

ВЫБОР ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РАЗДЕЛЯЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАН – БЕНЗОЛ

В. М. Раева, старший научный сотрудник, А. Ю. Себякин, студент

А. Ю. Сазонова, студент, А. К. Фролкова, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: raevalentina@yandex.ru

Рассмотрены подходы к формированию множества потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации промышленной азеотропной смеси циклогексан – бензол, базирующиеся на анализе концентрационных зависимостей различных избыточных термодинамических функций.

The approaches to the formation of a set of possible entrainers for extractive distillation of the binary mixture benzene – cyclohexane are considered. The approaches are based on the analyses of concentration dependence of different excess thermodynamic functions.

Ключевые слова: циклогексан, бензол, разделяющий агент, экстрактивная ректификация, избыточные термодинамические функции, избыточная энергия Гиббса, селективность, относительная летучесть.

Key words: benzene, cyclohexane, entrainer, extractive distillation, excess thermodynamic functions, excess Gibbs energy, selectivity, relative volatility.

Для разделения бинарных смесей с относительными летучестями компонентов близкими к единице ($\alpha_{ij} \rightarrow 1$) и азеотропных смесей ($\alpha_{ij} = 1$) широко используется экстрактивная ректификация (ЭР). Данный метод заключается в добавлении в разделяемую смесь специально подобранного разделяющего агента (РА), который избирательно меняет относительную летучесть компонентов, что приводит к направленному преобразованию фазовой диаграммы исходной смеси. Общие требования к разделяющим агентам, а также традиционные способы их выбора изложены в [1]. В настоящей работе обсуждаются некоторые аспекты выбора потенциальных разделяющих агентов для ЭР азеотропной системы циклогексан (1) – бензол (2). Подходы к выбору разделяющих агентов для смесей углеводородов подробно рассмотрены в работах [2, 3].

Основным физико-химическим критерием выбора РА является селективность S . Ее определяют из данных парожидкостного равновесия (ПЖР) трехкомпонентной системы i - j -РА:

$$S = \frac{\alpha_{ij}^{РА}}{\alpha_{ij}}, \quad (1)$$

где $\alpha_{ij}^{РА}$ – относительная летучесть исходных компонентов в присутствии агента. Селективность РА оценивается для состава исходной смеси i - j при определенной концентрации разделяющего агента. S связана с эффективностью работы комплекса экстрактивной ректификации. Чем выше S , тем меньшее число ступеней разделения требуется для достижения заданного качества продукта в колонне экстрактивной ректификации, тем меньше расход разделяющего агента и, соответственно, меньше энергозатраты на его регенерацию. Эмпирически установлено, что использование РА может

быть эффективно, если $S \geq 2$. Из ряда традиционных растворителей выбирают вещество с максимальным значением селективности (1).

Определенные проблемы возникают на этапе формирования множества потенциальных разделяющих агентов, для которых позднее будет оцениваться селективность. Расчетные и, в большей степени, натурные эксперименты по исследованию фазовых равновесий многокомпонентных смесей требуют значительных временных и материальных затрат. Поэтому важно ограничить круг рассматриваемых потенциальных разделяющих агентов. Последние в большинстве случаев отбираются по известным эмпирическим критериям, которые различным образом можно связать с межмолекулярными взаимодействиями (ММВ) в растворах. Селективность разделяющего агента в значительной степени определяется избирательностью взаимодействия его молекул с молекулами веществ разделяемой смеси. Принято считать, что чем больше различия в ММВ бинарных растворов i -РА и j -РА, тем эффективнее разделяющий агент.

Предварительная оценка селективности потенциального РА проводится по данным о коэффициентах активности компонентов исходной смеси при их бесконечном разбавлении разделяющим агентом:

$$S'_{ij} = \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty}. \quad (2)$$

Сегодня это самый распространенный прием оценки эффективности потенциального РА в экстрактивной ректификации и экстракции. Ниже в качестве примера приведены значения селективности традиционных промышленных (табл. 1) и альтернативных, в том числе ионных жидкостей (табл. 2) [4-6], разделяющих агентов

для экстрактивной ректификации азеотропной системы циклогексан–бензол. Как видно, при повышении температуры селективность РА падает, что необходимо учитывать при переходе к условиям реального процесса ЭР.

Таблица 1. Селективность традиционных растворителей при разделении смеси циклогексан (1) – бензол (2) [3].

Разделяющий агент	S'12	T, К
Диметилсульфоксид	9.2	303.15
N, N'-Диметилформамид	8.0	304.15
N-Метилпирролидон	7.9	303.15
N-Формилморфолин	11.2	297.65
	6.5	328.15
Триэтиленгликоль	7.7	302.65
	6.1	323.15
Диэтиленгликоль	6.5	321.15
	5.8	340.15
Сульфолан	13.9	303.15
	12.0	323.15
	9.5	336.65

Примечания: S12' оценена по формуле (2).

Отражением различных по своей природе межмолекулярных взаимодействий в растворах

Таблица 2. Селективность альтернативных растворителей при разделении смеси циклогексан (1) – бензол (2).

Разделяющий агент	γ_1^∞	γ_2^∞	S'12	T, К	Ист.
1-Гексил-3- метилимидазол-bis-(трифторометилсульфонил)имид	5.50	0.674	8.16	298.15	
	5.06	0.687	7.365	313.15	[4]
	4.63	0.700	6.614	333.15	
1-Этил-3-метилимидазол трифторметаносульфонат	33.7	2.22	15.18	313.15	
	31.7	2.24	14.15	323.15	[5]
	29.8	2.27	13.13	333.15	
Хинолин	12.56	1	12.56	298.15	
	10.72	0.7852	13.65	313.15	[6]
	24.044	2.427	9.91	333.15	

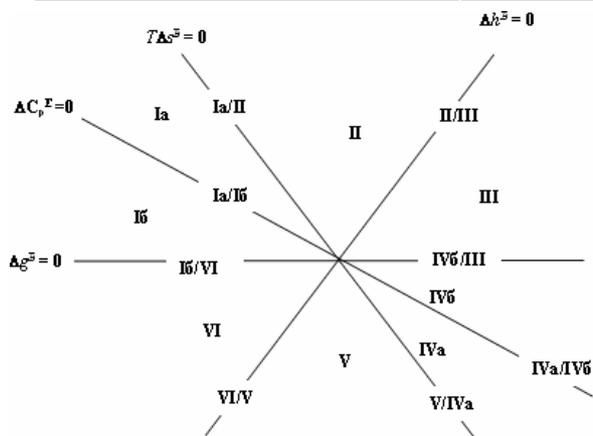


Рис. 1. Плоскость энергетического баланса – графическое представление классификации бинарных растворов: Ia, Ia/II, II, II/III, III – области расположения гомогенных и гетерогенных растворов; Ib, Ib/VI, VI, VI/V, V, V/IVa, IVa, IVa/IVb, IVb, IVb/III – только гомогенные смеси.; Δc_p^E – избыточная молярная теплоемкость.

