

ТЕРМОДИНАМИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БУТАНОЛЬНО-ТОЛУОЛЬНОЙ СМЕСИ

**Ю.С. Лазуткина^{1,@}, доцент, М.Н. Клейменова², доцент,
Л.Ф. Комарова¹, профессор**

¹ Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,

² Алтайский государственный педагогический университет

г. Барнаул, 656038, Российская Федерация

@ Автор для переписки, e-mail: htie@mail.ru

В работе проведен термодинамико-топологический анализ бутанольно-толуольной смеси, образующейся в качестве отхода в лакокрасочной промышленности. Представлен анализ концентрационного образа изучаемой смеси – пентатопы, рассмотрены составляющие его симплексы меньшей размерности – тетраэдры. Синтезированы основные пути разделения бутанольно-толуольной смеси в виде потоковых графов.

Ключевые слова: термодинамико-топологический анализ, бутанольно-толуольная смесь, азеотроп, первое заданное разделение, второе заданное разделение.

THERMODYNAMIC-TPOLOGICAL ANALYSIS OF BUTANOL-TOLUENE MIXTURE

Yu.S. Lazutkina^{1,@}, M.N. Kleymenova², L.F. Komarova¹

¹ I.I. Polzunov Altai State Technical University,

² Altai State Pedagogical University

Barnaul, 656038, Russian Federation

@ Corresponding author e-mail: htie@mail.ru

The object of the research is a butanol-toluene mixture (BLS), which is a waste product of organosilicon enamels and consists of organic substances. In order to create a basic technological scheme of separation, thermodynamic-topological analysis was applied that takes into account the peculiarities of the rectification process in the poly-azeotrope mixture. The presence of 7 binary and 5 ternary azeotropes in the system was found. Singular points of the pentatope are considered. The distillation and rectification zones are determined. Flow graphs options separation were drawn, which can be the basis for the development of a technological scheme for the separation of the studied mixtures.

Keywords: thermodynamic-topological analysis, butanol-toluene mixture, azeotrope, first predetermined separation, second predetermined separation.

Промышленность основного органического синтеза вносит большой вклад в образование жидких и твердых отходов, которые зачастую являются экотоксикантами и ведут к потерям значительного количества ценных компонентов, а также загрязняют природные воды и атмосферный воздух. Разработка малоотходных ресурсосберегающих технологий в химической промышленности позволит снизить затраты энергии, сократить нормы расхода сырья и уменьшить нагрузку на окружающую среду, а также выделить дополнительные количества целевого и побочных продуктов.

В производстве кремнийорганических эмалей на одном из химических заводов Алтайского края ежегодно термической деструкции подвергается около 1.5 тысячи тонн отходов растворителей, что сопровождается с одной стороны, потерями целевого и побочных компонентов, с другой – загрязнением окружающей среды.

Целью работы является разработка малоотходной, экологически безопасной технологии разделения смеси органических растворителей, образующейся после локальной очистки сточных вод в

производстве кремнийорганических эмалей.

Объектом исследования является бутанольно-толуольная смесь (БСТ), в состав которой входят пять компонентов (масс. %): этанол – 72.4; бутанол – 9.7; толуол – 6.8; хлорбензол – 4.5; вода – 6.6.

Основными способами разделения таких многокомпонентных органических смесей являются процессы перегонки и ректификации.

Разработка технологических схем с использованием указанных методов базируется на анализе структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар, названном термодинамико-топологическим анализом (ТТА) [1–3], который позволяет по минимуму экспериментальных данных выявить ограничения, обусловленные физико-химической природой разделяемой смеси, на проведение процесса ректификации. Для этого исследуемому объекту ставится в соответствие его геометрический образ – симплекс, включающий особые точки и разделяющие многообразия [4].

В основу метода определения структур фазовых диаграмм могут быть положены правила азеотропии [1], а также локальные закономерности для многокомпонентной смеси, изложенные в [5].

