

Теоретические основы химической технологии  
Theoretical basis of chemical technology

УДК 66.048:66.061

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-5-407-429>

EDN AEQBMZ



ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

## Сравнительный анализ схем разделения жидких смесей, основанных на различных процессах и методах

А.В. Фролкова✉, А.Н. Новрузова

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова),  
Москва, 119454 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [frolkova\\_nastya@mail.ru](mailto:frolkova_nastya@mail.ru)

### Аннотация

**Цели.** При разработке схем разделения жидких смесей часто отдается предпочтение конкретному процессу или схеме. В редких случаях рассматривается не один, а несколько альтернативных вариантов разделения, чаще основанных на одном фазовом процессе, как правило, ректификации. Имеющиеся на сегодня обзорные работы по особенностям реализации того или иного приема разделения сконцентрированы на конкретном процессе: экстрактивная ректификация, сочетание ректификации и расслаивания, экстракция. Комплексные исследования по сравнению схем разделения смесей разной физико-химической природы, базирующихся на разных процессах и специальных методах, не проводились. Научные публикации в данной области представлены фрагментарно и относятся к определенным объектам исследования. Целью настоящей работы является сравнительный анализ процессов и методов разделения жидких смесей на основе критического обзора литературы и результатов собственных исследований.

**Методы.** Работа базируется на критическом анализе литературы и математическом моделировании фазовых равновесий на основе уравнений локальных составов с использованием свободно распространяемых программных комплексов.

**Результаты.** Проведен обзор научной литературы, на основе которого показаны достоинства и недостатки конкретных приемов разделения жидких смесей, преимущества и ограничения на сочетание в одной схеме различных процессов (в том числе в гибридных технологиях).

**Выводы.** Перспективными направлениями дальнейших исследований в области синтеза и сравнения схем разделения смесей органических продуктов за счет использования различных методов и процессов разделения являются: оценка эффективности применения различных процессов (экстракции, расслаивания, специальных приемов ректификации) на разных этапах разделения смеси различной компонентности; сравнительный анализ процессов экстрактивной и гетероазеотропной ректификации при разделении смесей разного исходного состава (выделение областей энергетического преимущества каждого процесса); оценка эффективности реализации схем, основанных на сочетании экстракции с другими процессами, в зависимости от стадии регенерации экстрагента.

### Ключевые слова

схема разделения, фазовые равновесия, ректификация, расслаивание, варьирование давления, экстракция, экстрактивные агенты, энергозатраты

**Поступила:** 23.01.2025

**Доработана:** 05.02.2025

**Принята в печать:** 03.09.2025

### Для цитирования

Фролкова А.В., Новрузова А.Н. Сравнительный анализ схем разделения жидких смесей, основанных на различных процессах и методах. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(5):407–429. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-5-407-429>

REVIEW ARTICLE

# Comparative analysis of liquid mixture separation flowsheets

Anastasiya V. Frolkova✉, Albina N. Novruzova

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: frolkova\_nastya@mail.ru

## Abstract

**Objectives.** When developing separation flowsheets for liquid mixtures, preference is often given to a specific process or flowsheet. Although alternative separation variants are sometimes considered, these tend to be based on a single-phase process, usually distillation. And while review papers on the specifics of implementing a particular separation technique exist, these mainly focus on the specific process of extractive distillation, combination of distillation and splitting processes, and extraction. Moreover, studies comparing the separation flowsheets of mixtures of different physicochemical nature based on different processes and special methods are fragmentary. This study presents a comparative analysis of the processes and methods of liquid mixtures separation based on a critical review of the literature and the authors' own research results.

**Methods.** The study is based on the critical analysis of literature and mathematical modeling of phase equilibria using local composition equations via freely distributed software packages.

**Results.** Specific liquid mixture separation methods, including combining various processes in one flowsheet (including hybrid technologies), are compared in terms of their advantages and disadvantages.

**Conclusions.** Promising areas of further research in the field of synthesis of organic mixtures separation flowsheets through the use of various separation processes and methods are identified. The effectiveness of the various processes (extraction, splitting, special distillation techniques) is estimated at different stages of different number of components mixtures separation. A comparative analysis of extractive and heteroazeotropic distillation processes when separating mixtures of different initial composition highlights the areas of energy advantage of each process. The effectiveness of the flowsheets is estimated by combining extraction with other processes, depending on the stage of extractant regeneration.

## Keywords

separation flowsheet, phase equilibria, distillation, splitting, pressure swing-distillation, extraction, separating agents, energy consumption

**Submitted:** 23.01.2025

**Revised:** 05.02.2025

**Accepted:** 03.09.2025

## For citation

Frolkova A.V., Novruzova A.N. Comparative analysis of liquid mixture separation flowsheets. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(5):407–429. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-5-407-429>

## ВВЕДЕНИЕ

Основой разработки принципиальных технологических схем разделения является информация о фазовом поведении системы, в том числе при изменении внешних условий (давления, температуры), а также в присутствии дополнительных веществ. Многообразие проявлений такого поведения позволяет создавать технологические схемы разделения разной структуры, основанные на конкретных фазовых процессах или их комбинировании. Каждый процесс обладает своими ограничениями, связанными с особенностями фазового равновесия систем: для процесса ректификации такими ограничениями являются азеотропы, сепаратрические многообразия, близость летучестей компонентов; для процесса

расслаивания — присутствие изопикны (при ее реализации в жидкостном сепараторе); для экстракции — наличие соллютропы, кристаллизации — точек эвтектики и т.д.

Условно используемые приемы разделения можно разбить на две группы: первая основана на использовании «внутренних резервов» системы (исключается введение нового компонента в систему), вторая всегда подразумевает добавление новых веществ. Под внутренними «резервами системы» понимается специфика проявления фазового поведения, обусловленная, например, смещением азеотропа под влиянием давления (разделение в комплексе колонн, работающих под разным давлением), принадлежностью азеотропа области расслаивания (сочетание ректификации и расслаивания), влиянием одного

из присутствующих компонентов смеси на относительную летучесть пар других компонентов (автоэкстрактивная ректификация (АЭР)), разные составы точек азеотропов и эвтектик (сочетание ректификации и кристаллизации), кривизна сепаратрических многообразий. Другими словами, это возможности преодоления ограничений, которые предоставляет сама природа смеси. Вторая группа предусматривает введение нового вещества, одного или нескольких, задача которых преобразовать фазовое пространство и динамическую систему процесса разделения. Сюда относятся процессы экстрактивной (ЭР), реэкстрактивной (РЭР), (гетеро)азеотропной ректификации (ГАР), экстракции, разделение в присутствии инертного газа.

Особенности фазового поведения систем разной компонентности (в первую очередь бинарных и тройных) и общие закономерности процессов их разделения изучены достаточно хорошо [1–3]. Большое количество публикаций посвящено исследованию различных процессов разделения конкретных смесей. Подавляющее большинство работ в этой области относятся к процессу ЭР. Данный процесс обладает явными преимуществами по сравнению с альтернативными методами разделения: универсален в отношении свойств исходной смеси, практически не имеет ограничений, относится к энергоэффективным приемам разделения. Недостатком процесса является необходимость введения нового вещества, что может негативно сказаться на качестве получаемых продуктов, а также использование дополнительной колонны для регенерации агента. Обобщение опыта использования процесса ЭР при разделении смесей разной физико-химической природы приведено в работах [4–8].

К энергоэффективным приемам разделения относят и сочетание процессов ректификации и самопроизвольного расслаивания. Учитывая тот факт, что в реакционных смесях производства органических веществ часто присутствуют компоненты с ограниченной взаимной растворимостью (органические и водно-органические смеси), данный прием разделения используется достаточно часто. Обобщение по особенностям реализации данного приема сочетания двух процессов и эффективности его применения для разделения жидких смесей приведено в работах [9, 10]. Авторы обсуждают возможные пути снижения энергопотребления таких схем за счет использования дополнительных жидкостных сепараторов (изменение качественного состава потока флегмы), выносных декантеров, реорганизации структуры потоков схемы.

Обзорных работ, посвященных эффективности применения экстракции и различных экстрагентов (классических растворителей, ионных жидкостей,

глубокоэвтектических растворов) для разделения жидких смесей, крайне мало [11–13]. В большей степени научная литература по изучению данного процесса представлена отдельными статьями, посвященными разработке технологии разделения конкретных смесей. Эффективность применения процесса кристаллизации обсуждается в работах [14–16].

Обобщение опыта использования других приемов или их сочетания не проводилось, в литературе приводятся лишь частные случаи их применения.

Настоящая статья посвящена анализу литературных источников, в которых проводится сравнение различных методов разделения: сочетание процессов (экстракция / ректификация / расслаивание), использование специальных ректификационных методов (варьирование давления (pressure-swing distillation (PSD))), ГАР, ЭР, АЭР, РЭР, (авто)экстрактивно-гетероазеотропная ректификация (АЭГАР)). Для выявления особенностей и условий реализации того или иного процесса используется вычислительный эксперимент с применением модели Non-Random Two Liquid, параметры которой взяты из базы программного комплекса или соответствующей научной статьи. Все наборы параметров воспроизводят особенности фазового поведения систем с ошибкой, не превышающей 3%.

Представление материала требует систематизации и структурирования таких базовых понятий, как процесс, метод, прием, режим разделения. К рассмотренным в статье процессам относятся ректификация, экстракция, расслаивание (основанные на фазовых переходах первого рода), а также перапарация (разделение через мембрану). Под методом понимается способ достижения требуемого качественного разделения смеси (например, ЭР, PSD и т.д.). Приемы подразумевают сочетание одного (однородные схемы) или нескольких (неоднородные или гибридные схемы) методов в одной технологической схеме (например, сочетание ректификации и экстракции), фракционирование или предконцентрирование многокомпонентной смеси (за счет использования конкретного метода или процесса). Режим функционирования определяет характер работы аппарата (периодический, непрерывный, стационарный, динамический), а также набор технологических параметров, обеспечивающих некоторый результат разделения (например, давление в колоннах, флегмовое число, расход экстрагента, число ступеней разделения и т.д.).

Структура технологической схемы разделения определяется наличием, а также особенностью организации и направления рецикловых потоков: при отсутствии последних схема имеет линейный вид; если все аппараты схемы охвачены обратной связью, то она представляет собой разделительный комплекс;

схема может содержать линейную часть и один или несколько комплексов; наиболее сложная структура схемы — «комплекс в комплексе».

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Физико-химические основы процессов разделения хорошо известны и подробно освещены в работах [1–3, 11–13, 17]. Каждый из процессов, методов, а также приемов разделения характеризуется своими ограничениями, обладает своими достоинствами и недостатками, о которых говорилось выше.

Первый этап синтеза схем разделения — исследование фазового поведения (термодинамико-топологический анализ структуры диаграммы фазового равновесия) [2, 17]. Такой анализ позволяет:

- 1) определить структуру фазового портрета (многообразие типов особых точек, сформированных не только чистыми компонентами, но и их смесями, проявляется на фазовых диаграммах равновесия жидкость–пар, жидкость–твердое вещество; диаграммы расслаивания (содержащие различное число жидких фаз) отличает присутствие различных многообразий разной размерности (бинодальные / критические), симплексов расслаивания);
- 2) установить наличие ограничений фазового равновесия на конкретные процессы;
- 3) определить предельные возможности (предельно достижимые составы) процессов (например, определением границ областей и подобластей ректификации или кристаллизации, границ области расслаивания);
- 4) определить особенности изменения структуры диаграммы конкретного вида равновесия (в том числе возможность снятия ограничений) при изменении условий (давления, температуры);
- 5) оценить возможность и перспективность сочетания разных процессов за счет сравнительного анализа структур диаграмм, относящихся к разным видам равновесия (например, за счет наложения одних диаграмм на другие) или к одному виду — при различных условиях;
- 6) определить качественные составы примесных компонентов (например, при выделении чистых веществ в дистилляте или кубе ректификационной колонны на основе анализа особенностей укладки пучков дистилляционных линий или при расслаивании смеси в жидкостном сепараторе, когда один или оба слоя, потенциально могут представлять продуктовый поток);
- 7) выявить взаимное влияние компонентов базовой смеси друг на друга (изменение относительной летучести, формирование (гетеро)азеотропов с минимальной температурой кипения и т.д.) для

оценки возможности использования так называемых «авто»процессов (АЭР, автогетероазеотропная ректификация);

- 8) определить поведение системы в присутствии специально подобранных веществ для таких процессов как РЭР (изменение относительной летучести), ГАР (образование нового азеотропа с минимальной температурой кипения), ректификация со среднекипящим агентом (разделение смеси обычной ректификацией за счет корректного выбора заданного разделения), экстракции (формирование области двухфазного расслаивания).