являются избыточные термодинамические функции. Для формирования множества потенциальных РА нами предложено использовать плоскость энергетического баланса (ПЭБ), которая является графическим отражением термодинамической классификации бинарных жидких растворов (рис. 1, табл. 3) [7]. Основу классификации составляет фундаментальное уравнение, связывающее концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций, изменение которых сопровождает процесс образования раствора конкретного состава:

$$\Delta g^E(x) = \Delta h^E(x) - T\Delta s^E(x), \quad (3)$$

где Δg^E , Δh^E , Δs^E – избыточные молярные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия.

Плоскость энергетического баланса учитывает все возможные классы бинарных растворов и закономерности изменения избыточных функций при варьировании температуры, а также в рядах гомологичных систем. Использование данной классификации позволяет прогнозировать «поведение» бинарных растворов при недостатке экспериментальной информации [8, 9] и проверять адекватность расчетных значений, полученных на основе различных моделей [10].

При выборе потенциальных РА будем ориентироваться на изменение характеристик растворов в системах i-РА и j-РА по сравнению с разделяемой смесью i-j. Вероятно, более эффективными будут РА, в которых составляющие i-РА и j-РА имеют, в первую очередь, противоположные отклонения от идеального поведения.

Максимальных различий можно ожидать в растворах-«антиподах» (например, Ib и IVb, II и V и др.), где знаки всех избыточных функций противоположны (табл. 3). Это примеры группы А в табл. 4. Меньший эффект следует ожидать от применения агента, который образует смеси i-РА и j-РА, отличающиеся знаками двух или одной термодинамических функций (группа Б в табл. 4). Группы А и Б сформированы по качественному признаку: максимальные различия в характере ММВ в растворах. Группа В включает растворы, характеризующиеся одноименными отклонениями от идеального поведения. В

примерах № 7-9 направление «перемещения» по плоскости энергетического баланса раство-

ров, образованных с участием потенциального РА, одинаково (рис. 1).

Таблица 3. Термодинамические характеристики наиболее распространенных классов бинарных растворов [7].

Класс раствора	Знаки избыточных термодинамических функций				Соотношение избыточных величин	Коэффициенты активности компонентов		
	Δg^E	Δh^E	Δh^E	Δc_p^E		γ_i	$\ln \gamma_i$	$\partial \ln \gamma_i / \partial T$
Iб	>0	>0	>0	<0	$\Delta h^E > T\Delta s^E > \Delta g^E$	>1	>0	<0
Ia/Iб	>0	>0	>0	0	$\Delta g^E = T\Delta s^E$	>1	>0	<0
Ia	>0	>0	>0	>0	$\Delta h^E > \Delta g^E > T\Delta s^E$	>1	>0	<0
Ia/II	>0	>0	0	>0	$\Delta g^E = \Delta h^E$	>1	>0	<0
II	>0	>0	<0	>0	$\Delta g^E > \Delta h^E$	>1	>0	<0
III/III	>0	0	<0	>0	$\Delta g^E = T\Delta s^E $	>1	>0	0
III	>0	<0	<0	>0	$ \Delta h^E < T\Delta s^E $	>1	>0	>0
III/IVб	0	<0	<0	>0	$ \Delta h^E = T\Delta s^E $	1	0	>0
IVб	<0	<0	<0	>0	$ \Delta h^E > T\Delta s^E > \Delta g^E $	<1	<0	>0
IVб/IVa	<0	<0	0	0	$ \Delta g^E = T\Delta s^E $	<1	<0	>0
IVa	<0	0	0	<0	$ \Delta h^E > \Delta g^E > T\Delta s^E $	<1	<0	>0
IVa/V	<0	0	0	<0	$ \Delta g^E = \Delta h^E $	<1	<0	>0
V	<0	0	>0	<0	$ \Delta g^E > \Delta h^E $	<1	<0	>0
V/VI	<0	0	>0	<0	$ \Delta g^E = T\Delta s^E$	<1	<0	0
VI	<0	>0	>0	<0	$\Delta h^E < T\Delta s^E$	<1	<0	<0
VI/Iб	0	>0	>0	<0	$\Delta h^E = T\Delta s^E$	1	0	<0

Примечание: $i=1, 2$.

Таблица 4. Возможные наборы классов бинарных растворов в трехкомпонентной экстрактивной системе.

№	Группа	Исходная смесь $i-j$	Раствор i -РА	Раствор j -РА
1		Ia	V	II
2	A	Iб/VI	VI	III
3		V	Ia	IVб
4		II	Ia	III
5	B	II	Ia-II	III
6		VI	Iб	V
7		IVa	V	IVб
8	B	II	II	Ia-II
9		II	II	II

В случае систем циклогексан – бензол – РА имеющаяся экспериментальная информация для анализа уравнения (3) недостаточна. Исходная смесь при 298÷313 К относится к классу Iб. Точное положение растворов исходный компонент – РА определено для ограниченного числа систем: (№ 3–5, 10–13 в табл. 5). При использовании других РА можно ориентироваться на результаты прогноза или анализировать характер отклонения систем циклогексан–РА и бензол–РА от идеального. Значения избыточной молярной энергии Гиббса Δg^E , характеризующие неидеальность жидкой фазы, связаны с различным соотношением ММВ одноименных и разноименных молекул и находят отражение в величинах коэффициентов активности компонентов:

$$\Delta g^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2). \quad (4)$$

При отсутствии данных парожидкостного равновесия значения избыточной молярной

энергии Гиббса рассчитываются с помощью математических моделей (столбцы № 5, 8 в табл. 5). В данной работе для этих целей использовано уравнение NRTL.

