

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИАГРАММЫ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ МОНОАЗЕОТРОПНОЙ СИСТЕМЫ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова*, ассистент, Г.А. Семин, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: frolova_nastya@mail.ru

Предложен алгоритм получения полной структуры диаграммы парожидкостного равновесия пятикомпонентной моноазеотропной системы, определения наличия в системе пятикомпонентного азеотропа, его типа и индекса Пуанкаре.

Ключевые слова: диаграмма фазового равновесия, концентрационный симплекс, пятикомпонентная система, пентатоп, диаграмма дистилляционных линий, индекс Пуанкаре.

Введение

В основе создания технологической схемы разделения лежит информация о физико-химических свойствах системы, знание структуры диаграммы парожидкостного равновесия [1–4]. Трудность возникает при исследовании диаграмм фазового равновесия многокомпонентных систем. Четырехкомпонентные системы являются последними представителями многокомпонентных, диаграмму которых можно представить наглядно. Существует алгоритм определения структуры фазовой диаграммы четырехкомпонентных систем [5–7]. При переходе к пятикомпонентным системам трехмерной размерностью обладает развертка пятикомпонентной системы, которая состоит из пяти тетраэдров, склеенных между собой по граням. Представить такую структуру достаточно сложно, а структуру концентрационного пентатопа – невозможно.

В работе будет представлен алгоритм получения структуры диаграммы фазового равновесия пятикомпонентной системы, определения наличия (типа и индекса) или отсутствия пятикомпонентного азеотропа. Отметим, что рассматриваются только моноазеотропные системы, т.е. когда на одном элементе концентрационного симплекса не более одного азеотропа.

Теоретический анализ

Концентрационный симплекс пятикомпонентной системы представляет собой пентатоп,

вершины которого отвечают точкам чистых компонентов, ребра – бинарным, грани – тройным, гиперграни третьей размерности – четырехкомпонентным составляющим соответственно. Анализ структуры диаграммы многокомпонентной системы всегда начинают с исследования ее развертки. Для пятикомпонентной системы могут быть использованы развертки различной размерности: от 1 до 3. Случаи, когда целесообразно использовать тот или иной вариант развертки, подробно обсуждены в работе [8]. При исследовании конкретной системы желательно, чтобы развертка давала наиболее полную информацию о характеристических корнях особых точек [8].

Исследование структуры диаграммы фазового равновесия жидкость-пар пятикомпонентной системы будет построено на основе правила азеотропии в форме, предложенной Л.А. Серафимовым [9, 10], которая имеет следующий вид:

$$2(N_n^+ + C_n^+ - N_n - C_n) + (N_z^+ + C_z^+ - N_z - C_z) = 1 + (-1)^{n-1}. \quad (1)$$

Следует отметить, что в данное уравнение не входят устойчивые сложные особые точки, т.е. точки образованные склеиванием границ концентрационного симплекса [11, 12]. В пятикомпонентной системе возможны три типа сложных особых точек: седлоузлы и положительно-отрицательные седла (рис. 1).

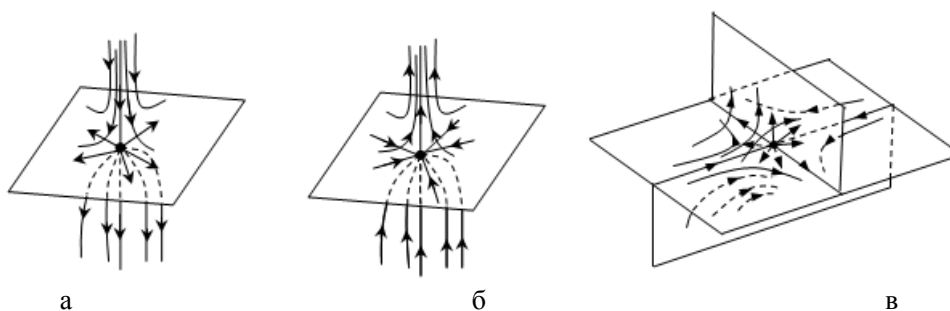


Рис. 1. Сложные особые точки, реализуемые в пятикомпонентных системах:

а, б – седлоузлы, в – положительно-отрицательное седло.

Следует отметить, что любая развертка, как и концентрационный симплекс пятикомпонентной системы, должны соответствовать правилу азеотропии (1).

