

УДК 66.021+544.032.3

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РЕКТИФИКАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

© 2024 г. А. В. Фролкова

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва, Россия

e-mail: frolova_nastya@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Рассмотрены подходы к исследованию структуры диаграммы парожидкостного равновесия многокомпонентных систем как основы предсинтеза принципиальных технологических схем ректификации. Проведен анализ достоинств и недостатков существующих методик. Показана целесообразность использования различных методик в зависимости от специфики фазового поведения системы (наличие одной (двух) особой точки, внутренних сепаратрических многообразий). Выделена группа систем, проявляющих одноименные отклонения от идеальности (при отсутствии тройных азеотропов седловидного типа), для которой возможно проведение анализа структуры диаграммы на основе минимального объема доступной информации (температуры кипения компонентов и азеотропов). При этом не требуется геометрическое построение концентрационного симплекса, его разверток или отдельных составляющих системы. Предложенная методика анализа структуры диаграммы многокомпонентных систем проиллюстрирована на примере трех промышленных смесей разной компонентности.

Ключевые слова: парожидкостное равновесие, азеотроп, сепаратрическая поверхность, фазовая диаграмма, ректификация

DOI: 10.31857/S0040357124010105, **EDN:** YZXPM

ВВЕДЕНИЕ

В основе разработки схем ректификационного разделения многокомпонентных смесей (МКС) лежит информация о фазовом поведении и особенностях структуры диаграммы парожидкостного равновесия (ПЖР) системы [1–5]. С одной стороны, природа накладывает ограничения на возможности процесса ректификации (азеотропы различной компонентности и типа, сепаратрические многообразия разной размерности, близкая к единице относительная летучесть компонентов). С другой стороны, подсказывает пути их преодоления (снятие ограничений за счет изменения внешних параметров, использование расслаивания для перевода состава в благоприятную для разделения область, изменение фазового поведения за счет введения дополнительных веществ и т. д.) [1, 6–8]. Здесь, по существу, речь идет о выходе на граничное пространство концентрационного симплекса, т. е. о предварительном фракционировании МКС. При наличии значительного числа азеотропов в n -компонентной системе возможности ректификации на первом этапе разделения могут быть крайне ограниче-

ны, что обусловлено наличием внутренних сепаратрических (гипер)поверхностей (ВСП) размерности $(n-2)$, а в ряде случаев внутреннего(их) азеотропа(ов) [9]. При такой сложной структуре диаграммы ПЖР, как правило, использование ректификации в режиме промежуточного заданного разделения уже неэффективно. В то же время отмечается, что схемы, основанные на предварительном фракционировании (в т. ч. за счет ректификации), в ряде случаев оказываются более выгодными с точки зрения энергозатрат [10–12]. Дополнительные возможности для фракционирования МКС появляются и в результате изменения внешних условий (давления). Учитывая тот факт, что ВСП размерности $(n-2)$ будут присутствовать в системе только при наличии бинарных (тройных) азеотропов типа седло первого или $n-2$ порядка [13–14], изменение давления может привести к благоприятной бифуркации структуры диаграммы, когда данная точка и порождаемая ею ВСП исчезнут, открывая дополнительные возможности для процесса ректификации.

Анализ литературы показывает, что внутренняя азеотропия не является редким явлением и встре-

чается в т. ч. среди реальных промышленных смесей [14]. Показательны примеры экспериментального обнаружения внутренней биазеотропии [15, 16], которую скорее относят к экзотическим явлениям. Так, благодаря комплексному использованию теоретического анализа, натурного и вычислительного эксперимента впервые установлено наличие двух внутренних азеотропов в тройной системе бензол–перфторбензол–вода [15] и четырехкомпонентной системе ацетонитрил–циклогексен–вода–хлороформ [16].

Открытию новых азеотропов (с числом компонентов более трех) благоприятствует развитие качественных методов исследования диаграмм ПЖР, обладающих прогностическими возможностями. Указанные методы базируются на основных положениях и понятиях термодинамики-топологического (ТТА) и термодинамико-геометрического анализа [17–21]. В пользу необходимости развития таких методов говорит и несовершенство существующих программных средств. Предлагаемые компьютерные программы, как правило, не ограничены числом компонентов и позволяют определять характеристики азеотропов любой компонентности и типов в многоазеотропных системах. При этом визуализация информации, построение и анализ полной структуры фазового пространства возможны для бинарных, тройных, крайне редко – четырехкомпонентных систем. В последнем случае речь идет об авторских, некоммерческих программах. Существуют определенного рода проблемы и в исследовании с применением методов математического моделирования биазеотропных систем. Так, зачастую приводятся состав и температура кипения только одного из внутренних азеотропов [16]. Для определения характеристик второго необходимо проводить дополнительные построения различных изомногообразий.

Настоящая работа посвящена обзору существующих подходов к исследованию структуры диаграммы ПЖР МКС, совершенствованию методик и иллюстрации их применения для синтеза схем ректификационного разделения азеотропных смесей.

Ниже приведены ключевые понятия и описаны процедуры, которые использованы в теоретическом анализе.

