

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНИЙ УСЛОВНЫХ ЭКСТРЕМУМОВ ПОВЕРХНОСТИ ИЗБЫТОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА ДЛЯ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

*А.В. Фролкова, младший научный сотрудник, В.В. Илларионов, аспирант,*

*Л.А. Серафимов, профессор*

*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: illarionovvv@inbox.ru*

**И**сследована возможность применения методики выявления области возможного существования тройного азеотропа, базирующаяся на анализе концентрационных зависимостей комплексов коэффициентов активности жидкой фазы, к расслаивающимся азеотропным смесям, смесям, содержащим тройной гомо- и гетероазеотроп. Определены особенности хода гамма-линий в трехкомпонентных расслаивающихся смесях.

*The possibility of a technique application revealing the probable existence area triple azeotrope, based on analysis of concentration dependences of activity coefficient complexes in liquid phases, in stratified zeotropic mixtures, mixtures containing triple homo- or heteroazeotrope has been investigated. The peculiarity of gamma-lines course in triple stratified mixtures has been estimated.*

**Ключевые слова:** азеотропия, термодинамика гетерофазного равновесия, расслаивание, область существования тройного гетероазеотропа

**Key words:** azeotropy, thermodynamics of heterophase balance, stratifying, area of existence threefold heteroazeotrope

Исследование особенностей поведения и эволюции многокомпонентных азеотропных систем представляет значительный теоретический и практический интерес. В гомогенных системах азеотропия накладывает определенные термодинамические ограничения, препятствующие разделению смеси на чистые компоненты. Для изучения азеотропных свойств системы, в том числе и при изменении внешних условий, используются так называемые «особые» многообразия относительно одного из компонентов, позволяющие локализовать многокомпонентные азеотропы и области их существования в концентрационном симплексе, а именно: единичные  $\alpha$ -линии, единичные  $K$ -линии, температурные складки, линии идеальности. Особым свойством последних является способность предсказывать возможность появления (исчезновения) азеотропии в системе. Ранее в работе [1] была предложена методика построения  $\gamma$ -линий и выделения области возможного существования тройного азеотропа для гомогенных систем, характеризующихся положительными, отрицательными [1], разноименными и смешанными отклонениями фаз от идеального поведения [2, 3].

Согласно указанной методике, если в системе имеется тройной азеотроп и соотношение давлений насыщенных паров компонентов соответствует ряду  $P_1^0 > P_2^0 > P_3^0$ , то он будет располагаться в области, образованной при пересечении  $\gamma$ -линий, которой отвечает условие  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ . Наличие области не означает, что в системе тройной азеотроп есть. Но если линии не пересекаются, следовательно, в системе

тройной азеотроп отсутствует. Справедливость методики была подтверждена расчетом конкретных систем с одноименными, разноименными и смешанными отклонениями, в том числе и под разными давлениями. Во всех случаях тройной азеотроп, при его наличии в системе, располагался в области, выделяемой в соответствии с теоретическим анализом.

Исследования по локализации тройных положительных и седловидных гетероазеотропов в трехкомпонентных двухфазных смесях проводились в работе [4]. Однако авторы ограничились исследованием систем с тремя бинарными азеотропами и одним тройным. Как уже ранее отмечалось, методика выявления области возможного существования тройного азеотропа была опробована на двухфазных системах. Целесообразно рассмотреть возможность применения данного подхода к трехфазным системам.

Сразу отметим, что объектами данного исследования будут трехкомпонентные смеси, как первые представители многокомпонентных.

Рассмотрим порядок образования  $\gamma$ -линий в концентрационном симплексе трехкомпонентной смеси. Известно, что концами линии являются так называемые реперные точки, одна из которых является псевдоидеальной. Сама линия является условным экстремумом на поверхности избыточного потенциала Гиббса.

На рис. 1 представлены зависимости избыточного потенциала Гиббса от состава бинарных гомогенных систем с положительным (рис. 1а), отрицательным (рис. 1б) и смешанным отклонением (рис. 1в-г).