Для пятикомпонентной системы (полной структуры) уравнение будет записано в следующем виде:

$$2(N_5^+ - N_5^- + C_5^+ - C_5^-) + \Sigma(N^+ - N + C^+ - C)^{\Gamma} = 2. \quad (2)$$

Для определения индекса особой точки в концентрационном пентатопе необходимо знать знак четырех характеристических корней [13].

$$\text{sign}(i) = \text{sign}[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]. \quad (3)$$

Поскольку размерность концентрационного пентатопы равна 4, т.е. четная величина, следовательно, и устойчивые и неустойчивые узлы будут иметь индекс Пуанкаре равный +1. Тогда уравнение (2) мы перепишем в следующем виде:

$$2(N_5 + C_5^+ - C_5^-) + \Sigma(N + C^+ - C)^{\Gamma} = 2. \quad (4)$$

В зависимости от того, какую развертку пентатопы мы выберем, алгебраическая сумма индексов особых точек будет равна или нулю (нечетная размерность), или двум (четная размерность). Индекс простой особой точки будет определяться знаком произведения характеристических корней, число которых будет равно размерности симплекса. Например, для развертки, состоящей из треугольников, сумма индексов особых точек и число характеристических корней равно двум, для развертки, состоящей из склеенных тетраэдров – сумма равна 0, а число λ_i равно трем.

При переходе от развертки любой размерности к концентрационному пентатопу тип и индекс особых точек может меняться, поскольку повышается размерность, а, следовательно, увеличивается число характеристических корней. Для определения знаков характеристических корней на развертке любой размерности или в концентрационном пентатопе необходимо знать, какие граничные составляющие и в каком количестве примыкают к граничному элементу, на котором расположена рассматриваемая особая точка. Для этого может быть использована формула, полученная в работе [14]:

$$z_i' = \frac{(n-k)!}{(n-i)!(i-k)!}, \quad (5)$$

где n – число компонентов в системе, i – число компонентов в граничной составляющей, k – число закрепленных составляющих, z_i' – число примыкающих составляющих.

Согласно представленной формуле, можно легко определить, что к вершине прилегают четыре бинарных составляющих, шесть тройных, четыре четверных, к бинарной составляющей – три тройных и три четверных, к трехкомпонентной составляющей – два

четверных и т.д. Особенности хода дистилляционных линий вблизи особой точки относительно прилегающих составляющих дадут знаки характеристических корней.

Ниже в табл. 1 приведены возможные типы и индексы особых точек в пятикомпонентной системе.

Таблица 1. Возможные типы особых точек в пятикомпонентной системе

№	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	Тип	Индекс
Чистые компоненты						
1	-	-	-	-	N^-	+1
2	+	+	+	+	N^+	+1
3					CN	0
4					C^+C^-	0
Бинарные азеотропы						
1	-	-	-	-	N^-	+1
2	-	+	+	+	C^1	-1
3	-	-	-	+	C^3	-1
4	+	+	+	+	N^+	+1
5					CN	0
Тройные азеотропы						
1	-	-	-	-	N^-	+1
2	-	+	+	+	C^1	-1
3	-	-	+	+	C^2	+1
4	-	-	-	+	C^3	-1
5	+	+	+	+	N^+	+1
6					CN	0
7					C^+C^-	0
Четырех- и пятикомпонентные азеотропы						
1	-	-	-	-	N^-	+1
2	-	+	+	+	C^1	-1
3	-	-	+	+	C^2	+1
4	-	-	-	+	C^3	-1
5	+	+	+	+	N^+	+1

Примечание: C^i – седло i -го порядка.

В пятикомпонентных системах простая особая точка типа седло второго порядка может быть реализована только в случае особых точек с числом компонентов от трех и выше. В вершине особая точка типа седло не реализуется. Сложная особая точка положительно-отрицательное седло реализуется только в граничных симплексах четной размерности.

При выборе той или иной развертки необходимо учитывать эволюционные особенности диаграммы, а именно: появление особых точек через граничную тангенциальную азеотропию. Так, например, в пятикомпонентной системе возможно появление пятикомпонентного азеотропа через стадию образования как однократно- (из четырехкомпонентного азеотропа), так и двукратно- (из тройного азеотропа) и трехкратно-тангенциального (из бинарного азеотропа) азеотропа. Т.е. отсутствие в системе трех- или четырехкомпонентных азеотропов не исключает вероятности существования в нем особой точки, содержащей все пять компо-

нентов. Ниже в табл. 2 представлены случаи, отличающиеся набором особых точек различной компонентности, которые могут реализоваться в

пятикомпонентных системах, а также указаны возможные варианты стадий образования пятикомпонентного азеотропа.

