УДК 66.011:66.048.3

СИНТЕЗ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СМЕСЕЙ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

А.В. Фролкова[@], А.Д. Меркульева, И.С. Гаганов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия
[@]Автор для переписки, e-mail: frolkova_nastya@mail.ru

Представлен анализ современного состояния исследования структур схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, а также использовании гетероазеотропной ректификации. Показано, что работы зарубежных авторов, посвященные исследованию схем с сепараторами, в большей степени ориентированы на поиск путей снижения энергозатат путем введения дополнительных сепараторов, сочетания нескольких методов (экстрактивная и гетероазеотропная ректификация), использования сложных колонн с выносными сепараторами. Задача синтеза всего множества схем в этих работах не ставится. В настоящей работе синтезировано полное множество схем разделения различной структуры, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, в том числе с использованием колонн с выносным сепаратором, для трехкомпонентных смесей вода – бутилацетат – метанол и метанол – гептан – вода. В качестве метода исследования выбрано математическое моделирование в программном комплексе AspenPlus с использованием уравнения локальных составов NRTL (относительная ошибка описания равновесий жидкость–пар и жидкость–жидкость не превышает 5%). Подобраны параметры работы ректификационных колонн (число теоретически тарелок, тарелка питания, флегмовое число) и определены суммарные энергозатраты, обеспечивающие получение веществ чистотой, отвечающих ГОСТ. Проведен сравнительный анализ схем различной структуры. Для систем пропанол-1 – вода – бутанол-1, этилацетат – вода – бутилацетат обоснована необходимость разновысотной подачи исходной смеси и разделяющего агента, обусловленная наличием экстрактивного эффекта. Аналитический обзор современных публикаций (2010–2017 гг.) и результаты собственных исследований позволили сформулировать ряд рекомендаций по синтезу энергоэффективных схем, основанных на сочетании ректификации и расслаивания.

Ключевые слова: *расслаивание, равновесие жидкость–жидкость, сочетание ректификации и расслаивания, флорентийский сосуд, энергозатраты.*

Для цитирования: Фролкова А.В., Меркульева А.Д., Гаганов И.С. Синтез схем разделения расслаивающихся смесей: современное состояние проблемы // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 5-22.

SYNTHESIS OF FLOWSHEETS FOR SEPARATION OF MULTIPHASE MIXTURES: STATE OF THE ART

A.V. Frolkova[@], A.D. Merkulyeva, I.S. Gaganov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia
[@]Corresponding author e-mail: frolkova_nastya@mail.ru

The paper presents an analysis of the current state of research on separation flowsheets based on the combination of distillation and phase separation processes, as well as heteroazeotropic distillation. It is shown that the works of foreign researchers devoted to the study of flowhseets with decanters are more focused on finding ways to reduce energy consumption by introducing additional separators, a combination of several methods (extractive and heteroazeotropic complex columns with external decanters. The task of synthesizing all possible separation flowsheets is not considered in these works. In this paper, a complete set of flowsheets of different structures based on the combination of distillation and phase separation processes, including the use of columns with an external decanter, is proposed for water – butyl acetate – methanol and methanol – heptane-water ternary mixtures separation. Aspen Plus and NRTL model were used for mathematical modelling of phase equilibrium (the relative error of describing liquid-vapor and liquid-liquid equilibrium is less than 5%) was chosen as a method of research. Operating parameters for distillation columns (the number of theoretical plates, feed plate, reflux ratio) and the total energy consumption were obtained for each case. The necessity of using a double feed-plate column for separating of propanol-1 – water – butanol-1 and ethyl acetate – water – butyl acetate ternary systems was explained by the presence of extractive effect. Analytical review of modern publications and results of own research allowed to formulate a number of recommendations for the synthesis of energy effective flowsheets based on a combination of distillation and phase separation processes.

Keywords: *three-phase separation, liquid–liquid equilibrium, combination of distillation and phase separation processes, decanter, energy consumption.*

For citation: Frolkova A.V., Merkulyeva A.D., Gaganov I.S. Synthesis of flowsheets for separation of multiphase mixtures: State of the art. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2018; 13(3): 5-22. (in Russ.)

Введение

Одним из основных методов разделения многокомпонентных жидких смесей в технологии основного органического и нефтехимического синтеза, нефтепереработке остается ректификация [1–4]. Преодоление термодинамических ограничений, накладываемых на этот процесс парожидкостным равновесием, возможно за счет реализации принципа перераспределения полей концентраций между областями разделения [5].

В монографии [2] проведен анализ отечественной и зарубежной литературы по применению специальных приемов ректификационного разделения азеотропных смесей. Согласно обзору литературных источников за период 1999–2009 гг. [2], около 48% публикаций посвящено экстрактивной ректификации, 37% – гетероазеотропной ректификации и сочетанию ректификации с расслаиванием, 13% – комплексам колонн, работающих под разным давлением, 2% – другим методам.

В настоящей работе представлен анализ современного состояния и собственные результаты исследования структур схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, а также использовании гетероазеотропной ректификации. Расслаивающиеся системы, прежде всего содержащие воду, широко представлены в технологиях органических веществ и в смежных отраслях. Специфика разделения смесей конкретного состава определяется не только структурой диаграммы парожидкостного равновесия [1, 2, 6], но и в значительной степени равновесием жидкость–жидкость [6, 7].

Обзор литературы

Можно выделить два приема разделения, основанных на использовании самопроизвольного явления расслаивания: гетероазеотропная ректификация и сочетание ректификации и расслаивания. Гетероазеотропная ректификация (ГАР) подразумевает добавление разделяющего агента (РА), как правило, к гомогенной азеотропной смеси и образование гетероазеотропа с минимальной температурой кипения с одним из исходных компонентов. Классическая ГАР – обезвоживание спиртов (этанол, изопропанол) с разделяющим агентом бензолом [1, 2], толуолом [8], циклогексаном [8–10].

Исследования процесса ГАР направлены на подбор разделяющих агентов, выявление стационарных состояний или создание систем управления процессом [11–17]. Изучается влияние наличия расслаивания жидкой фазы на массообмен в ректификационной колонне, обсуждаются технологические особенности строения колонны, условия эксплуатации, влияние температуры подаваемой смеси на процесс разделения [18–20].

Таблица 1 иллюстрирует современное (2010–2017 гг.) состояние исследований гетероазеотропной ректификации различных смесей, таблица 2 – сочетания ректификации и расслаивания (без добавления разделяющего агента).

Таблица 1. Гетероазеотропная ректификация

Исходная разделяемая смесь	Разделяющий агент
Этанол – вода	Бутанол-1 [21], диизопропиловый эфир [22], циклогексан [23], толуол [24]
Пропанол-1 – вода	Пропилацетат [25]
Пропанол-2 – вода	Циклогексан [26–30]
п-Ксилол – вода	Пропилацетат [31]
Метилацетат – вода	Пропилацетат [31]
Муравьиная кислота – вода	Пропилформиат [32]
Уксусная кислота – вода	Этилацетат [33]

Таблица 2. Сочетание ректификации и расслаивания

Разделяемая смесь	Литература
Толуол – метанол – вода	[34]
Бензол – *трет*-бутанол – вода	[35]
Этанол – толуол – вода	[35]
Циклогексанон – циклогексанол – вода	[36, 37]
Пропанол-1 – циклогексан – ацетонитрил	[36]
Пропанол-2 – 1,2- дихлорэтан – вода	[38]
Бутанол-1 – вода – толуол	[39]
Пропанол-2 – ацетонитрил – гексан	[40]
Метилметакрилат – метанол – вода	[41]
Гексан – циклогексан – фурфурол – вода	[42]
Аллилхлорид – вода – метанол – эпихлоргидрин	[43, 44]
Бутанол-1 – хлорбензол – толуол – вода	[45, 46]

Обзор исследований по разделению систем, характеризующихся наличием трех жидких фаз, приведен в работе [47].

Одним из перспективных приемов разделения многокомпонентных смесей является использование разделяющих агентов, проявляющих экстрактивный эффект (направленное изменение относительной летучести исходных компонентов) и образующих гетероазеотроп с минимальной температурой кипения. Данный прием был экспериментально установлен в работе [48]. Обязательным условием его реализации является разноуровневая подача (противоток) исходной смеси и разделяющего агента. В более поздних работах этот прием получил название «экстрактивно-гетероазеотропная ректификация» [49, 50]. Если в качестве РА используется компонент исходной смеси, то процесс носит название «автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификации (АЭГАР)» [2, 46, 49, 50–55]. Данный метод упоминается в работе 1979 года [49], в которой автоэкстрактивый гетероазеотропный агент вода используется при разделении восьмикомпонентной смеси, образующейся на стадии дегидратации метилфенилкарбинола при совместном получении стирола и окиси пропилена. В работе [39] рассмотрено разделение зеотропной смеси компонентов (дихлорметан – ацетон) с относительной летучестью, близкой к единице, с использованием в качестве разделяющего агента воды, увеличивающей летучесть дихлорметана и образующей с ним гетероазеотроп. Следует отметить, что утверждение авторов [51–55] о том, что метод «*extractive heterogeneous-azeotropic distillation*» был предложен в начале 2000-ых годов со ссылкой на работы Szanyi A. и др. (2004; 2005), не вполне корректно.

Особенности структуры диаграммы фазового равновесия разделяемой системы определяют структуру разделительного комплекса: число ректификационных колонн, флорентийских сосудов (расслаивание дистиллятного или кубового продукта). В различных источниках оборудование, в котором происходит расслаивание, имеет разное название: флорентийский сосуд, сепаратор, отстойник, декантатор. В статье будем придерживаться первых двух терминов. В литературе [56–59] исследуют ректификационные колонны с выносным сепаратором. Использование такой колонны возможно при наличии на диаграмме седловидного гетероазеотропа [34], а именно: для диаграмм класса 3.1.0 тип 2 и 3.3.0 тип 1а. Пример диаграммы фазового равновесия и колонны с выносным сепаратором приведен на рис. 1.