Для эффективного разделения бинарные растворы базовых компонентов с разделяющим агентом в соответствии со сформулированным ранее предположением должны быть «антиподами», т.е. характеризоваться противоположными знаками всех избыточных термодинамических функций. Этому критерию соответствует только 1,1,2,2-тетрахлорэтан (№ 12 в табл. 5). Противоположный характер отклонений от идеального поведения наблюдается, например, в смесях циклогексана и бензола с *n*-додеканом и этилбензолом (№ 3, 7 в табл. 5). Расчетные значения избыточной энергии Гиббса приведены на рис. 2. Согласно рекомендациям, приводимым в литературе, это должно обеспечивать необходимый экстрактивный эффект при их

использовании в качестве РА. Однако только в присутствии 1,1,2,2-тетрахлорэтана величины α_{12} для азеотропного состава (0.454 мольн. д. циклогексана) при определенных расходах РА, согласно (1), удовлетворяют критерию $S > 2$ (рис. 2а). Следовательно, разный характер отклоне-

ния бинарных систем исходный компонент–РА от идеального поведения не является достаточным критерием при выборе разделяющего агента. По-видимому, необходимо искать количественные оценки.

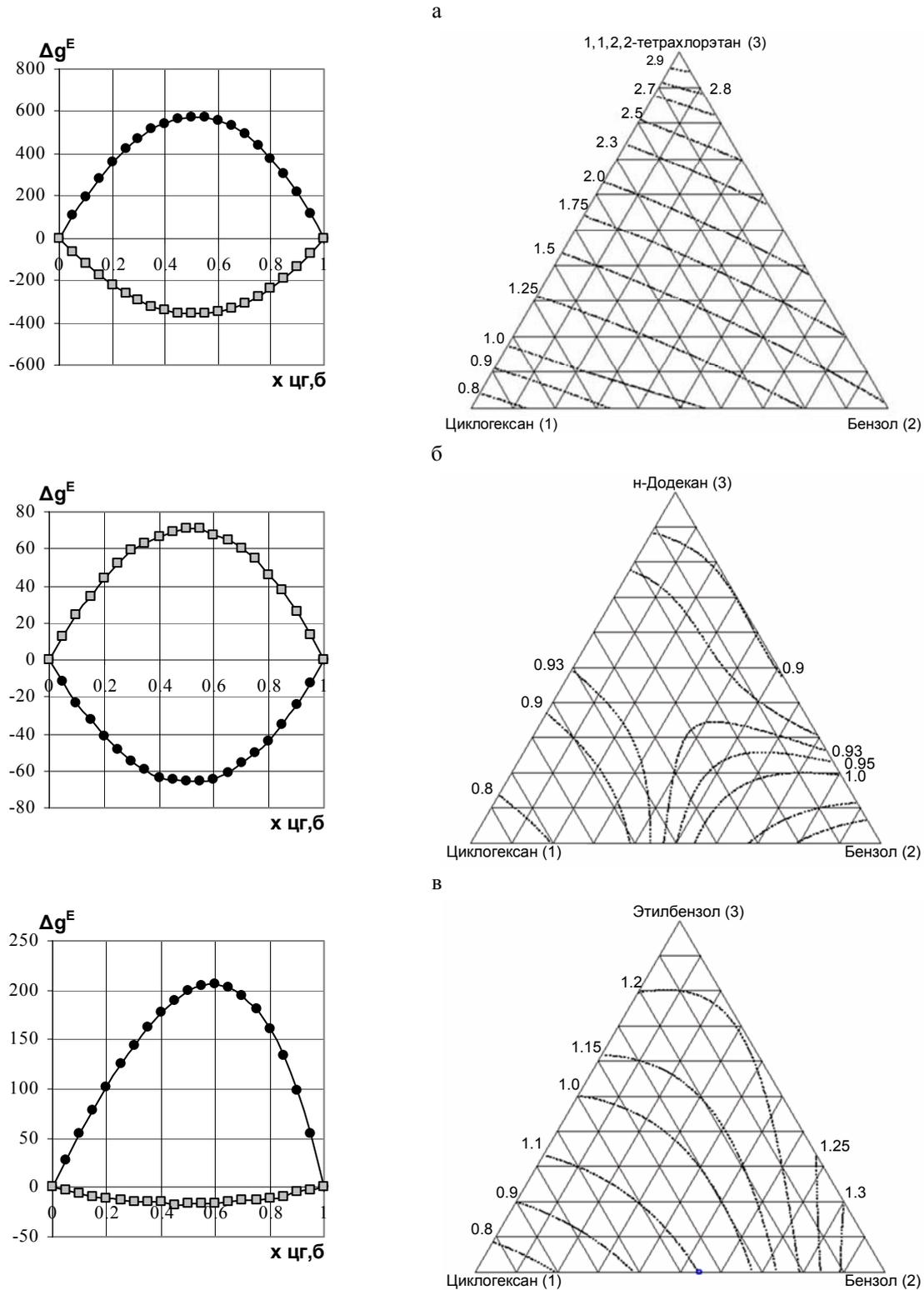


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов бензола и циклогексана с потенциальными разделяющими агентами при 298.15 К и диаграммы изолиний относительной летучести α_{12} в присутствии потенциальных разделяющих агентов при 760 мм рт.ст.: а) 1,1,2,2-тетрахлорэтан; б) *n*-додекан; в) этилбензол. Здесь и далее ●●● бензол – РА □□□ циклогексан – РА.

Таблица 5. Избыточные функции бинарных растворов циклогексана и бензола с потенциальными разделяющими агентами [2, 11-19].

№	Разделяющий агент	Т, К	Циклогексан – РА		Т, К	Бензол – РА	
			экспер.	расчет		экспер.	расчет
1	2	3	4	5	6	7	8
1	<i>n</i> -Гексан	298.15	Ia-Iб	—	298.15	—	>0
2	<i>n</i> -Октан	298.15	Iб	—	298.15	Iб	>0
3	<i>n</i> -Додекан	298.15	VI	—	298.15	Iб	—
4	<i>n</i> -Тетрадекан	298.15	VI	<0	298.15	Iб	—
5	<i>n</i> -Гексадекан	298.15	VI	—	298.15	Iб-VI	—
6	Толуол	298.15	—	>0	273.15	Iб-VI	—
7	Этилбензол	298.15	I	>0	298.15	VI	<0; ≈0
8	Изопропилбензол	298.15	—	>0	298.15	—	> <0
9	Стирол	298.15	—	>0	298.15	—	> <0
10	Тетрахлорметан	298.15	Iб	—	283.15	II	—
					313.15	Ia	
11	1,2-Дибромэтан	298.15	Ia	—	293.15	Ia	—
12	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	303.15	Iб-Ia	—	303.15	IVб	—
13	Тетрахлорэтилен	303.15	Iб	—	298.15	Iб	—
14	Нитробензол	298.15	—	>0	298.15	—	>0
15	Анилин	308.15	Ia	—	298.15	—	>0
16	<i>N,N'</i> -диметилформамид	298.15	Ia	—	298.15	Iб, VI	—
17	Диметилсульфоксид	298.15	—	>0	293.15, 298.15	II	—
18	Диметилацетамид	298.15	—	>0	298.15	—	>0

Примечания: **VI**, **Iб**, **I** – прогноз.