Таблица 2. Возможное сочетание особых точек различной компонентности в пятикомпонентной системе

№	Бинарные азеотропы	Тройные азеотропы	Четырехкомп. азеотропы	Пятикомп. азеотроп	Стадия появления пятикомпонентного азеотропа
1	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	-
3	+	-	-	+	ГТТА
4	+	-	+	-	-
5	+	-	+	+	ГОТА, ГТТА
6	+	+	-	-	-
7	+	+	-	+	ГОТА, ГДТА
8	+	+	+	-	-
9	+	+	+	+	ГОТА, ГДТА, ГТТА

Примечание: ГОТА – граничный однократно-тангенциальный азеотроп, ГДТА – граничный двукратно-тангенциальный азеотроп, ГТТА – граничный трехкратно-тангенциальный азеотроп.

Рассмотрим алгоритм получения полной структуры пятикомпонентной системы.

Первый этап. Выбор развертки концентрационного пентатона и определение индексов особых точек относительно развертки.

В зависимости от наличия бинарных, тройных и т.д. азеотропов выбираем развертку концентрационного симплекса. Желательно, чтобы развертка давала максимально возможную информацию о характеристических корнях особых точек. Выявляем сложные особые точки, т.е. точки, индекс которых равен нулю. Далее приводим баланс индексов особых точек относительно выбранной развертки. Сумма индексов особых точек должна быть равна нулю или 2, в зависимости от размерности развертки.

Анализируя развертки, дающие наиболее полную информацию о характеристических

корнях, тип и индекс особых точек, соответствующих бинарным и тройным азеотропам, при переходе к пентатопу будет определен однозначно. Используя методику, представленную в [7], можно определить наличие в системе четырехкомпонентных азеотропов. Относительно граничных тетраэдров для данных особых точек будут однозначно определены знаки трех характеристических корней. Чтобы определить знак четвертого корня, можно воспользоваться экспресс-методикой, подробно описанной в [7, 15], согласно которой путем добавления сопряженного состава к составу четырехкомпонентного азеотропа можно будет определить характер изменения температуры. В табл. 3 представлены возможные преобразования типа четырехкомпонентного азеотропа при переходе к концентрационному пентатопу.

Таблица 3. Тип и индекс четырехкомпонентного азеотропа при переходе к концентрационному пентатопу

№	Развертка			Соотношение температур*	№	Пентатоп		
	Тип	Знаки λ_i	Индекс			Тип	Знаки λ_i	Индекс
1	$N^{\text{неуст}}$	- - -	-1	$T_{Az} < T_{\text{соп}}^{\text{ряж}}$	1	N^-	- - - -	+1
				$T_{Az} > T_{\text{соп}}^{\text{ряж}}$	2	C^-	- - - +	-1
2	$N^{\text{уст}}$	+ + +	+1	$T_{Az} > T_{\text{соп}}^{\text{ряж}}$	3	N^+	+ + + +	+1
				$T_{Az} < T_{\text{соп}}^{\text{ряж}}$	4	C^-	+ + + -	-1
3	C^-	- + +	-1	$T_{Az} > T_{\text{соп}}^{\text{ряж}}$	5	C^-	- + + +	-1
				$T_{Az} < T_{\text{соп}}^{\text{ряж}}$	6	C^+	- - + +	+1
4	C^+	- - +	+1	$T_{Az} > T_{\text{соп}}^{\text{ряж}}$	7	C^+	- - + +	+1
				$T_{Az} < T_{\text{соп}}^{\text{ряж}}$	8	C^-	- - - +	-1

Примечание: * – соотношение температур кипения четырехкомпонентного азеотропа и сопряженного состава.

Второй этап. Составление баланса индексов особых точек относительно концентрационного пентатона. Определение индекса пятикомпонентного азеотропа при его наличии в системе.

Если сумма индексов особых точек в соответствии с уравнением (4) равна 2, следовательно, в системе отсутствует пятикомпонентный азеотроп. Если сумма равна

нулю, то может реализоваться пятикомпонентный азеотроп с индексом, равным +1. Это может быть устойчивый или неустойчивый узел, или седло второго порядка. Если сумма индексов особых точек равна 4, следовательно, реализуется пятикомпонентный азеотроп с индексом -1. В этом случае это может быть особая точка типа седло первого или третьего порядка.

Третий этап. Определение типа пятикомпонентного азеотропа.

Для этого необходимо рассмотреть сепаратрические гиперповерхности. Размерность данных поверхностей будет равна 3. Каждая поверхность будет характеризоваться своим фазовым портретом. Пересечение сепаратрических поверхностей второй размерности и сепаратрис внутри поверхностей третьей размерности свидетельствует о наличии в системе пятикомпонентного азеотропа. На основании анализа данных поверхностей можно определить тип пятикомпонентного азеотропа. Если на всех поверхностях азеотроп является узловым, следовательно, он будет узлом. Если хотя бы на одной из поверхностей он представлен седлом, следовательно, таковым будет его тип и относительного пентатопы.