На основе локальных закономерностей структур диаграмм фазового равновесия устанавливается топологический тип особых точек (азеотропов и чистых компонентов), который зависит от знаков характеристических корней (λ), полученных при линеаризации системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих процесс открытого равновесного испарения [2]. Корни одного знака свидетельствуют об узловом

характере особой точки; разного знака – о седловидной, причем число отрицательных корней определяет порядок седла. В совокупности типы и индексы особых точек диаграммы подчиняются правилу азеотропии. В настоящей работе рассматривается уравнение, предложенное Серафимовым Л.А. [2, 17–19]:

$$2(N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^-) + \sum_1^{n-1} (N_z^+ + C_z^+ - N_z^- - C_z^-) = \mathcal{E}, \quad (1)$$

где $\mathcal{E}$ – характеристика Эйлера сферы размерности $n-1$, n – компонентность внутренней особой точки (соответствует числу компонентов в системе), g – граничные особые точки, “+” и “–” – знаки топологического индекса особой точки седловидного (C) или узлового (N) типа. Уравнение (1) обычно дополняют уравнением:

$$N_z^+ + C_z^+ - N_z^- - C_z^- = M_z - M_z^0, \quad (2)$$

где M_z – общее число особых точек, расположенных на граничном пространстве симплекса, M_z^0 – число особых точек, имеющих нулевой индекс Пуанкаре.

Точки с нулевым индексом Пуанкаре представлены на граничном пространстве фазовой диаграммы сложными особыми точками: положительно-отрицательным узлом (только для тройных систем), седлоузлом (для систем с числом компонентов 4 и выше), положительно-отрицательным седлом (для систем с числом компонентов больше 4).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все известные на сегодняшний день подходы к исследованию структуры диаграммы ПЖР можно условно разбить на две группы.

Первая группа основана на использовании теории ориентированных графов: по соотношениям температур кипения азеотропов и компонентов в концентрационном симплексе составляются матрицы смежности и достижимости, анализ которых позволяет выявлять устойчивые и неустойчивые узлы диаграммы, определять число областей разделения, в ряде случаев прогнозировать возможные наборы продуктов при ректификации смеси [22–26].

Недостатком первой группы методов является введение ряда допущений, например наличие не более двух особых точек типа “устойчивый (неустойчивый) узел” [23–24]; прямолинейность сепаратрических многообразий любой размерности (линии, плоскости, гиперплоскости); отсутствие внутренних азеотропов компонентностью

5 и выше; рассмотрение ограниченного класса диаграмм тройных систем [23, 24]. Также следует отметить, что для построения графа требуется полная информация о температурах кипения всех особых точек, что исключает прогностические возможности метода и, вероятно, делает его уязвимым при исследовании биазеотропных систем. Тем не менее метод, основанный на использовании теории графов, в совокупности с возможностями современного программного обеспечения успешно применяется для анализа структуры фазовых диаграмм. В работе [25] предложен алгоритм, позволяющий количественно локализовать внутренние сепаратрические поверхности в четырехкомпонентных системах.

Ко второй группе относятся методы, в основе которых лежит геометрическое представление и последующий анализ структуры диаграммы или ее отдельных геометрических элементов [20, 27–29]. Вторая группа методов ориентирована на качественное построение и анализ структуры диаграммы равновесия жидкость–пар. Такие методы обладают определенной предсказательной силой в части наличия внутреннего(их) азеотропа(ов) [28, 29] или возможных путей эволюции структуры [2, 27] и не ограничены числом азеотропов в системе. Однако возможности геометрического представления полного фазового пространства, как правило, ограничены системами с числом компонентов четыре, пять, особенно это касается систем с большим числом азеотропов, в том числе с внутренними.

Установление общих закономерностей формирования диаграмм МКС, отличающихся разнообразным фазовым поведением, позволяет совершенствовать данную группу методов и в ряде случаев проводить структурный анализ полного фазового пространства только на основе построения его граничного пространства [30] или только на качественном уровне (установление структуры концентрационного симплекса без каких бы то ни было геометрических построений). В настоящей работе предложена процедура такого качественного анализа, которая базируется на минимальном объеме доступной информации (необходимы только данные по температурам кипения компонентов и азеотропов) и позволяет определить типы особых точек; отсутствие / наличие седловидных точек, порождающих ВСП; число областей дистилляции без количественной локализации геометрических элементов (без геометрических построений).

Возможности анализа будут проиллюстрированы ниже.

В работах [28, 29] Серафимовым Л. А. с учениками предложена методика исследования структур фазового равновесия и предсказания наличия

внутреннего азеотропа на основе классических представлений ТТА. В основу положено уравнение правила азеотропии в форме (1), преобразованное к виду:

$$N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^- = \frac{\vartheta - \sum_1^{n-1} (N_\varepsilon^+ + C_\varepsilon^+ - N_\varepsilon^- - C_\varepsilon^-)}{2}. \quad (3)$$

Задача состоит в определении типов и индексов всех граничных особых точек по знакам характеристических корней. Для определения типа азеотропов, образованных $(n-1)$ компонентами, в полном концентрационном симплексе (нахождение знака недостающего характеристического корня) проводится сравнительный анализ температур кипения азеотропа и сопряженного ему состава [28]. Решение правила азеотропии в форме (3) позволяет определить принципиальный факт наличия внутренней особой точки, а также установить ее индекс. Тип последней зависит от структуры ВСП, каждой из которых принадлежит искомая внутренняя особая точка. Для построения трехмерных ВСП в работе [13] предложен алгоритм, базирующийся на установлении структуры ее граничного пространства и последующей ее сборки с целью определения внутренней структуры ВСП. Принципиально важным вопросом на первом этапе исследований является выявление седел первого или $(n-2)$ порядка. Такие особые точки порождают внутренние сепаратрические (гипер)поверхности (узловые поверхности седел размерности $n-2$, на которых данный седловидный азеотроп представлен точкой узлового типа) и две изолированные одномерные сепаратрисы по обе стороны от ВСП [31].

