

БИАЗЕОТРОПИЯ В ТРЕХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Л.А. Серафимов, профессор, Т.В. Челюскина, доцент,

Е.А. Шаронова, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: Umka@krishtop.ru

Рассмотрена эволюция диаграмм биазеотропной трехфазной смеси метил-трет-бутиловый эфир – вода при повышенном давлении.

Evolution of diagrams of biazotropic three-phase mixture methyl tert-butyl ether – water at high pressure was considered.

Ключевые слова: биазеотропия, тангенциальная азеотропия, трехкомпонентная смесь, бинарная смесь, избыточная функция Гиббса, легколетучий компонент, тяжелолетучий компонент.

Key words: biazotropy, tangential azeotropy, three-component mixture, binary mixture, superfluous function of Gibbs, easily volatile component, hardly volatile component.

Термодинамика не накладывает никаких ограничений на число азеотропов в системе. В настоящее время известно несколько двухфазных бинарных биазеотропных систем [1–4], предсказано [5, 6] и подтверждено вычислительным экспериментом [7, 8] наличие двух тройных систем с двумя тройными азеотропами; кроме того, известна одна бинарная триазеотропная система [9]. Для описания таких систем используются уравнения локальных составов типа Вильсона или NRTL [10].

В работе [11] рассмотрена избыточная функция Гиббса g^E и показано, что биазеотропные системы могут возникать с помощью двух механизмов. Первый из них предусматривает примыкание области отрицательных отклонений от

закона Рауля к точке тяжелолетучего компонента, а области положительных отклонений – к точке легколетучего компонента. В этом случае образование биазеотропных систем осуществляется в две стадии, каждая из которых включает образование граничного тангенциального азеотропа. Если же область отрицательного отклонения примыкает к легколетучему компоненту, то биазеотропная система образуется путем возникновения и распада внутреннего тангенциального азеотропа (ВТА). Рассмотренные механизмы приведены на рис. 1. В работах [5, 12, 13] был подробно рассмотрен механизм образования биазеотропных систем через стадию возникновения внутреннего тангенциального азеотропа.

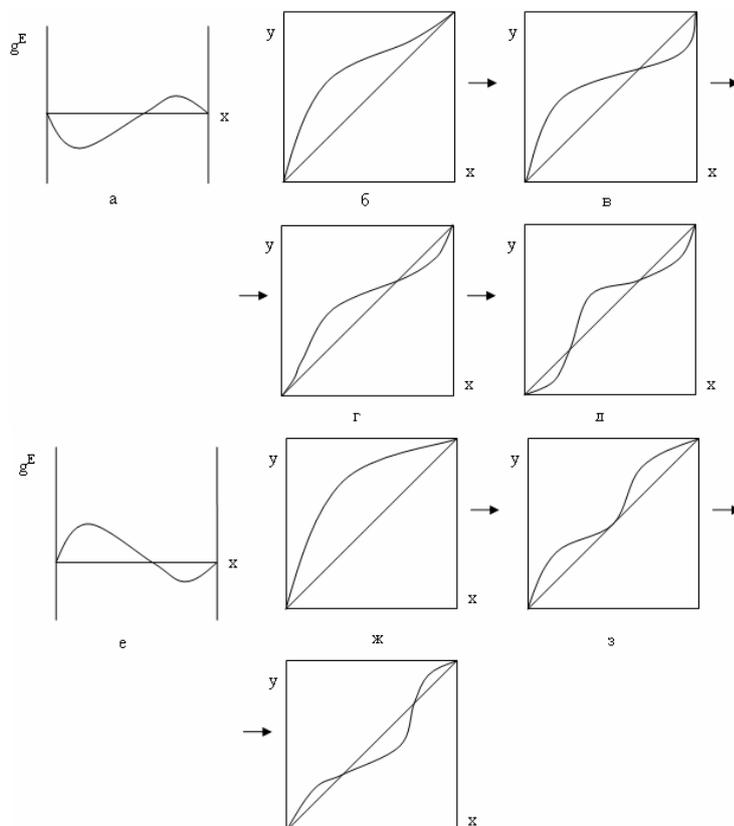


Рис. 1. Возникновение биазеотропии в бинарных двухфазных системах.

