

**АЛГОРИТМ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛАСТИ ТРЕХФАЗНОГО
РАССЛАИВАНИЯ В КОНЦЕНТРАЦИОННОМ ПРОСТРАНСТВЕ
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ**

А.Ю. Себякин[@], аспирант, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой

*Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия*

[@] Автор для переписки, e-mail: a.sebyakin@yandex.ru

При разделении многокомпонентных расслаивающихся смесей в неоднородных комплексах, включающих ректификационные колонны и флорентийские сосуды, принципиальным является вопрос о расположении областей расслаивания с разным числом жидких фаз в концентрационном симплексе. Решение указанного вопроса базируется на данных о фазовых равновесиях жидкость–пар и жидкость–жидкость в системе и ее составляющих, а также на общих закономерностях формирования топологической структуры областей расслаивания. В работе предложен метод и алгоритм исследования области равновесия трех жидких фаз в концентрационном тетраэдре, основанный на формуле топологического инварианта области расслаивания и математического понятия центроида – точки пересечения трех медиан. Показано наличие областей трехфазного расслаивания открытого и закрытого типов, различающихся отсутствием (наличием) вырождения области через критическую ноду.

Ключевые слова: область трехфазного расслаивания, структура диаграммы, математическое моделирование.

**THE STRATEGY OF STUDYING THREE-LIQUID PHASE EQUILIBRIA
IN THE CONCENTRATION SPACE OF QUATERNARY MIXTURES**

A.Yu. Sebyakin[@], A.K. Frolkova

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: a.sebyakin@yandex.ru

When separating multicomponent heterogeneous mixtures in units consisting of a distillation column and a decanter, a fundamental question is the location of phase separation regions with different numbers of liquid phases in the concentration simplex. A solution of this issue is based on data on the vapor–liquid and liquid–liquid equilibria of the mixture and its components, as well as on the general laws of the formation of the topological structure of phase separation areas. A strategy of studying the three-liquid phase equilibrium area in quaternary mixtures is proposed. The strategy is based on the formula of a topological invariant of the separation region and on the mathematical concept of centroid – the intersection point of three medians. The presence of three-liquid phase areas of separation of open and closed types is shown. They differ in the absence (presence) of region of degeneracy via the critical node

Keywords: three-phase separation region, phase diagram structure, mathematical simulation.

Введение

При разработке принципиальных технологических схем разделения многокомпонентных многофазных смесей органических веществ обязательным этапом является проведение термодинамико-топо-

логического анализа структуры фазовой диаграммы исследуемой системы [1–5], который позволяет выявить основные ограничения, накладываемые на процесс разделения, и предложить пути их преодоления.

В работе [6] в качестве основного инструмента, который позволяет провести анализ диаграмм рас-

слаивания, характеризующихся наличием областей расслаивания разной размерности, предложена формула топологического инварианта:

$$R + f = n - 1, \tag{1}$$

где: R – размерность фазового симплекса (симплекса расслаивания),
 f – вариантность системы,

n – число компонентов в системе.

Формула (1) представляет собой прямую сумму двух многообразий: линейного R , связанного с числом жидких фаз ($R = \varphi^* - 1$), и нелинейного f , размерность которого равна числу степеней свободы области расслаивания. Для четырехкомпонентных систем число жидких фаз может варьироваться от 1 до 4 ($\varphi^*_{\text{макс.}}$) и структура областей расслаивания имеет вид, представленный в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики областей расслаивания четырехкомпонентной системы ($n = 4$)

Число жидких фаз, φ^*	Размерность фазового симплекса, R	Вариантность системы, f
1	0	3
2	1	2
3	2	1
4	3	0

На рис. 1 приведены в качестве примеров некоторые структуры диаграмм расслаивания четырехкомпонентных систем.

В работе [7] отмечается, что при исследовании эволюции области равновесия трех жидких фаз ($R = 2$) обязательным условием является принадлежность точки брутто-состава X^* области трехфазного расслаивания. В этом случае $f = 1$ и эта степень свободы исчерпывается заданием (с конкретным шагом) концентрации добавляемого i -ого компонента. В противном случае, когда точка X^* попадает в область

двухфазного расслаивания ($R = 1$), $f = 2$ и появляется дополнительная степень свободы. При достижении такого состояния следует изменить брутто-состав определенным образом.