Методика авторов [28, 29] не имеет ограничений по числу компонентов в системе, однако она малоэффективна в отношении биазеотропных систем (обсуждается внутренняя биазеотропия), что обуславливается самокомпенсацией индексов внутренних особых точек. Данный факт объясняется идентичным результатом решения уравнения (3) для систем без внутренней особой точки и систем, содержащих два n -компонентных азеотропа. Если достоверно установлено наличие одного из внутренних азеотропов в системе, то методика адекватно предсказывает наличие второго. Такой прием был успешно применен к системам бензол–перфторбензол–вода [15] и циклогексен–ацетонитрил–вода–хлороформ [16], в которых присутствует биазеотропия с максимальной компонентностью. В тройной системе в работе [32] экспериментально было подтверждено существование узлового тройного азеотропа, наличие второго (седловидного) предсказано с применением вышеописанной методики и под-

тверждено натурным экспериментом [15]. Для четырехкомпонентной системы на первом этапе исследования использован вычислительный эксперимент в программном комплексе AspenPlus (адекватность используемой математической модели вопросов не вызывала). Результат расчета показал наличие только одного четырехкомпонентного (седловидного) азеотропа. Наличие второго подтверждено решением уравнения (3). Качественный анализ структуры диаграммы позволил спланировать натурный эксперимент, который подтвердил результаты прогноза [16]. Предложенная методика себя хорошо зарекомендовала: на ее основе установлено существование новых 6 четырехкомпонентных азеотропов и одного пятикомпонентного [14].

Однако с повышением числа компонентов в системе (шесть и более) реализация методики усложняется, что связано в том числе с необходимостью геометрического построения граничного пространства большей размерности, по крайней мере двумерного. Резко возрастает количество треугольников двумерной развертки диаграммы МКС, число которых можно определить по формуле:

$$m = 4 \cdot \sum_{i=0}^{n-5} (4 + i),$$

где m — число треугольников на двумерной развертке фазовой диаграммы; n — число компонентов в системе ($n \geq 5$).

Анализ диаграммы ПЖР, при условии отсутствия внутренних азеотропов, можно упростить, используя формулу, выведенную в работе [33] и позволяющую определить число составляющих одной компонентности, включающих конкретный набор компонентов. Последнее исключает необходимость построения разверток любой размерности. В этом случае анализу подвергаются составляющие, содержащие конкретные (бинарные / тройные) азеотропы, и определяется специфика хода дистилляционных линий в окрестности конкретной особой точки с целью установления знака недостающих характеристических корней. Данный алгоритм проиллюстрирован авторами [30] на примере семикомпонентной системы ацетон—вода—гидроксиацетон—изопропилбензол—альфа-метилстирол—фенол-2-метилбензофуран (смесь получения фенола кумольным методом).

Рассмотрим системы, проявляющие только одноименные (положительные или отрицательные) отклонения от идеального поведения (анализируется структура диаграммы равновесия жидкость—пар или комплекс жидких фаз—пар). При этом выполняется условие: все азеотропы являются особыми точками узлового типа относительно образующих их компонентов и могут

менять свой тип на седловидный при переходе к элементам структуры диаграммы большей размерности. Компонентам в этом случае отвечают узловые точки. Качественный анализ таких систем может быть значительно упрощен. На первом этапе необходимо определить только типы особых точек, отвечающих чистым компонентам: каждый компонент входит в состав $(n-1)$ бинарной составляющей, следовательно, для установления типа точки достаточно сравнить соотношения температур кипения вдоль соответствующих направлений.

На примере систем с положительными отклонениями от идеального поведения с использованием предложенной методики выявлены следующие закономерности формирования структуры фазовой диаграммы:

- точки типа “устойчивый узел” всегда будут отвечать точкам чистых компонентов;
- в системе будет присутствовать только один неустойчивый узел (последний может быть точкой любой компонентности);
- если в системе один устойчивый узел, все бинарные азеотропы являются седлами с нулевым индексом Пуанкаре (сложными точками относительно граничного пространства);
- если в системе несколько устойчивых узлов, то бинарными азеотропами седловидного типа с ненулевым индексом Пуанкаре, порождающими ВСП, будут точки, образованные чистыми компонентами — устойчивыми узлами на фазовой диаграмме;
- число внутренних сепаратрических поверхностей равно числу бинарных седел первого порядка;

• при наличии нескольких ВСП последние всегда будут содержать общую для всех сепаратрическую поверхность размерности $n-3$ (поверхность касания ВСП); данная поверхность будет порождаться тройным азеотропом;

• точка типа “неустойчивый узел” всегда будет принадлежать каждой из ВСП и элементу их касания.

Для систем с отрицательными отклонениями от идеального поведения тип узловых точек следует заменить на противоположный (устойчивый на неустойчивый, неустойчивый на устойчивый), седло первого порядка — на седло $n-2$ порядка.

Для иллюстрации описанной выше процедуры анализа фазовой диаграммы выбраны две сложные системы (четыре- и пятикомпонентная), характеризующиеся гомологичной структурой диаграммы ПЖР. Все тройные составляющие систем относятся к классу 3.3.1–2 по классификации Серафимова Л.А. [17–19]. Каждая из четырехкомпонентных составляющих пятикомпонентной системы содержит внутренний азеотроп

