

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИЗОМНОГООБРАЗИЙ
В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ
БИАЗЕОТРОПНЫЕ БИНАРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ**

Ф.Н. Бедретдинов, Т.В. Челюскина[@]

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: cheluskina@mitht.ru

В данной работе для оценки возможности разделения экстрактивной ректификацией трехкомпонентных смесей, содержащих биазеотропные составляющие, проведен анализ взаимного расположения ряда изомногообразий в концентрационных тетраэдрах, образованных компонентами разделяемой смеси и дополнительным веществом – экстрактивным агентом. Объектами исследования выступают четырехкомпонентные системы, образованные тройными составляющими (бутилпропионат (БП) – пропионовая кислота (ПК) – бутилбутират (ББ); бутилпропионат – пропионовая кислота – масляная кислота (МК); бутилбутират – масляная кислота – бутилпропионат; бутилбутират – масляная кислота – пропионовая кислота) системы БП–ПК–ББ–МК, имеющей промышленное значение, и экстрактивным агентом сульфоланом. В результате проведения вычислительного эксперимента с использованием математической модели NRTL-НОС получены данные о парожидкостном равновесии в бинарных, трех- и четырехкомпонентных системах, а также структуры фазовых диаграмм жидкость–пар и проведен термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем. Определено взаимное расположение в концентрационных тетраэдрах многообразий единичной относительной летучести компонентов, отражающих эволюцию псевдоазеотропов в сечениях с постоянной концентрацией экстрактивного агента; псевдоидеальных многообразий, вдоль которых коэффициенты активности компонентов базовой (разделяемой) смеси равны друг другу; изотермо-изобарических многообразий, порождаемых точками Банкрофта в бинарных азеотропных составляющих. Установлено, что существует возможность разделения исследуемых трехкомпонентных смесей экстрактивной ректификацией с использованием сульфолана.

Ключевые слова: *четырекомпонентные системы, изомногообразия, биазеотропные составляющие, термодинамико-топологический анализ, относительная летучесть, псевдоидеальные точки, точка Банкрофта.*

**RESEARCH OF VARIOUS ISO-MANIFOLDS IN FOUR COMPONENT SYSTEMS
CONTAINING BIAZEOTROPIC BINARY CONSTITUENTS**

F.N. Bedretdinov, T.V. Chelyuskina[@]

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@] Corresponding author e-mail: cheluskina@mitht.ru

In the present work, an analysis of the mutual arrangement of a number of iso-manifolds in the concentration tetrahedron formed by the components of the separated mixture and an additional substance, an extractive agent, was carried out to estimate the possibility of separating three-component mixtures containing biazotropic constituents by extractive rectification. The objects of research were four-component systems formed by ternary constituents (butyl propionate (BP) – propionic acid (PA) – butyl butyrate (BB), butyl propionate – propionic acid – butyric acid (BA), butyl butyrate – butyric acid – butyl propionate, butyl butyrate – butyric acid – propionic acid) of the commercially important BP–PA–

BB–BA system, and the extractive agent sulfolane. Using the results of the computational experiment based on mathematical model NRTL-HOC we obtained complete data on the vapor–liquid equilibrium in binary, three- and four-component systems. The structures of liquid–vapor phase diagrams were obtained, and thermodynamic-topological analysis of all four-component systems was carried out. The mutual arrangement in the concentration tetrahedron of manifolds of relative volatility (equal to 1) of the components, reflecting the evolution of pseudo-azeotropes in sections with a constant concentration of the extractive agent; pseudo-ideal manifolds along which the activity coefficients of the components of the base (separated) mixture are equal to each other; isothermo-isobaric manifolds generated by Bancroft points in binary azeotropic constituents were determined. We established that it is possible to separate the studied three-component mixtures by extractive rectification using sulfolane.

Keywords: four-component systems, iso-manifolds, biazeotropic constituents, thermodynamic-topological analysis, relative volatility, pseudoideal points, Bancroft point.

Введение

Сложность диаграмм фазового равновесия жидкость–пар биазеотропных систем порождает проблему разделения таких смесей. Поэтому необходимо проведение детального исследования их фазового поведения в присутствии дополнительных веществ (например, экстрактивных агентов (ЭА)). В работах [1, 2] для оценки возможности разделения бинарных моно- и биазеотропных смесей с помощью экстрактивной ректификации (ЭР) был предложен подход, основанный на анализе взаимного хода в концентрационном треугольнике производной системы [3, 4] (базовая (разделяемая) смесь – экстрактивный агент) изолиний, характеризующих изменение определенных свойств бинарной смеси в присутствии ЭА.

Целью настоящей работы является анализ особенностей взаимного расположения ряда изомногообразий в концентрационных тетраэдрах четырехкомпонентных производных систем, полученных добавлением экстрактивного агента к исходным трехкомпонентным системам, содержащим биазеотропные бинарные составляющие. К исследуемым изомногообразиям относятся многообразия единичной относительной летучести компонентов α , отражающие эволюцию псевдоазеотропов [3] в сечениях с постоянной концентрацией экстрактивного агента; псевдоидеальные многообразия, вдоль которых коэффициенты активности компонентов базовой (разделяемой) смеси равны друг другу [5]; изотермо-изобарические многообразия, порождаемые точками Банкрофта в бинарных азеотропных составляющих. В концентрационных тетраэдрах указанные изомногообразия являются поверхностями, что повышает размерность задачи и существенно усложняет анализ взаимного расположения этих изомногообразий.

