

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИАГРАММЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ α,γ -ДИХЛОРГИДРИН ГЛИЦЕРИНА – ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД – ВОДА

С.М. Занавескина, аспирант, Ю.А. Писаренко, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

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

e-mail:svznaveskina@mail.ru

Эбулиометрическим методом при атмосферном давлении измерены температуры кипения трехкомпонентных смесей (α,γ -дихлоргидрин глицерина – хлористый водород – вода). На основании полученных экспериментальных данных графически воспроизведено поле изотермо-изобар внутри треугольника. Экспериментальное исследование позволило из возможных вариантов сочетания особых точек в треугольнике выделить один единственный вариант, который подтверждает наличие в системе тройного азеотропа.

Ключевые слова: тройная система, эбулиометрическое исследование, азеотропия, изотермо-изобары.

Введение

При разработке оптимальной технологической схемы получения α,γ -дихлоргидрина глицерина – полупродукта в процессе производства эпихлоргидрина из глицерина, ключевую роль играет структура диаграммы дистилляции смеси α,γ -дихлоргидрин глицерина (α,γ -ДХГ) – хлористый водород (HCl) – вода (H₂O). Для ее полной идентификации требуется информация о температурах кипения составляющих ее веществ, а также сведения об азеотропии. Однако, как это зачастую оказывается в случае смесей, представляющих промышленный интерес, данные такого рода либо отсутствуют вообще, либо доступны частично. Поэтому провести идентификацию структуры диаграммы только на основе подобной информации практически невозможно. В этом случае, для уточнения структуры диаграммы может быть использован ряд методов, среди которых термодинамико-топологический анализ, описание фазовых равновесий на основе групповой модели (метод UNIFAC), а также натуральный эксперимент. Каждый из указанных методов имеет свои преимущества и недостатки. Так, термодинамико-топологический анализ при отсутствии необходимого набора данных об азеотропии в подсистемах, составляющих многокомпонентную систему, приводит к набору диаграмм, не противоречащих имеющейся информации. При этом в дальнейшем возникает необходимость дискриминации указанных диаграмм. При использовании групповых моделей можно столкнуться с ситуацией, когда точность воспроизведения вида равновесной диаграммы, в том числе и качественного, в значительной степени зависит от того, насколько близки по своим свойствам к исходным были вещества, образующие смеси, на основе которых была проведена оценка параметров групповой модели. И, наконец, экспериментальный метод анализа структуры равновесной диа-

граммы также имеет серьезный недостаток: несмотря на то, что он в принципе позволяет получить достоверный результат, однако характеризуется трудоемкостью и жесткими требованиями к уровню квалификации исследователя. Поэтому наиболее перспективным подходом к выявлению реальной структуры диаграммы представляется тот, который сочетает в себе описанные методы. Именно такой комплексный подход использован нами при постановке задачи исследования.

Теоретические основы

В табл. 1. представлены литературные данные о температурах кипения индивидуальных веществ, образующих рассматриваемую трехкомпонентную систему [1, 2].

Таблица 1. Физико-химические свойства индивидуальных веществ

Название вещества	α,γ -ДХГ	H ₂ O	HCl
Температура кипения, °C	174.5	100	–85.08

Из литературных источников известно, что в трехкомпонентной системе α,γ -ДХГ–HCl–H₂O присутствуют два бинарных азеотропа: H₂O–HCl с максимальной температурой и α,γ -ДХГ–H₂O с минимальной температурой кипения. Кроме того, упоминается возможность существования в системе трехкомпонентного азеотропа, но сведения о его составе и температуре кипения неполные. Данные по азеотропии в рассматриваемой системе представлены в табл. 2.

