

ным взаимодействием, в том числе и поляр-поправок, в свою очередь, также сложна. Для упрощения рассмотрим лишь три составляющих выражения (1). Из него находим

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} = \frac{\partial \mu_0}{\partial q} + \frac{\partial \mu^{(I)}}{\partial q} + \frac{\partial \mu^{(II)}}{\partial q}. \quad (2)$$

Нетрудно видеть, что  $\frac{\partial \mu^{(I)}}{\partial q}$  и  $\frac{\partial \mu^{(II)}}{\partial q}$

взаимозависимы. Обе поправки обусловлены тем, что участие полярных групп С=О в межмолекулярном взаимодействии приведет к изменению соответствующего вектора поляризации, который опосредованно, через внутримолекулярное взаимодействие окажет влияние на гидроксильные связи этой же молекулы кроконовой кислоты. Такое влияние будет передаваться по всей цепи молекул связанных в кристалле межмолекулярными Н-связями. Из изложенного следует, что поскольку величина  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$  есть сумма нескольких

составляющих, которые могут иметь различные знаки, то для определения тенденции изменения ИК полос в каждом конкретном случае следует определить, какой из членов (1) является доминирующим.

Так как взаимное влияние векторов поляризации  $\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q}\right)^A$  и  $\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q}\right)^B$  при симметричных и антисимметричных колебаниях карбонильных связей не адекватно, вклад  $\frac{\partial \mu^{(II)}}{\partial q}$  при данных колебаниях различен по величине. Таким образом, выражение для отношения интенсивностей соответствующих колебательных полос будет задаваться выражением [6]

$$\frac{A_{as}}{A_s} = b^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}$$

УДК 547(045)

## АНАЛИЗ ПОТОВОКОВЫХ ГРАФОВ СИСТЕМЫ ВОДА - Н-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ - УКСУСНАЯ КИСЛОТА - Н-БУТИЛАЦЕТАТ

И.В. Сеселкин

*В работе выполнен термодинамико-топологический анализ фазовой диаграммы сложной четырёхкомпонентной системы вода - н-бутиловый спирт – уксусная кислота – н-бутилацетат. Исследованы типы особых точек диаграммы. Разработаны и проанализированы графы последовательности выделения фракций и потоковые графы. Предложены принципиальные технологические схемы разделения смеси.*

*Ключевые слова: термодинамико-топологический анализ, концентрационный симплекс, азеотропия, расслаивание, сепаратор, ректификационная колонна.*

ными эффектами. Строго говоря, каждая из

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные показали, что происходит изменение спектра внутримолекулярных колебаний, в частности наблюдается перераспределение интенсивностей полос молекулярных фрагментов, участвующих в водородных связях. Наблюдаемые изменения в спектре объясняются перераспределением электронной плотности в молекулах кроконовой кислоты.

Для описания наблюдаемых изменений спектров возможно использование модели парциальных осцилляторов.

### ЛИТЕРАТУРА

- Horiuchi S., Kumai R., Tokura Y. Hydrogen-Bonding Molecular Chains for High-Temperature Ferroelectricity // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P 2098–2103.
- Polar distortions in hydrogen bonded organic ferroelectrics / Stroppa A., Sante D., Horiuchi S. et al. // Physical Review B 2011. Vol. 84. P. 014101(1) - 014101(5).
- Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report) / E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein et al. // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. № 8. P. 1619-1636.
- Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal / Horiuchi S., Tokunaga Y., Giovannetti G. et al. // Nature 2010. Vol. 463. P. 789-792.
- Braga D., Maini L., Grepioni F. Crystallization from hydrochloric acid affords the solid-state structure of croconic acid (175 years after its discovery) and a novel hydrogen-bonded network // Cryst. Eng. Comm. 2001. №6. P. 1–3.
- Фадеев Ю.А. Спектроскопическое изучение взаимодействия парциальных осцилляторов на примере идентичных полярных связей в симметричных молекулах. // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. 1995. Вып. 6. С.190-208.

Один из способов получения витамина В<sub>2</sub> – конденсация пиримидинового компонента с вторичными ортоаминоазосоединениями ароматического ряда, содержащими два атома азота в орто-положении, необходимых для построения сращенного пиримидинового цикла [1].

В качестве среды для проведения конденсации используют различные органические растворители (этиловый спирт, диоксан, этиленгликоль, н-бутиловый спирт, н-бутилацетат и др.).