Причина возникновения такой ситуации кроется в нелинейности составляющей f , участвующей в формировании трехфазной области в тетраэдре (плоский треугольник расслаивания перемещается по кривой линии [6]). В то же время добавление компонента к смеси описывается уравнением материального баланса, которое всегда линейно.

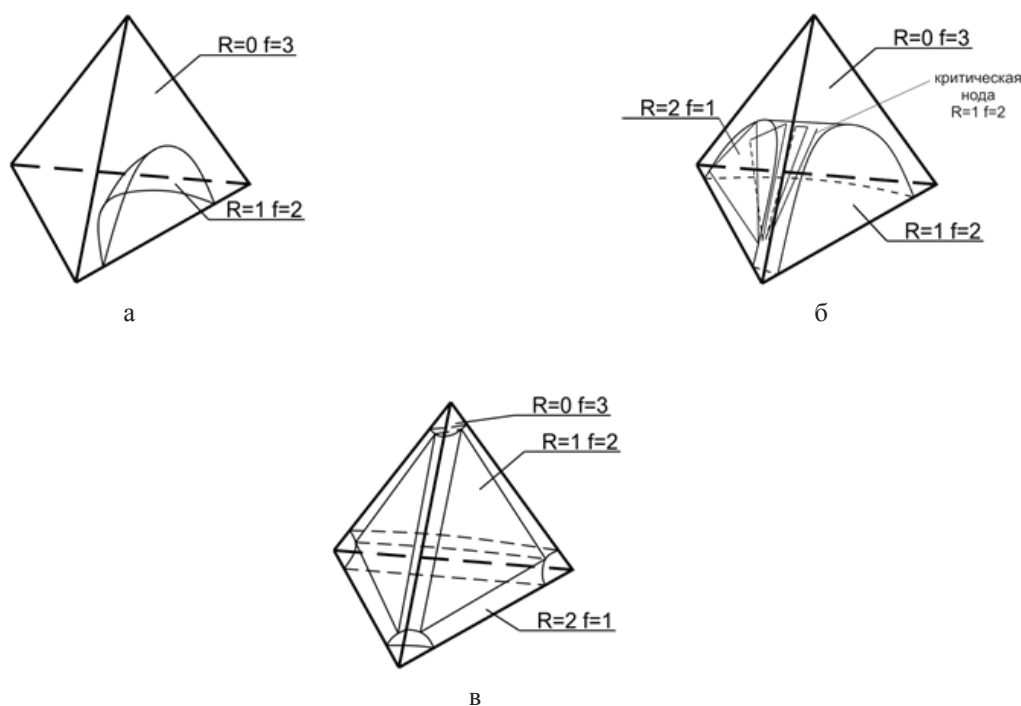


Рис. 1. Примеры диаграмм расслаивающихся четырехкомпонентных систем с разной топологией областей расслаивания.

Расчетно-теоретическая часть

Ранее нами в работе [7] исследована структура диаграммы фазового равновесия четырехкомпонентной системы 2-метил-1,3-бутадиен – 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода, включающей область равновесия трех жидких фаз. Показан переход области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра через критическую ноду в двухфазную область (рис. 1б). Методика исследования сводилась к поэтапному добавлению гомогенизирующего вещества (2-метил-1,3-бутадиен) к тройной составляющей 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода, характеризующейся наличием области равновесия трех жидких фаз, до исчезновения ацетонитрильного слоя. Недостатком данной методики является неопределенность, возникающая при исчерпывании одного из слоев, и сложность в точном определении

брутто-состава, отвечающего переходу трехфазного расслаивания в двухфазное и обратно через критическую ноду.

Настоящая работа посвящена усовершенствованию методики и созданию алгоритма исследования закономерностей формирования трехфазной области. Условие принадлежности точки брутто-состава X^* области расслаивания сохраняется. Из математики известно, что внутри любого треугольника имеется точка (центроид) [8], отвечающая пересечению трех медиан. Координате этой точки в нашем случае отвечает равенство количеств жидких слоев, т.е. $r' = r'' = r'''$.

Пусть имеется смесь $i-j-k-l$, в которой составляющая $i-j-k$ характеризуется наличием области равновесия трех жидких фаз. Тогда алгоритм исследования эволюции трехфазного расслаивания сводится к представленному на рис. 2.