Исходя из сведений о температурах кипения индивидуальных веществ и данных об азеотропии, определим возможные структуры дистилляционных диаграмм, отвечающих рассматриваемой тройной системе [3]. Учитывая, что концентрационный симплекс имеет размерность на единицу меньше, чем число образу-

Таблица 2. Данные по азеотропии в системе α, γ -ДХГ–H₂O–HCl

Вид азеотропа	Состав азеотропа, мол.д.	Температура кипения азеотропа, °С
Бинарный азеотроп α, γ -ДХГ – H ₂ O [2]	$x_{\alpha, \gamma\text{-ДХГ}} = 0.04$	99
Бинарный азеотроп HCl – H ₂ O [1]	$x_{\text{HCl}} = 0.11$	110
Тройной азеотроп α, γ -ДХГ – HCl – H ₂ O [3,4]	В литературе представлен на диаграмме, точных данных о его составе нет.	106

щих систему компонентов, то для тройной системы диаграмма будет представлена в треугольнике Гиббса. Литературные данные о температурах кипения позволяют определить направление дистилляционных линий на контуре треугольника.

Анализ данных, представленных на рис. 1, позволяет установить возможное сочетание типов особых точек (А) и (В):

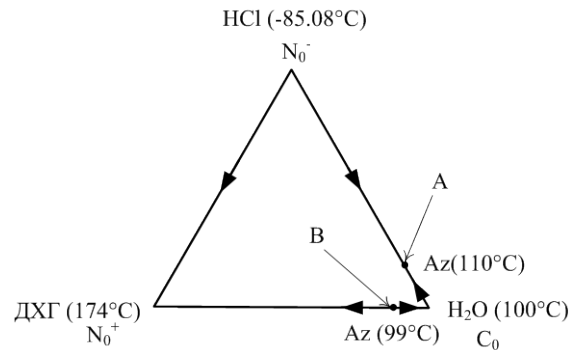


Рис. 1. Направление дистилляционных линий в контуре треугольника (А) азеотроп HCl – H₂O с температурой кипения $t = 110^\circ\text{C}$; (В) азеотроп ДХГ – H₂O с температурой кипения $t = 99^\circ\text{C}$.

Исходя из расположения дистилляционных линий на контуре треугольной диаграммы, нельзя сделать однозначного вывода о ее структуре. Все возможные варианты сочетания особых точек А и В представлены в табл. 3.

Таблица 3. Все возможные сочетания особых точек А и В трехкомпонентной системы α, γ -ДХГ– HCl – H₂O

	I	II	III	IVa,б
А	C_1	N_1^+	N_1^+	C_1
В	N_1^-	C_1	N_1^-	C_1

Таким образом, I и II случаю соответствуют две особые точки, расположенные на ребрах треугольника – узловая и седловая ($N_1 = 1$ и $C_1 = 1$). А в случае III имеем две узловые точки: $N_1 = 2$, $C_1 = 0$. Аналогично, в случае IV получаем две седловые точки: $N_1 = 0$, $C_1 = 2$. В последнем случае один набор особых точек отвечает разной укладке пучка дистилляционных линий внутри диаграммы, отвечая случаям IVa и IVб.

Каждое из рассмотренных условий определяет структуру диаграмм, поскольку в соответствии с правилом азеотропии позволяет установить в ней наличие или отсутствие внутренней особой точки и вид последней. Для определения возможных структур запишем правило азеотропии в форме уравнения В.Т. Жарова [6]:

$$8(N_2 - C_2) + 4(N_1 - C_1) + 2(N_0 - C_0) = 2. \quad (1)$$

Напомним, что на двумерных поверхностях, фрагментом которых является треугольник, узловым особым точкам, вне зависимости от того, устойчивый это узел или неустойчивый, соответствует индекс равный +1. В то же время седловой особой точке отвечает индекс равный –1. Указанное обстоятельство позволяет нам записать форму В.Т. Жарова в виде уравнения (1). Преобразуем данное уравнение, оставив

в левой части только алгебраическую сумму особых точек расположенных внутри треугольника, то есть $(N_2 - C_2)$, остальные же слагаемые перенесем в правую часть:

$$(N_2 - C_2) = \frac{2 - 4(N_1 - C_1) - 2(N_0 - C_0)}{8} = \frac{1 - 2(N_1 - C_1) - (N_0 - C_0)}{4}. \quad (2)$$