Уже на этапе исследования фазового поведения системы возможна дискриминация процессов, методов разделения смеси, а также возможности их сочетания (приемов). Исключение вариантов связано не только с принципиальной невозможностью осуществить тот или иной процесс, но и с целесообразностью его реализации (например, разделение смеси в комплексе колонн под разным давлением при малом сдвиге азеотропа, в комплексе ЭР с малоселективным агентом, в гибридной схеме, сочетающей ректификацию и кристаллизацию, при близких составах азеотропа и точки эвтектики, и т.д.).

Варианты множества синтезированных схем разделения далее могут быть дискриминированы на основе некоторых качественных или количественных критериев: по числу аппаратов, величинам материальных потоков (когда число степеней свободы схем разделения отлично от нуля и для расчета материального баланса следует произвольно задать часть параметров) и т.д. Выбранные после дискриминации схемы могут быть модифицированы (структурно оптимизированы) за счет связывания материальных и тепловых потоков, использования дополнительного оборудования (например, сепараторов, тепловых насосов), использования сложных колонн с перегородкой (с боковыми отборами, с внутренней перегородкой) и т.д.

Сформированное на конечном этапе структурной оптимизации множество схем разделения подлежит параметрической оптимизации. Критерием выбора оптимальных параметров (при достижении требуемого качества продуктовых фракций) могут выступать суммарные затраты на кипятильники колонн (для схем ректификационного разделения), суммарные эксплуатационные затраты, суммарные общие годовые затраты (total annual costs, TAC), экологические показатели (выбросы углекислого газа, потребление воды, образование сточных вод), а также критерии наилучших доступных технологий в совокупности. Важно отметить, что, независимо от выбора критерия, корректным следует считать сравнение вариантов, для которых не только достигается требуемое качество продуктов, но и принимается во внимание

адекватность («оптимальность») подобранных условий, параметров, селективность выбранных растворителей. Так, например, проводить сравнение процессов, основанных на добавлении нового вещества, один из которых малоселективен, некорректно, поскольку в этом случае один из процессов или схема поставлены в априори невыгодные условия.

(Авто)ЭР и (авто)ГАР

Оба метода подразумевают введение нового вещества за исключением «авто» процессов. ЭР и ГАР относят к энергоэффективным приемам разделения:

разноуровневая подача агента и исходной смеси в процессе ЭР создает дополнительный противоток в колонне и формирует область максимальной концентрации агента в средней части колонны для повышения эффективности разделения, работа, затрачиваемая на разделение смеси, частично компенсируется работой смешения двух потоков питания; в процессе ГАР добавление нового вещества приводит к образованию азеотропа типа «неустойчивый узел», что благоприятно влияет на снижение температуры по высоте колонны.

Краткая характеристика процессов и схем разделения конкретных смесей приведена в табл. 1.

Таблица 1. Краткая характеристика смесей и процессов их разделения с применением (авто)ЭР (А)ЭР и (авто)ГАР (А)ГАР  
Table 1. Brief characterization of mixtures and their separation processes using (auto)extractive distillation ((A)ED) and (auto)heteroazeotropic distillation ((A)HAD)

Система System	Особенности парожидкостного равновесия (ПЖР)*; Разделяющий агент для процессов Specifics of vapor–liquid equilibrium (VLE)*, process separating agent (SA)	Показатели сравнения Comparison indicators	(А)ГАР (A)HAD	(А)ЭР (A)ED
Этанол–вода [18] Ethanol–water [18]	Положительный азеотроп; для ГАР — пентан для ЭР — этиленгликоль  Positive azeotrope; for HAD — pentane for ED — ethylene glycol	Аппараты / Equipment  $\Sigma N$ $\Sigma Q$	2C+S  54 6942.8	2C  33 2007.8
		Аппараты / Equipment  $\Sigma N$ $\Sigma Q$	DWC 1C+S 60 5538.1	DWC 1C 36 1819.5
Пропионовая кислота–вода [19] Propionic acid–water [19]	Положительный азеотроп; для ГАР — циклогексанол для ЭР — N-МП  Positive azeotrope; for HAD — cyclohexanol for ED — N-MP	Аппараты / Equipment  $\Sigma N$ $\Sigma Q$	1C+S  18 376.8	2C  40 1816.4
Уксусная кислота–вода [19] Acetic acid–water [19]	— для ГАР — винулацетат для ЭР — N-метилацетамид  — for HAD — vinyl acetate for ED — N-methylacetamide	Аппараты / Equipment  $\Sigma N$ $\Sigma Q$	1C+S  18 1070.0	2C  88 1832.3
1-Метокси-2-пропанол–вода [19] 1-Methoxy-2-propanol–water [19]	Положительный азеотроп; для ГАР — изопропилацетат для ЭР — сульфолан  Positive azeotrope; for HAD — isopropyl acetate for ED — sulfolane	Аппараты / Equipment  $\Sigma N$ $\Sigma Q$	2C+S  36 1795.9	2C  52 2271.3



Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continued

Система System	Особенности парожидкостного равновесия (ПЖР)*; Разделяющий агент для процессов Specifics of vapor–liquid equilibrium (VLE)*, process separating agent (SA)	Показатели сравнения Comparison indicators	(A)ГАР (A)HAD	(A)ЭР (A)ED
1-Метокси-2-пропанол–вода [20] 1-Methoxy-2-propanol–water [20]	Положительный азеотроп; для ГАР — изопропилацетат для ЭР — сульфолан / <i>N</i> -МП Positive azeotrope; for HAD — isopropyl acetate; for ED — sulfolane / <i>N</i> -MP	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ $TAC \times 10^6$	2C+S 37 11870 34.5	2C / 2C 35 / 72 6600 / 9040 23.2 / 33.0
Этанол–толуол–вода [21] Ethanol–toluene–water [21]	3.3.1-2; для ГАР — толуол для ЭР — глицерин 3.3.1-2; for HAD — toluene for ED — glycerol	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ $TAC \times 10^6$	3C+S 92 1017.6 3.66	2C+S 42 455.2 1.96
		Схема с ЧСТМП / PCHMF flowsheet $\Sigma N$ $\Sigma Q$ $TAC \times 10^6$	 92 735.8 3.23	—
Метанол–вода– метилметакрилат [22] Methanol–water–methyl methacrylate [22]	3.2.0-2b; для АЭР — вода для ЭР — фенол / ДМСО и фенол 3.2.0-2b; for AED — water for ED — phenol / DMSO and phenol	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$	3C+S 58 2369.7	3C / 4C 89 / 107 4395.6 / 4477.4

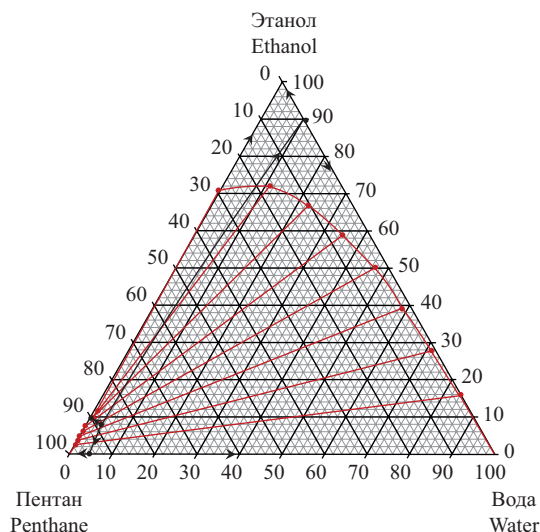
Примечание: \*во втором столбце указаны типы азеотропа или класс диаграммы ПЖР по классификации Л.А. Серафимова [23]; *N*-МП — *N*-метил-2-пирролидон, ДМСО — диметилсульфоксид; *N* — число теоретических тарелок, шт.; *Q* — тепловые затраты на кипятильник колонны, кВт; С — колонна, S — жидкостной сепаратор, DWC — колонна с перегородкой, указана для схем, в которых рассматривается та же технология, но с заменой обычной колонны на сложную; ЧСТМП — частично связанные тепловые и материальные потоки; ГАР — гетероазеотропная ректификация; ЭР — экстрактивная ректификация, TAC — total annual costs, USD/год.

Note: \*azeotrope type or VLE diagram class according to L.A. Serafimov's classification [23]; *N*-MP is *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMSO is dimethyl sulfoxide; *N* is a number of theoretical stages; *Q* is reboiler duty, kW; C — column, S — liquid separator; DWC is a divided-wall column—indicated for flowsheets that consider the same technology, but with the replacement of a conventional column with a complex one; PCHMF are partially coupled heat and material flows; HAD — heteroazeotropic distillation; ED — extractive distillation; TAC — total annual costs, USD/year.

Сравнение схем разделения смеси этанол–вода показало, что ЭР с этиленгликолем является менее энергозатратным вариантом разделения (экономия порядка 70% по сравнению с ГАР) [18]. Такая большая разница в энергозатратах связана с тем, что для процесса ГАР выбран малоселективный растворитель (пентан), что сказалось на его расходе (для ГАР 751.6 кмоль/ч, для ЭР 190 кмоль/ч на 100 кмоль/ч исходной смеси)

(рис. 1, соотношение количеств пентанового и водного слоя выше 12). Кроме того, пентан в процессе ГАР необходимо испарять. Повышение эффективности данного процесса возможно за счет использования другого агента (например, бензола, циклогексана [1]). Этиленгликоль, напротив, в литературе заявлен как селективный растворитель для процесса ЭР [24]. Приведенное авторами сравнение необъективно,

поскольку один из процессов, в частности ГАР, поставлен в априори невыгодное положение.



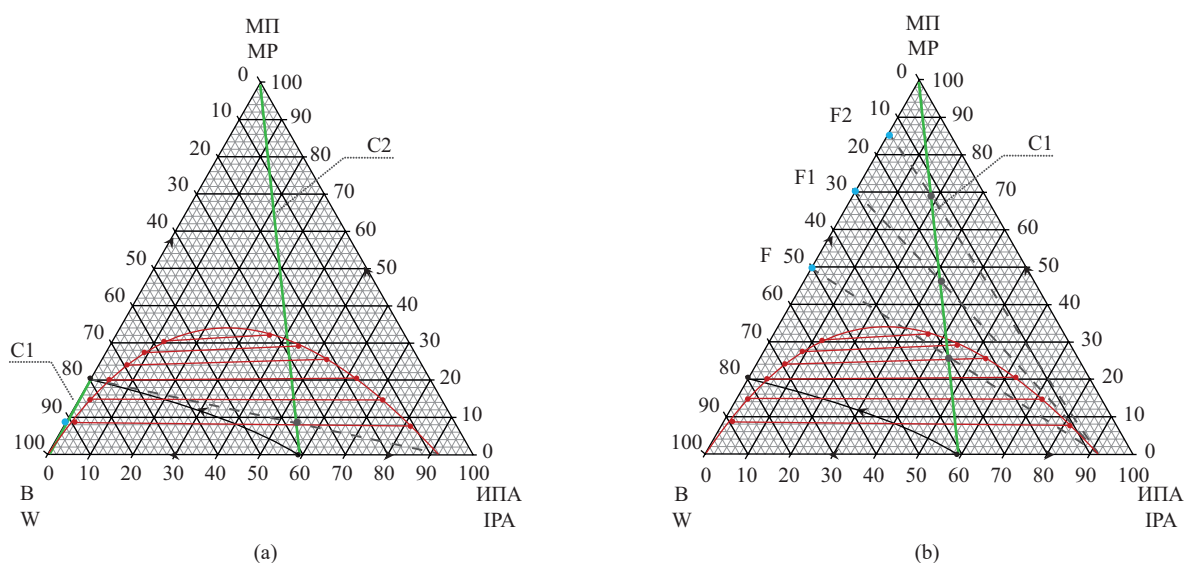
**Рис. 1.** Структура фазовой диаграммы системы этанол–вода–пентан

**Fig. 1.** Structure of the ethanol–water–pentane system phase diagram

Использование сложных колонн с перегородкой позволило снизить энергопотребление как для ГАР (на 20%), так и для ЭР (на 9.5%). На соотношение затрат между схемами это не повлияло. Отличие в расположении внутренней перегородки (в верхней для ГАР и нижней части колонны для ЭР) связано с особенностями реализации процессов.

В работе [19] показано, что при разделении смесей тяжелокипящих компонентов ГАР может быть более энергоэффективным процессом разделения по сравнению с ЭР, что обусловлено снижением температуры процесса за счет образования азеотропов с минимальной температурой кипения и возможностью отказа от одной из колонн (один из слоев, покидающий сепаратор, представляет собой продуктовый поток). Эффективность процесса ЭР снижается по мере роста температуры кипения компонентов базовой смеси. При выборе разделяющего агента для процесса ГАР необходимо в комплексе оценивать особенности равновесия жидкость–жидкость (при условиях работы сепаратора) и жидкость–жидкость–пар, поскольку последние влияют на величину рециклового потока [19]. Следует отметить, что для обоих процессов авторы выбирали наиболее селективные агенты на основе анализа литературы, а также результатов собственных исследований, что позволило корректно провести их сравнение.

