

ВЫБОР ЭКСТРАКТИВНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ХЛОРОФОРМ – МЕТАНОЛ – ТЕТРАГИДРОФУРАН

В.М. Раева[@], Д.И. Сухов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: raevalentina1@gmail.com

Рассмотрены варианты экстрактивной ректификации эквимольной смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран с промышленными разделяющими агентами. Базовая система проявляет разноименные отклонения от идеального поведения, так как содержит бинарные азеотропы с минимальной и максимальной температурой кипения (система 3.3.1-4 по классификации Л.А. Серафимова). Выбор селективных веществ для экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси проведен с учетом концентрационных зависимостей избыточной молярной энергии Гиббса бинарных составляющих производной системы хлороформ – метанол – тетрагидрофуран – тестируемый промышленный агент: этиленгликоль (ЭГ), диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон (N-МП) при 101.32 кПа. По результатам оценки термодинамического критерия рекомендованы ДМСО и N-МП, которые проявляют селективное действие при разделении двух бинарных составляющих. ЭГ селективен только в отношении смеси хлороформ – тетрагидрофуран.

Поскольку тестируемые агенты проявляют различное селективное действие, выбор агента определяет качественный состав продуктовых потоков колонны экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси (первая колонна схем разделения) и, соответственно, структуру схем в целом. Схемы состоят из двухколонных комплексов экстрактивной ректификации: базовой трехкомпонентной смеси и бинарной азеотропной смеси. Максимальный вклад в суммарные энергозатраты на разделение (нагрузка кипятильника ректификационной колонны) во всех вариантах вносит колонна экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси, который составляет: 65 % (ЭГ), 53 % (N-МП) и 24 % (ДМСО). Применение наиболее селективного агента обеспечивает снижение энергозатрат этой колонны: нагрузка на кипятильник максимальна в случае ЭГ, в сравнении с которым при использовании N-МП нагрузка ниже на 47 %, для ДМСО – на 76 %.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, трехкомпонентная смесь, азеотроп, избыточная молярная энергия Гиббса, селективный агент, метанол, хлороформ, тетрагидрофуран, этиленгликоль, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, энергозатраты на разделение.

Для цитирования: Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 30-40.

SELECTION OF EXTRACTIVE AGENTS FOR THE SEPARATION OF CHLOROFORM – METHANOL – TETRAHYDROFURAN MIXTURE

V.M. Raeva[@], D.I. Sukhov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@] Corresponding author e-mail: raevalentina1@gmail.com

Variants of the extractive distillation of chloroform – methanol – tetrahydrofuran equimolar mixture with industrial separating agents are considered. The basic system shows opposite deviations from the ideal behavior, because it contains binary azeotropes with minimum and maximum boiling points (3.3.1-4 system according to Serafimov's classification). The choice of selective substances for extractive distillation was carried out taking into account the concentration dependences of the excess molar Gibbs energy of the binary constituents of the derivative system "chloroform – methanol – tetrahydrofuran – industrial test agent (ethylene glycol (EG), dimethyl sulfoxide (DMSO), N-methylpyrrolidone (N-MP))" at 101.32 kPa. Based on the results of the evaluation of the thermodynamic criterion, DMSO and N-MP are recommended. Both agents show selective effect when separating two binary constituents. EG is selective only with respect to chloroform-tetrahydrofuran mixture.

Since the tested agents show different selective effects, the final agent choice determines the qualitative composition of the product flows in the column for the extractive distillation of the three-component mixture (the first column of the flowsheet) and, accordingly, the structure of the total flowsheet. The schemes consist of two two-column complexes for extractive distillation (for the basic three-component mixture and for the binary mixture). The maximum contribution to the total reboiler energy consumption of the distillation columns is made by the first extractive distillation column: 65% (EG), 53% (N-MP) and 24% (DMSO). The use of the most selective agent reduces the energy consumption of this column: the reboiler load is maximal in the case of EG, in comparison with which the load is 47% lower in the case of N-MP and 76% lower in the case of DMSO.

Keywords: extractive distillation, ternary mixture, azeotrope, excess molar Gibbs energy, selective agent, methanol, chloroform, tetrahydrofuran, ethylene glycol, dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidone, energy consumption.

For citation: Raeva V.M., Sukhov D.I. Selection of extractive agents for separation of mixture chloroform – methanol – tetrahydrofuran. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 30-40. (in Russ.)

Введение

Выбор разделяющих агентов для экстрактивной ректификации (ЭР) азеотропных смесей в значительной мере определяет энергоёмкость схем разделения [1–4]. При разработке вариантов ЭР бинарных систем, как правило, формируется множество потенциальных разделяющих агентов (РА), из которого по различным критериям выбирают наиболее селективный [5–16]. Дискриминацию РА из сформированного множества целесообразно проводить по результатам оценки влияния тестируемых (потенциальных) агентов на относительные летучести разделяемых веществ и по селективности РА (для базовых смесей неазеотропных составов). Суммарное энергопотребление разделительного комплекса определяет наиболее эффективный РА, использование которого обеспечивает меньшие энергозатраты на разделение [14].

Для трехкомпонентных моноазеотропных систем предварительный отбор потенциальных РА и итоговый выбор эффективного агента принципиально не отличаются. Для выбранного агента при этом рассматриваются схемы ЭР различной структуры (выделение РА во второй или третьей колонне схемы; предварительное концентрирование базовой смеси).

Результаты экспериментальных исследований селективного действия высококипящих растворителей различной химической природы для ЭР трехкомпонентных систем с несколькими азеотропами, характеризующимися положительными отклонени-

ями от идеального поведения, опубликованы в работах [17–26]. По данным парожидкостного равновесия (ПЖР) производных систем (базовая смесь + тестируемый растворитель; состав смеси и количество растворителя зафиксированы) определены относительные летучести компонентов, позволяющие прогнозировать качественный состав дистиллятного потока колонны ЭР (конкретный компонент или бинарная смесь). По результатам такого скрининга формируется множество наиболее селективных растворителей, в том числе смешанных, с применением которых проведены натурные эксперименты по экстрактивной ректификации в периодическом режиме при атмосферном давлении. Дальнейшее выделение других базовых компонентов не рассматривалось.

Подобные систематические исследования селективных свойств потенциальных разделяющих агентов для ЭР трехкомпонентных смесей в последние годы, к сожалению, не проводятся. Обычно публикуются результаты расчетов ЭР с одним из промышленных растворителей без экспериментального или теоретического обоснования его выбора [27, 28].