Из рис. 1 видно, что особые точки, расположенные в вершинах треугольника, представляют собой два узла (устойчивый и неустойчивый) и седло. Таким образом, имеем $N_0 = 2$ и $C_0 = 1$. Поэтому из формулы (2) вытекает соотношение:

$$N_2 - C_2 = -\frac{N_1 - C_1}{2}. \quad (3)$$

Применим выражение (3) к каждому из пяти выделенных нами ранее случаев. Итак, первому и второму случаю отвечают два типа диаграмм, в которых бинарные азеотропные точки седло (C_1) и узел (N_1) меняются местами $N_1 = 1$ и $C_1 = 1$. Исходя из допущения о возможном существовании единственной тройной особой точки, из равенства (3) получаем, что $N_2 = C_2 = 0$, т. е. тройной азеотроп в системе отсутствует. Согласно принятой классификации [7] диаграмма относится к классу 3.2.0-2а. Множество дистилляционных линий данной диаграммы, представлено на рис. 2.

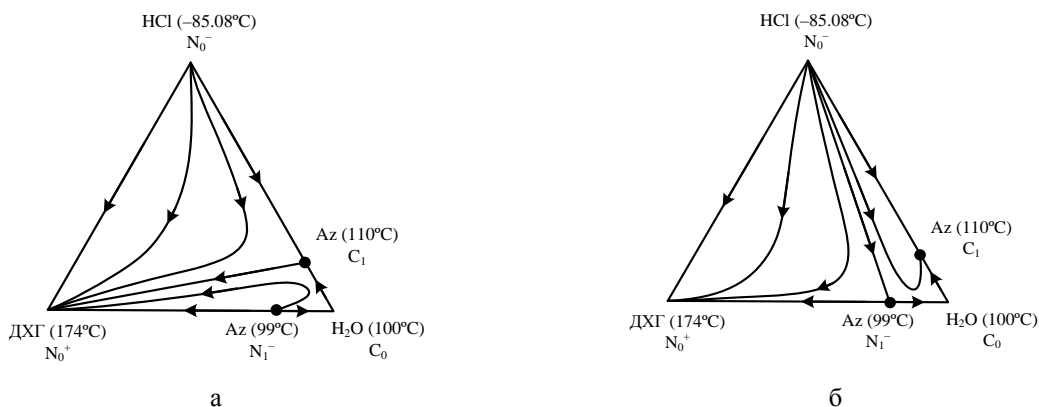


Рис. 2. Расположение дистилляционных линий в тройной диаграмме: а – случай I; б – случай II.

В III случае $N_1 = 2$ и $C_1 = 0$, поэтому из соотношения (3) имеем: $N_2 - C_2 = -1$. Приняв естественное допущение, что тройная азеотропная точка всего одна, находим, что ею является седловая особая точка $C_2 = 1$, и отвечающая данному сочетанию особых точек структура диаграммы дистилляции приведена на рис. 3. Топологический класс рассматриваемой диаграммы – 3.2.1-3а.

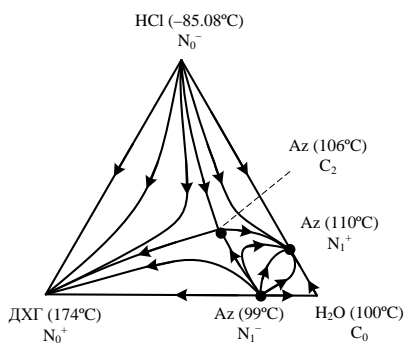


Рис. 3. Расположение дистилляционных линий в тройной диаграмме: случай III.

И, наконец, рассмотрим случай IV, при котором анализируемая диаграмма включает две седловые точки, расположенные на ребрах треугольника ($N_1 = 0$ и $C_1 = 2$). При этом из соотношения (3) получаем, что $N_2 - C_2 = 1$. Т. е. в последнем случае особая точка одна и это узел. Данный узел может быть как устойчивым, так и неустойчивым и каждому из наборов особых точек будет отвечать свой вид диаграммы дистилляции. Топологический класс диаграмм – 3.2.1-2а. Таким образом, имеем два возможных вида диаграмм, показанных на рис. 4.