Рассмотрим экстрактивные системы, с участием *n*-октана, тетрахлорэтилена, тетрахлорметана и 1,2-дибромэтана, входящие в группу Б (табл. 4), а также – изопропилбензола и стирола, классы растворов которых с циклогексаном и бензолом не определены (табл. 5).

n-Октан и тетрахлорэтилен (№ 2, 13 в табл. 5) с обоими компонентами разделяемой смеси образуют растворы того же класса, что и исходная смесь – Iб. Максимальная разность величин избыточной энергии Гиббса в бинарных составляющих экстрактивной системы $\Delta(\Delta g^E) < 150$ Дж/моль (рис. 3 а, б). Относительные летучести также невелики (рис. 4 а, б), что не позволяет рекомендовать эти вещества в качестве РА. Неэффективными по этой же причине будут тетрахлорметан (№ 10 в табл. 5), а также изопропилбензол и стирол (№ 8, 9 в табл. 5). Для веществ, представленных на рисунках 3в-д и 4в-д, для азеотропного состава разности $\Delta(\Delta g^E)$ не превышают 300 Дж/моль, а значения $\alpha_{12} \ll 2$. В случае диметилацетамида (№ 18 в табл. 5) максимальная разность значений избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ составляет ≈ 700 Дж/моль, при этом для азеотропного состава значения $\alpha_{12} \rightarrow 2$ (рис. 3е, 4е).

Приведенные выше примеры показывают наличие количественной взаимосвязи между разностью величин избыточной энергии Гиббса

в бинарных смесях исходный компонент – РА при 298.15 К и значениями относительной летучести разделяемых веществ, а следовательно, и селективностью РА в изобарических условиях. Следовательно, формирование множества потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации можно осуществлять по результатам анализа концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса растворов исходный компонент – РА.

В результате такого анализа для разделения смеси циклогексан – бензол предложены 1,1,2,2-тетрахлорэтан (рис. 2а), анилин и нитробензол (рис. 5), а также диметилсульфоксид и диметилформамид (рис. 6), которые традиционно используются в промышленности в качестве разделяющих агентов. В случае 1,1,2,2-тетрахлорэтана $\Delta(\Delta g^E) \approx 1000$ Дж/моль, для ароматических веществ $\Delta(\Delta g^E) > 1000$ Дж/моль, значения $S=2$ наблюдаются уже при соотношении потоков РА и исходного питания 1:1 (рис. 5). Для промышленных разделяющих агентов максимальные разности $\Delta(\Delta g^E) \rightarrow 1500$ Дж/моль (рис. 6), причем этим значениям соответствуют более высокие по сравнению с предыдущей парой РА значения относительной летучести и селективности (рис. 6).

Таким образом, по результатам анализа концентрационных зависимостей избыточной энер-

гии Гиббса при 298.15 К в множество потенциально эффективных разделяющих агентов

включены вещества, для которых максимальная разность $\Delta(\Delta g^E)$ превышает 1000 Дж/моль.