Возможные варианты:

- Если характеристические корни относительно одной поверхности выражены как $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_3$, относительно другой $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_4$ (или наоборот, все корни положительны), следовательно, реализуется особая точка типа узел. Общими являются корни $-\lambda_1, -\lambda_2$, следовательно, пятикомпонентный азеотроп характеризуется набором корней: $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_3, -\lambda_4$.

- Если относительно одной поверхности реализуется $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_3$, относительно другой $-\lambda_1, -\lambda_2, +\lambda_4$, реализуется седло первого порядка C_5^+ , с набором корней $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_3, +\lambda_4$.

- Если относительно одной поверхности реализуется $-\lambda_1, -\lambda_2, +\lambda_3$, относительно другой $-\lambda_1, +\lambda_3, +\lambda_4$, реализуется седло второго порядка C_5^+ ($-\lambda_1, -\lambda_2, +\lambda_3, +\lambda_4$).

- Если относительно одной поверхности реализуется $-\lambda_1, +\lambda_2, +\lambda_3$, относительно другой $-\lambda_1, +\lambda_2, +\lambda_4$, реализуется седло третьего порядка C_5^- ($-\lambda_1, +\lambda_2, +\lambda_3, +\lambda_4$).

Третий этап дает возможность установить тип особой точки, соответствующей пятикомпонентному азеотропу или подтверждает его отсутствие.

Рассмотрим один теоретический пример со сложной структурой диаграммы фазового равновесия.

Модельная система $i-j-k-l-m$

Допустим, система характеризуется наличием 10 бинарных, 10 тройных азеотропов и одинаковой разверткой для всех четырехкомпонентных составляющих (рис. 2).

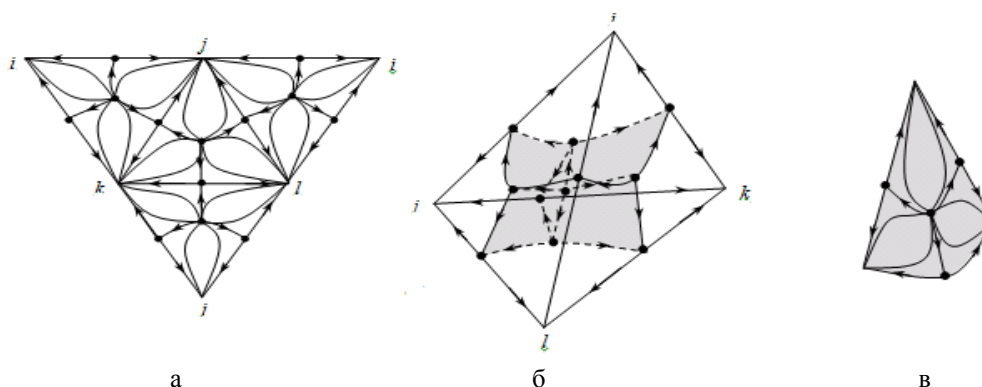


Рис. 2. Структура развертки (а) и концентрационного симплекса (б), а также сепаратрических поверхностей (в) четырехкомпонентных составляющих.

Предположим, что при переходе от развертки к тетраэдру экспресс методом было установлено, что при добавлении сопряженного состава ко всем тройным азеотропам температура кипения уменьшалась. Следовательно, тройные азеотропы в тетраэдре представляют собой особые точки типа «седло» с индексом +1

(табл. 4). Сумма индексов граничных особых точек относительно тетраэдра равна +2. Следовательно, в системе имеются четырехкомпонентные азеотропы с индексом, равным -1. Анализ сепаратрических поверхностей (рис. 2, в), позволил определить его тип – неустойчивый узел.

Таблица 4. Типы и индексы граничных особых точек относительно разверток и полных симплексов четырехкомпонентных составляющих

Особая точка		i	j	k	l	ij	ik	il	jk	jl	kl	ijk	ijl	ikl	jkl	Σ
Разверт.	Тип	N^v	N^v	N^v	N^v	C	C	C	C	C	C	N^u	N^u	N^u	N^u	-
	i	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	2
Тетраэдр	Тип	N^+	N^+	N^+	N^+	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	-
	i	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	2

Проведем анализ типов и индексов особых точек относительно развертки пентатопы и его полной структуры. Относительно развертки

знак индекса особой точки будет определяться знаком произведения трех характеристических корней, а относительно пентатопы – четырех.