В качестве объектов исследования выступают четырехкомпонентные системы, образованные базовыми системами бутилпропионат (БП) – пропионовая кислота (ПК) – бутилбутират (ББ), бутилпропионат – пропионовая кислота – масляная кислота (МК), бутилбутират – масляная кислота – бутилпропионат,

бутилбутират – масляная кислота – пропионовая кислота, которые являются составляющими системы БП–ПК–ББ–МК, имеющей промышленное значение и содержащей биазеотропные составляющие БП–ПК [6–8], ББ–МК [6, 9] и моноазеотропную составляющую ПК–ББ [6], и экстрактивным агентом сульфоланом (СФ) [10].

Результаты и их обсуждение

Ранее с помощью метода математического моделирования с использованием модели NRTL-HOC получены полные данные о парожидкостном равновесии (ПЖР) при 300 мм рт. ст. в системе бутилпропионат – пропионовая кислота – бутилбутират – масляная кислота [11]. Установлено, что она не содержит тройных и четырехкомпонентных азеотропов. В концентрационном тетраэдре найдено 4 области, сформированные пучками дистилляционных линий. Выбор давления обусловлен необходимостью сохранения двух азеотропов в бинарных составляющих бутилпропионат – пропионовая кислота и бутилбутират – масляная кислота, что делает изучение объекта особенно информативным для установления закономерностей фазового поведения биазеотропных систем, в том числе и при добавлении ЭА в процессе экстрактивной ректификации.

Авторами работ [12, 13] показано, что при разделении бинарных биазеотропных смесей бутилпропионат – пропионовая кислота и бутилбутират – масляная кислота сульфолан зарекомендовал себя как селективный экстрактивный агент. Действие СФ проявляется в увеличении летучести эфира относительно кислоты. В связи с этим сульфолан был выбран в качестве потенциального ЭА для разделения трехкомпонентных смесей, содержащих биазеотропные составляющие, экстрактивной ректификацией.

Для выявления особенностей фазового поведения трехкомпонентных систем БП–ПК–ББ; БП–ПК–МК; ББ–МК–БП; ББ–МК–ПК в присутствии экстрактивного агента необходимы полные данные о парожидкостном равновесии в системах, образованных разделяемыми (базовыми) тройными со-

ставляющими и сульфоланом. В связи с этим нами проведен вычислительный эксперимент по математическому моделированию ПЖР при 300 мм рт. ст. в бинарных и тройных составляющих производных систем БП–ПК–ББ–СФ, БП–ПК–МК–СФ, ББ–МК–БП–СФ и ББ–МК–ПК–СФ и в самих четырехкомпонентных системах с использованием модели NRTL-НОС. Установлено, что сульфолан не образует азеотропов с компонентами разделяемых смесей, что отвечает традиционным рекомендациям по выбору разделяющего агента [14, 15].

Получив полные данные о ПЖР в трехкомпонентных составляющих указанных четырехкомпонентных систем и построив диаграммы изотермо-изобар, мы определили типы всех особых точек и структуры диаграмм дистилляционных линий. Выявлено, что в системах отсутствуют тройные азеотропы. Следует отметить, что разработанный ранее атлас структур диаграмм фазового равновесия жидкость – пар трехкомпонентных биазеотропных систем [16] дополнен новыми системами бутилпропионат – пропионовая кислота – сульфолан и бутилбутират – масляная кислота – сульфолан, принадлежащими классу 3.[2.0.0].0 тип 2. Установлено, что структура фазовой диаграммы системы бутилбутират – пропионовая

кислота – сульфолан относится к классу 3.1.0-1а; а систем бутилпропионат – бутилбутират – сульфолан, бутилпропионат – масляная кислота – сульфолан и пропионовая кислота – масляная кислота – сульфолан – к классу 3.0.0-1 по классификации [17].

С использованием полученных диаграмм дистилляционных линий трехкомпонентных составляющих систем БП–ПК–ББ–СФ, БП–ПК–МК–СФ, ББ–МК–БП–СФ, ББ–МК–ПК–СФ построены развертки тетраэдров, являющихся концентрационными симплексами указанных четырехкомпонентных систем, с расположенными на них особыми точками и разделяющими многообразиями (рис. 1).

Нами проведен термодинамико-топологический анализ структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар систем БП–ПК–ББ–СФ, БП–ПК–МК–СФ, ББ–МК–БП–СФ, ББ–МК–ПК–СФ (табл. 1–4). В концентрационном тетраэдре типы особых точек не изменяются. Алгебраическая сумма индексов особых точек относительно границы и объема тетраэдра равна 2 и 0, соответственно, что полностью согласуется с правилами азеотропии [3]. Таким образом подтверждено, что структуры диаграмм фазового равновесия жидкость–пар исследуемых систем являются термодинамически верными.