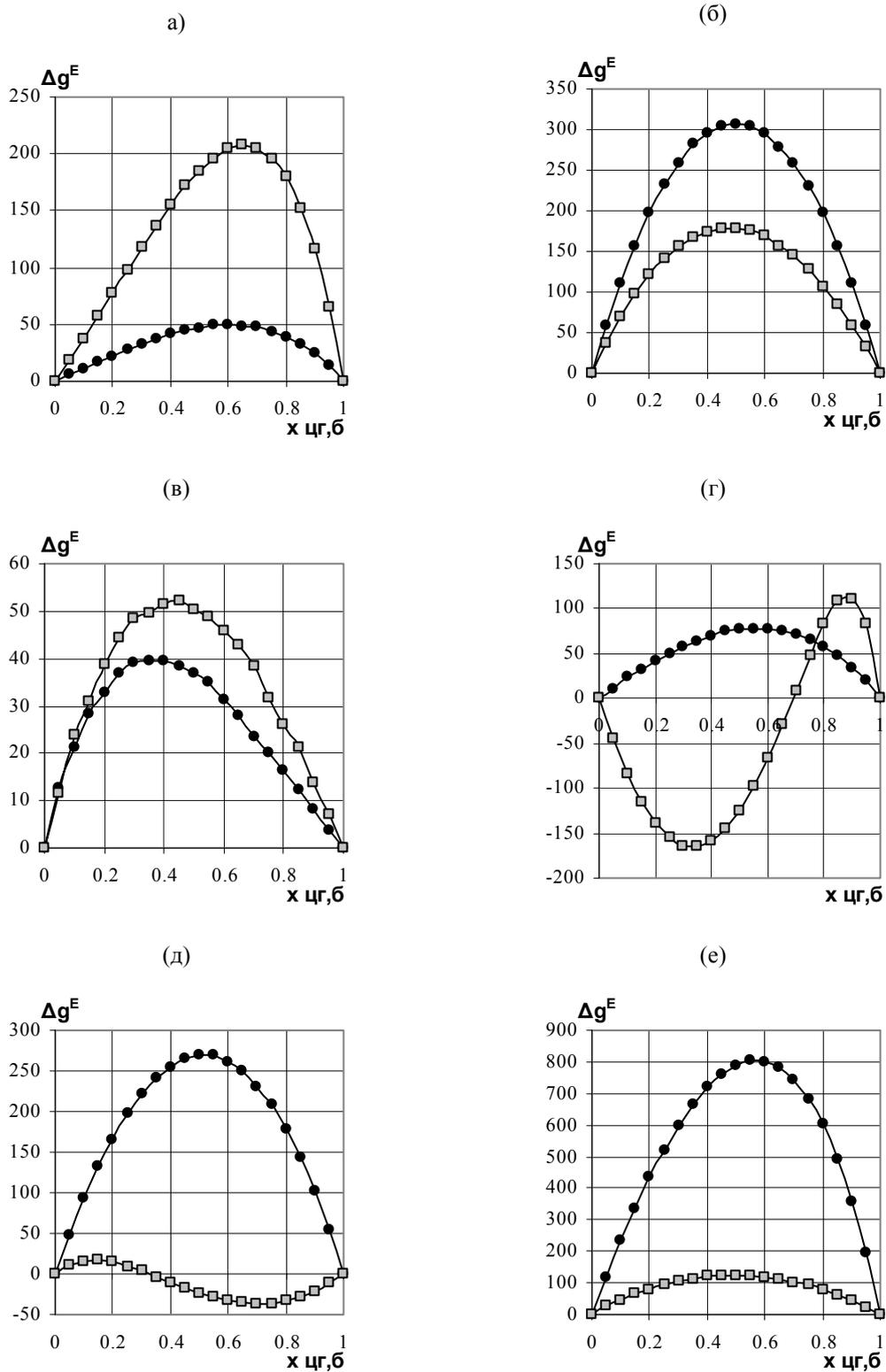


Рис. 3. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов бензола и циклогексана.

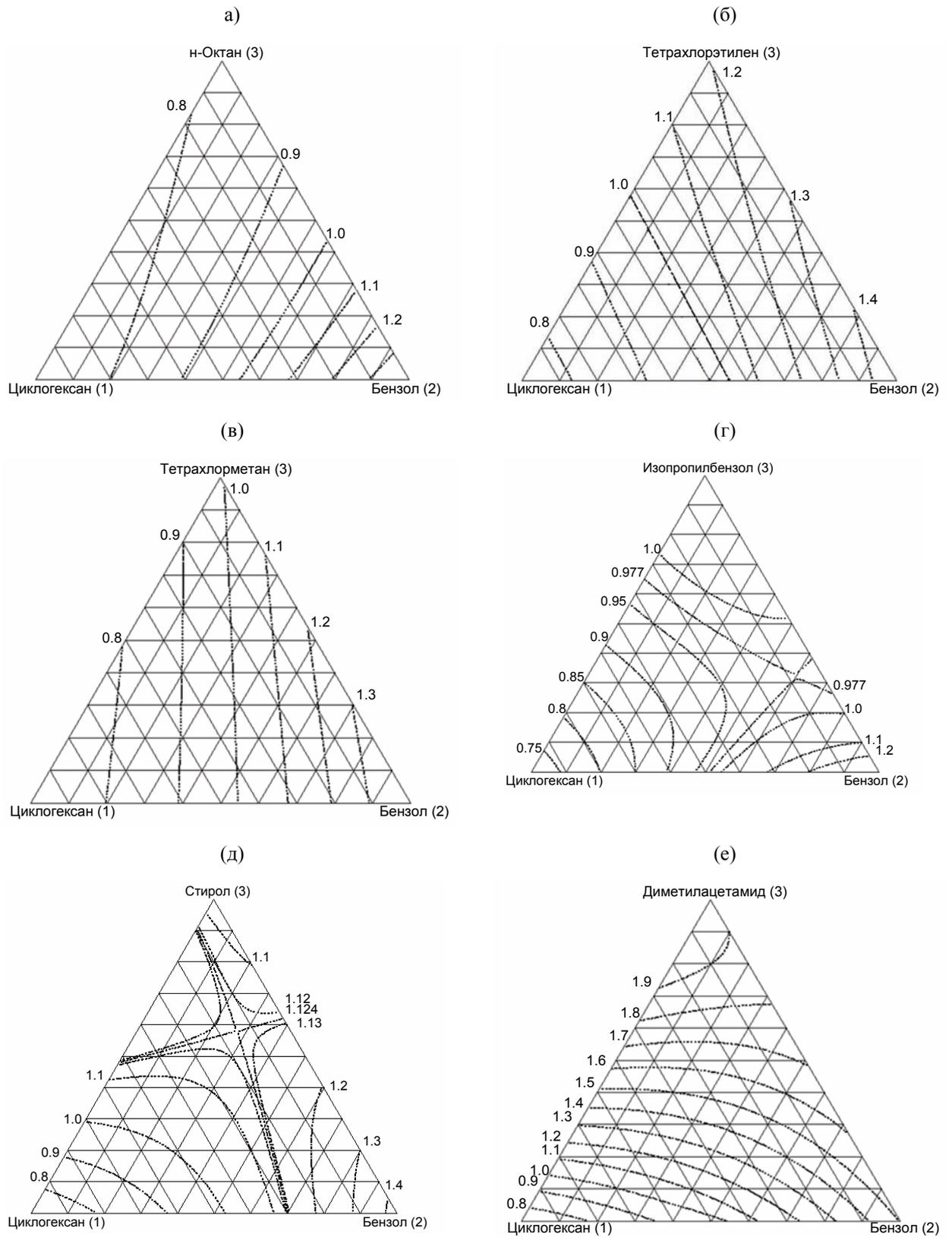
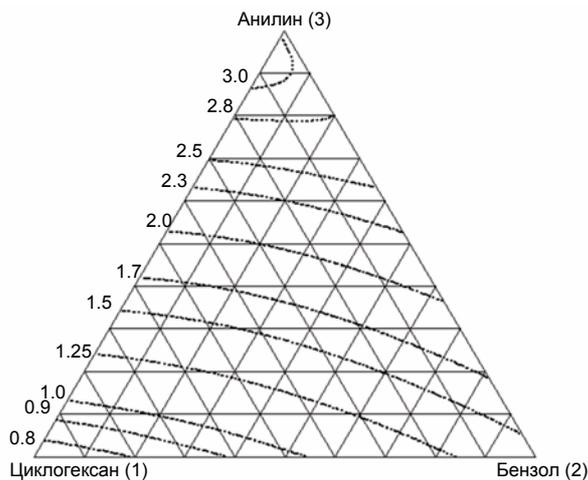
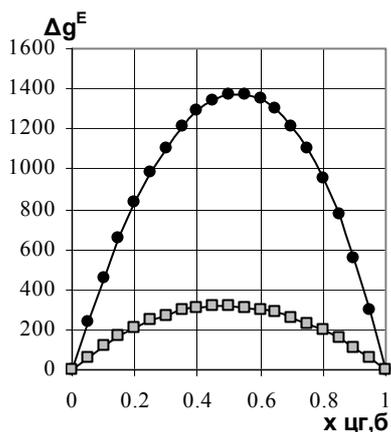


Рис. 4. Диаграммы изолиний относительной летучести α_{12} в присутствии потенциальных разделяющих агентов при 760 мм рт.ст.: а) *n*-октан; б) тетрачлорэтилен; в) тетрачлорметан; г) изопропилбензол; д) стирол; е) диметилацетамид.