Для бинарных и тройных азеотропов имеющиеся развертки позволяют получить информацию о всех характеристических корнях. В случае определения индекса особых точек, соответствующих четырехкомпонентным азеотропам, относительно пентатопы, мы также воспользуемся экспресс-методом [15]. Предположим, при добавлении сопряженного состава здесь также будет наблюдаться понижение температуры кипения, т.е. для всех четырех-

компонентных азеотропов четвертый характеристический корень будет больше нуля. Следовательно, последние в пентатопе будут представлены «седлами» (табл. 5).

Сумма индексов особых точек относительно пентатопы равна нулю. Значит, в системе имеется пятикомпонентный азеотроп со знаком +1. То есть это может быть или неустойчивый узел, или седло второго порядка.

Таблица 5. Типы и индексы граничных особых точек относительно развертки и концентрационного пентатопы

Особая точка	Развертка		Пентатоп	
	Тип	i	Тип	i
i	N^y	+1	N^+	+1
j	N^y	+1	N^+	+1
k	N^y	+1	N^+	+1
l	N^y	+1	N^+	+1
m	N^y	+1	N^+	+1
ij	C	-1	C	-1
ik	C	-1	C	-1
il	C	-1	C	-1
im	C	-1	C	-1
jk	C	-1	C	-1
jl	C	-1	C	-1
jm	C	-1	C	-1
kl	C	-1	C	-1
km	C	-1	C	-1
lm	C	-1	C	-1
ijk	C	+1	C	+1
ijl	C	+1	C	+1
ijm	C	+1	C	+1
ikl	C	+1	C	+1
ikm	C	+1	C	+1
ilm	C	+1	C	+1
jkl	C	+1	C	+1
jkm	C	+1	C	+1
jlm	C	+1	C	+1
klm	C	+1	C	+1
$ijkl$	N^H	-1	C	-1
$ijkm$	N^H	-1	C	-1
$iklm$	N^H	-1	C	-1
$jklm$	N^H	-1	C	-1
$ijlm$	N^H	-1	C	-1
Σ	-	0	-	0

Чтобы определить тип азеотропа, необходимо провести анализ сепаратрических поверхностей. В данном случае сепаратрические поверхности опираются на точки бинарных, тройных и четырехкомпонентных азеотропов (сепаратрические поверхности третьей размерности). Таких поверхностей будет пять, и они будут характе-

ризоваться одинаковой структурой (рис. 3). Таким образом, тип пятикомпонентного азеотропа однозначно определен – это неустойчивый узел. В данной системе этот азеотроп мог появиться через стадию граничного однократно-тангенциального азеотропа.

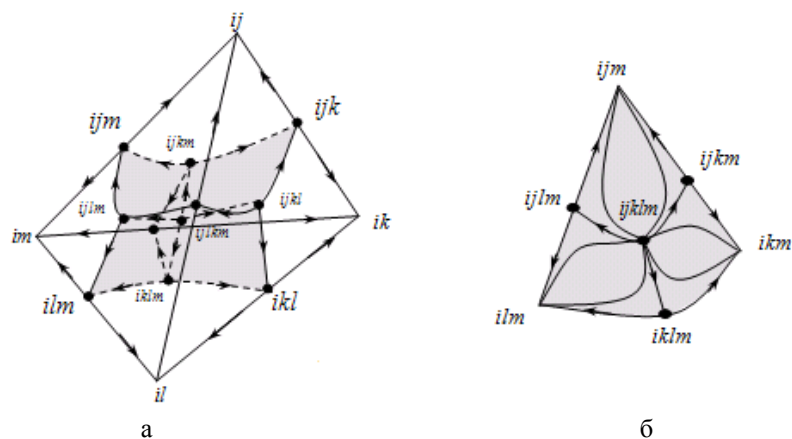


Рис. 3. Структура трехмерных (а) и двумерных (б) сепаратрических поверхностей для системы с пятикомпонентным азеотропом.

Теперь предположим, что экспресс-метод выявил, что при добавлении сопряженного состава изменили свой тип только четыре из пяти четырехкомпонентных азеотропа (стали седлами третьего порядка с индексом -1), а один ($iklm$) – сохранил, т.е. остался неустойчивым узлом, с индексом +1. Сумма индексов гранич-

ных особых точек будет равна двум. Значит, в системе пятикомпонентный азеотроп отсутствует. В этом случае структура сепаратрических поверхностей, трех- и двумерных, будет выглядеть несколько иначе (рис. 4), что также подтверждает отсутствие в системе пятикомпонентного азеотропа.