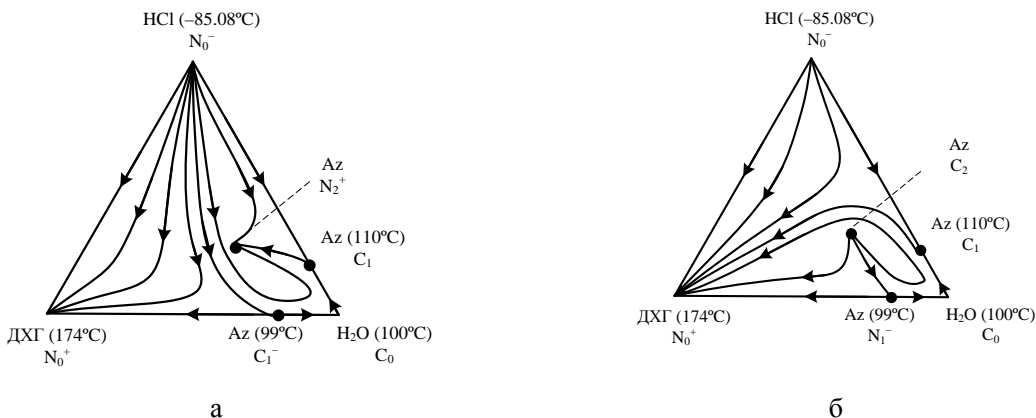


Рис. 4. Расположение дистилляционных линий в тройной диаграмме: а – случай IVa; б – случай IV б.

Таким образом, имеющийся набор данных о свойствах веществ, образующих трехкомпонентную смесь, и сведения об азеотропии, позволяют сократить число возможных диаграмм до пяти.

Данная трехкомпонентная система представлена тремя бинарными составляющими: $\alpha\gamma$ -ДХГ–вода, вода – HCl и HCl – $\alpha\gamma$ -ДХГ. В литературе представлены экспериментальные данные о парожидкостном равновесии (ПЖР) в двух системах $\alpha\gamma$ -ДХГ – вода и вода – HCl. При помощи программного комплекса Aspen One® проведено

моделирование ПЖР в указанных системах с помощью метода ELECNRTL. Для системы HCl – $\alpha\gamma$ -ДХГ экспериментальные данные о ПЖР в литературе отсутствуют, поэтому оценка параметров уравнения NRTL проведена нами на основе метода UNIFAC [8]. С использованием найденных параметров NRTL осуществлено моделирование парожидкостного равновесия в рассматриваемой трехкомпонентной системе при атмосферном давлении. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Характеристики экспериментальных и расчетных данных по азеотропии в системе $\text{H}_2\text{O}(1) - \alpha, \gamma\text{-ДХГ}(2) - \text{HCl}(3)$

Характеристики азеотропа	Литературные данные	Расчетные данные
Бинарный азеотроп $\alpha, \gamma\text{-ДХГ} - \text{вода}$		
Содержание $\alpha, \gamma\text{-ДХГ}$, мол.д.	0.04	0.035
$T_{\text{кип.}}$, °C	99	99.65
Бинарный азеотроп $\text{HCl} - \text{вода}$		
Содержание HCl , мол.д.	0.11	0.12
$T_{\text{кип.}}$, °C	110	106.5
Тройной азеотроп $\alpha, \gamma\text{-ДХГ} - \text{HCl} - \text{вода}$		
Содержание $\alpha, \gamma\text{-ДХГ}$, мол.д.	–	0.096
Содержание HCl , мол.д.	–	0.097
$T_{\text{кип.}}$, °C	106	104.95

Полученные результаты расчета отличаются от тех данных, которые представлены в литературе. Количественное несоответствие этих данных может указывать на ненадежность используемого нами метода UNIFAC и, следовательно, на необходимость экспериментального исследования диаграммы в рамках набора ее структур, следующих из термодинамико-топологического анализа. Выделение среди них реальной диа-

граммы возможно на основе моделирования фазового равновесия, проводимого с использованием экспериментальных данных о фазовом равновесии в бинарных составляющих трехкомпонентной смеси, а также непосредственным экспериментальным исследованием, в частности эбулиометрическим титрованием. В последнем случае полезно представить ход изотермо-изобар для каждой из возможных видов диаграмм, см. рис. 5.