В работе [29] для базовых систем с различным числом азеотропов: циклогексан – бензол – толуол (3.1.0-1a), ацетон – гексан – этанол (3.2.0-2b), ацетон – хлороформ – метанол (3.3.1-4) были рассмотрены ряды изменения относительных летучестей компонентов в присутствии диметилсульфоксида (ДМСО) или диметилформамида (ДМФА). Для прогноза результатов разделения дополнительно проанализи-

ровано взаимное положение единичных изоповерхностей относительных летучестей в производных системах (базовые компоненты + РА).

В представляемой работе формирование множества потенциальных селективных агентов для ЭР систем с несколькими азеотропами проведено с учетом величин избыточной молярной энергии Гиббса бинарных составляющих «компонент – тестируемый РА» производных четырехкомпонентных систем [30].

Согласно общим представлениям, для бинарной смеси *i-j* селективным будет агент, принципиальным образом меняющий характер межмолекулярных взаимодействий разделяемых веществ. Качественное изменение характера межмолекулярных взаимодействий (ММВ) (тип отклонения от идеального поведения) и интенсивность ММВ после введения в систему РА суммарно учитываются избыточной энергией Гиббса. Для каждой бинарной составляющей производной системы предложено [30, 31] анализировать зависимости $\Delta g_{i-PA}^E(x)$ ($i = 1-3$):

$$\Delta g_{i-PA}^E = RT(x_i \ln \gamma_i + x_{PA} \ln \gamma_{PA}). \quad (1)$$

Выполнение термодинамического критерия для тестируемого агента

$$|\Delta(\Delta g^E)| = \Delta g_{i-PA}^E - \Delta g_{j-PA}^E \geq 1000 \text{ Дж / моль} \quad (2)$$

Таблица 1. Азеотропные данные системы хлороформ (X) – метанол (М) – тетрагидрофуран (ТГФ) при 101.325 кПа

Азеотроп	$x_{Xлф}$	x_M	$x_{ТГФ}$	T, K	Тип
Хлороформ – метанол	0.6575	0.3425	–	326.81	min T
Хлороформ – ТГФ	0.4511	–	0.5489	346.68	max T
Метанол – ТГФ	–	0.4910	0.5090	332.90	min T
Хлороформ – метанол – ТГФ	0.0873	0.5726	0.3401	333.30	middle T

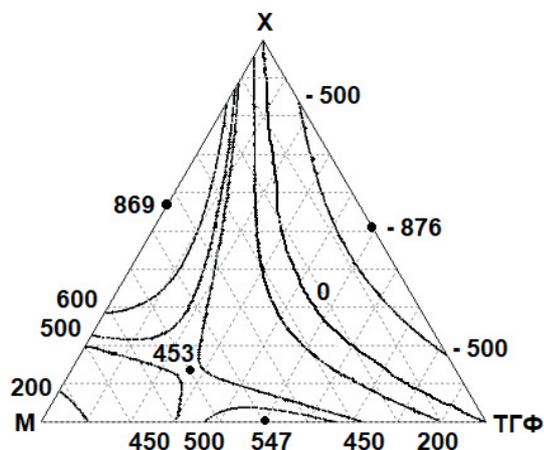


Рис. 1. Диаграмма изолиний избыточной молярной энергии Гиббса (Дж/моль) системы хлороформ (X) – метанол (М) – тетрагидрофуран (ТГФ) при 101.325 кПа.

обеспечивает достаточный для разделения экстрактивный эффект. Здесь Δg_{i-PA}^E , Δg_{j-PA}^E – максимальные значения избыточной энергии Гиббса для бинарной азеотропной составляющей *i-j* в условиях ректификационного разделения [30, 31].

Термодинамический критерий (2) апробирован ранее при выборе РА для трехкомпонентных систем с положительными отклонениями от идеального поведения: метанол – ацетонитрил – вода, метанол – тетрагидрофуран – вода (3.2.0-2b) и этилацетат – этанол – вода (3.3.1-2) [30, 31].

Цель настоящей работы – выбор селективных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран (3.3.1-4), характеризующейся разноименными (положительными и отрицательными) отклонениями от идеального поведения, с использованием термодинамического критерия.

Основная часть

Расчеты ПЖР проведены в программном комплексе Aspen ONE Engineering V9. Для моделирования фазовых равновесий использовали уравнение NRTL-RK (неидеальность паровой фазы учтена уравнением состояния Редлиха–Квонга). Расчетные значения азеотропных параметров приведены в табл. 1. Диаграмма изолиний избыточной молярной энергии Гиббса показана на рис. 1.

В качестве РА тестировали диметилсульфоксид, этиленгликоль (ЭГ) и N-метилпирролидон (N-МП), так как они рекомендуются для разделения бинарных азеотропных систем разного типа [15, 16, 29–36] и соответствуют стандартным требованиям, предъявляемым к промышленным экстрактивным агентам [37, 38].

Концентрационные зависимости избыточной молярной энергии Гиббса для бинарных систем «базовый компонент – тестируемый РА» представлены на рис. 2.

Прогноз результатов ЭР может быть сделан по результатам совместного анализа знаков величин $\Delta g^E(x)$ систем «компонент – тестируемый РА» (рис. 2) и термодинамического критерия (табл. 2).

ЭГ с базовыми компонентами образует бинарные смеси с положительными отклонениями от идеального поведения $\Delta g^E(x) > 0$ (рис. 2а). ЭГ качественно

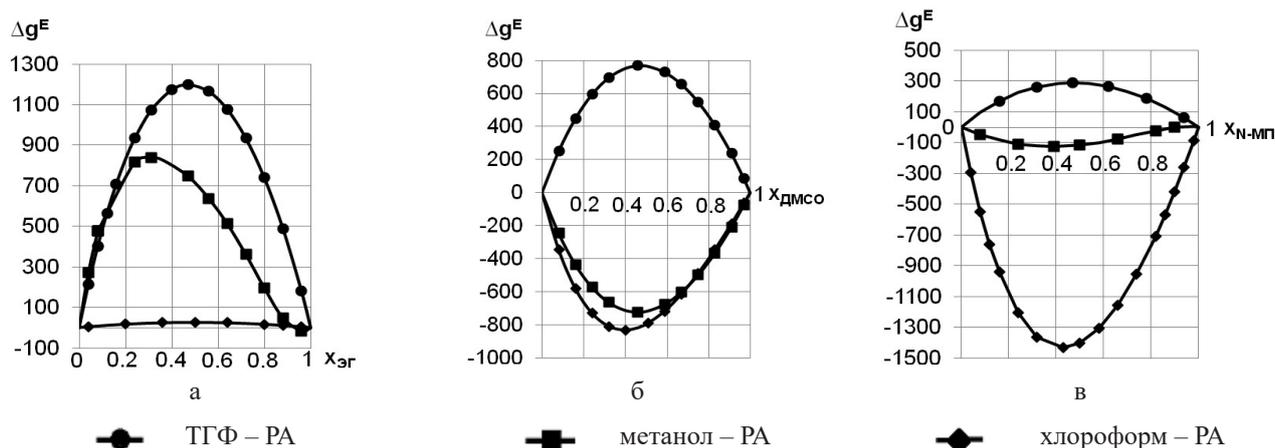


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса при 101.32 кПа бинарных систем, содержащих тестируемые агенты: а) этиленгликоль; б) диметилсульфоксид; в) N-метилпирролидон.