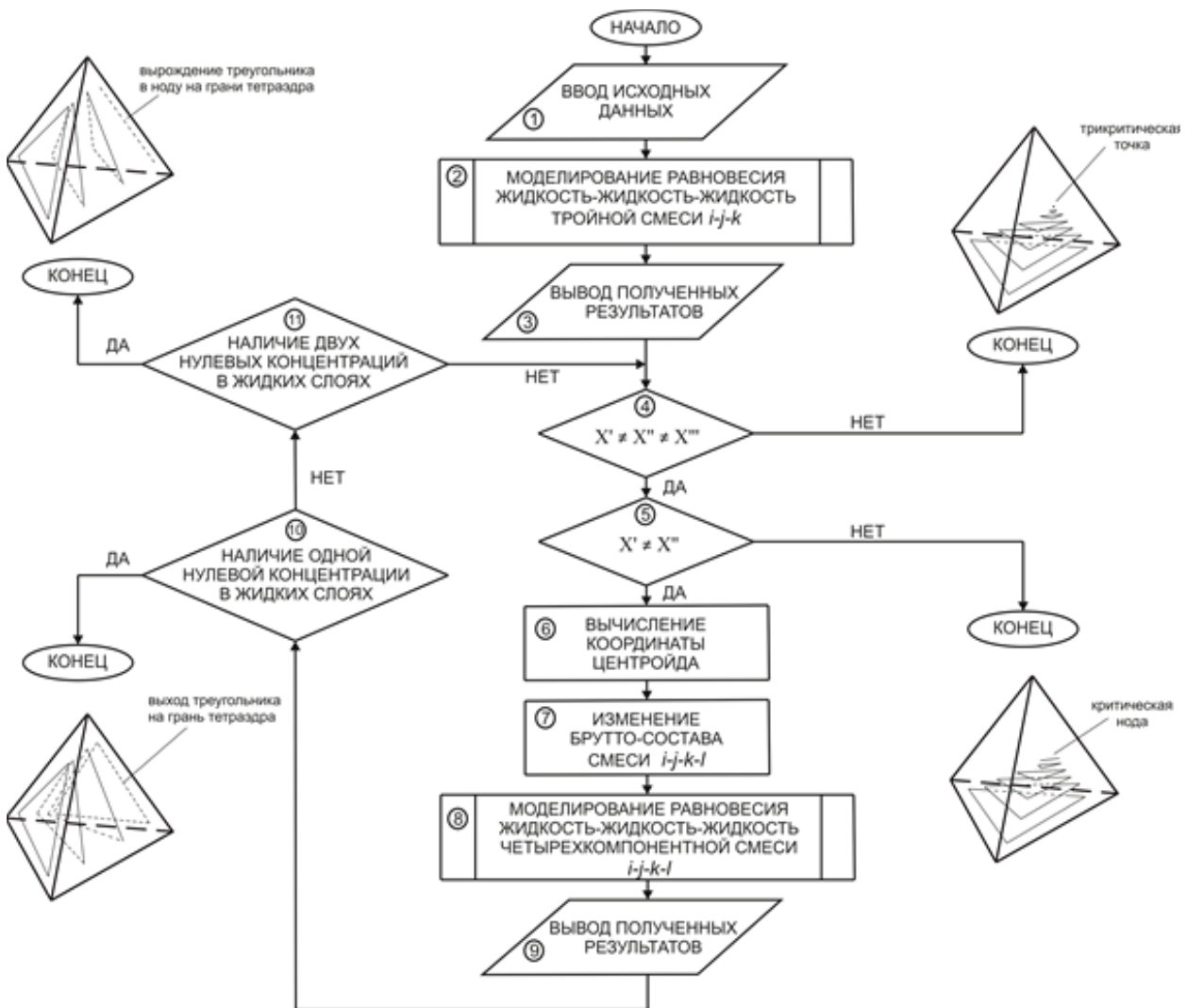


Рис. 2. Алгоритм исследования эволюции области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра.