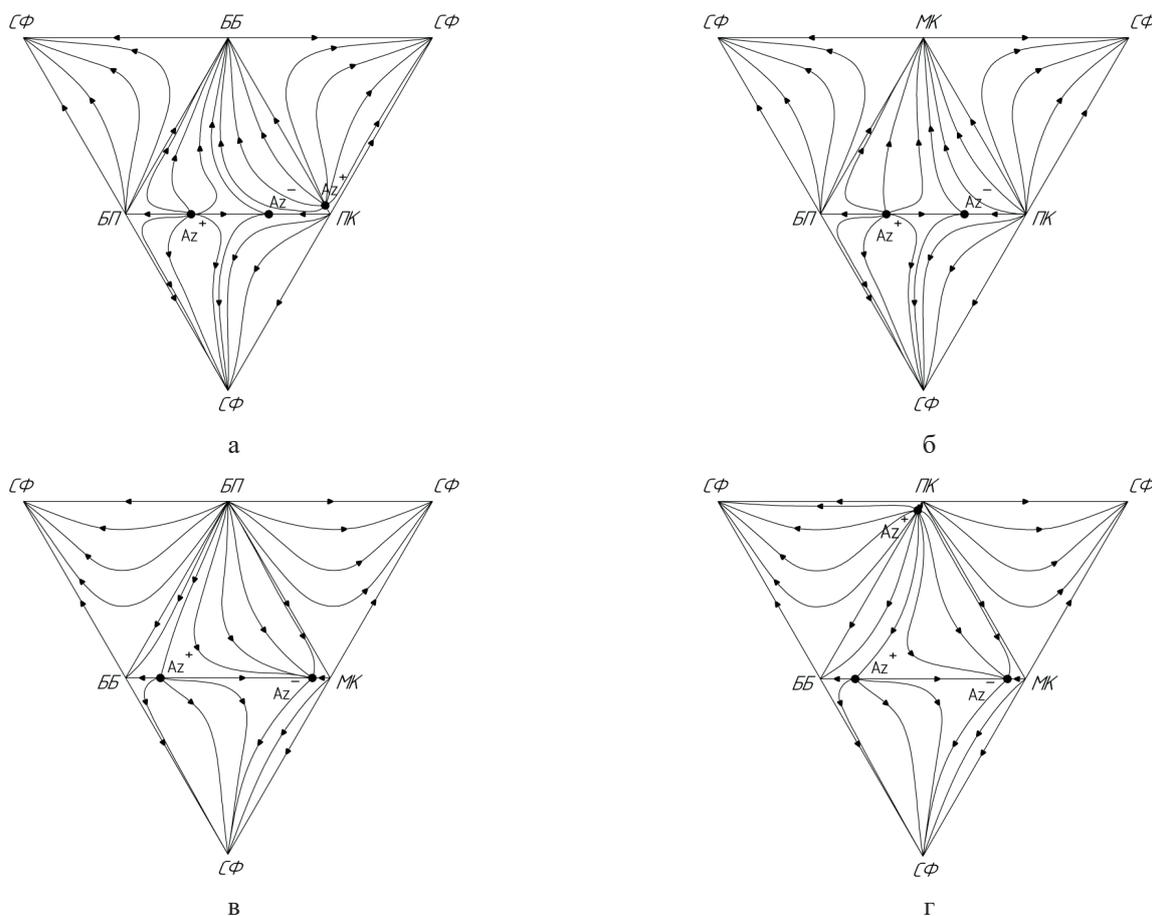


Рис. 1. Развертки тетраэдров систем: а) БП–ПК–ББ–СФ; б) БП–ПК–МК–СФ; в) ББ–МК–БП–СФ; г) ББ–МК–ПК–СФ при 300 мм рт. ст. Az⁺, Az⁻ – точки положительного и отрицательного азеотропов (здесь и на последующих рисунках).

Таблица 1. Проверка правила азеотропии для фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы БП–ПК–ББ–СФ (см. рис. 1а)

Особая точка	Тип точки (отн. развертки)	Индекс точки (отн. развертки)	Тип точки (отн. тетраэдра)	Индекс точки (отн. тетраэдра)
БП	CN	0	CN	0
ПК	CN	0	CN	0
ББ	CN	0	CN	0
СФ	$N_{\text{уст.}}$	+1	$N_{\text{уст.}}$	+1
БП–ПК (+)	$N_{\text{неуст.}}$	+1	$N_{\text{неуст.}}$	-1
БП–ПК (-)	C	-1	C	+1
ПК–ББ (+)	$N_{\text{неуст.}}$	+1	$N_{\text{неуст.}}$	-1
$\sum i = \mathcal{E}$		$\sum i = 2$		$\sum i = 0$

Примечание (здесь и далее):

N – особая точка типа «узел»; C – особая точка типа «седло»; CN – особая точка типа «седло-узел»; i – индекс особой точки; \mathcal{E} – характеристика Эйлера.

Таблица 2. Проверка правила азеотропии для фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы БП–ПК–МК–СФ (см. рис. 1б)

Особая точка	Тип точки (отн. развертки)	Индекс точки (отн. развертки)	Тип точки (отн. тетраэдра)	Индекс точки (отн. тетраэдра)
БП	CN	0	CN	0
ПК	$N_{\text{неуст.}}$	+1	$N_{\text{неуст.}}$	-1
МК	CN	0	CN	0
СФ	$N_{\text{уст.}}$	+1	$N_{\text{уст.}}$	+1
БП–ПК (+)	$N_{\text{неуст.}}$	+1	$N_{\text{неуст.}}$	-1
БП–ПК (-)	C	-1	C	+1
$\sum i = \mathcal{E}$		$\sum i = 2$		$\sum i = 0$

Таблица 3. Проверка правила азеотропии для фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы ББ–МК–БП–СФ (см. рис. 1в)