а, е – вид избыточной функции Гиббса; б, в, г, д, ж, з, и – стадии образования биазеотропии на диаграммах равновесия жидкость – пар.

К выявлению перечня диаграмм биазеотропных смесей можно подходить, используя два метода. Первый из них предусматривает создание непротиворечивого геометрического образа, исходя из принятого или полученного каким-то путем числа и типов особых точек. Второй путь предусматривает использование уравнений локальных составов.

Первый путь использовали Шрейнемакерс [14], затем Рейндерс и Минье [15]. Гуриков положил в основу выявления различных типов диаграмм трехкомпонентных смесей полученное им правило азеотропии, определив, тем самым, число особых точек и возможные их типы, а затем из условий непротиворечивости геометрического образа диаграмм открытого равновесного испарения предложил новый, по сравнению с перечнем диаграмм Шрейнемакерса, перечень диаграмм трехкомпонентных смесей [16]. При этом Гуриков указал на нереализуемость диаграмм, предложенных в [15]. Впоследствии [17] было установлено, что диаграммы, приведенные в [15], относятся к тонким структурам, содержащим тангенциальный азеотроп второй кратности. Отнесение азеотропов этого типа к устойчивым особым точкам, как это сделано в работе [15], было ошибкой. Эта ошибка была повторена в работе [18], а подробное ее рассмотрение было сделано в работах [17, 19].

Использование уравнений локальных составов, в частности уравнения Вильсона, для реализации диаграмм трехкомпонентных смесей было проведено в работе [20]. Учитывая, что ряд типов, предложенных в работе [21], не воспроизводился, авторы [20] предложили новую классификацию, исключив все не воспроизведенные ими типы диаграмм. Это решение, как показано в работе [22], было грубой ошибкой. Дело в том, что ряд типов моноазеотропных смесей, а именно они не были вос-

произведены, реализуются преобразованием типов из множества диаграмм биазеотропных смесей.

Исчерпывающую классификацию автору работы [21] удалось дать, создав специальную методику реализации типов диаграмм трехкомпонентных смесей [21, 23]. Таким образом, любой из путей, рассмотренных выше, необходимо использовать, опираясь на термодинамику гетерогенных равновесий. Формальный подход к этому вопросу чреват ошибками.

Возможности уравнений локальных составов исследовались в работах [24, 25]. В том числе изучались параметрические пространства этих уравнений. Было выяснено воспроизведение с их использованием не только избыточной функции Гиббса Δg^E , но и величины Δh^E и Δs^E , а также Δc_p^E [26]. В указанных работах были оценены предсказательные возможности рассмотренных уравнений. С помощью результатов [24, 25] можно выяснить принадлежность диаграммы фазового равновесия исследуемой бинарной смеси к одному из шести секторов на плоскости избыточных функций, описываемых уравнением [26]:

$$\Delta h^E = \Delta g^E + T\Delta s^E \quad (1)$$

В частности, для уравнения NRTL, с помощью которого можно описать трехфазную бинарную смесь жидкость-жидкость-пар, Δg^E , Δh^E и Δs^E представлены уравнениями [24]:

$$\Delta g^E = RTx_1x_2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right] \quad (2)$$

или

$$\Delta g^E = -\frac{RT}{\alpha} x_1x_2 \left[\frac{G_{21} \ln G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{G_{12} \ln G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right] \quad (2a)$$

$$\Delta h^E = RTx_1x_2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} - \alpha \left(\frac{x_1\tau_{21}^2G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{x_2\tau_{12}^2G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right) \right] \quad (3)$$