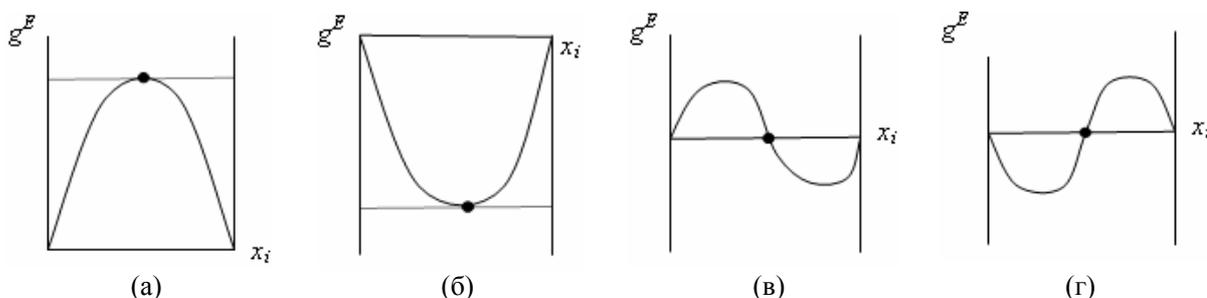


Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточного потенциала Гиббса для бинарных двухфазных систем с положительным (а), отрицательным (б) и смешанными (в, г) отклонениями.

Для расслаивающихся бинарных систем эта зависимость примет следующий вид (рис. 2).

Случай б, представленный на рис. 1,

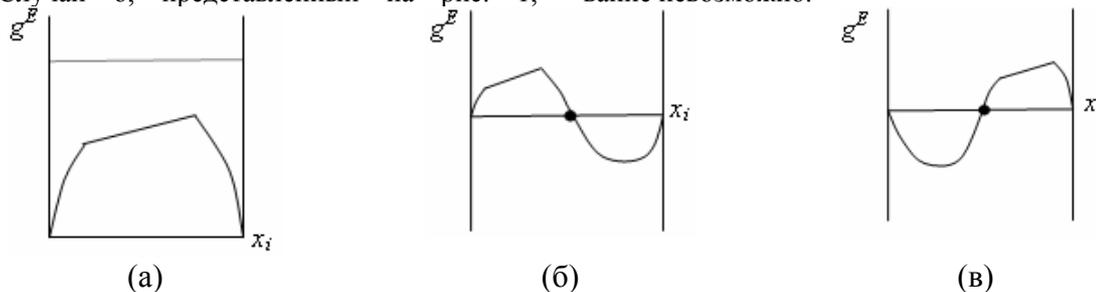


Рис. 2. Концентрационная зависимость избыточного потенциала Гиббса для бинарных расслаивающихся систем с положительным (а) и смешанными (б, в) отклонениями.

Рассмотрим тройную двухфазную систему при условии, что все бинарные составляющие характеризуются положительным отклонением от закона Рауля-Дальтона, и проследим образование  $\gamma$ -линий для смеси (рис. 3а). Линии идеальности пересекаются в концентрационном симплексе.

Теперь, допустим, бинарная составляющая 1-2 характеризуется расслаиванием. В этом

исключен, поскольку в системах с отрицательным отклонением от идеальности расслаивание невозможно.

случае поверхность избыточного потенциала Гиббса, охваченная расслаиванием, станет линейчатой (рис. 3б) [5, с. 379]. Вследствие этого изменится ход  $\gamma$ -линий.

В последнем случае концентрационный симплекс является диаграммой состояния, в которой представлены одновременно двухфазная и трехфазная области.

