

УДК 544.015.34+66.048.625

ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ СМЕСИ ТЕТРАГИДРОФУРАН–АЦЕТОНИТРИЛ–ХЛОРОФОРМ

© 2023 г. В. И. Жучков^а, Д. А. Рыжкин^а, В. М. Раева^а, *

^аМИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: raevalentina1@gmail.com

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Экспериментально изучено парожидкостное равновесие системы тетрагидрофуран–ацетонитрил, смеси тетрагидрофуран–ацетонитрил–хлороформ эквимолярного состава, исследовано влияние разных количеств диметилсульфоксида на относительные летучести компонентов при 101.32 кПа. Проведены расчеты схем экстрактивной ректификации смеси тетрагидрофуран–ацетонитрил–хлороформ с диметилсульфоксидом.

Ключевые слова: трехкомпонентная смесь, азеотроп, структура диаграммы парожидкостного равновесия, экстрактивный агент, экстрактивная ректификация, принципиальная схема разделения

DOI: 10.31857/S0040357123010153, EDN: ВРКЕМЛ

ВВЕДЕНИЕ

Для разделения многокомпонентных азеотропных смесей используются специальные ректификационные методы [1–3]. Экстрактивная ректификация (ЭР) является одним из таких методов в крупнотоннажных технологиях разделения органических продуктов [4–6]. Для процесса ЭР требуется предварительно выбрать экстрактивный агент (ЭА), оказывающий избирательное влияние на парожидкостное равновесие в производной системе “разделяемые компоненты + ЭА”.

Большинство исследований, направленных на разработку методик выбора и сравнения селективных ЭА, относится к бинарным азеотропным системам [7–10]. Независимо от способа отбора высоко кипящих растворителей для тестирования в качестве ЭА, итоговый выбор варианта разделения проводится по результатам сравнения эффективности ЭР [11]. На этапе предпроектной разработки можно оценивать энергозатраты на ректификационное разделение, которые непосредственно зависят от селективности экстрактивных агентов S (1):

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

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i : x_i}{y_j : x_j}. \quad (2)$$

Селективность ЭА позволяет сравнивать относительную летучесть разделяемых веществ i, j в базовой смеси (α_{ij}) и в производной системе ($\alpha_{ij}^{\text{ЭА}}$). Чем выше селективность агента, тем меньше его количество требуется [7, 10, 12–14]. Оценить влияние потенциального ЭА на относительные летучести компонентов, образующих азеотропы, можно по экспериментальным данным парожидкостного равновесия (ПЖР) в изобарических условиях [15, 16]. Тестируемые высоко кипящие растворители должны удовлетворять стандартным требованиям, предъявляемым к экстрактивным агентам [17–19].

При разработке вариантов ЭР трехкомпонентных систем, содержащих несколько азеотропов, характер влияния ЭА на α_{ij} (2) определяет структуру схемы разделения в целом [20–22]. Структуры диаграмм ПЖР конкретных трехкомпонентных систем, разделение которых экстрактивной ректификацией обсуждается в литературе, показаны на рис. 1. Обозначения диаграмм приведены согласно [23].

При ЭР систем 2.0–2b целесообразно выделять компонент, входящий в состав обоих бинарных азеотропов (рис. 1а). Такой вариант предложен для ЭР смесей ацетонитрил (а) – метанол (б) – вода (с) с глицерином [24, 25], тетрагидрофуран (а) – метанол (б) – вода (с) с этиленгликолем или глицерином [24, 26] и толуол (а) – метанол (б) – вода (с) с диэтиленгликолем [27]. В ди-