(а)



(б)

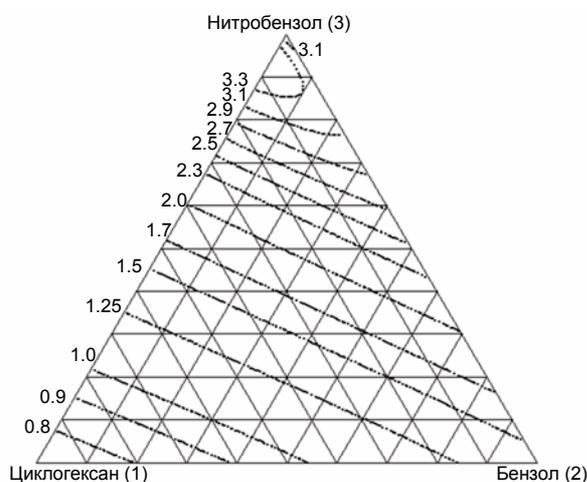
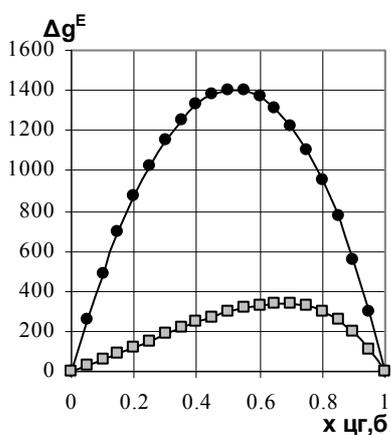


Рис. 5. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов бензола и циклогексана с разделяющими агентами при 298.15 К и диаграммы изолиний летучести циклогексана относительно бензола при 760 мм рт.ст.: а) анилин; б) нитробензол.

Обоснованность выбора разделяющего агента из сформированного множества потенциальных РА должна подтверждаться результатами расчета экстрактивной ректификации. Расчеты проведены с использованием программного обеспечения кафедры химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В расчетном эксперименте варьировали при прочих закрепленных параметрах: соотношение количеств разделяющего агента и исходного питания ($РА:F_0$), эффективность колонны N , уровни ввода разделяющего агента и исходного питания ($N_{РА}/N_F$), флегмовые числа R . Во всех режимах рассмотрено разделение смеси циклогексан (1)–бензол (2) состава $x_1=0.454$ мольн.д. (азеотропный состав при 760 мм рт.ст.). В дистиллате ожидается выделение циклогексана.

Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации с эффективными РА представлены в табл. 6. Ее данные позволяют проиллюстрировать влияние различных параметров на результат разделения в колонне экстрактивной ректификации. При использовании анилина, нитробензола или 1,1,2,2-тетрахлорэтана (режимы № 1-7, 25-28) возможно получение в колонне экстрактивной ректификации циклогексана первого сорта (ГОСТ 14198-78).

Диметилсульфоксид начинает разлагаться при атмосферном давлении ниже температуры кипения, поэтому ректификацию целесообразно проводить при пониженном давлении. Это благоприятно сказывается и на относительной летучести базовых компонентов (табл. 6, режим № 22). При этом возможно получение технического циклогексана первого сорта (ГОСТ 14198-78).