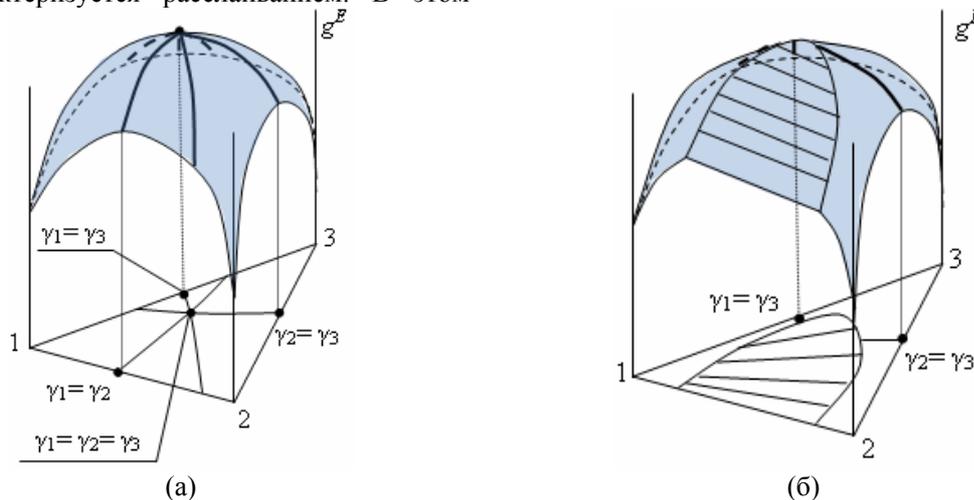


Рис. 3. Поверхности избыточного потенциала Гиббса и  $\gamma$ -линии тройной смеси, бинарные составляющие которых характеризуются положительными отклонениями от идеальности. а – двухфазная смесь, б – трехфазная смесь с гетероазетропом.

Для исследования хода  $\gamma$ -линий в области расслаивания необходимо провести построение линий идеальности на примере конкретных трехкомпонентных систем, позволяющих рассмотреть вышеуказанные случаи. Для этого выбраны две системы: хлороформ–гексан–этанол и диизопропиловый

эфир–изопропанол–вода, относящиеся к классу 3.3.1-2 (рис. 4). Следует отметить, что в обеих системах закреплено следующее соотношение давлений насыщенных паров компонентов:  $P_1^0 > P_2^0 > P_3^0$ .



Рис. 4. Диаграмма фазового равновесия системы хлороформ–гексан–этанол (а) и диаграмма состояния системы диизопропиловый эфир–изопропанол–вода (б).

На рис. 5 представлен качественный ход  $\gamma$ -линий в исследуемых системах. В обоих случаях, представленных на рис. 5, тройной азеотроп располагается в области  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ , причем в системе хлороформ–гексан–этанол данная область образована пересечением  $\gamma$ -линий (границами области

являются линии  $\gamma_1 = \gamma_2$ ,  $\gamma_2 = \gamma_3$  и границы концентрического симплекса). В системе диизопропиловый эфир–изопропанол–вода пересечения  $\gamma$ -линий не наблюдается, область ограничена одной линией  $\gamma_1 = \gamma_2$  и границами концентрического симплекса.

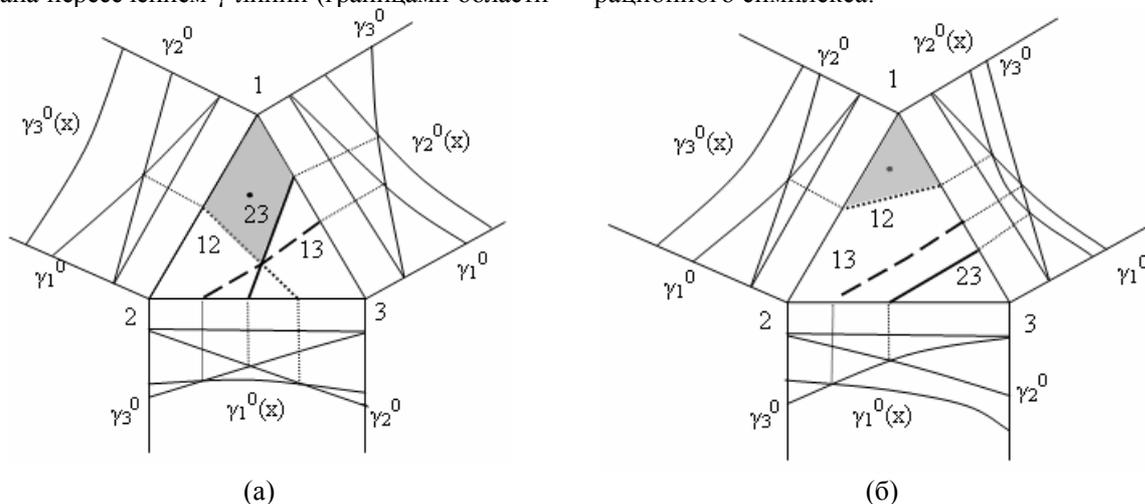


Рис. 5. Качественный ход  $\gamma$ -линий в системах хлороформ–гексан–этанол (а) и диизопропиловый эфир–изопропанол–вода (б).

