

## СИНТЕЗ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ ДИАГРАММ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНОГО АЗЕОТРОПА И ЦЕПИ ВОЗМОЖНЫХ СТРУКТУР

Л. А. Серафимов, профессор, А. В. Фролкова, ассистент,  
Д. В. Медведев, аспирант, Г. А. Сёмин, студент

*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза, МИТХТ им. М.В. Ломоносова*  
*e-mail: medvedev-dv@bk.ru*

**Р**ассмотрена методика определения типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу, с помощью двумерных структур диаграммы дистилляционных линий четырёхкомпонентной системы, являющихся разделяющими поверхностями.

*A method of singular point type determination for a 4-component azeotrope is proposed. The method deals with 2-dimensional structures known to be boundary surfaces of the residue curve map.*

**Ключевые слова:** фазовый портрет диаграммы дистилляционных линий, особая точка векторного поля над жидкость-пар, тип особой точки (седло, узел), простые и сложные особые точки, азеотроп, правило азеотропии, синтез диаграмм, знак индекса Пуанкаре, развёртка диаграммы четырёхкомпонентной системы.

**Key words:** phase portrait of residue curve map, singular point of a vector field formed by liquid-vapor equilibrium nodes, saddle point, node point, azeotrope, azeotropic relationship, Poincaré index sign.

Ранее нами была рассмотрена возможность определения знака индекса Пуанкаре особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу, на основе развёртки диаграммы дистилляционных линий четырёхкомпонентной системы [1]. При этом установлено, что в случае наличия в системе только бинарных азеотропов правило азеотропии позволяет однозначно ответить на вопрос о существовании в ней четырёхкомпонентного азеотропа и так же однозначно определить индекс Пуанкаре отвечающей ему особой точки. Если же помимо бинарных система имеет один или несколько тройных азеотропов, тогда в рамках данной развёртки возможно существование нескольких диаграмм-тетраэдров – как с четырёхкомпонентным азеотропом, так и без него, – однако и здесь правило азеотропии позволяет однозначно определить знак индекса Пуанкаре особой точки, соответствующей азеотропу-4, в зависимости от того, который из имеющихся тройных азеотропов его порождает.

Как известно [2], динамическая система открытого равновесного испарения четырёхкомпонентной смеси может реализовывать особые точки четырёх различных типов: положительный узел  $N^+$ , положительное седло  $S^+$ , отрицательный узел  $N^-$  и отрицательное седло  $S^-$ . Поэтому определение знака индекса Пуанкаре особой точки, соответствующей азеотропу-4, является необходимым, но не достаточным условием для установления структуры диаграммы. Необходимо также определить тип этой особой точки (узел или седло), что можно сделать, изучив ход траекторий в пределах разделяющих многообразий, которые проходят через точку четырёхкомпонентного азеотропа.

Причём если уже известен знак индекса Пуанкаре рассматриваемой особой точки, то достаточно исследовать только одно такое сепаратрическое многообразие. Под разделяющими многообразиями в случае четырёхкомпонентной системы мы понимаем двумерные поверхности, которые: 1) делят концентрационный тетраэдр на отдельные области дистилляции и ректификации; 2) могут быть определены по следам на поверхности тетраэдра, представляющим собой сепаратрисы соответствующих тройных диаграмм, а также добавленные рёбра полных графов трёхкомпонентных составляющих.

Как знак индекса Пуанкаре, так и тип любой особой точки определяются набором характеристических корней матрицы коэффициентов линеаризации нелинейной системы дифференциальных уравнений процесса открытого равновесного испарения в окрестности данной особой точки, точнее совокупностью знаков этих характеристических корней: знак индекса Пуанкаре рассчитывается из соотношения

$$\text{sign}(i) = \text{sign} \left( \prod_j^m \lambda_j \right), \quad (1)$$

где  $i$  – индекс Пуанкаре,  $\lambda_j$  – характеристический корень,  $m$  – размерность системы, связанная с числом компонентов смеси  $n$  соотношением  $m = n - 1$ . Особая точка является устойчивым (неустойчивым) узлом, если все  $\lambda_j$  положительны (отрицательны), при этом все траектории в окрестности точки входят в неё (исходят из неё); особая точка является седлом во всех остальных случаях, когда часть корней положительна, а другая – отрицательна, при этом есть траектории как входящие в данную

точку, так и исходящие из неё.