Ввод исходных данных (шаг 1) предполагает задание на начальной итерации 0 брутто-состава $X_0^*(x_{0,i}; x_{0,j}; x_{0,k})$ тройной смеси $i-j-k$, принадлежащего области равновесия трех жидких фаз ($x_{0,l} = 0$), при заданных значениях температуры и давления. После чего осуществляется моделирование фазового равновесия жидкость–жидкость–жидкость данной смеси (шаг 2) с последующим получением и сравнением составов равновесных слоев $X_0'(x'_{0,i}; x'_{0,j}; x'_{0,k})$, $X_0''(x''_{0,i}; x''_{0,j}; x''_{0,k})$, $X_0'''(x'''_{0,i}; x'''_{0,j}; x'''_{0,k})$ (шаги 3-5). При наличии экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость–жидкость–жидкость в тройной составляющей $i-j-k$ можно опустить шаги 1–3.

Поскольку на начальной итерации невозможно равенство составов слоев (шаги 4,5), то вычисляется координата центроида (шаг 6): $x_{1,i} = \frac{x'_{0,i} + x''_{0,i} + x'''_{0,i}}{3}$;

$$x_{1,j} = \frac{x'_{0,j} + x''_{0,j} + x'''_{0,j}}{3}; \quad x_{1,k} = \frac{x'_{0,k} + x''_{0,k} + x'''_{0,k}}{3}.$$

В дальнейшем требуется изменить состав брутто-смеси (итерация 1) добавлением первого компонента с определенным шагом ($x_{1,j}$) к смеси, соответствующей центроиду, т.е. уменьшить содержание компонентов i, j, k на величину $1/3$ шага. Таким образом, координата точки X_1^* в первой итерации имеет следующий вид: $x_{1,i} = \frac{x'_{1,i} + x''_{1,i} + x'''_{1,i}}{3} - \frac{x_{1,i}}{3}$;

$$x_{1,j} = \frac{x'_{1,j} + x''_{1,j} + x'''_{1,j}}{3} - \frac{x_{1,j}}{3}; \quad x_{1,k} = \frac{x'_{1,k} + x''_{1,k} + x'''_{1,k}}{3} - \frac{x_{1,k}}{3}; \quad x_{1,l}$$

(шаг 7). В последующих итерациях подход аналогичен.

После этого осуществляется моделирование фазового равновесия жидкость–жидкость–жидкость

четырёхкомпонентной смеси $i-j-k-l$ (шаг 8) с повторным получением (шаг 9) и анализом составов равновесных слоев X'_z, X''_z, X'''_z (шаги 10, 11). Необходимо проверить, происходит ли обнуление одной (или двух) концентраций в равновесных слоях. Этим случаям отвечают: 1) переход области трехфазного расслаивания на другую тройную составляющую; 2) вырождение трехфазной области в двухфазную на гранях или ребрах тетраэдра (табл. 2). В случае выполнения этих условий действие алгоритма заканчивается. Если такое условие не выполняется, необходимо вернуться на этап сравнения составов равновесных слоев (шаг 4). В случае отсутствия равенства – произвести следующую итерацию. Выполнение условия $X'_z = X''_z = X'''_z$ означает, что данный брутто-состав $X_z^*(x_{z,i}; x_{z,j}; x_{z,k}; x_{z,l})$ отвечает так называемой трикритической точке [9], в то время как выполнение равенства двух равновесных слоев $X'_z = X''_z$ отвечает критической ноду перехода трехфазного расслаивания в двухфазное в тетраэдре. Действие алгоритма заканчивается, т.е. область трехфазного расслаивания вырождается в двухфазную область.

Исследование эволюции области трехфазного расслаивания проведено в вычислительном эксперименте на примере модельных и реальных систем [7, 10] с использованием уравнения NRTL и программного комплекса AspenPlus. В системе 2-метил-1,3-бутadiен – 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода моделируется тип эволюции закрытого типа, как на рис. 1б; в системе n -гексан (n -гептан, n -октан) – циклогексан – фурфурол – вода – тип эволюции открытого типа, как на рис. 1в. Полученные данные подтвердили работоспособность предложенного алгоритма.