Особая точка	Тип точки (отн. развертки)	Индекс точки (отн. развертки)	Тип точки (отн. тетраэдра)	Индекс точки (отн. тетраэдра)
ББ	CN	0	CN	0
МК	CN	0	CN	0
БП	$N_{\text{неуст.}}$	+1	$N_{\text{неуст.}}$	-1
СФ	$N_{\text{уст.}}$	+1	$N_{\text{уст.}}$	+1
ББ–МК (+)	CN	0	CN	0
ББ–МК (-)	CN	0	CN	0
$\sum i = \mathcal{E}$		$\sum i = 2$		$\sum i = 0$

Таблица 4. Проверка правила азеотропии для фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы ББ–МК–ПК–СФ (см. рис. 1г)

Особая точка	Тип точки (отн. развертки)	Индекс точки (отн. развертки)	Тип точки (отн. тетраэдра)	Индекс точки (отн. тетраэдра)
ББ	CN	0	CN	0
МК	CN	0	CN	0
ПК	CN	0	CN	0
СФ	$N_{\text{уст.}}$	+1	$N_{\text{уст.}}$	+1
ББ–МК (+)	CN	0	CN	0
ББ–МК (-)	CN	0	CN	0
ПК–ББ (+)	$N_{\text{неуст.}}$	+1	$N_{\text{неуст.}}$	-1
$\sum i = \mathcal{E}$		$\sum i = 2$		$\sum i = 0$

Так как исследуемые четырехкомпонентные системы характеризуются наличием азеотропов только на бинарных составляющих, правомерно применить подход, предложенный в работах [1, 2] для оценки возможности разделения экстрактивной ректификацией трехкомпонентных смесей с бинарными моно- и биазеотропными составляющими.

На основе полученных полных данных о парожидкостном равновесии в четырехкомпонентных системах БП–ПК–ББ–СФ, БП–ПК–МК–СФ, ББ–

МК–БП–СФ, ББ–МК–ПК–СФ в концентрационных тетраэдрах построены единичные α -поверхности, генерированные бинарными азеотропами БП–ПК, ББ–МК и ПК–ББ (табл. 5), псевдоидеальные и изотермо-изобарические поверхности, порождаемые, соответственно, псевдоидеальными точками [18] (табл. 5) и точками Банкрофта в системах бутилпропионат – пропионовая кислота, бутилбутират – масляная кислота и пропионовая кислота – бутилбутират (рис. 2–5).

Таблица 5. Характеристики азеотропных и псевдоидеальных точек в бинарных составляющих системы БП–ПК–ББ–МК при 300 мм рт. ст.

Система 1–2	Отрицательный азеотроп		Положительный азеотроп		Псевдоидеальные точки	
	x_1 , мол.д.	T, °C	x_1 , мол.д.	T, °C	x_1^* , мол.д.	x_1^* , мол.д.
БП–ПК	0.3064	114.50	0.6750	114.30	0.2001	0.7624
ББ–МК	0.0848	134.95	0.8299	132.03	0.1743	0.7789
ПК–ББ	–	–	0.9733	113.77	–	0.5435

Следует отметить: во всех случаях наблюдается симбатный ход псевдоидеальных и единичных α -поверхностей, что является одним из критериев термодинамической адекватности математической модели. Проанализируем рисунки 2–5 подробнее. Анализ

проведем для исходной смеси эквимолярного состава. Сначала рассмотрим производные системы с двумя бинарными азеотропами: БП–ПК–МК–СФ (рис. 2) и ББ–МК–БП–СФ (рис. 3), затем – с тремя: БП–ПК–ББ–СФ (рис. 4) и ББ–МК–ПК–СФ (рис. 5).

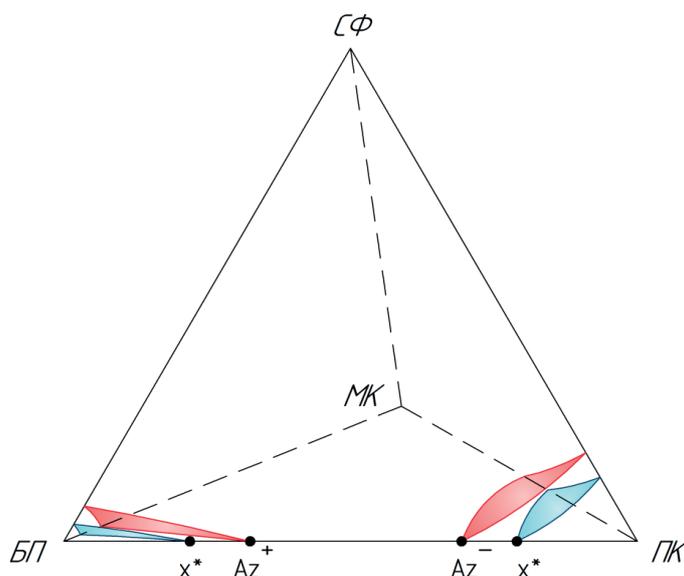


Рис. 2. Взаимное расположение в концентрационном тетраэдре системы БП–ПК–МК–СФ псевдоидеальных (■) и единичных α -поверхностей (■) при 300 мм рт. ст. x^* – псевдоидеальная точка (здесь и на последующих рисунках).

