial K_i}{\partial x_i}$ в особой точке бинарной смеси, а знак λ_j зависит от расположения K -кривой компонента относительно исследуемой граничной особой точки. Тип особой точки зависит от сочетания знаков корней λ_i и λ_j . Здесь могут быть следующие случаи:

$$\begin{aligned} \frac{\partial K_i}{\partial x_i} < 0; \quad K_j < 1, \quad \text{неустойчивый узел} (N_2^{\text{неуст.}}) \\ \frac{\partial K_i}{\partial x_i} > 0; \quad K_j > 1, \quad \text{устойчивый узел} (N_2^{\text{уст.}}) \\ \frac{\partial K_i}{\partial x_i} \leq 0; \quad K_j \geq 1, \quad \text{седло} (C_2). \end{aligned} \quad (2)$$

Полученные данные сопоставляются с характерным для заданного контура набором особых точек, и определяется качественный ход дистилляционных линий в системе.

На рис. 1а и 1б представлены различные варианты хода K -кривой компонента 1 на гранях призмы, в основании которой лежит треугольник Гиббса; которые приводят к двум различным диаграммам единичных K -линий (рис. 1в, 1г). В результате мы получаем СДФР двух различных подтипов (рис. 1д, 1е).

Как известно [15], одной и той же структуре диаграмм фазового равновесия жидкость–пар могут соответствовать несколько диаграмм единичных K -линий. Такие структуры обладают различной деформацией дистилляционных линий. Так, например, СДФР класса 3.[2.0.0].0-2а соответствует 5 диаграмм единичных K -линий (рис. 2).

В результате нами синтезированы 116 подтипов СДФР первой группы биазеотропных трехкомпонентных систем (табл. 1). Таким образом, количество подтипов в случае биазеотропных трехкомпонентных систем резко увеличивается по сравнению с моноазеотропными системами [15].

Использование второго способа синтеза структур диаграмм парожидкостного равновесия рассматриваемых трехкомпонентных систем основано на анализе преобразований СДФР при изменении внешних условий. Такие преобразования диаграмм фазового равновесия жидкость–пар происходят в соответствии с теорией тангенциальной азеотропии, которая определяет механизмы возникновения (исчезновения) азеотропов различной компонентности. Основные положения этой теории представлены в работах [7, 10, 11].

При изменении внешних условий топологическая структура фазовой диаграммы жидкость–пар может трансформироваться или оставаться неизменной. Структуры, которые существуют в некотором диапазоне внешних условий, называются грубыми. Переход от одной грубой структуры к другой осуществляется только через тонкую структуру, существующую при определенной величине внешнего параметра [7, 15].

В предыдущих работах [16, 17] подробно рассмотрены взаимные преобразования СДФР трех-

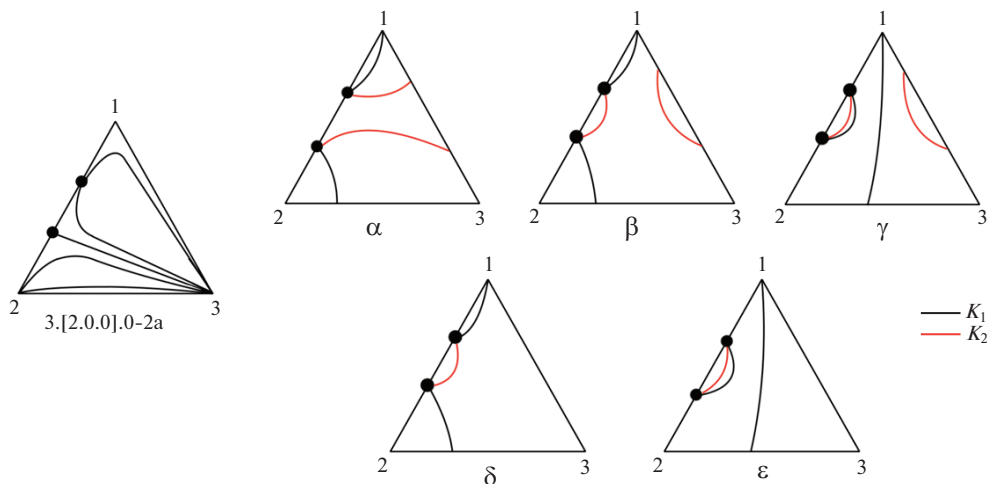


Рис. 2. СДФР системы класса 3.[2.0.0].0-2a и соответствующие ей диаграммы единичных K-линий.