Реакция конденсации катализируется слабыми органическими кислотами, имеющими константу диссоциации от  $1,2 \cdot 10^{-3}$  до  $6,8 \cdot 10^{-5}$ , такими как уксусная, бензойная, янтарная, никотиновая и др.; при отсутствии катализатора выход рибофлавина снижается до 20 % [2].

В качестве рабочей смеси процесса конденсации используют бутанол-бутилацетатную смесь с добавлением катализатора – уксусной кислоты. При проведении процесса конденсации в жидкой фазе протекают обратимые реакции этерификации уксусной кислоты и гидролиза бутилацетата.

Для регенерации растворителей, как правило, используют специальные методы разделения, такие как экстрактивная и гетероазеотропная ректификация, значительно реже – экстракция, перапорация, адсорбция и др. [3].

В работе применялся термодинамико-топологический анализ [4] диаграмм фазового равновесия системы вода (1) - н-бутиловый спирт (2) - уксусная кислота (3) - н-бутилацетат (4), который позволяет выявить типы особых точек системы, определить термодинамические ограничения и выбрать возможные методы разделения сложных органических смесей.

Трёхмерный концентрационный симплекс (тетраэдр), соответствующий рассматриваемой смеси и развёртка его на поверхности представлены на рисунке 1а, б. Согласно литературным и экспериментальным данным [5,6], две тройные составляющие азеотропны, две остальные – зеотропны. В тетраэдре имеется десять особых точек: два тройных азеотропа ( $Az_{124}$ ,  $Az_{234}$ ), четыре бинарных ( $Az_{12}$ ,  $Az_{14}$ ,  $Az_{23}$ ,  $Az_{24}$ ) и четыре вершины, соответствующие чистым компонентам.

Из анализа типов особых точек [4] следует, что в рассматриваемой системе имеется один неустойчивый узел  $N_2^-$  (азеотроп  $Az_{124}$ ) и два устойчивых узла  $N_0^+$  и  $N_1^+$ , отве-

чающие н-бутилацетату и максимальному азеотропу  $Az_{23}$ . Остальные особые точки являются седлами относительно объёма тетраэдра:  $Az_{234}$  – отрицательное седло типа  $C_2^-$ ;  $Az_{12}$ ,  $Az_{14}$ ,  $Az_{24}$  – положительные бинарные седла  $C_1^+$ ; 1, 2 – отрицательные седла  $C_0^-$ ; 3 – положительное седло  $C_0^+$  (рисунок 2а). Точки 1, 2, 3,  $Az_{12}$ ,  $Az_{14}$ ,  $Az_{24}$  относительно границы тетраэдра являются сложными типа «седло-узел».

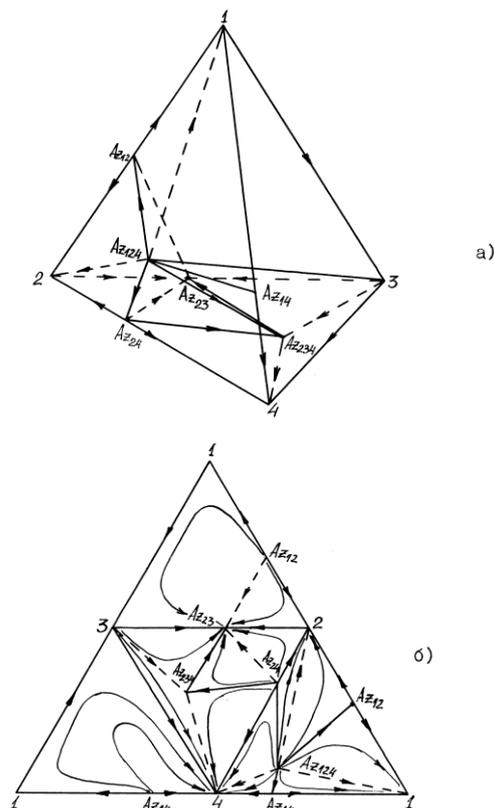


Рисунок 1 - Концентрационный симплекс (а) и развёртка его поверхности (б) системы вода (1) – н-бутиловый спирт (2) – уксусная кислота (3) – н-бутилацетат (4)

При наличии такого набора особых точек внутреннее пространство тетраэдра покрывается двумя трёхмерными пучками (выходящими из точки  $Az_{124}$ ) дистилляционных линий, для которых точки 4 и  $Az_{23}$  являются конечными. Разделяющее многообразие второго порядка проходит через точки  $Az_{124}$  – 1 – 3 –  $Az_{234}$  –  $Az_{24}$  деля объём тетраэдра на два объёма дистилляции. Один трёхмерный пучок дистилляционных линий располагается в пространстве, ограниченном следующими особыми точками:  $Az_{124}$ ,  $Az_{24}$ ,  $Az_{234}$ ,  $Az_{14}$ , 1, 3, 4. Второй трёхмерный пучок дистилляционных линий ограничен следующими особыми