При разделении смеси 1-метокси-2-пропанол–вода состава F (рис. 2) в двухколонной схеме процесс ГАР осуществляется во второй колонне [20]. Первая колонна (C1) предназначена для частичного отделения воды с целью последующего снижения нагрузки на колонну ГАР. Во второй колонне (C2) происходит смешение потоков дистиллята первой колонны и органического слоя, покидающего жидкостной сепаратор, с последующим разделением на чистый 1-метокси-2-пропанол и смесь азеотропного состава вода–изопропилацетат. Балансовые



**Рис. 2.** Балансовые линии схемы ГАР смеси 1-метокси-2-пропанол (МП)–вода (В) в присутствии изопропилацетата (ИПА): (а) ГАР осуществляется во второй колонне C2, (б) ГАР осуществляется в первой колонне C1

**Fig. 2.** Balance lines of the heteroazeotropic distillation (HAD) flowsheet of the mixture 1-methoxy-2-propanol (MP)–water (W) in the presence of isopropylacetate (IPA): (a) HAD is realized in the second column C2, (b) HAD is realized in the first column C1

линии приведены на рис. 2а. Малая растворимость изопропилацетата в воде позволяет выделить остатки воды в виде продуктового потока (при необходимости данный поток может быть доочищен в дополнительной ректификационной колонне). Сравнивая структуру схем, отличающихся организацией ГАР в колонне С2 или С1, следует отметить, что в первом варианте удастся снизить соотношение потоков дистиллята и куба в колонне ГАР (балансовая линия колонны С2 на рис. 2а) по сравнению с тем же соотношением в колонне ГАР в колонне С1 (балансовая линия колонны С1 на рис. 2б), однако, если концентрация воды в водном слое сепаратора удовлетворяет предъявляемым требованиям, то вторая колонна в классической схеме ГАР будет отсутствовать.

Для процесса ЭР рассмотренной бинарной смеси выбраны два селективных растворителя: сульфолан и *N*-метил-2-пирролидон (*N*-МП), причем селективность первого в 1.5 раза выше, что сказалось на меньшем расходе агента и меньших энергозатратах комплекса по сравнению с *N*-МП. Энергозатраты схем ЭР с *N*-МП и ГАР сопоставимы (отличие в 4% в пользу ЭР), для ЭР с сульфоланом они значительно ниже (более, чем на 30%). Данный пример наглядно иллюстрирует, насколько значительно может отличаться результат разделения по энергозатратам при сравнении схем ЭР и ГАР с эффективными растворителями.

Сравнивая результаты работ [19] и [20], в которых разделению подлежит одна и та же смесь, но разного состава, можно отметить, что при увеличении концентрации 1-метокси-2-пропанола в исходной смеси (составы F1 и F2 на рис. 2б) эффективность применения процесса ГАР с изопропилацетатом повышается, а ЭР с сульфоланом — снижается. Объясняется это тем, что снижается расход изопропилацетата, и, как следствие, соотношение количеств дистиллята и куба в колонне ГАР (рис. 2б) (продуктовые потоки представлены в кубе колонны). Таким образом, при сравнении процессов ЭР и ГАР важно учитывать не только температуры кипения компонентов базовой смеси (легко- или тяжелокипящие) [19], но и ее состав, который напрямую будет влиять на расход растворителя в ГАР.

Для разделения смеси этанол–толуол–вода предложены два метода: ГАР, в том числе с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП), и ЭР [21]. Первый назван авторами ГАР, поскольку материальные потоки схемы организованы таким образом, чтобы в дистилляте первой колонны (в кубе «этанол») выделялся тройной гетероазеотроп (однако, новый агент в систему не вводится). ЭР оказалась более выгодным вариантом (ниже энергетические и суммарные годовые затраты (ТАС).

Данный факт обусловлен необходимостью использования только двух колонн ректификации; для разделения пары вода–толуол использован жидкостный сепаратор (сочетание ЭР и расслаивания). Однако в затратах на данный процесс не была учтена необходимость использования дорогостоящих хладагентов для конденсации паров дистиллята колонны регенерации (температура верха колонны составляет 8°C). Следует отметить, что исходная структура диаграммы фазового равновесия тройной системы неблагоприятна для реализации метода, основанного на сочетании ректификации и расслаивания: вблизи тройного азеотропа в области с устойчивым узлом — этанолом — наблюдается касание сепаратрис (рис. 3), что в результате приводит к трудности выделения данного спирта и достижения состава азеотропа (эффективность колонны составила 75 теоретических тарелок). Колонна выделения этанола в схеме ГАР также характеризуется наивысшими энергозатратами (более, чем в 2 раза по сравнению с остальными колоннами обеих схем), т.е. данный метод поставлен в априори невыгодное положение. Применение ЧСТМП позволило снизить энергозатраты схемы с ГАР, однако не сделало ее конкурентноспособной процессу ЭР.

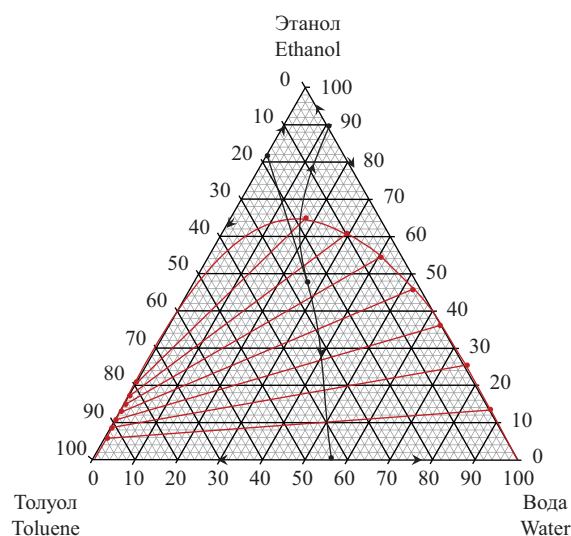


Рис. 3. Структура диаграммы фазового равновесия системы этанол–толуол–вода

Fig. 3. Structure of the ethanol–toluene–water system phase equilibrium diagram

При разделении смеси метанол–метилметакрилат–вода сравнивались схемы разделения, основанные на использовании дополнительных веществ: ЭР, АЭР, экстракция [22]. Использование на первом этапе процесса экстракции водой неэффективно, поскольку поток экстракта будет представлен тройной смесью с преимущественным содержанием воды



и метанола (примесь метилметакрилата около 1%), поток рафината — бинарный (метилметакрилат с примесью воды порядка 5%). Для выделения всех компонентов в чистом виде потребуется привлечение дополнительных методов, что скажется негативно на энергозатратах. Наименьшие энергозатраты наблюдаются для схемы АЭР с водой. Вода не только повышает летучесть метилметакрилата, но и снижает температуру процесса за счет образования положительного азеотропа, что положительно сказывается на энергозатратах. Последние для колонны АЭР в 4 раза ниже по сравнению с колонной ЭР с фенолом или диметилсульфоксидом (ДМСО). На температурном профиле колонны АЭР между уровнями ввода исходной смеси и экстрактивного агента (ЭА) наблюдается снижение температуры процесса в среднем до 56°C, при температуре дистиллята порядка 80°C и куба — 85°C. На профиле температуры

колонны ЭР с ДМСО, напротив, отмечается повышение температуры в среднем до 100°C.

Несмотря на то, что в целом АЭР выгоднее, авторы рекомендуют обратить внимание на схему с фенолом, поскольку последний является стабилизатором метилметакрилата (предотвращает его полимеризацию), также в данных схемах целевой продукт получается более высокого качества.

Сочетание рассмотренных двух методов, при условии, что ЭА является компонентом базовой смеси (в одном аппарате АЭГАР), как правило, оказывается самым эффективным с точки зрения энергозатрат вариантом разделения [22, 25, 26].

## ЭР и PSD

Характеристика процессов и схем разделения конкретных смесей приведена в табл. 2.

**Таблица 2.** Краткая характеристика смесей и процессов их разделения с применением ЭР и PSD

**Table 2.** Brief characterization of mixtures and their separation processes using ED and PSD

Система System	Особенности ПЖР* Specifics of VLE*	Показатели сравнения Comparison indicators	PSD	ЭР ED
Изопропанол– диизопропиловый эфир [27] Isopropanol–diisopropyl ether [27]	Положительный азеотроп; для ЭР — 2-метоксиэтанол Positive azeotrope; for ED — 2-methoxyethanol	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ $TAC \times 10^6$	2C 56 4293.6 —	2C 106 3027.1 1.964
		Схема с ЧСТМП / PCHMF flowsheet $\Sigma N$ $\Sigma Q$ $TAC \times 10^6$	56 4085.2 1.851	120 2677.1 2.149
Дипропиловый эфир– <i>n</i> -пропанол [28] Dipropyl ether– <i>n</i> -propanol [28]	Положительный азеотроп; для ЭР — 2-метоксиэтанол Positive azeotrope; for ED — 2-methoxyethanol	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ $TAC \times 10^6$ Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$	2C 24 1058.3 0.632 1.479	2C 67 816.7 0.896 2.364
Ацетонитрил– <i>n</i> -пропанол [29] Acetonitrile– <i>n</i> -propanol [29]	Положительный азеотроп; для ЭР — <i>N</i> -МП Positive azeotrope; for ED — <i>N</i> -MP	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ $TAC \times 10^6$	2C (ЧСТМП / PCHMF) 41 2133.3 0.920	1C (DWC)  38 2716.7 1.18
Тетрагидрофуран–вода [30] Tetrahydrofuran–water [30]	Положительный азеотроп; для ЭР — ДМСО Positive azeotrope; for ED — DMSO	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ $TAC \times 10^6$	2C 29 1985.9 0.430 0.600	2C 35 1391.7 0.473 0.469

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

Система System	Особенности ПЖР* Specifics of VLE*	Показатели сравнения Comparison indicators	PSD	ЭР ED
Тетрагидрофуран–вода [30] Tetrahydrofuran–water [30]	Положительный азеотроп; для ЭР — ДМСО Positive azeotrope; for ED — DMSO	Схема с ЧСТМП / PCHMF flowsheet		
		$\Sigma N$	29	35
		$\Sigma Q$	1450.4	1324.9
		Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	0.426 0.479	0.470 0.454
		Схема с ПСТМП / FCHMF flowsheet		
		$\Sigma N$	29	
		$\Sigma Q$	1414.16	–
		Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	0.458 0.487	
Изобутанол– изобутилацетат [31] Isobutanol–isobutyl acetate [31]	Положительный азеотроп; для ЭР — <i>n</i> -бутилпропионат Positive azeotrope; for ED — <i>n</i> -butylpropionate	Аппараты / Equipment	2С	2С
		$\Sigma N$	46	80
		$\Sigma Q$	1275.0	930.6
		Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	2.79 1.26	4.62 1.69
Метанол–хлороформ [32] Methanol–chloroform [32]	Положительный азеотроп; для ЭР — <i>n</i> -пропанол Positive azeotrope; for ED — <i>n</i> -propanol	Аппараты / Equipment	2С	2С
		$\Sigma N$	49	156
		$\Sigma Q$	3220.0	10270.0
		Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$	1.61	7.34
		Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$	0.737	2.29
		TAC $\times 10^6$	1.27	4.73
		С учетом VDC / Including VDC		
		Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	1.48 0.737 1.23	7.27 2.29 4.71
Ацетон–метанол [32] Acetone–methanol [32]	Положительный азеотроп; для ЭР — вода Positive azeotrope; for ED — water	Экономия при использовании колонны VDC Savings when using the VDC column	4.18%	1.85%
Ацетон–хлороформ [32] Acetone–chloroform [32]	Отрицательный азеотроп Negative azeotrope	Экономия при использовании колонны VDC Savings when using the VDC column	2.57%	1.07%
Бензол–циклогексан [32] Benzene–cyclohexane [32]	Положительный азеотроп Positive azeotrope	Экономия при использовании колонны VDC Savings when using the VDC column	0.57%	0.36%
Изопропанол– диизопропиловый эфир [32] Isopropanol–diisopropyl ether [32]	Положительный азеотроп Positive azeotrope	Экономия при использовании колонны VDC Savings when using the VDC column	7.96%	0.00%
Метанол–изопентан– <i>n</i> -пентан–1-пентен– 2-пентен [33] Methanol–isopentane– <i>n</i> -pentane–1-pentene– 2-pentene [33]	Положительные азеотропы в бин. подсистемах; для ЭР — вода Positive azeotropes in binary subsystems; for ED — water	Аппараты / Equipment	2С	2С
		$\Sigma N$	20	44
		$\Sigma Q$	46700.0	14730.0
		Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$	4.25	2.44
		Энергозатраты $\times 10^6$ Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	6.92 8.34	2.22 3.04