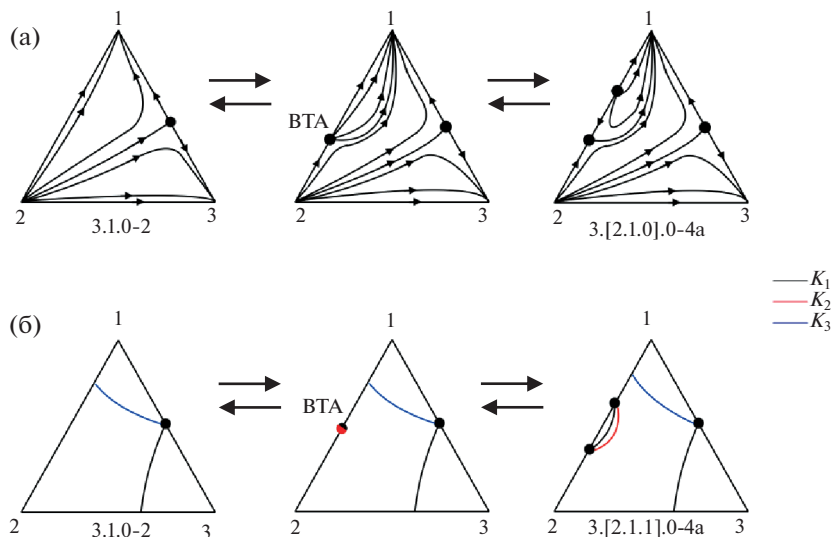


Рис. 3. Взаимные преобразования СДФР (а) и диаграмм единичных K-линий (б) систем классов 3.1.0-2 и 3.[2.1.0].0-4a.

компонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов (ВТА) [18] и граничных тангенциальных азеотропов (ГТА) [7] на примере зеотропных, моноазеотропных и биазеотропных трехкомпонентных систем, при условии, что биазеотропия может появиться только на одном элементе концентрационного симплекса. В настоящей работе также рассмотрены случаи, когда биазеотропия последовательно реализуется на нескольких элементах концентрационного симплекса. Возможность одновременного появления тангенциальных азеотропов на разных сторонах концентрационного треугольника маловероятна и поэтому не рассматривается.

Нами установлено, что подтипы диаграмм трехкомпонентных биазеотропных систем по способу возникновения бинарной биазеотропии, незави-

симо от того, на какой составляющей концентрационного треугольника она появляется, могут быть разбиты на 3 группы. К первой группе относятся подтипы диаграмм, которые могут быть получены только через стадию образования бинарного ВТА. Вторая группа состоит из подтипов диаграмм, которые могут быть получены только через стадию образования бинарного ГТА. К третьей группе относятся подтипы диаграмм, в которых на бинарных составляющих биазеотропия может возникнуть как через стадию образования ВТА, так и через стадию образования ГТА (табл. 1).

Механизмы взаимных преобразований структур диаграмм фазового равновесия и диаграмм единичных K-линий моноазеотропных и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадию образования тангенциальных азеотропов приведены на рис. 3–5.