Применительно к четырёхкомпонентной системе сказанное значит, что любая особая точка трёхмерного тетраэдра характеризуются тремя корнями  $\lambda_j$ , причём рассмотрение любой из двумерных поверхностей, проходящих через данную точку, позволяет выявить знаки двух из этих корней – тех, что определяют ход траекторий в пределах данной поверхности. Выделение в качестве определяющих поверхностей

разделяющих многообразий объясняется естественностью существования данных структур внутри концентрационного симплекса, а потому является наиболее простым. Знак третьего характеристического корня может быть определен при рассмотрении второй такой поверхности (в случае возможности её выделения) или же рассчитан с помощью уравнения (1) при известной величине индекса Пуанкаре (табл. 1).

Таблица 1. Определение типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу, с помощью проходящей через неё разделяющей поверхности и величины индекса Пуанкаре точки.

№ п.п.	Исходные данные			Полученный результат	
	Знак корня $\lambda_1$	Знак корня $\lambda_2$	Индекс Пуанкаре особой точки	Знак корня $\lambda_3$	Тип особой точки
1	+	-	+1	-	$C_4^+$
2			-1	+	$C_4^-$
3	+	+	+1	+	$N_4^+$
4			-1	-	$C_4^-$
5	-	-	+1	+	$C_4^+$
6			-1	-	$N_4^-$

Таким образом, общий алгоритм по выявлению на основе развёртки диаграммы дистилляционных линий четырёхкомпонентной системы внутреннего азеотропа состоит из двух этапов:

1) определение величины индекса Пуанкаре рассматриваемой особой точки на основе нелокальных закономерностей диаграммы в виде правила азеотропии;

2) определение типа точки на основе локальных закономерностей диаграммы в виде совокупности знаков характеристических корней линеаризованной в окрестности рассматриваемой особой точки системы дифференциальных уравнений процесса испарения.

Рассматриваемый метод анализа диаграммы дистилляционных линий является графическим, а потому его применение к системам с 5-ю и более компонентами является весьма проблематичным. В указанных случаях необходимо строить математические графы диаграмм в виде матриц смежностей.

Рассмотрим ряд примеров, иллюстрирующих предлагаемый нами метод по определению типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу.

Ранее в статье [1] нами был рассмотрен пример диаграммы с четырёхкомпонентным азеотропом, не имеющей тройные азеотропы (рис. 1). Диаграммы такого типа были перечислены Жаровым В. Т. в работе [3]. В работе [4] было доказано, что указанные структуры могут быть получены с помощью двукратно тангенциальной азеотропии. На рис. 1а изображена развёртка диаграммы, на рис. 1б – построенный

на основе развёртки полный ориентированный граф диаграммы-тетраэдра. Для каждой из особых точек помимо порядкового номера определен тип: относительно двумерной поверхности (рис. 1а) и относительно трёхмерной диаграммы (рис. 1б). Структура развёртки такова, что позволяет однозначно определить наличие в системе четырёхкомпонентного азеотропа с положительным индексом Пуанкаре [1] (точка 9 на рис. 1б). Для определения типа этой точки рассмотрим разделяющую поверхность 5-8-6-7-5 (рис. 1в; типы точек определены относительно рассматриваемой поверхности), образованную двумя узловыми поверхностями бинарных седловых азеотропов 5 и 6. В пределах рассматриваемой фигуры, топологически подобной четырёхугольнику, точки 5 и 6 являются устойчивыми узлами, точки 7 и 8 – неустойчивыми узлами, а потому ход траекторий внутри четырёхугольника 5-8-6-7-5 определяется однозначно (рис. 1в), причём внутри разделяющего многообразия необходимо возникает особая точка седлового типа 9, соответствующая четырёхкомпонентному азеотропу. Как двумерное седло точка 9 характеризуется одним положительным и одним отрицательным характеристическими корнями  $\lambda_j$ , следовательно, при положительном индексе Пуанкаре знак характеристического корня  $\lambda_3$  должен быть отрицательным, а особая точка – положительным седлом (случай 1 табл. 1).