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

Система System	Особенности ПЖР* Specifics of VLE*	Показатели сравнения Comparison indicators	PSD	ЭР ED
Ацетон–метанол [34] Acetone–methanol [34]	Положительный азеотроп; для ЭР — вода Positive azeotrope; for ED — water	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	3C 79 2733.3 0.327 1.77 –8.52**	2C 62 1197.2 0.175 0.776 –9.34**
		С учетом ЧСТМП / Including PCHMF Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	0.327 1.37 –8.92**	–
Ацетон–метанол [35] Acetone–methanol [35]	Положительный азеотроп; для ЭР — вода Positive azeotrope; for ED — water	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	2C 114 23220.0 3.51 3.35 4.52	2C 83 18510.0 3.03 2.72 3.75
		С учетом ЧСТМП / Including PCHMF Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	2.65 2.45 3.33	3.00 1.98 2.98
Ацетон–хлороформ [36] Acetone–chloroform [36]	Отрицательный азеотроп; для ЭР — ДМСО Positive azeotrope; for ED — DMSO	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	2C 78 21508.0 3.65 3.11 4.33	2C 34 2628.0 0.65 0.74 0.95
		С учетом ЧСТМП / Including PCHMF Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	0.76 0.31 0.56	–
Метанол–хлороформ [37] Methanol–chloroform [37]	Положительный азеотроп; для ЭР — 1-пропанол Positive azeotrope; for ED — 1-propanol	Аппараты / Equipment $\Sigma N$ $\Sigma Q$ Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	2C 49 3350.0 0.89 0.43 0.73	2C 156 9070.0 2.62 1.34 2.22
		С учетом ЧСТМП / Including PCHMF Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$ Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$ TAC $\times 10^6$	0.76 0.31 0.56	–
Метилацетат–метанол– уксусная кислота–уксусный ангидрид [38] Methyl acetate–methanol–acetic acid–acetic anhydride [38]	Положительный азеотроп: метилацетат–метанол; для ЭР — этиленгликоль Positive azeotrope: methylacetate–methanol for ED — ethylene glycol	Аппараты / Equipment $\Sigma Q$	4C 67000.0	4C 24500.0

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

Система System	Особенности ПЖР* Specifics of VLE*	Показатели сравнения Comparison indicators	PSD	ЭР ED
Изопропанол–вода [39] Isopropanol–water [39]	Положительный азеотроп; для PSD — тетрагидрофуран, для ЭР — ДМСО Positive azeotrope; for PSD — tetrahydrofuran for ED — DMSO	Аппараты / Equipment	2С	2С
		$\Sigma N$	75	75
		$\Sigma Q$	7916.2	2097.5
		Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$	1.94	0.78
		Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$	1.77	0.54
		TAC $\times 10^6$	2.42	0.80
		С учетом ЧСТМП / Including PCHMF		
		Кап. затр. $\times 10^6$ / Capital expenses $\times 10^6$	1.65	—
		Энергозатраты $\times 10^6$ / Energy expenses $\times 10^6$	1.10	
		TAC $\times 10^6$	1.65	

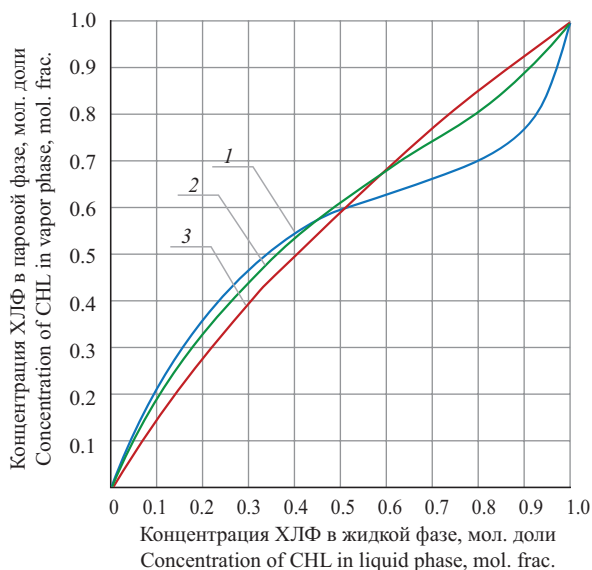
Примечание: \* указан тип азеотропа;  $N$  — число теоретических тарелок, шт.;  $Q$  — тепловые затраты на кипятильник колонны, кВт; С — колонна, S — жидкостной сепаратор, DWC — колонна с перегородкой, VDC — колонна переменного диаметра; Ч(П)СТМП — частично (полностью) связанные тепловые и материальные потоки; капитальные затраты, энергозатраты и TAC приведены в USD/год; \*\* авторы указывают на получение прибыли.

Note: \* azeotrope type is indicated;  $N$  is a number of theoretical stages;  $Q$  is reboiler duty, kW; С — column, S — liquid separator, DWC is a divided-wall column, VDC is a variable diameter column; P(F)CHMF are partially (fully) coupled heat and material flows; economic indicators are presented in USD/year; \*\* authors indicate profit.

Практически для всех смесей табл. 2, разделение которых предполагается в комплексе ЭР или PSD, проводится экономический анализ с определением общегодовых затрат, при этом наблюдается полная корреляция между соотношением энергозатрат на разделение данных процессов и критерием TAC, что вполне оправдано, учитывая тот факт, что эксплуатационные затраты, как правило, вносят больший вклад в общегодовые. Исключение составляет смесь дипропиловый эфир– $n$ -пропанол [28], для которой для процесса ЭР наблюдаются меньшие энергозатраты на кипятильники колонн, но более высокие TAC. Такая разница обусловлена вкладом капитальных затрат в показатель TAC (для достижения требуемого качества продуктов комплекс ЭР требует большее суммарное число теоретических ступеней разделения 67 против 24). Авторы [28] отмечают, что разница в общегодовых затратах будет уменьшаться при увеличении объема производства из-за увеличения нагрузки на кипятильники колонн.

Сравнение схем разделения (основанных на ЭР или PSD) бинарных смесей разной физико-химической природы (с положительными или отрицательными отклонениями от идеальности) (табл. 2), показало практически равномерное распределение между вариантами, когда выгоднее PSD [29, 31, 32, 39] или ЭР [33–36, 38]. Затраты схем разделения смеси тетрагидрофуран–вода (ЭР с ДМСО и PSD) оказались сопоставимы [30].

Следует учитывать, что не всегда такое сравнение корректно. Так, например, при разделении смеси метанол–хлороформ в комплексе ЭР выбран малоэффективный (низкоселективный) ЭА —  $n$ -пропанол [32, 37], что сказалось на показателях процесса и параметрах работы аппаратов: суммарное число теоретических тарелок ( $N$ ) схемы ЭР составило 156 тарелок, флегмовые числа в колоннах 7.64 и 7.9, расход ЭА 600 кмоль/ч на 100 кмоль/ч исходной смеси. Проведенный собственный расчет ПЖР в производной трехкомпонентной системе метанол–хлороформ– $n$ -пропанол показал, что концентрационный симплекс базовой бинарной системы разбивается на области составов, для которых относительная летучесть компонентов смеси при увеличении расхода ЭА меняется по-разному (в диапазоне от 0 до 0.5 мол. долей хлороформа относительная летучесть пары хлороформ–метанол уменьшается с ростом концентрации пропанола, в диапазоне 0.5–0.56 мол. долей — проходит через экстремум, а в диапазоне 0.56–0.66 мол. долей (азеотропный состав) — растет) (рис. 4). Закономерности изменения относительной летучести бинарных смесей в присутствии ЭА приведены в работе [40]. Авторы [32] в качестве исходного рассматривают эквимольный состав, для которого изменение относительной летучести незначительно, что объясняет результат расчета процесса ЭР.



**Рис. 4.** Кривая фазового равновесия бинарной и псевдобинарной системы хлороформ–метанол при разном количестве *n*-пропанола, мол. %: (1) 0, (2) 30, (3) 80

**Fig. 4.** Phase equilibrium curve of binary and pseudo-binary chloroform–methanol system at different amounts of *n*-propanol, mol %: (1) 0, (2) 30, (3) 80

Не исключено, что выбор более селективного растворителя может изменить картину соотношения затрат рассматриваемых схем.

В данной работе обсуждается эффективность применения колонн переменного диаметра (*varied-diameter column*, VDC), когда внутри колонны поток жидкости и пара в разных секциях колонны значительно отличается. Последнее проиллюстрировано на примере пяти бинарных систем (учет разного диаметра укрепляющей и исчерпывающей секции в ряде случаев позволяет снизить капитальные затраты и достичь общего экономического эффекта при сравнении ТАС в диапазоне 0–10%). Аналогичные исследования проведены в работе [37].

В работе [36] схема PSD разделения смеси ацетон–хлороформ оказалась значительно более энергоемкой, что обусловлено незначительной чувствительностью состава азеотропа к изменению давления (порядка 0.02 мол. долей при разнице давлений в колоннах свыше 9 атм).

Преобразование схем ЭР и PSD к структурам с ЧСТМП, как правило, позволяет снизить затраты на разделение, но не влияет на соотношение эксплуатационных и общегодовых затрат между вариантами разделения. Если разница в затратах на разделение в исходных схемах велика, то при использовании ЧСТМП она сокращается, поскольку эффект от такой структурной оптимизации для более энергоемкой схемы, как правило, ощутимее [35]. В работе [30] частичное связывание потоков для обеих

схем позволило снизить эксплуатационные (общегодовые) затраты на 4.8% (3.4%) и на 26% (20%) для ЭР и PSD соответственно. Полная теплоинтеграция для схемы, основанной на варьировании давления, привела к снижению эксплуатационных (общегодовых) затрат на 27% (18.7%). Меньший эффект от полной теплоинтеграции для схемы с PSD связан с необходимостью использования дополнительного оборудования и повышением капитальных затрат на 6.4% по сравнению с классической схемой.

В работе [29] проведена структурная оптимизация схем за счет использования колонны с внутренней перегородкой (DWC) для схемы ЭР смеси ацетонитрил–*n*-пропанол, и частичного связывания потоков для комплекса PSD. Применение сложной колонны по сравнению с классическим комплексом ЭР позволило снизить ТАС на 7.94%, ЧСТМП для схем PSD — на 12.8%. Оптимизация структуры схемы не изменила соотношение затрат схем: последние выше для процесса ЭР. Динамическое моделирование процессов (в нестационарных и переходных режимах) показало большую устойчивость к возмущающим воздействиям (изменению расхода и состава сырья) схемы PSD с ЧСТМП по сравнению с ЭР (DWC).

При очистке метанола от компонентов фракции С5 (при производстве *трет*-амилового эфира) альтернативой процессу PSD выступает процесс экстрактивно-гетероазеотропной ректификации с водой [33]. Вода является не только экстрактивным гетероазеотропообразующим агентом, понижающим в целом температуру процесса в колонне за счет образования азеотропов с минимумом температуры кипения, но и обладает свойствами экстрагента (присутствуют элементы экстракции), что обуславливает большую энергоэффективность данного процесса.

Фазовая диаграмма смеси метилацетат–метанол–уксусная кислота–уксусный ангидрид характеризуется простой структурой диаграммы фазового равновесия: присутствует один азеотроп с минимальной температурой кипения, причем состав последнего меняется при варьировании давления. Авторы [38], рассматривая два основных метода разделения: PSD и ЭР, синтезировали 12 схем разной структуры. Последние отличаются использованием ЭР, варьированием давления и колонны обычной ректификации на разных этапах разделения. Такое комплексное исследование позволило не только сравнить разные методы разделения, но и определить эффективность их применения при разделении смеси разной компонентности: четырехкомпонентной, тройной, бинарной. Эффективность последней, как правило, снижается при увеличении числа компонентов разделяемой смеси (суммарная нагрузка на кипятильники колонн при использовании ЭР (PSD) составляет для бинарной смеси 24.5 МВт



(67.0 МВт), для тройной — 37.4 МВт (70.3 МВт), для четырехкомпонентной — 37.6 МВт (92.5 МВт) [38].