Таблица 2. Термодинамический критерий при 101.325 кПа

Бинарная система	$ \Delta(\Delta g^E) $, Дж/моль		
	ЭГ	ДМСО	N-МП
Хлороформ – метанол	810.5	109.9	1304.2
Хлороформ – ТГФ	1171.7	1602.5	1718.9
Метанол – ТГФ	361.2	1492.6	414.7

меняет характер межмолекулярных взаимодействий пары хлороформ – ТГФ: в базовой бинарной составляющей $\Delta g^E(x) < 0$ (рис. 1), а в смесях этих компонентов с ЭГ отклонения положительные (рис. 2а). Значение $|\Delta(\Delta g^E)| = 1171$ Дж/моль, т.е. критерий (2) выполняется.

Для системы хлороформ – метанол значение критерия ниже, чем требует условие (2): $|\Delta(\Delta g^E)| = 810.5$ Дж/моль, т.е. ЭГ недостаточно селективен. В таких случаях ЭР бинарных смесей требует значительных расходов агента [14, 39]. Для ЭР пары метанол – ТГФ этиленгликоль не может быть рекомендован: $|\Delta(\Delta g^E)| \ll 1000$ Дж/моль (табл. 2).

ТГФ со всеми агентами образует смеси с положительными отклонениями от идеального поведения, причем во всех случаях значения Δg^E системы ТГФ – РА являются наибольшими (рис. 2). Следовательно, при ЭР базовой смеси с любым из агентов ТГФ всегда будет присутствовать в дистиллате. Напротив, значения Δg^E смесей хлороформ – РА характеризуются наименьшими значениями избыточной энергии Гиббса (наибольшими отрицательными для ДМСО и N-МП; наименьшими положительными для ЭГ), т.е. будут составлять кубовый продукт колонны ЭР. Таким образом, качественный состав дистиллатного продукта колонны ЭР базовой смеси будет определяться селективным действием тестируемых РА по отношению к метанолу.

При ЭР смеси хлороформ – метанол – ТГФ с этиленгликолем прогнозируется концентрирование хлороформа в кубовом потоке, а в дистиллате ожидается выделение ТГФ и метанола (рис. 2а, табл. 2).

Согласно анализу знаков избыточной энергии Гиббса, влияние ДМСО и N-МП должно быть одинаковым: оба РА в бинарных смесях с метанолом и хлороформом характеризуются отрицательными отклонениями от идеального поведения, а в смесях с ТГФ – положительными (рис. 2б, в). Последнее также указывает на возможность выделения ТГФ в дистиллате колонны ЭР.

Поскольку ДМСО селективен в отношении обеих азеотропных пар, содержащих ТГФ: $|\Delta(\Delta g^E)|$ составляет 1602 и 1493 Дж/моль для бинарных составляющих хлороформ – ТГФ и метанол – ТГФ, соответственно, то ТГФ может быть выделен в дистиллате колонны ЭР. Кубовый поток будет состоять из хлороформа, метанола и ДМСО, так как в отношении пары хлороформ – метанол агент не селективен (табл. 2), а смеси метанол – ДМСО и хлороформ – ДМСО характеризуются отрицательными отклонениями (рис. 2б).

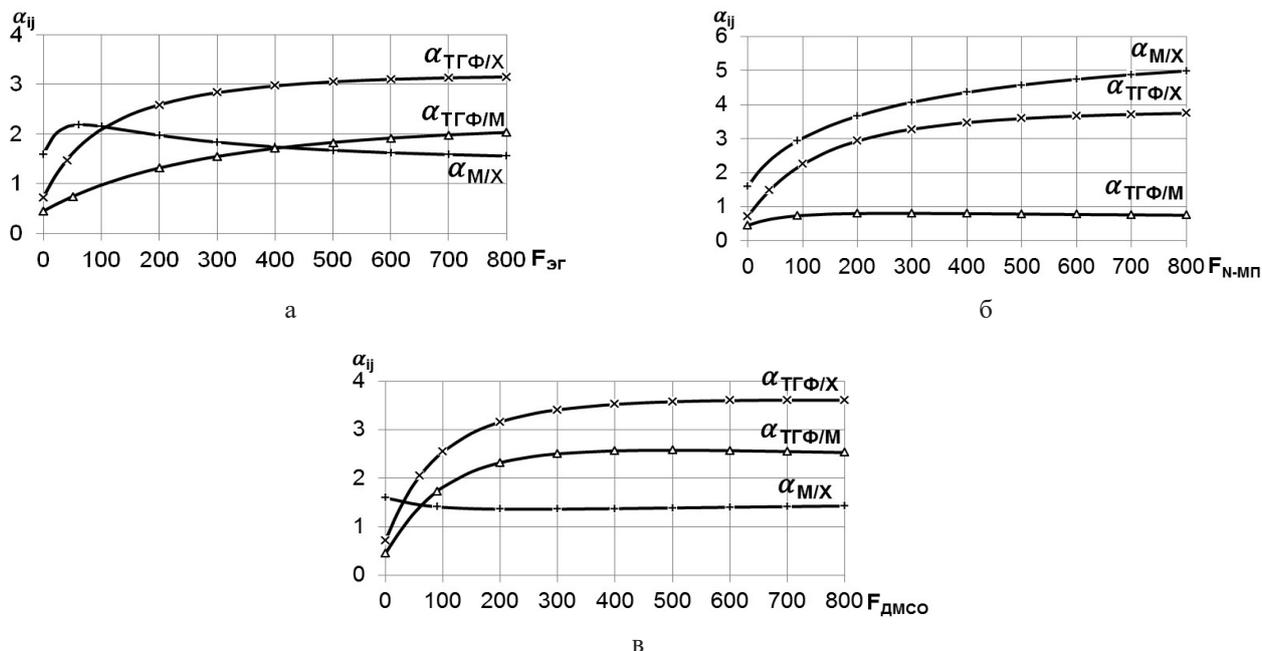
N-МП селективен в отношении хлороформа: $|\Delta(\Delta g^E)|$ составляет 1304 и 1719 Дж/моль для бинарных составляющих хлороформ – метанол и хлороформ – ТГФ, соответственно. Хлороформ будет присутствовать в кубовом потоке колонны ЭР, так как образует с агентом смеси со значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения (рис. 2в). В дистиллатном потоке будут выделяться ТГФ и метанол (рис. 2в), бинарные смеси которых с N-МП характеризуются $\Delta g^E(x) > 0$ (рис. 2в), причем N-МП не селективен в отношении этой азеотропной пары: $|\Delta(\Delta g^E)| < 1000$ Дж/моль (табл. 2).

