

ДИАГРАММЫ ЕДИНИЧНЫХ α -ЛИНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЗЕОТРОПНЫХ И АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЯХ

К.Ю. Тархов, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза, МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

Представлен обзор по вопросам, касающимся свойств, количества, типов и видов диаграмм единичных α -линий для трехкомпонентных зеотропных смесей и тройных смесей с одним бинарным азеотропом.

Different properties and types of α -1-lines for ternary zeotropic mixtures and ternary mixtures with one binary azeotrope are presented in a brief literature review.

Ключевые слова: коэффициент распределения, диаграмма, особая точка, единичное α -многообразие, зеотропные и азеотропные смеси

Key words: unidistribution coefficient, dimensionality, matrix, singular point, diagram, univolatility line, zeotropic and azeotropic mixtures.

Основой синтеза схем ректификации многокомпонентных зеотропных и азеотропных смесей, особенно на стадии предпроектных исследований, является предварительное исследование особенностей структуры концентрационного пространства подвергаемой ректификационному разделению смеси, которое позволяет выявить физико-химические ограничения на получение требуемых (конечных) продуктов.

Эти ограничения носят термодинамический характер и обусловлены топологическими и геометрическими особенностями структур диаграмм фазового равновесия жидкость-пар, на законах которого базируется процесс ректификации. Эти особенности довольно часто играют существенную роль в организации процесса ректификации (определяют область развития процесса и достижимость тех или иных конечных составов продуктов ректификационного разделения).

К таким особенностям фазовых диаграмм многокомпонентных зеотропных и азеотропных смесей относятся сепаратрические многообразия или разделяющие линии процесса ректификации [1], изотермо-изобарические многообразия, складки на поверхностях равновесных температур кипения двухфазных систем жидкость-пар [2], единичные K-линии, единичные α -многообразия, псевдоидеальные многообразия [3] и многие другие [4]. Все перечисленные многообразия могут быть как граничными, так и внутренними, иметь прямолинейную или криволинейную форму.

Особый интерес представляют так называемые единичные α -многообразия, которые впервые были рассмотрены в работе [5], в которой был исследован ход единичных α -линий для различных типов диаграмм фазового равновесия двухфазных трехкомпонентных смесей, а также приведено следующее определение: единичным α -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.

Далее в данной работе будут рассмотрены основные особенности и закономерности единичных α -линий сначала зеотропных, а затем азеотропных бинарных и трехкомпонентных смесей.

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 (азеотропные системы) от идеальности.

На рис. 1 представлен ход K-линий в зеотропных смесях. На рис. 1а показана зависимость коэффициентов распределения компонентов от состава жидкой фазы в бинарной смеси. На рис. 1б изображена единичная K-линия ($K_2=1$) в трехкомпонентной смеси класса 3.0.0-1.

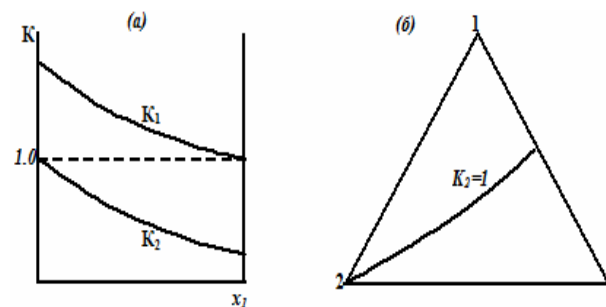


Рис. 1. Ход K-линий в зеотропных смесях (а) – бинарной; (б) – трехкомпонентной.

Трехкомпонентная зеотропная смесь, для которой выполняются следующие условия $P_1^0 > P_2^0 > P_3^0$ и $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$, относится к классу 3.0.0-1 и имеет диаграмму, представленную на рис. 2 с указанными типами особых точек. Как извест-

но, диаграмма класса 3.0.0-1 не имеет антиподов.

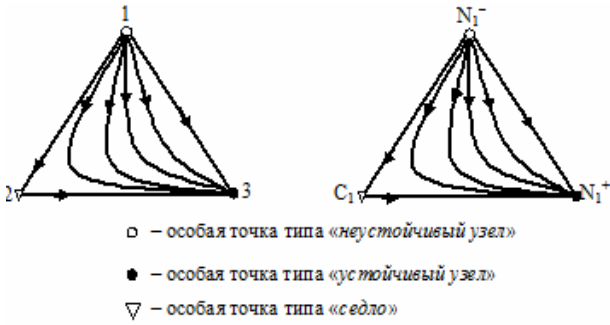


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия и типы особых точек для трехкомпонентной зеотропной смеси.

Из рис. 2 видно, что в концентрационном симплексе для тройной зеотропной смеси, вершина 1, соответствующая легколетучему компоненту, является особой точкой типа «неустойчивый узел», вершина 2, отвечающая среднелетучему компоненту – особой точкой типа «седло» и вершина 3 (тяжелолетучий компонент) – особой точкой типа «устойчивый узел».

Типы особых точек определяются знаками корней λ характеристического уравнения матрицы коэффициентов первого приближения, полученной для системы исходных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих процесс открытого равновесного испарения. Эта матрица получается стандартным методом, который включает следующие этапы: 1) перенос координат в исследуемую особую точку; 2) разложение правой части уравнения в ряд Тейлора; 3) исследование полученного линей-

ного уравнения. Таким образом, если все λ одного знака, то реализуется узловая точка (при этом все положительные λ отвечают устойчивому узлу, все отрицательные λ – неустойчивому узлу). Если все λ разного знака реализуется особая точка типа «седло», при этом порядок седла равен числу отрицательных характеристических корней. Для трехкомпонентных смесей имеется седло только первого порядка. В результате траектории будут выходить из особой точки неустойчивого узла, сходиться в особую точку устойчивого узла, а в случае седла часть траекторий будет выходить из особой точки, а часть иметь гиперболический ход, то приближаясь, то удаляясь от особой точки.

В случае же осуществления процесса ректификации ориентация траекторий будет противоположна ориентации траекторий процесса открытого равновесного испарения. В этом случае, как и в теории дифференциальных уравнений, устойчивые узлы имеют отрицательные ($\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0$) характеристические корни, а неустойчивые – положительные ($\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0$).

Такое различие в знаках характеристических корней процессов ректификации и открытого равновесного испарения объясняется тем, что для ректификации дифференциал высоты $dh > 0$, т.е. высота колонны увеличивается от кипятильника к конденсатору, в то время как в процессе открытого равновесного испарения дифференциал количества жидкости $dm < 0$.