В общем случае тип особой точки, лежащей в граничном концентрационном пространстве, определяется совокупностью знаков корней характеристического уравнения, описывающего локальные закономерности поведения дистилляционных линий [6]:

$$\left\| X_i^0 \cdot \frac{\partial K_i}{\partial X_j} \right\| - E \cdot \lambda \prod_{n=s-1}^{S=K} \{ [K_s^0 - 1] - \lambda \} = 0, \quad (1)$$

где K_s^0 – предельное значение коэффициента распределения при $X_s \rightarrow 0$; X_i^0 – концентрация компонента i , соответствующая особой точке; n – общее количество компонентов смеси; S – число компонентов, имеющих нулевые концентрации в граничном пространстве концентрационного симплекса;

$\left\| X_i^0 \cdot \frac{\partial K_i}{\partial X_j} \right\|$ – квадратичная матрица; E – единичная матрица; λ – корни характеристического уравнения.

Экспресс-метод определения типов особых точек приведен в [7].

Экспериментальная часть

Для исходной смеси БСТ число Z возможных бинарных, тройных и четверных составляющих смеси, которые могут быть определены по уравнению [1]:

$$Z = n! / r! \cdot (n-r)!, \quad (2)$$

где n – количество компонентов смеси; r – определяемые составляющие.

Указанные составляющие пятикомпонентной смеси представлены в табл. 1.

Следовательно, в системе имеется 10 бинарных, 10 тройных и 5 четверных составляющих, в том числе азеотропные, которые могут существенно усложнить процесс разделения смеси на индивидуальные компоненты.

Таблица 1. Составляющие пятикомпонентной смеси

Составляющие смеси	Количество компонентов смеси, n	Определяемые составляющие, r	Число Z возможных составляющих
Бинарные	5	2	10
Тройные	5	3	10
Четверные	5	4	5

В исходной пятикомпонентной системе по литературным [8, 9] и экспериментальным данным установлено наличие 7 бинарных и 5 тройных азеотропов, свойства которых представлены в табл. 2.

Для построения фигуры, соответствующей концентрационному образу разделяемой смеси – пентатопу, необходимо рассмотреть составляющие его симплексы меньшей размерности – тетраэдры. Таких тетраэдров в пентатопе имеется пять, вершины соответствуют чистым компонентам, ребра – бинарным составляющим, грани – тройным. Наименование компонентов следующие: 1 – этанол, 2 – вода, 3 – толуол, 4 – бутанол, 5 – хлорбензол.

Для каждой четверной составляющей необходи-

мо определить наличие четверного азеотропа. Для этого пользуются правилом азеотропии, выраженным в виде уравнения [1]:

$$\Delta_0 + 2\Delta_1 = -8\Delta_4, \quad (3)$$

$$(N_0^+ + C_0^+ - N_0^- - C_0^-) + 2(N_1^+ + C_1^+ - N_1^- - C_1^-) = -8\Delta_4, \quad (4)$$

где N_1, C_1 – число особых точек на сторонах трехкомпонентной диаграммы соответственно типа «узел» или «седло»; N_0, C_0 – число особых точек в вершинах треугольника типа «узел» или «седло»; «+» – устойчивый «узел» или «седло»; «-» – неустойчивый «узел» или «седло».

Если $\Delta_4 = +1$ или -1 , то в данной системе есть четверной азеотроп.

В тетраэдре 1234 (этанол-вода-толуол-бутанол) компоненты образуют между собой пять бинарных (особые точки на ребрах 12, 13, 23, 24, 34) и два тройных положительных азеотропа на гранях 234 и 123. Определяя типы особых точек тетраэдра относительно его объема и границы, представим их во взаимосвязи с другими особыми точками рассматриваемого симплекса по главным направлениям, то есть изучим особые точки тетраэдра, представленные на рис. 1. В скобках после типа особых точек относительно объема симплекса дан ее тип относительно границы.

В рассматриваемом тетраэдре 1234 один неустойчивый узел, соответствующий минимальному азеотропу 123 (этанол-вода-толуол). Он является самой низкикопашей точкой и начальной для всех трех пучков дистиляционных линий, оканчивающихся в устойчивых узлах, соответствующих вершинам 2,

3, 4. Здесь же оканчиваются и линии ректификации при бесконечном флегмовом числе для аппарата идеального противотока. Вершина 1 является отрицательным седлом относительно объема и седло-узлом относительно границы симплекса. Через эту вершину не проходят внутренние траектории, как и через все бинарные азеотропы и тройной 234, являющийся относительно объема тетраэдра положительным седлом второго порядка.