Отдельное внимание следует уделить результатам авторов [39] по разделению смеси изопропанол–вода. Состав азеотропа практически не зависит от давления, и для использования PSD авторы вводят в систему новое вещество (тетрагидрофуран), который образует новые азеотропы (тетрагидрофуран–вода при 0.1 и 0.6 МПа и тетрагидрофуран–изопропанол при 0.6 МПа), состав которых чувствителен к изменению внешних условий. В исходную смесь подается не чистый эфир, а его смесь с водой в составе, близком к азеотропному. Разделение смеси происходит в двухколонном комплексе. Сравнение с классической схемой ЭР с ДМСО показало неэффективность данного метода даже при условии частичного связывания потоков. Количество ЭА в процессе PSD (95 кмоль/ч на 100 кмоль/ч исходной смеси) в два раза превышает количество растворителя в процессе ЭР (45 кмоль/ч), причем тетрагидрофуран всегда представлен в дистиллятом потоке, что негативно сказывается на энергозатратах; кроме того, в составе рециклового потока (163 кмоль/ч) должна присутствовать также вода.

### Сравнение схем, основанных на сочетании различных процессов и методов разделения

В статье [41] сравниваются два варианта разделения смеси диизопропиловый эфир–изопропанол–вода: PSD и сочетание ректификации и расслаивания, в том числе с использованием частичного связывания тепловых и материальных потоков. Сравнение классических схем, без теплоинтеграции, показало преимущество схемы, основанной на варьировании давления по сравнению со вторым вариантом (энергетические, капитальные и общегодовые затраты ниже на 5.3%, 6.3% и 5.5% соответственно): меньше величина рециклового потока, ниже флегмовые числа и суммарное число теоретических тарелок. Применение частичной теплоинтеграции для схемы PSD позволило снизить энергопотребление еще на 15% и ТАС — на 11%.

Для разделения тройной смеси вода–бензол–изопропанол рассмотрены две схемы: первая основана на варьировании давления в колоннах (PSD), вторая — на сочетании предварительного расслаивания, обычной ректификации и варьирования давления [42]. Для обеих схем рассматривается возможность и эффективность использования частичной теплоинтеграции. Величина рециклового потока, формируемого из потоков дистиллятов ректификационных колонн, для схемы с расслаиванием значительно выше (179.42 против 95.45 кмоль/ч на 100 кмоль/ч исходной смеси), что в конечном итоге негативным

образом сказывается на энергозатратах схемы (последние на 20% выше при сравнении схем без теплоинтеграции). Анализ структуры диаграммы фазового равновесия и положение балансовых линий показывает неэффективность применения приема, основанного на предварительном расслаивании. Большие соотношения потоков дистиллята и куба колонн, необходимость выхода на границы областей разделения для обеспечения возможности перехода в требуемую область дистилляции приводят к увеличению значений флегмовых чисел и числа теоретических тарелок в ректификационных колоннах: 101 против 74 теоретических тарелок в схеме с PSD. При этом капитальные затраты выше более, чем на 40%. Уже на этапе исследования фазовой диаграммы можно было отказаться от метода, основанного на сочетании разных процессов. Использование предварительного расслаивания, как правило, не является эффективным приемом разделения, если в составе равновесных жидких слоев в сепараторе присутствуют все компоненты [9]. Данный пример также показывает, что не во всех случаях использование частичной теплоинтеграции дает ощутимый эффект: для схем PSD он составляет порядка 2.8%; для схемы, основанной на предварительном расслаивании — около 6%.

В работе [43] приводится сравнение двух методов обезвоживания ацетонитрила, получаемого в процессе аммоксидирования этанола: варьирования давления в ректификационных колоннах (1–7 бар и 1–10 бар) и сочетания экстракции (с дихлорметаном) и ректификации. Как показали результаты расчета, при сопоставимых эксплуатационных затратах наименьшие капитальные затраты наблюдаются для схемы PSD (1–10 бар), максимальные — для схемы с экстракцией, при этом в гибридной схеме требуемое качество ацетонитрила (99.99 мас. %) не достигается. Следует отметить, что экстрагент используется не в чистом виде, а с некоторым количеством ацетонитрила ввиду его невысокой селективности, что снижает эффективность процесса экстракции и увеличивает рецикловый поток. Экстрагент в составе тройной смеси выделяется в кубе ректификационной колонны.

Разные структуры схем разделения смеси толуол–метанол–вода, основанные на использовании одного метода разделения — ЭР, связаны с различным влиянием подобранных растворителей на относительную летучесть компонентов: в присутствии *N*-метил-2-пирролидона повышается летучесть метанола по отношению к другим компонентам, в присутствии этиленгликоля — толуола [44]. В результате отделения метанола после колонны регенерации агента за счет низкой растворимости друг в друге происходит разделение смеси толуол–вода в жидкостном

сепараторе (схема содержит две колонны и сепаратор). Если в дистилляте колонны выделяется толуол, то для последующего разделения смеси вода–метанол потребуется еще одна ректификационная колонна, что негативно скажется на энергозатратах схемы и суммарном числе теоретических тарелок  $N$  (схема содержит три колонны ректификации), что подтверждается вычислительным экспериментом в работе: отношение  $\Sigma N/\Sigma Q$  составило 91/4.15 и 137/4.47 для схем с  $N$ -МП и этиленгликолем соответственно. Суммарные общегодовые затраты (ТАС) также оказались выше для схемы с этиленгликолем.

Проблема очистки компонентов, содержащихся в примесном количестве, особенно, если речь идет о многокомпонентной смеси, может решаться за счет использования процессов ЭР или РЭР. В работе [45] для разделения шестикомпонентной смеси вода–гидроксиацетон–изопропилбензол–альфа-метилстирол–фенол–2-метилбензофуран предложены две схемы разделения, основанные на сочетании РЭР и однократной экстракции. Структуры схем практически идентичны за исключением способа подачи агента в первую колонну (диэтиленгликоль как тяжелокипящий или ацетон как легкокипящий растворитель) и его регенерации (диэтиленгликоль в кубе, ацетон — в дистилляте колонны). Схема с ацетоном в значительной степени проигрывает схеме с диэтиленгликолем, ее энергозатраты в два раза выше, однако авторы считают, что конкурентоспособность схемы может быть обусловлена повторным использованием в технологической цепочке избытка ацетона, образующегося на стадии производства фенола кумольным методом.

В российской и мировой литературе приводится большое количество экспериментальных данных о равновесии жидкость–жидкость в тройных и четырехкомпонентных системах (как правило, рассматривается базовая бинарная смесь в присутствии одного или двух потенциальных экстрагентов для процесса экстракции). Выводы о целесообразности использования того или иного растворителя, а следовательно, и реализации процесса экстракции строятся только на основе известных критериев разделения (коэффициентов распределения и разделения). В статьях не проводится оценка перспективности реализации такого варианта разделения с учетом блока регенерации экстрагента. Учитывая тот факт, что для регенерации растворителя, как правило, используется энергоемкий процесс ректификация, последняя может в значительной степени снизить эффективность сочетания данных двух процессов из-за наличия термодинамических ограничений равновесия жидкость–пар (жидкость–жидкость–пар) смеси, представляющей собой экстракт.

Разделение смеси ацетонитрил–вода в схеме, основанной на сочетании экстракции (хлороформ в качестве экстрагента) и ректификации, оказалось энергетически менее выгодным процессом по сравнению со схемой ЭР с ДМСО (более, чем на 30%) и сопоставимо со схемой PSD (разница в 1.7%) [46]. Большие энергозатраты обусловлены необходимостью выделения (испарения) хлороформа в дистилляте колонны регенерации экстрагента.

Еще один вариант разделения данной смеси [47] предусматривает колонну предварительного концентрирования смеси (частичное отделение воды) и последующего ее разделения в комплексе ЭР с этиленгликолем (суммарная нагрузка на кипятильники колонн составила 4556 кВт, ТАС —  $1.56 \cdot 10^6$  USD/год). За счет реструктуризации материальных потоков схема была преобразована к двухколонному комплексу путем объединения колонны концентрирования и колонны регенерации ЭА, что позволило сократить тепловую нагрузку на 16% и ТАС — на 13% по сравнению с первоначальным вариантом. Схема экстракции данной смеси с  $n$ -пропилхлоридом (с некоторым количеством ацетонитрила) содержит 4 аппарата: экстрактор, жидкостной сепаратор, две ректификационные колонны. Регенерация экстрагента осуществляется сочетанием ректификации и расслаивания. Данная схема оказалась более выгодной как с точки зрения энергозатрат (2972 кВт), так и по общегодовым затратам ( $1.02 \cdot 10^6$  USD/год).

Сравнивая результаты работ [46, 47] можно предположить, что отказ от колонны концентрирования смеси и выбор более селективного агента для процесса ЭР может изменить соотношение между рассматриваемыми вариантами разделения.

Авторы [11] при исследовании возможностей процесса экстракции смесей этанола с углеводородами (гексаном и гептаном) ионными жидкостями указывают на положительный экономический эффект при организации сочетания экстракции и ректификации по сравнению с классическими методами разделения: ЭР или ГАР (более подробная информация в статье отсутствует).

Еще один пример использования гибридных технологий — сочетание ректификации и мембранного разделения (в частности, первапорации). Принцип мембранного разделения отличается от ранее рассмотренных фазовых процессов, он основан на селективном извлечении веществ при прохождении через мембрану. Процессы протекают в разных аппаратах при их последовательном расположении (в любом порядке), или, например, при использовании выносного первапорационного блока [48]. Авторы [48] обсуждают эффективность гибридизации схем за счет сочетания или совмещения процессов мембранного

и ректификационного разделения, что может давать ощутимый положительный экономический эффект по сравнению с ранее рассмотренными методами. Данные выводы также подтверждаются результатами работ [49–58] на примере систем: метанол–*трет*-метилбутиловый эфир [49], изопропанол–вода и пропилен–пропан [50], изопропанол–вода (экономия 24% по сравнению с азеотропной ректификацией) [52], этанол–вода [53], этанол–вода (экономия 66% по сравнению с гетероазеотропной ректификацией) [54], диметилформамид–вода [55], изобутанол–вода [56] и метилацетат–метанол (экономия 24% по сравнению с ЭР и PSD, 31.7% по сравнению с PSD с ЧСТМП) [57].

Многообразие фазового поведения жидких смесей [1–3, 9, 14, 59], в том числе в присутствии специально подобранных веществ, определяет поливариантность выбора процессов и методов, структур технологических схем разделения. Актуальной задачей остается разработка качественных и количественных критериев дискриминации процессов, методов, схем на различных этапах структурной и параметрической оптимизации: анализ физико-химической информации о свойствах компонентов смеси, структуры фазовой диаграммы (в том числе на основе построения и анализа балансовой сети), оценка селективности и целесообразности введения ЭА, выбор процессов и методов разделения, определение величин материальных потоков при решении балансовой задачи (корректное задание свободных переменных), синтез схем разделения, основанных на конкретном процессе, или применение гибридных технологий, анализ параметров работы аппаратов (отвечающих конкретным критериям: энергетическим, экономическим, экологическим) и результатов разделения, оценка эффективности управления процессом или схемой.

Для минимизации потерь тепла и снижения энергозатрат многие усилия направлены на различные виды интеграции тепла, такие как частичная [21, 30, 35, 37, 39–42, 60–63] или полная [30, 64], внутренняя [65] или внешняя [66, 67]. Эффективным приемом энергосбережения является использование сложных колонн (с боковыми отборами, внутренними перегородками) [18, 29, 63] и тепловых насосов [68, 69]. Реструктуризация потоков схемы или использование сложных колонн не влияет на соотношение затрат (эксплуатационных и общегодовых) между вариантами разделения, причем, если разница в затратах на разделение в исходных схемах велика, то за счет одного из вариантов структурной оптимизации она сокращается (чем более оптимальна структура и условия работы исходной схемы, тем менее эффективны приемы, связанные со структурной перестройкой).

Отдельно следует выделить исследование динамических режимов (контроля и устойчивости к возмущающим воздействиям) различных процессов [28, 70–75], которые также влияют на окончательный выбор технологии разделения конкретной смеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ научной литературы показывает, что при разработке схем разделения конкретных смесей авторы, как правило, отдают предпочтение конкретному методу, причем чаще рассматривается ЭР, как наиболее универсальный и энергоэффективный способ разделения. Число работ, в которых сравниваются альтернативные методы, значительно меньше, причем чаще это приемы, основанные на конкретном процессе (обычно ректификации). Крайне редко рассматриваются схемы, основанные на различных массообменных процессах (гибридные технологии). Критерием сравнения альтернативных вариантов разделения являются суммарные тепловые нагрузки на кипятильники колонн, общегодовые затраты. Как правило, наблюдается полная корреляция между данными критериями. В редких случаях вклад капитальных затрат в общегодовые может быть определяющим, что приводит к разным соотношениям энергозатрат и ТАС. Такая ситуация наблюдается, если схемы сильно отличаются по суммарному числу тарелок.