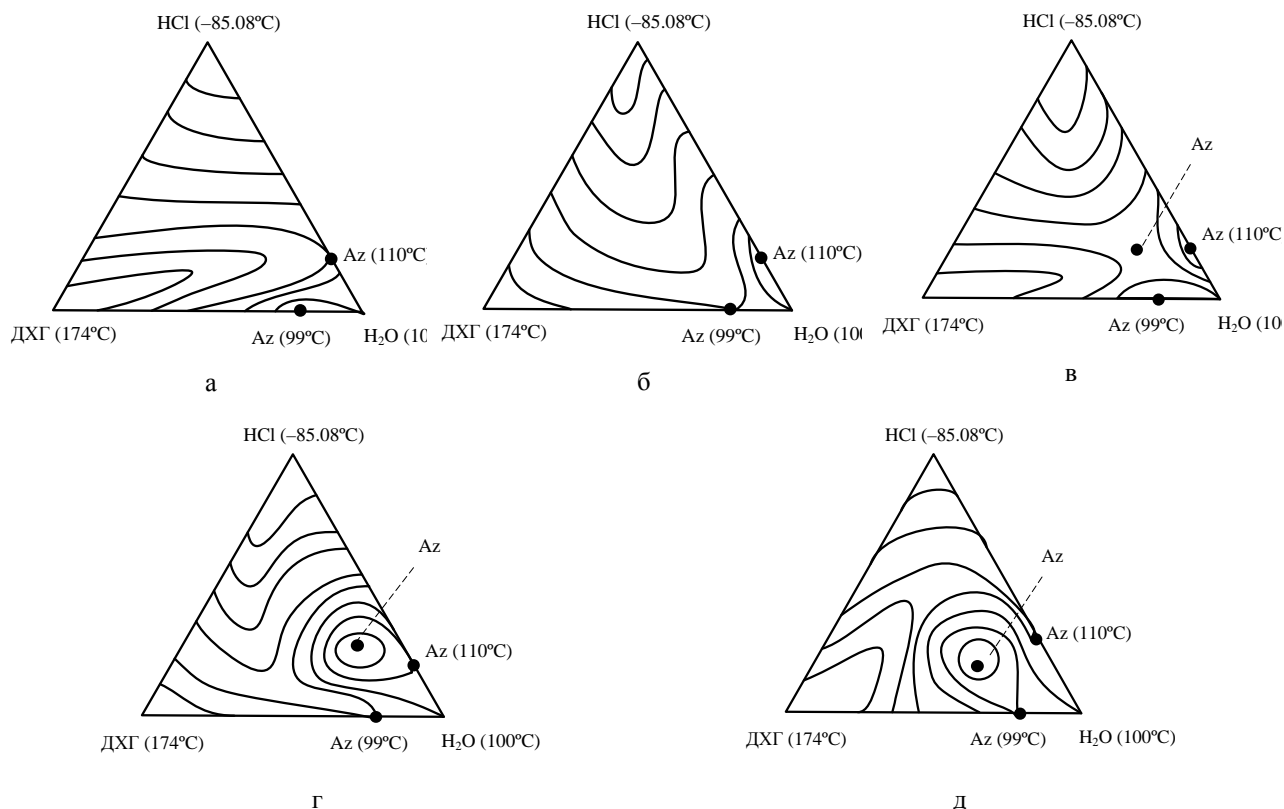


Рис. 5. Качественный ход изотермо-изобар в тройной системе $\alpha\gamma\text{-ДХГ} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$: а – случай I; б – случай II; в – случай III; г – случай IVа; д – случай IVб.

Методика экспериментальных исследований

Эксперименты по определению температуры кипения исследуемых смесей $\alpha\gamma\text{-ДХГ} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от их состава проводили на установке, работающей по принципу насоса Коттреля. Схема установки приведена на рис. 6.