точками тетраэдра:  $Az_{124}$ ,  $Az_{24}$ , 2,  $Az_{12}$ , 1, 3,  $Az_{234}$ ,  $Az_{23}$ . Объём тетраэдра распадается на восемь областей непрерывной ректификации, три из которых расположены в дистилляционной области, устойчивым узлом которой является н-бутилацетат.

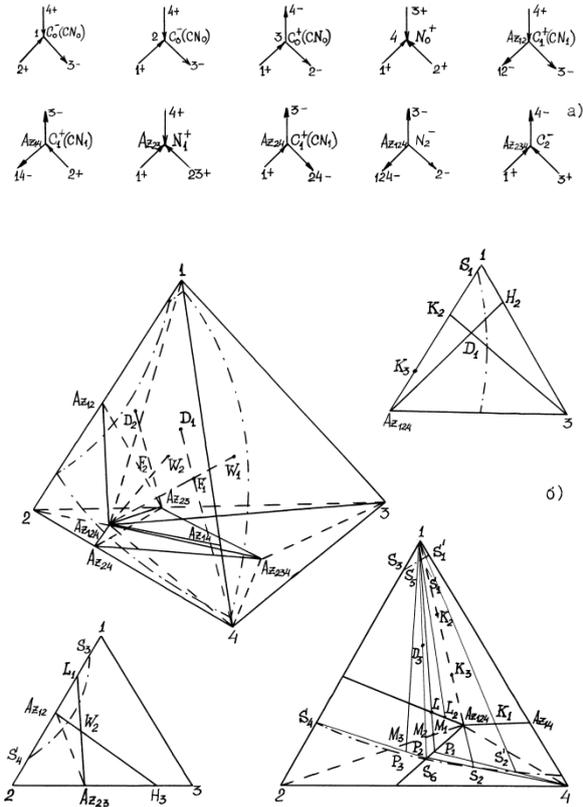


Рисунок 2 - Типы особых точек (а) и балансовый симплекс (б) системы вода (1)- н-бутиловый спирт (2) – уксусная кислота (3) – н-бутилацетат (4)

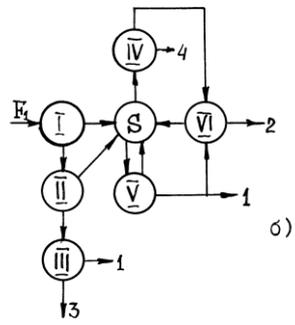
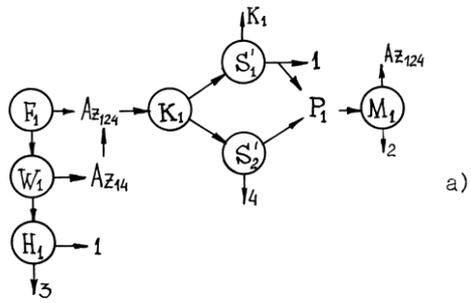
Основываясь на предельно возможных разделениях, обусловленных структурой диаграммы жидкость-пар, с учётом заданных составов исходных смесей, расположенных в областях непрерывной ректификации  $Az_{124} - 1 - 3 - 4$  ( $F_1$ ) и  $Az_{124} - Az_{12} - 1 - 3 - Az_{23}$  ( $F_2$ ), рассмотрим принципиально возможные пути их разделения с помощью балансового концентрационного симплекса (рисунок 2б).

Из смеси, характеризующейся точкой состава  $F_1$  по первому заданному разделению можно выделить, согласно линии материального баланса  $Az_{124} - F_1 - W_1$  (рисунок 3), азеотроп состава  $Az_{124}$  и тройную смесь со-

става  $W_1$ . Графы последовательности выделения фракций, потоковые графы и принципиальная технологическая схема разделения (ПТСР) первого заданного разделения смеси  $F_1$  изображены на рисунке 3а, б, г.