или

$$\Delta h^E = -\frac{RT}{\alpha} x_1x_2 \left[\frac{G_{21} \ln G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{G_{12} \ln G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} + \frac{x_1(\ln G_{21})^2G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{x_2G_{12}(\ln G_{12})^2}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right] \quad (3a)$$

$$\Delta s^E = -R\alpha x_1x_2 \left[\frac{x_1\tau_{21}^2G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{x_2\tau_{12}^2G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right] \quad (4)$$

или

$$\Delta s^E = -\frac{R}{\alpha} x_1x_2 \left[\frac{x_1(\ln G_{21})^2G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{x_2G_{12}(\ln G_{12})^2}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right] \quad (4a)$$

где α , τ_{12} , τ_{21} – параметры уравнения NRTL; $G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12})$, $G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$.

Уравнения (3) и (4) получены с помощью уравнений:

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial T} \right)_{px} = -s^E \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{px} = h^E \quad (6)$$

Основным результатом перечисленных выше работ является тот факт, что подмножества моноазеотропных и биазеотропных двухфазных систем представляют собой единое множество с взаимными переходами друг в друга отдельных диаграмм этих двух подмножеств. Последнее убедительно продемонстрировано в работах [5, 13, 27].

Настоящая статья посвящена исследованию биазеотропных трехфазных систем на примере бинарных и трехкомпонентных смесей. Выявление и, особенно, перечисление диаграмм биазеотропных трехфазных смесей представляет довольно трудную задачу, поскольку с увеличением как числа азеотропов, так и числа фаз резко расширяется количество возможных

конфигураций диаграмм бинарных смесей, и тем более тройных. По-видимому, в будущем это число будет подсчитано с помощью специальных алгоритмов и программ с привлечением электронно-вычислительных машин. На сегодня мы ограничимся лишь примерами бинарной трехфазной биазеотропной смеси и непротиворечивой диаграммой состояния, в которой имеются трехфазные и четырехфазные области и реализуются два тройных гетероазеотропа.

На рис. 2 представлен непротиворечивый механизм возникновения (распада) внутреннего тангенциального азеотропа в трехфазной бинарной смеси при изменении давления.