Фракцию, близкую составу седловидного гетероазеотропа, отбирают из средней части ректификационной колонны и направляют в сепаратор. Из одного равновесного жидкого слоя выделяется

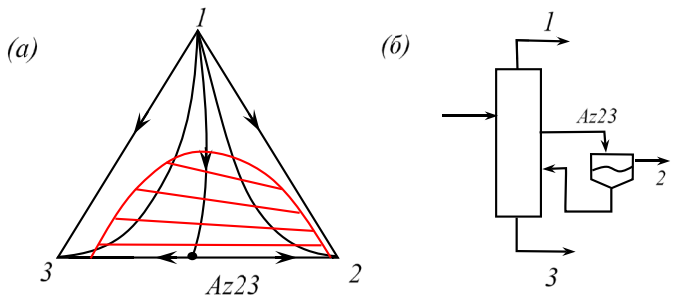

Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия трехкомпонентной системы и схема разделения (ректификационная колонна с выносным сепаратором). Адаптировано из [59].

компонент 2, второй слой возвращается в колонну ниже уровня отбора азеотропного состава. Возможность такого разделения проиллюстрирована на примере системы ацетон – вода – бутанол-1 [58, 59]. Авторы указывают на трудность подбора параметров работы таких колонн, что в первую очередь может быть связано с неустойчивой работой колонны.

Одним из приоритетных направлений развития высокотехнологичных производств сегодня является энергосбережение [4, 36, 60, 61]. Методы разделения, основанные на сочетании ректификации и расслаивания, относятся к энергоэффективным приемам, что обусловливается следующими причинами: во-первых, расслаивание – самопроизвольный процесс, не требующий затрат энергии; во-вторых, для выделения продуктов из равновесных жидких слоев, как правило, используют отгонные колонны, не требующие орошения или с минимальным орошением; и, в-третьих, если компоненты смеси практически нерастворимы друг в друге, один или оба равновесных слоя могут представлять собой продуктовые потоки, не требующие дополнительной очистки.

В работе [62] рассмотрено разделение смеси пропанол – вода в присутствии *н*-бутанола. Диаграмма фазового равновесия тройной смеси содержит два бинарных азеотропа: пропанол – вода (неустойчивый узел) и бутанол – вода (седло). Схема разделения содержит две колонны: в первой колонне организуется разноуровневая подача исходной бинарной смеси и разделяющего агента (последний подается выше). При этом в дистилляте образуется смесь воды и бутанола, близкая к составу седловидного азеотропа, а в кубе – зеотропная смесь спиртов. Дистиллят первой колонны направляется в сепаратор, после которого слой, обогащенный бутанолом, подают на орошение колонны, а водный отводят как самостоятельный продуктовый поток. Обоснование разноуровневой подачи разделяющего агента и исходной смеси в работе [62] не приведено.

Авторы [36, 59] отмечают сложность синтеза схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, обусловленную возможностью различной организации потоков, расположением аппаратов в схеме, последовательностью выделения компонентов. Не всегда заранее можно сказать, какой из вариантов будет выгоднее с экономической точки зрения. В работе [59] проведено сравнение схем, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, для разделения трехкомпонентных смесей ацетон – бутанол – вода и этилацетат – вода – бутилацетат. Рассмотрим данные примеры подробнее.

На рис. 2 приведена фазовая диаграмма и предложенные автором [59] схемы разделения. Система содержит один бинарный гетероазеотроп вода – бутанол седловидного типа (класс системы 3.1.0 тип б по классификации Серафимова Л.А. [63]).

Первая схема представляет собой комплекс колонна – сепаратор (колонна с выносным сепаратором), вторая содержит колонну и комплекс, состоящий из колонны и двух сепараторов (рис. 2 *б*, *в*).

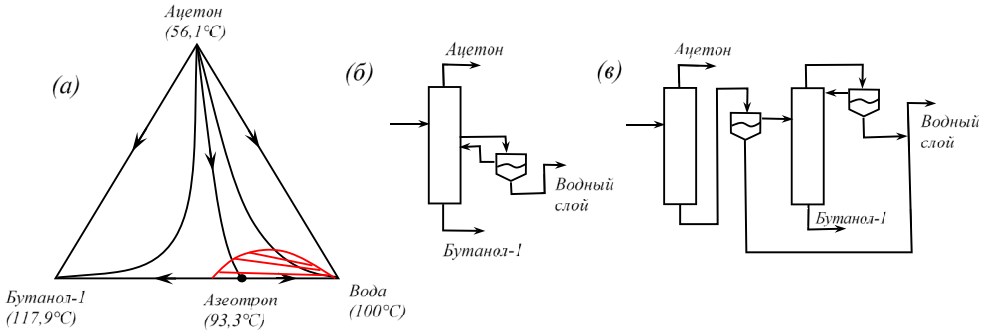

Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия (*а*) и схемы разделения (*б, в*) тройной смеси ацетон – бутанол – вода. Адаптировано из [59].

Разделение смеси в соответствии с первым вариантом приводит к экономии в 25% от суммарных затрат по сравнению со вторым вариантом [59].

На рис. 3 приведены фазовая диаграмма и схемы разделения смеси этилацетат – вода – бутилацетат. Схемы отличаются числом аппаратов (2–3 колонны, 1–4 сепаратора), особенностью подачи смеси (в сепаратор или в колонну; одно- и двухуровневым вводом потоков). Для схем, представленных на рис. 3 *в, г, е, ж,* были подобраны параметры работы колонн, а также определены суммарные энергозатраты, которые, соответственно, составили: схема (*в*) – 823; (*г*) – 849; (*е*) – 922; (*ж*) – 951 кВт (на 100 кмоль/ч исходной смеси) [59].

Для схемы, представленной на рис. 3 *д*, затраты не приведены, поскольку автору не удалось подобрать параметры работы первой колонны, обеспечивающие получение в дистилляте смеси состава, близкого к азеотропу вода – бутилацетат (причины в работе не указаны). Тем не менее, отметим, что соотношение количеств бутилацетата и исходной смеси в схемах (*г*) и (*д*) рис. 3 одинаковы (1/1.8), однако различен состав смеси, подаваемой в колонну: рис. 3 г – $x_{ЭА}$ = 40.3; $x_{В}$ = 17.8; $x_{БА}$ = 41.9 % мол. (состав потока после отделения водного слоя); рис. 3 д – $x_{ЭА}$ = 15.0; $x_{В}$ = 70.0; $x_{БА}$ = 15.0 % мол (исходный состав смеси). Данная информация будет использована нами в дальнейшем при оценке экстрактивного эффекта бутилацетата.

P. Prayoonyong [59] отмечает, что использование предварительного расслаивания выгодно, когда в результате разделения в сепараторе удается отделить

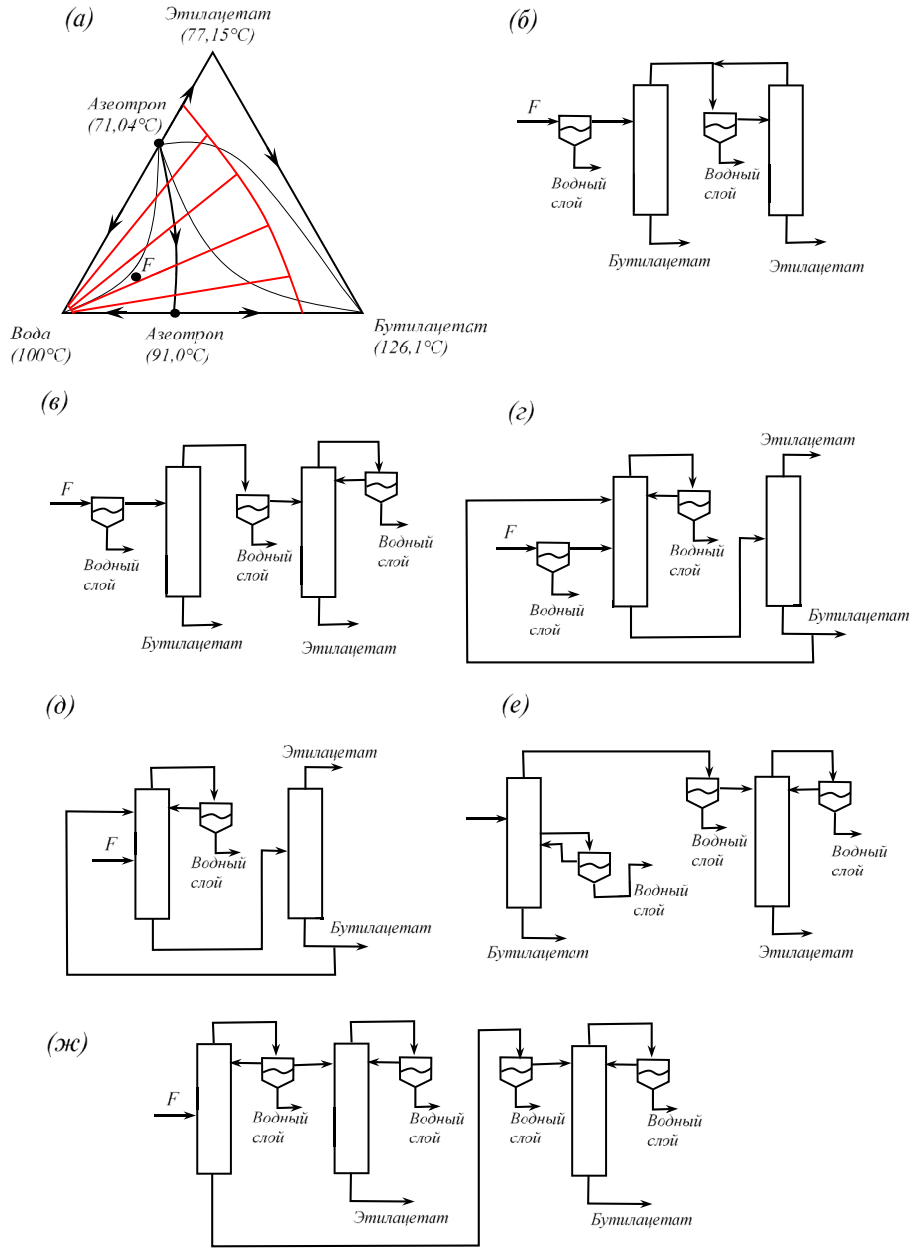

Рис. 3. Диаграмма фазового равновесия (*а*) и схемы разделения (*б*)–(*ж*) тройной смеси этилацетат – вода – бутилацетат. Адаптировано из [59].