Ещё один пример диаграммы, рассмотренной нами в работе [1], представлен на рис. 2. В отличие от системы, изображённой на рис. 1,

здесь имеется тройной азеотроп (точка б), а значит в рамках данной развёртки (рис. 2а) могут реализовываться диаграммы двух типов: первая – без четырёхкомпонентного азеотропа, вторая – с четырёхкомпонентным азеотропом. Правило азеотропии позволяет утверждать, что в случае, если особая точка, соответствующая

тройному азеотропу б, относительно диаграммы-тетраэдра является узлом (устойчивым), в системе непременно должен быть четырёхкомпонентный азеотроп, причём соответствующая ему особая точка должна иметь отрицательный знак индекса Пуанкаре. Поэтому мы рассмотрим лишь этот вариант диаграммы.

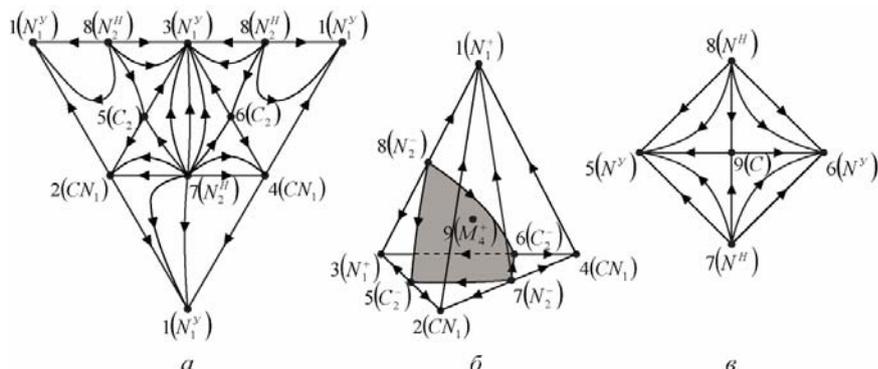


Рис. 1. Пример определения типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу в случае системы без тройных азеотропов: а – развёртка диаграммы; б – полный ориентированный граф диаграммы; в – разделяющая поверхность.

Для определения типа точки  $M_4$  рассмотрим поверхность 1-3-6-5-1 (рис. 2в), которая топологически подобна тройной диаграмме класса 3.1.1-2 (в соответствии с предложенной ещё в работе [5] классификацией). В отличие от разделяющей поверхности 5-8-6-7-5 предыдущей диаграммы в формировании замкнутого контура, соответствующего треугольнику 1-3-6-5-1 (рис. 2в), принимает участие добавленное ребро 3-6 графа (рис. 2б). Это значит, что указанная поверхность не делит пространство диаграммы на отдельные области дистилляции, но образует несколько областей идеальной ректификации [6]. Совокупность точек, образующих контур 1-

3-6-5-1, опять же, такова, что внутри треугольника непременно должна находиться ещё одна особая точка, соответствующая четырёхкомпонентному азеотропу, причём в пределах рассматриваемой поверхности траектории в окрестности данной точки имеют гиперболический ход, формируя типичную структуру седла (рис. 2в). Таким образом, как и в предыдущем примере, два из трёх характеристических коней системы определяются с помощью выделенной поверхности как отрицательный и положительный; корень  $\lambda_3$  при отрицательном индексе Пуанкаре должен быть положительным (случай 2 табл. 1).

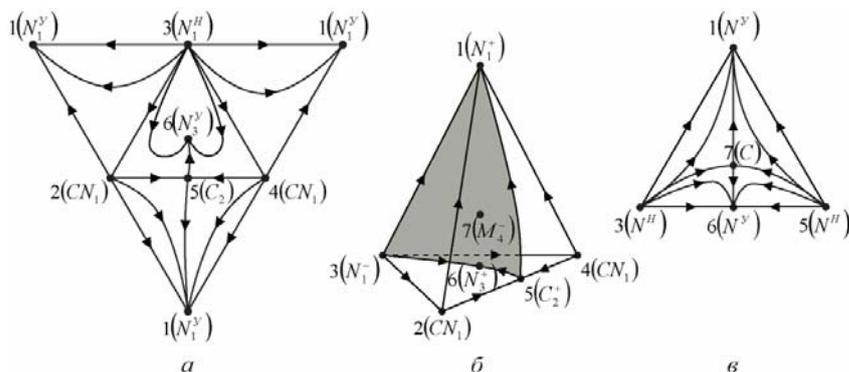


Рис. 2. Пример определения типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу в случае системы с одним тройным азеотропом: а – развёртка диаграммы; б – полный ориентированный граф диаграммы; в – разделяющая поверхность.