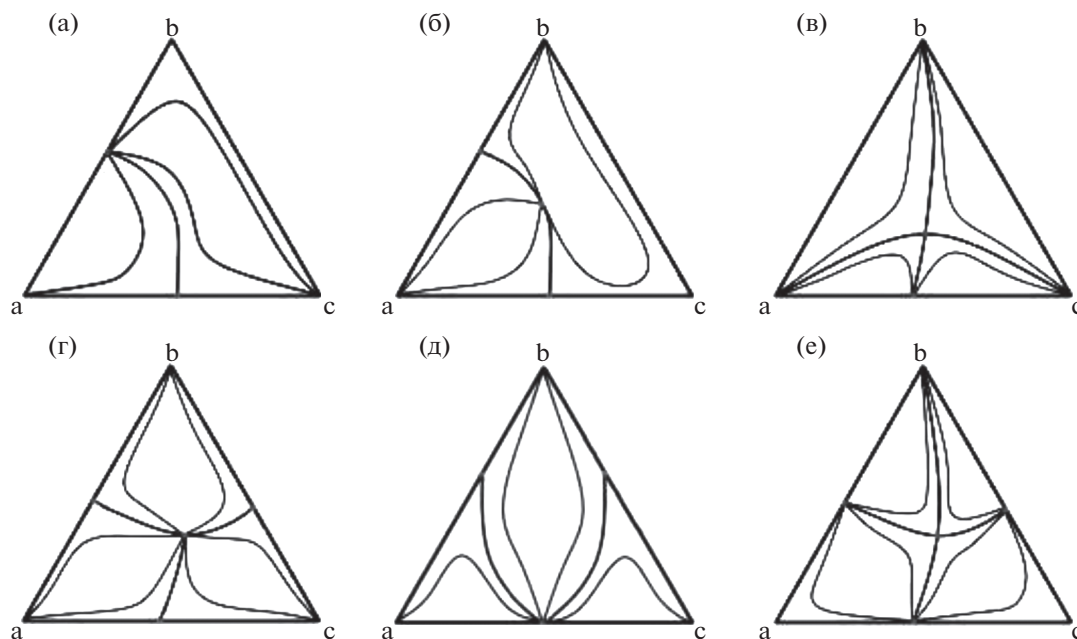


Рис. 1. Структуры диаграмм равновесия жидкость – пар трехкомпонентных систем: а – 2.0–2b, б – 2.1–2b, в – 1.1–2, г – 3.1–2, д – 3.0–2, е – 3.1–4. Обозначения структур диаграмм ПЖР даны согласно [23].

стиллатном потоке колонны ЭР выделяют компонент а. Принципиальные схемы разделения приведены на рис. 2а, 2б. Структуры схем различаются очередностью выделения компонентов из зеотропных смесей б–с–ЭА.

Если азеотропобразующим компонентом в системах 2.0–2b является вода, то она может концентрироваться в кубовом потоке колонны ЭР I. Тогда в колонне II проводится регенерация ЭА и выделение воды (рис. 2в). Такой вариант ЭР обсуждается для смесей вода (а) – ТГФ (б) – этилацетат (с) с ДМСО [28] и вода (а) – этанол (б) – трет.-бутиловый спирт (с) с этиленгликолем. В присутствии указанных агентов увеличивается летучесть органических веществ относительно воды [29].

Схему, представленную на рис. 2в, можно использовать и для разделения смесей 2.1–2b (рис. 1б). Ведение ЭА в этом случае должно увеличивать летучесть компонента а. Если зеотропные смеси б–с характеризуются относительной летучестью, близкой к 1, то разделение в схеме такой структуры не проводят.

Для ЭР смеси вода (а) – уксусная кислота (б) – муравьиная кислота (с) (рис. 1в) с сульфоланом предложена схема, представленная на рис. 2г [30]. Введение сульфолана также во вторую колонну обеспечивает выделение муравьиной кислоты более высокой чистоты. Обычно такой вариант ЭР используют для разделения систем, содержащих три бинарных азеотропа одного типа ($\min T$) (рис. 1г, 1д).