Исследуемую смесь заливают в куб прибора 1. Куб обогревается спиралью из нихрома 3, которая

подключается к сети через лабораторный трансформатор (ЛАТР). Парожидкостная смесь орошает термометрический карман 4. Для измерения температуры используется хромель-капельная термопара. Карман снабжен спиралью для увеличения времени контакта смеси с термометром. Сепарационное пространство 5 служит для разделения жидкости и пара. Пары конден-

сируются в обратном конденсаторе 7 и через счетчик капель 8, предназначенный для контроля над интенсивностью кипения, сконденсированная жидкость возвращается обратно в куб. Для слива жидкости из прибора используется кран с фторопластовым вентилем 9.

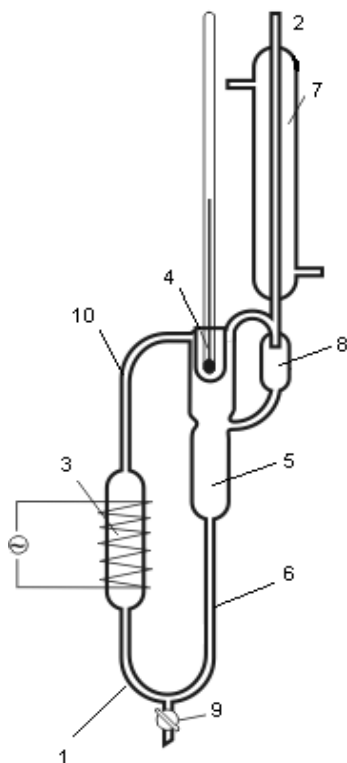


Рис. 6. Схема установки для определения температуры кипения смеси $\alpha\gamma$ -ДХГ – НС – Н₂O в зависимости от ее состава:

- 1 – куб прибора, 2 – верхний штуцер обратного конденсатора 7, 3 – электрообогрев,
- 4 – термометрический карман, 5 – сепарационное пространство, 6 – входная трубка насоса Коттреля,
- 8 – счетчик капель, 9 – отверстие для слива жидкости, снабженное фторопластовым вентилем,
- 10 – выходная трубка насоса Коттреля.

Анализ жидкой фазы проводится титриметрическим и хроматографическим методом. Точность определения концентрации компонентов смеси не ниже 0.01% отн. мас.

Результаты и их обсуждение

Рассматриваемая трехкомпонентная смесь имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при проведении экспериментальной работы. Хлористый водород, который расположен в одной из вершин треугольника Гиббса, является чистым компонентом и представляет собой газ, растворимость которого в воде при нормальных условиях составляет 45.15% мас. [1]. Таким образом, максимальная концентрация хлористого водорода в воде составляет 0.27% мол. То есть все составы, которые расположены в концентрационном симплексе выше данного сечения, рассматриваться в ходе экспериментальной работы не будут, поскольку в

данной области ход дистилляционных линий однозначен и не вызывает сомнений. Также следует отметить то, что α, γ -ДХГ ограниченно растворим в воде – 162 г/л [9]. В трехкомпонентной смеси $\alpha\gamma$ -ДХГ – НСl – Н₂O присутствует область расслаивания [10].

Исследование области, в которой присутствуют составы расслаивающихся смесей, сопряжено с рядом трудностей измерения, связанных с перегревом одной из фаз, неравномерным кипением и изменением состава системы из-за расслаивания. Решить эту проблему можно, поместив внутрь эбулиометра магнитную мешалку, обеспечивающую интенсивное перемешивание жидких фаз [11]. При этом колебание температуры кипения неоднородной смеси не превышало 0.05°C.

Учитывая особенность изучаемой системы, в ходе экспериментальной работы рассматривали только ту часть концентрационного пространства, в которой присутствуют особые точки – два бинарных азеотропа и один тройной. Именно в этой области и наблюдаются различия в ходе линий изотермо-изобар.

В результате обработки экспериментальных данных получена картина хода изотермо-изобар внутри концентрационного симплекса, которая представлена на рис. 7.