Таким образом, при использовании ДМСО возможно выделение в дистиллате колонны экстрактивной ректификации ТГФ, а в случае ЭГ или N-МП – бинарной смеси метанол – ТГФ.

Результаты анализа рядов относительных летучестей компонентов в присутствии тестируемых агентов (рис. 3) соответствуют прогнозу результатов ЭР, сделанному на основании оценки термодинами-

ческого критерия. Расчеты относительных летучестей проведены для базовой смеси эквимолярного состава, при добавлении разного количества РА к 100 кмоль смеси.

На рис. 4 представлены структуры принципиальных схем разделения, в которых ЭР реализуется на разных стадиях. В колонне I осуществляется ЭР базовой смеси, в колонне III – бинарных смесей.



*FРА – кмоль/ч; ТГФ – тетрагидрофуран, X – хлороформ, М – метанол.
Количество базовой смеси 100 кмоль/ч; эквимолярный состав*

Рис. 3. Относительные летучести веществ в присутствии разделяющих агентов при 101.325 кПа: а) ЭГ; б) N-МП; в) ДМСО.

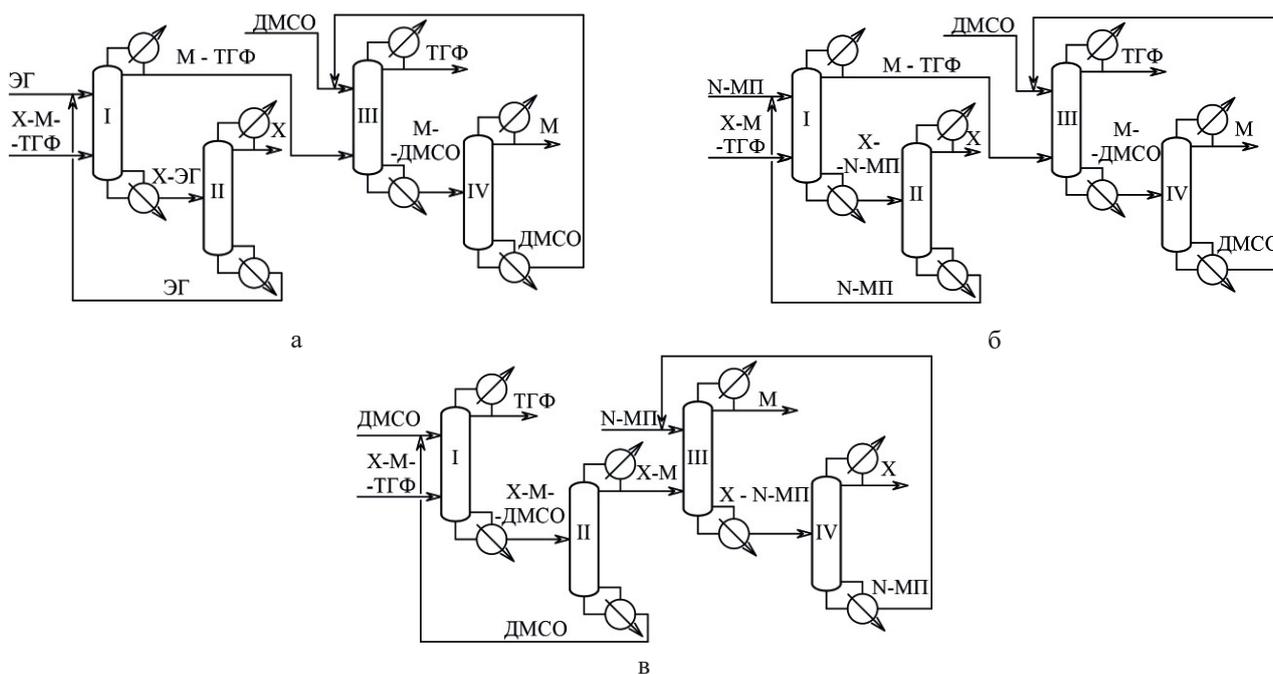


Рис. 4. Варианты разделения смеси хлороформ (X) – метанол (М) – тетрагидрофуран (ТГФ) экстрактивной ректификацией с разными селективными агентами.

При введении небольших количеств ЭГ ($F_{ЭГ} < 100$ кмоль/ч) в дистиллате колонны ЭР будут присутствовать все базовые компоненты (рис. 3а), так как их относительные летучести сопоставимы. Только после изменения соотношения величин относительных летучестей ТГФ/метанол и метанол/хлороформ становится возможным получение в дистиллате смеси метанол – ТГФ без примесей хлороформа: $\alpha_{ТГФ/Х} > \alpha_{ТГФ/М} > \alpha_{М/Х}$ ($F_{ЭГ} > 400$ кмоль/ч).

Таблица 3. Статические параметры работы колонн (рис. 4а); разделяющие агенты – ЭГ, ДМСО

Параметры	Колонна				
	I	II	III	IV	
Давление, кПа	101.325	101.325	101.325	30	
Разделяющий агент (РА)	ЭГ	–	ДМСО	–	
N; $N_{РА}/N_F$	45; 4/22	25; - / 6	35; 5/21	15; - / 6	
R	1.0	2.0	0.8	0.4	
Поток питания F, кмоль/ч	100	733.3	66.7	133.3	
Состав потока питания, м.д. X					
	M	0.333	0.0454	0.0001	0.0001
	ТГФ	0.333	0	0.4992	0.2493
	РА	0.334	0	0.5007	0.0004
	–	0.9546	0	0.7502	
Температура питания T_F , К	333.25	446.49	332.90	393.26	
$F_{РА}$, кмоль/ч	700	–	100	–	
Температура $РА$, К	313.15	–	313.15	–	
Поток дистиллата D, кмоль/ч	66.7	33.3	33.4	33.3	
Состав дистиллата, м.д. X					
	M	0.0001	0.9998	0	0.0002
	ТГФ	0.4992	0.0001	0.0018	0.9981
	РА	0.5007	0.0001	0.9982	0.0017
	0	0	0	0	
Температура дистиллата T_D , К	332.90	334.24	339.04	309.62	
Кубовый поток W, кмоль/ч	733.3	700.0	133.3	100	
Состав дистиллата, м.д. X					
	M	0.0454	0.0001	0.0001	0
	ТГФ	0	0	0.2493	0.0001
	РА	0	0	0.0004	0
	0.9546	0.9999	0.7502	0.9999	
Температура куба T_W , К	446.49	470.23	393.26	421.75	
Нагрузка на кипятильник Q, МВт	5.57	1.55	0.86	0.53	
ΣQ , МВт	8.51				

Примечание: здесь и далее N – число теоретических тарелок; $N_{РА}$, N_F – уровни ввода жидких потоков (нумерация с верха колонны); R – флегмовое число.