В литературе обсуждаются различные аспекты функционирования схемы, приведенной на рис. 2г. Она предложена для разделения смесей 3.1–2 (рис. 1г): этилацетат (а) – этанол (б) – вода (с) с этиленгликолем [13], ДМСО [31], этилацетат (а) – изопропиловый спирт (б) – вода (с) с бинарным агентом ДМСО – этиленгликоль [32], бензол (а) – 1-пропанол (б) – вода (с) с глицерином [33] и бензол (а) – изопропиловый спирт (б) – вода (с) с этиленгликолем [34]. Схема той же структуры предложена для ЭР смесей 3.0–2 (рис. 1д): метанол (а) – ацетонитрил (б) – бензол (с) с хлорбензолом [35] и ТГФ (а) – этанол (б) – вода (с) с ДМСО, ЭГ или бинарным агентом ДМСО – этиленгликоль [36, 37].

В качестве ЭА для разделения трехкомпонентных водных смесей органических растворителей обычно рекомендуются диолы, глицерин и ДМСО. Выбор агентов определяется известным характером селективного влияния ЭА на бинарные азеотропные составляющие. Только в отдельных случаях сравнивают селективное действие нескольких промышленных высоко кипящих растворителей [31, 36, 37]. Оценка влияния ЭА на ПЖР проводится, в основном, по результатам вычислительных экспериментов. Систематические экспериментальные исследования влияния тестируемых растворителей на ПЖР ($\alpha_{ij}^{\text{ЭА}}$) проводили только для систем ацетат–спирт–вода [38, 39].

При выборе селективных агентов для ЭР систем, содержащих азеотропы разного типа ($\min T$

и $\max T$), сложно подобрать единственный агент, селективный в отношении бинарных азеотропных пар с противоположным отклонением от идеального поведения [21, 40]. Для разделения требуется использовать экстрактивные агенты с различным селективным действием. Выбор ЭА проведен для систем 3.1–4 (рис. 1e): ацетон (a) – хлороформ (b) – метанол (b) [20], метанол (a) – хлороформ (b) – ТГФ (c) [21]. Схемы разделения включают четыре ректификационные колонны. Такие структуры схем здесь не обсуждаются.

В настоящей работе рассматривается ЭР смеси тетрагидрофуран (ТГФ)–ацетонитрил (АЦН)–хлороформ (ХЛФ). Система содержит бинарные азеотропы ТГФ–ХЛФ ($\max T$), ТГФ–АЦН ($\min T$) и зетропную составляющую АЦН–ХЛФ [41–45]. Данные о тройном азеотропе в системе отсутствуют [45–47]. На этапе формирования множества потенциальных агентов для ЭР смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ применили методику, базирующуюся на анализе расчетных данных ПЖР смесей, образованных разделяемыми веществами и тестируемыми агентами [21, 38]. Из высоко кипящих растворителей, традиционно используемых для ЭР в промышленности, предложен ДМСО, селективный в отношении обеих азеотропных пар ТГФ–ХЛФ ($\max T$) и ТГФ–АЦН ($\min T$).

Выбор селективных ЭА по результатам экспериментальных измерений ПЖР является предпочтительным, т.к. исключает получение некорректных результатов при моделировании фазовых равновесий в многокомпонентных системах со сложным фазовым поведением [48]. Поэтому результаты прогноза селективного действия тестируемых агентов целесообразно подтверждать результатами натурального эксперимента по измерению фазовых равновесий или экстрактивной ректификации.

Целью работы является экспериментальное изучение влияния ДМСО на ПЖР системы ТГФ–АЦН–ХЛФ эквимолярного состава при атмосферном давлении и разработка принципиальной схемы ЭР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики реактивов приведены в табл. 1. Дополнительную очистку веществ не проводили.

