

ТАНГЕНЦИАЛЬНАЯ АЗЕОТРОПИЯ В БИНАРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

Л.А. Серафимов, профессор, В.М. Раева, старший научный сотрудник,

Л.И. Черных, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: raeva@wwwcom.ru

Рассмотрены преобразования структур диаграмм парожидкостного равновесия трехкомпонентных систем с одним тройным азеотропом через граничную тангенциальную азеотропию в бинарных составляющих. Выявлены структуры, для которых такие преобразования принципиально невозможны.

Ключевые слова: азеотропия, тангенциальный азеотроп, трехкомпонентная система, структура диаграммы парожидкостного равновесия, индекс Пуанкаре.

Азеотропия играет особую роль в процессах ректификации, т.к. накладывает ограничения термодинамического характера на возможность выделения из смесей практически чистых компонентов. Исследования особенностей поведения азеотропов различной размерности в течение многих лет проводятся сотрудниками кафедры Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Выявлены термодинамические ограничения на концентрационные диапазоны, в которых может изменяться состав бинарного азеотропа при варьировании внешних условий [1–3].

Поведение трехкомпонентных смесей в условиях фазового равновесия жидкость–пар, в том числе при изменении давления (температуры), подробно исследовалось нашими коллегами из Санкт-Петербургского государственного университета [4, 5]. Подход к выявлению областей возможного существования бинарных азеотропов [3] был успешно применен и к трехкомпонентным системам. В результате определены концентрационные области расположения тройных азеотропов в системах с одноименными и разноименными отклонениями от идеального поведения [6, 7].

Правило азеотропии дает представление о структуре диаграммы парожидкостного равновесия (СДПЖР) в целом [8–12]. Топологическая структура фазовых диаграмм жидкость–пар (число и тип азеотропов) при изменении внешних условий может трансформироваться или оставаться неизменной. Структуры, которые существуют в некотором широком диапазоне внешних условий без изменений, называются грубыми. Переход от

одной грубой структуры к другой осуществляется только через тонкую структуру, существующую при единственном наборе параметров. Тонкие структуры были названы В.В. Свентославским тангенциальными азеотропами. Любые преобразования диаграммы фазового равновесия жидкость–пар происходят в соответствии с теорией тангенциальной азеотропии, которая определяет механизмы возникновения (исчезновения) азеотропов различной размерности [13].

Возможные преобразования СДПЖР, сопровождающиеся появлением (исчезновением) в системе тройного азеотропа через стадию образования однократно граничного тангенциального азеотропа при сохранении числа бинарных подробно рассмотрены в [6, 7, 13]. В качестве примера на рис. 1 представлены варианты трансформаций СДПЖР для закрепленного соотношения давлений насыщенных паров и температур кипения компонентов систем с положительными отклонениями от идеального поведения: $(T_1^0 < T_2^0 < T_3^0)$ [6, 13]. В работе [14] приведены термодинамически разрешенные преобразования СДПЖР трехкомпонентных смесей с двумя тройными азеотропами.

Возможные преобразования фазовых портретов трехкомпонентных смесей с одним тройным азеотропом, в ходе которых меняется число азеотропов в бинарных составляющих (переход от моно- к биазеотропии), ранее не обсуждались. Рассмотрение этого вопроса необходимо на этапе изучения физико-химических особенностей поведения азеотропной системы при синтезе принципиальных технологических схем разделения. Если при изменении давления азеотропы

«исчезают», то принципиально возможно разделение трехкомпонентных азеотропных смесей в ректификационных комплексах с варьированием давления. Это достигается путем целенаправ-

ленного преобразования исходной СДПЖР в структуру, предпочтительную, например, по энергетическим затратам на выделение индивидуальных компонентов [15].