В системе БП–ПК–МК–СФ (рис. 2) положительный и отрицательный азеотропы БП–ПК порождают две единичные $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ -поверхности, вдоль которых в направлении ребер БП–СФ и ПК–СФ движутся псевдоазеотропы, исчезая при концентрации СФ 5% мол. (положительный псевдоазеотроп) и 18.5% мол. (отрицательный псевдоазеотроп). Псевдоидеальные поверхности, порождаемые псевдоидеальными точками системы БП–ПК, располо-

жены в концентрационном тетраэдре в окрестности чистых компонентов БП и ПК, ниже единичных α -поверхностей. Изотермо-изобарическая поверхность Банкрофта не попадает в концентрационный тетраэдр, так как соответствующая температура Банкрофта ($T_b = 99.60$ °C) находится вне диапазона температур кипения исследуемой четырехкомпонентной смеси при давлении 300 мм рт. ст. Вследствие этого единичные $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ -поверхности

не пересекают псевдоидеальные поверхности, что согласуется с закономерностями, установленными в [2, 19]. Для эквимольного состава разделяемой смеси БП–ПК–МК при любом количестве ЭА легколетучим компонентом будет бутилпропионат, который должен

выделяться в дистиллате колонны ЭР. Исходя из анализа изменения $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ в присутствии сульфолана (от 1.82 при $x_{\text{СФ}} = 40\%$ мол. до 3.37 при $x_{\text{СФ}} = 80\%$ мол.), можно сказать, что разделение данной смеси экстрактивной ректификацией будет эффективным.

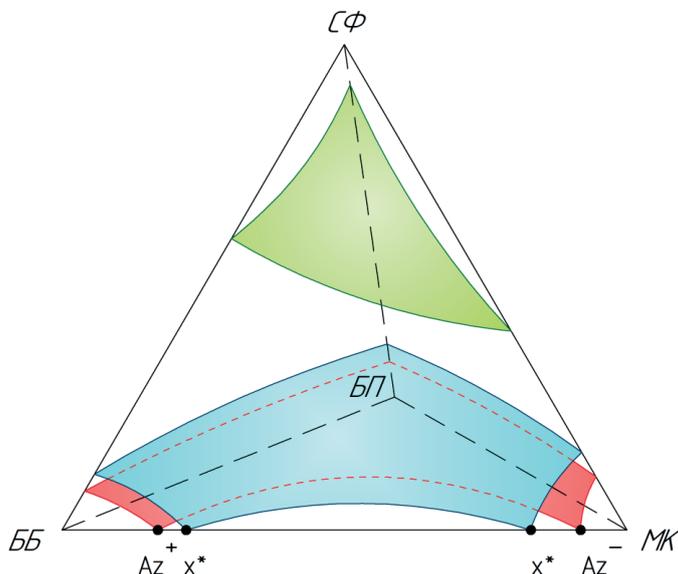


Рис. 3. Взаимное расположение в концентрационном тетраэдре системы ББ–МК–БП–СФ изотермо-изобарической поверхности Банкрофта (■), псевдоидеальной (■) и единичной α -поверхностей (■) при 300 мм рт. ст.

В системе ББ–МК–БП–СФ (рис. 3) положительный и отрицательный азеотропы ББ–МК порождают единичную $\alpha_{\text{ББ-МК}}$ -поверхность, вдоль которой в направлении ребер ББ–СФ и МК–СФ движутся псевдоазеотропы, исчезая при концентрации СФ 8% мол. (положительный псевдоазеотроп) и 11% мол. (отрицательный псевдоазеотроп). Псевдоидеальная поверхность, порождаемая псевдоидеальными точками системы ББ–МК, расположена в концентрационном тетраэдре выше единичной α -поверхности и ограничивает ее ход. Здесь, в отличие от предыдущего случая, в концентрационном тетраэдре присутствует изотермо-изобарическая поверхность Банкрофта, порождаемая точкой Банкрофта в системе ББ–МК ($T_{\text{Б}} = 150.27 \text{ }^\circ\text{C}$). Из рисунка видно, что эта поверхность расположена намного выше псевдоидеальной и единичной $\alpha_{\text{ББ-МК}}$ -поверхностей и отсутствуют пересечения указанных изомногообразий. Последнее полностью соответствует закономерностям, установленным в [2, 19]. Для эквимольного состава разделяемой смеси ББ–МК–БП при любой концентрации сульфолана легколетучим компонентом является бутилбутират. Анализ изменения $\alpha_{\text{ББ-МК}}$ в присутствии сульфолана (от 1.85 при $x_{\text{СФ}} = 40\%$ мол. до 3.10 при $x_{\text{СФ}} = 80\%$ мол.) показал, что возможно разделение данной смеси экстрактивной ректификацией с получением в дистиллате колонны ЭР бутилбутирата.

Системы, представленные на рис. 4 и 5, характеризуются тем, что в них присутствуют как би-

так и моноазеотропные бинарные составляющие. В системе БП–ПК–ББ–СФ (рис. 4) имеются две единичные α -поверхности, одна из которых генерирована положительным и отрицательным азеотропами БП–ПК, а другая – положительным азеотропом ПК–ББ. Псевдоазеотропы БП–ПК движутся вдоль единичной $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ -поверхности в направлении ребер БП–СФ и ПК–СФ и исчезают при концентрации СФ 5% мол. (положительный псевдоазеотроп) и 18.5% мол. (отрицательный псевдоазеотроп); псевдоазеотроп ПК–ББ движется вдоль единичной $\alpha_{\text{ПК-ББ}}$ -поверхности в направлении ребра ББ–СФ и исчезает при концентрации СФ, равной 49% мол. Также в производной системе БП–ПК–ББ–СФ имеются две псевдоидеальные поверхности, порождаемые псевдоидеальными точками систем БП–ПК и ПК–ББ. Обе поверхности расположены в концентрационном тетраэдре ниже соответствующих единичных α -поверхностей и не ограничивают ход последних. Так как изотермо-изобарическая поверхность Банкрофта не попадает в концентрационный тетраэдр (соответствующая температура Банкрофта ($T_{\text{Б}} = 99.60 \text{ }^\circ\text{C}$) находится вне диапазона температур кипения четырехкомпонентной системы при давлении 300 мм рт. ст.), единичная $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ -поверхность не пересекает псевдоидеальную поверхность, порожденную псевдоидеальными точками в системе БП–ПК, так же, как и единичная $\alpha_{\text{ПК-ББ}}$ -поверхность не пересекает псевдоидеальную поверхность, порожденную