В случае N-МП (см. выше) также ожидается концентрирование смеси метанол – ТГФ в дистиллатном потоке колонны I. Критерий (2) выполняется для обеих пар, содержащих хлороформ, который концентрируется в кубе колонны I (табл. 4). Значения $\alpha_{ТГФ/Х} \approx 3.2$ и $\alpha_{М/Х} \approx 4$ при 300 кмоль/ч N-МП (рис. 3б), что в 1.5 и 2 раза выше соответствующих значений для ЭГ при его расходе 700 кмоль/ч (рис. 3а).

В случае ДМСО критерий (2) выполняется для обеих бинарных составляющих, содержащих ТГФ, т.е. возможно его выделение в дистиллате колонны I (табл. 5).

Как отмечено выше, термодинамический критерий выполняется для пары хлороформ – ТГФ, а для разделения пары хлороформ – метанол ЭГ недостаточно селективен. Это определяет значительный расход ЭГ в колонне I (табл. 3). При ЭР базовой смеси (колонна ЭР, табл. 3) происходит отделение хлороформа от метанола и ТГФ, концентрирующихся в дистиллате.

При 300 кмоль/ч вводимого ДМСО имеем $\alpha_{ТГФ/Х} \approx 3.4$ и $\alpha_{ТГФ/М} \approx 2.5$ (рис. 3в). Отметим, что из-за соотношения величин относительных летучестей базовых компонентов количество ДМСО не может быть ниже 100 кмоль/ч. В то же время, в диапазоне $100 < F_{ДМСО} < 200$ кмоль/ч в дистиллате колонны ЭР присутствуют значимые примеси метанола.

Таким образом, прогнозируемые результаты ЭР базовой смеси хлороформ – метанол – ТГФ, базирующиеся на величине термодинамического критерия (2), определяемого избыточной энергией Гиббса бинарных составляющих производных систем, и на анализе рядов относительных летучестей базовых

Таблица 4. Статические параметры работы колонн (рис. 4б); разделяющие агенты – N-МП, ДМСО

Параметры	Колонна			
	I	II	III	IV
Давление, кПа	101.325	101.325	101.325	30
Разделяющий агент (РА)	N-МП	–	ДМСО	–
N; N _{РА} /N _F	40; 5/15	25; - / 6	35; 5/21	15; - / 6
R	0.2	1.6	0.8	0.4
Поток питания F, кмоль/ч	100	333.3	66.7	133.3
Состав потока питания, м.д.	X	0.333	0.0999	0
	M	0.333	0	0.4993
	ТГФ	0.334	0	0.5007
	РА	–	0.9001	0
Температура питания T _p , К	333.25	446.80	332.90	393.26
F _{РА} , кмоль/ч	300	–	100	–
Температура РА, К	313.15	–	313.15	–
Поток дистиллата D, кмоль/ч	66.7	33.3	33.4	33.3
Состав дистиллата, м.д.	X	0	0.9998	0
	M	0.4993	0	0.0019
	ТГФ	0.5007	0.0002	0.9981
	РА	0	0	0
Температура дистиллата T _D , К	332.90	334.25	339.04	309.62
Кубовый поток W, кмоль/ч	333.3	300	133.3	100
Состав дистиллата, м.д.	X	0.0999	0.0001	0
	M	0	0	0.2494
	ТГФ	0	0	0.0004
	РА	0.9001	0.9999	0.7502
Температура куба T _w , К	446.80	477.14	393.26	421.75
Нагрузка на кипятильник Q, МВт	2.92	1.20	0.86	0.53
ΣQ, МВт	5.51			

веществ в производных системах, совпали для всех агентов (ЭГ, ДМСО, N-МП), что подтверждено расчетами ЭР трехкомпонентных смесей (табл. 3–5).

Обсуждение результатов

Все базовые компоненты образуют бинарные азеотропы (рис. 1). В комплексе ЭР трехкомпонентной смеси (колонны I, II) возможно выделение одного из индивидуальных компонентов: хлороформа в дистиллате колонны II при регенерации ЭГ или N-МП, ТГФ в дистиллате колонны I – в случае ДМСО. Вторым продуктом ЭР представляет бинарную азеотропную систему, в отношении которой выбранный РА не селективен (табл. 2). Поэтому требуется использование другого агента для ЭР смесей метанол – ТГФ или метанол – хлороформ (колонна III, рис. 4).

Таким образом, схемы разделения состоят из двух двухколонных комплексов ЭР: результат функционирования первого – выделение из тройной смеси компонента, образующего в базовой системе два бинарных азеотропа; во втором комплексе проводится ЭР бинарной азеотропной составляющей с другим селективным агентом (рис. 4). В зависимости от выбранного РА раз-

личаются и условия его регенерации. ЭГ или N-МП регенерируют из бинарной смеси (колонна II, рис. 4а, б), а ДМСО – из смеси хлороформ – метанол – ДМСО (колонна II рис. 4в).

Выбор РА для ЭР смесей метанол – ТГФ и метанол – хлороформ также проведен на основе предложенного критерия, без привлечения других массивов физико-химических данных. Согласно данным табл. 2, для смеси метанол – ТГФ из рассмотренных агентов можно использовать только ДМСО ($|\Delta(\Delta g^E)| = 1493$ Дж/моль), а для пары метанол – хлороформ – только N-МП ($|\Delta(\Delta g^E)| = 1304$ Дж/моль).

Сравнение энергозатрат на ректификационное разделение показывает (табл. 3–5):

1. Колонна ЭР базовой смеси. Выбор наиболее селективного агента для ЭР трехкомпонентной смеси позволяет значительно снижать энергозатраты на разделение. Нагрузка на кипятильник Q₁ максимальна в случае наименее селективного ЭГ (табл. 3), при использовании N-МП Q₁ ниже на 47 % (табл. 4), ДМСО – на 76 % (табл. 5).