Не всегда сравнение схем является объективным, поскольку один из процессов (схема) поставлен в априори невыгодное положение (выбраны малоселективные агенты, геометрия элементов фазовой диаграммы не благоприятствует использованию выбранного метода, незначительное смещение азеотропа при варьировании давления и т.д.). Такие варианты можно исключать из рассмотрения еще на этапе исследования структуры диаграммы фазового равновесия, синтеза схем разделения и расчета материального баланса (до стадии параметрической оптимизации).

В ряде случаев авторы могут отдавать обоснованное предпочтение схемам, характеризующимся большей энергоемкостью, что может быть обусловлено физико-химическими свойствами компонентов базовой смеси или добавляемых новых веществ, особенностью реализации технологии разделения.

Сравнение эффективных приемов разделения (случаи, когда выбраны малоселективные агенты или структура фазовой диаграммы неблагоприятна для реализации выбранного метода, исключаются) показывает, что ЭР, как и ожидалось, остается наиболее энергоэффективным методом разделения, однако в ряде случаев его конкурентоспособность сильно снижается

по сравнению с альтернативными методами, в частности с ГАР. Последней следует отдавать предпочтение при разделении смесей, содержащих тяжелокипящие компоненты. На соотношение энергозатрат схем ГАР и ЭР в значительной степени будет влиять состав исходной смеси, от которого напрямую зависит расход растворителя, особенно в процессе ГАР (ЭА присутствует в составе азеотропной смеси в дистилляте колонны). Последняя окажется более выгодным процессом в том случае, если содержание компонента в исходной смеси, с которым растворитель образует гетероазеотроп, будет превышать концентрацию второго компонента. Вероятно, концентрационный симплекс бинарной системы можно условно разбить на области составов, для которых соотношение затрат процессов ГАР и ЭР (с одними и теми же агентами) будет разным. Организация ЭР и ГАР в «авто» режиме и еще в большей степени их сочетание, позволяет в значительной степени сокращать энергопотребление схем, что связано с отсутствием необходимости использования дополнительной колонны для регенерации агента, а также понижением температуры процесса разделения внутри колонны за счет образования положительных азеотропов.

Еще одним эффективным приемом разделения является сочетание ректификации и расслаивания. На возможность и целесообразность реализации данного метода в значительной степени влияет особенность взаимного расположения азеотропов, сепаратрических многообразий и симплексов расслаивания. Неблагоприятное расположение последних при решении балансовой задачи приводит к завышенным значениям дистиллятных отборов колонн, трудности достижения определенных составов (например, при касании сепаратрис). Если данный прием реализуем самостоятельно (без привлечения других специальных методов) и является эффективным, то, как правило, сравнение с другими методами не проводится. Любой другой метод, скорее всего, окажется менее эффективным.

Использование жидкостного сепаратора (расслаивания) в сложных схемах, сочетающих разные методы и процессы, позволяет снижать энергозатраты. Это объясняется тем, что расслаивание является самопроизвольным процессом, кроме того, в ряде случаев один или оба потока, покидающие сепаратор, могут представлять собой продуктовые потоки за счет практически полной нерастворимости компонентов друг в друге.

При разделении многокомпонентных смесей встает вопрос о целесообразности использования того или иного метода или процесса на разных этапах разделения (при разделении смеси с разным числом компонентов). Проанализированные источники не позволяют в полной мере ответить на данный

вопрос, подробное исследование проведено только для одной системы и двух методов: ЭР и PSD. Эффективность данных процессов при разделении смеси конкретного состава снижается с повышением компонентности разделяемой смеси.

Сравнению схем, основанных на экстракции, с другими вариантами разделения уделяется крайне мало внимания в литературе. При оценке целесообразности сочетания процессов экстракции и ректификации важно учитывать возможность регенерации экстрагента в кубе ректификационной колонны. Особенно это касается тех случаев, когда соотношение количеств исходной смеси и экстрагента  $\leq 1$ .

На основе проведенного обзора научной литературы можно сформулировать перспективные направления дальнейших исследований в области синтеза схем разделения смесей органических продуктов за счет использования различных методов и процессов разделения:

- оценка эффективности применения различных процессов (экстракция, расслаивание, ректификация, специальные методы ректификации) на разных этапах разделения;
- сравнительный анализ методов ЭР и ГЭР при разделении смесей разного исходного состава (выделение областей энергетического преимущества каждого метода);
- оценка эффективности реализации схем, основанных на сочетании экстракции с другими процессами, в зависимости от стадии регенерации экстрагента.

## Благодарности

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания Российской Федерации, грант № FSFZ-2023-0003.

## Acknowledgments

The work was conducted within the framework of the State Assignment of the Russian Federation, grant No. FSFZ-2023-0003.

## Вклад авторов

**А.В. Фролкова** — руководство, формулировка научной концепции работы, критический анализ литературы, написание текста статьи.

**А.Н. Новрузова** — сбор и обработка научной литературы, математическое моделирование фазовых равновесий, подготовка иллюстраций и таблиц к статье.

## Authors' contributions

**A.V. Frolkova** — management, formulation of the scientific concept of the study, critical literature review, and writing the text of the article.

**A.N. Novruzova** — collecting and processing the scientific literature, mathematical modeling the phase equilibria, and preparing illustrations and tables for the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare no conflicts of interest.*



## 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. ISBN 978-5-06-006067-6
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. *Физико-химические основы дистилляции и ректификации*. Л.: Химия; 1975. 240 с.
3. Фролкина А.К. *Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы: монография*. М.: ВЛАДОС; 2010. 192 с. ISBN 978-5-691-01743-8
4. Zhigang L., Chengyue L., Biaohua C. Extractive Distillation: A Review. *Sep. Purif. Rev.* 2003;32(2):121–213. <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
5. Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegely L., Lang P., Denes F., You X. Review of Extractive Distillation. Process design, operation, optimization and control. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019;141:229–271. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
6. Hilal N., Yousef G., Langston P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2002;41(8): 673–679. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00187-8)
7. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации. *Тонкие химические технологии*. 2013;8(5):3–19.
8. Раева В.М., Сазонова А.Ю., Себякин А.Ю., Кудрявцева Д.Ю. Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной дистилляции. *Тонкие химические технологии*. 2011;6(4):20–27.
9. Фролкина А.В., Меркульева А.Д., Гаганов И.С. Синтез схем разделения расслаивающихся смесей: современное состояние проблемы. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(3): 5–22. <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-5-22>
10. Фролкина А.В., Фролкина А.К., Подтягина А.В., Спирыкова В.В. Энергосбережение в схемах, основанных на сочетании ректификации и расслаивания. *Теор. основы хим. технологии*. 2018;52(5):489–496. <https://doi.org/10.1134/S0040357118050032>
11. Sosa J.E., Araújo J.M.M., Amado-González E., Pereiro A.B. Separation of azeotropic mixtures using protic ionic liquids as extraction solvents. *J. Mol. Liquids*. 2019;297:111733. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111733>
12. Patel K., Panchal N., Ingle Dr.Pr. Review of Extraction Techniques Extraction Methods: Microwave, Ultrasonic, Pressurized Fluid, Soxhlet Extraction, Etc. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*. 2018;6(3):6–21. <http://doi.org/10.20431/2349-0403.0603002>
13. Silvestre Cr.I.C., Santos J.L.M., Lima J.L.F.C., Zagatto E.A.G. Liquid–liquid extraction in flow analysis: A critical review. *Anal. Chim. Acta*. 2009;652(1–2):54–65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.05.042>
14. Носов Г.А., Михайлов М.В., Абсатаров А.И. Разделение смесей путем сочетания процессов ректификации и фракционной кристаллизации. *Тонкие химические технологии*. 2017;12(3): 44–51. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-44-51>
15. Berry D.A., Ng K.M. Synthesis of crystallization-distillation hybrid separation processes. *AIChE J.* 1997;43(7):1751–1762. <https://doi.org/10.1002/aic.690430712>
16. Cisternas L.A., Vasquez C.M., Swaney R.E. On the Design of Crystallization-Based Separation Processes: Review and Extension. *AIChE J.* 2006;52(5):1754–1769. <https://doi.org/10.1002/aic.10768>
17. Серафимов Л.А. Современное состояние термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм. *Теор. основы хим. технологии*. 2009;43(3):284–294.

## REFERENCES

1. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. *Printsipy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (The Principles of the Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis)*. Moscow: Vysshaya shkola; 2010. 408 p. (in Russ.). ISBN 978-5-06-006067-6
2. Zharov V.T., Serafimov L.A. *Fiziko-khimicheskie osnovy distillyatsii i rektifikatsii (Physicochemical Principles of Distillation and Rectification)*. Leningrad: Khimiya; 1975. 240 p. (in Russ.).
3. Frolkova A.K. *Razdelenie azeotropnykh smesei. Fiziko-khimicheskie osnovy i tekhnologicheskie priemy (Separation of Azeotropic Mixtures. Physicochemical Fundamentals and Technological Methods)*. Moscow: VLADOS; 2010. 192 p. (in Russ.). ISBN 978-5-691-01743-8
4. Zhigang L., Chengyue L., Biaohua C. Extractive Distillation: A Review. *Sep. Purif. Rev.* 2003;32(2):121–213. <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
5. Gerbaud V., Rodriguez-donis I., Hegely L., Lang P., Denes F., You X. Review of Extractive Distillation. Process design, operation, optimization and control. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019;141:229–271. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
6. Hilal N., Yousef G., Langston P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2002;41(8): 673–679. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00187-8)
7. Anokhina E.A. Energy saving in extractive distillation. *Fine Chem. Technol.* 2013;8(5):3–19 (in Russ.).
8. Raeva V.M., Sazonova A.Yu., Sebyakin A.Yu., Kudryavtseva D.Yu. Criterion of choosing potential entrainers for extractive distillation. *Fine Chem. Technol.* 2011;6(4): 20–27 (in Russ.).
9. Frolkova A.V., Merkulyeva A.D., Gaganov I.S. Synthesis of flowsheets for separation of multiphase mixtures: state of the art. *Fine Chem. Technol.* 2018;13(3):5–22 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-5-22>
10. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Podtiagina A.V., et al. Energy savings in flowsheets based on combination of distillation and splitting processes. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018;52(5): 771–778. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050329> [Original Russian Text: Frolkova A.V., Frolkova A.K., Podtiagina A.V., Spiriakova V.V. Energy savings in flowsheets based on combination of distillation and splitting processes. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2018;52(5): 489–496 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0040357118050032> ]
11. Sosa J.E., Araújo J.M.M., Amado-González E., Pereiro A.B. Separation of azeotropic mixtures using protic ionic liquids as extraction solvents. *J. Mol. Liquids*. 2019;297:111733. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111733>
12. Patel K., Panchal N., Ingle Dr.Pr. Review of Extraction Techniques Extraction Methods: Microwave, Ultrasonic, Pressurized Fluid, Soxhlet Extraction, Etc. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*. 2018;6(3):6–21. <http://doi.org/10.20431/2349-0403.0603002>
13. Silvestre Cr.I.C., Santos J.L.M., Lima J.L.F.C., Zagatto E.A.G. Liquid–liquid extraction in flow analysis: A critical review. *Anal. Chim. Acta*. 2009;652(1–2):54–65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.05.042>
14. Nosov G.A., Mikhailov M.V., Absatarov A.I. Separation of mixtures by combining rectification and fractional crystallization processes. *Fine Chem. Technol.* 2017;12(3):44–51 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-44-51>