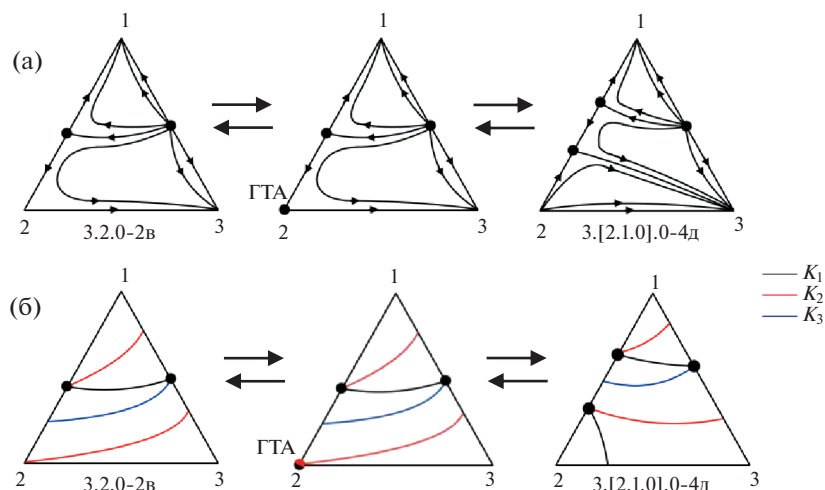


Рис. 4. Взаимные преобразования СДФР (а) и диаграмм единичных K -линий (б) систем классов 3.2.0-2B и 3.[2.1.0].0-4д.

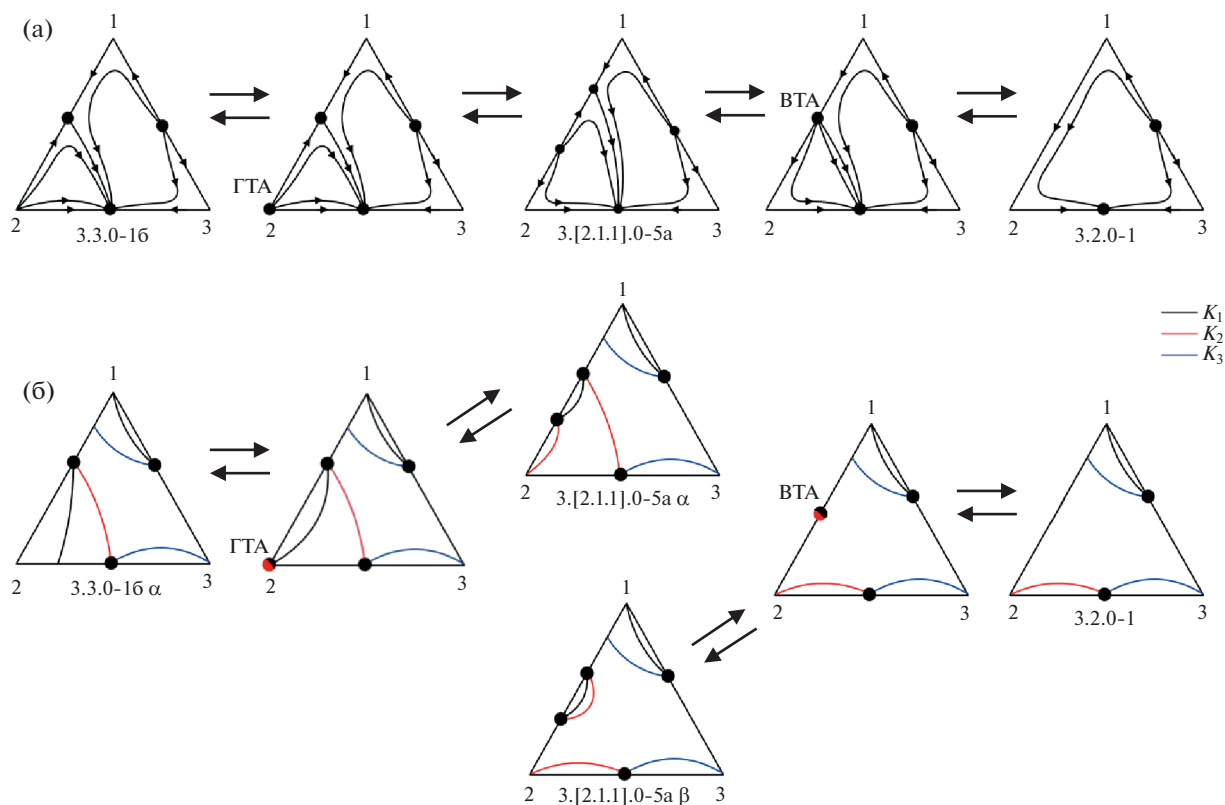


Рис. 5. Взаимные преобразования СДФР (а) и диаграмм единичных K -линий (б) систем классов 3.3.0-16, 3.2.0-1 и 3.[2.1.1].0-5a.

В результате применения данного способа, основанного на анализе преобразований СДФР при изменении внешних условий, также получены 116 подтипов диаграмм парожидкостного равновесия трехкомпонентных биазеотропных систем.