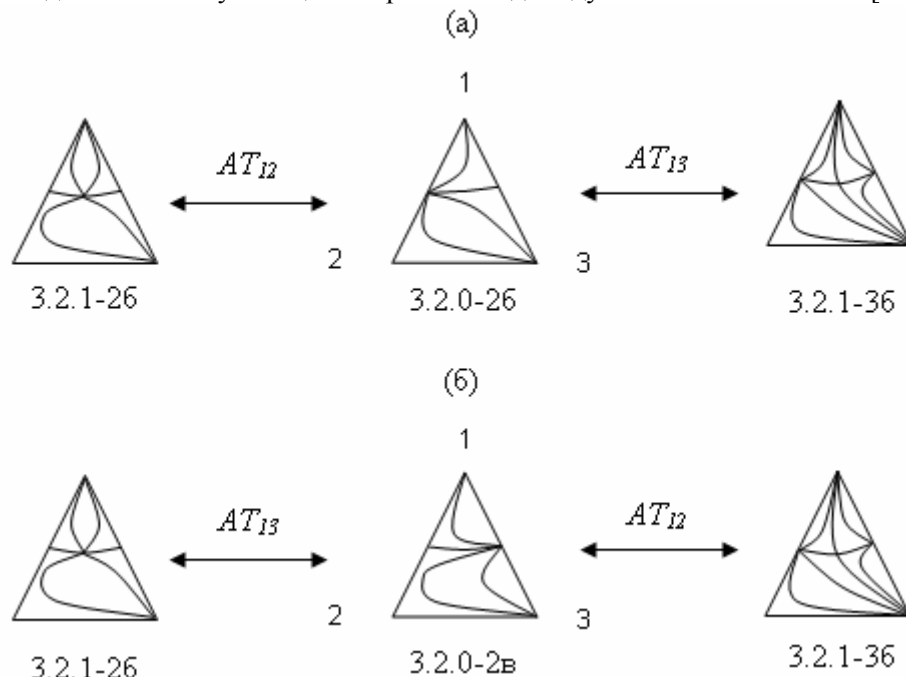


Рис. 1. Возможные преобразования СДПЖР трехкомпонентных систем с изменением числа тройных азеотропов: а) температура кипения азеотропа 1-2 минимальна; б) температура кипения азеотропа 1-3 минимальна; AT_{12} , AT_{13} – стадии реализации однократно граничного тангенциального азеотропа.

Нами были исследованы, в соответствии с теорией тангенциальной азеотропии, преобразования СДПЖР 14 трехкомпонентных смесей, имеющих один тройной азеотроп [16]. Последний присутствует в системе в широком диапазоне внешних параметров. Мы руководствовались следующими положениями:

1. Азеотроп с минимумом (максимумом) температуры кипения может слиться с точкой чистого компонента, который в бинарной смеси является легкокипящим (тяжелокипящим).

2. Образование граничного тангенциального бинарного азеотропа не должно противоречить правилу Шрейнемакера, т.е. исключаются преобразования, приводящие к образованию замкнутых дистилляционных линий.

3. Образование сложных двукратно тангенциальных азеотропов типа сложное седло C_2^* и седлоузел CN допускается, если дальнейшее изменение условий приводит к грубой структуре диаграммы с биазеотропной составляющей.

Из рассмотрения исключены системы с точками Банкрофта [1, 2], т.е. при всех значениях давления сохраняется постоянное

соотношение температур кипения индивидуальных компонентов: $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$.

Ниже приведены характерные преобразования СДПЖР трехкомпонентных систем с одним тройным азеотропом, сопровождающиеся изменением числа бинарных азеотропов.

Бинарный положительный азеотроп (седло C_2 в системах 3.1.1-1а и 3.1.1-1б) может исчезнуть в точке легколетучего компонента 1 с образованием на стадии двукратно граничной тангенциальной азеотропии сложной особой точки C^* . Данное преобразование возможно, т.к. соблюдается баланс топологических индексов особых точек (индексов Пуанкаре):

$$C_2 + C_1 = C^* \\ -1 + 0 = -1.$$

Сложная особая точка C^* затем распадается на два простых седла C_2 . Эти трансформации приводят к диаграмме 3.2.1-26 (рис. 2). Для данного преобразования также выполняется баланс топологических индексов особых точек:

$$C^* = C_2 + C_2 + N_1 \\ -1 = -1 + (-1) + 1, \\ -1 = -1.$$

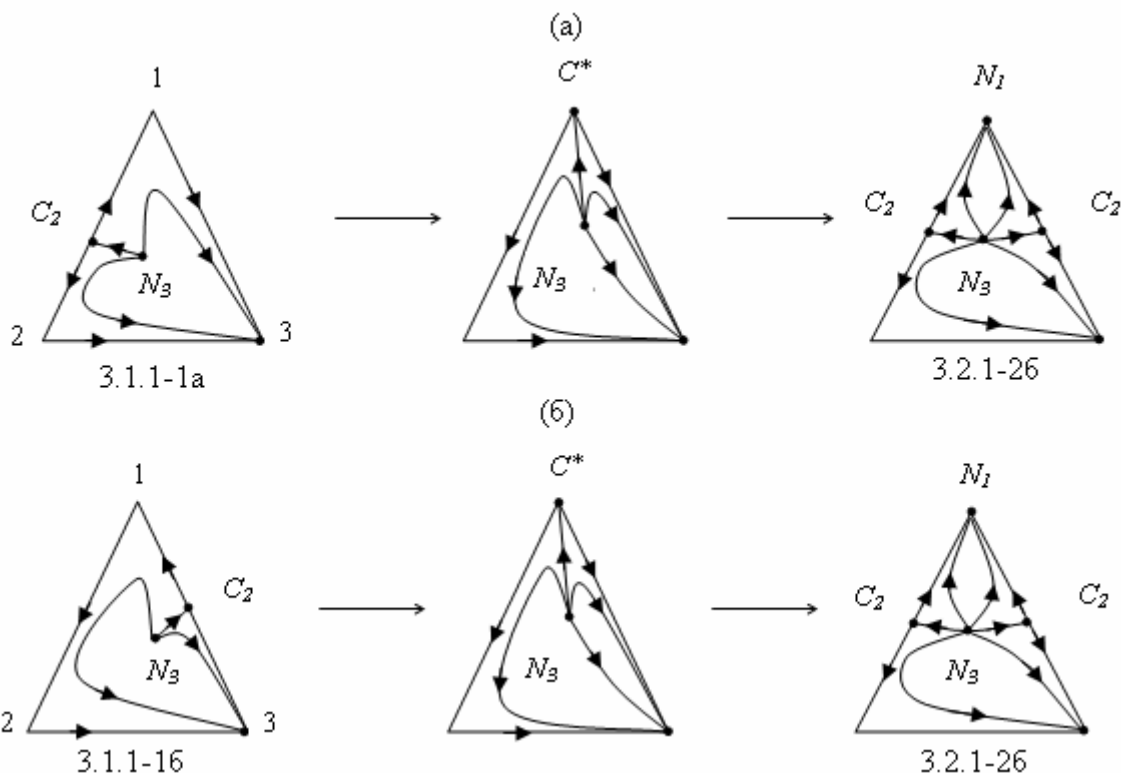


Рис. 2. Преобразования СДПЖР трехкомпонентных систем класса 3.1.1 через стадию образования двукратно граничных тангенциальных азеотропов: а) 3.1.1-1а; б) 3.1.1-16.

Здесь особые точки C – седло и N – узел; нижний индекс указывает размерность концентрационного симплекса, на котором расположена особая точка (1 – точка чистого компонента, 2 – бинарная смесь, 3 – трехком-

понентная смесь) [13]. Баланс топологических индексов соблюдается, следовательно, бинарный азеотроп C_2 в данных системах может исчезнуть раньше тройного азеотропа N_3 .

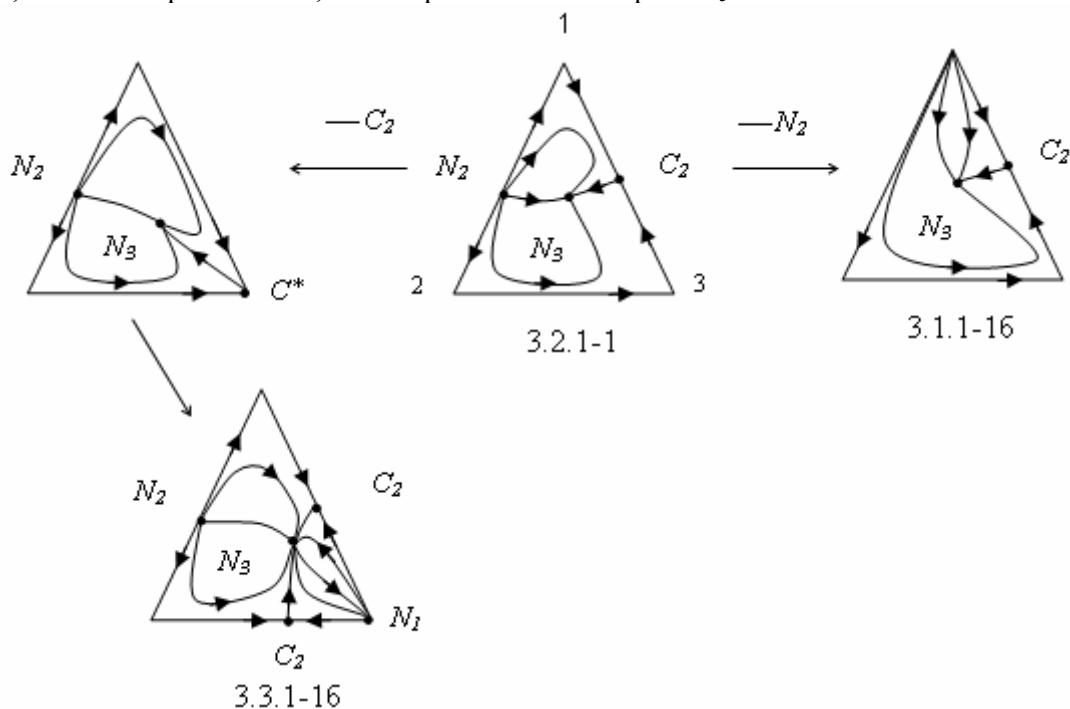


Рис. 3. Анализ возможных преобразований СДПЖР 3.2.1-1.