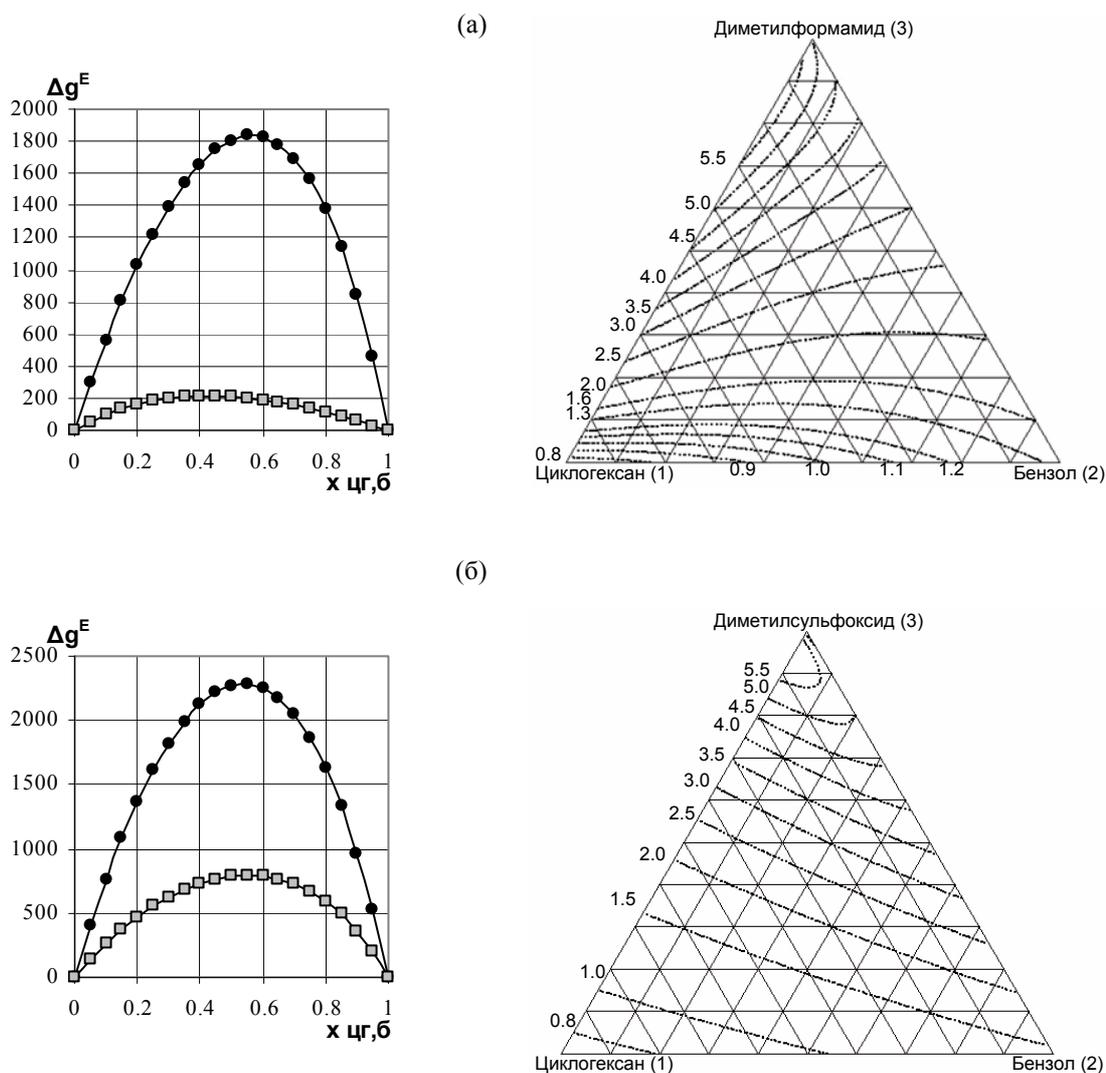


Рис. 6. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов бензола и циклогексана с промышленными разделяющими агентами при 298.15 К и диаграммы изолиний летучести циклогексана относительно бензола при 760 мм рт.ст.: а) диметилформамид; б) диметилсульфоксид.

Диметилформамид также разлагается при атмосферном давлении ниже температуры кипения, поэтому ректификацию следует проводить при пониженном давлении (режимы № 4-10 в табл. 7). Разность величин избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ для эквимолярного состава бинарных растворов исходный компонент – РА составляет 1000 Дж/моль, т.е. ДМФА является эффективным разделяющим агентом. Уже при расходе РА:Ф₀=1.5:1 бензол в дистиллате отсутствует (режимы № 2, 3 в табл. 7). Однако в бинарной системе циклогексан–ДМФА в широком диапазоне давления существует тангенциальный азеотроп, поэтому получение циклогексана товарного качества невозможно.

Как уже отмечалось, в случае диметилацетамида обсуждаемая разность $\Delta(\Delta g^E) \approx 700$ Дж/моль, значения селективности $S \geq 2$ реализуются при больших расходах (рис. 4е). Поэтому требуемое качество продукта достигается в режимах, которые не могут быть

рекомендованы для промышленности (№ 17, 18 в табл. 7).

В ходе исследования установлена количественная взаимосвязь между разностью величин избыточной энергии Гиббса в бинарных смесях исходный компонент – РА при 298.15 К и селективностью РА в изобарических условиях. По результатам анализа концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса растворов исходный компонент – РА при 298.15 К сформировано множество потенциально эффективных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации азеотропной смеси циклогексан – бензол. Для того, чтобы разделяющий агент был эффективным, максимальная разность величин избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ бинарных смесей циклогексан – РА и бензол – РА должна составлять не менее 1000 Дж/моль. Обоснованность выбора потенциально эффективных разделяющих агентов подтверждена расчетами процесса экстрактивной ректификации.

Таблица 6. Результаты расчета экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1) – бензол (2) азеотропного состава с эффективными разделяющими агентами.

№	P	PA:F ₀	α_{12}	N	N _{PA} /N _F	R	Дистиллат				Куб			
							x ₁	x ₂	x _{PA}	t	x ₁	x ₂	x _{PA}	t
Разделяющий агент – анилин														
1	760	1.49:1	2.3	81	5/48	3	0.9955	0.0005	0.0040	80.87	0.0010	0.2686	0.7304	116.58
2				67	5/43	3.5	0.9954	0.0008	0.0038	80.86	0.0010	0.2685	0.7304	116.58
3		3.71:1	2.8	40	6/27	2.3	0.9954	0.0014	0.0032	80.84	0.0005	0.1281	0.8714	138.10
Разделяющий агент – нитробензол														
4	760	2.15:1	2.7	50	7/33	2.3	0.9959	0.0038	0.0003	80.73	0.0007	0.2019	0.7974	126.32
5						2.4	0.9964	0.0033	0.0003	80.74	0.0006	0.2020	0.7974	126.36
6		2.81:1	2.9	40	5/27	2.1	0.9957	0.0028	0.0015	80.78	0.0006	0.1624	0.8370	134.19
7						2.5	0.9965	0.0021	0.0014	80.79	0.0005	0.1625	0.8370	134.20
Разделяющий агент – диметилсульфоксид														
8	760	2.5:1	4.38	40	6/29	3	0.9920	0.0001	0.0079	80.80	0.0012	0.1800	0.8180	112.75
9				45	7/31	2.5	0.9930	0.0001	0.0069	80.80	0.0011	0.1800	0.8190	112.8
10		3.5:1	4.86	40	6/29	2.65	0.9930	0.00004	0.00696	80.80	0.0008	0.1360	0.8632	120.7
11				45	7/31	2.5	0.9926	0.00002	0.0074	80.80	0.00083	0.1360	0.8633	120.7
12		4:1	5.02	40	6/29	2.4	0.9920	0.00003	0.0078	80.77	0.00074	0.1210	0.8780	124.1
13				45	7/31	2.0	0.9910	0.00003	0.0086	80.78	0.00085	0.1210	0.8780	124.0
14	500	2.5:1	4.63	40	6/29	2.65	0.9950	0.00010	0.0049	67.40	0.0009	0.1800	0.8191	97.10
15				45	7/31	2.63	0.9950	0.00007	0.00493	67.40	0.0007	0.1800	0.8193	97.10
16		3.5:1	5.18	40	6/29	2.66	0.9950	0.00005	0.00495	67.40	0.0006	0.1360	0.8634	104.5
17				45	7/31	2.61	0.9950	0.00003	0.00497	67.40	0.00055	0.1360	0.86345	104.5
18		4:1	5.34	40	6/29	2.05	0.9930	0.00068	0.0070	67.40	0.00071	0.1210	0.8780	107.35
19				45	7/31	2.0	0.9930	0.00009	0.0068	67.40	0.00068	0.1210	0.8780	107.4
20	400	3.5:1	5.34	40	6/29	2.65	0.9958	0	0.0042	60.70	0	0.1360	0.8640	96.30
21	250	2.5:1	5.69	45	7/31	2.65	0.9950	0	0.00475	67.40	0.00071	0.1800	0.8190	97.10
22		3.5:1	5.70	45	7/31	3.5	0.9980	0	0.002	47.70	0.0002	0.1360	0.8638	80.30
Разделяющий агент – 1,1,2,2-тетрахлорэтан														
23	760	4:1	2.39	50	11/30	2	0.9464	0.0435	0.0101	80.49	0.0054	0.1158	0.8789	133.29
24				50	11/30	4	0.9948	0.0033	0.0018	80.77	0.0005	0.1198	0.8797	134.15
25				55	11/33	4	0.9967	0.0014	0.0018	80.80	0.0003	0.1200	0.8797	134.18
26		5:1	2.44	50	11/30	4	0.9962	0.0018	0.0020	80.80	0.0003	0.0983	0.9014	136.15
27						4.7	0.9966	0.0017	0.0017	80.79	0.0003	0.0983	0.9014	136.15
28				55	11/33	4	0.9973	0.0007	0.0020	80.81	0.0002	0.0984	0.9014	136.17

Таблица 7. Результаты расчета экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1) – бензол (2) азеотропного состава с потенциальными разделяющими агентами.