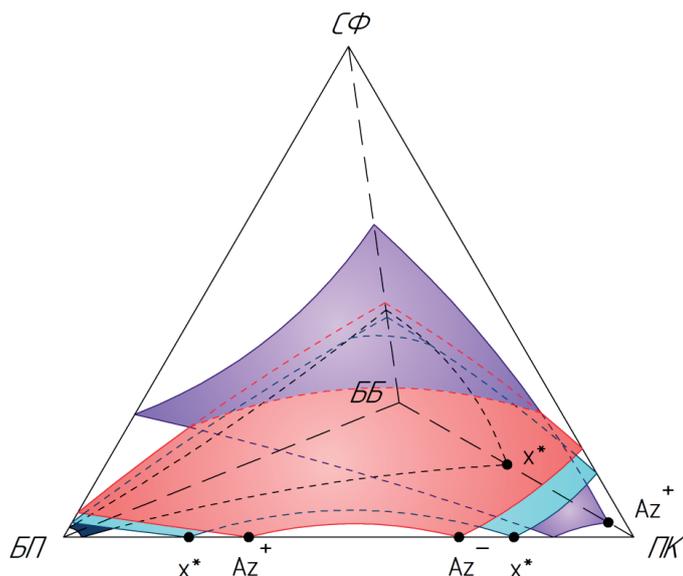


Рис. 4. Взаимное расположение в концентрационном тетраэдре системы БП–ПК–ББ–СФ псевдоидеальных и единичных α -поверхностей, порождаемых псевдоидеальными (■ – в системе БП–ПК; ■ – в системе ПК–ББ) и азеотропными (■ – в системе БП–ПК; ■ – в системе ПК–ББ) точками, при 300 мм рт. ст.

псевдоидеальной точкой в системе ПК–ББ. Рассматривая эквимольный состав смеси БП–ПК–ББ при различных концентрациях сульфолана, можно выделить три области концентрационного тетраэдра. Первая область соответствует концентрации СФ от 0 до 18% мол., и в ней по отношению ко всем азеотропным парам (БП–ПК и ПК–ББ) легколетучим компонентом является ПК. Второй области соответствует интервал концентраций СФ 18–40% мол., в котором в системе БП–ПК произошла инверсия летучестей компонентов и более летучим стал бутилпропионат, в то же время относительная летучесть пары ПК–ББ осталась неизменной (более летучей является кислота). Третья область расположена выше сечения те-

траэдра $x_{СФ} = 40\%$ мол., и в ней для обеих азеотропных пар легколетучим компонентом является эфир. При концентрации сульфолана, равной 50% мол., коэффициент относительной летучести пары БП–ПК достигает значения 2.3; в то время как $\alpha_{ББ-ПК}$ имеет значение 1.4. В связи с этим трудноразделимой является моноазеотропная пара ПК–ББ. Так, при $x_{СФ} = 60\%$ мол. $\alpha_{ББ-ПК} = 1.55$; при увеличении концентрации ЭА до 80% мол. коэффициент относительной летучести $\alpha_{ББ-ПК}$ возрастает до 2.25. Из этого следует, что для выделения БП и ББ из смеси БП–ПК–ББ необходима концентрация сульфолана выше 80% мол.

Рассмотрим производную систему ББ–МК–ПК–СФ (рис. 5).

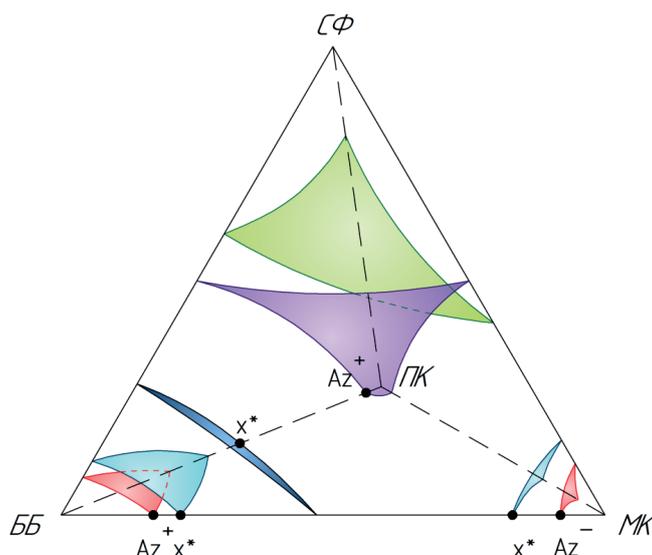


Рис. 5. Взаимное расположение в концентрационном тетраэдре системы ББ–МК–ПК–СФ изотермо-изобарической поверхности Банкрофта, псевдоидеальных и единичных α -поверхностей, порождаемых точкой Банкрофта (■ – в системе ББ–МК), псевдоидеальными (■ – в системе ББ–МК; ■ – в системе ПК–ББ) и азеотропными (■ – в системе ББ–МК; ■ – в системе ПК–ББ) точками, при 300 мм рт. ст.