с температурой кипения ниже по отношению к соответствующим бинарным и тройным азеотропам. В обеих системах присутствует внутренняя особая точка. Методика предсказания наличия внутреннего азеотропа здесь не рассматривается, она подробно описана в работе [29]. Поскольку все бинарные составляющие содержат положительный азеотроп, следовательно, каждый из четырех (пяти) компонентов будет на диаграмме представлен точкой типа “устойчивый узел” (рис. 1а-1б). Неустойчивому узлу будет отвечать точка с минимальной температурой кипения, т. е. четырех(пяти)компонентный азеотроп. Каждый из бинарных азеотропов, попарно сформированный из устойчивых узловых точек, будет являться в полном концентрационном симплексе седлом первого порядка (C^1). Для четырехкомпонентных систем таких азеотропов будет шесть, для пятикомпонентной – десять. Следовательно, седловидные бинарные азеотропы в первой системе

будут порождать шесть двухмерных ВСП, во второй – десять ВСП размерности три. Каждый из тройных азеотропов, сформированный из устойчивых узловых точек, будет являться седлом второго порядка (C^2) и породит в фазовом пространстве сепаратрисы первой (второй) размерности, которые будут являться элементом касания ВСП большей размерности. Во второй системе четырехкомпонентные азеотропы, также состоящие из компонентов, являющихся устойчивыми узлами, будут представлены точками типа “седло” третьего порядка. Число областей дистилляции составит 4 и 5 для первой и второй системы соответственно.

Структуры концентрационного тетраэдра, двухмерного граничного пространства пентагона (разными оттенками серого выделено граничное пространство областей дистилляции), внутренних сепаратрических поверхностей, подтверждающие выводы качественного анализа, приведены на рис. 1. Следует отметить, что все

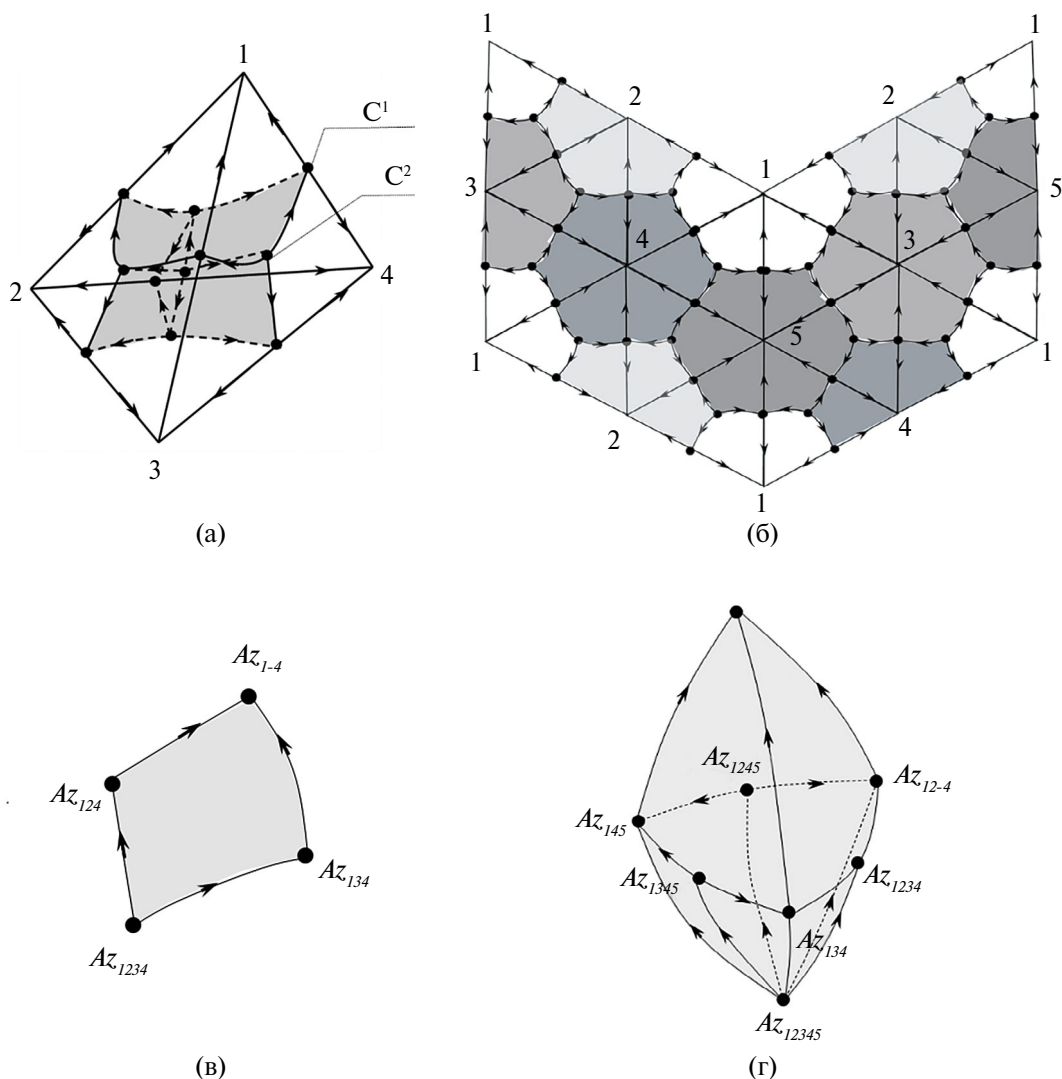


Рис. 1. Структура концентрационного тетраэдра (а), двухмерного граничного пространства пентагона (б), сепаратрических поверхностей второй (в) и третьей (г) размерности.

ВСП четырех- (рис. 1в) или пятикомпонентной (рис. 1г) систем будут иметь идентичную топологическую структуру.

Как уже ранее отмечалось, диаграммы ПЖР трех- (класс 3.3.1–2), четырех- и пятикомпонентной систем представляют собой гомологический ряд [34–36], который может быть продолжен и для систем большей компонентности (табл. 1). Для всех них характерны общие закономерности формирования структуры фазовой диаграммы, описанные выше.