На рис. 3 представлены различные виды зависимости коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы для бинарных зеотропных смесей.

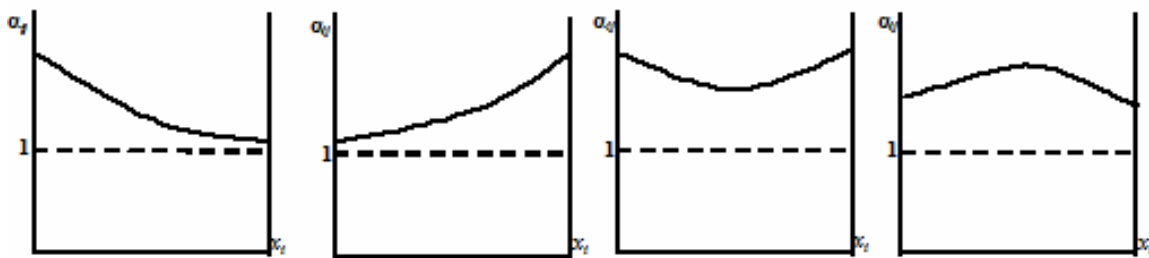


Рис. 3. Зависимость коэффициента относительной летучести α_{ij} от состава жидкой фазы в бинарных зеотропных системах.

Структуру единичных α -линий, как показали многочисленные исследования процесса непрерывной ректификации, необходимо учитывать при установлении множества возможных схем и продуктов разделения, что делает актуальной разработку классификации единичных α -многообразий для различных типов фазовых диаграмм.

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 [6]. При этом авторами было введено понятие области K-упорядоченности – области, концентрационного симплекса, в которой порядок убывания коэффициентов фазового равновесия (или, другими словами, ранжировка величин K_i) остается неизменным. Эти области отделены друг от друга единичными α -линиями, в каждой точке которых выполняется условие:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = 1,$$

где $i, j=1-3, i \neq j$.

Схемы и закономерности возможных взаимных переходов и преобразования диаграмм областей К-упорядоченности друг в друга и в диаграммы других типов для трехкомпонентных зеотропных смесей были установлены в работе [7].

В работе [8] разработан метод направленного поиска параметров математических моделей фазового равновесия, соответствующих различным диаграммам областей К-упорядоченности трехкомпонентных зеотропных

смесей, а также выделены основные структурные элементы таких диаграмм и определены типы поведения зависимостей коэффициентов относительной летучести от концентрации компонентов на той или иной стороне концентрационного симплекса.

Натурным экспериментом, а также с помощью моделирования фазового равновесия жидкость–пар с использованием уравнений локальных составов, из 33 возможных видов на данный момент найдены и подтверждены 16 типов таких диаграмм [9], которые приведены на рис. 4.

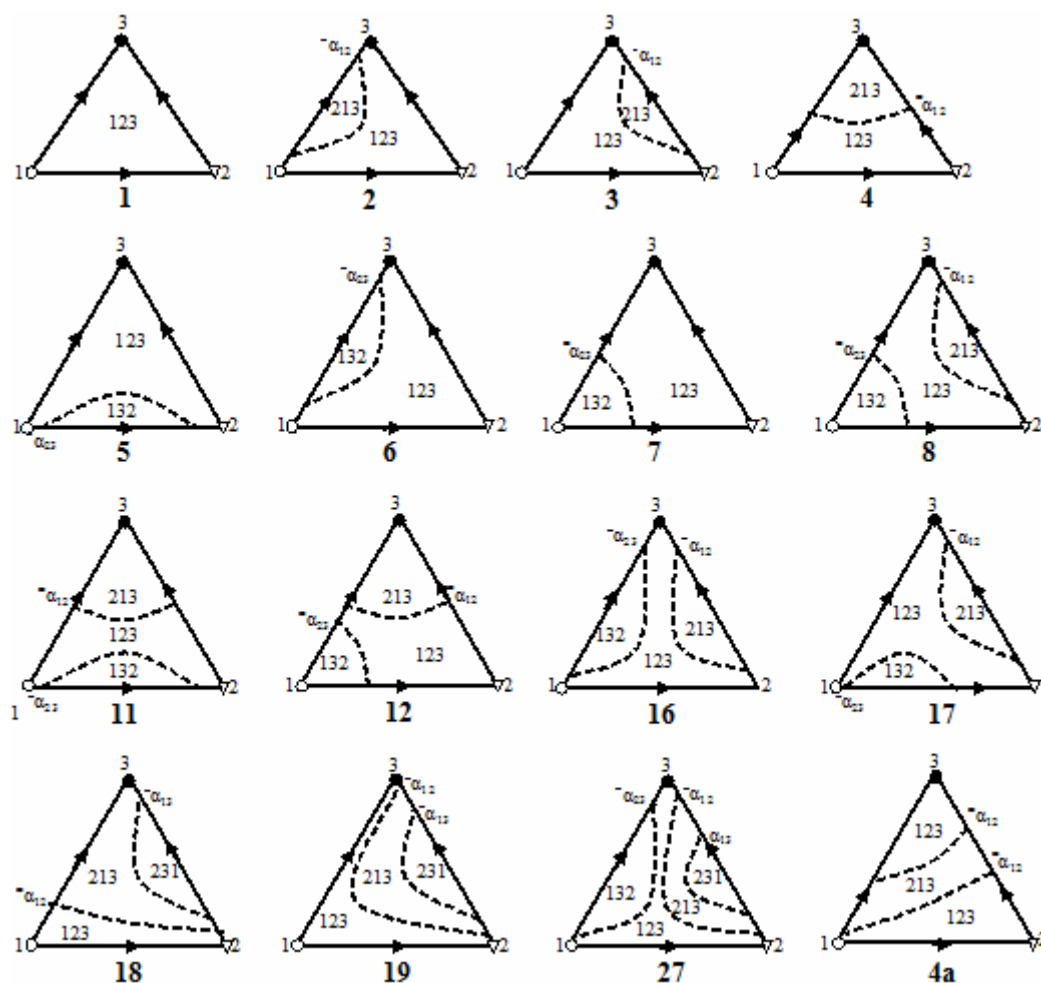


Рис. 4. Диаграммы единичных α -линий в трехкомпонентных зеотропных смесях (отмечены пунктиром, для каждой области показаны последовательности летучестей компонентов).

Следует отметить, что по статистическим данным работы [9] из представленных на рис. 4 наиболее часто встречаются диаграммы типов 1, 3, 4 и 7.