№	P	PA:F ₀	α_{12}	N	N _{PA} /N _F	R	Дистиллат				Куб			
							x ₁	x ₂	x _{PA}	t	x ₁	x ₂	x _{PA}	t
Разделяющий агент – N,N'-диметилформамид														
1	760	1:1	2.88	45	2/39	3	0.9330	0.0038	0.0635	79.04	0.0194	0.354	0.6266	102.45
2		1.5:1	3.42	45	2/39	3	0.9410	0	0.0586	79.04	0.0129	0.268	0.719	108.63
3		2:1	3.81	45	2/39	3	0.9430	0	0.0570	79.05	0.0100	0.215	0.7740	113.1
4	500	2:1	3.97	45	2/39	3	0.9520	0	0.0480	66.0	0.0084	0.216	0.7756	98.7
5				45	2/39	4	0.9520	0	0.0480	66.03	0.0080	0.216	0.7760	98.65
6	200	2:1	4.32	45	2/39	3	0.9690	0	0.0315	41.1	0.0060	0.216	0.7780	70.8
7		2.5:1	4.65	40	2/35	2.65	0.9590	0.0050	0.0360	41.05	0.0060	0.180	0.8140	73.36
8				45	2/39	2.65	0.9650	0	0.0350	41.04	0.0052	0.180	0.8150	73.69
9		3.5:1	5.07	40	2/35	2.65	0.9560	0	0.0440	41.0	0.0050	0.136	0.8590	78.0
10				40	2/35	3	0.9600	0	0.0400	41.01	0.0040	0.136	0.8600	78.23
Разделяющий агент – диметилацетамид														
11	760	2.5:1	1.74	40	5/26	6	0.9186	0.0738	0.0764	80.1	0.0120	0.1694	0.8186	127.3
12		3:1	1.76			6	0.9329	0.0058	0.0087	80.3	0.0085	0.1475	0.8440	131.3
13		4:1				6	0.9427	0.0476	0.0097	80.45	0.0064	0.1305	0.8631	134.5
14			1.79	45	7/28	6	0.9535	0.0437	0.0028	80.3	0.0052	0.1310	0.8638	134.8
15		4.5:1	1.80			6	0.9606	0.0362	0.0032	80.4	0.0039	0.1173	0.8788	137.4
16		6:1	1.81			6	0.9756	0.0202	0.0042	80.6	0.0017	0.0823	0.9160	144.7
17		20:1		50	9/32	8	0.9957	0.0023	0.0020	80.8	0.0267	0.0002	0.9731	158.4
18			1.84	55	11/35	8	0.9975	0.0019	0.0006	80.8	0.0267	0.00005	0.97325	158.4

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 439 с.
2. Биттрих Г.-Й., Гайле А.А., Лемпе Д. Разделение углеводов с использованием селективных растворителей. – Л.: Химия, 1987. 224 с.
3. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семенов Л.В. Сульфолан. – СПб: Химиздат, 1998. 143 с.
4. Letcher T.M.; Marciniak A., Domanska M. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide using g.l.c. at T = (298.15, 313.15, and 333.15 K) // J. Chem. Thermodynamics. 2005.V. 37. N 12. P. 1327–1331.
5. Olivier E., Letcher T.M. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate using gas-liquid chromatography at T = (313.15, 323.15, and 333.15 K) // J. Chem. Thermodynamics. 2010. V. 42. N 1. P. 78–83.
6. Gonzales J.A. Domanska U., Zawadzki M. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. VIII. Systems with quinoline // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V. 40. N 8. P. 1261–1268 .
7. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Общие закономерности и классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций: метод. указания. – М.: А/О Росвузнаука. 1992. 40 с.
8. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов // Теорет. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 611–617.
9. Раева В.М., Фролкова А.К. Концентрационные зависимости избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 31–39.
10. Раева В.М., Ключиков С.К., Фролкова А.К., Серафимов Л.А. Ограничения модели Вильсона при описании избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 1–11.
11. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 336 с.
12. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. 266 с.
13. Garcia Villaluenga J.P., Tabemohammadi T.-M. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes // J. Membrane Science. 2000. V. 169. № 2. P. 159–174.
14. Rubio R.G., Renuncio J.A., Peña M.D. Vapor-liquid equilibria for *n*-tetradecane–benzene mixtures // J. Solution Chemistry. 1982. V. 11. N 11. – P. 823–830.
15. Rubio R.G., Renuncio J.A., Peña M.D. Vapor-liquid equilibrium measurements on benzene + *n*-decane systems at 298.15 and 323.15 K // Int. J. Thermophysics. 1982. V. 3. N 4. P. 325–334.
16. Miksch G., Liebermann E., Kohler F. Freie Mischungsenthalpie der Mischung von 1,2-Dichloräthan mit Cyclohexan // Monatshefte für Chemie. 1969. V. 100. N 5. P. 1574–1582.
17. Libermann E., Assion A., Baumert T., Seyfried V. Zur Thermodynamik der Mischungen von 1,2-Dibromäthan mit Benzol und Cyclohexan: Aktivitätskoeffizienten und Freie Mischungsenthalpie aus Bestimmungen der Schmelzkueve // Monatshefte für Chemie. 1968. V. 99. N 6. – P. 2514–2525.
18. Garriga R., Perez P., Gracia M. Total vapor pressure and excess Gibbs energy for binary mixtures of 1,1,2,2-tetrachlorethane or tetrachloroethene with cyclohexane at nine temperatures // Fluid Phase Equil. 2004. V. 216. N 2. – P. 285–292.
19. Garriga R., Perez P., Gracia M. Total vapor pressure and excess Gibbs energy for binary mixtures of 1,1,2,2-tetrachlorethane or tetrachloroethene with benzene at nine temperatures // Fluid Phase Equil. 2005. V. 227. N 1. P. 79–86.