значительную часть водного потока (исходный состав смеси обогащен водой – более 70%), а дальнейшему разделению уже подвергается органический слой. Если сравнивать схемы (*б*) и (*в*) рис. 3, то использование дополнительного сепаратора позволяет снизить энергозатраты по сравнению со схемой с двумя сепараторами. Использование колонны с выносным сепаратором (рис. 3 *е*) оказалось в данном случае малоэффективным. Для разделения смеси этилацетат – вода – бутилацетат менее энергозатратной оказалась схема (*в*).

В работе [36] рассмотрены схемы разделения промышленной смеси вода – циклогексанон – циклогексанол (производство циклогексанона), основанных на сочетании ректификации и расслаивания и отличающихся своей структурой, а также реализацией первого или второго заданного разделения в первой колонне (рис. 4); проведено сравнение схем разделения.

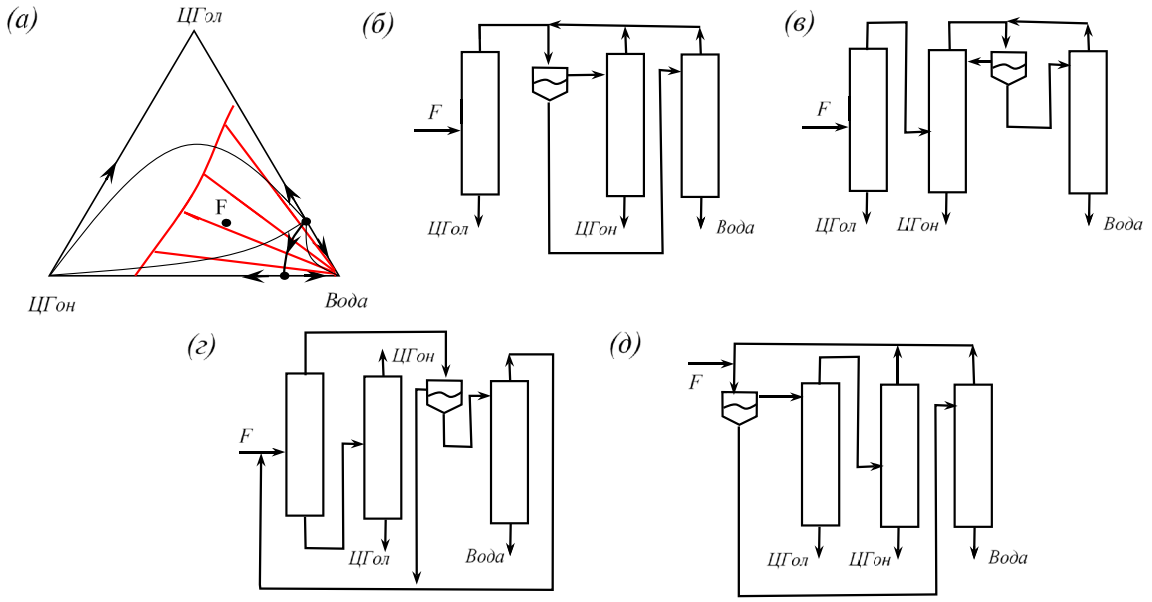

Рис. 4. Фазовая диаграмма (*а*) и схемы разделения (*б*) – (*д*) трехкомпонентной смеси вода – циклогексанол (*ЦГол*) – циклогексанон (*ЦГон*). Адаптировано из [36].

Схемам отвечают следующие энергозатраты: рис. 4 (*б*) – 26.7; (*в*) – 31.2; (*г*) – 29.6; (*д*) – 62.4 кВт (на 1 кмоль/ч исходной смеси). Согласно полученным результатам, энергоэффективной является схема (*б*) рис. 4, характеризующаяся меньшими количествами дистиллятов колонн и значениями флегмовых чисел по сравнению с другими схемами. Схемы (*в*) и (*г*) рис. 4 сравнимы по энергозатрам, однако схема (*в*) предпочтительнее, поскольку требует колонн с меньшим числом ступеней разделения [36]. Схема с предварительным расслаиванием является наиболее энергоемкой.

Результаты работ [36, 59] наглядно показывают, что однозначного ответа на вопрос об оптимальной структуре схем разделения, содержащих ректификационные колонны и сепараторы, нет.

Еще один фактор, влияющий на энергозатраты конкретной схемы разделения, – реализация четких и получетких разделений в ректификационных колоннах. Так, в работе [36] на примере схемы разделения смеси пропанол-1 – циклогексан – ацетонитрил показано, что в ряде случаев получеткое разделение в колонне (когда состав одного из потоков колонны – куба или дистиллята – не принадлежит границе области дистилляции) может быть более энергетически выгодно по сравнению с четким разделением, что обусловлено меньшими значениями флегмовых чисел. В целом, авторы [36] отмечают, что энергоэффективному варианту разделения будет соответствовать некоторое соотношение количества дистиллята и флегмового числа колонны. Другие источники, посвященные изучению связи условий разделения (четкие получеткие) с энергозатратами схем разделения с флорентийскими сосудами, нам найти не удалось.

В работах [64–66] обсуждается вопрос определения числа свободных переменных (*f*) схем разделения с флорентийскими сосудами, а также особенности выбора и задания свободных переменных, необходимых для решения балансовой задачи. За каждым из возможных решений (данная ситуация названа авторами поливариантностью балансовой задачи) стоят определенные количества материальных потоков (в первую очередь, дистиллятов и рециклов) в схеме разделения, а, следовательно, и энергозатраты. Наиболее простым авторы считают случай, когда $f = 0$ и в схеме удается полностью отделить один или несколько компонентов (снижение размерности балансовой задачи). Данный вывод согласуется с результатами работ [36], когда меньшие энергозатраты отвечают схемам с $f = 0$.

Анализируя литературные данные, можно отметить следующее: на сегодняшний день пока нет однозначного ответа на вопрос об оптимальной структуре схемы разделения, основанной на сочетании ректификации и расслаивания. Необходимо продолжать исследования в отмеченных выше направлениях и сформулировать практические рекомендации.

Работы зарубежных авторов, посвященные исследованию схем с сепараторами, в большей степени ориентированы на поиск путей снижения энергозатат путем введения дополнительных сепараторов, сочетания нескольких методов (экстрактивная и гетероазеотропная ректификация), использования сложных колонн с выносными сепараторами. Задача синтеза всего множества схем в этих работах не ставится.

Нами для разделения трехкомпонентных систем в схемах с флорентийскими сосудами будет синтезировано всё множество схем различной структуры, рассмотрена возможность и целесообразность использования дополнительных сепараторов для снижения энергозатрат отдельных схем, а также колонн с выносным сепаратором. В качестве объектов исследования выбраны экспериментально изученные (для проверки адекватности математического моделирования) системы: вода – бутилацетат – метанол эквимолярного состава и метанол – гептан – вода (исходный состав $x_М$ = 0.4; $x_г$ = 0.1 мол. дол.). Диаграммы фазового равновесия систем, в частности, особенности взаимного расположения сепаратрис и симплексов расслаивания, а также принадлежность точки исходного состава конкретным областям ректификации позволяют синтезировать множество схем разделения с флорентийскими сосудами, в том числе, описанные в работе [59].

Для систем пропанол-1 – вода – бутанол-1, этилацетат – вода – бутилацетат будет проведен дополнительный расчет относительной летучести компонентов с целью обоснования необходимости разновысотной подачи исходной смеси и разделяющего агента.

Сопоставительный анализ схем разделения в совокупности с литературными данными позволит сформулировать рекомендации по выбору рациональных схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания.

Вычислительный эксперимент

Вычислительный эксперимент проводили с использованием математического моделирования в программном комплексе AspenPlus®. Для описания фазового равновесия систем пропанол-1 – вода – бутанол-1, этилацетат – вода – бутилацетат и вода – бутилацетат – метанол выбрано уравнение NRTL, для системы метанол – гептан – вода – уравнение UNIQUAC. Выбор моделей обусловлен наличием во всех системах компонентов с ограниченной взаимной растворимостью, а также определяется относительной ошибкой (не более 5%) описания равновесий жидкость–пар и жидкость–жидкость.

Адекватность моделирования проверяли путем сопоставления экспериментальных и расчетных значений температур кипения чистых компонентов, азеотропных характеристик (состав и температура кипения), данных по растворимости компонентов (табл. 3 и 4).