На основе найденных особых точек определяем возможность наличия в системе 1234 четверного азеотропа по уравнениям (3) и (4):

$$(N_0^+ + C_0^+ - N_0^- - C_0^-) + 2(N_1^+ + C_1^+ - N_1^- - C_1^-) = -8\Delta_4$$

$$(3 + 0 - 0 - 1) + 2(0 + 2 - 0 - 3) = -8\Delta_4,$$

$$0 = \Delta_4.$$

Следовательно, в данной системе четверной азеотроп отсутствует.

Таблица 2. Свойства азеотропов

Система	Вид азеотропа	Температура кипения азеотропа, °C	Содержание компонента, мол. %		
Этанол (1) – вода (2) – толуол (3)	гетер.	74.4	39.7	32.9	27.4
Этанол (1) – толуол (2)	гомог.	76.6	80.3	19.7	-
Этанол (1) – вода (2) – хлорбензол(3)	гомог.	77.3	16.8	78.0	5.2
Этанол (1) – вода (2)	гомог.	78.0	90.0	10.0	-
Вода (1) – бутанол (2) – толуол (3)	гомог.	82.5	60.2	11.8	27.0
Вода (1) – толуол (2)	гетер.	84.1	52.3	47.7	-
Вода (1) – бутанол (2) – хлорбензол (3)	гомог.	87.7	82.9	10.8	6.3
Вода (1) – хлорбензол(2)	гетер.	90.2	71.2	28.8	-
Вода (1) – бутанол (2)	гетер.	92.6	75.5	24.5	-
Толуол (1) – бутанол (2) - хлорбензол(3)	гомог.	105.0	37.8	53.8	8.4
Бутанол (1) – толуол (2)	гомог.	105.3	32.2	67.8	-
Бутанол (1) –хлорбензол(2)	гомог.	115.3	65.5	34.5	-

Через особые точки 12 и 13, являющиеся сложными седло-узлами относительно границ тетраэдра, проходят поверхности, разделяющие внутренний объем симплекса на части. Седла 12 и 13 не имеют внутренних траекторий, и в разделяющей поверхности главными траекториями – сепаратрисами их являются линии, принадлежащие граням, на которых точки находятся. Так, если 123-34, 123-234, 123-24 – внутренние траектории, то линии 12-24, 13-34, 123-12, 123-13, 123-23, 234-23, 234-24, 234-34 – линии, принадлежащие граням.

Первый дистиляционный объем (рис. 2) 123-12-24-234-32-2 с начальной 123 и конечной 2 точками семейства дистиляционных линий распадается на три объема ректификации: 123-12-24-2; 123-24-

234-2 и 123-234-2.

Второй дистиляционный объем 123-12-2-234-34-3-1-4 с начальной 123 и конечной 4 точками семейства дистиляционных линий распадается на шесть объемов ректификации: 123-12-24-4; 123-24-234-4; 123-234-34-4; 123-34-13-4; 123-1-13-4 и 123-1-12-4.

Третий дистиляционный объем 123-23-234-34-3-13 с начальной 123 и конечной 3 точками семейства дистиляционных линий распадается на три объема ректификации: 123-23-234-3; 123-234-34-3 и 123-34-13-3.

Итак, концентрационный объем тетраэдра распадается на три объема дистиляции и двенадцать объемов ректификации.