В системе класса 3.2.1-1 при изменении давления тангенциальная азеотропия возможна в двух бинарных составляющих (рис. 3). В данной диаграмме раньше тройного могут

исчезнуть оба бинарных азеотропа: положительный азеотроп (неустойчивый узел N_2) исчезает в точке легкокипящего компонента 1, образуется диаграмма 3.1.1-16; седло C_2

(отрицательный азеотроп в бинарной смеси 1-3) исчезает в вершине тяжелокипящего компонента 3, через стадию образования сложной особой точки C^* , которая затем распадается на два простых седла и узел. Приведем баланс индексов Пуанкаре:

$$C^* = C_2 + C_2 + N_I$$

$$-I = -I + (-I) + I$$

$$-I = -I.$$

Однако в трехкомпонентной смеси возможность реализации различных типов граничных особых точек в одной из бинарных составляющих всегда зависит от двух соседних систем. Рассмотрим следующий пример (рис. 4). После слияния особых точек C_2 и $N_I^{(1)}$ возможен переход к структуре 3.1.0-1а (рис. 4а), поскольку

$$C_2 + N_I^{(1)} = C_1$$

$$-I + I = 0.$$

Азеотроп N_2 при изменении внешних условий не может исчезнуть раньше азеотропа C_2 . Это стало бы нарушением правила Шрейнемакера, которое запрещает существование замкнутых дистилляционных линий (рис. 4б). Наличие замкнутой дистилляционной линии означало бы, что в процессе равновесной дистилляции она пересекает изотерму – изобару дважды, т.е. на зависимости температура – состав есть экстремум. Однако в процессе равновесной дистилляции температура только возрастает. Правило Шрейнемакера составляет основу правил сопряжения особых точек в теории тангенциальной азеотропии [13]. В общей теории векторных полей слияние особых точек одного и того же индекса в двумерном пространстве допускается, а в векторных полях нод такое слияние исключено.

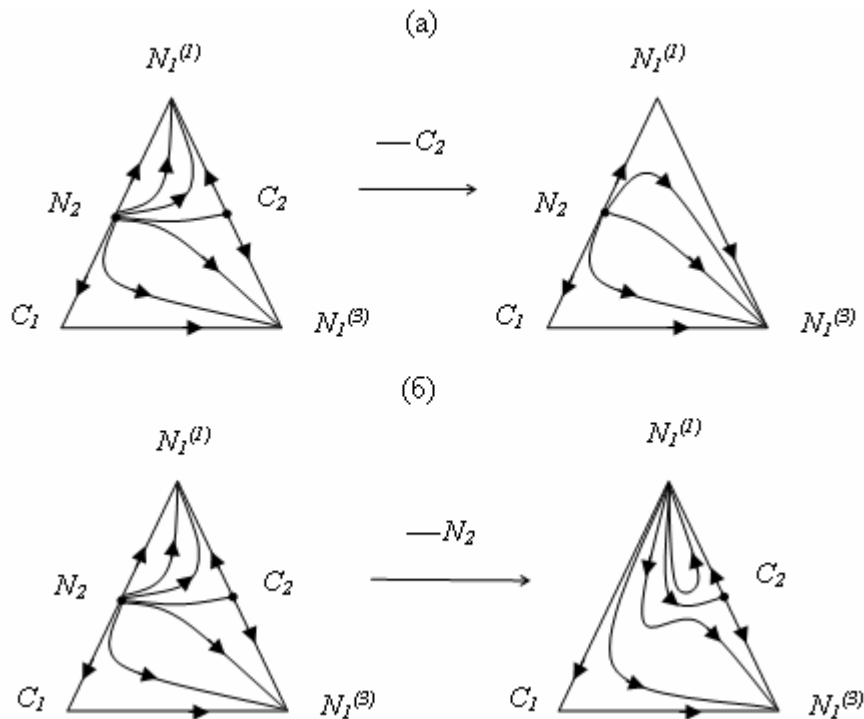


Рис. 4. Анализ преобразований системы 3.2.0-2б:
а) переход к структуре 3.1.0-1а; б) переход невозможен.

Таким образом, в трехкомпонентных системах классов 3.2.1 и 3.3.1 тангенциальная азеотропия в одной из бинарных составляющих может быть разрешена, а в других – запрещена. Например, в системе 3.3.1-4 только при слиянии особой точки N_2^+ (отрицательный азеотроп) с точкой тяжелокипящего компонента 3 диаграмма 3.3.1-4 преобразуется в диаграмму 3.2.1-3б (рис. 5):

$$C_1 + N_2^+ = N_I$$

$$0 + I = I.$$

Тангенциальная азеотропия в других бинарных составляющих запрещена правилом Шрейнемакера. На рис. 5а представлен один из нереализуемых переходов, а именно: слияние особой точки N_2'' с вершиной компонента 1 приводит к образованию замкнутых дистилляционных линий.