Таблица 3. Экспериментальные [67–70] и расчетные азеотропные данные для систем пропанол-1 (П) – вода (В) – бутанол-1 (Б), этилацетат (ЭА) – вода (В) – бутилацетат (БА), метанол (М) – бутилацетат (БА) – вода (В), метанол (М) – гептан (Г) – вода (В) (101.325 кПа)

Азеотроп 1-2	$x_1^{расч.}$, % мол.	$x_1^{эксп.}$, % мол.	$\Delta x^{отн.}$, %	$T^{расч.}$, °C	$T^{эксп.}$, °C	$\Delta T^{отн.}$, %
В – П	42.26	43.30	2.4	88.16	87.71	0.5
В – Б	75.68	75.90	0.3	92.91	92.77	-0.2
В – ЭА	31.30	30.00	3.8	71.61	70.38	-4.3
В – БА	70.41	72.20	2.5	90.48	90.97	0.5
В – Г	44.58	44.94	0.8	79.37	79.20	-0.2
Г – М	46.74	45.34	-3.1	59.38	59.10	0.5

Таблица 4. Экспериментальные [71–73] и расчетные данные о равновесии жидкость–жидкость в бинарных системах вода (В) – бутанол (Б); вода (В) – этилацетат (ЭА); вода (В) – бутилацетат (БА); метанол (М) – гептан (Г); гептан (Г) – вода (В) (P = 101.325 кПа, T = 25 °C)

Бинарная система 1-2	x_1' (эксп.), % мол.	x_1" (эксп.), % мол.	x_1' (расч.), % мол.	x_1" (расч.), % мол.	Δx_1',%	Δx_1",%
В – Б	98.02	51.36	98.1	51.60	-0.1	-0.5
В – ЭА	98.37	11.5	98.39	11.8	-0.02	-2.6
В – БА	99.90	7.20	99.90	7.51	0.0	-4.3
В – Г	99.90	0.10	99.90	0.1	0.0	0.0
Г – М	17.30	89.10	18.10	91.55	-4.6	-2.7

Структура диаграмм фазового равновесия (жидкость–пар и жидкость–жидкость) исследуемых систем приведена на рис. 5. Для системы этилацетат – вода – бутилацетат диаграмма фазового равновесия приведена выше (рис. 3).

Диаграммы систем этилацетат – вода – бутилацетат, пропанол-1 – вода – бутанол-1, метанол – вода – гептан относятся к классу 3.2.0 тип 2б [63] и характеризуются наличием двух областей дистилляции; системы метанол – вода – бутилацетат – к классу 3.1.0 тип 2 [63] (две области дистилляции). Область двухфазного расслаивания закрытого типа присутствует на диаграммах систем пропанол-1 – вода – бутанол-1, метанол – вода – бутилацетат, открытого типа – в двух других смесях.

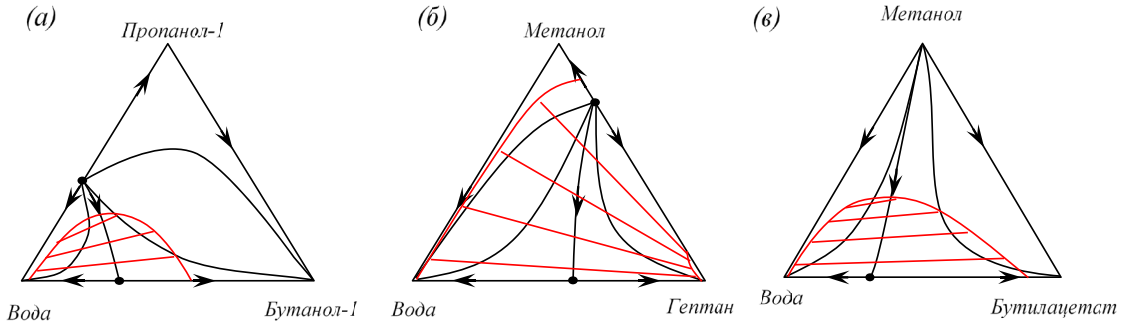

Рис. 5. Структура диаграммы фазового равновесия трехкомпонентных систем: пропанол-1 (П) – вода (В) – бутанол-1 (Б) (*а*); метанол (М) – гептан (Г) – вода (В) (*б*); метанол (М) – бутилацетат (БА) – вода (В) (*в*).

Исследование экстрактивного эффекта в системах пропанол-1 – вода – бутанол-1, этилацетат – вода – бутилацетат

В работе [59] рассмотрен эквимолярный состав смеси пропанол-1 – вода, подаваемой на разделение. Бутанол-1 используют как разделяющий агент и подают в колонну выше уровня подачи исходной смеси. Исследование изменения относительной летучести компонентов вода – пропанол-1 при увеличении концентрации бутанола-1 показало наличие экстрактивного эффекта в данной системе (рис. 6). Таким образом, схема, обсуждаемая в работе [59], представляет собой ни что иное, как комплекс экстрактивной ректификации. Особенность заключается в том, что разделяющий агент (бутанол-1) содержится как в кубе колонны (совместно с пропанолом-1), так и в дистилляте в составе бинарного гетероазеотропа вода – бутанол-1. Наличие расслаивания в данной бинарной системе позволяет отделить органический слой и направить его на орошение колонны экстрактивной ректификации.

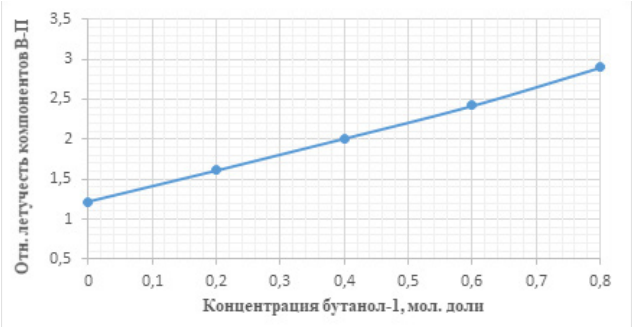

Рис. 6. Изменение относительной летучести компонентов вода (В) – пропанол-1 (П) при увеличении концентрации бутанола-1.

Для системы этилацетат – вода – бутилацетат рассмотрены два состава смеси, подаваемых в первую ректификационную колонну в соответствии со схемами разделения, представленными на рис. 3 *г* и *д*. В случае 3 *г* используют предварительное расслаивание для отделения части воды в составе водного слоя; состав (F_1), подаваемый в колонну, соответственно равен: $x_{ЭА}$ = 40.3; $x_В$ = 17.8; $x_{БА}$ = 41.9 % мол; в случае 3 *д* состав (F_2) равен $x_{ЭА}$ = 15.0; $x_В$ = 70.0; $x_{БА}$ = 15.0 % мол. [59]. В верхнюю часть колонны подается практически чистый бутилацетат.

Для приведенных исходных составов смеси проведен расчет парожидкостного равновесия и определено изменение относительной летучести пары компонентов вода – этилацетат при увеличении концентрации бутилацетата (рис. 7). Из рис. 7 видно, что

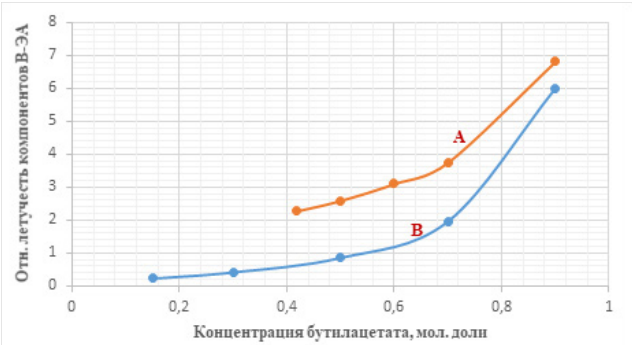

Рис. 7. Изменение летучести воды (В) относительно этилацетата (ЭА) при увеличении концентрации бутилацетата.

бутилацетат увеличивает летучесть воды по отношению к этилацетату, т. е. обладает экстрактивным эффектом. Однако согласно данным авторов [59], такое разделение оказалось эффективным только для схемы с предварительным расслаиванием. Данные материального баланса рассматриваемой ректификационной колонны (соотношение количеств потоков исходной смеси и бутилацетата 1/1.8) позволяют определить значение летучести воды относительно этилацетата: для схемы с предварительным расслаиванием данная величина равна 4.35 (точка А на рис. 7); для схемы без сепаратора – 1.48 (точка В на рис. 7). Для того, чтобы разделение в соответствии со схемой *д* рис. 3 стало возможным, необходимо увеличить количество подаваемого в первую колонну бутилацетата.

Таким образом, наличие в обеих системах экстрактивного эффекта и определяет необходимость и эффективность разноуровневой подачи исходной смеси и разделяющего агента.

Схемы разделения смеси метанол – бутилацетат – вода

На рис. 8 приведены схемы разделения тройной смеси эквимолярного состава (1 кмоль/ч). Водный слой в бинарной системе бутилацетат – вода содержит практически чистую воду (99.9 % мол.), поэтому он рассматривается в качестве продуктового потока без дальнейшей очистки.

Для каждой схемы проведен расчет материального баланса, а также подобраны параметры работы колонн (табл. 5). Критерием выбора оптимальных параметров здесь и далее были минимальные суммарные энергозатраты (ΣQ) при условии соответствия качества получаемых продуктов ГОСТ.

Полученные результаты показывают, что наличие дополнительного флорентийского сосуда в схеме (для организации орошения колонны одним из равно-

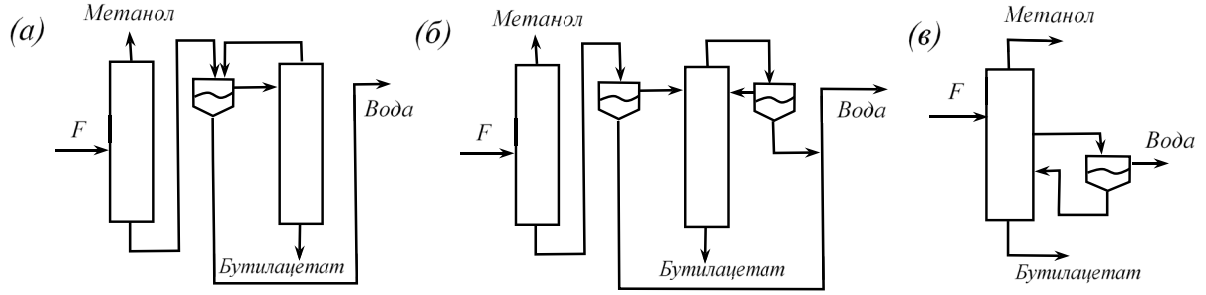

Рис. 8. Схемы разделения смеси метанол – бутилацетат – вода.