12 – линия  $\gamma_1 = \gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1 = \gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2 = \gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ .

Рассмотрим еще один пример, а именно системы, относящиеся к классу 3.2.1-3а (рис. 6), без расслаивания – ацетон–хлороформ–метанол и с тройным гетероазеотропом – ацетон–хлороформ–вода.

Следует отметить, что первая система будет рассмотрена нами при пониженном давлении (150 мм рт. ст.), поскольку в этих условиях отсутствует бинарный азеотроп ацетон–хлороформ.

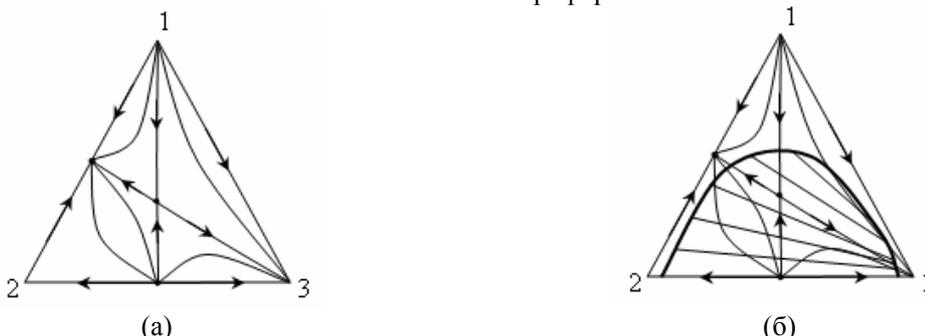


Рис. 6. Диаграмма фазового равновесия системы ацетон–хлороформ–метанол (а) и диаграмма состояния системы ацетон–хлороформ–вода (б).

Анализ диаграммы  $\gamma$ -линии показывает, что в гомогенной системе ацетон–хлороформ–метанол тройной азеотроп располагается в области, образованной при пересечении  $\gamma$ -линии,

которой отвечает условие  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ . В системе ацетон–хлороформ–вода, тройной гетероазеотроп также располагается в указанной области, однако в этом случае,  $\gamma$ -линии не пересекаются (рис. 7).

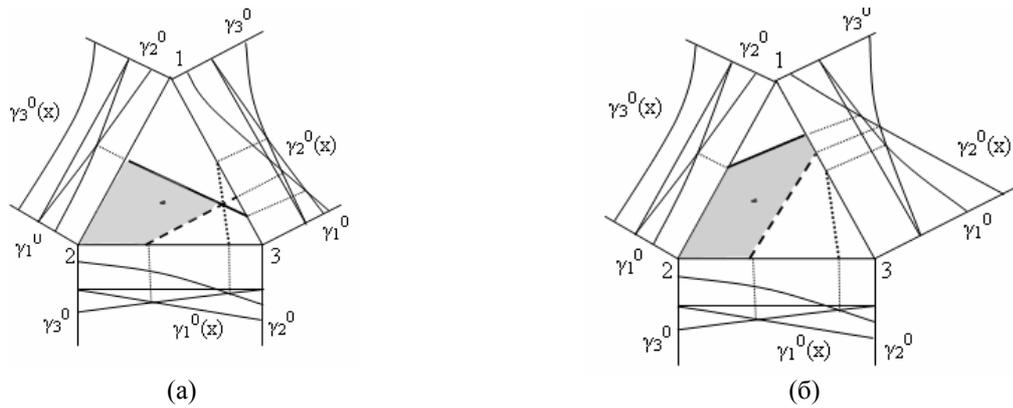


Рис. 7. Качественный ход  $\gamma$ -линий в системах ацетон–хлороформ–метанол (а) и ацетон–хлороформ–вода (б)  
 12 – линия  $\gamma_1=\gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1=\gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2=\gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$ .