18. Kiss A.A., Suszwalak D. J.-P.C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Sep. Purif. Technol.* 2012;86:70–78. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.022>
19. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Gaganov I.S. Comparison of Extractive and Heteroazeotropic Distillation of High-Boiling Aqueous Mixtures. *ChemEngineering* 2022;6(5):83. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050083>
20. Chen Y.-Ch., Yu B.-Y., Hsu Ch.-Ch., Chien I.-L. Comparison of heteroazeotropic and extractive distillation for the dehydration of propylene glycol methyl ether. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016;111:184–195. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.003>
21. Zhao L., Lyu X., Wang W., Shan J., Qiu T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Comput. Chem. Eng.* 2017;100:27–37. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>
22. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Гаганов И.С. Комбинирование специальных приемов при разработке схем разделения смеси метанол + вода + метилметакрилат. *Химическая технология.* 2023;24(8):314–320. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-8-314-320>
23. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей. *Журн. физ. химии.* 1970;44(4):1021–1027.
24. Клинов А.В., Фазлыев А.Р., Хайруллина А.Р., Алексеев К.А., Латыпов Д.Р. Экстрактивная ректификация смеси этанол – вода с использованием этиленгликоля. *Вестник технологического университета.* 2023;26(1):44–47. [https://doi.org/10.55421/1998-7072\\_2023\\_26\\_1\\_44](https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_1_44)
25. Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности дистилляционного разделения многокомпонентных смесей. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(3):87–106. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>
26. Frolkova A., Frolkova A., Gaganov I. Extractive and Auto-Extractive Distillation of Azeotropic Mixtures. *Chem. Eng. Technol.* 2021;44(8):1397–1402. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100024>
27. Luo H., Liang K., Li W., Ming Xia Y., Xu C. Comparison of PressureSwing Distillation and Extractive Distillation Methods for Isopropyl Alcohol/Diisopropyl Ether Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(39):15167–15182. <https://doi.org/10.1021/ie502735g>
28. Lladosa E., Montón J.B., Burguet M. Separation of di-*n*-propyl ether and *n*-propyl alcohol by extractive distillation and pressure-swing distillation: Computer simulation and economic optimization. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2011;50(11–12):1266–1274. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.07.010>
29. Wang X., Xie L., Tian P., Tian G. Design and control of extractive dividing wall column and pressure-swing distillation for separating azeotropic mixture of acetonitrile/*N*-propanol. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2016;110:172–187. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.10.009>
30. Ghuge Pr.D., Mali N.A., Joshi S.S. Comparative Analysis of Extractive and Pressure Swing Distillation for Separation of THF-Water Separation. *Comput. Chem. Eng.* 2017;103:188–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.03.019>
31. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C., de la Torre J. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. *Sep. Purif. Technol.* 2006;50(2):175–183. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.022>
32. Cao Y., Hu J., Jia H., Bu G., Zhu Zh., Wang Y. Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation with varied-diameter column in economics and dynamic control. *J. Process Control.* 2017;49:9–25. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2016.11.005>
15. Berry D.A., Ng K.M. Synthesis of crystallization-distillation hybrid separation processes. *AIChE J.* 1997;43(7):1751–1762. <https://doi.org/10.1002/aic.690430712>
16. Cisternas L.A., Vasquez C.M., Swaney R.E. On the Design of Crystallization-Based Separation Processes: Review and Extension. *AIChE J.* 2006;52(5):1754–1769. <https://doi.org/10.1002/aic.10768>
17. Serafimov L.A. State of the art in the thermodynamic and topological analysis of phase diagrams. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009;43(3):268–278. <https://doi.org/10.1134/S0040579509030051> [Original Russian Text: Serafimov L.A. State of the art in the thermodynamic and topological analysis of phase diagrams. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii.* 2009;43(3):284–294 (in Russ.).]
18. Kiss A.A., Suszwalak D. J.-P.C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Sep. Purif. Technol.* 2012;86:70–78. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.022>
19. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Gaganov I.S. Comparison of Extractive and Heteroazeotropic Distillation of High-Boiling Aqueous Mixtures. *ChemEngineering* 2022;6(5):83. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050083>
20. Chen Y.-Ch., Yu B.-Y., Hsu Ch.-Ch., Chien I.-L. Comparison of heteroazeotropic and extractive distillation for the dehydration of propylene glycol methyl ether. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016;111:184–195. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.003>
21. Zhao L., Lyu X., Wang W., Shan J., Qiu T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Comput. Chem. Eng.* 2017;100:27–37. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>
22. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Gaganov I.S. Combination special techniques in development of separation schemes for mixture of methanol + water + methyl methacrylate. *Khimicheskaya Tekhnologiya.* 2023;24(8):314–320 (in Russ.). <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-8-314-320>
23. Serafimov L.A. The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures: VII. Diagrams for ternary systems mixtures. *Russ. J. Phys. Chem.* 1970;44(4):567–571. [Original Russian Text: Serafimov L.A. The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures: VII. Diagrams for ternary systems mixtures. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 1970;44(4):1021–1027 (in Russ.).]
24. Klinov A.V., Fazlyev A.R., Khairullina A.R., Alekseev K.A., Latypov D.R. Extractive rectification of ethanol-water mixture using ethylene glycol. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University.* 2023;26(1):44–47 (in Russ.). [https://doi.org/10.55421/1998-7072\\_2023\\_26\\_1\\_44](https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_1_44)
25. Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I. Features of distillation separation of multicomponent mixtures. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):87–106. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>
26. Frolkova A., Frolkova A., Gaganov I. Extractive and Auto-Extractive Distillation of Azeotropic Mixtures. *Chem. Eng. Technol.* 2021;44(8):1397–1402. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100024>
27. Luo H., Liang K., Li W., Ming Xia Y., Xu C. Comparison of PressureSwing Distillation and Extractive Distillation Methods for Isopropyl Alcohol/Diisopropyl Ether Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(39):15167–15182. <https://doi.org/10.1021/ie502735g>
28. Lladosa E., Montón J.B., Burguet M. Separation of di-*n*-propyl ether and *n*-propyl alcohol by extractive distillation and pressure-swing distillation: Computer simulation and economic optimization. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2011;50(11–12):1266–1274. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.07.010>

33. Luyben W.L. Comparison of pressure-swing and extractive-distillation methods for methanol-recovery systems in the TAME reactive-distillation process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005;44(15):5715–5725. <https://doi.org/10.1021/ie058006q>
34. Modla G., Lang P. Removal and Recovery of Organic Solvents from Aqueous Waste Mixtures by Extractive and Pressure Swing Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012;51(35):11473–11481. <https://doi.org/10.1021/ie300331d>
35. Luyben W.L. Comparison of extractive distillation and pressure swing distillation for acetone-methanol separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(8):2696–2707. <https://doi.org/10.1021/ie701695u>
36. Luyben W.L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. *Comput. Chem. Eng.* 2013;50:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.10.014>
37. Hosgor E., Kucuk T., Oksal I.N., Kaymak D.B. Design and control of distillation processes for methanol–chloroform separation. *Comput. Chem. Eng.* 2014;67:166–177. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.03.026>
38. Фролкина А.В., Шашкова Ю.И., Фролкина А.К., Маевский М.А. Сравнение альтернативных методов разделения смеси метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(5):51–60. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-51-60>
39. Qin Y., Zhuang Y., Wang Ch., Dong Y., Zhang L., Liu L., Du J. Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation for the Separation of the Non-Pressure-Sensitive Azeotropes. In: *Proceedings of the 24th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*. 2021. URL: Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation for the Separation of the Non-Pressure-Sensitive Azeotropes. Accessed September 08, 2025.
40. Раева В.М., Капранова А.С. Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон – метанол. *Химическая промышленность сегодня.* 2015;3:33–46.
41. Guang C., Shi X., Zhang Z., Wang C., Wang C., Gao J. Comparison of heterogeneous azeotropic and pressure-swing distillations for separating the diisopropylether/isopropanol/water mixtures. *Chem. Eng. Res. Design.* 2019;143:249–260. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.021>
42. Cui Y., Shi X., Guang C., Zhang Z., Wang C., Wang C. Comparison of pressure-swing distillation and heterogeneous azeotropic distillation for recovering benzene and isopropanol from wastewater. *Process Saf. Environ. Protection.* 2018;122:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.017>
43. Tripodi A., Compagnoni M., Ramis G., Rossetti I. Pressure-swing or extraction-distillation for the recovery of pure acetonitrile from ethanol ammoxidation process: A comparison of efficiency and cost. *Chem. Eng. Res. Design.* 2017;127:92–102. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.018>
44. 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. <https://doi.org/10.3303/CET1761125>
45. Гаганов И.С., Белим С.С., Фролкина А.В., Фролкина А.К. Разработка схем разделения смеси получения фенола на основе анализа диаграмм фазового равновесия. *Теор. основы хим. технологии.* 2023;57(1):38–47. <https://doi.org/10.31857/S0040357123010049>
46. Новрузова А.Н., Фролкина А.В. Сравнение технологических схем разделения смеси ацетонитрил – вода, основанных на разных массообменных процессах. В сб.: *Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Сборник тезисов I Международной VII Всероссийской конференции.* 2024. С. 0234.1–0234.6.
29. Wang X., Xie L., Tian P., Tian G. Design and control of extractive dividing wall column and pressure-swing distillation for separating azeotropic mixture of acetonitrile/*N*-propanol. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2016;110:172–187. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.10.009>
30. Ghuge Pr.D., Mali N.A., Joshi S.S. Comparative Analysis of Extractive and Pressure Swing Distillation for Separation of THF-Water Separation. *Comput. Chem. Eng.* 2017;103:188–200. <http://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.03.019>
31. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C., de la Torre J. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. *Sep. Purif. Technol.* 2006;50(2):175–183. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.022>
32. Cao Y., Hu J., Jia H., Bu G., Zhu Zh., Wang Y. Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation with varied-diameter column in economics and dynamic control. *J. Process Control.* 2017;49:9–25. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2016.11.005>
33. Luyben W.L. Comparison of pressure-swing and extractive-distillation methods for methanol-recovery systems in the TAME reactive-distillation process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005;44(15):5715–5725. <https://doi.org/10.1021/ie058006q>
34. Modla G., Lang P. Removal and Recovery of Organic Solvents from Aqueous Waste Mixtures by Extractive and Pressure Swing Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012;51(35):11473–11481. <https://doi.org/10.1021/ie300331d>
35. Luyben W.L. Comparison of extractive distillation and pressure swing distillation for acetone-methanol separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(8):2696–2707. <https://doi.org/10.1021/ie701695u>
36. Luyben W.L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. *Comput. Chem. Eng.* 2013;50:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.10.014>
37. Hosgor E., Kucuk T., Oksal I.N., Kaymak D.B. Design and control of distillation processes for methanol–chloroform separation. *Comput. Chem. Eng.* 2014;67:166–177. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.03.026>
38. Frolkova A.V., Shashkova Y.I., Frolkova A.K., Mayevskiy M.A. Comparison of alternative methods for methyl acetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride mixture separation. *Fine Chem. Technol.* 2019;14(5):51–60. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-51-60>
39. Qin Y., Zhuang Y., Wang Ch., Dong Y., Zhang L., Liu L., Du J. Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation for the Separation of the Non-Pressure-Sensitive Azeotropes. In: *Proceedings of the 24th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*. 2021. URL: Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation for the Separation of the Non-Pressure-Sensitive Azeotropes. Accessed September 08, 2025.
40. Raeva V.M., Kapranova A.S. Comparison efficiency of extractive agents at the separation of mixture acetone–methanol. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Developments.* 2015;3:33–46 (in Russ.).
41. Guang C., Shi X., Zhang Z., Wang C., Wang C., Gao J. Comparison of heterogeneous azeotropic and pressure-swing distillations for separating the diisopropylether/isopropanol/water mixtures. *Chem. Eng. Res. Design.* 2019;143:249–260. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.021>
42. Cui Y., Shi X., Guang C., Zhang Z., Wang C., Wang C. Comparison of pressure-swing distillation and heterogeneous azeotropic distillation for recovering benzene and isopropanol from wastewater. *Process Saf. Environ. Protection.* 2018;122:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.017>