Таблица 1. Характеристики гомологичных диаграмм ПЖР систем разной компонентности

Число компонентов	Общее число азеотропов	Число азеотропов седловидного типа	Число бинарных седловидных азеотропов и ВСП	Число областей дистилляции
3	4	3	3	3
4	11	10	6	4
5	26	25	10	5
6	52	51	15	6
...	...	...	...	...
n	$\sum_{i=2}^{n-1} \frac{n!}{i!(n-i)!} + 1$	$\sum_{i=2}^{n-1} \frac{n!}{i!(n-i)!}$		n

Следует отметить, что тройные системы с диаграммой рассматриваемого класса относятся к одним из наиболее часто встречающихся в природе [37], существование четырехкомпонентной системы обсуждаемой структуры было подтверждено примером реальной системы этилацетат–метилэтилкетон–изопропанол–циклогексан [14].

Применим предложенную методику анализа фазовой диаграммы к реальным системам, ранее описанным в литературе: ацетон (А) – изопропанол (ИПС) – вода (В) – метилизобутилкетон (МИБК) – диизобутилкетон (ДИБК) – метилизобутилкарбинол (МИБКБ) – (реакционная смесь получения метилизобутилкетона) [38–41]; этанол (Э) – вода В – толуол (Т) – бутанол (Б) – хлорбензол (ХБ) – (смесь растворителей производства кремнийорганических эмалей) [42–43]; ацетальдегид (АА) – этилацетат (ЭА) – этанол Э – вода В – бутанол Б – бутилацетат (БА) – этилбутират (ЭБ) – (реакционная смесь получения этилацетата) [44–45]. Для каждой из упомянутых систем в литературе проводился анализ внутренней структуры на основе построения и анализа граничного пространства разной размерности. В настоящей работе анализ фазовых диаграмм будет проведен только по данным о температурах кипения компонентов и азеотропов (табл. 2).

На основе этого минимального объема исходной информации рассмотрены возможности разделения многокомпонентных смесей на первом этапе.

Таблица 2. Температуры кипения чистых компонентов и азеотропов систем ацетон (А) – изопропанол (ИПС) – вода (В) – метилизобутилкетон (МИБК) – диизобутилкетон (ДИБК) – метилизобутилкарбинол (МИБКБ)*, этанол (Э) – вода (В) – толуол (Т) – бутанол (Б) – хлорбензол (ХБ)***, ацетальдегид (АА) – этилацетат (ЭА) – этанол (Э) – вода – бутанол – бутилацетат (БА) – этилбутират (ЭБ)*** при давлении 101.3 кПа

Компонент / азеотроп	$T, ^\circ\text{C}$	Компонент / азеотроп	$T, ^\circ\text{C}$	Компонент / азеотроп	$T, ^\circ\text{C}$
А	56.21	ЭБ	121.38	ЭА–В	71.42
ИПС	82.44	В–ИПС	81.10	В–БА	90.27
В	100.00	В–МИБК	87.85	В–ЭБ	88.50
МИБК	116.00	В–МИБКБ	94.35	Б–БА	116.95
МИБКБ	131.80	В–ДИБК	97.00	Б–ЭБ	114.97
ДИБК	169.40	В–Т	84.53	Э–В–Т	73.85
Э	78.31	Т–Б	105.32	В–Т–Б	83.35
Т	110.60	В–ХБ	91.14	Э–В–ХБ	77.35
Б	117.78	Б–ХБ	114.72	В–Б–ХБ	88.75
ХБ	131.00	В–Б	92.60	Э–В–ЭБ	78.15
АА	20.99	Э–В	78.15	Э–ЭА–В	70.35
ЭА	77.20	Э–Т	76.86	В–Б–БА	89.96
БА	126.01	Э–ЭА	71.79	В–Б–ЭБ	88.13

Примечание: * – ссылка [41], ** – ссылка [13], *** – ссылка [45].

В системе производства МИБК ацетон не образует азеотропов с другими компонентами и обладает минимальной температурой кипения среди всех остальных компонентов и азеотропов. Следовательно, в структуре фазовой диаграммы он является особой точкой типа “неустойчивый узел”. Из оставшихся пяти компонентов устойчивыми узлами являются вода и ДИБК, поскольку дистилляционные линии относительно бинарных составляющих направлены к этим особым точкам. Из четырех бинарных азеотропов седлом, порождающим четырехмерную ВСП, будет только азеотроп В–ДИБК (составлен из компонентов – устойчивых узлов). Остальные бинарные азеотропы будут седлами с нулевым индексом Пуанкаре (сложными точками относительно граничного пространства). Вершины ВСП – все бинарные азеотропы и точка, отвечающая ацетону. Таким образом, концентрационный гексатоп содержит две области дистилляции. Структура диаграммы ПЖР системы показывает, что на первом этапе эффективно использование первого (отделение в дистилляте ацетона) или промежуточного заданного разделения. Наличие ВСП не препятствует реализации последнего, поскольку она локализована в окрестности вершины, отвечающей воде. Данные приемы были использованы авторами [38, 40] на первом этапе разделения шестикомпонентной смеси конкретного состава.