Для системы 3.3.1-3а исчезновение положительных бинарных азеотропов (особые точки типа узел) в вершине легкокипящего компонента 1 также термодинамически запрещено, т.к. это привело бы к

образованию замкнутых дистилляционных линий. Как и в предыдущем случае, на рис. 5б нарушение правила Шрейнемакера показано только для слияния вершины 1 и узла N_2'' . Слияние C_2 (положительный азеотроп в бинарной составляющей 2-3) и вершины компонента 2 (легкокипящий компонент в системе 2-3) с образованием сложной особой точки CN , которая затем распадается на седло C_2 и устойчивый узел N_2^+ , приводит к биазеотропии (система класса 3.4.1). Запишем для этого преобразования баланс индексов Пуанкаре:

$$\begin{aligned} CN &= C_2 + C_1 + N_2^+ \\ 0 &= -1 + 0 + 1 \\ 0 &= 0. \end{aligned}$$

В отдельно взятой бинарной системе биазеотропия может возникать по двум механизмам: через стадию образования граничного тангенциального азеотропа, когда один азеотроп уже присутствует в системе, или через стадию внутренней тангенциальной азеотропии, когда оба азеотропа появляются одновременно в точке, где система ведет себя как идеальная [3, 13, 17]. Рассмотренный переход 3.3.1-3а $\rightarrow$ 3.4.1 (рис. 5 б) не является исключительным. В ходе анализа нами выявлено 6 преобразований, сопровождающихся появлением второго бинарного азеотропа в одной из бинарных составляющих трехкомпонентной азеотропной смеси.