Таблица 2. Характеристики итерационных процедур исследования эволюции трехфазного расслаивания в концентрационном тетраэдре

Итерация	Концентрации компонентов				Примечание
	i	j	k	l	
0	$x_{0,i}$	$x_{0,j}$	$x_{0,k}$	$x_{0,l}$	Исходный состав тройной смеси
1	$x_{1,i}$	$x_{1,j}$	$x_{1,k}$	$x_{1,l}$	Промежуточные четырехкомпонентные составы
2	$x_{2,i}$	$x_{2,j}$	$x_{2,k}$	$x_{2,l}$	
...	
$z-1$	$x_{z-1,i}$	$x_{z-1,j}$	$x_{z-1,k}$	$x_{z-1,l}$	
z	$x_{z,i}$	$x_{z,j}$	$x_{z,k}$	$x_{z,l}$	Вырождение треугольника расслаивания в ноду жидкость–жидкость внутри концентрационного тетраэдра ($\varphi^* = 2$) или вырождение в трикритическую точку ($\varphi^* = 0$)
	0	$x_{z,j}$	$x_{z,k}$	$x_{z,l}$	
	$x_{z,i}$	0	$x_{z,k}$	$x_{z,l}$	Выход треугольника расслаивания на грань тетраэдра ($\varphi^* = 3$)
	$x_{z,i}$	$x_{z,j}$	0	$x_{z,l}$	
	0	0	$x_{z,k}$	$x_{z,l}$	Вырождение треугольника расслаивания в ноду жидкость–жидкость на грани или ребре тетраэдра ($\varphi^* = 2$)
	0	$x_{z,j}$	0	$x_{z,l}$	
$x_{z,i}$	0	0	$x_{z,l}$		

Заключение

Предложены методика и алгоритм исследования эволюции области трехфазного расслаивания в концентрационном тетраэдре. Установлено, что возможны два принципиально разных вида эволюции, приводящих: 1) к формированию закрытой области трехфазного жидкого расслаивания с переходом ее через критическую ноду в двухфазную область; 2) к формированию открытой области равновесия трех жидких фаз, когда она (область) опирается на треугольники расслаивания в различных тройных составляющих тетраэдра.

Список литературы:

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
2. Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
3. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures // In: Mathematic Methods in Contemporary Chemistry. Amsterdam. The Netherlands: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557–605.
4. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.
5. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 1. С. 3–14.
6. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 388–397.
7. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 2. С. 207–214.
8. Адамар Ж. Элементарная геометрия. Ч. 1. Планиметрия. Изд. 4-е. М.: Учпедгиз, 1957. 608 с.
9. Сазонов В.П. Термодинамика и топология равновесий двух, трех и четырех фаз в тройных и четверных системах: дис. ... д-ра хим. наук. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1997. 306 с.
10. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 5–14.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10632).

Условные обозначения:

R – размерность фазового симплекса, f – вариантность системы, n – число компонентов в системе, φ^* – число жидких фаз, X', X'', X''' (r', r'', r''') – составы (количества) равновесных жидких фаз, X_z^* – брутто-состав четырехкомпонентной смеси в z -ой итерации; $x_{i(j,k,l),z}$ – концентрация компонента i (j, k, l) в z -ой итерации.

References:

1. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-khimicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii (Physico-chemical fundamentals of distillation and rectification). L.: Khimiya, 1975. 240 p.
2. Serafimov L.A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1987. V. 21. № 1. P. 74–85.
3. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures // In: Mathematic Methods in Contemporary Chemistry. Amsterdam. The Netherlands: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557–605.
4. Serafimov L.A. // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2002. V. 76. № 8. P. 1351–1365.
5. Frolkova A.K., Serafimov L.A. // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2007. V. 2. № 1. P. 3–14.
6. Serafimov L.A., Frolkova A.K. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1998. V. 32. № 4. P. 388–397.
7. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 2. P. 207–214.
8. Adamar Zh. Ehlementarnaya geometriya. Ch. 1. Planimetriya (The elementary geometry. Part 1. Planimetry). 4th ed. M.: Uchpedgiz, 1957. 608 p.
9. Sazonov V.P. Termodinamika i topologiya ravnovesij dvukh, trekh i chetyrekh faz v trojnykh i chetvernykh sistemakh (Thermodynamics and topology of equilibrium two, three and four phases in triple and quadruple systems): abstract of the Dr.Sc. dissertation. Samara: Samar. gos. tekhn. un-t, 1997. 306 p.
10. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. // Tonkie Khimicheskie Tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. V. 11. № 4. P. 5–14.