В случае ЭГ термодинамический критерий не выполняется (табл. 2), поэтому ЭР требует значительного расхода РА: 700 кмоль ЭГ на 100 кмоль

Таблица 5. Статические параметры работы колонн (рис. 4в); разделяющие агенты – ДМСО, N-МП

Параметры	Колонна				
	I	II	III	IV	
Давление, кПа	101.325	30	101.325	101.325	
Разделяющий агент (РА)	ДМСО	–	N-МП	–	
$N; N_{РА}/N_F$	45; 5/18	15; - / 5	35; 5/17	25; - / 6	
R	1.0	0.4	0.2	1.0	
Поток питания F, кмоль/ч	100	266.6	66.6	233.3	
Состав потока питания, м.д.	X	0.333	0.1249	0.5000	0.1427
	M	0.333	0.1247	0.4992	0
	ТГФ	0.334	0.0002	0.0008	0
	РА	–	0.7502	0	0.8573
Температура питания T_p , К	333.25	396.56	326.81	435.67	
$F_{РА}$, кмоль/ч	200	–	200	–	
Температура РА, К	313.15	–	313.15	–	
Поток дистиллата D, кмоль/ч	33.4	66.6	33.3	33.3	
Состав дистиллата, м.д.	X	0	0.0001	0.0001	0.9999
	M	0.0016	0	0.9983	0.0001
	ТГФ	0.9984	0	0.0016	0
	РА	0	0.9999	0	0
Температура дистиллата T_D , К	339.06	297.65	337.64	334.24	
Кубовый поток W, кмоль/ч	266.6	200.0	233.3	200	
Состав дистиллата, м.д.	X	0.1249	0.0001	0.1427	0.0001
	M	0.1247	0	0	0
	ТГФ	0.0002	0	0	0
	РА	0.7502	0.9999	0.8573	0.9999
Температура куба T_w , К	396.56	421.75	435.67	477.14	
Нагрузка на кипятильник Q, МВт	1.32	0.96	1.74	0.99	
ΣQ , МВт	5.01				

базовой смеси, что неблагоприятно сказывается на энергозатратах комплекса ЭР.

2. *Комплекс ЭР базовой смеси.* Комплекс ЭР с ЭГ характеризуется максимальными энергозатратами: $Q_I + Q_{II} = 7.12$ МВт (табл. 3). При ЭР с N-МП в схеме той же структуры (рис. 4б): $Q_I + Q_{II} = 4.12$ МВт (табл. 4). Энергозатраты комплекса ЭР трехкомпонентной смеси являются наименьшими при использовании ДМСО: $Q_I + Q_{II} = 2.16$ МВт (табл. 5). Отметим, что значительное снижение энергозатрат на разделение в данном случае может быть обусловлено как более высокой селективностью ДМСО (колонна I), так и пониженным давлением в колонне II регенерации ДМСО. Последнее также предотвращает разложение ДМСО.

3. *Комплекс ЭР бинарной смеси.* Энергозатраты комплекса ЭР ($Q_{III} + Q_{IV}$) смеси метанол – ТГФ составляют 1.4 МВт (табл. 3, 4) и 2.73 МВт для смеси хлороформ – метанол с N-МП (табл. 5). Значения относительных летучестей в бинарных смесях практически эквимолярного состава (колонна III, табл. 3–5) составляют: $\alpha_{ТГФ/М} = 1.82$ в присутствии 100 кмоль ДМСО и $\alpha_{М/Х} = 3.66$ – для 200 кмоль N-МП.

4. *Суммарные энергозатраты схем ЭР.* Максимальный вклад в суммарные энергозатраты ΣQ_i

($i = I-IV$) при использовании ЭГ или N-МП вносит колонна ЭР базовой смеси хлороформ – метанол – ТГФ. Q_i составляют от ΣQ_i : 65 % (ЭГ), 53 % (N-МП), соответственно. Для обоих агентов ($Q_I + Q_{II}$) > ($Q_{III} + Q_{IV}$). В случае ДМСО энергозатраты колонны ЭР базовой смеси составляют только 24 % от ΣQ_i , а максимальный вклад в энергопотребление схемы вносит колонна III, причем ($Q_I + Q_{II}$) < ($Q_{III} + Q_{IV}$).

Снижение суммарного энергопотребления схем ΣQ_i в сравнении с вариантом использования ЭГ (рис. 4а) достигает 32 % при введении в первую колонну ЭР N-МП (рис. 4б) и 52.4 % при введении ДМСО (рис. 4в).

Выводы

1. С использованием термодинамического критерия выбраны селективные агенты для экстрактивной ректификации трехкомпонентной системы с разноименными отклонениями от идеального поведения, имеющей три бинарных и тройной азеотропы.

2. Целесообразно использование разделяющих агентов, селективных в отношении двух бинарных азеотропных составляющих базовой системы, так как такие агенты обеспечивают меньшие энергоза-

траты колонны экстрактивной ректификации базовой трехкомпонентной смеси.

3. Результаты прогнозов состава продуктов ЭР смеси хлороформ – метанол – ТГФ, базирующиеся на оценке термодинамического критерия по данным избыточной энергии Гиббса бинарных составляющих производных систем и на анализе рядов относительных летучестей базовых веществ в производных системах, совпадают для

Список литературы:

1. Momoh S.O. Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes // *Sep. Sci. & Technol.* 1991. V. 26. № 5. P. 729–742.
2. Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaohua Chen. Extractive distillation: a review // *Sep. & Purif. Rev.* 2003. V. 32. № 2. P. 121–213.
3. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманит. издат. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
4. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // *Вестник МИТХТ.* 2013. Т. 8. № 5. С. 3–19.
5. Berg L., Yeh An-I. The separation of isopropyl ether from methyl ethyl ketone by extractive distillation // *Chem. Eng. Comm.* 1984. V. 29. № 1-6. P. 283–289.
6. Berg L., Vosburgh M.G., Christensen R.W., Shanahan M.J. The separation of lower boiling alcohols by extractive distillation // *Chem. Eng. Comm.* 1988. V. 61. № 1. P. 1–21.
7. Yeh An-I., Berg L., Warren K.J. The separation of acetone - methanol mixture by extractive distillation // *Chem. Eng. Comm.* 1988. V. 68. № 1. P. 69–79.
8. Мюльхи Е.П., Христенко М.С., Андриюхова М.В. Выбор экстрактивного разделяющего агента для бинарной смеси 1-пентанол – циклогексанон // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 7. С. 1086–1092.
9. Xu S., Wang H. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran - water azeotropic mixture by extractive distillation // *Chem. Eng. & Proces.* 2006. V. 45. № 11. P. 954–958.
10. Jyun-Yang Yao, Sheng-Yu Lin, I-Lung Chien. Operation and control of batch extractive distillation for the separation of mixtures with minimum-boiling azeotrope // *J. Chin. Instit. Chem. Eng.* 2007. V. 38. P. 371–383.
11. Gómez P., Gil I. Simulation of the tetrahydrofuran dehydration process by extractive distillation in Aspen Plus // *Latin Amer. Appl. Res.* 2009. V. 39. № 4. P. 275–284.
12. Lek-Utaiwan P., Suphanit B., Douglas P.L., Mongkolsiri N. Design of extractive distillation for the separation of close-boiling mixtures: Solvent selection and column optimization // *Comp. & Chem. Eng.* 2011. V. 35. № 6. P. 1088–1100.
13. Zhang Z., Huang D., Lv M., Jia P., Sun D., Li W. Entrainer selection for separating tetrahydrofuran/water

всех рассмотренных агентов (ЭГ, ДМСО, N-МП). Правильность прогнозов подтверждена расчетами ЭР.