Таким образом, комплексный подход к синтезу структур диаграмм фазового равновесия позволил выявить все возможные не противоречащие термодинамике гетерогенных равновесий диаграммы траекторий открытого равновесного испарения, которые однозначно характеризуют век-

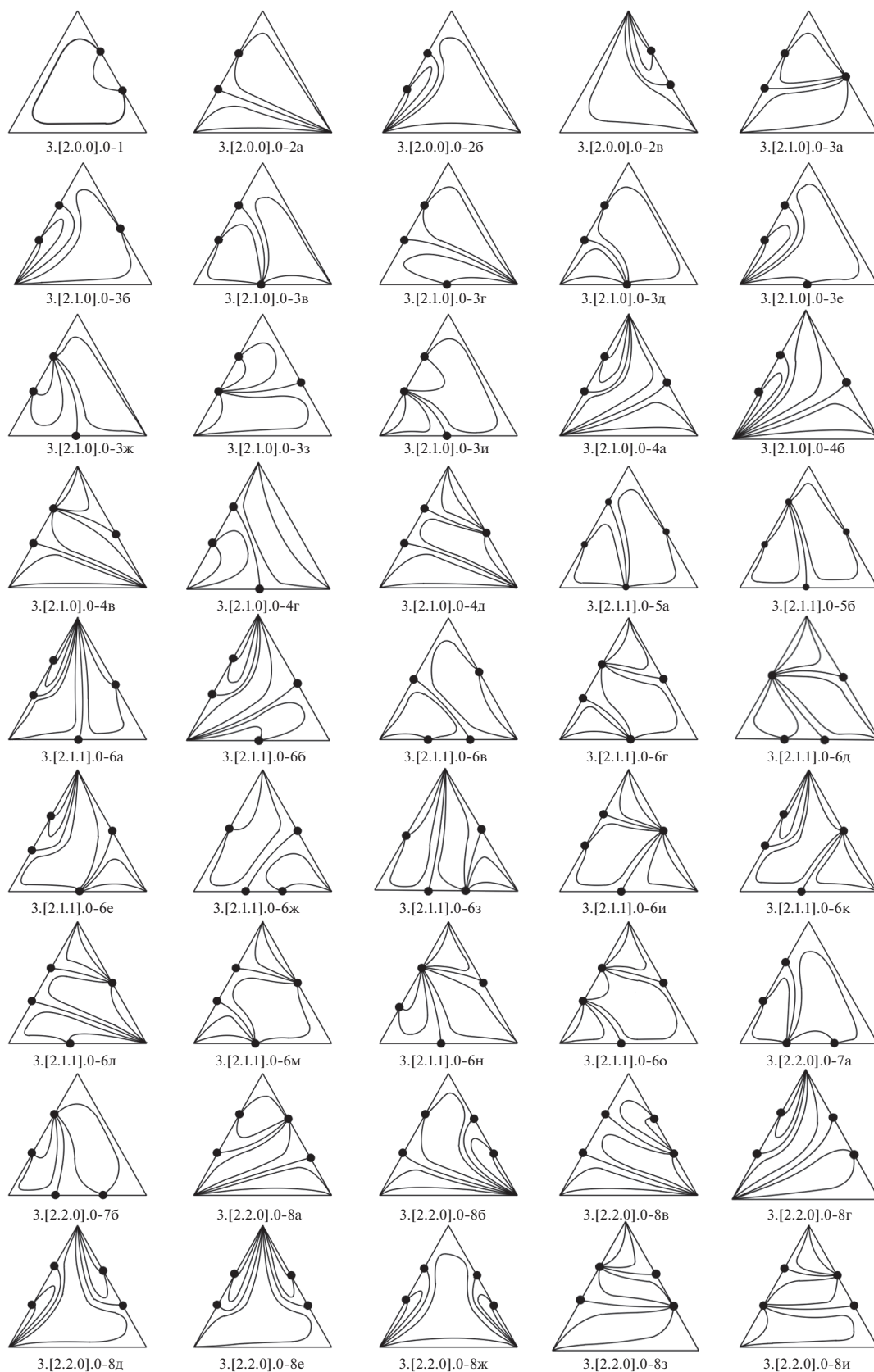


Рис. 6. Фазовые портреты траекторий процесса открытого равновесного испарения первой группы биазетропных трехкомпонентных систем.