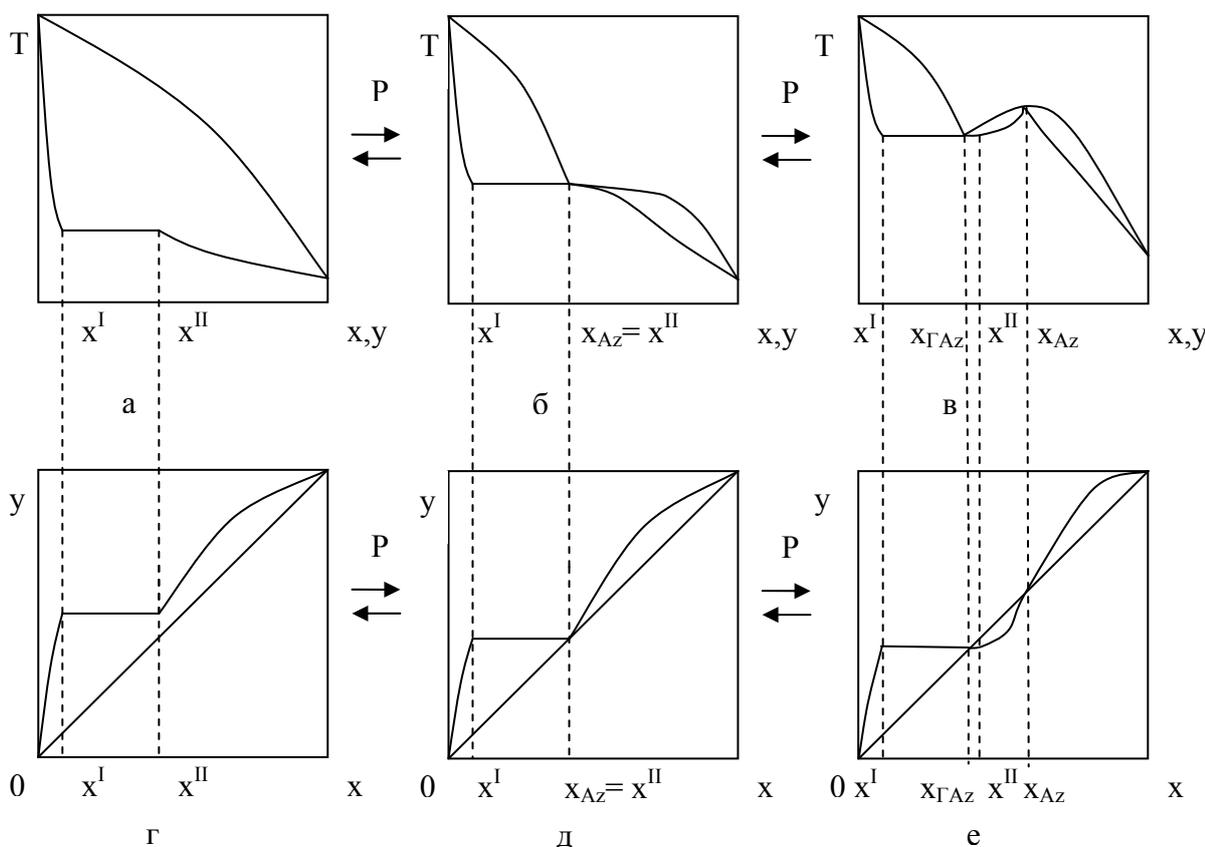


Рис. 2. Возникновение биазеотропии в трехфазной бинарной смеси.
 а, г – расслаивающаяся смесь; б, д – образование внутреннего тангенциального азеотропа;
 в, е – биазеотропная смесь, содержащая гетеро- и гомоазеотропы.

Из рис. 1 (ж, з, и) и рис. 2 видно, что механизмы образования ВТА в двухфазной и трехфазной системах идентичны. В самом деле, вначале смесь является зеотропной и имеет область расслоения жидкости на две фазы. Затем область двухфазной жидкости расширяется и на диаграмме $y = f(x)$ достигает диагонали. В этом случае состав одной из жидких фаз соответствует внутреннему тангенциальному азеотропу, так как, действительно, здесь состав этой фазы равен составу паровой фазы. При дальнейшем изменении давления тангенциальный азеотроп распадается на гетероазеотроп с миниму-

мом температуры кипения и гомогенный азеотроп с максимумом температуры кипения.

Необходимо также отметить, что биазеотропные трехфазные системы подчиняются правилу азеотропии в соответствии с работами [28–31], в которых термодинамико-топологический анализ (ТТА) был распространен на многофазные моноазеотропные системы.

Для бинарных систем в этом случае правило азеотропии имеет вид:

$$\sum 2(N_2^+ - N_2^-) + N_1^+ - N_1^- = 0, \quad (7)$$

то есть, для рассматриваемой системы, представленной на рисунке 2е, имеем: $N_2^+ = 1$, $N_2^- = 1$, $N_1^+ = 1$, $N_1^- = 1$, при этом общая сумма распадается на две, каждая из которых равна нулю, то есть:

$$N_2^+ - N_2^- = 0 \text{ и } N_1^+ - N_1^- = 0. \quad (8)$$

Таблица 1. Эволюция фазовой диаграммы смеси метил-трет-бутиловый эфир – вода в зависимости от давления.

№	Давление, атм.	Характеристика диаграммы	x^I	x^{II}	$x_{Az} = x^{II}$	x_{GAz}	x_{Az}
1	2	три фазы, зеотропная смесь	0.0064	0.500	-	-	-
2	5.93	три фазы, наличие внутреннего тангенциального азеотропа	0.0062	-	0.273	-	-
3	6.1	три фазы, биазеотропная смесь	0.0063	0.269	-	0.262	0.350

На рис. 3 представлена зависимость величины функции Гиббса g^E от состава исследуемой смеси. Как видно, график, приведенный на этом рисунке, соответствует кривой на рис. 1е. Согласно работе [26] рассматриваемая диаграмма на плоскости энергетического баланса принадлежит двум секторам, третьему и четвертому, примыкающим к прямой $g^E=0$. В этом случае на зависимости $g^E = \varphi(x)_p$, имеется состав, при котором смесь ведет себя как идеальная, то есть $g^E=0$ и $H = T\Delta S$.