47. Yu B.-Y., Huang R., Zhong X.-Y., Lee M.-J., Chien I.-L. Energy-Efficient Extraction-Distillation Process for Separating Diluted Acetonitrile-Water Mixture: Rigorous Design with Experimental Verification from Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(51):15112–15121. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04408>
48. Mahdi T., Ahmad A. Nasef M.M., Ripin A. State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. *Sep. Purif. Rev.* 2015;44(4):308–330. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607>
49. Daviou M.C., Hoch P.M., Eliceche A.M. Design of membrane modules used in hybrid distillation/pervaporation systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004;43(13):3403–3412. <https://doi.org/10.1021/ie034259c>
50. Naidu Y., Malik R.K. A generalized methodology for optimal configurations of hybrid distillation–pervaporation processes. *Chem. Eng. Res. Design.* 2011;89(8):1348–1361. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.02.025>
51. Kookos I.K. Optimal design of membrane/distillation column hybrid processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003;42(8):1731–1738. <https://doi.org/10.1021/ie020616s>
52. Hoof V.V., Van den Abeele L., Buekenhoudt A., Dotremont C., Leysen R. Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Sep. Purif. Technol.* 2004;37(1):33–49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.08.003>
53. Nangare D.M., Suseeladevi M. Hybrid pervaporation/distillation process for ethanol – water separation effect of distillation column side stream. *Asian J. Sci. Technol.* 2017;8(11):6522–6525.
54. Koczka K., Mizsey P., Fonyo Zs. Rigorous modelling and optimization of hybrid separation processes based on pervaporation. *Open Chemistry.* 2005;5(4):1124–1147. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0050-8>
55. Han G.L., Zhang Q., Zhong J., Shao H. Separation of Dimethylformamide/H<sub>2</sub>O Mixtures Using Pervaporation-distillation Hybrid Process. *Adv. Mater. Res.* 2011;233–235:866–869. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.866>
56. Hassankhan B., Raisi A. Separation of isobutanol/water mixtures by hybrid distillationpervaporation process: Modeling, simulation and economic comparison. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2020;155:108071. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108071>
57. Zong Ch., Guo Q., Shen B., Yang X., Zhou H., Jin W. Heat-Integrated Pervaporation–Distillation Hybrid System for the Separation of Methyl Acetate–Methanol Azeotropes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021;60(28):10327–10337. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01513>
58. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M. Separation of acetic acid–methanol–methyl acetate–water reactive mixture. *Chem. Eng. Sci.* 2013;101:586–592. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.05.055>
59. Тойкка А.М., Самаров А.А., Тойкка М.А. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией. *Успехи химии.* 2015;84(4):378–392. <https://doi.org/10.1070/RCR4515>
60. Wang Y., Zhang Z., Zhang H., Zhang Q. Control of heat integrated pressure-swing-distillation process for separating azeotropic mixture of tetrahydrofuran and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(5):1646–1655. <https://doi.org/10.1021/ie505024q>
61. Zhu Z., Wang L., Ma Y., Wang W., Wang Y. Separating an azeotropic mixture of toluene and ethanol via heat integration pressure swing distillation. *Comput. Chem. Eng.* 2015;76:137–149. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.02.016>
43. Tripodi A., Compagnoni M., Ramis G., Rossetti I. Pressure-swing or extraction-distillation for the recovery of pure acetonitrile from ethanol ammoxidation process: A comparison of efficiency and cost. *Chem. Eng. Res. Design.* 2017;127:92–102. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.018>
44. 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. <https://doi.org/10.3303/CET1761125>
45. 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;57(1):35–44. <https://doi.org/10.1134/S0040579523010049> [Original Russian Text: 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. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii.* 2023;57(1):38–47 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0040357123010049> ]
46. Novruzova A.N., Frolkova A.V. Comparison of technological schemes of separation of the mixture acetonitrile – water, based on different mass transfer processes. In: *Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects*. Thesis Collection I of the 7th International All-Russian Conference. 2024. P. 0234.1-0234.6 (in Russ.).
47. Yu B.-Y., Huang R., Zhong X.-Y., Lee M.-J., Chien I.-L. Energy-Efficient Extraction-Distillation Process for Separating Diluted Acetonitrile-Water Mixture: Rigorous Design with Experimental Verification from Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(51):15112–15121. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04408>
48. Mahdi T., Ahmad A. Nasef M.M., Ripin A. State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. *Sep. Purif. Rev.* 2015;44(4):308–330. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607>
49. Daviou M.C., Hoch P.M., Eliceche A.M. Design of membrane modules used in hybrid distillation/pervaporation systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004;43(13):3403–3412. <https://doi.org/10.1021/ie034259c>
50. Naidu Y., Malik R.K. A generalized methodology for optimal configurations of hybrid distillation–pervaporation processes. *Chem. Eng. Res. Design.* 2011;89(8):1348–1361. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.02.025>
51. Kookos I.K. Optimal design of membrane/distillation column hybrid processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003;42(8):1731–1738. <https://doi.org/10.1021/ie020616s>
52. Hoof V.V., Van den Abeele L., Buekenhoudt A., Dotremont C., Leysen R. Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Sep. Purif. Technol.* 2004;37(1):33–49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.08.003>
53. Nangare D.M., Suseeladevi M. Hybrid pervaporation/distillation process for ethanol – water separation effect of distillation column side stream. *Asian J. Sci. Technol.* 2017;8(11):6522–6525.
54. Koczka K., Mizsey P., Fonyo Zs. Rigorous modelling and optimization of hybrid separation processes based on pervaporation. *Open Chemistry.* 2005;5(4):1124–1147. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0050-8>
55. Han G.L., Zhang Q., Zhong J., Shao H. Separation of Dimethylformamide/H<sub>2</sub>O Mixtures Using Pervaporation-distillation Hybrid Process. *Adv. Mater. Res.* 2011;233–235:866–869. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.866>



62. Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Синтез схем ректификации со связанными тепловыми и материальными потоками. *Тонкие химические технологии*. 2017;12(6):46–70. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-6-46-70>
63. Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Влияние количества и уровня бокового отбора на расход экстрактивного агента в комплексах экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками. *Теор. основы хим. технологии*. 2023;57(2):177–187. <https://doi.org/10.31857/S0040357123010013>
64. Yu B., Wang Q., Xu C. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 2: pressure swing distillation with full heat integration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012;51(3):1293–1310. <https://doi.org/10.1021/ie201949q>
65. Shirsat S.P. Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure swing distillation process for bioethanol separation. *Comput. Chem. Eng.* 2013;53:201–202. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.01.009>
66. Liu G., Chen Z., Huang K., Shi Z., Chen H., Wang S. Studies of the externally heat-integrated double distillation columns (EHIDDiC). *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 2011;6(3):327–337. <https://doi.org/10.1002/apj.566>
67. Huang K., Liu W., Ma J., Wang S. Externally heat-integrated double distillation column (EHIDDiC): basic concept and general characteristics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49(3):1333–1350. <https://doi.org/10.1021/ie901307j>
68. Rudakov D.G., Klauzner P.S., Ramochnikov D.A., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Efficiency of Using Heat Pumps in the Extractive Rectification of an Allyl Alcohol–Allyl Acetate Mixture Depending on the Composition of the Feed. Part 2. Application of Heat Pumps in Column Complexes with Partially Coupled Heat and Material Flows. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2024;58(1):192–201. <https://doi.org/10.1134/S0040579524700337>
69. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Закономерности применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации. *Теор. основы хим. технологии*. 2022;56(3):313–325. <https://doi.org/10.31857/S0040357122030071>
70. Wang Y., Zhang Z., Xu D., Liu W., Zhu Z. Design and control of pressure-swing distillation for azeotropes with different types of boiling behavior at different pressures. *J. Process. Control.* 2016;42:59–76. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2016.04.006>
71. Luyben W.L. Control comparison of conventional and thermally coupled ternary extractive distillation processes. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016;106:253–262. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.11.021>
72. Gil I.D., Gómez J.M., Rodríguez G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Comput. Chem. Eng.* 2012;39:129–142. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.01.006>
73. Qin J., Ye Q., Xiong X., Li N. Control of benzene-cyclohexane separation system via extractive distillation using sulfolane as entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013;52(31):10754–10766. <https://doi.org/10.1021/ie401101c>
74. Wei H.-M., Wang F., Zhang J.-L., Liao B., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y. Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation via pressure-swing distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013;52(33):11463–11478. <https://doi.org/10.1021/ie3034976>
75. Fan Z., Zhang X., Cai W., Wang F. Design and control of extraction distillation for dehydration of tetrahydrofuran. *Chem. Eng. Technol.* 2013;36(5):829–839. <https://doi.org/10.1002/ceat.201200611>
56. Hassankhan B., Raisi A. Separation of isobutanol/water mixtures by hybrid distillation/pervaporation process: Modeling, simulation and economic comparison. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2020;155:108071. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108071>
57. Zong Ch., Guo Q., Shen B., Yang X., Zhou H., Jin W. Heat-Integrated Pervaporation–Distillation Hybrid System for the Separation of Methyl Acetate–Methanol Azeotropes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021;60(28):10327–10337. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01513>
58. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M. Separation of acetic acid–methanol–methyl acetate–water reactive mixture. *Chem. Eng. Sci.* 2013;101:586–592. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.05.055>
59. 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;84(4):378–392. <https://doi.org/10.1070/RCR4515> [Original Russian Text: Toikka A.M., Samarov A.A., Toikka M.A. Phase and chemical equilibria in multicomponent fluid systems with a chemical reaction. *Uspekhi khimii*. 2015;84(4):378–392 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RCR4515> ]
60. Wang Y., Zhang Z., Zhang H., Zhang Q. Control of heat integrated pressure-swing-distillation process for separating azeotropic mixture of tetrahydrofuran and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(5):1646–1655. <https://doi.org/10.1021/ie505024q>
61. Zhu Z., Wang L., Ma Y., Wang W., Wang Y. Separating an azeotropic mixture of toluene and ethanol via heat integration pressure swing distillation. *Comput. Chem. Eng.* 2015;76:137–149. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.02.016>
62. Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Synthesis of the thermally coupled distillation sequences. *Fine Chem. Technol.* 2017;12(6):46–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-6-46-70>
63. Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Effect of the Side-Stream Location and the Side-Stream Value on the Optimal Entrainer Flowrate in Thermally Coupled Extractive Distillation Columns. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023;57(2):165–175. <https://doi.org/10.1134/s0040579523010013> [Original Russian Text: Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Effect of the Side-Stream Location and the Side-Stream Value on the Optimal Entrainer Flowrate in Thermally Coupled Extractive Distillation Columns. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2023;57(2):165–175 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0040579523010013> ]
64. Yu B., Wang Q., Xu C. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 2: pressure swing distillation with full heat integration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012;51(3):1293–1310. <https://doi.org/10.1021/ie201949q>
65. Shirsat S.P. Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure swing distillation process for bioethanol separation. *Comput. Chem. Eng.* 2013;53:201–202. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.01.009>
66. Liu G., Chen Z., Huang K., Shi Z., Chen H., Wang S. Studies of the externally heat-integrated double distillation columns (EHIDDiC). *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 2011;6(3):327–337. <https://doi.org/10.1002/apj.566>
67. Huang K., Liu W., Ma J., Wang S. Externally heat-integrated double distillation column (EHIDDiC): basic concept and general characteristics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49(3):1333–1350. <https://doi.org/10.1021/ie901307j>

68. Rudakov D.G., Klauzner P.S., Ramochnikov D.A., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Efficiency of Using Heat Pumps in the Extractive Rectification of an Allyl Alcohol–Allyl Acetate Mixture Depending on the Composition of the Feed. Part 2. Application of Heat Pumps in Column Complexes with Partially Coupled Heat and Material Flows. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2024;58(1):192–201. <https://doi.org/10.1134/S0040579524700337>
69. Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Application Regularities of Heat Pumps in Extractive Distillation. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022;56(3):308–320. <https://doi.org/10.1134/S0040579522030071> [Original Russian Text: Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Application Regularities of Heat Pumps in Extractive Distillation. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii.* 2022;56(3):313–325 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0040357122030071> ]
70. Wang Y., Zhang Z., Xu D., Liu W., Zhu Z. Design and control of pressure-swing distillation for azeotropes with different types of boiling behavior at different pressures. *J. Process. Control.* 2016;42:59–76. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2016.04.006>
71. Luyben W.L. Control comparison of conventional and thermally coupled ternary extractive distillation processes. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016;106:253–262. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.11.021>
72. Gil I.D., Gómez J.M., Rodríguez G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Comput. Chem. Eng.* 2012;39:129–142. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.01.006>
73. Qin J., Ye Q., Xiong X., Li N. Control of benzene-cyclohexane separation system via extractive distillation using sulfolane as entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013;52(31):10754–10766. <https://doi.org/10.1021/ie401101c>
74. Wei H.-M., Wang F., Zhang J.-L., Liao B., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y. Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation via pressure-swing distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013;52(33):11463–11478. <https://doi.org/10.1021/ie3034976>
75. Fan Z., Zhang X., Cai W., Wang F. Design and control of extraction distillation for dehydration of tetrahydrofuran. *Chem. Eng. Technol.* 2013;36(5):829–839. <https://doi.org/10.1002/ceat.201200611>

## Об авторах

**Фролкова Анастасия Валериевна**, д.т.н., доцент, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: [frolkova\\_nastya@mail.ru](mailto:frolkova_nastya@mail.ru). Scopus Author ID 12782832700, ResearcherID N-4517-2014, SPIN-код РИНЦ 4504-2591, <https://orcid.org/0000-0001-5675-5777>

**Новрузова Альбина Назимовна**, аспирант, кафедра химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: [albina.novruzova2018@yandex.ru](mailto:albina.novruzova2018@yandex.ru). SPIN-код РИНЦ 5681-8304, <https://orcid.org/0009-0008-1637-8266>

## About the Authors

**Anastasiya V. Frolkova**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: [frolkova\\_nastya@mail.ru](mailto:frolkova_nastya@mail.ru). Scopus Author ID 12782832700, ResearcherID N-4517-2014, RSCI SPIN-code 4504-2591, <https://orcid.org/0000-0001-5675-5777>

**Albina N. Novruzova**, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: [albina.novruzova2018@yandex.ru](mailto:albina.novruzova2018@yandex.ru). RSCI SPIN-code 5681-8304, <https://orcid.org/0009-0008-1637-8266>