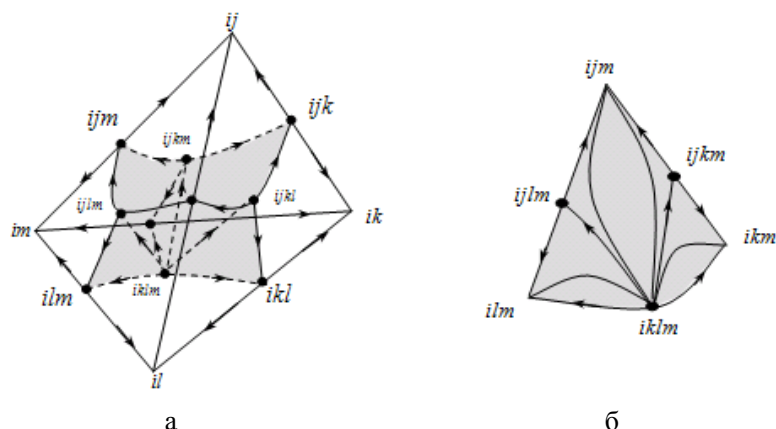


Рис. 4. Структура трехмерных (а) и двумерных (б) сепаратрических поверхностей для системы без пятикомпонентного азеотропа.

На рис. 5–7 представлены развертки и тетраэдры, соответствующие четырехкомпонентным составляющим.

Практическая часть

Рассмотрим алгоритм на примере реальной системы.

Система ацетон (А) – метанол (М) – метилацетат (МА) – этилацетат (ЭА) – вода (В). Исследование фазового равновесия проводили с использованием уравнения NRTL. Составы азеотропов и ошибки их описания приведены в табл. 6. В данной системе отсутствуют тройные азеотропы. Информация о наличии в системе четырех- и пятикомпонентного азеотропа отсутствует. Поэтому был проведен анализ разверток и концентрационных

симплексов четырех- и пятикомпонентной систем.

Таблица 6. Сравнение азеотропных данных для системы А – М – МА – ЭА – В

Азеотроп	X_1^a , мол. доли	T^a , С	X_1^p , мол. доли	T^p , С
А–М	0.776	55.5	0.777	55.24
А–МА	0.544	55.8	0.578	55.6
М–МА	0.332	53.8	0.332	53.62
М–ЭА	0.710	62.2– 62.4	0.704	62.25
МА–В	0.970	56.4– 56.5	0.988	56.9
ЭА–В	0.690	70.5	0.673	71.61

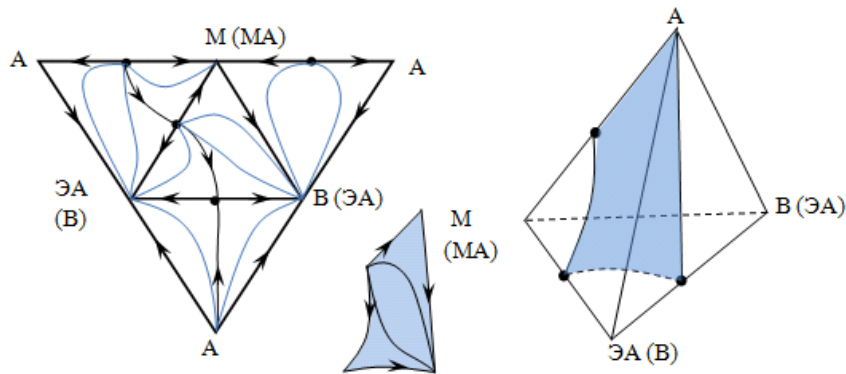


Рис. 5. Развертка тетраэдра, концентрационный тетраэдр и структура сепаратрической поверхности для четырехкомпонентных систем ацетон – метанол – этилацетат – вода и ацетон – метилацетат – этилацетат – вода.