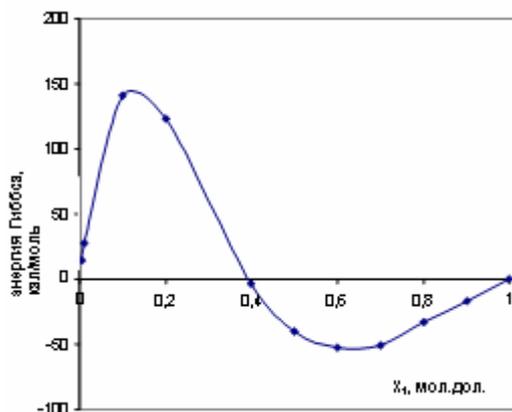


Рис. 3. Зависимость избыточной энергии Гиббса g^E от состава жидкой фазы смеси метил-трет-бутиловый эфир – вода. x_1 – концентрация метил-трет-бутилового эфира в жидкой фазе.

На рис. 4 приведена непротиворечивая диаграмма состояния трехкомпонентной смеси, имеющей три трехфазных области, одну четырехфазную область. Эта система содержит три бинарных гетероазеотропа (два седловых и один узловой) и два тройных гетероазеотропа (один седловой в трехфазной области и один

Механизм возникновения биазеотропии, представленный на рис. 2, был реализован для бинарной смеси метил-трет-бутиловый эфир – вода с помощью вычислительного эксперимента с использованием уравнения NRTL при варьировании давления. Полученные данные приведены в табл. 1.

узловой в четырехфазной области). В табл. 2 приведены типы и число особых точек этой системы.

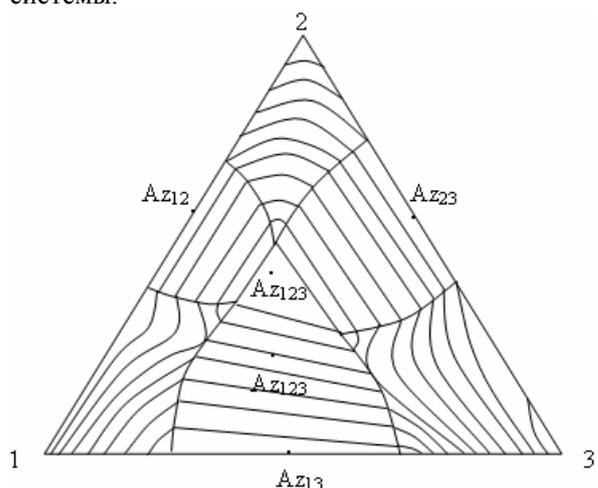


Рис. 4. Возможная диаграмма состояния трехкомпонентной смеси, содержащей три бинарных и два тройных гетероазеотропа.

Таблица 2. Типы и число особых точек многофазной системы.

N_1	N_2	C_2	N_3	C_3
3	1	2	1	1

Правило азеотропии в этом случае имеет вид: $2(N_3 - C_3) + (N_2 - C_2) + N_1 = 2$. Используя табл. 2, подставляем число особых точек и получаем: $2(1 - 1) + (1 - 2) + 3 = 2$.

Ход дистилляционных линий двухфазного аналога рассмотренной выше диаграммы приведен на рис. 5.

Необходимо подчеркнуть, что моно-, би- и триазеотропные смеси представлены для каждого числа компонентов единым множеством,

которое распадается на несколько подмножеств, а именно:

- 1) подмножество двухфазных моноазеотропных смесей;
- 2) подмножество многофазных моноазеотропных смесей;
- 3) подмножество двухфазных биазеотропных смесей;
- 4) подмножество многофазных биазеотропных смесей;
- 5) подмножество двухфазных триазеотропных смесей;
- 6) подмножество многофазных триазеотропных смесей.