Таблица 5. Параметры работы ректификационных колонн схем разделения смеси метанол – бутилацетат – вода (рис. 8)

Колонна	N	N_F	R	D, кмоль/ч	W, кмоль/ч	X_D, мол. доли	X_W, мол. доли
Случай *а* рис. 8 (ΣQ = 23.00 кВт)							
1	39	10	5	0.34	0.66	0.9950 0.0045 0.0005	0.0026 0.4977 0.4997
2	3	2	0.01	0.0463	0.33	0.0150 0.5623 0.4227	0.0003 0.0022 0.9975
Соотношение потоков, покидающих сепаратор, – 1.14 (орг. слой / водный слой)							
Случай *б* рис. 8 (ΣQ = 22.81 кВт)							
1	39	10	5	0.34	0.66	0.9950 0.0045 0.0005	0.0026 0.4997 0.4977
2	3	2	0.01	0.0424	0.33	0.0173 0.3534 0.6293	0.0004 0.9956 0.0004
Соотношение потоков, покидающих сепаратор 1, – 1.2 (орг. слой / водный слой) *Соотношение потоков, покидающих сепаратор 2, – 0.41 (орг. слой / водный слой)*							
Случай *в* рис. 8 (ΣQ = 17.52 кВт)							
1	25	10	4.0	0.34	0.33	0.9950	0
	Тарелка отбора среднего потока – 16-я;					0.0010	0.9999
	подача слоя, обогащенного БА, – на 22-ю					0.0040	0.0001
Соотношение потоков, покидающих сепаратор, – 1.52 (орг. слой / водный слой)							

Примечание: компоненты указаны в следующей последовательности: метанол, бутилацетат, вода; все колонны работают при атмосферном давлении, температура во флорентийском сосуде 20 °С .

весных жидких слоев) позволяет снизить энергозатраты на разделение, однако незначительно (на 0.8 %). Использование колонны с выносным сепаратором наиболее эффективно (снижение энергозатрат более чем на 23% по сравнению с классической схемой).

Схемы разделения смеси метанол – гептан – вода

Для тройной смеси состава $x_М = 0.4$; $x_г = 0.1$ мол. долей (количество потока – 1 кмоль/ч) предложены пять вариантов схем разделения (рис. 9), отличающихся расположением ректификационных колонн и флорентийских сосудов.

В первых колоннах схем, представленных на рис. 9 *а–в*, реализуется первое или второе заданное разделение; в схемах *г* и *д* предусматривается предварительное расслаивание смеси с последующим ее разделением. В рассматриваемых схемах во флорентийский сосуд подают бинарную смесь метанол – гептан, растворимость компонентов которой не обеспечивает полное разделение. Для повышения качества продуктов в дальнейшем потребуются колонны доочистки и минимальное число ректификационных колонн будет равно трем.

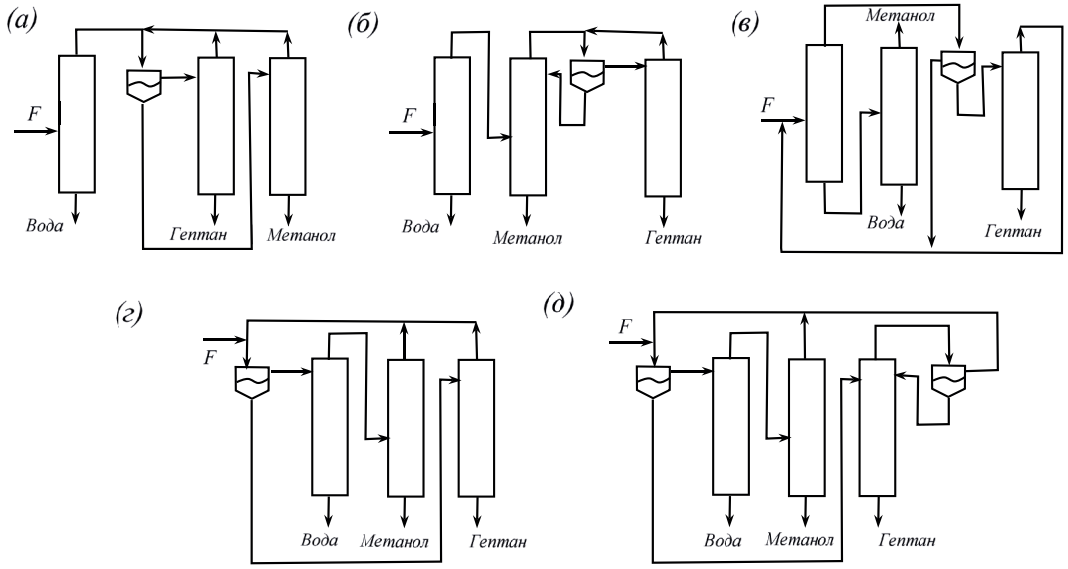

Рис. 9. Схемы разделения смеси метанол – гептан – вода.

Таблица 6. Параметры работы ректификационных колонн схем разделения смеси метанол – гептан – вода (рис. 9)

Колонна	N	N_F	R	D, кмоль/ч	W, кмоль/ч	X_D, мол. доли	X_W, мол. доли
Случай *а* рис. 9 (ΣQ = 15.92 кВт)							
1	22	17	1.2	0.5	0.5	0.7990 0.2000 0.0001	0.0010 0 0.9990
2	5	3	0.01	0.02	0.1	0.7403 0.0001 0.2596	0.0030 0 0.9970
3	8	3	0.01	0.33	0.4	0.7818 0.0004 0.2178	0.9952 0 0.0048
Соотношение потоков, покидающих сепаратор, – 6.08 (мет. слой / гепт. слой)							
Случай *б* рис. 9 (ΣQ = 20.86 кВт)							
1	22	17	1.2	0.5	0.5	0.7990 0.2000 0.0010	0.0010 0 0.9990
2	6	3	0.09	0.73	0.4	0.7492	0.9959
	подача слоя, обогащенного метанолом, на 2-ю тарелку					0.2508 0	0.0029 0
3	4	2	0.01	0.02	0.1	0.8464 0.1536 0	0.0029 0.9971 0
Соотношение потоков, покидающих сепаратор, – 5.25 (мет. слой / гепт. слой)							

Таблица 6. Окончание

Колонна	N	N_F	R	D, кмоль/ч	W, кмоль/ч	X_D, мол. доли	X_W, мол. доли
Случай *в* рис. 9 (ΣQ = 30.91 кВт)							
1	15	8	1.5	0.753	0.9	0.7743 0.2206 0.0051	0.4443 0 0.5557
2	16	12	1.6	0.4	0.5	0.9971 0 0.0029	0.0010 0 0.9990
3	5	3	0.1	0.02	0.1	0.7565 0.2427 0.0008	0.0018 0.9982 0
Соотношение потоков, покидающих сепаратор, – 5.28 (мет. слой / гепт. слой)							
Случай *г* рис. 9 (ΣQ = 39 кВт)							
1	21	16	1.7	0.5396	0.5	0.9947 0.0003 0.0005	0.0001 0 0.9990
2	3	2	0.001	0.1396	0.4	0.9845 0.0001 0.0154	0.9983 0.0014 0.0003
3	3	2	0.001	0.5214	0.1	0.0537 0.9444 0.0019	0.0001 0.9999 0
Соотношение потоков, покидающих сепаратор, – 1.67 (водн-мет. слой / гепт. слой)							
Случай *д* рис. 9 (ΣQ = 21.9 кВт)							
1	20	13	0.5	0.5396	0.5	0.9372 0.0069 0.0559	0.0010 0 0.9990
2	3	2	0.001	0.1396	0.4	0.9598 0.0164 0.0238	0.9976 0.0012 0
3	4	3	0.001	0.0577	0.1	0.2061	0.0002
подача слоя, обогащенного гептаном, на 2-ю тарелку						0.7899 0.0040	0.9998 0
Соотношение потоков, покидающих сепаратор 1, – 9.33 (водн-мет. слой / гепт. слой) *Соотношение потоков, покидающих сепаратор 2, – 0.083 (водн-мет. слой / гепт. слой)*							

Примечание: компоненты указаны в следующей последовательности: метанол, гептан, вода; все колонны работают при атмосферном давлении, температура во флорентийском сосуде 20 °C.

Заключение

Аналитический обзор современных публикаций и результаты собственных исследований, представленные в настоящей работе, позволили сформулировать ряд рекомендаций по синтезу энергоэффективных схем, основанных на сочетании ректификации и расслаивания.

В зависимости от расположения точки состава тройной расслаивающейся смеси, можно синтезировать ряд принципиальных схем разделения различной структуры. Определение числа свободных переменных схем (*f*) позволяет выявить те варианты разделения, для которых *f* принимает значение, равное нулю. Как правило, такие схемы содержат линейную составляющую и разделительный комплекс (полное выделение на первом этапе одного из компонентов позволяет снизить размерность балансовой задачи). При выборе структуры комплекса разделения оставшейся бинарной смеси, а именно: флорентийский сосуд–колонна–колонна или колонна–флорентийский сосуд–колонна, предпочтение следует отдать первому варианту (количество дистиллята колонн и флегмовые числа колонн меньше по сравнению со вторым вариантом). В этом случае экономия энергозатрат может составить порядка 20–30 %. Данные утверждения проиллюстрированы нами в настоящей работе, а также в [36].