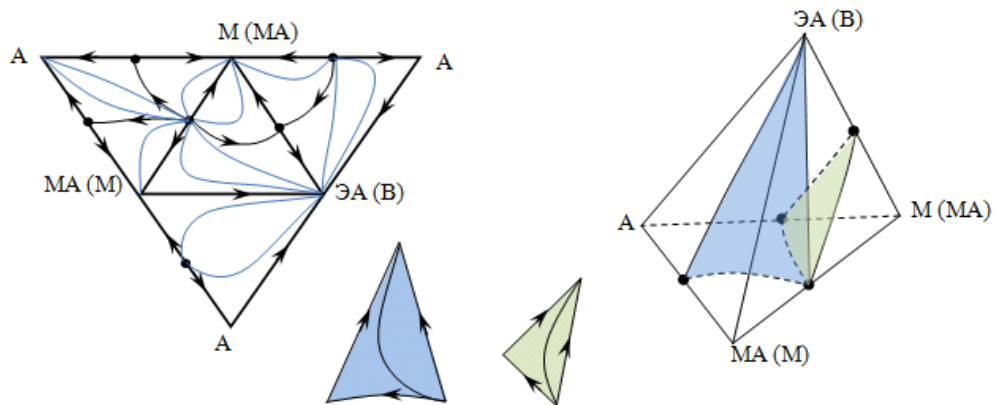


Рис. 6. Развертка тетраэдра, концентрационный тетраэдр и структура сепаратрической поверхности для четырехкомпонентных систем ацетон – метанол – метилацетат – этилацетат и ацетон – метанол – метилацетат – вода.

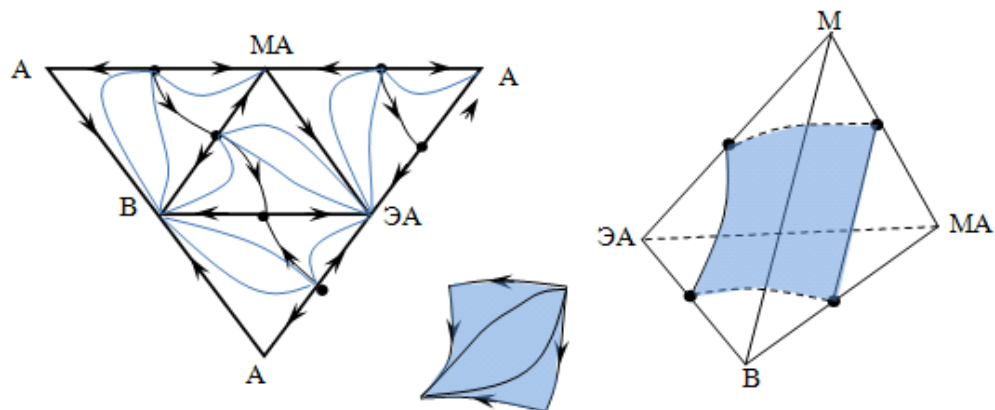


Рис. 7. Развертка тетраэдра, концентрационный тетраэдр и структура сепаратрической поверхности четырехкомпонентной системы метанол – метилацетат – этилацетат – вода.

Составив баланс индексов особых точек относительно разверток и тетраэдров, можно убедиться в отсутствии в вышеперечисленных составляющих четырехкомпонентных азеотропов (табл. 7).

Диаграммы, представленные на рис. 5–7, позволяют получить полную информацию о характеристических корнях всех особых точек: чистых компонентов и бинарных азеотропов

(табл. 8). Сумма индексов особых точек относительно пентатопы равна двум, следовательно, пятикомпонентный азеотроп в данной системе отсутствует.

На примере реальных и модельных систем в настоящей работе рассмотрены случаи 3, 8, 9 из табл. 2. Аналогичным образом можно рассмотреть и другие.

Таблица 7. Типы и индексы особых точек, представленных на развертке тетраэдра и в самом тетраэдре четырехкомпонентных составляющих пентатопа

Особ. точка	А-М-МА-ЭА				А-М-МА-В				А-М-ЭА-В				А-МА-ЭА-В				М-МА-ЭА-В			
	Разв-ка		Тетр-р		Разв-ка		Тетр-р		Разв-ка		Тетр-р		Разв-ка		Тетр-р		Разв-ка		Тетр-р	
	Тип	i	Тип	i	Тип	i	Тип	i	Тип	i	Тип	i	Тип	i	Тип	i	Тип	i	Тип	i
А	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	–	–	–	–
М	N ⁺	+1	N ⁺	+1	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	–	–	–	–	CN	0	CN	0
МА	CN	0	CN	0	N ⁺	+1	N ⁺	+1	–	–	–	–	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0
ЭА	N ⁺	+1	N ⁺	+1	–	–	–	–	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1
В	–	–	–	–	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1
А-М	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	N ⁺	+1	N ⁺	+1	–	–	–	–	–	–	–	–
А-МА	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	–	–	–	–	N ⁺	+1	N ⁺	+1	–	–	–	–
М-МА	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	N ⁺	+1	–	–	–	–	–	–	–	–	N ⁺	+1	N ⁺	+1
М-ЭА	C	-1	C	-1	–	–	–	–	CN	0	CN	0	–	–	–	–	CN	0	CN	0
МА-В	–	–	–	–	C	-1	C	-1	–	–	–	–	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0
ЭА-В	–	–	–	–	–	–	–	–	C	-1	C	-1	C	-1	C	-1	C	-1	C	-1
	Σ	2	Σ	0	Σ	2	Σ	0	Σ	2	Σ	0	Σ	2	Σ	0	Σ	2	Σ	0