Все элементы перечисленных подмножеств связаны определенными переходами друг в друга при изменении внешних условий. Такого рода переходы пока изучены лишь для двухфазных подмножеств моно- и биазеотропии в двухфазных трехкомпонентных смесях [13, 27].

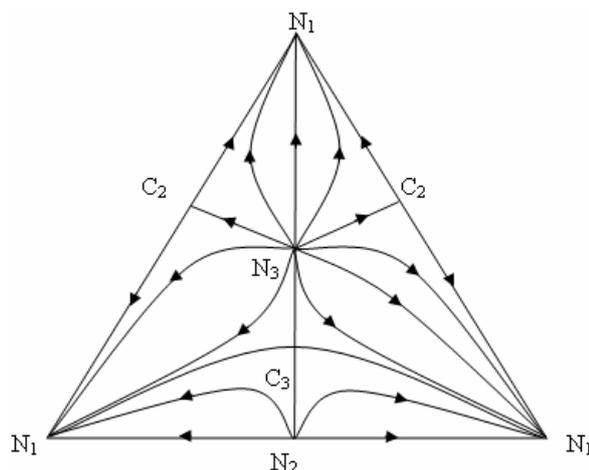


Рис. 5. Двухфазный аналог диаграммы состояния, приведенной на рис. 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00976-а).

Условные обозначения:

x , y – концентрация компонента в жидкой и паровой фазах; P – давление; T – температура; α , τ_{ij} , τ_{ji} – параметры уравнения NRTL; R – универсальная газовая постоянная; Δg^E – избыточная энергия Гиббса; Δs^E – избыточная энтропия; Δh^E – избыточная энтальпия; N_1 , N_2 , N_3 – число узлов компонентности 1, 2, 3; C_1 , C_2 , C_3 – число седел компонентности 1, 2, 3; n – число компонентов; x_{Az} – концентрация гомогенного азеотропа в жидкой фазе; x^I – концентрация компонента в жидкой фазе в начале области расслоения; x^{II} – концентрация компонента в жидкой фазе в конце области расслоения; x_{GAz} – концентрация гетерогенного азеотропа в жидкой фазе.

Нижние индексы:

1, 2, 3 – компонентность; I, II – принадлежность к жидким равновесным фазам; i, j – компоненты.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Gaw, W. J. Thermodynamic Properties of Binary Systems containing Hexafluorobenzene / W. J. Gaw, F. L. Swinton // Trans. Faraday Soc. – 1968. – Vol. 64, № 8. – P. 2023–2034.
2. Srivastava, R. Total Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary System of Diethyl amine with Acetone, Acetonitrile and Methanol / R. Srivastava, B. D. Smith // J. Chem. Eng. Data. – 1985. – Vol. 30, № 3. – P. 308–313.
3. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат / Т. М. Кушнер [и др.] // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 3. – С. 832–836.
4. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота - бутилбутират / Т. М. Кушнер [и др.] // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63, № 1. – С. 171–176.
5. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм парожидкостного равновесия в тройных системах с двумя тройными азеотропами / Л. А. Серафимов, Т. М. Кушнер, Т. В. Челюскина // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – С.-Петербург : Изд. СПбГУ, 1996. – С. 26–55.
6. Кушнер, Т. М. Термодинамико-топологический анализ диаграмм равновесия пар-жидкость в тройных системах с двумя тройными азеотропами / Т. М. Кушнер, Т. В. Челюскина, Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73, № 3. – С. 426–434.
7. Челюскина, Т. В. Диаграммы парожидкостного равновесия в системе бензол-перфторбензол-метилпропионат с двумя тройными азеотропами / Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 7. – С. 1324–1330.
8. Челюскина, Т. В. Диаграмма парожидкостного равновесия в системе бензол-перфторбензол-трет-амиловый спирт с двумя тройными азеотропами / Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 2. – С. 369–373.
9. Нисельсон, Л. А. О равновесии жидкость – пар в системе сера – фосфор, имеющей три экстремальные точки / Л. А. Нисельсон, Г. В. Астахова // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. 192, № 6. – С. 1311–1312.