В том случае, если число свободных переменных отлично от нуля, т.е. вся схема представляет собой разделительный комплекс, для решения балансовой задачи требуется задать некоторые переменные

(например, брутто-состав смеси, подаваемый в сепаратор, или соотношение количеств дистиллятного и кубового продукта в одной из колонн). Если первым апапаратом в таком комплексе стоит ректификационная колонна, то можно рекомендовать задавать соотношение D/W, которое будет отвечать четкому разделению, что позволит снизить величины дистиллятных потоков последующих колонн. Увеличение данного соотношения будет приводить к росту энергозатрат. Данное утверждение было доказано нами ранее [40]. В то же время в последующих колоннах использование получеткого разделения, как было показано в работе [36], может быть более выгодным по сравнению с четким разделением.

Эффективность использования предварительного расслаивания для разделения тройной смеси зависит в первую очередь от состава исходной смеси и особенностей структуры диаграммы расслаивания. В частности, как показывают результаты [59], такой вариант разделения может быть выгоден, если после флорентийского сосуда удается отделить один из равновесных жидких слоев, который будет представлять собой самостоятельный продукт (без дальнейшей очистки). Такое разделение возможно в системах с практически нерастворимыми друг в друге компонентами (водно-органические смеси).

Использование дополнительных сепараторов в схемах разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивании, в ряде случаев позволяет получить значительный выигрыш по энергозатратам.

Несмотря на то, что колонна с выносным сепаратором применима для ограниченного класса систем, ее использование может приводить к снижению энергозатрат, что подтверждается результатами авторов [58, 59], а также полученными в настоящей работе.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 16-19-10632.

Список литературы:

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
2. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы: монография. М.: Гуманитар. изд. центр «ВЛАДОС», 2010. 192 с.
3. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации / Под ред. Л.А. Серафимова. М.: Химия, 2004. 270 с.
4. Захаров М.К. Энергосберегающая ректификация. СПб., М., Краснодар: Лань СПб., 2018. 252 с.
5. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентрации между областями разделения как основа для создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193–201.
6. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем: в 2-х ч. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 442 с.
7. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3 Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 189 с.
8. Huang Hua Jiang, Ramaswamy Shri, Tschirner U.W., Ramarao B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries // Separation and Purification Technology. 2008. V. 62. № 1. P. 1–21.
9. Pokhrel Manish, Owusu Asante Daniel, Cho Jung Ho. Three column configuration for the separation of IPA-water using by heteroazeotropic distillation // Int. J. Appl. Eng. Res. 2016. V. 11. № 12. P. 7767–7771.
10. Jungho Cho, Jong-Ki Je. Optimization study on the azeotropic distillation process for isopropyl alcohol dehydration // Korean J. Chem. Eng. 2006. V. 23. № 1.

References:

1. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. The principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ.)
2. Frolkova A.K. Separation of azeotropic mixtures. Physico-chemical basics and technological methods. Moscow: Humanitarian Publishing Center “VLADOS”, 2010. 192 p. (in Russ.)
3. Komissarov Yu.A., Gordeev L.S., Vent D.P. Scientific principles of distillation process. Ed. by L.A. Serafimov. Moscow: Khimiya Publ., 2004. 270 p. (in Russ.)
4. Zakharov M.K. Energy-efficient distillation. Saint-Petersburg, Moscow, Krasnodar: Lan’ Publ. SPb., 2018. 252 p. (in Russ.)
5. Serafimov L.A., Frolkova A.K. The fundamental principle of redistribution of concetrations’ fields among distillation area as the base of development for technological complexes. *Teoreticheskie osnovy khimiheskoi tekhnologii* = Theoretical Foundation of Chemical Engineering. 1997; 31(2): 193-201. (in Russ.)
6. Storonkin A.V. The thermodynamics of heterogeneous systems: in 2 parts. Leningrad: LGU Publ., 1967. 442 p. (in Russ.)
7. Storonkin A.V. The thermodynamics of heterogeneous systems. Part 3. Leningrad: LGU Publ., 1969. 189 p. (In Russ.)
8. Huang Hua Jiang, Ramaswamy Shri, Tschirner U.W., Ramarao B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*. 2008; 62(1): 1-21.
9. Pokhrel Manish, Owusu Asante Daniel, Cho Jung Ho. Three column configuration for the separation of IPA-water using by heteroazeotropic distillation. *Int.*

P. 1–7.

11. Laroche L., Bekiaris N., Andersen H.W., Morari M. The curious behaviour of homogeneous azeotropic distillation—implications for entrainer selection // AIChE Journal. 1992. V. 38. № 9. P. 1309–1328.

12. Bekiaris N., Guttinger E. G., Morari M. Multiple steady states in distillation: Effect of VL(L) E inaccuracies // AIChE Journal. 2000. V. 46. № 5. P. 955–979.

13. Magnussen T.M., Michelsen L., Fredenslund A.A. Azeotropic distillation using UNIFAC // Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 1979. V. 56. № 4. P. 4.2/1–4.2/19.

14. Rovaglio M., Doherty F.M. Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns // AIChe Journal. 1990 V. 36. № 1. P. 39–52.

15. Wang C.J., Wong D.S., Chien I.-L., Shih R.F., Wang S.J., Tsai C.S. Experimental investigation of multiple steady states and parametric sensitivity in azeotropic distillation // Comp. & Chem. Eng. 1997. V. 21. P. 535–540.

16. Luyben W.L. Control of the heterogeneous azeotropic *n*-butanol/water // Energy & Fuels. 2008. V. 22. № 6. P. 4249–4258.

17. Wu Y., Chien I. design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water // Ind. & Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 23. P. 10564–10576.

18. Lao M.Z., Taylor R. Modeling mass-transfer in 3-phase distillation // Ind. & Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. № 11. P. 2637–2650.

19. Higler A., Chande R., Taylor R., Baur R., Krishna R. Non-equilibrium modeling of three-phase distillation // Comp. & Chem. Eng. 2004. V. 28. № 10. P. 2021–2036.

20. Junqueira T.L., Dias M.O.S., Maciel Filho R., Maciel M.R.W., Rossel C.E.V. Simulation of the azeotropic distillation for anhydrous bioethanol production: Study on the formation of a second liquid phase // Comp. Aided Chem. Eng. 2009. V. 27. P. 1143–1148.

21. Prayoonyong P. Conceptual design of heterogeneous azeotropic distillation process for ethanol dehydration using 1-butanol as entrainer // Maejo Int. J. Sci. & Technol. 2014. № 8. P. 334–347.

22. Franco J.P., Lladosa E., Loras S., Monton J.B. Thermodynamic analysis and process simulation of ethanol dehydration via heterogeneous azeotropic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. № 53. P. 6084−6093.

23. Franke M.B. MINLP optimization of a heterogeneous azeotropic distillation process: Separation of ethanol and water with cyclohexane as an entrainer // Comp. & Chem. Eng. 2016. V. 89. P. 204–221.

24. Zhao L., Lyu X., Wang W., Qiu J.S.T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation

J. Appl. Eng. Res. 2016; 11(12): 7767-7771.

10. Jungho Cho, Jong-Ki Je. Optimization study on the azeotropic distillation process for isopropyl alcohol dehydration. *Korean J. Chem. Eng.* 2006; 23(1): 1-7.

11. Laroche L., Bekiaris N., Andersen H.W., Morari M. The curious behaviour of homogeneous azeotropic distillation–implications for entrainer selection. *AIChE Journal.* 1992; 38(9): 1309-1328.

12. Bekiaris N., Guttinger E. G., Morari M. Multiple steady states in distillation: Effect of VL(L)E inaccuracies. *AIChE Journal.* 2000; 46(5): 955-979.

13. Magnussen T.M., Michelsen L., Fredenslund A.A. Azeotropic distillation using UNIFAC. *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 1979; 56(4): 4.2/1-4.2/19.

14. Rovaglio M., Doherty F.M. Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns. *AIChe Journal.* 1990; 36(1): 39-52.

15. Wang C.J., Wong D.S., Chien I.-L., Shih R.F., Wang S.J., Tsai C.S. Experimental investigation of multiple steady states and parametric sensitivity in azeotropic distillation. *Comp. & Chem. Eng.* 1997; 21: 535-540.

16. Luyben W.L. Control of the heterogeneous azeotropic *n*-butanol/water. *Energy & Fuels.* 2008; 22(6): 4249-4258.

17. Wu Y., Chien I. design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water. I*nd. & Eng. Chem. Res.* 2009; 48(23): 10564-10576.

18. Lao M.Z., Taylor R. Modeling mass-transfer in 3-phase distillation. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1994; 33(11): 2637-2650.

19. Higler A., Chande R., Taylor R., Baur R., Krishna R. Non-equilibrium modeling of three-phase distillation. *Comp. & Chem. Eng.* 2004; 28(10): 2021-2036.

20. Junqueira T.L., Dias M.O.S., Maciel Filho R., Maciel M.R.W., Rossel C.E.V. Simulation of the azeotropic distillation for anhydrous bioethanol production: Study on the formation of a second liquid phase. *Comp. Aided Chem. Eng.* 2009; 27: 1143-1148.

21. Prayoonyong P. Conceptual design of heterogeneous azeotropic distillation process for ethanol dehydration using 1-butanol as entrainer. *Maejo Int. J. Sci. & Technol.* 2014; 8: 334-347.

22. Franco J.P., Lladosa E., Loras S., Monton J.B. Thermodynamic analysis and process simulation of ethanol dehydration via heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014; 53: 6084-6093.

23. Franke M.B. MINLP optimization of a heterogeneous azeotropic distillation process: Separation of ethanol and water with cyclohexane as an entrainer. *Comp. & Chem. Eng.* 2016; 89: 204-221.

24. Zhao L., Lyu X., Wang W., Qiu J.S.T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope

and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation // Comp. & Chem. Eng. 2017. V. 100. P. 27–37.

25. Devi V.K.P.J., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. Heterogeneous azeotropic distillation for the separation of n-propanol+water mixture using n-propyl acetate as entrainer // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 447. P. 1–11.