Отметим, что рассмотренная диаграмма имеет сепаратрическую поверхность, делящую концентрационное пространство на две области дистилляции. Эта разделяющая соответствует узловым поверхностям четырёхкомпонентного седла. При этом внешнюю границу симплицеального тетраэдра она пересекает строго по рёбрам треугольной диаграммы 2-3-4-5-2, а потому её существование на первый взгляд не

очевидно – её выделение становится возможным только после установления седлового характера особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу. Аналогично первая система (рис. 1) имеет, помимо рассмотренной, вторую сепаратрическую поверхность, образованную четырёхкомпонентным седлом, пересекающую поверхность тетраэдра по его рёбрам 3-2, 2-1, 1-4 и 4-3. Поэтому установ-

ление структуры сепаратрических многообразий, делящих концентрационное пространство симплекса на отдельные области дистилляции, возможно в целом только после определения типов всех особых точек диаграммы.

Рассмотрим ещё одну модельную систему,

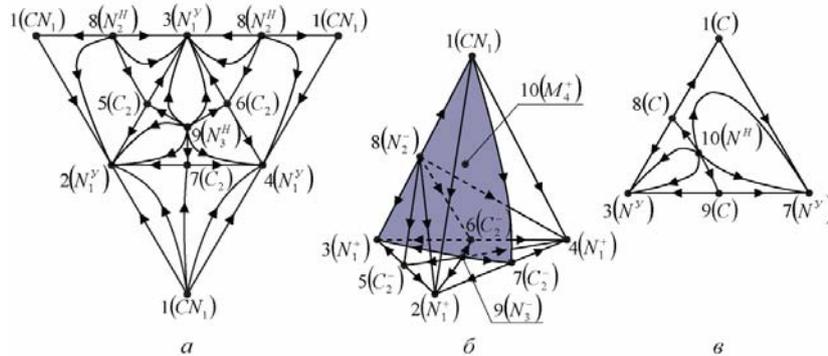


Рис. 3. Пример определения типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу в случае системы с одним тройным азеотропом: *a* – развёртка диаграммы; *б* – полный ориентированный граф диаграммы; *в* – разделяющая поверхность.

С помощью правила азеотропии можно показать [1], что в первом случае тройной азеотроп 9 в масштабе всей диаграммы должен быть узловой точкой с отрицательным индексом Пуанкаре (т.е. неустойчивым узлом), при этом индекс Пуанкаре особой точки четырёхкомпонентного азеотропа должен быть положительным, а во втором случае – положительным седлом. Рассмотрим лишь случай, реализующий внутренний азеотроп. Для определения типа особой точки выделим в пространстве диаграммы из всех возможных поверхностей ту, что ограничена контуром 3-8-1-7-9-3 (рис. 3б). Данная структура топологически подобна диаграмме дистилляционных линий тройной системы класса 3.2.1-2б, причём внутри контура неизбежно появляется ещё одна особая точка – она соответствует четырёхкомпонентному азеотропу. В двух рассмотренных выше примерах структура поверхностей, выбранных в качестве определяющих, оказывалась такова, что вблизи внутренней особой точки траектории имели гиперболический ход. Собственно, на этом определение типа особой точки можно было закончить, так как двумерное седло в трёхмерном пространстве может оказаться частью седловой точки, но никак не узловой. Здесь же (рис. 3в) в пределах выбранной поверхности точка оказывается неустойчивым узлом с двумя отрицательными характеристическими корнями, который в пространстве трёхмерной диаграммы-тетраэдра может быть как узлом, так и седлом в зависимости от знака третьего характеристического корня. Поэтому определение знака  $\lambda_3$  в подобных рассматриваемому случаях обязательно. Так как индексе Пуанкаре точки 10 положителен, то  $\lambda_3 > 0$ ; особая точка, соответствующая четырёхкомпонентному азеотропу, таким образом, является в пространстве диаграммы седлом

имеющую один тройной азеотроп (рис. 3). Развёртка, изображённая на рис. 3а, так же, как и в предыдущем случае, может принадлежать как диаграмме с четырёхкомпонентным азеотропом, так и диаграмме, не имеющей четырёхкомпонентный азеотроп.