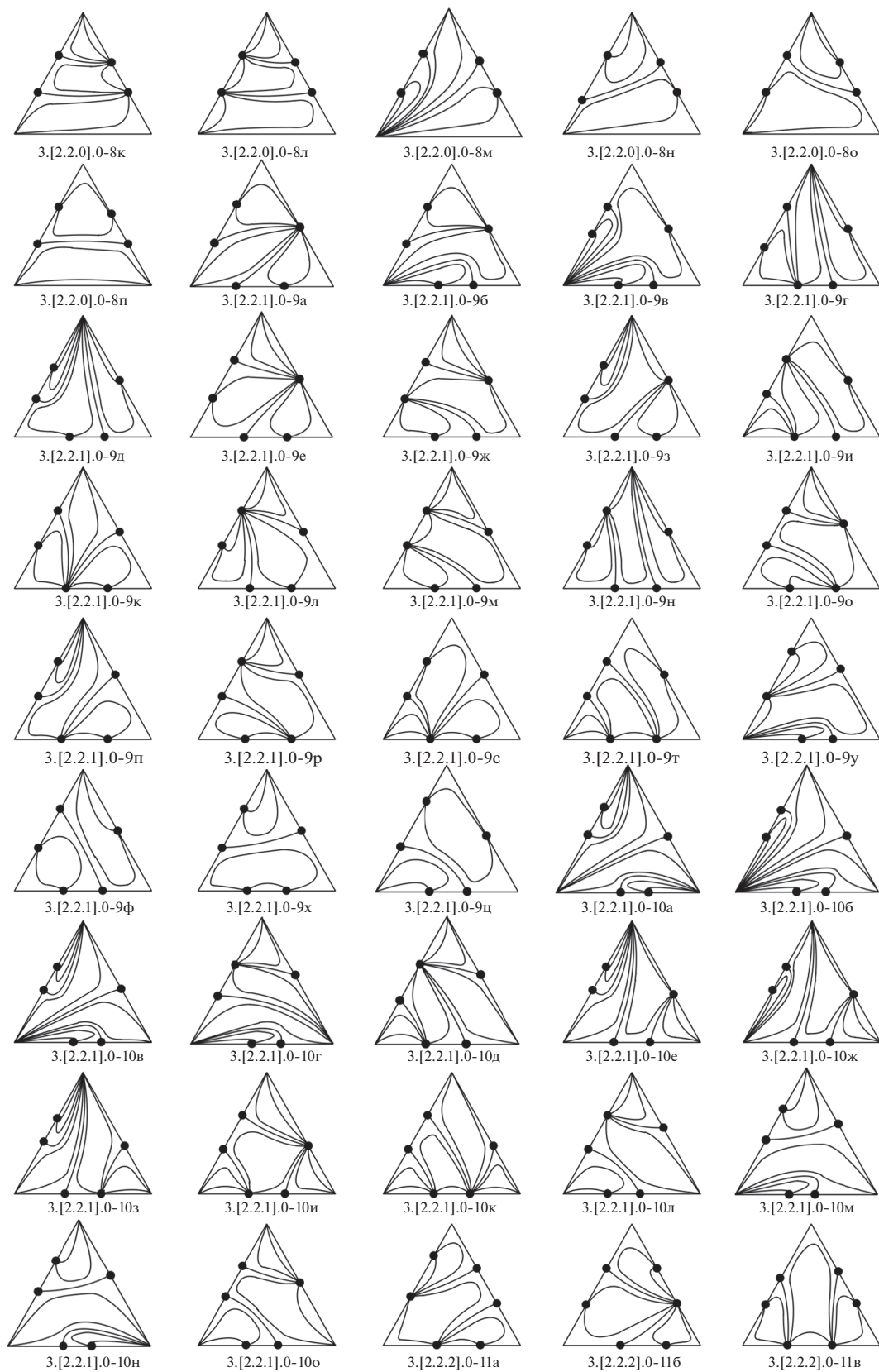


Рис. 6. Продолжение.