Как видно из рис. 4, на диаграмме трехкомпонентной зеотропной системы могут существовать до трех различных единичных α -линий $-\alpha_{12}, \alpha_{13}$ и α_{23} . Таким образом, возможное число единичных α -многообразий в тройных зеотропных смесях равно 1, 2, 3. При этом каждая единичная α -линия может быть двух

типов: двухсторонней $\overline{\alpha_{ij}}$, когда ее граничные α -точки лежат на двух сторонах фазового треугольника, и односторонней $\overline{\alpha_{ij}}$, 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.

В трехкомпонентных зеотропных смесях

условие реализации единичных α -линий: 1) равенство нулю концентраций двух компонентов в окрестности узлов, расположенных в вершинах концентрационного симплекса; 2) равенство нулю концентрации одного компонента. В первом случае линия $\alpha_{ij}=1$ является двухсторонней, т.е. опирается (выходит) на два ребра треугольника Гиббса. Во втором случае линия α_{ij} опирается только на одно из ребер концентрационного треугольника. Число вариантов первого случая равно двум, т.е. линия $\alpha_{ij}=1$ окаймляет вершину 1 или вершину 3.

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.

Рассмотрим механизм возникновения некоторых двухсторонних единичных α -линий в трехкомпонентных зетропных смесях, который был предложен в работе [5]. Для этого строится развертка призмы, на гранях которой определяются величины предельных (граничных) коэффициентов распределения $K_{i(j)}^\infty$ (коэффициенты бесконечного разбавления i в j). При этом:

$$\begin{aligned} (K_1 = 1) &> K_{2(1)}^\infty > K_{3(1)}^\infty \\ K_{1(2)}^\infty &> (K_2 = 1) > K_{3(2)}^\infty \\ K_{1(3)}^\infty &> K_{2(3)}^\infty > (K_3 = 1) \end{aligned}$$

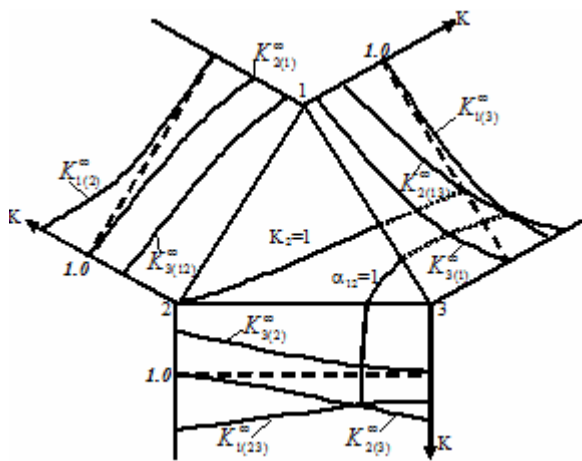


Рис. 5. Построение единичной α_{12} -линии в трехкомпонентной зетропной смеси.

На рис. 5 приведен пример качественного определения хода единичной α_{12} -линии внутри треугольника Гиббса. Как было сказано ранее, вершина 3 является особой точкой типа «устойчивый узел». В этом случае имеется область, где $K_{2(3)}^\infty > K_{1(3)}^\infty > (K_3 = 1)$ и, следовательно, возможно пересечение линий, соответствующих этим двум величинам (т.е. их равенство), и, как результат, появление единичной α -линии, охватывающей вершину 3 и соединяющей стороны 13 и 23 концентрационного треугольника.

На рис. 6 приведен пример качественного построения единичной α_{23} -линии. В этом случае вершина 1 является особой точкой типа «неустойчивый узел» и имеется область, где $K_{2(1)}^\infty < 1$, а $K_{3(1)}^\infty < 1$ и, следовательно, возможно пересечение линий, соответствующих этим двум величинам (их равенство), и, как результат, появление единичной α -линии, охватывающей вершину 1 и соединяющей ребра 12 и 13 концентрационного треугольника.

В обоих случаях в окрестности вершин ситуация внутри концентрационного симплекса определяется составляющими, примыкающими к вершине.

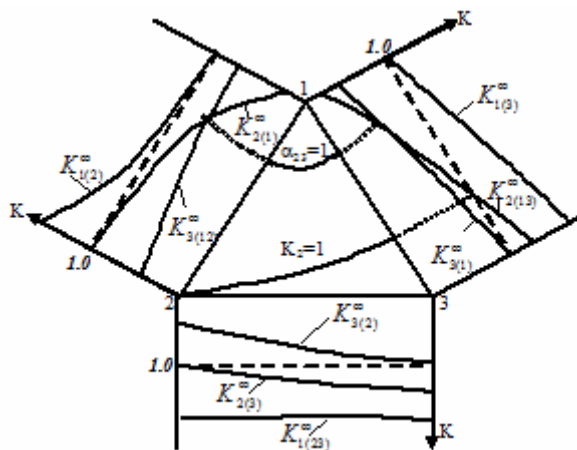


Рис. 6. Построение единичной α_{23} -линии в трехкомпонентной зетропной смеси.

Появление двусторонней единичной α_{13} -линии исключено, так как в окрестности вершины 2, которая является особой точкой типа «седло», $K_{1(2)}^\infty > 1$, а $K_{3(2)}^\infty < 1$, поэтому невозможно равенство этих двух величин друг другу и, как следствие, пересечение линий, соответствующих этим двум предельным коэффициентам распределения. При этом следует отметить, что на диаграммах единичных α -линий для трехкомпонентных зетропных смесей возможно существование только односторонних единичных α_{13} -линий.

На рис. 7 представлены зависимости коэффициентов распределения компонентов от состава жидкой фазы в бинарных азеотропных смесях с минимумом (рис. 7а) или максимумом температуры кипения (рис. 7б).

На рис. 8 представлены виды зависимости коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы для бинарных азеотропных смесей.

При классификации многокомпонентных, а также бинарных систем, в зависимости от числа азеотропных точек можно говорить, соответственно, о моноазеотропии – при наличии одного азеотропа, о биазеотропии – при наличии двух азеотропов, о триазеотропии – при нали-

чии трех азеотропов. Одной из характерных особенностей таких систем является то, что на кривых зависимости давление–состав или температура–состав наблюдается один или несколько экстремумов (минимумов и/или максимумов). При этом в точке азеотропа состав паровой фазы равен составу жидкой фазы, а температура (в изобарических условиях $P=const$) или давление (в изотермических условиях $T=const$) достигает экстремума. Следует отметить, что и другие зависимости (например, кривая фазового равновесия, ход K -линий) для таких систем имеют довольно интересный и своеобразный вид.