Точка состава  $W_1$  расположена на грани 1 – 3 – 4 и при ректификации по первому заданному разделению в дистиллят выделяется азеотроп  $Az_{14}$ , который затем смешивается с  $Az_{124}$  (полученным на первой колонне). Образовавшийся состав расположен на разделяющей  $Az_{124} - Az_{14}$  (точка  $K_1$ ), при его расщеплении из водного слоя  $S_1$  выделяется вода, а из органического  $S_2$  - н-бутилацетат. Разделение дистиллята состава  $P_1$  предусмотрено с помощью азеотропной ректификации.

Недостатком этого варианта ПТСР является то, что уксусная кислота, наиболее реакционноспособный и коррозионно-агрессивный компонент, выводится лишь на третьей ректификационной колонне. Схема содержит шесть колон и один сепаратор. Число колонн можно сократить, если использовать азеотропную ректификацию, применяя в качестве разделяющего агента н-бутилацетат; при этом в кубе колонны II можно получить уксусную кислоту (фрагмент схемы представлен на рисунке 3в).



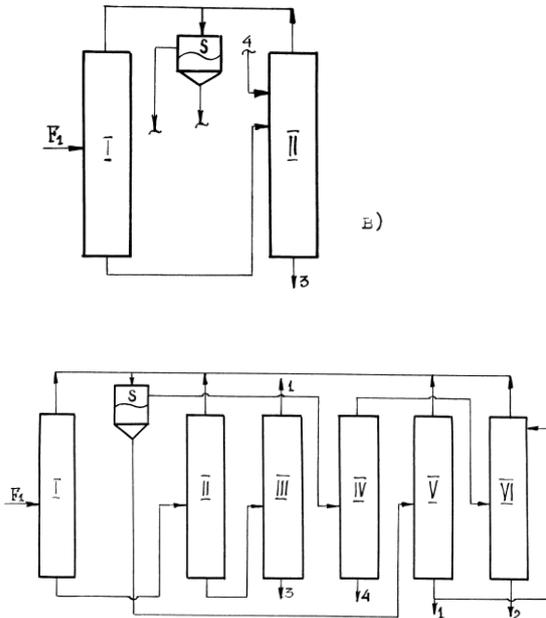


Рисунок 3 - Вариант I ПТСР смеси вода – н-бутиловый спирт – уксусная кислота – н-бутилацетат  
 а, б – граф последовательности выделения фракций т потоковый граф; в – вариант выделения уксусной кислоты; г- ПТСР

Осуществление второго заданного разделения смеси  $F_1$  по балансовой линии  $D_1 - F_1 - 4$  позволяет выделить в кубе колонны уксусную кислоту, а в дистилляте смесь  $K_2$ , состав которой расположен на разделяющей  $Az_{124} - 1$  (рисунок 4а, б, в). Этот вариант схемы разделения предусматривает использование пяти колонн и одного сепаратора. К недостаткам следует отнести выделение н-бутилацетата на двух колоннах. Однако этот вариант по сравнению с предыдущим имеет ряд преимуществ: меньшее число рециклов, более простая обвязка колонн.

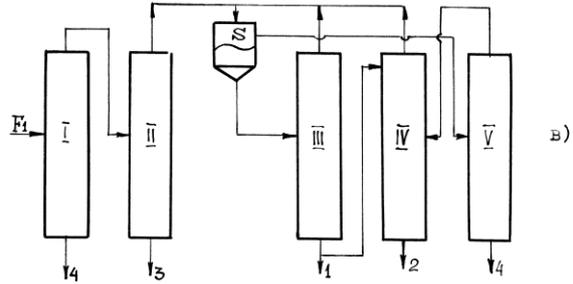
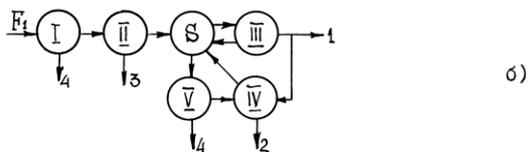
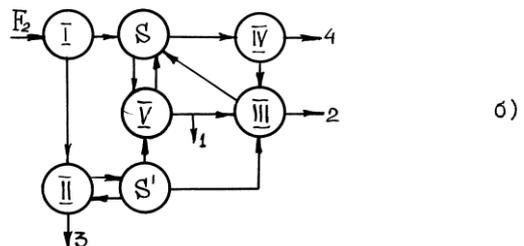
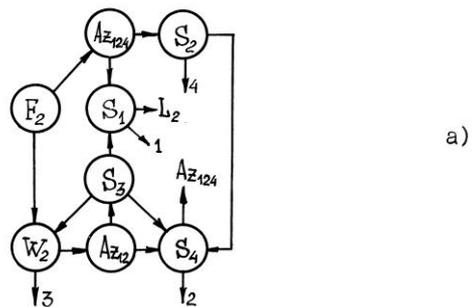