4. Для разделения смеси хлороформ – метанол – ТГФ эффективными агентами являются диметилсульфоксид и N-метилпирролидон. Наименьшее энергопотребление зафиксировано для схемы рис. 4в, когда для ЭР базовой трехкомпонентной смеси применяется диметилсульфоксид.

References:

1. Momoh S.O. Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes. *Sep. Sci. & Technol.* 1991; 26(5): 729-742.
2. Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaohua Chen. Extractive distillation: a review. *Sep. & Purif. Rev.* 2003; 32(2): 121-213.
3. Frolkova A.K. Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical basis and technological methods. M.: Humanitarian Publishing Center "VLADOS", 2010. 192 p. (in Russ.)
4. Anokhina E.A. Energy saving in the processes of extractive rectification. *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2013; 8(5): 3-19. (in Russ.)
5. Berg L., Yeh An-I. The separation of isopropyl ether from methyl ethyl ketone by extractive distillation. *Chem. Eng. Comm.* 1984; 29(1-6): 283-289.
6. Berg L., Vosburgh M.G., Christensen R.W., Shanahan M.J. The separation of lower boiling alcohols by extractive distillation. *Chem. Eng. Comm.* 1988; 61(1): 1-21.
7. Yeh An-I., Berg L., Warren K.J. The separation of acetone - methanol mixture by extractive distillation. *Chem. Eng. Comm.* 1988; 68(1): 69-79.
8. Myul'khi E.P., Khristenko M.S., Andryukhova M.V. Choice of extractive separating agent for the 1-pentanol-cyclohexanone binary mixture. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006; 79(7): 1076-1082.
9. Xu S., Wang H. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran - water azeotropic mixture by extractive distillation. *Chem. Eng. & Proc.* 2006; 45(11): 954-958.
10. Jyun-Yang Yao, Sheng-Yu Lin, I-Lung Chien. Operation and control of batch extractive distillation for the separation of mixtures with minimum-boiling azeotrope. *J. Chin. Instit. Chem. Eng.* 2007; 38: 371-383.
11. Gómez P., Gil I. Simulation of the tetrahydrofuran dehydration process by extractive distillation in Aspen Plus. *Latin Amer. Appl. Res.* 2009; 39(4): 275-284.
12. Lek-Utaiwan P., Suphanit B., Douglas P.L., Mongkolsiri N. Design of extractive distillation for the separation of close-boiling mixtures: Solvent selection and column optimization. *Comp. & Chem. Eng.* 2011; 35(6): 1088-1100.
13. Zhang Z., Huang D., Lv M., Jia P., Sun D., Li W. Entrainer selection for separating tetrahydrofuran/water azeotropic mixture by extractive distillation. *Sep.*

azeotropic mixture by extractive distillation // *Sep. & Purif. Technol.* 2014. V. 122. P. 73–77.

14. Раева В.М., Капранова А.С. Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон – метанол // *Хим. промышленность сегодня*. 2015. № 3. С. 33–46.

15. Sazonova A.Yu., Raeva V.M. Recovery of acetonitrile from aqueous solutions by extractive distillation – Effect of entrainer // *Int. J. Chem., Nucl., Metallurg. & Mat. Eng.* 2015. V. 9. № 2. P. 195–198.

16. Громова О.В., Гутенков В.С., Раева В.М. Экстрактивная ректификация бинарных смесей с максимально кипящими азеотропами // *Вестник науки и образования*. 2016. Т. 5. № 9 (17). С. 8–14.

17. Berg L., An-I Yeh, Ratanapuech P. The recovery of ethyl acetate by extractive distillation // *Chem. Eng. Comm.* 1985. V. 39. № 1-6. P. 193–199.

18. Berg L., Vosburgh M.G. Separation of isopropanol from isopropyl acetate and water by extractive distillation: pat. 786,629 USA. № 4,666,560; filed 11.10.1985; publ. 19.05.1987.

19. Berg L., Vosburgh M. G. Separation of isopropanol from isopropyl acetate by extractive distillation: pat. 19,423 USA. № 4,718,989; filed 26.02.1987; publ. 12.01.1988.

20. Berg L., An-I Yeh. Separation of isopropyl acetate from isopropanol by extractive distillation: pat. 869,733 USA. № 4,826,576; filed 2.06.1986; publ. 2.05.1989.

21. Berg L. Separation of ethanol, isopropanol and water mixtures by extractive distillation: pat. 845,107 USA. № 5,800,681; filed 21.04.1997; publ. 1.09.1998.

22. Berg L., An-I Yeh. Separation of n-butyl acetate from n-butanol by extractive distillation: pat. 608,071 USA. № 4,507,176; filed 7.05.1984; publ. 26.03.1985.

23. Berg L., An-I Yeh. Separation of n-butyl acetate from n-butanol by extractive distillation: pat. 608,040 USA. № 4,525,245; filed. 7.05.1984; publ. 25.06.1985.

24. Berg L., An-I Yeh. Separation of isobutyl acetate from isobutanol by extractive distillation: pat. 709,415 USA. № 4,642,167; filed 7.03.1985; publ. 10.02.1987.

25. Berg L., An-I Yeh. Separation of isobutyl acetate from isobutanol by extractive distillation: pat. 878,787 USA. № 4,724,049; filed 26.06.1986; publ. 9.02.1988.

26. Berg L., An-I Yeh. Separation of isopropyl ether from isopropanol and water by extractive distillation: pat. 800,155 USA. № 4,666,563; filed 20.11.1985; publ. 19.05.1987.

27. Долматов Б.Б., Тимошенко А.В., Волков А.Г., Анохина Е.А. Области энергетической оптимальности схем экстрактивной ректификации смеси метанол - *n*-пропилацетат - толуол с анилином // *Вестник МИТХТ*. 2009. Т. 4. № 5. С. 60–68.

28. Honghai Wang, Xiaoying Cui, Chunli Li, Jing Fang. Separation of ethyl acetate - dichloromethane - ethanol by extractive distillation: simulation and

& *Purif. Technol.* 2014; 122: 73-77.