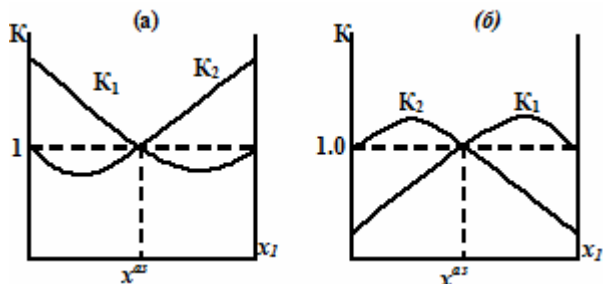


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения от состава жидкой фазы: (а) – бинарная азеотропная система с минимумом температуры кипения; (б) – бинарная азеотропная система с максимумом температуры кипения.

Явление биазеотропии сегодня является достаточно уникальным (изучено 12 систем) и представляет особый интерес при изучении термодинамики фазовых равновесий. Диаграммы парожидкостного равновесия (ПЖР) таких систем характеризуются близкими температурами кипения во всем концентрационном симплексе, малой разницей между составами равновесных фаз и, как следствие, относительной летучестью компонентов, близкой к единице [10].

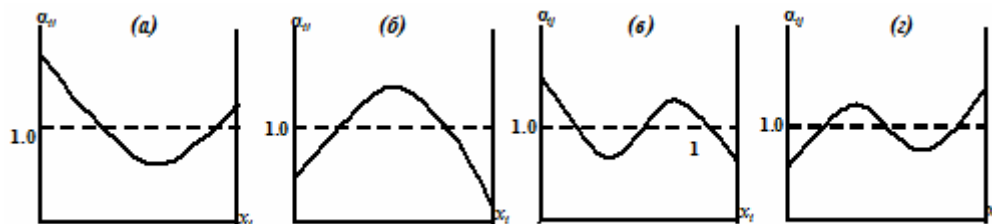


Рис. 9. Зависимость коэффициента относительной летучести α_{ij} от состава жидкой фазы в бинарных (а), (б) биазеотропных; (в), (г) триазеотропных системах.

Как известно, число диаграмм фазового равновесия жидкость–пар для трехкомпонентных смесей равно 26 и порождены они азеотропией (рис. 10). Также различают диаграммы-антиподы с противоположной ориентацией в направлении траекторий открытого равновесного испарения (дистилляционных линий). Последнее обусловлено тем, что знаки характеристических корней во всех особых точках заменены на противоположные (например, устойчивый узел

В сравнительно недавнее время были экспериментально исследованы девять бинарных биазеотропных систем и одна бинарная триазеотропная система. Пять бинарных биазеотропных систем, образованных карбоновой кислотой и бутиловым эфиром одноименной кислоты (например, бутилпропионат–пропионовая кислота, масляная кислота–бутилбутират), являются составляющими промышленной смеси, получающейся при этерификации бутанолом фракции кислот C_5 – C_7 [11, 12]. С помощью математического моделирования с использованием уравнений локального состава получены диаграммы двух трехкомпонентных смесей с двумя тройными азеотропами [13]: перфторбензол–бензол–метилпропионат [14] и перфторбензол–бензол–третичный амиловый спирт [15]. Разделение смесей такого вида возможно только специальными методами и, в частности, экстрактивной ректификацией [16]. Открытие би- и триазеотропии резко повышает роль качественных методов исследования [17].

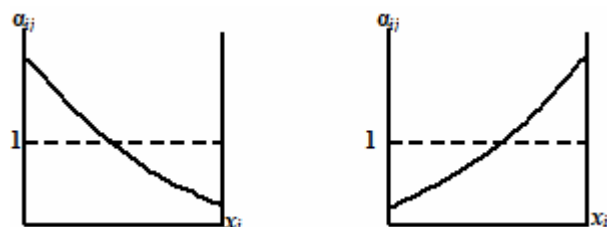


Рис. 8. Зависимость коэффициента относительной летучести α_{ij} от состава жидкой фазы для моноазеотропных систем.

На рис. 9 представлен ход зависимостей коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы в бинарных биазеотропных (рис. 9 а, б) и триазеотропных (рис. 9 в, г) смесях.

превратится в неустойчивый). При этом различают три диаграммы, не имеющие антиподов – это диаграммы 3.0.0-1, 3.2.0-1 и 3.3.1-3). Тогда общее число диаграмм становится равным 49, при этом на каждом элементе диаграммы реализуется один азеотроп с соответствующим числом компонентов – на стороне один бинарный азеотроп, в треугольнике – один тройной.

Из всего вышеперечисленного многообразия диаграмм в данной работе будут рассмотрены

диаграммы класса 3.0.1, т.е. те, в которых имеется один бинарный азеотроп и структура которых представлена на рис. 10. Следует отметить, что для

обозначения диаграмм используется классификация, предложенная в работе [18].

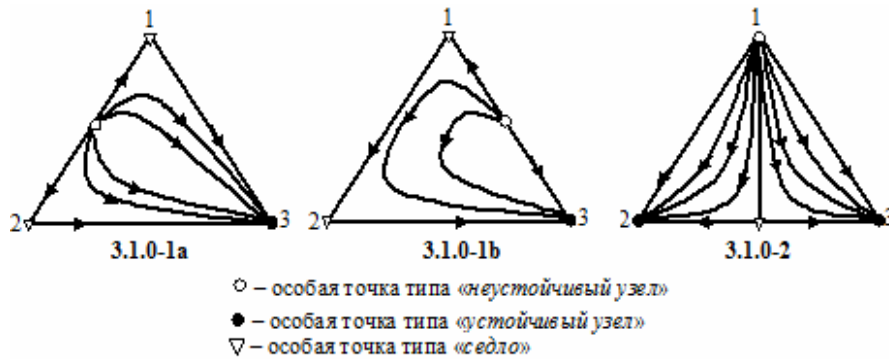


Рис. 10. Структура диаграмм фазового равновесия жидкость-пар трехкомпонентных смесей класса 3.0.1.

На рис. 11 показана упрощенная структура как самих диаграмм фазового равновесия, так и их антиподов. Для обозначения типа диаграмм используется классификация, предложенная в работе [1]. В таблице 1 представлено соответствие между обозначениями в различных классификациях структур диаграмм фазового равновесия жидкость-пар для трехкомпонентных смесей выбранных видов.