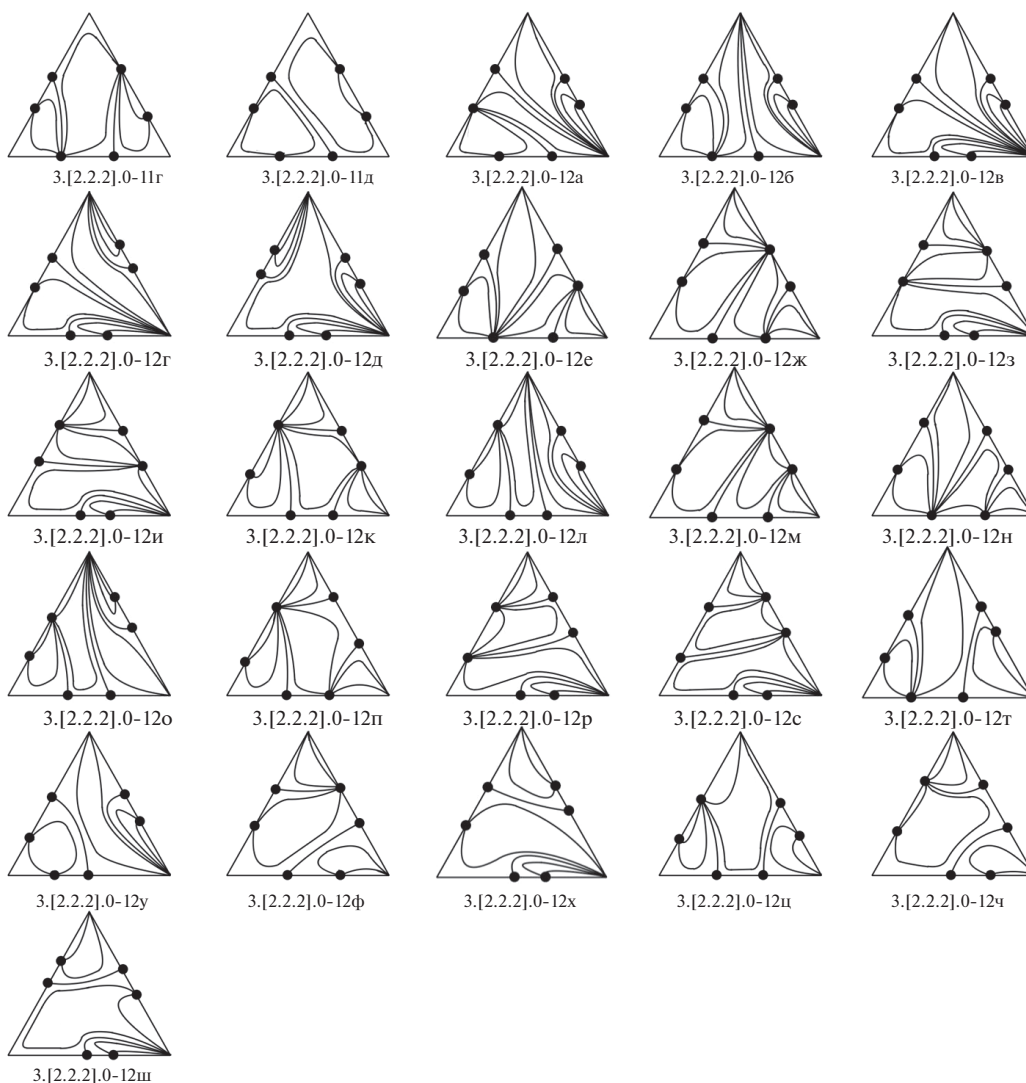


Рис. 6. Окончание.