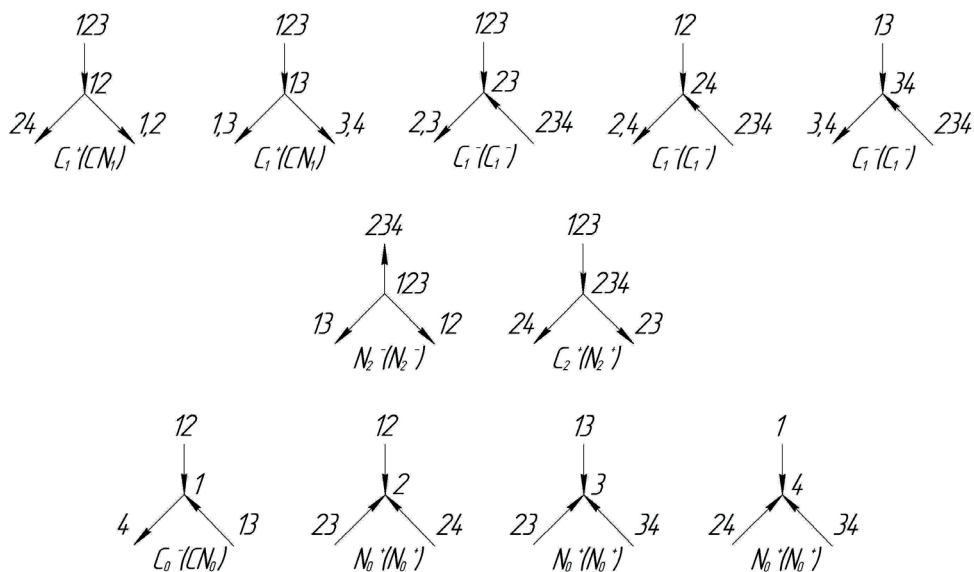


Рис. 1. Особые точки тетраэдра Э(1) – В(2) – Т(3) – Б(4).

По развертке граничного пространства тетраэдра, представленной на рис. 3, можно проследить все три объема дистилляции по замкнутому контуру, являющемуся следом замкнутого объема на границе тетраэдра вокруг вершин последнего – конечных точек дистилляционных линий. Пунктиром показаны разделяющие линии ректификации в дистилляционных объемах, сплошными линиями со стрелками – ход дистилляционных линий в гранях тетраэдра.

По приведенной выше методике были определены типы особых точек, поведение дистилляционных линий и ход пучков в замкнутых объемах всех составляющих четырехкомпонентных симплексах.

Изучаемый симплекс представляет собой пентагон, представленный на рис. 4. Многомерность концентрационного симплекса не позволяет строго за-

фиксировать положение фигуративной точки состава исходной смеси, но позволяет определить начальные и конечные точки пучка дистилляционных линий [10]. Концентрационная диаграмма изучаемого симплекса содержит 17 особых точек: один неустойчивый узел (N_2^-) – $Az_{Э-В-Т}$; три устойчивых узла (N_0^+) – В, Б, ХБ; семь неустойчивых узлов (C_2^- , C_1^- , C_0^-) – $Az_{Э-В-ХБ}$, $Az_{Э-Т}$, $Az_{В-Б}$, $Az_{В-ХБ}$, $Az_{Т-Б}$, $Az_{Б-ХБ}$, Т; шесть устойчивых узлов (C_2^+ , C_1^+ , C_0^+) – $Az_{В-Б-ХБ}$, $Az_{Т-Б-ХБ}$, $Az_{В-Т-Б}$, $Az_{Э-В}$, $Az_{В-Т}$ и Э.

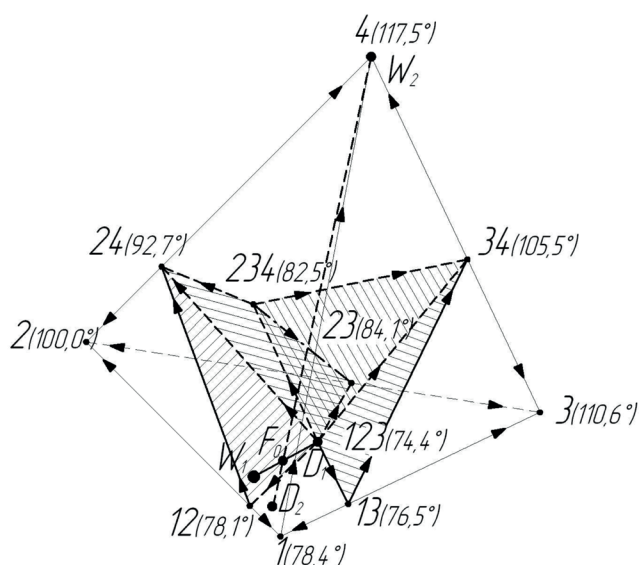


Рис. 2. Объемы дистилляции в концентрационном тетраэдре 1 (этанол) – 2 (вода) – 3 (толуол) – 4 (бутанол).