Таблица 1. Соответствие между различными классификациями диаграмм парожидкостного равновесия для тройных смесей

Классификация по работе [18]	Классификация по работе [1]
3.0.1-1а	3а и 7а
3.0.1-1б	3б и 7б
3.0.1-2	4 и 8

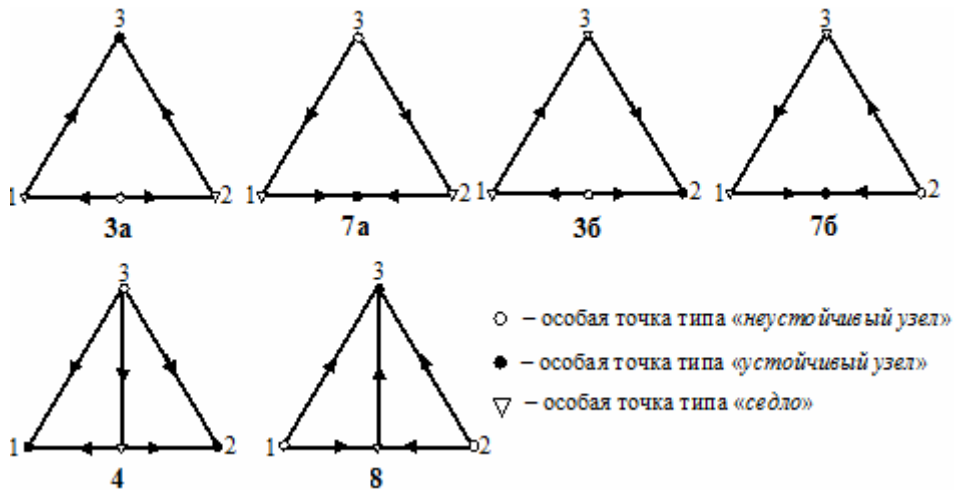


Рис. 11. Структура диаграмм-антиподов парожидкостного равновесия тройных смесей с одним бинарным азеотропом

Несмотря на то, что у диаграмм-антиподов противоположны как направление дистилляционных линий, так и знаки характеристических корней во всех особых точках, количество, тип и компонентность особых точек остаются постоянными в пределах одного типа диаграммы, что отражено на рис. 11 и в данных таблицы 2.

Таблица 2. Типы особых точек диаграмм трехкомпонентных смесей класса 3.1.0

Класс	Тип диаграммы	Типы особых точек					
		N ₁	N ₂	N ₃	C ₁	C ₂	C ₃
3.0.1	1	1	1	–	2	–	–
	2	3	–	–	–	1	–

На рис. 12 представлены термодинамически

непротиворечивые диаграммы хода единичных K-линий выбранных ранее для исследования тройных смесей с одним бинарным азеотропом. Единичные K-линии являются линиями экстремумов траекторий открытого равновесного испарения. Следами единичных K-линий являются особые точки, расположенные на сторонах (бинарные азеотропы) или в вершинах (сегменты седла C₁) концентрационного симплекса.

Следует отметить, что простая особая точка, расположенная на стороне треугольника (бинарный азеотроп), является точкой пересечения двух единичных K-линий. Через сегмент «седла» C₁, расположенный в вершине треугольника, проходит одна единичная K-линия, соответствующая компоненту, которому принадле-

жит вершина. Узлу, расположенному в вершине, соответствует точечное единичное многообразие. Эти и другие правила хода единичных К-линий выполняются как для моно-, так и для би- и триазеотропных систем [19].

По сравнению с диаграммами открытого равновесного испарения число диаграмм единичных К-линий больше и составляет 34 [20], а с учетом диаграмм-антиподов – 65. Это связано с тем, что одной и той же диаграмме открытого равновесного испарения могут соответствовать

несколько диаграмм единичных К-линий.

Диаграммы хода единичных К-линий также разбиты на классы, которые характеризуются последовательным рядом чисел, показывающих, соответственно, число компонентов, число бинарных азеотропов, число тройных азеотропов, после дефиса следует число, характеризующее тип диаграммы, которому соответствует определенное число узлов и седел, буквой обозначен подтип, характеризующий взаимное расположение узлов и седел.

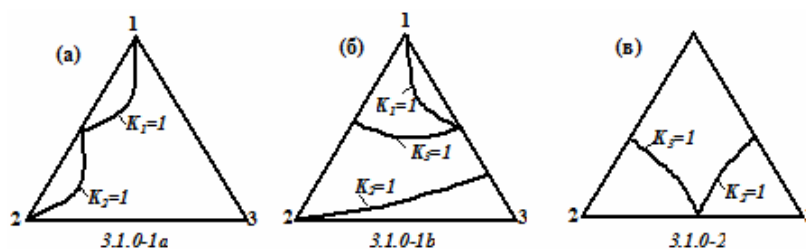


Рис. 12. Диаграммы хода единичных К-линий трехкомпонентных смесей класса 3.0.1.

Небольшое отличие от обозначения диаграмм парожидкостного равновесия заключается в том, что греческими буквами обозначаются диаграммы единичных К-линий, которым соответствует одна и та же диаграмма траекторий открытого равновесного испарения.

На рис. 13 показана ранжировка компонентов по величинам коэффициентов распределения в различных областях концентрационного симплекса, соответствующего трехкомпонентной смеси с одним бинарным азеотропом, диаграмма которой относится к классу 3.1.0 типу 2.

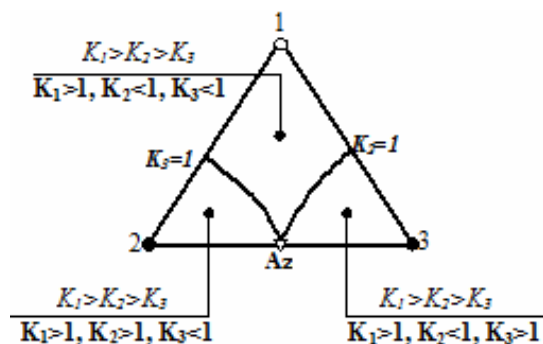


Рис. 13. Области ранжировки коэффициентов распределения в тройной смеси 3.1.0-2

На рис. 14 показан механизм возникновения некоторых односторонних единичных α -линий для трехкомпонентных смесей, диаграммы которых относятся к типу 3.0.1-1а и характерной особенностью которых является существование двух единичных К-линий, исходящих из точки азеотропа и оканчивающихся в вершинах 1 и 2, соответственно (рис. 12а), что приводит к появлению единичной α_{12} -линии, также берущей свое начало из точки азеотропа и оканчивающейся на стороне 13 треугольника Гиббса (рис 14 б, г). Линия $K_{3(12)}^\infty$ дважды пересекает линию K_2 (рис. 14 а), что приводит к появлению

двух точек пересечения и возникновению односторонней $\alpha_{23}=1$ линии на ребре 12 концентрационного треугольника (рис. 14б). На рис. 14 в у линии $K_{3(12)}^\infty$ имеется по две точки пересечения с линией K_1 и линией K_2 , в результате чего на стороне 12 концентрационного симплекса тройной смеси появляются две односторонние единичные α_{13} - и α_{23} -линии.