торные поля под биазеотропных трехкомпонентных систем первой группы (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены все термодинамически возможные подтипы фазовых портретов траекторий открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов. Создан атлас структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар указанных систем, насчитывающий 116 диаграмм. Таким образом, расширена классификация структур диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных биазеотропных систем, относящихся к первой группе по классификации [13]. Полученные в настоящей работе результаты дают возможность систе-

матизировать информацию о фазовом поведении биазеотропных тройных смесей, необходимую для организации их разделения ректификационными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01224-а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C_1, C_2 особые точки типа седло компонентности 1 и 2, соответственно
- K_i коэффициент распределения компонента i между паровой и жидкой фазами
- $N_1^{неуст.}, N_2^{неуст.}$ особые точки типа неустойчивый узел компонентности 1 и 2, соответственно

$N_1^{уст.}$, $N_2^{уст.}$	особые точки типа устойчивый узел компонентности 1 и 2, соответственно
x_i	концентрация компонента i в жидкой фазе
α, β, γ	диаграммы с различной деформацией
δ, ϵ	дистилляционных линий
λ_i, λ_j	корни характеристического уравнения динамической системы свободного равновесного испарения

ИНДЕКСЫ

$i, j, 1, 2, 3$ номера компонентов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Serafimov L.A., Thermodynamic and topological analysis of liquid–vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures. In: *Mathematical methods in contemporary chemistry* (S.I. Kuchanov, ed.), Chapter 10, pp. 557–605, Gordon & Breach, Amsterdam (1996).
- Kiva V., Hilmen E.K., Skogestad S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. № 10. P. 1903. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00018-6)
- Shen W.F., Benyounes H., Song J. A review of ternary azeotropic mixtures advanced separation strategies // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0040579516010140>
- Гуриков Ю.В. Некоторые вопросы структуры диаграмм фазового равновесия жидкость–пар тройных гомогенных систем // *Журн. физ. хим.* 1958. Т. 32. № 9. С. 1980.
- Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических смесей ректификации неидеальных многокомпонентных смесей. Дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 1968.
- Жаров В.Т. Термодинамико-топологическое исследование открытых фазовых процессов и нелокальных закономерностей диаграмм фазового равновесия в гетерогенных системах различного типа. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛГУ им. А.А. Жданова, 1969.
- Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975.
- Matsuyama H., Nishimura H. Topological and thermodynamic classification of ternary vapor–liquid equilibria // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1977. V. 10. № 3. P. 181.
- Комарова Л.В., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н. Классификация диаграмм трехкомпонентных смесей, включающих биазеотропные составляющие // *Журн. физ. хим.* 1974. Т. 48. № 6. С. 1391.
- Кушнер Т.М., Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм равновесия пар–жидкость в тройных системах с двумя тройными азеотропами // *Журн. физ. хим.* 1999. Т. 73. № 3. С. 426.
- Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2001.
- Мяглова Т.О. Физико-химические основы разделения биазеотропных смесей. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2007.
- Serafimov L.A., Chelyuskina T.V. Principles of classifying diagrams for different types of bиазеотропных ternary mixtures // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 85. № 5. P. 767. [Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // *Журн. физ. хим.* 2011. Т. 85. № 5. С. 854.]
- Серафимов Л.А. Общие закономерности хода К-линий в тройных системах жидкость–пар // Сборник трудов “Физико-химические основы ректификации”. М.: МИТХТ, 1970. С. 20.
- Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of multicomponent mixtures // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 76. № 8. P. 1211. [Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // *Журн. физ. хим.* 2002. Т. 76. № 8. С. 1351.]
- Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Polkovnichenko A.V., Yakushev R.A. The analysis of the mutual transformations of the structures of diagrams of ternary systems via the formation of binary internal tangential azeotropes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 6. P. 963. [Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Якушев Р.А. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // *Теор. осн. хим. технол.* 2018. Т. 52. № 6. С. 636.]
- Chelyuskina T.V., Polkovnichenko A.V., Modurova D.D. Analysis of mutual transformations of the structures of the diagrams of ternary systems via the formation of binary boundary tangential azeotropes // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 4. P. 560. [Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Модурова Д.Д. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных граничных тангенциальных азеотропов // *Теор. осн. хим. технол.* 2020. Т. 54. № 4. С. 431.]
- Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Yakushev R.A. Thermodynamic and topological analysis of the formation of internal tangential azeotropes in binary two-phase systems // *Fine Chemical Technologies.* 2015. V. 10. № 4. P. 41. (In Russ.) [Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Якушев Р.А. Термодинамико-топологический анализ образования внутренних тангенциальных азеотропов в бинарных двухфазных системах // *Тонкие хим. технол.* 2015. Т. 10. № 4. С. 41.]