26. Skiborowski M., Harwardt A., Marquardt W. Efficient optimization-based design for the separation of heterogeneous azeotropic mixtures // Comp. & Chem. Eng. 2015. V. 72. P. 34–51.

27. Baelen G.V., Vreysen S., Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Geens J., Janssens B. Isopropyl alcohol recovery by heteroazeotropic batch distillation // In: European Meeting on Chemical Industry and Environment EMChiE. May 17–19, 2010. Mechelen, Belgium. P. 979–986.

28. Kraemer K., Harwardt A., Skiborowski M., Mitra S., Marquardt W. Shortcut-based design of multicomponent heteroazeotropic distillation // Chem. Eng. Res. & Design. 2011. V. 89. № 8. P. 1168–1189.

29. Pokhrel M., Owusu Asante D., Cho J.H. Three-column configuration for the separation of IPA-water using by heteroazeotropic distillation // Int. J. Appl. Eng. Res. 2016. V. 11. № 12. P. 7767–7771.

30. Denes F., Lang P., Joulia X. Generalized closed double-column system for batch heteroazeotropic distillation // Separation and Purification Technology. 2012. V. 89. P. 297–308.

31. Huang X., Zhong W., Du W., Qian F. Thermodynamic analysis and process simulation of an industrial acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. № 52. P. 2944−2957.

32. Hegely L., Gerbaud V., Lang P. Generalized model for heteroazeotropic batch distillation with variable decanter hold-up // Separation and Purification Technology. 2013. V. 115. P. 9–19.

33. Chilev C., Lamari F.D., Dicko M., Simeonov E. Investigation of acetic acid dehydration by various methods // J. Chem. Technol. & Metallurgy. 2016. V. 51. № 1. P. 73–84.

34. Zhu Z., Wang Y., Hu J., Qi X., Wang Y. Extractive distillation process combined with decanter for separating ternary azeotropic mixture of toluene-methanol-water // Chem. Eng. Trans. 2017. V. 61. P. 763–768.

35. Królikowski A.R., Królikowski L.J., Wasylkiewicz S.K. Distillation profiles in ternary heterogeneous mixtures with distillation boundaries // Chem. Eng. Res. & Design. 2011. V. 89. № 7. P. 879–893.

36. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Podtyagina A.A., Spiryakova V.V. Energy efficiency in flowsheets based on a combination of distillation and splitting processes //

ethanol/toluene/water separation. *Comp. & Chem. Eng.* 2017; 100; P. 27-37.

25. Devi V.K.P.J., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. Heterogeneous azeotropic distillation for the separation of *n*-propanol+water mixture using *n*-propyl acetate as entrainer. *Fluid Phase Equilib.* 2017; 447: 1-11.

26. Skiborowski M., Harwardt A., Marquardt W. Efficient optimization-based design for the separation of heterogeneous azeotropic mixtures. *Comp. & Chem. Eng.* 2015; 72: 34-51.

27. Baelen G.V., Vreysen S., Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Geens J., Janssens B. Isopropyl alcohol recovery by heteroazeotropic batch distillation. In: European Meeting on Chemical Industry and Environment EMChiE. May 17–19, 2010. Mechelen, Belgium. P. 979-986.

28. Kraemer K., Harwardt A., Skiborowski M., Mitra S., Marquardt W. Shortcut-based design of multicomponent heteroazeotropic distillation. *Chem. Eng. Res. & Design.* 2011; 89(8): 1168-1189.

29. Pokhrel M., Owusu Asante D., Cho J.H. Three-column configuration for the separation of IPA-water using by heteroazeotropic distillation. *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2016; 11(12): 7767-7771.

30. Denes F., Lang P., Joulia X. Generalized closed double-column system for batch heteroazeotropic distillation. *Separation and Purification Technology.* 2012; 89: 297-308.

31. Huang X., Zhong W., Du W., Qian F. Thermodynamic analysis and process simulation of an industrial acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52: 2944-2957.

32. Hegely L., Gerbaud V., Lang P. Generalized model for heteroazeotropic batch distillation with variable decanter hold-up. *Separation and Purification Technology.* 2013; 115: 9-19.

33. Chilev C., Lamari F.D., Dicko M., Simeonov E. Investigation of acetic acid dehydration by various methods. *J. Chem. Technol. & Metallurgy.* 2016; 51(1): 73-84.

34. Zhu Z., Wang Y., Hu J., Qi X., Wang Y. Extractive distillation process combined with decanter for separating ternary azeotropic mixture of toluene-methanol-water. *Chem. Eng. Trans.* 2017; 61: 763-768.

35. Królikowski A.R., Królikowski L.J., Wasylkiewicz S.K. Distillation profiles in ternary heterogeneous mixtures with distillation boundaries. *Chem. Eng. Res. & Design.* 2011; 89(7): 879-893.

36. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Podtyagina A.A., Spiryakova V.V. Energy efficiency in flowsheets based on a combination of distillation and splitting processes. *Proceed. of the 44th Int. Conf. of SSCHE.* May 22–26, 2017. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 461-466.

37. Glazko I.L., Martynenko E.A., Levanova

Proceed. of the 44th Int. Conf. of SSCHE. May 22–26, 2017. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 461–466.

37. Глазко И.Л., Мартыненко Е.А., Леванова С.В., Соколов А.Б. Способ очистки циклогексанона: пат. 2523011 Рос. Федерация. № 2012144159/04; заявл. 16.10.2012; опубл. 27.04.2014, Бюл. № 12. 8 с.

38. Frolkova A.V., Vityukov S.A., Frolkova A.K. The separation of ternary system isopropyl alcohol – 1.2-dichloroethane – water in rectification complex with florentine vessel // Book of Abstracts of XV Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2014». September 22–26, 2014. Zvenigorod, Moscow region, Russia. P. 37.

39. Modla G.P., Lang B.K., Molnar K. Batch heteroazeotropic rectification under continuous entrainer feeding: I. Feasibility studies // Comp. Aided Chem. Eng. 2003. № 15. P. 974–977.

40. Vityukov S.A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Estimation of energy consumption on separation of mixtures in complexes based on a combination of rectification and splitting processes // Book of Abstracts of XVI Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2016». October 10–15, 2016. Moscow, Russia. P. 68.

41. Wu Y.C., Hsu C.S., Huang H.-P., Chien I-L. Design and control of a methyl methacrylate separation process with a middle decanter // Ind. & Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 8. P. 4595–4607.

42. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. Взаимосвязь диаграммы фазового равновесия и структур схем разделения многофазных четырехкомпонентных смесей // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 5–14.

43. Овчарова А.В. Разработка технологии получения эпихлоргидрина: автореф. дис. … канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 16 с.

44. Охлопкова Е.А., Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Разделение многокомпонентной системы, образующейся в производстве эпихлоргидрина // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 36–42.

45. 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. 11–15.

46. 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. 211–218.

47. Фролкова А.В., Акишина А.А., Фролкова А.К. Многокомпонентные системы с трехфазным расслаиванием // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 15–27.

48. Фролкова А.К. Разработка технологических

S.B., Sokolov A.B. The method of cyclohexanone: pat. 2523011 Russian Federation. № 2012144159/04; filled 16.10.2012; publ. 27.04.2014. (in Russ.)

38. Frolkova A.V., Vityukov S.A., Frolkova A.K. The separation of ternary system isopropyl alcohol – 1.2-dichloroethane – water in rectification complex with florentine vessel. *Book of Abstracts of XV Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2014».* September 22–26, 2014. Zvenigorod, Moscow region, Russia. P. 37.

39. Modla G.P., Lang B.K., Molnar K. Batch heteroazeotropic rectification under continuous entrainer feeding: I. Feasibility studies. *Comp. Aided Chem. Eng.* 2003; 15: 974-977.

40. Vityukov S.A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Estimation of energy consumption on separation of mixtures in complexes based on a combination of rectification and splitting processes. *Book of Abstracts of XVI Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2016».* October 10–15, 2016. Moscow, Russia. P. 68.

41. Wu Y.C., Hsu C.S., Huang H.-P., Chien I-L. Design and control of a methyl methacrylate separation process with a middle decanter. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2011; 50(8): 4595-4607.

42. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. The relationship of the phase equilibrium diagram and structures of the flowsheet of quaternary multiphase mixtures separation. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2016; 11(4): 5-14. (in Russ.)

43. Ovcharova A.V. The development of technology of epychlorohydrine production: Abstract of Ph.D. Thesis. Moscow, 2012. 16 p. (in Russ.)

44. Okhlopkova E.A., Serafimov L.A., Frolkova A.V. Separation of multicomponent mixture forming in the production of epychlorohydrine. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2016; 11(6): 36-42. (in Russ.)

45. Kleymenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Y.S. The technology of processing liquid of waste solvents in the production of organosilicon enamels. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia.* 2014; 4: 11-15. (in Russ.)

46. Kleymenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Yu.S. Making resource-saving technologies in production of organosilicic enamel based on distillation. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development.* 2013; 21: 211-218. (in Russ.)

47. Frolkova A.V., Akishina A.A., Frolkova A.K. Multicomponent systems with three-phase splitting. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2016; 11(6): 15-27 (in Russ.)

48. Frolkova A.K. Development of technological flowsheets of separation of polyaeotropic mixtures using autoextractive distillation: Ph.D. Thesis. Moscow, 1980. 130 p. (in Russ.)

схем разделения полиазеотропных смесей с использованием автоэкстрактивной ректификации: дис. … канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1980. 130 с.

49. Слюсарева Л.Ю., Береговых В.В., Львов С.В. Выбор технологической схемы разделения продуктов совместного получения стирола и окиси пропилена // Промышленность синтетического каучука. 1979. № 5. С. 2–4.

50. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Челюскина Т.В. Разделение четырехкомпонентной системы ацетон – хлороформ – этанол – вода автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификацией // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 27–31.