Как видно из рис. 14, бинарный азеотроп всегда порождает единичную α -линию, индекс которой составлен из номеров компонентов, образующих этот азеотроп [21].

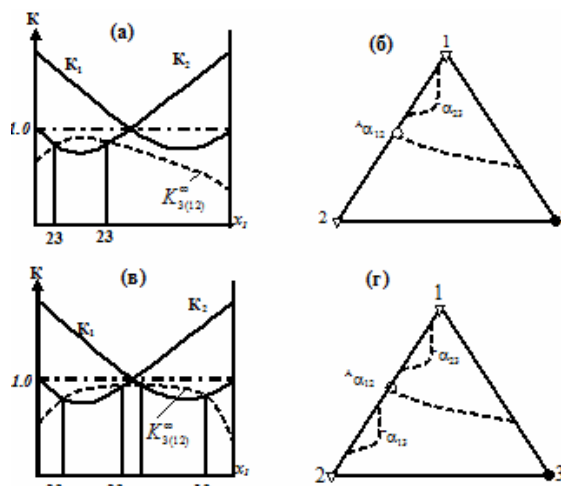


Рис. 14. Диаграммы хода (а), (б) К-линий, (в), (г) α -линий для тройных смесей типа 3.0.1-1а

При рассмотрении зеотропных смесей единичные α -линии были разделены на два вида: односторонние и двухсторонние. При переходе к рассмотрению азеотропных смесей, следует отметить, что двухсторонняя единичная α -линия может быть как зеотропной, так и азеотропной. В первом случае обе граничные точки α -линии принадлежат зеотропным составляю-

щим концентрационного симплекса, а во втором – одна из граничных точек α -линии, лежащая на стороне концентрационного треугольника, является азеотропом. Таким образом, азе-

отропные α -линии всегда являются двухсторонними, а зеотропные α -линии могут быть как односторонними, так и двухсторонними.

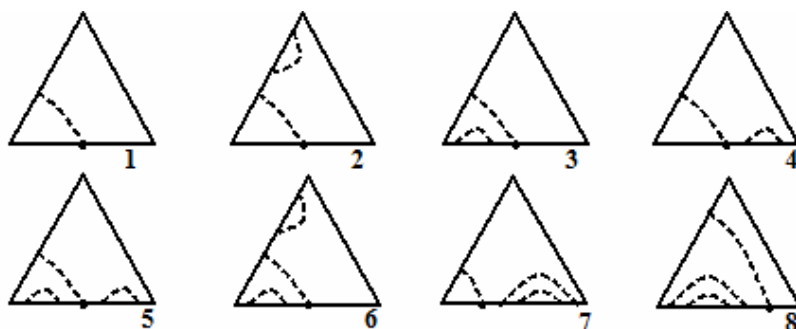


Рис. 15. Возможные виды диаграмм единичных α -линий для типов 3а и 7а

На всех исследуемых диаграммах трехкомпонентных смесей класса 3.1.0 всегда будет двухсторонняя единичная α -линия, выходящая из точки азеотропа α_{ij}^A . Из рис. 15 видно, что на диаграммах-антиподах 3а и 7а кроме азеотропной проходят только односторонние единичные α -линии.

кроме α_{ij}^A всегда существует еще одна двухсторонняя зеотропная единичная α -линия, граничные точки которой лежат на тех же сторонах концентрационного симплекса, что и α_{ij}^A . На этих диаграммах также может располагаться еще одна единичная α -линия – двухсторонняя или односторонняя.

На диаграммах-антиподах 3б и 7б (рис. 16)



Рис. 16. Возможные виды диаграмм единичных α -линий для типов 3б и 7б

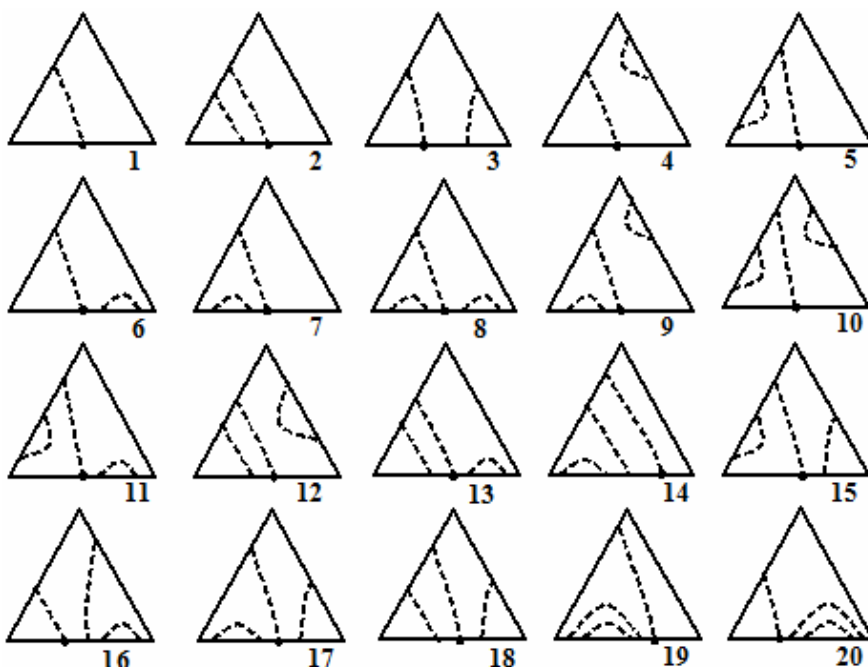


Рис. 17. Возможные виды диаграмм единичных α -линий для типов 4 и 8.

На диаграммах-антиподах 4 и 8 (рис. 17) кроме α_{ij}^A могут существовать любые (односторонние и двухсторонние) зеотропные единичные α -линии с индексами, отличными от линии α_{ij}^A .

Таким образом, диаграммы трехкомпонентных смесей типа 3.0.1-1а могут иметь по 8 видов различных расположений единичных α -линий, диаграммы типа 3.0.1-1б – по 5 видов и диаграммы типа 3.0.1-2 – по 20 видов.