14. Raeva V.M., Capranova A.S. Comparison efficiency of extractive agents at the separation of mixture acetone - methanol. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* = Chemical Industry Today. 2015; 3: 33-46. (in Russ.)

15. Sazonova A.Yu., Raeva V.M. Recovery of acetonitrile from aqueous solutions by extractive distillation – Effect of entrainer. *Int. J. Chem., Nucl., Metallurg. & Mat. Eng.* 2015; 9(2): 195-198.

16. Gromova O.V., Gutencov V.S., Rayeva V.M. Extraction distillation of binary mixtures with maximum boiling azeotropes. *Vestnik nauki i obrazovaniya* = Bulletin of Science and Education. 2016; 5(9(17)): 8-14. (in Russ.)

17. Berg L., An-I Yeh, Ratanapuech P. The recovery of ethyl acetate by extractive distillation. *Chem. Eng. Comm.* 1985; 39(1-6): 193-199.

18. Berg L., Vosburgh M.G. Separation of isopropanol from isopropyl acetate and water by extractive distillation: pat. 786,629 USA. № 4,666,560; filed 11.10.1985; publ. 19.05.1987.

19. Berg L., Vosburgh M. G. Separation of isopropanol from isopropyl acetate by extractive distillation: pat. 19,423 USA. № 4,718,989; filed 26.02.1987; publ. 12.01.1988.

20. Berg L., An-I Yeh. Separation of isopropyl acetate from isopropanol by extractive distillation: pat. 869,733 USA. № 4,826,576; filed 2.06.1986; publ. 2.05.1989.

21. Berg L. Separation of ethanol, isopropanol and water mixtures by extractive distillation: pat. 845,107 USA. № 5,800,681; filed 21.04.1997; publ. 1.09.1998.

22. Berg L., An-I Yeh. Separation of n-butyl acetate from n-butanol by extractive distillation: pat. 608,071 USA. № 4,507,176; filed 7.05.1984; publ. 26.03.1985.

23. Berg L., An-I Yeh. Separation of n-butyl acetate from n-butanol by extractive distillation: pat. 608,040 USA. № 4,525,245; filed. 7.05.1984; publ. 25.06.1985.

24. Berg L., An-I Yeh. Separation of isobutyl acetate from isobutanol by extractive distillation: pat. 709,415 USA. № 4,642,167; filed 7.03.1985; publ. 10.02.1987.

25. Berg L., An-I Yeh. Separation of isobutyl acetate from isobutanol by extractive distillation: pat. 878,787 USA. № 4,724,049; filed 26.06.1986; publ. 9.02.1988.

26. Berg L., An-I Yeh. Separation of isopropyl ether from isopropanol and water by extractive distillation: pat. 800,155 USA. № 4,666,563; filed 20.11.1985; publ. 19.05.1987.

27. Dolmatov B.B., Timoshenko A.V., Volkov A.G., Anokhina E.A. Areas of energy optimality of the schemes of extractive rectification of a mixture of methanol-*n*-propyl acetate-toluene and aniline. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2009; 4(5): 60-68. (in Russ.)

28. Honghai Wang, Xiaoying Cui, Chunli Li, Jing Fang. Separation of ethyl acetate - dichloromethane

optimization // *Chem. Eng. Technol.* 2013. V. 36. № 4. P. 627–634.

29. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents // *Chem. Eng. Comm.* 2010. V. 197. № 7. P. 901–918.

30. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // *Chem. Eng. Res. Design.* 2015. V. 99. P. 125–131.

31. Сазонова А.Ю. Выбор разделяющих агентов и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических продуктов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2015. 225 с.

32. Raeva V.M., Sazonova A.Yu., Frolkova A.K. Synergetic effect of binary separating agents in extractive rectification of homogeneous mixtures // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2013. V. 47. № 5. P. 649–659.

33. Zhigang Zhang, Ming Lv, Donghao Huang [et al.]. Isobaric vapor–liquid equilibrium for the extractive distillation of acetonitrile + water mixtures using dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 58. № 12. P. 3364–3369.

34. Luyben W.L. Control of the maximum boiling acetone/chloroform azeotropic distillation system // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 16. P. 6140–6149.

35. Luyben W.L. Effect of solvent on controllability in extractive distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 13. P. 4425–4439.

36. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2005. 704 с.

37. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 8. 5th Edition. John Wiley and Sons, 2004. 880 p.

38. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 439 с.

39. Сазонова А.Ю., Раева В.М., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. Выбор экстрактивных агентов для разделения биазеотропной смеси бензол – перфторбензол на основе термодинамического критерия // *Теор. основы хим. технологии.* 2014. Т. 48. № 2. С. 163–172.

Об авторах:

Раева Валентина Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Сухов Дмитрий Игоревич, студент 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Valentina M. Raeva, Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Dmitry I. Sukhov, 2nd-year student of the Master's Degree, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

- ethanol by extractive distillation: simulation and optimization. *Chem. Eng. Technol.* 2013; 36(4): 627-634.

29. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents. *Chem. Eng. Comm.* 2010; 197(7): 901-918.

30. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. *Chem. Eng. Res. Design.* 2015; 99: 125-131.

31. Sazonova A.Yu. Selection of separating agents and patterns of extractive rectification of mixtures of organic products: Ph.D. (Eng.) Thesis. Moscow, 2015. 225 p. (in Russ.)

32. Raeva V.M., Sazonova A.Yu., Frolkova A.K. Synergetic effect of binary separating agents in extractive rectification of homogeneous mixtures. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2013; 47(5): 649-659.

33. Zhigang Zhang, Ming Lv, Donghao Huang [et al.]. Isobaric vapor–liquid equilibrium for the extractive distillation of acetonitrile + water mixtures using dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2013; 58(12): 3364-3369.

34. Luyben W.L. Control of the maximum boiling acetone/chloroform azeotropic distillation system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47(16): 6140-6149.

35. Luyben W.L. Effect of solvent on controllability in extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47(13): 4425-4439.

36. Gayle A.A., Zalishevskiy G.D. N-Methylpyrrolidone. Preparation, properties and use as a selective solvent. Saint-Petersburg: Khimizdat Publ., 2005. 704 p. (in Russ.)

37. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 8. 5th Edition. John Wiley and Sons, 2004. 880 p.

38. Kogan V.B. Azeotropic and extractive rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1971. 439 p. (in Russ.)

39. Sazonova A.Yu., Raeva V.M., Chelyuskina T.V., Frolkova A.K. The choice of extractive agents for the separation of a biazotropic mixture of benzene - perfluorobenzene based on the thermodynamic criterion. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii = Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2014; 48(2) 163-172. (in Russ.)