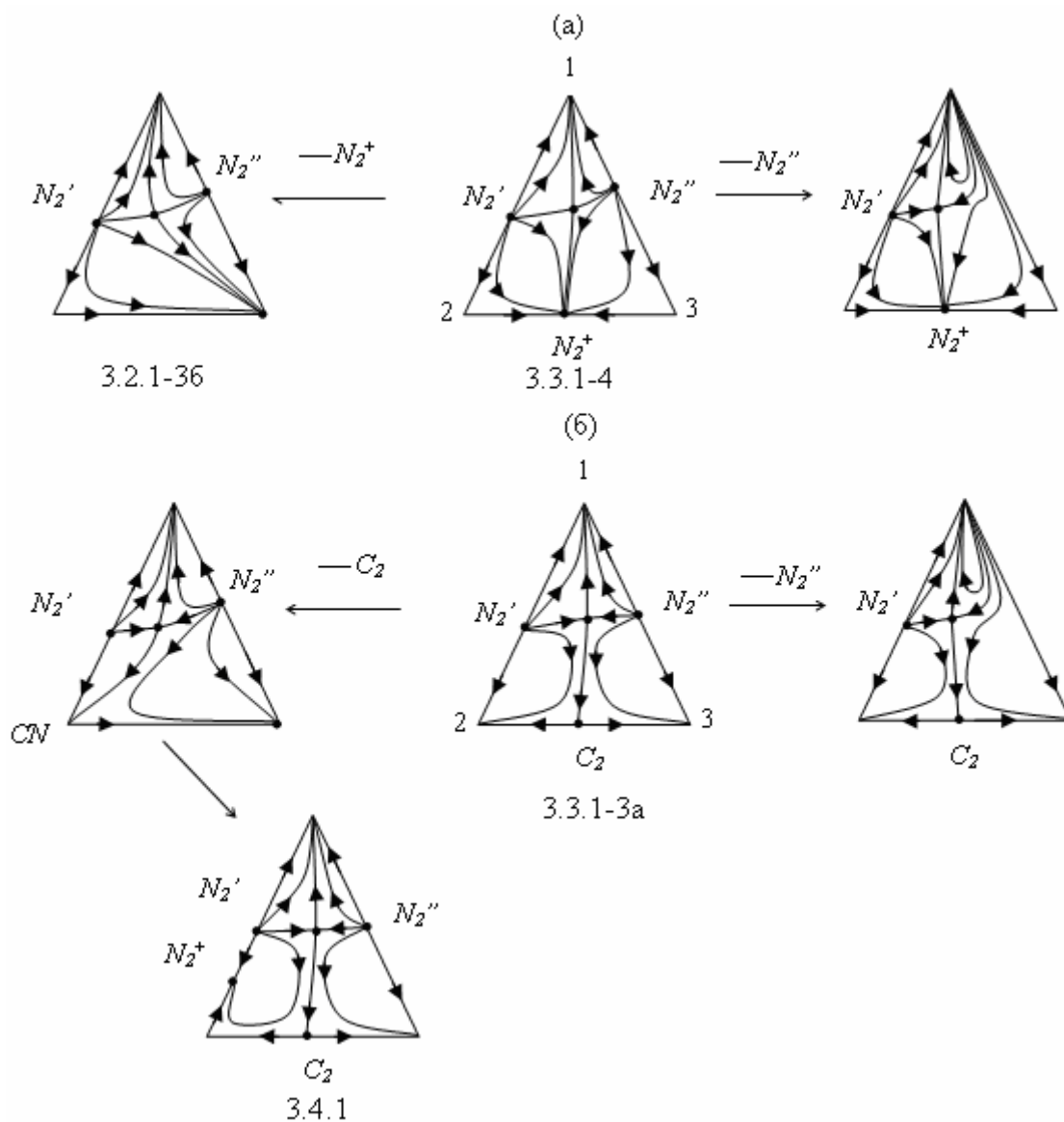


Рис. 5. Анализ преобразований СДПЖР: а) 3.3.1-4; б) 3.3.1-3а
Особые точки: N_2' , N_2'' – неустойчивые узлы, N_2^+ – устойчивый узел, C_2 – седло; CN – седлоузел; седловидный тройной азеотроп не обозначен надписью.

Обычно би- и моноазетропию в трехкомпонентных системах рассматривают отдельно. Однако эти явления образуют единое множество структур с взаимными термодинамически разрешенными переходами, которые могут в каких-то реальных системах при изменении внешних условий (давление, температура) реализоваться на практике. На рис. 6 приведен пример таких преобразований.

Рассмотрим образование сложных особых точек: C^* при слиянии простого седла C_2 (отрицательный азеотроп в бинарной составляющей) с вершиной тяжелокипящего компонента 3 и CN – при слиянии C_2'' с вершиной 1 (положительный азеотроп в бинарной смеси может исчезать в точке легкокипящего компо-

нента). Запишем балансы топологических индексов Пуанкаре для распада этих особых точек:

$$\begin{array}{ll} C^* = C_2 + C_2 + N_1 & CN = C_2 + C_1 + N_2 \\ -1 = -1 + (-1) + 1 & 0 = -1 + 0 + 1 \\ -1 = -1 & 0 = 0. \end{array}$$

В обоих случаях допускается образование сложных двукратно тангенциальных азеотропов, т.к. при дальнейшем изменении условий образуются устойчивые структуры диаграмм с биазеотропной составляющей.

Таким образом, бинарные азеотропы в системе 3.3.1-1в не могут исчезнуть раньше тройного. Исчезновение положительного азеотропа 1-2 (узловой точки N_2) запрещено правилом Шрейнемакера.

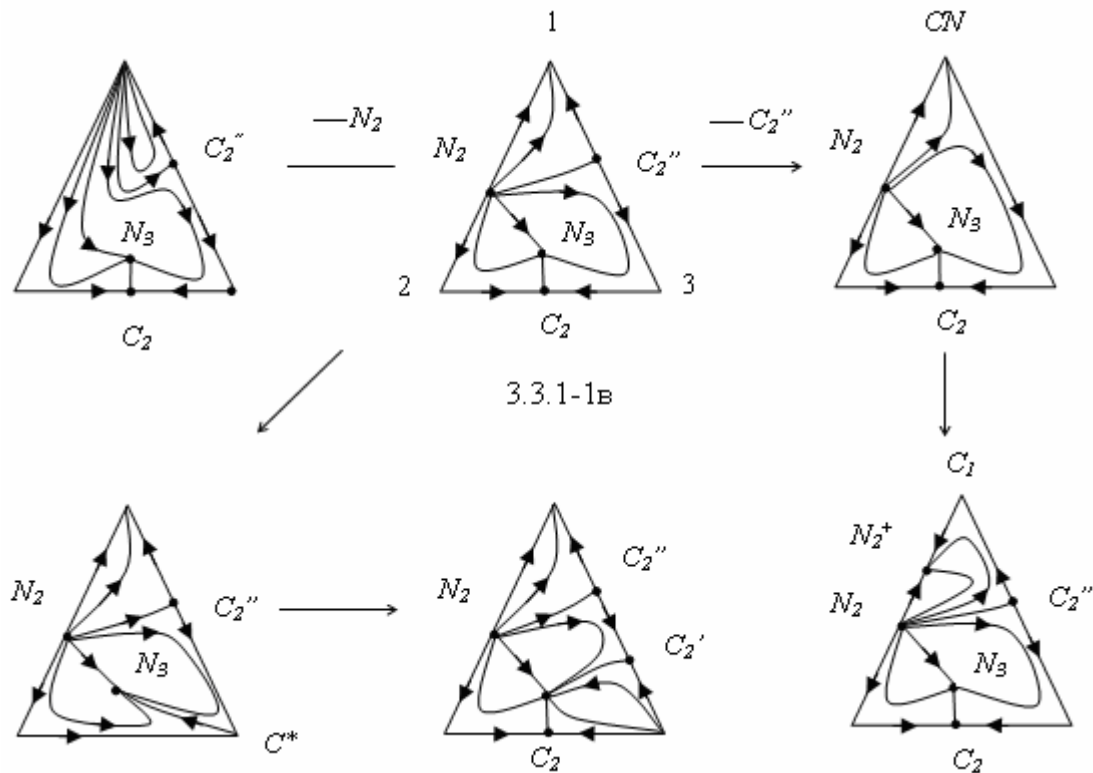


Рис. 6. Цепь топологических структур для системы 3.3.1-1в.