На рис. 15-17 изображены только принципиально различные диаграммы хода единичных α -линий и не приведены те, которые можно получить из представленных с помощью изоморфных преобразований, которые не меняют качественную структуру пучков дистилляционных линий. К изоморфным можно отнести преобразования путем вращения, зеркального отображения и др.

Таким образом, характерной особенностью видов диаграмм единичных α -линий трехкомпонентных смесей с одним бинарным азеотропом является их поливариантность. В отличие от диаграмм для азеотропных смесей, где каждому виду соответствует единственная диаграмма с определенным набором и расположением единичных α -линий, для азеотропных смесей одному виду может соответствовать несколько вариантов диаграмм с различным расположением единичных α -линий.

В работе [22] метод направленного поиска параметров математических моделей фазового равновесия, соответствующих различным диаграммам областей К-упорядоченности применен для трехкомпонентных азеотропных смесей, в результате чего определены основные структурные элементы таких диаграмм и определены типы поведения зависимостей коэффи-

циентов относительной летучести от концентрации компонентов на той или иной стороне концентрационного симплекса. Также указано, что наличие поливариантности видов, о которой говорилось выше, может быть использовано при моделировании таких диаграмм, в частности тех, на которых односторонняя единичная α -линия находится на той же стороне концентрационного симплекса, что и бинарный азеотроп. Например, для типов 3а и 7а это диаграммы видов 3, 4, 7 и 8 (рис. 15), для типов 3б и 7б – видов 4 и 5 и, наконец, для типов 4 и 8 – видов 13, 14, 16, 17, 19, 20. Также даны некоторые рекомендации по выбору наиболее удобного варианта для моделирования той или иной смеси.

Виды и количество диаграмм единичных α -линий для трехкомпонентных смесей, содержащих бинарные и тройные азеотропы, а также статистический анализ полученного множества диаграмм по типам, количеству и виду азеотропов, типам особых точек проведен в работе [23].

По данным работы [23] было выявлено, что для диаграмм-антиподов типов 3а и 7а существует пять различных видов диаграмм единичных α -линий (рис. 18), причем практически все диаграммы имеют вид 1. Также было найдено для диаграммы типа 3а два вида диаграмм с двумя единичными α -линиями, имеющими одинаковый индекс (виды 1а и 1б) и один вид с тремя единичными α -линиями с одинаковым индексом (вид 1с).

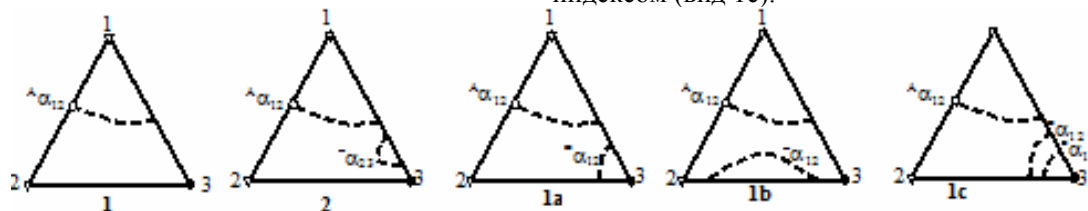


Рис. 18. Виды диаграмм единичных α -линий трехкомпонентных смесей типов 3а и 7а.

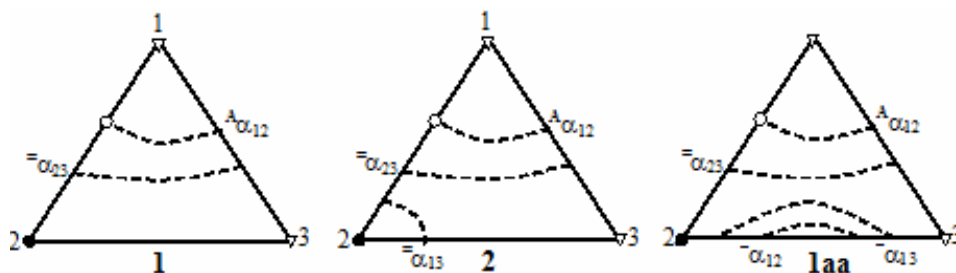


Рис. 19. Виды диаграмм единичных α -линий трехкомпонентных смесей типов 3б и 7б.

Для диаграмм-антиподов типов 3б и 7б было выявлено существование трех видов диаграмм единичных α -линий (рис. 19), причем одного с двумя единичными α -линиями, имеющими одинаковый индекс (вид 1аа) [23].

Девятнадцать видов диаграмм единичных α -линий было найдено, согласно работе [23], для диаграмм-антиподов типов 4 и 8 (рис. 20), в том числе четырех с двумя единичными α -

линиями, имеющими одинаковый индекс (виды 1а, 1х, 3а, 5а).

При сравнении рис. 15 и 18 видно, что из 8 возможных видов свое подтверждение с помощью эксперимента или расчетов получили 2 вида диаграмм единичных α -линий для трехкомпонентных смесей типа 3.1.0-1а. Сравнивая рис. 16 и 19 можно заметить, что подтверждение нашли два из пяти возможных вида

диаграмм единичных α -линий для трехкомпонентных смесей типа 3.1.0-16. Из сравнительного анализа рис. 17 и 20 следует, что натурным экспериментом или с помощью моделирования фазового равновесия жидкость–

пар с использованием уравнений локальных составов из 20 возможных видов на данный момент найдены и подтверждены 15 видов диаграмм единичных α -линий для трехкомпонентных смесей типа 3.1.0-2.