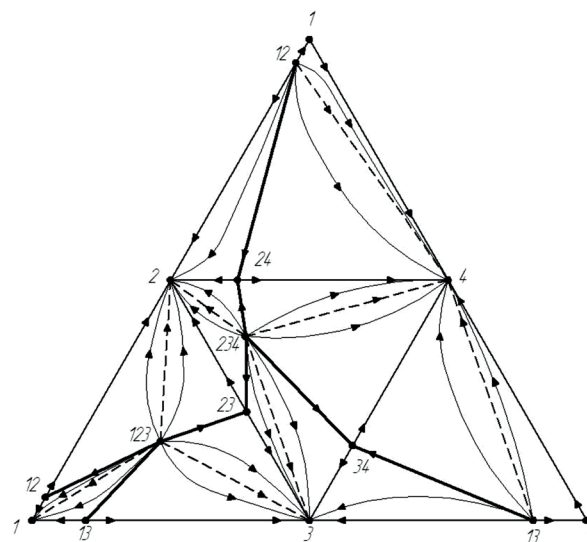


Рис. 3. Развертка тетраэдра 1234 на плоскость.

Для того чтобы зафиксировать положение точки исходного состава необходимо, понизив размерность, рассмотреть входящий в состав пентагона тетраэдр – этанол-вода-толуол-бутанол (рис. 5). Выбор данного тетраэдра обусловлен тем, что входящие в его состав компоненты представлены различными классами органических соединений, что позволит более полно рассмотреть все взаимосвязи между особыми точками.

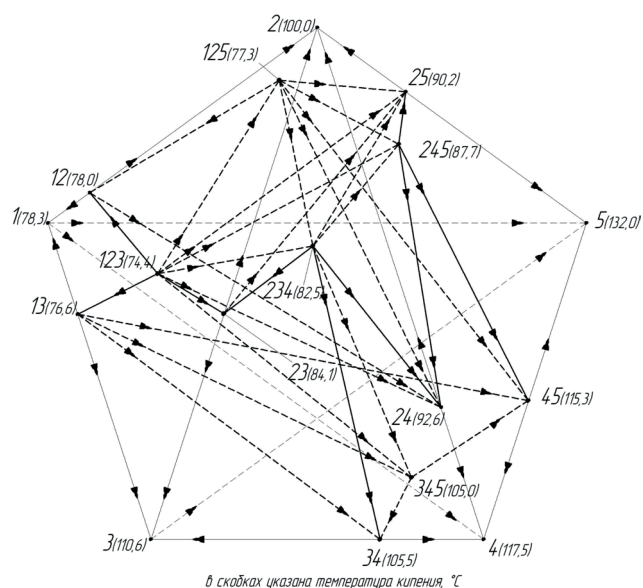


Рис. 4. Структура фазовой диаграммы исходной смеси.

Как видно из рис. 5, в рассматриваемой системе имеются десять особых точек: четыре вершины, соответствующие чистым компонентам, пять бинарных и два тройных азеотропа. Азеотропы Az_{12} , Az_{13} , Az_{234} , Az_{23} , Az_{24} , Az_{34} и вершина 1 соответствуют седлам. Вершины 2, 3 и 4 – устойчивые узлы (N_0^+), азеотроп Az_{123} – неустойчивый узел (N_0^-). Такое сочетание особых точек приводит к образованию трех областей дистилляции и двенадцати областей ректификации.

Точка исходного состава F_0 принадлежит к области ректификации $Az_{123}Az_{12}Az_{244}$. В данной области может быть реализована следующая последовательность разгонки смеси на индивидуальные компоненты (рис. 6).