Рис. 8. Качественный ход  $\gamma$ -линий (а) и изолиний поверхности избыточного потенциала Гиббса (б) в системе диизопропиловый эфир (1) – изопропанол (2) – вода (3).  
 12 – линия  $\gamma_1=\gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1=\gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2=\gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$

Рассматривая представленные выше примеры, можно отметить, что в расслаивающихся смесях при наличии тройного гетероазеотропа, последний располагается в области  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$ , однако при этом нет пересечения  $\gamma$ -линий.

Для системы диизопропиловый эфир–изопропанол–вода был проведен дополнительный расчет по поиску точки пересечения линий идеальности. Для этого в концентрационном симплексе смеси построены изолинии поверхности избыточного потенциала Гиббса.

Видно, что точка пересечения  $\gamma$ -линий и соответствующий ей максимум на поверхности избыточного потенциала Гиббса расположены в области отрицательных концентраций (рис. 8). Для исследования влияния расслаивания на расположение  $\gamma$ -линий в концентрационном симплексе исследуемой системы были оценены параметры уравнения NRTL, при условии, что данная система является двухфазной. Оценка параметров расслаивающейся пары осуществлялась на основании экспериментальных азеотропных данных и свойствах чистых компонентов.

Следует отметить, что полученная модель адекватно воспроизводит бинарную азеотропию. Тройной азеотроп при этом незначительно смещен, однако остается в пределах области  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$ . С использованием полученных параметров воспроизведена диаграмма  $\gamma$ -линий (рис. 9).

Из рисунка видно, что  $\gamma$ -линии пересекаются внутри концентрационного симплекса модельной системы, образуя область существования тройного азеотропа.

Методика выявления тройных азеотропов,

предложенная в [1], хорошо зарекомендовала себя в случае тройных двухфазных смесей.

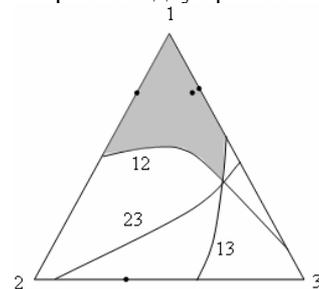


Рис. 9. Качественный ход  $\gamma$ -линий в модельной системе диизопропиловый эфир (1) – изопропанол (2) – вода (3)  
 12 – линия  $\gamma_1=\gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1=\gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2=\gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$ .

Несомненным преимуществом метода является его предсказательная способность, основанная на анализе диаграмм  $\gamma$ -линий. В случае двухфазных смесей может наблюдаться эволюция указанной диаграммы, а именно при варьировании внешних условий  $\gamma$ -линии могут пересекаться в концентрационном треугольнике, образуя область возможного существования тройного азеотропа, сходиться в одной точке на одной из бинарных составляющих (промежуточная структура), или не пересекаться (в системе наверняка отсутствует тройной азеотроп). Таким образом, в двухфазных смесях пересечение линий идеальности является необходимым условием для появления тройного азеотропа, несмотря на то, что область  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$  можно выделить и в случае, когда линии не пересекаются.

В трехфазных смесях эволюции  $\gamma$ -линий не наблюдается, поскольку из трех возможных структур реализуется только одна, на которой линии идеальности не пересекаются в пределах концентрационного симплекса. Тройная псевдо-идеальная точка расположена в области отрицательных концентраций. Однако, независимо от этого, мы можем выделить область возможного существования тройного гомогенного и гетерогенного азеотропа в расслаивающихся смесях. Этой области также отвечает условие  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ , при соответствующем соотношении давлений насыщенных паров компонентов  $P_1 > P_2 > P_3$ . Таким образом, метод выявления

области возможного существования тройного азеотропа теряет свою предсказательную силу. Однако при наличии тройного азеотропа можно однозначно определить границы его существования.