(случай 5 табл. 1).

Рассмотрим далее пример диаграммы с несколькими тройными азеотропами, например, с тремя (рис. 4). Дополнительные рёбра ориентированного графа (рис. 4б) опущены, дабы излишне не загромождать рисунок.

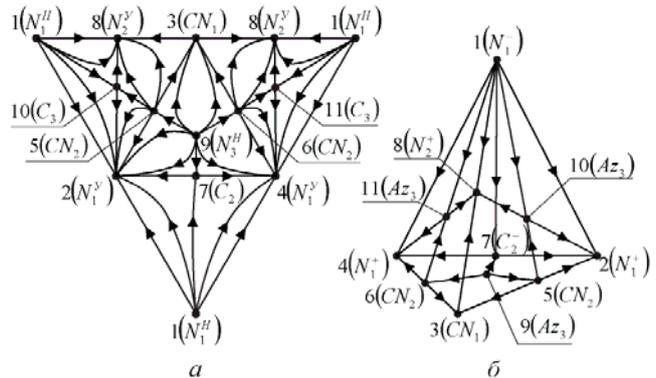


Рис. 4. Пример диаграммы с тремя тройными азеотропами: *a* – развёртка диаграммы; *б* – неполный ориентированный граф диаграммы.

Сумма индексов Пуанкаре граничных особых точек, определённых относительно трёхмерного пространства диаграммы (рис. 4б), без учёта тройных азеотропов равна здесь +1. Поэтому с точки зрения алгебры индексов, сумма которых в случае трёхмерного замкнутого многообразия (внутренняя точка, т.е. четырёхкомпонентный азеотроп имеет при этом коэффициент повторяемости 2) должна быть равна нулю, в зависимости от сочетания тройных азеотропов возможны следующие различные диаграммы (табл. 2).

В действительности развёртка рис. 4а может образовать не 7, а только 5 типов диаграмм, что объясняется её симметричностью, благодаря которой 2 из трёх диаграмм с отсутствующим четырёхкомпонентным азеотропом могут быть

приведены друг к другу простым опрокидыванием относительно оси симметрии, так же как и две из трёх диаграмм с четырёхкомпонентным азеотропом, особая точка которого имеет отрицательный индекс Пуанкаре. Однако в общем случае несимметричной диаграммы реализуются все 7 вариантов.

Табл. 2. Возможные комбинации индексов Пуанкаре тройных азеотропов развёртки рис. 4, соответствующие различным диаграммам дистилляционных линий.

№ п.п.	$i(Az_4)$	$i(Az_{3,1})$	$i(Az_{3,2})$	$i(Az_{3,3})$
1	Азеотроп	+1	-1	-1
2		-1	+1	-1
3	отсутствует	-1	-1	+1
4		+1	-1	-1
5	+1	-1	+1	+1
6		-1	+1	+1
7	-1	+1	-1	+1
		+1	+1	-1

Рассмотрим диаграммы, имеющие в своём составе четырёхкомпонентный азеотроп (рис. 5).

Индекс Пуанкаре четырёхкомпонентного азеотропа оказывается положительным лишь при условии наличия отрицательных индексов Пуанкаре у всех трёх тройных азеотропов. Поэтому здесь возможна только одна диаграмма – с двумя отрицательными тройными седлами 10 и 11 и с одним отрицательным тройным узлом 9 (рис. 5а). Для определения типа четырёхкомпонентного азеотропа выделим одну из сепаратрических поверхностей, ограниченную контуром 1-10-5-9-6-11-1. Её структура соответствует диаграмме дистилляционных линий тройной системы класса 3.3.1-4, при этом внутри контура появляется особая точка четырёхкомпонентного азеотропа (рис. 5а). В пределах рас-

сматриваемого сечения диаграммы эта точка является седлом, поэтому можно утверждать, что и в трёхмерном пространстве диаграммы она останется таковой (случай 1 табл. 1).