Особые точки трехкомпонентной системы: N_2 – неустойчивый узел, N_2^+ – устойчивый узел; C_2, C_2', C_2'' – седла; C^*, CN – сложные особые точки.

Особую группу составляют СДПЖР, которые мы назвали «жесткими», а именно: при варьировании внешних условий ни один из бинарных азеотропов в них не может исчезнуть раньше тройного. Стадия граничной тангенциальной азеотропии здесь термодинамически запрещена. Все СДПЖР, представленные на рис. 7, являются «жесткими». Слияние вершины компонента 1 и бинарного азеотропа типа узел в системах 3.2.1-3б и 3.1.1-1а невозможно в силу нарушения правила Шрейнемакера. При исчезно-

вании седла C_2 образуется либо двух-сегментное седло C^{**} , либо седлоузел CN^{**} , дальнейшее преобразование которых в рассматриваемом случае невозможно. Распад седлоузла CN^{**} не приведет к устойчивой структуре класса 3.4.1 с бинарной биазеотропной составляющей, т.к. существование двух положительных азеотропов (двух неустойчивых узлов N_2) в смеси 1-2 невозможно. Образование сложной особой точки C^{**} с последующим ее распадом на два седла также запрещено в теории танген-

циальной азеотропии: в бинарной составляющей 1-3 не может быть двух бинарных азеотропов одинакового типа.

Нами были рассмотрены возможности изменения числа бинарных азеотропов в 14 фазовых диаграммах трехкомпонентных смесей классов 3.1.1, 3.2.1, 3.3.1. В пределах моноазеотропии термодинамически разрешены 7 случаев. В 17 случаях преобразования СДПЖР через стадию образования тангенциальной азеотропии принципиально невозможны из-за нарушения правила

Шрейнемаккера. Во многих системах структура является «жесткой» по отношению к одному из имеющихся бинарных азеотропов. Рассмотренные закономерности взаимных переходов диаграмм трехкомпонентных смесей показывают, что большинство преобразований СДПЖР может проходить через стадию образования тангенциальных азеотропов. Объединение различных переходов позволяет выделить цепи термодинамически разрешенных СДПЖР.