51. Toth A.J., Szanyi A., Haaze E., Mizsey P. Separation of process wastewater with extractive heterogeneious – azeotropic distillation // Hungarian J. Ind. & Chem. 2016. № 44. P. 29–32.

52. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Novel hybrid separation processes for solvent recovery based on positioning the extractive heterogeneous azeotropic distillation // Chem. Eng. Proc. 2004. V. 43. № 3. P. 327–338.

53. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Optimization of nonideal separation structures based on extractive heterogeneous azeotropic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. № 26. P. 8269–8274.

54. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Separation of highly non-ideal quaternary mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation // Chem. Biochem. Eng. Q. 2005. V. 19. № 2. P. 111–121.

55. Szanyi A. Separation of non-ideal quaternary mixtures with novel hybrid processes based on extractive heterogeneous-azeotropic distillation: Anstracts of Ph.D. Thesis. Budapest: Budapest University of Technology and Economics, 2005. 19 p.

56. Hilmen E.K. Separation of azeotropic mixtures: Tools for analysis and studies on batch distillation operation: Dr.Sc. (Eng.) Thesis. Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2000. 288 p.

57. Ciric A.R., Mumtaz H.S., Corbett G., Reagan M.T., Seider W.D., Fabiano L.A., Kolesar D.M., Widagdo S. Azeotropic distillation with an internal decanter // Comp. & Chem. Eng. 2000. V. 24. № 11. P. 2435–2446.

58. Stichlmair J., Fair J.R. Distillation: Principles and Practices. New York: Wiley, 1998. 544 p.

59. Prayoonyong P. Synthesis and design of ternary heterogeneous azeotropic distillation processes including advanced complex column configurations: Ph.D. Thesis. Manchester, UK: The University of Manchester, 2009. 240 p.

60. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 3–19.

61. Frolkova A.K., Krupinova O.N., Zhuchkov

49. Slyusareva L.Yu., Beregovykh V.V., L'vov S.V. The choice of the technological scheme of separation of the products of the joint production of styrene and propylene oxide. *Promyshlennost' sinteticheskogo kauchuka* = Synthetic Rubber Industry. 1979; 5: 2-4. (in Russ.)

50. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Chelyuskina T.V. Separation of quaternary system acetone – chloroform – ethanol – water by extractive distillation. *Vestnik MITHT* = Fine Chemical Technologies. 2010; 5(6): 27-31. (in Russ.).

51. Toth A.J., Szanyi A., Haaze E., Mizsey P. Separation of process wastewater with extractive heterogeneious – azeotropic distillation. *Hungarian J. Ind. & Chem.* 2016; 44: 29-32.

52. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Novel hybrid separation processes for solvent recovery based on positioning the extractive heterogeneous azeotropic distillation. *Chem. Eng. Proc.* 2004; 43(3): 327-338.

53. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Optimization of nonideal separation structures based on extractive heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004; 43(26): 8269-8274.

54. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Separation of highly non-ideal quaternary mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2005; 19(2): 111-121.

55. Szanyi A. Separation of non-ideal quaternary mixtures with novel hybrid processes based on extractive heterogeneous-azeotropic distillation: Anstracts of Ph.D. Thesis. Budapest: Budapest University of Technology and Economics, 2005. 19 p.

56. Hilmen E.K. Separation of azeotropic mixtures: Tools for analysis and studies on batch distillation operation: Dr.Sc. (Eng.) Thesis. Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2000. 288 p.

57. Ciric A.R., Mumtaz H.S., Corbett G., Reagan M.T., Seider W.D., Fabiano L.A., Kolesar D.M., Widagdo S. Azeotropic distillation with an internal decanter. *Comp. & Chem. Eng.* 2000; 24(11): 2435-2446.

58. Stichlmair J., Fair J.R. Distillation: Principles and Practices. New York: Wiley, 1998. 544 p.

59. Prayoonyong P. Synthesis and design of ternary heterogeneous azeotropic distillation processes including advanced complex column configurations: Ph.D. Thesis. Manchester, UK: The University of Manchester, 2009. 240 p.

60. Anokhina E.A. Energy saving in the processes of extractive rectification. *Vestnik MITHT* = Fine Chemical Technologies. 2013; 8(5): 3-19. (in Russ.)

61. Frolkova A.K., Krupinova O.N., Zhuchkov V.I. Energy saving separation of azeotropic mixtures in complexes with directed recycle. *Proceed. of the 43rd Int. Conf. of SSCE.* May 23–27, 2016. Slovakia. P. 516-521.

V.I. Energy saving separation of azeotropic mixtures in complexes with directed recycle // Proceed. of the 43rd Int. Conf. of SSCE. May 23–27, 2016. Slovakia. P. 516–521.

62. Moussa A.S., Jiménez L. Entrainer selection and systematic design of heterogeneous azeotropic distillation flowsheets // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 12. P. 4304–4315.

63. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.

64. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Клиндухова А.Г., Витюков С.А. Особенности расчета материального баланса ректификационного комплекса с флорентийским сосудом // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10. № 4. С. 22–28.

65. Фролкова А.В., Аблизин М.А., Маевский М.А., Фролкова А.К. Поливариантность расчета материальных балансов схем разделения трехкомпонентных смесей различной физико-химической природы // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11. № 3. С. 47–57.

66. Frolkova A.V., Akishina A.A., Maevskii M.A., Ablizin M.A. Flowsheets of multicomponent multiphase systems separation and material balance calculation features // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. № 3. P. 313–319.

67. Kato M., Konishi H., Hirata M. J. New apparatus for isobaric dew and bubble point method methanol + water, ethyl acetate + ethanol, water + 1-butanol, and ethyl acetate + water systems // Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. P. 435–339.

68. Hirata M., Hirose Y., Kagaku K. Vapor-liquid equilibria of ternary system water – acetic acid – n-butyl acetate // Chem. Eng. 1966. V. 30. P. 121–127.

69. Iwakabe K., Kosuge H. Isobaric vapor-liquid-liquid equilibria with a newly developed still // Fluid Phase Equilib. 2001. № 192. P. 171–186.

70. Tochigi K., Inoue H., Kojima K. Determination of azeotropes in binary systems at reduced pressures // Fluid Phase Equilib. 1985. V. 22. P. 343–352.

71. Richon, D., Viallard A. Water/ester systems. Solubility studies // Fluid Phase Equilib. 1985. V. 21. P. 279–293.

72. Santos G.R., Souza D.C., Aznar M.J. Liquid-liquid equilibria of water + 1-butanol + amino acid (glycine or DL-alanine or L-leucine) at 313.15 K // Solution Chem. 2014. V. 43. P. 2101–2116.

73. Katayama H., Ichikawa M. Liquid-liquid equilibria of three ternary systems: Methanol-heptane including 1,3-dioxolane, 1,4-dioxane and tetrahydropyran in the range of 253.15 to 303.15 K // Chem. Eng. Jpn. 1995. V. 28. P. 412–418.

62. Moussa A.S., Jiménez L. Entrainer selection and systematic design of heterogeneous azeotropic distillation flowsheets. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006; 45(12): 4304-4315.

63. Serafimov L.A. The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures. VII. Diagrams for ternary mixtures. *Russ. J. Phys. Chem.* 1970; 44(4): 567-571.

64. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Klindukhova A.G., Vityukov S.A. Features of material balance calculation of distillation complex with florentine vessel. *Tonkie himicheskie tehnologii / Fine Chemical Technologies.* 2015; 10(4): 22-28. (in Russ.)

65. Frolkova A.V., Ablizin M.A., Maevskiy M.A., Frolkova A.K. The multivariate calculation of material balances of ternary mixtures of different physico-chemical nature separation flowsheets. *Tonkie himicheskie tehnologii / Fine Chemical Technologies.* 2016; 11 (3): 47-57. (in Russ.)

66. Frolkova A.V., Akishina A.A., Maevskii M.A., Ablizin M.A. Flowsheets of multicomponent multiphase systems separation and material balance calculation features. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2017; 51(3): 313-319.

67. Kato M., Konishi H., Hirata M. J. New apparatus for isobaric dew and bubble point method methanol + water, ethyl acetate + ethanol, water + 1-butanol, and ethyl acetate + water systems. Chem. Eng. Data. 1970; 15: 435-339.

68. Hirata M., Hirose Y., Kagaku K. Vapor-liquid equilibria of ternary system water – acetic acid – *n*-butyl acetate. *Chem. Eng.* 1966; 30: 121-127.

69. Iwakabe K., Kosuge H. Isobaric vapor-liquid-liquid equilibria with a newly developed still. *Fluid Phase Equilib.* 2001; 192: 171-186.

70. Tochigi K., Inoue H., Kojima K. Determination of azeotropes in binary systems at reduced pressures. *Fluid Phase Equilib.* 1985; 22: 343-352.

71. Richon, D., Viallard A. Water/ester systems. Solubility studies. *Fluid Phase Equilib.* 1985; 21: 279-293.

72. Santos G.R., Souza D.C., Aznar M.J. Liquid-liquid equilibria of water + 1-butanol + amino acid (glycine or DL-alanine or L-leucine) at 313.15 K. *Solution Chem.* 2014; 43: 2101-2116.

73. Katayama H., Ichikawa M. Liquid-liquid equilibria of three ternary systems: Methanol-heptane including 1,3-dioxolane, 1,4-dioxane and tetrahydropyran in the range of 253.15 to 303.15 K. *Chem. Eng. Jpn.* 1995; 28: 412-418.

Об авторах:

Фролкова Анастасия Валериевна, к.т.н., доцент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86). ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

Меркульева Анна Дмитриевна, студентка, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86).

Гаганов Иван Сергеевич, студент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86)

About the authors:

Anastasia V. Frolkova, Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

Anna D. Merkulyeva, Student, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Ivan S. Gaganov, Student, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).