Как описывалось ранее, в работе [4] также представлена методика определения области существования тройного гетероазеотропа. Проведем сопоставление результатов обеих методик на примере ряда систем. Для сравнения выбраны две тройные системы, содержащие три бинарных и один тройной гетероазеотроп. На рисунке 10 представлены системы хлороформ-этанол-вода и *n*-пропанол-вода-диэтилкетон.

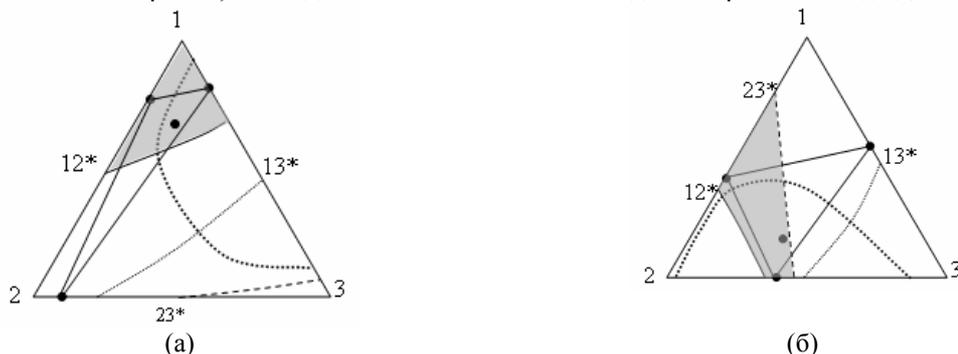


Рис. 10. Сопоставление методик определения областей расположения тройных азеотропов на примере систем: а) хлороформ (1) – этанол (2) – вода (3) и б) *n*-пропанол (1) – вода (2) – диэтилкетон (3)  
12 – линия  $\gamma_1 = \gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1 = \gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2 = \gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ .

Результаты определения области существования тройного азеотропа обоих подходов, как и в случае двухфазных систем [1–3], не противоречат друг другу. Использование обеих методик позволяет значительно сократить границы расположения тройного азеотропа, но только для систем, содержащих один тройной и три бинарных азеотропа. В этом смысле исследуемый нами метод определения области возможного существования тройного азеотропа более универсален, поскольку может быть применим к системам любого класса.

Таким образом, говоря о методике выявления области возможного существования тройного азеотропа, базирующейся на анализе концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов, следует отметить, что

последняя вполне успешно может быть применима к расслаивающимся системам. Она позволяет локализовать область существования тройного азеотропа при его наличии в системе. В случае отсутствия азеотропа также можно выделить область возможного его существования. Можно также выделить необходимое условие появления тройного азеотропа: *чтобы тройной азеотроп появился в системе через стадию образования граничного однократного тангенциального азеотропа необходимо, чтобы соответствующий бинарный азеотроп попадал на границу выделенной области. Появление тройного азеотропа через стадию двукратного тангенциального азеотропа возможно в случае, если выделенная область прилегает к соответствующей вершине.*

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$g^E$  – мольный изотермо-изобарный потенциал Гиббса;  $K$  – коэффициент распределения вещества между паровой и жидкой фазами;  $P^0$  – давление насыщенных паров чистого компонента;  $a$  – коэффициент относительной летучести;  $\gamma$  – коэффициент активности компонента, 1, 2, 3 – индексы компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Раева, В. М. Выявление концентрационных областей существования тройных азеотропов. I. Системы с одноименными отклонениями от идеального поведения // В. М. Раева, Л. А. Серафимов // Теор. основы. хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 683–692.
2. Раева, В. М. Концентрационные области существования тройных азеотропов в системах с разноименными отклонениями от идеального поведения // В. М. Раева, Л. А. Серафимов, А. В. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 1. – С. 42–50.
3. Фролова, А. В. Выделение концентрационных областей существования тройных азеотропов // А. В. Фролова, В. М. Раева, Л. А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. – 2005. – Т. 1. – С. 9–10.
4. Сусарев, М. П. Тройные азеотропные системы // М. П. Сусарев, Л. С. Кудрявцева, О. Г. Эйзен. – Таллин : «Валгус», 1973. – 144 с.
5. Математическая энциклопедия. Т. 3. – М. : Советская энциклопедия, 1982. – 1183 с.