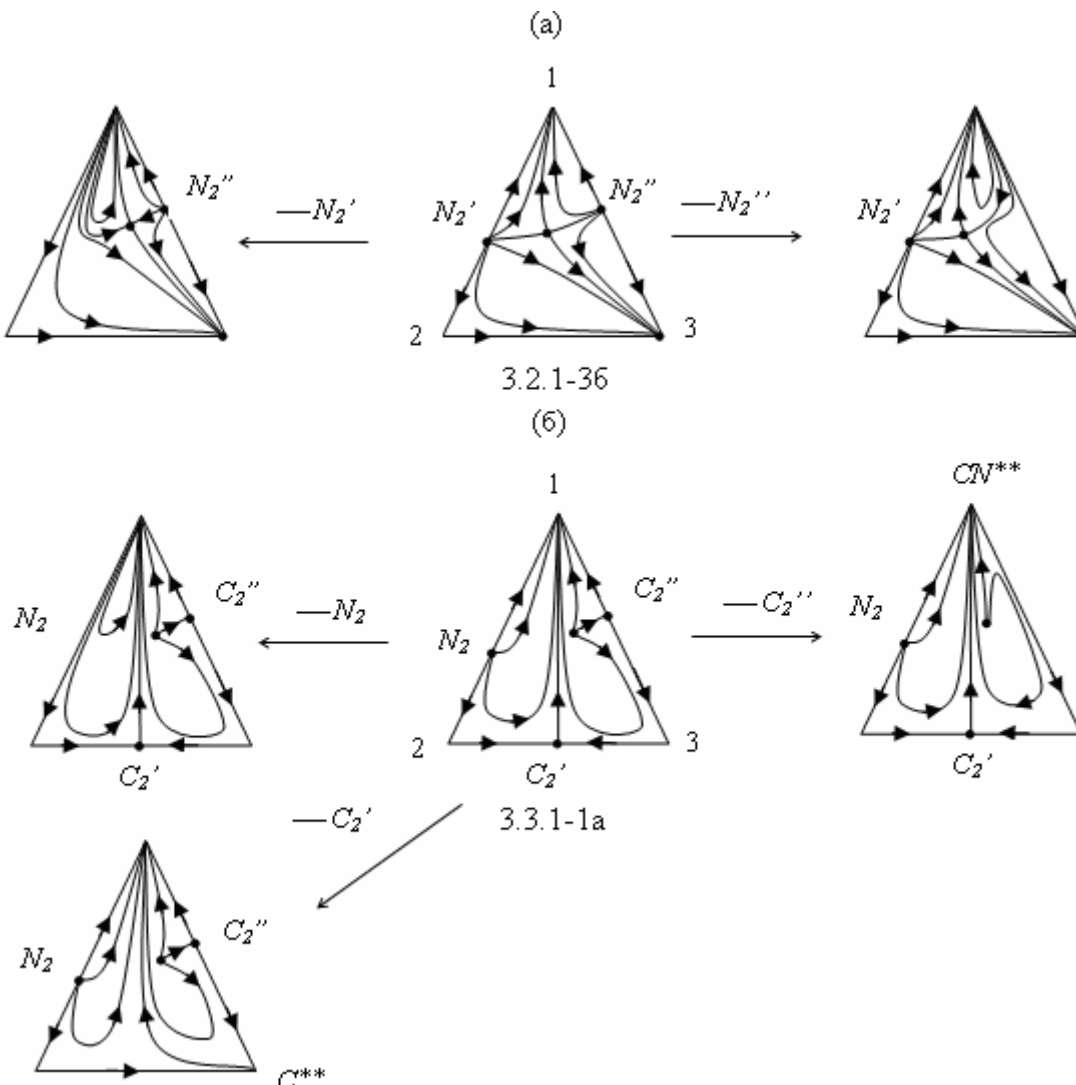


Рис. 7. Примеры «жестких» структур, когда ни один из бинарных азеотропов не может исчезнуть раньше тройного: а) 3.2.1-36; б) 3.3.1-1а.

C^{**} , CN^{**} – нереализуемые сложные особые точки;
тройные азеотропы не обозначены надписью.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

T – температура;

Особые точки:

C – седло;

N – узел;

C^* – сложное седло

CN – седлоузел

Индексы: 0 – чистый компонент; ** нереализуемая сложная особая точка.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Изменение состава азеотропов при варьировании внешних условий / В. М. Раева [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 1. – С. 27–33.
2. Правило Банкрофта и возможность его использования при разработке технологических схем ректификации / Е. В. Демусенко [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 491–494.
3. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе / Л. А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 272–277.
4. О влиянии температуры и давления на состав тройных азеотропов / А. В. Сторонкин [и др.] // Журн. физ. хим. – 1957. – Т. XXXI, вып. 2. – С. 395–402.
5. Сусарев, М. П. Тройные азеотропные системы / М. П. Сусарев, Л. С. Кудрявцева, А. М. Тойкка. – Таллин : Валгус, 1973. – 144 с.
6. Выявление концентрационных областей существования тройных азеотропов. I. Системы с одноименными отклонениями от идеального поведения / Раева В. М. [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 683–692.
7. Концентрационные области существования тройных азеотропов в системах с разноименными отклонениями от идеального поведения / А. В. Фролкова [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 1. – С. 42–50.
8. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость – пар тройных гомогенных растворов / Ю. В. Гуриков [и др.] // Журн. физ. химии. – 1958. – Т. XXXII, № 9. – С. 1980–1995.
9. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VIII. Общие закономерности тангенциальной азеотропии / Л. А. Серафимов [и др.] // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. XLV, № 5. – С. 1140–1144.
10. Новые формы правил азеотропии / Л. А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 2. – С. 140–150.
11. Новые формы правил азеотропии для двухмерных концентрационных комплексов / Л. А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2000. – Т. 34, № 2. – С. 178–184.
12. Топологические закономерности фазовых диаграмм жидкость–пар / Ю.А. Писаренко [и др.] // Журн. физ. химии. – 2008. – Т.82, № 1. – С. 5–19.
13. Жаров, В.Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1975. – 240 с.
14. Челюскина, Т. В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами : дис...канд. тех. наук : 05.17.04: защищена 16.10.01 : утв. 25.12.01 / Челюскина Татьяна Владимировна. – М., 2001. – 169 с.
15. Свентославский, В. В. Азеотропия и полиазеотропия / В. В. Свентославский. – М. : Химия, 1968. – 224 с.
16. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции / Л. А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 252–256.
17. Эволюция диаграмм парожидкостного равновесия биазеотропных бинарных систем при изменении давления / Г. В. Шутова [и др.] // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений / С.-Петербургский ун-т. – 1992 – Вып. 9. – С. 64–81.