Рисунок 4 - Вариант II ПТСР смеси вода (1) – н-бутиловый спирт (2) – уксусная кислота (3)– н-бутилацетат (4)  
 а, б – графы; в - ПТСР

Используя первое заданное разделение исходной смеси состава  $F_2$ , расположенной в области непрерывной ректификации  $Az_{124} - Az_{12} - 1 - 3 - Az_{23}$ , в кубовом продукте получается тройная смесь состава  $W_2$ . Последующее разделение кубового продукта приводит к выделению в кубе колонны II – уксусной кислоты, а в дистилляте азеотропа  $Az_{124}$ . Такое разделение возможно осуществить, используя азеотропную ректификацию со сложным разделяющим агентом – водным слоем сепаратора S. Графы последовательности выделения фракций, потоковые графы и ПТСР исходной смеси состава  $F_2$  изображены на рисунке 5а, б, в.



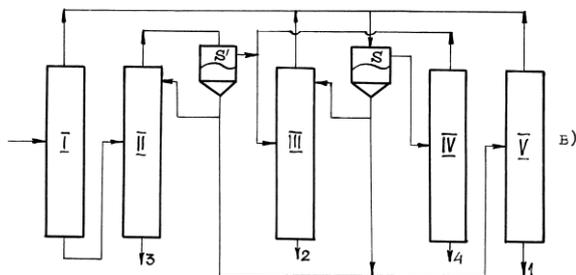


Рисунок 5 - Вариант III ПТСР смеси вода (1) – н-бутиловый спирт (2) – уксусная кислота (3) – н-бутилацетат (4)  
а, б – граф последовательности выделения фракций и потоковый граф; в – ПТСР

При использовании второго варианта разделения смеси состава  $F_2$  (рисунок 6а, б, в) необходима схема, состоящая из четырёх колонн и двух сепараторов. Выделение уксусной кислоты, как коррозионно-опасного компонента, осуществляется на I колонне, что позволяет для изготовления последующих колонн использовать обычные для этих целей марки стали. Схемой предусмотрено применение двух сепараторов, так как первый из них работает в области составов  $2 - Fz_{124} - Az_{24}$ , а второй в области  $Az_{124} - Az_{24} - 4$ , т.е. конечными продуктами в каждой области будут соответственно н-бутиловый спирт и н-бутилацетат. ПТСР этого варианта имеет очевидные преимущества по сравнению с вариантами первого заданного разделения.

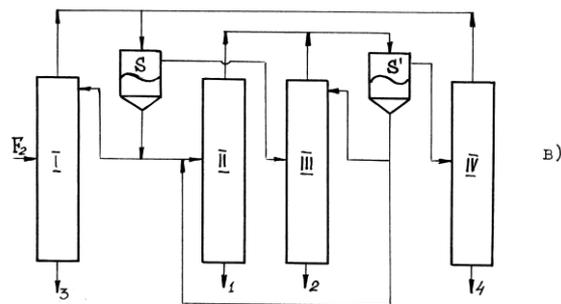
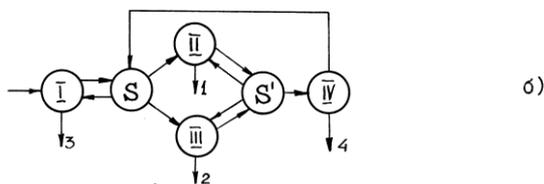
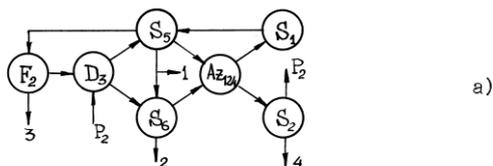


Рисунок 6 - Вариант IV ПТСР смеси вода (1) – н-бутиловый спирт (2) – уксусная кислота (3) – н-бутилацетат (4) а, б – граф последовательности выделения фракций и потоковый граф в - ПТСР

Окончательный выбор принципиальной технологической схемы разделения смеси может быть выполнен после проведения натурного и машинного экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шнайман Л.О. Производство витаминов. М.: Пищевая промышленность, 1973. – 439 с.
2. Березовский В.М. Химия витаминов. М.: Пищевая промышленность, 1973. - 632 с.
3. Жаров В.Т. Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.
4. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных смесей. Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, № 1, - с.74 – 85.
5. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. – Л.: Химия, 1971. – 848 с.