10. Митюшкина, И. А. Математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных биазеотропных системах / И. А. Митюшкина, Т. В. Челюскина, А. К. Фролкова // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 6. – С. 68–74.
11. Серафимов, Л. А. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе / Л. А. Серафимов, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 272–277.
12. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.
13. Челюскина, Т. В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: автореф. дис...канд. тех. наук: 05.17.04 / Челюскина Татьяна Владимировна. – М., 2001. – 25 с.
14. Schreinemakers, F. A. H. Cristaux mixters dans des systemes ternaries / F. A. H. Schreinemakers // Ces. Archies (2). – 1906. – Vol. 11. – P. 53.
15. Reinders, W. S. Vapor-liquid equilibria in ternary systems. I. The course of the distillation lines / W. S. Reinders, C. H. Minjer // Rec. trav. chim. – 1940. – Vol. 59. – P. 207–230.
16. Гуриков, Ю. В. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость-пар тройных гомогенных растворов / Ю. В. Гуриков // Журн. физ. химии. – 1958. – Т. 32, № 9 – С. 1980–1996.
17. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VIII. Общие закономерности тангенциальной азеотропии / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. 45, № 5. – С. 1140–1144.
18. Doherty, M. F. On the dynamics of distillation processes. III. The topological structure of ternary residue curve maps / M. F. Doherty, I. D. Perkins // Chem. Eng. Sciens. – 1979. – Vol. 34. – P. 1401–1414.
19. Серафимов, Л. А. Сложные особые точки диаграмм векторных полей под трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, Т. В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 6. – С. 634–643.
20. Бабурина, Л. В. Исследование классификации диаграмм жидкость-пар гомоазеотропных систем / Л. В. Бабурина, В. М. Платонов, М. Г. Слинко // Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22, № 4. – С. 535–542.
21. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: автореф. дис...докт. техн. наук: 05.343 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.
22. Переходы в областях К-упорядоченности трехкомпонентных систем с тройным азеотропом / И. Б. Жванецкий, С. А. Решетов, В. Ю. Слученков, Е. В. Орлова // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 8. – С. 2186–2190.
23. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 4. – С. 1021–1027.
24. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ модели NRTL с использованием концентрационных зависимостей избыточных функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 388–394.
25. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 2. – С. 174–183.
26. Раева, В. М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов / В. М. Раева, А. К. Фролкова, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 611–617.
27. Серафимов, Л. А. Тангенциальная азеотропия в бинарных составляющих трехкомпонентных азеотропных смесей / Л. А. Серафимов, В. М. Раева, Л. И. Черных // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 35–42.
28. Жаров, В. Т. Термодинамико-топологическое исследование открытых фазовых процессов и нелокальных закономерностей диаграмм фазового равновесия в гетерогенных системах различного типа: автореф. дис... докт. хим. наук / Жаров Владимир Тимофеевич. – ЛГУ, 1969. – 22 с.
29. Тимофеев, В. С. Свойства диаграмм фазового равновесия жидкость-пар гетероазеотропных смесей / В. С. Тимофеев, В. В. Береговых, Л. А. Серафимов // Физико-химические основы ректификации. – М., – 1970. – С. 30–39.
30. Тимофеев, В. С. Физико-химические основы технологии разделения гетероазеотропных многокомпонентных смесей: автореф. дис...докт. техн. наук: 05.17.04 / Тимофеев Владимир Савельевич. – М., 1974. – 65 с.
31. Береговых, В. В. Физико-химические основы и теоретические принципы разработки технологии многостадийных химических производств: автореф. дис...докт. техн. наук: 05.17.04 / Береговых Валерий Васильевич. – М., 1986. – 48 с.