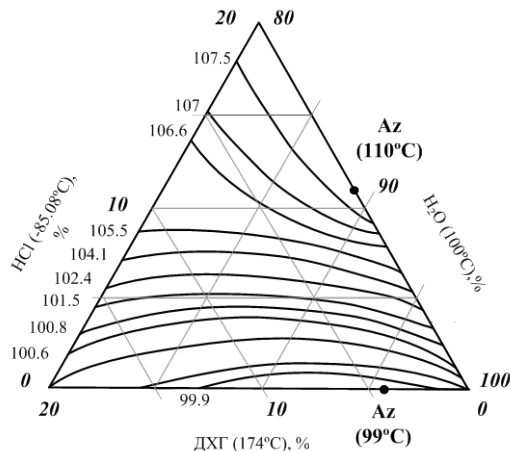


Рис. 7. Фрагмент диаграммы системы α, γ -ДХГ–НСl–Н₂O – поле изотермо-изобар (экспериментальные данные).

Полученные результаты позволяют утверждать, что бинарные азеотропы представляют собой узлы – устойчивый и неустойчивый. Такой вариант расположения особых точек на границах треугольника и ход линий изотермо-изобар возможен в том случае, если внутри концентрационного симплекса находится седловая особая точка, что соответствует III случаю в нашей классификации тройных систем. Данная работа является шагом на пути к разработке оптимальной технологической схемы получения α, γ -дихлоргидрина глицерина – полупродукта производства эпихлоргидрина.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 160 с.
2. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Чанышев Р.Р. Эпихлоргидрин. Методы получения, физические и химические свойства, технология производства. М.: Химия, 2003. 200 с.
3. 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.
4. Krafft P., Gilbeau P., Balthasart D., Paganin M. Process for the manufacture of dichloropropanol : пат. США. № 0105964 A1/2010; заявл. 13.03.2008; опубл. 29.04.2010. 18 с.
5. Kiss A.A., Vos H.J., Renkema E.H., Berend Ten Kate A.J. Process for preparing dichloroprohydrin : пат. США. № 0108856 A1/2012; заявл. 1.07.2010; опубл. 3.05.2012. 18 с.
6. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико–химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
7. Фролкова А.К. Физико-химические основы процессов разделения многокомпонентных смесей. Часть 1. Конспект лекций для самостоятельной работы студентов. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2003. 52с.
8. Занавескина С.М., Писаренко Ю.А., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н. Моделирование парожидкостного равновесия в системе: α,γ -дихлоргидрин глицерина – α -монохлоргидрин глицерина – глицерин – хлористый водород – вода // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 26–33.
9. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley (4th edition), 2001. V. 6. P. 70–78.
10. Gibson G.P. The preparation, properties, and uses of glycerol derivatives. Part III. The chlorohydrins // J. Soc. Chem. Industry. 1931. V. 50. № 48. P. 970–975.
11. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: в 2-х кн. Кн.1. М.–Л.: Наука, 1966. 1426 с.

DETERMINING THE STRUCTURE OF THE DISTILLATION LINE DIAGRAM FOR THE THREE-COMPONENT SYSTEM α,γ -DICHLOROHYDRIN – HYDROGEN CHLORIDE – WATER

S.M. Zanaveskina[®], Yu.A. Pisarenko

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

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

Ternary vapor-liquid equilibrium (VLE) diagrams provide a graphical tool to predict qualitatively the feasible separations for multicomponent azeotropic mixtures before detailed simulation or experimental study of their distillation. The various graphical representations of the VLE (residue curve and distillation line maps, isotherm map, equilibrium vector field) are closely related and are equally capable of characterizing the mixture. The total information about the ternary system α,γ -dichlorohydrin – hydrogen chloride – water (azeotropy, the boiling temperature of individual substances and singular points) is not available in literature. That is why identification of the distillation line map is a difficult task. Improvement of the distillation line map was made on the base of thermodynamic and topological analyses, simulation of vapor-liquid equilibrium on the base of UNIFAC method and experimental work. Isothermal-isobaric manifold was obtained on the base of experimental work. The boiling points of ternary systems (α,γ -dichlorohydrin – hydrogen chloride – water) were measured accurately at constant pressure using an ebulliometer.

Keywords: *ternary system, ebulliometry, azeotropy, isothermo-isobaric manifold.*