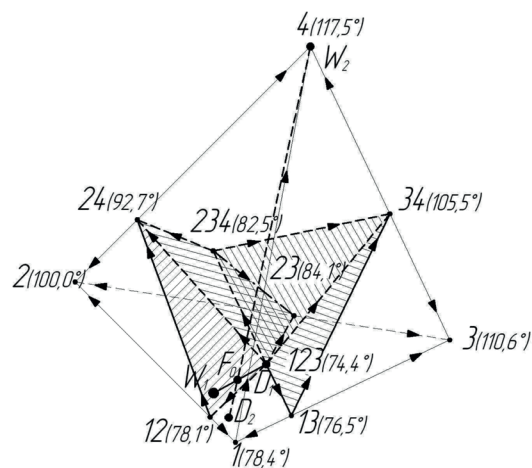


Рис. 5. Фазовая диаграмма смеси 1234.

По первому заданному разделению в дистиллят выделяется целевой компонент – Az_{123} . При этом в качестве кубового продукта получаем смесь 1245. Кубовый продукт в дальнейшем разделяется по первому заданному разделению на Az_{125} (дистиллят) и смесь 145 (куб), по второму заданному разделению на 4 в кубе и смесь 1245 в дистиллят. Смеси 145 и 1245 в дальнейшем также подвергаются разгонке.

Второе заданное разделение смеси F_0 позволяет отделить 4 (бутанол) в куб, в дистилляте будет находиться смесь 12345. Таким образом, чередуя первое и второе заданные разделения, можно получить в качестве продуктов необходимые компоненты, что и отражено в потоковых графах разделения БСТ.

Полученные схемы потоковых графов в дальнейшем могут быть использованы для синтеза принципиальных технологических схем разделения БСТ [11].

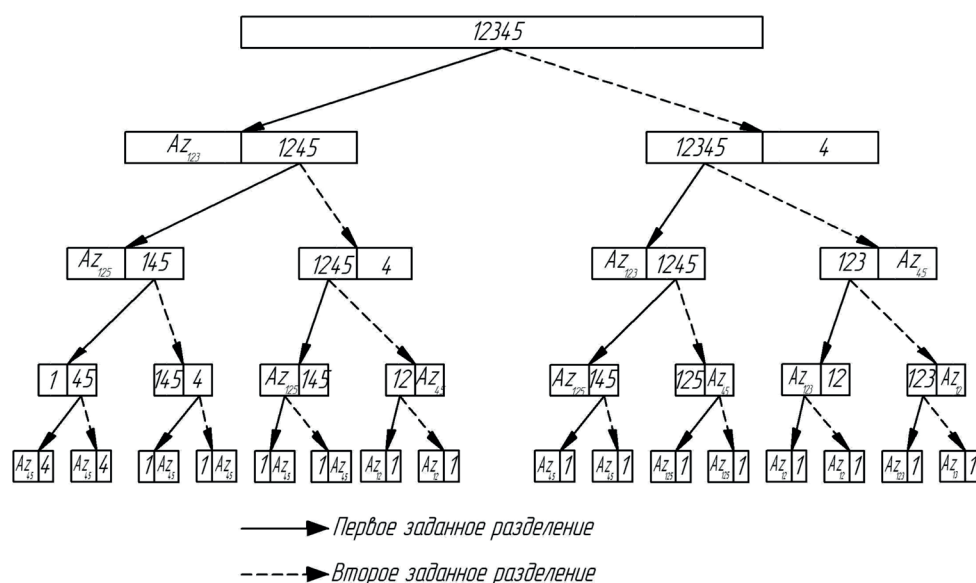


Рис. 6. Потоковые графы, соответствующие возможным вариантам разделения смеси Э(1)–В(2)–Т(3)–Б(4)–ХБ(5).

Выводы

1. В исходной пятикомпонентной системе по литературным и экспериментальным данным установлено наличие 7 бинарных и 5 тройных азеотропов.

2. Изучаемый симплекс представляет собой пентагон – фигуру из пяти тетраэдров, содержащий 17 особых точек, в число которых входит семь бинарных, пять тройных азеотропов и пять вершин, соответствующих чистым компонентам. Таким образом, многомерность концентрационного симплекса не позволяет строго зафиксировать положение фигуративной точки состава исходной смеси, но позволяет определить начальные и конечные точки пучка дистилляционных линий, что значительно облегчает разработку технологической схемы для разделения бутанольно-толуольной смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ на 2014-2016 гг. (№ 13.773.2014 К).