Пятикомпонентная водно-спиртовая система характеризуется более сложной структурой, поскольку содержит 7 бинарных и 4 тройных азеотропа. Неустойчивым узлом является точка тройного азеотропа Э–В–Т (наименьшая температура кипения); устойчивыми узлами – точки чистых компонентов воды, бутанола, хлорбензола. Парной комбинацией из указанных компонентов можно выявить седла первого порядка (В–Б, В–ХБ, Б–ХБ), остальные бинарные азеотропы являются седлами с нулевым индексом Пуанкаре. Каждая из трех трехмерных ВСП, порожденная своим бинарным седлом, содержит в своем граничном пространстве двухмерную поверхность, порожденную тройным азеотропом В–Б–ХБ. Каждая из гиперповерхностей ВСП размерности 3 характеризуется несложной структурой: относительно своей ВСП азеотропы В–Б, В–ХБ, Б–ХБ будут устойчивыми узлами (это их узловые поверхности). Тройной азеотроп Э–В–Т остается точкой неустойчивого узла, тройной азеотроп В–Б–ХБ является седлом. Концентрационный пентатоп содержит три области дистилляции. Данный анализ в полной мере отвечает результатам, приведенным в работе [13] и полученным построением и анализом граничного пространства разной размерности.

Для разделения пятикомпонентной смеси конкретного состава на первом этапе целесообразно использовать ректификацию в режиме первого заданного разделения (отделение в дистилляте азеотропа Э–Т–В). Данный прием был использован при синтезе схемы в работах [13, 42, 43].

Для семикомпонентной системы авторами [45] проведен полный ТТА, включающий определение типов особых точек и построение фазовой диаграммы. Необходимо отметить, что концентрационный гептатоп содержит 19 особых точек, включающих 8 бинарных и 4 тройных азеотропа и значительное число сепаратрических поверхностей разной размерности. Визуальное восприятие такой структуры крайне затруднительно. На основе только сравнительного анализа температур кипения особых точек (табл. 2) можно установить следующее: АА является неустойчивым узлом (не образует азеотропов и обладает минимальной температурой кипения), устойчивыми узлами являются В, Б и БА. Следовательно, азеотропы, составленные из этих компонентов, а именно: В–Б, В–БА и Б–БА, будут седлами первого порядка и каждый породит внутреннюю сепаратрическую гиперповерхность пятой размерности (АА принадлежит каждой из указанных ВСП). Тройной седловидный азеотроп В–Б–БА порождает четырехмерную ВСП, которая будет элементом касания всех пятимерных сепаратрических гиперповерхностей. Данные выводы совпадают с результатами анализа, представленными в [45]. Авторами приведен анализ структуры диаграммы и при отличных от атмосферного давлениях (от 5 до 35 атм). При увеличении давления азеотроп Б–БА исчезает, следовательно, следует ожидать и исчезновение соответствующей ВСП. При этом появляется азеотроп Б–ЭБ, также являющийся седлом первого порядка, т. е. общее число пятимерных ВСП не меняется. Исследованная система интересна тем, что при высоких давлениях (35 атм) структура гептата сильно усложняется, т. к. в системе появляются три четырехкомпонентных и два пятикомпонентных азеотропа.

Несмотря на то, что структура фазовой диаграммы достаточно сложная, на первом этапе удалось реализовать фракционирование смеси [45]. Следует отметить, что диаграмма системы при 1 и при 20 атм содержит одинаковое количество ВСП (отличие только в одном из бинарных азеотропов, порождающем многообразие) и областей дистилляции, однако при 20 атм структура более благоприятна для реализации выбранного приема разделения. В отличие от первых двух случаев (полное разделение смеси), здесь решался вопрос выделения этанола (реагента) и этилацетата (целевого продукта).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки возможностей применения на первом этапе ректификации многокомпонентных смесей режимов первого, второго или промежуточного заданного разделения требуется анализ структуры диаграммы парожидкостного равновесия. Необходимо выявить особенности формирования внутреннего пространства концентрационного симплекса и в первую очередь определить число областей дистилляции (ректификации при бесконечном флегмовом числе), наличие ВСП размерности $n-2$, накладывающих термодинамические ограничения на процесс ректификации (ВСП меньшей размерности не являются ограничениями для процесса в первой колонне). Определение точек, отвечающих неустойчивому и устойчивому узлу, принципиально для прогноза составов продуктов при использовании первого или второго заданного разделения.

Отдельно следует отметить возможности процесса при условии, что точка состава расположена на сепаратрической гиперповерхности. С одной стороны, полная вариантность фазового процесса в этом случае уменьшится на единицу [46], с другой – могут появиться дополнительные возможные наборы продуктовых потоков в процессе ректификации.

Для определения полной структуры фазовой диаграммы может быть использован любой из вышеописанных методов и любое уравнение правила азеотропии (результат от выбора не зависит) при условии, что информация о наличии конкретных азеотропов является полной и достоверной. Если последнее условие не выполняется или подвергается сомнению, эффективно использование методик, обладающих предсказательной силой (в части определения многокомпонентных азеотропов). Последние также эффективны при планировании натурного эксперимента в условиях ограниченного набора данных или нехватки экспериментальной информации, поскольку позволяют в значительной степени сократить время на проведение эксперимента, что проиллюстрировано в работе [16].