В данном случае в концентрационном тетраэдре положительный и отрицательный азеотропы ББ–МК порождают две лежащие в окрестностях чистых компонентов единичные $\alpha_{\text{ББ–МК}}$ -поверхности, вдоль которых движутся псевдоазеотропы: положительный в направлении ребра ББ–СФ, исчезая при концентрации СФ 8% мол., отрицательный в направлении ребра МК–СФ, исчезая при концентрации СФ 11% мол. Третья единичная α -поверхность порождается положительным азеотропом ПК–ББ; вдоль этой поверхности в направлении ребра ББ–СФ движется псевдоазеотроп ПК–ББ, который исчезает при концентрации СФ, равной 49% мол. Также в производной системе ББ–МК–ПК–СФ имеются три псевдоидеальные поверхности: две генерированы псевдоидеальными точками в системе ББ–МК, а третья – псевдоидеальной точкой в системе ПК–ББ. Причем первые две поверхности в концентрационном тетраэдре лежат выше единичных $\alpha_{\text{ББ–МК}}$ -поверхностей. Изотермо-изобарическая поверхность Банкрофта, порождаемая точкой Банкрофта в системе ББ–МК ($T_b = 150.27$ °С), расположена намного выше псевдоидеальных и единичных $\alpha_{\text{ББ–МК}}$ -поверхностей, и пересечения указанных изомногообразий отсутствуют. В связи с этим ход единичных $\alpha_{\text{ББ–МК}}$ -поверхностей ограничен соответствующими им псевдоидеальными поверхностями. Единичная $\alpha_{\text{ПК–ББ}}$ -поверхность лежит в области более высоких концентраций СФ, чем псевдоидеальная поверхность, генерированная псевдоидеальной точкой в системе ПК–ББ. Пересечение этих изомногообразий отсутствует. Следует отметить, что ход псевдоидеальной и единичной $\alpha_{\text{ПК–ББ}}$ -поверхностей является термодинамически верным, так как в системе ПК–ББ не имеется точки Банкрофта. Для эквимольного состава разделяемой смеси ББ–МК–ПК во всем концентрационном тетраэдре для пары ББ–МК эфир является более летучим, чем кислота. В то же время инверсия летучестей компонентов пары ПК–ББ происходит в диапазоне концентраций сульфолана около 40% мол. (при концентрациях СФ ниже этого значения, в отличие от пары

ББ–МК, более летучим компонентом является кислота). При концентрации $x_{\text{СФ}} = 50\%$ мол. $\alpha_{\text{ББ–МК}} = 2.0$, в то время как $\alpha_{\text{ББ–ПК}} = 1.2$, что является недостаточным для проведения разделения. Таким образом, лимитирующей парой при разделении смеси ББ–МК–ПК является азеотропная пара ББ–ПК. Нами установлено, что в данном случае для проведения разделения с выделением в дистиллате эфиров необходима концентрация сульфолана выше 80% мол. (при $x_{\text{СФ}} = 80\%$ мол. $\alpha_{\text{ББ–МК}} = 3.15$ и $\alpha_{\text{ББ–ПК}} = 2.29$).

Итак, из анализа взаимного расположения в каждом тетраэдре указанных изомногообразий выявлено, что производные диаграммы смесей бутилпропионат – пропионовая кислота – бутилбутират – сульфолан, бутилпропионат – пропионовая кислота – масляная кислота – сульфолан, бутилбутират – масляная кислота – сульфолан, бутилпропионат – сульфолан, бутилбутират – масляная кислота – пропионовая кислота – сульфолан относятся к благоприятным разделительным системам [19] и сульфолан является эффективным экстрактивным агентом для разделения трехкомпонентных смесей, содержащих моно- и биазеотропные составляющие, экстрактивной ректификацией.

Заключение

Таким образом, проведенное нами исследование производных диаграмм четырехкомпонентных систем, содержащих бинарные моно- и биазеотропные составляющие, необходимо для оценки возможности реализации экстрактивной ректификации и прогноза результата процесса разделения (оценка расхода, определение трудноразделимых пар компонентов) и имеет принципиальное значение для понимания физико-химических особенностей процесса экстрактивной ректификации многокомпонентных смесей сложной физико-химической природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-05291-а).

Список литературы:

1. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I. Extractive distillation of binary azeotropic mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. № 5. P. 507–516.
2. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Chelyuskina T.V. Selecting extracting agents for separation of biazotropic binary mixtures by extractive distillation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2009. V. 43. № 6. P. 889–898.
3. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
4. Фролкова А.К. Разделение азеотропных сме-

References:

1. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I. Extractive distillation of binary azeotropic mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. № 5. P. 507–516.
2. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Chelyuskina T.V. Selecting extracting agents for separation of biazotropic binary mixtures by extractive distillation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2009. V. 43. № 6. P. 889–898.
3. Zharov V.T., Serafimov L.A. Physicochemical foundations of distillation and fractionation. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 240 p. (in Russ.).
4. Frolkova A.K. Separation of Azeotropic Mixtures:

сей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр «Владос», 2010. 192 с.

5. Никитский А.В., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Диаграммы избыточного термодинамического потенциала Гиббса в тройных смесях // Журнал физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2138–2143.

6. Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах : дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1992. 193 с.

7. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Раева В.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 832–836.

8. Liu W.-T., Tan C.-S. Vapor–liquid equilibrium for propionic acid plus n-butyl propionate from 60 to 101.3 kPa // J. Chem. Eng. Data. 2002. V 47. № 6. P. 1367–1371.

9. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Раева В.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота – бутилбутират // Журн. общей химии. 1993. Т. 63. № 1. С. 171–176.

10. Гайле А.А., Сомов В.Е. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2014. 392 с.

11. Chelyuskina T.V., Bedretdinov F.N., Pronina D.S. Studying the structure of the vapor–liquid equilibrium diagram of the butyl propionate–propionic acid–butyl butyrate–butyric acid system // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 6. P. 1043–1048.

12. Bedretdinov F., Chelyuskina T., Frolkova A. Modeling of vapor–liquid equilibrium and extractive rectification of butyl-propionate – propionic acid mixture // 10th Int. Conf. on Distillation and Absorption 2014, 14–17 September 2014, Friedrichshafen, Germany. Book of Full Papers. P. 928–933.

13. Chelyuskina T.V., Bedretdinov F.N. Mathematical modeling of extractive rectification of a butyl butyrate–butyric acid mixture // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 5. P. 697–704.

14. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1971. 432 с.

15. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.

16. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V. Principles of classifying diagrams for different types of biazotropic ternary mixtures // Rus. J. Phys. Chem. 2011. V. 85. № 5. P. 767–776.

17. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of

Physicochemical foundations and techniques. Moscow: VLADOS Publ., 2010. 192 p. (in Russ.).

5. Nikitskii A.V., Kushner T.M., Serafimov L.A. Diagrams of excess Gibbs thermodynamic potential in ternary systems // Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry). 1998. V. 72. № 12. P. 2138–2143. (in Russ.).

6. Shutova G.V. Physicochemical regularities of biazotropy in binary systems: Ph.D. (Chem.) dissertation. Moscow: Moscow Inst. of Fine Chem. Technol., 1992. 193 p. (in Russ.).

7. Kushner T.M., Shutova G.V., Raeva V.M., Serafimov L.A. Study of biazotropy in a system of propionic-acid and butylpropionate // Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry). 1992. V. 66. № 3. P. 832–836. (in Russ.).

8. Liu W.-T., Tan C.-S. Vapor–liquid equilibrium for propionic acid plus n-butyl propionate from 60 to 101.3 kPa // J. Chem. Eng. Data. 2002. V 47. № 6. P. 1367–1371.

9. Kushner T.M., Shutova G.V., Raeva V.M., Serafimov L.A. Study of biazotropy in a system of butyric-acid and butylbutyrate // Zhurnal obschei khimii (Russian Journal of General Chemistry). 1993. V. 63. № 1. P. 171–176. (in Russ.).

10. Gaile A.A., Somov V.E. Sulfolane: Properties and application as a selective solvent. St. Petersburg: Khimizdat Publ., 2014. 392 p. (in Russ.).

11. Chelyuskina T.V., Bedretdinov F.N., Pronina D.S. Studying the structure of the vapor–liquid equilibrium diagram of the butyl propionate–propionic acid–butyl butyrate–butyric acid system // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 6. P. 1043–1048.

12. Bedretdinov F., Chelyuskina T., Frolkova A. Modeling of vapor–liquid equilibrium and extractive rectification of butyl-propionate – propionic acid mixture // 10th Int. Conf. on Distillation and Absorption 2014, 14–17 September 2014, Friedrichshafen, Germany. Book of Full Papers. P. 928–933.

13. Chelyuskina T.V., Bedretdinov F.N. Mathematical modeling of extractive rectification of a butyl butyrate–butyric acid mixture // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 5. P. 697–704.

14. Kogan V.B. Azeotropic and extractive distillation. 2nd ed. Leningrad: Khimiya Publ., 1971. 432 p. (in Russ.).

15. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. Technological principles of basic organic and petrochemical synthesis. 3rd ed. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ.).

16. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V. Principles of classifying diagrams for different types of biazotropic ternary mixtures // Rus. J. Phys. Chem. 2011. V. 85. № 5. P. 767–776.

multicomponent mixtures // Rus. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 8. P. 1211–1224.

18. Kushner T.M., Shutova G.V., Serafimov L.A. Pseudoideal points of vapor–liquid equilibrium diagrams and the role that they play in the evolution of binary azeotropes under temperature (pressure) variations // Rus. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. № 7. P. 1079–1083.

19. Челюскина Т.В. Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей : дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 196 с.

17. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of multicomponent mixtures // Rus. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 8. P. 1211–1224.

18. Kushner T.M., Shutova G.V., Serafimov L.A. Pseudoideal points of vapor–liquid equilibrium diagrams and the role that they play in the evolution of binary azeotropes under temperature (pressure) variations // Rus. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. № 7. P. 1079–1083.

19. Chelyuskina T.V. Theoretical foundations of the distillation of biazetropic mixtures : Dr.Sc. (Eng.) dissertation. Moscow: Moscow Inst. of Fine Chem. Technol., 2011. 196 p. (in Russ.).

Об авторах:

Бедретдинов Фарид Надирович, инженер I категории кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Челюскина Татьяна Владимировна, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Farid N. Bedretdinov, Engineer of the 1st category, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Tatyana V. Chelyuskina, Dr.Sc. (Eng.), Professor, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).