Четырёхкомпонентный азеотроп оказывается с отрицательным индексом Пуанкаре тогда, когда два тройных азеотропа имеют положительный индекс Пуанкаре, а третий – отрицательный (табл. 2). Здесь возможны 2 варианта: 1) положительные седла 10 и 11, отрицательный узел 9; 2) положительные седла 9 и 10 (11), отрицательное седло 11 (10). Первый вариант представлен на рис. 5б; для определения типа четырёхкомпонентного седла выделена поверхность, ограниченная контуром 8-10-12-2-5-4-11-8, топологически подобная тройной диаграмме класса 3.3.1-3а. Второму варианту соответствует рис. 5в. Здесь азеотропная точка является узловой, в том числе и в двумерном пространстве определяющей поверхности, замкнутый контур которой подобен тройной диаграмме класса 3.3.1-1с.

Необходимо отметить, что структура диаграммы рассматривается нами в контексте эволюции от простого к сложному, при которой точка четырёхкомпонентного азеотропа в общем случае появляется как следствие изменения знака индекса Пуанкаре одного из тройных азеотропов. Поэтому условием выбора в качестве определяющей той или иной разделяющей поверхности является включение в её структуру именно того тройного азеотропа, который порождает внутреннюю особую точку. В противном случае точка четырёхкомпонентного азеотропа может не принадлежать такой поверхности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00785А).*

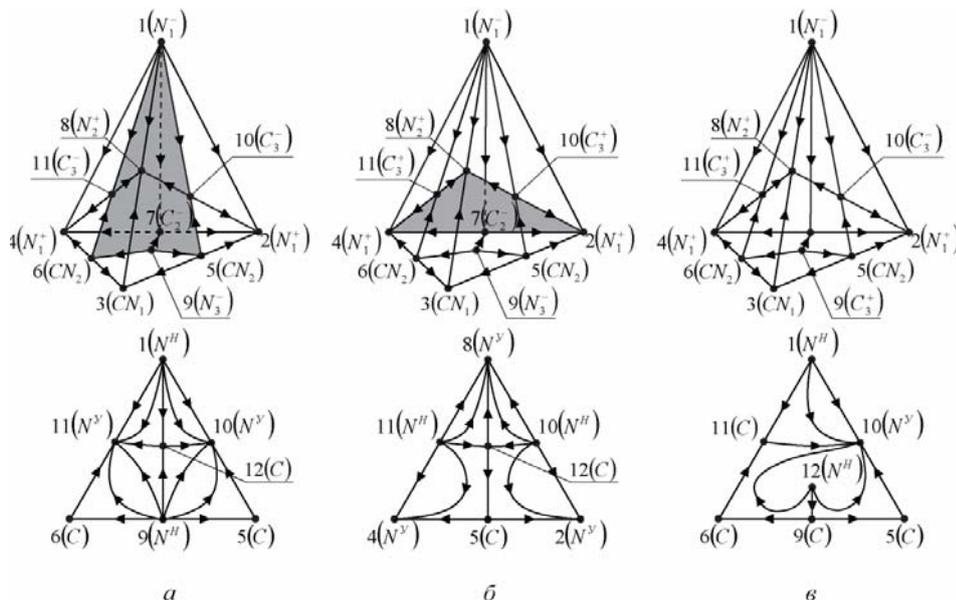


Рис. 5. Определение типа особой точки, соответствующей четырёхкомпонентному азеотропу, для различных диаграмм, имеющих общую развёртку с тремя тройными азеотропами.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.В., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных систем. Определение знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 104–111.
2. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей. Дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 1968. 373 с.
3. Жаров В.Т. Азеотропные свойства многокомпонентных смесей / Сб. «Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений». – Л.: ЛГУ, 1971. С. 70–124.
4. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. X. Двукратно тангенциальные азеотропы // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1620–1625.
5. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. I. Основы распределения многокомпонентных смесей по классам // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 11. С. 2972–2975.
6. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.