При исследовании фазовой диаграммы следует учитывать ее сложность (наличие большого числа азеотропов, азеотропов большой компонентности, более трех, внутренних сепаратрических (гипер)поверхностей). Чем сложнее диаграмма, тем более подробный анализ требуется для определения ее структуры. Подробный алгоритм приведен в работах [28, 29]. Если система содержит большое количество компонентов и в ней присутствуют только бинарные и тройные азеотропы, эффективно использовать методику, базирующуюся на построении состав-

ляющих, содержащих конкретный азеотроп [30]. Если система проявляет одноименные отклонения от идеального поведения и все азеотропы являются особыми точками узлового типа относительно образующих их компонентов, можно ограничиться приведенной в статье процедурой. Описанные методики и алгоритмы могут быть использованы и в комплексе, что не только упрощает анализ диаграмм МКС, но и повышает достоверность сделанных выводов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19–19–00620–П.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	особая точка типа седло
M	общее число особых точек
m	число треугольников на двухмерной развертке диаграммы
N	особая точка типа узел
n	число компонентов в системе
T	температура кипения

ИНДЕКСЫ

0	нулевое значение индекса Пуанкаре
+	индекс Пуанкаре равен +1
–	индекс Пуанкаре равен –1
Γ	граничные особые точки
n	число компонентов в особой точке
1(2)	первый (второй) порядок седла

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2010.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975.
3. Gmehling J., Kleiber M. Vapor–liquid equilibrium and physical properties for distillation. In: Gorak, A., Sorensen, E. (eds.) Distillation: Fundamentals and Principles, Elsevier, London. 2014.
4. Kiss A.A. Advanced distillation technologies: design. Wiley, Chichester. 2013.
5. Doherty M.F., Malone M.F. Conceptual design of distillation systems. McGraw-Hill, NY. 2001.
6. Фролова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС. 2010.
7. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Применение схем неадиабатической экстрактивной ректификации с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов для разделения смеси ацетон-толуол-н-бутанол //

- Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 2. С. 83. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-97> [Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Application of diabatic extractive distillation schemes with preliminary separation of azeotropic components for separation of acetone-toluene-n-butanol mixture // Fine Chem. Technol. 2023. V. 18. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-97>].
8. Тойкка А.М., Самаров А.А., Тойкка М.А. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 4. С. 378–392. <https://doi.org/10.1070/RCR4515> [Toikka A.M., Samarov A.A., Toikka M.A. Phase and chemical equilibria in multicomponent fluid systems with a chemical reaction // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 4. P. 378–392. <https://doi.org/10.1070/RCR4515>].
 9. Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 2. С. 87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106> [Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I. Features of distillation separation of multicomponent mixtures // Fine Chem. Technol. 2022. V. 17. № 2. P. 87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>].
 10. Caballero J.A., Grossmann I.E. Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems // Computers & chemical engineering. 2004. V. 28. № 11. P. 2307. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.04.010>
 11. Khalili-Garakani A., Ivakpour J., Kasiri N. Three-component distillation columns sequencing: including configurations with divided-wall columns // Iran. J. Oil & Gas Sci. Technol. 2016. V. 5. № 2. P. 66. <https://doi.org/10.22050/ijogst.2016.15799>
 12. Пешехонцева М.Е., Маевский М.А., Гаганов И.С., Фролкова А.В. Области энергетического преимущества схем разделения смесей, содержащих компоненты с близкими летучестями // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 3. С. 7. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-7-20> [Peshekhontseva M.E., Maevskiy M.A., Gaganov I.S., Frolkova A.V. Areas of energy advantage for flowsheets of separation modes for mixtures containing components with similar volatilities // Fine Chem. Technol. 2020. V. 15. № 3. P. 20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-7-20>].
 13. Фролкова А.В., Охлопкова Е.А., Фролкова А.К. Термодинамико-топологический анализ структуры фазовой диаграммы пятикомпонентной системы и синтез схемы разделения смеси органических продуктов // Химия и технология органических веществ. 2020. Т. 16. № 4. С. 15.
 14. Фролкова А.В., Ососкова Т.Е., Фролкова А.К. Термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем с внутренними особыми точками // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 289. <https://doi.org/10.31857/S0040357120020049> [Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K. Thermodynamic and topological analysis of phase diagrams of quaternary systems with internal singular points // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. T. 54. № 3. C. 407. <https://doi.org/10.31857/S0040357120020049>].
 15. Zhuchkov V.I., Malugin, A.A., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Double Ternary Azeotrope in the Benzene + Perfluorobenzene + Water System at 101 kPa // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 2002. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01149>
 16. Frolkova A.V., Zhuchkov V.I., Frolkova A.K. Experimental evidence for double quaternary azeotropy existence. Entropy. 2023. V. 25. P. 980. <https://doi.org/10.3390/e25070980>
 17. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
 18. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351. [Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of multicomponent mixtures // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 8. P. 1211].
 19. Серафимов Л.А. Современное состояние термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 3. С. 284. <https://doi.org/10.1134/S0040579509030051> [Serafimov L.A. State of the art in the thermodynamic and topological analysis of phase diagrams // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 3. C. 268. <https://doi.org/10.1134/S0040579509030051>].
 20. Млодзевский А.Б. Геометрическая термодинамика. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1956.
 21. Toikka A.M., Jenkins J.D. Conditions of thermodynamic equilibrium and stability as a basis for the practical calculation of vapour-liquid equilibria. // Chem. Eng. J. 2002. V. 89. № 1–3. P. 1–27.
 22. Saffrit B.T., Westerberg A.W. Algorithm for generating the distillation regions for azeotropic multicomponent mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 1827. <https://doi.org/10.1021/ie960344r>
 23. Ahmad B.S., Zhang Y., Barton P.I. Product sequences in azeotropic batch distillation // AIChE J. 1998. V. 44. № 5. P. 1051.
 24. Rooks R.E., Doherty M.F., Malone M.F., Julka V. Structure of distillation regions for multicomponent azeotropic mixtures // AIChE J. 1998. V. 44. № 6. P. 1382.
 25. Popken T., Gmehling J. Simple method for determining the location of distillation region boundaries in quaternary systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 777. <https://doi.org/10.1021/ie030303c>.
 26. Hegely L., Lang P. A new algorithm for the determination of product sequences in azeotropic batch distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 22. P. 12757. <https://doi.org/10.1021/ie2016575>
 27. Blagov S., Hasse H. Topological analysis of vapor-liquid equilibrium diagrams for distillation process design // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. № 4. P. 896. <https://doi.org/10.1039/b109541b>
 28. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Определение структуры диаграммы четырехкомпонентной смеси на основе ее