Таблица 8. Типы и индексы особых точек относительно развертки пентатопа и его полной структуры

Особая точка		А	М	МА	ЭА	В	А-М	А-МА	М-МА	М-ЭА	МА-В	ЭА-В	Σ
Развертка	Тип	CN	CN	CN	N ⁺	N ⁺	CN	CN	N ⁺	CN	CN	C	--
	i	0	0	0	+1	+1	0	0	-1	0	0	-1	0
Пентатоп	Тип	CN	CN	CN	N ⁺	N ⁺	CN	CN	N ⁺	CN	CN	C	--
	i	0	0	0	+1	+1	0	0	+1	0	0	-1	2

Заключение

Без знания полной структуры диаграммы парожидкостного равновесия невозможно предложить оптимальную схему ее разделения. Представленный в статье алгоритм позволяет изучать структуру пятикомпонентных систем с фазовой диаграммой любой сложности (рассматривается только моноазеотропия) и может быть использован для создания программных комплексов по исследованию фазовых диаграмм многокомпонентных систем.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

Az – азеотроп; С – число простых особых точек типа «седло» диаграммы дистилляционных линий; С_i – седло *i* порядка; С+С- – сложная особая точка типа положительно-отрицательное седло; CN – сложная особая точка типа седлоузел; *i* – индекс Пуанкаре особой точки; N – число простых особых точек типа «узел» диаграммы дистилляционных линий; *n* – число компонентов в системе; *T* – температура; λ – характеристический корень матрицы коэффициентов линейного приближения системы нелинейных дифференциальных уравнений процесса открытого равновесного испарения; ГОТА – граничный однократно-тангенциальный азеотроп; ГДТА – граничный двукратно-тангенциальный азеотроп; ГТТА – граничный трехкратно-тангенциальный азеотроп.

ИНДЕКСЫ:

–/+ знак индекса Пуанкаре особой точки; Г – принадлежность точки граничному пространству диаграммы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дисс....докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1968. 383 с.
2. Свентославский В.В. Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 244 с.
3. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. Rectification of multicomponent mixtures. I. Topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1971. V. 69. P. 383–396.
4. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at finite reflux ratio // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1973. V. 75. P. 193–211.
5. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных смесей. Определение знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 104–111.
6. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных смесей. Определение типа четырехкомпонентного азеотропа и цепи возможных структур // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 55–60.

7. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Определение структуры диаграммы четырехкомпонентной смеси на основе ее развертки // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 2. С. 154–161.
8. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Семин Г.А. Конфигурация концентрационных симплексов многокомпонентных систем // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8 № 4. С. 51–56.
9. Серафимов Л.А., Бабич С.В. Новые формы правил азеотропии // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 2. С. 140–150.
10. Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Закон алгебраической суммы стационарных точек диаграмм фазового равновесия жидкость-пар многокомпонентных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 6. С. 680–689.
11. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. IV. Основные уравнения расчета диаграмм фазового равновесия жидкость – пар в четырехкомпонентных смесях // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 621–624.
12. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. V. Анализ диаграмм фазового равновесия жидкость-пар четырехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 5. С. 1343–1362.
13. Красносельский М.А., Забрейко П.П. Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. 511 с.
14. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Шаронова Е.А. Топологический анализ диаграмм расслаивания многокомпонентных систем с бинальными многообразиями закрытого типа // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 49–55.
15. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

DETERMINATION OF VAPOUR–LIQUID EQUILIBRIA DIAGRAM STRUCTURE OF FIVE-COMPONENT MONOAZEOTROPIC SYSTEM L.A. Serafimov, A.V. Frolkova[@], G.A. Syomin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: frolkova_nastya@mail.ru*

In this paper algorithm of determination of vapour-liquid equilibria diagram structure for five-component system with and without five-component azeotrope was described. This algorithm allows determining existence, sign of Poincare index and type of five-component azeotrope using principle of azeotropy. One model and one real (acetone–methanol–methyl acetate–ethyl acetate–water) system was analyzed with this algorithm.

Keywords: *phase equilibrium diagram, concentration simplex, five-component system, pentatope, open distillation lines diagram, Poincare index.*