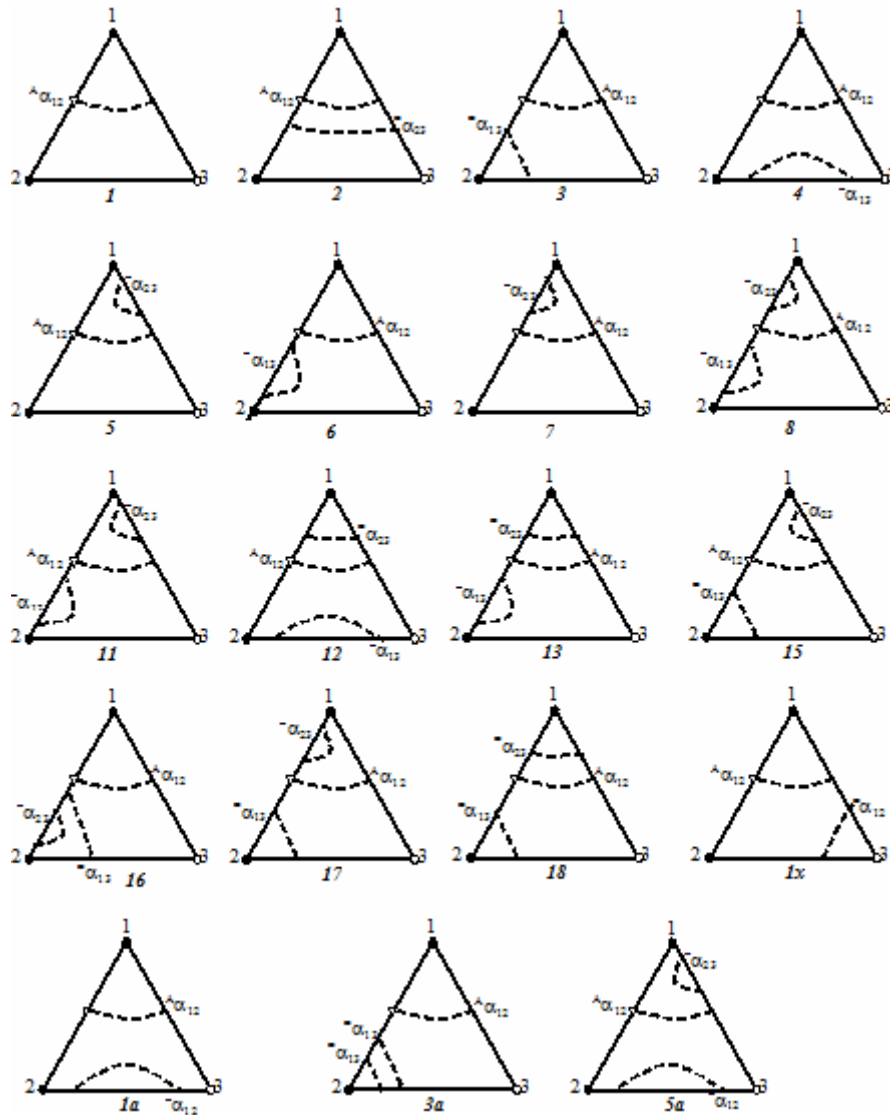


Рис. 20. Виды диаграмм единичных α -линий для трехкомпонентных смесей типов 4 и 8.

В работе [23] отмечается тот факт, что практически для каждого типа диаграмм парожидкостного равновесия трехкомпонентных смесей наиболее часто встречается тот вид диаграммы единичных α -линий, который является наиболее простым по своей структуре. Например, для диаграмм 3а и 7а это вид 1, для диаграмм 4 и 8 это виды 1 и 3.

Следует отметить также работу [24], в которой также рассмотрены механизмы образования, виды, свойства диаграмм единичных α -линий для трехкомпонентных азеотропных смесей различных классов и типов.

Таким образом, диаграммы единичных α -линий, вид которых как и структура диаграмм фазового равновесия жидкость-пар, определяется векторным полем над жидкость-пар, можно отнести (наряду с данными о свойствах чистых компонентов, параметрах бинарного взаимодействия в различных уравнениях для математического моделирования парожидкостного равновесия, данными об азеотропии) к необходимой первичной информации о подвергаемой ректификационному разделению смеси.

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

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

K – коэффициент равновесного распределения компонента между паром и жидкостью; N – особая точка типа «узел»; S – особая точка типа «седло»; P^0 – давление насыщенного пара компонента при температуре кипения раствора; T – температура кипения компонента; n – число компонентов; x – концентрация компонента в

жидкости; y – концентрация компонента в паре; α – относительная летучесть компонентов; Λ_{ij} – азеотропная единичная α -линия; $\bar{\alpha}_{ij}$ – односторонняя единичная α -линия; $\underline{\alpha}_{ij}$ – двухсторонняя единичная α -линия

СПИСОК ИНДЕКСОВ

1, 2, 3, i, j, n – номер компонента;

ЛИТЕРАТУРА:

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – М.: Химия, 1975. 240 с.
2. Бушина Д.И. Особенности диаграмм фазового равновесия жидкость–пар и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических веществ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2008. 24 с.
3. 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.
4. Серафимов Л.А. Закономерности равновесия жидкость–пар в многокомпонентных двухфазных системах различной природы // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1–12.
5. 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.
6. 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.
7. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И. Б. Взаимные переходы диаграмм областей К-упорядоченности тройной зеотропной системы // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2763–2767.
8. Орлова Е.В., Жванецкий И.Б., Решетов С.А. Математическое моделирование диаграмм областей К-упорядоченности трехкомпонентных неидеальных зеотропных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 3. С. 313–317.
9. 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.
10. Комарова Л.Ф., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н. Классификация диаграмм трехкомпонентных смесей, включающих биазеотропные составляющие // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 6. С. 1391–1393.
11. Шутова Г.В., Раева В.М., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота–бутилпропионат // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 832–835.
12. Шутова Г.В., Раева В.М., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота–бутилбутират // Журн. общ. химии. 1993. Т. 83. № 1. С. 171–176.
13. 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. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 426–434.
14. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. Диаграммы парожидкостного равновесия в системе бензол–перфторбензол–метилпропионат с двумя тройными азеотропами // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1324–1330.
15. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. Диаграммы парожидкостного равновесия в системе бензол–перфторбензол–третичный амиловый спирт с двумя тройными азеотропами // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 369–373.
16. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 648–657.
17. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Тимофеев В.С. Качественные исследования технологических процессов и производств как этап их интенсификации на основе математического моделирования с помощью ЭВМ // Интенсификация технолог. процессов: материалы, технологии, оборудование. 2009. № 6. С. 9–19.
18. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.
19. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Основные закономерности векторных полей над двухфазных трехкомпонентных смесей. Простые особые точки // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 1. С. 34–43.
20. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories rectification processes at infinite reflux ratio // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.
21. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. Классификация диаграмм областей К-упорядоченности тройных систем с одним бинарным азеотропом // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 250–254.
22. Орлова Е.В., Решетов С.А., Жванецкий И.Б. Математическое моделирование диаграмм областей К-упорядоченности трехкомпонентных азеотропных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 6. С. 613–617.
23. Решетов С.А., Кравченко С.В. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость–пар трехкомпонентных смесей с бинарными и тройными азеотропами // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 3. С. 294–307.
24. Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. № 10. P. 1903–1953.