- развертки // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 2. С. 154. <https://doi.org/10.1134/S0040579512020108> [Serafimov L.A., Frolkova A.V., Medvedev D.V., Semin G.A. Determining the structure of the distillation line diagram from its geometric development for four-component mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. Т. 46. № 2. С. 120. <https://doi.org/10.1134/S0040579512020108>].
29. Serafimov L.A., Frolkova A.V. Determination of vapor-liquid equilibrium diagrams of multicomponent systems // Chem. Pap. 2016. V.70. № 12. P. 1578. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0091>
30. Гаганов И.С., Белим С.С., Фролкова А.В., Фролкова А.К. Разработка схем разделения смеси получения фенола на основе анализа диаграмм фазового равновесия // Теор. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 1. С. 38. <https://doi.org/10.31857/S0040357123010049> [Gaganov I.S., Belim S.S., Frolkova, A.V., Frolkova A.K. Development of flowsheet of separation of a phenol production mixture based on the analysis of phase equilibrium diagrams // Theor. Found. Chem. Eng. 2023 V. 57. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.31857/S0040357123010049>]
31. Баутин Н.Н., Леонтович Е.А. Методы и приемы качественного исследований динамических систем на плоскости. 2-е изд. доп. М.: Наука, 1990.
32. Zhuchkov V.I., Frolkova A.K. Heteroazeotropy in benzene–perfluorobenzene–water ternary system // Book of abstracts XX International conference of chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2015), June 22–26, 2015. Nizhni Novgorod, p. 321.
33. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Шаронова Е.А. Топологический анализ диаграмм расслаивания многокомпонентных систем с бинодальными многообразиями закрытого типа // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 49. <https://doi.org/10.1134/S0040579512010046> [Frolkova A.K., Serafimov L.A., Frolkova A.V., Sharonova E.A. Enumeration of boundary constituents of the phase separation diagrams of multicomponent systems: systems with closed-type binodal manifolds // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. Т. 46. № 1. С. 44. <https://doi.org/10.1134/S0040579512010046>].
34. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Изомерия как общенаучное понятие // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 54.
35. Фролкова А.К., Крупинова О.Н., Серафимов Л.А. Исследование гомологических рядов разделятельных комплексов, основанных на кривизне разделяющего многообразия // Хим. пром. 1999. № 7. С. 33.
36. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Жучков В.И., Мухоморова Е.Г. Гомология и изомерия структур фазовых диаграмм и технологических схем ректификации // Теор. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 5. С. 544. <https://doi.org/10.31857/S0040357120050061> [Frolkova A.V., Frolkova A.K., Zhuchkov V.I., Makhnarilova Y.G. Homology and isomerism of the structures of phase diagrams and distillation flowsheets // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. С. 818. <https://doi.org/10.31857/S0040357120050061>].
37. Решетов С.А. Предсинтез схем ректификации многокомпонентных полиаэотропных смесей. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС. 2014.
38. Torres G., Apesteguia C.R., Cosimo J.I. Di. One-step methyl isobutyl ketone (MIBK) synthesis from 2-propanol: Catalyst and reaction condition optimization // Appl. Catal., A. 2007. V. 317. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.010>
39. Zhigang L., Jianwei L., Chengyue L., Biaohua C. Improvement of separation process of synthesizing MIBK by the isopropanol one-step method // Korean J. Chem. Eng. 2006. V. 23. № 2. P. 264. <https://doi.org/10.1007/BF02705725>
40. Cosimo J.I. D., Torres G., Apesteguia C. R One-step MIBK synthesis: a new process from 2-propanol // J. Catal. 2002. V. 208. P. 114. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3551>
41. Mayevskiy M.A., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Separation and purification of methyl isobutyl ketone from acetone+ isopropanol+ water+ methyl isobutyl ketone + methyl isobutyl carbinol + diisobutyl ketone mixture // ACS Omega. 2020. V. 5. № 39. P. 25365. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03718>
42. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. Технология переработки жидких отходов растворителей в производстве кремнийорганических эмалей // Экология и промышленность России. 2014. № 4. С. 11.
43. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. Создание ресурсосберегающих технологий в производстве кремнийорганических эмалей на основе ректификации. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 211.
44. Carotenuto G., Tesser R., Di Serio M., Santacesaria E. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst // Catalysis Today. 2013. V. 203. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.054>
45. Семёнов И.П., Писаренко Ю.А., Фролкова А.К. Разделение реакционной смеси процесса получения этилацетата дегидрированием этанола // Теор. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 411. <https://doi.org/10.7868/S0040357117030113> [Semenov I.P., Pisarenko Y.A., Frolkova A.K. Separation of a reaction mixture of ethyl acetate production via ethanol dehydrogenation. Theor. Found. Chem. Eng. // 2017. Т. 51. № 4. С. 418. <https://doi.org/10.7868/S0040357117030113>].
46. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Фролкова А.В. Интегральные инварианты Пуанкаре и разделяющие многообразия диаграмм открытого равновесного испарения // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 2. С. 168. <https://doi.org/10.7868/S004035711206022X> [Serafimov L.A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Poincaré integral invariants and separating manifolds of equilibrium open evaporation diagrams // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. Т. 47. № 2. С. 124. <https://doi.org/10.7868/S004035711206022X>].