Список литературы:

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
2. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 1968. 33 с.
3. Серафимов Л.А. // Тезисы докл. III Всесоюзной конф. по теории и практике ректификации. Северодонецк. 09–11 октября 1973. Ч. 1. С. 169–172.
4. Бабич С.В. Разработка технологической схемы ректификации легкокипящей фракции оксидата прямогонного бензина методом термодинамико-топологического анализа: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1972. 138 с.
5. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Часть 1, 2. Л.: ЛГУ, 1967. 466 с.
6. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 7. С. 1753–1758.
7. Серафимов Л.А., Лехова Г.Б., Кушнер Т.М. // Труды Ивановского энергетического института. Вып. Химия. Иваново – Владимир, 1972. С. 166–79.
8. Огородников С.К. Азеотропные смеси: справ. / Под ред. С.К. Огородникова, Т.М. Лестевой, В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 848 с.
9. Людмирская Г.С. Равновесие жидкость-пар: справ. / Под ред. Г.С. Людмирской, Т.А. Барсукова, А.М. Богомольного. Л.: Химия, 1987. 336 с.
10. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 211–218.
11. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. // Экология и промышленность России. 2014. № 3. С. 11–15.

на Ю.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 211–218.

11. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. // Экология и промышленность России. 2014. № 3. С. 11–15.

References:

1. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-khimicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii. L.: Khimiya (Physicochemical principles of distillation and rectification), 1975. 240 p.
2. Serafimov L.A. Teoreticheskie principy postroeniya tekhnologicheskikh skhem rektifikacii neideal'nykh mnogokomponentnykh smesey (Theoretical principles of technological schemes for distillation of nonideal multicomponent mixtures): avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk. M.: MITHT, 1968. 33 p.
3. Serafimov L.A. // Tezisy dokl. III Vsesoyuznoj konf. po teorii i praktike rektifikacii (III all-Union Conf. on the theory and practice of rectification). Severodoneck. 09–11 oktyabrya 1973. Ch. 1. P. 169–172.
4. Babich S.V. Razrabotka tekhnologicheskoy skhemy rektifikacii legkokipyashchej frakcii oksidata pryamogonnogo benzina metodom termodinamiko-topologicheskogo analiza (Development of technological schemes of rectification low-boiling fraction of the oxidative consumption of naphtha by the method of thermodynamic and topological analysis): dis. ... kand. tekhn. nauk. M.: MITHT, 1972. 138 p.
5. Storonkin A.V. Termodinamika geterogennykh sistem. Chast' 1, 2 (Thermodynamics of heterogeneous systems. Part 1, 2). L.: LGU, 1967. 466 p.
6. Serafimov L.A. // Physical Chemistry. 1969. T. 43. № 7. P. 1753–1758.
7. Serafimov L.A., Lekhova G.B., Kushner T.M. // Trudy Ivanovskogo ehnergeticheskogo institute (Proceedings of the Ivanovo power engineering Institute). Vyp. Khimiya. Ivanovo – Vladimir, 1972. P. 166–779.
8. Ogorodnikov S.K. Azeotropnye smesi (Azeotropic mixture): handbook / Ed. by S.K. Ogorodnikov, T.M. Lesteva, V.B. Kogan. L.: Khimiya, 1971. 848 p.
9. Lyudmirskaya G.S. Ravnovesie zhidkost'-par (The equilibrium liquid-vapor): handbook. / Ed. dy G.S. Lyudmirskoaya, T.A. Barsukov, A.M. Bogomol'yi. L.: Khimiya, 1987. 336 p.
10. Klejmenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Yu.S. // Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya (Chemistry for sustainable development). 2013. № 21. P. 211–218.
11. Klejmenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Yu.S. // Ehkologiya i promyshlennost' Rossii (Ecology and Industry of Russia). 2014. № 3. P. 11–15.