Таблица 1. Характеристика реактивов

Реактив	CAS No.	Поставщик	Содержание вещества*
Тetraгидрофуран	110-91-8	ЛенРеактив	≥0.99
Ацетонитрил	75-05-8	Sigma Aldrich	≥0.995
Хлороформ	67-66-3	Honeywell	≥0.99
Диметилсульфоксид	67-68-5	Sigma Aldrich	≥0.995

* мас. %

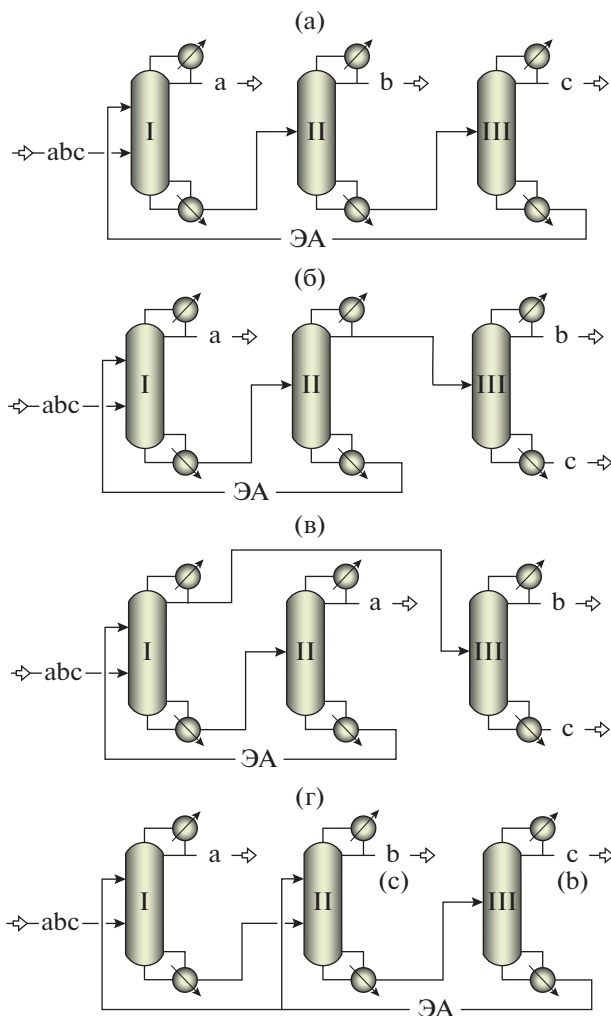


Рис. 2. Принципиальные технологические схемы экстрактивной ректификации трехкомпонентных азеотропных смесей (пояснения в тексте).

Чистота веществ подтверждена методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа Кристалл-5000 (ХРОМАТЕК, Россия). Условия анализа: температура термостата колонок – 55–160°C, температура испарителя – 190°C, температура детектора (катарометр) – 160°C. Газ-носитель – гелий, расход 0.6 мл/мин. Разделение веществ проводили в капиллярной

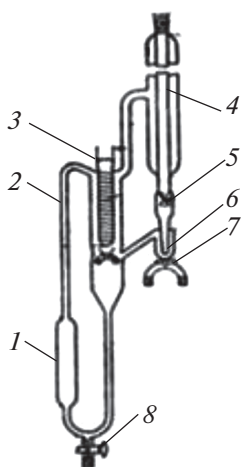


Рис. 3. Схема дифференцированного эбуллиметра: 1 – кипятильник с электрообогревателем, 2 – трубка Коттреля, 3 – гильза термометра, 4 – обратный конденсатор, 5 – счетчик капель, 6 – сборник пробы парового конденсата, 7–8 – вентили для отбора проб парового конденсата и жидкости.

колонке Z-FFAP (длина 50 м, внутренний диаметр 0.32 мм), толщина нанесенной фазы 0.5 $\mu\text{м}$. Объем вводимой пробы 0.5 мкл.

Для взвешивания использовали аналитические весы OHAUS Adventurer AX324 (OHAUS, США) с погрешностью измерения ± 0.0001 г. Жидкие смеси готовили смешением рассчитанных объемов жидкостей. Точность составов приготовленных смесей не превышала 0.01 мас. %.

Измерения ПЖР проводили в дифференцированном эбуллиметре по стандартной методике [49–51]. Схема прибора для измерения ПЖР приведена на рис. 3.

Объем прибора 120 мл. Давление поддерживали с точностью 1 мм рт. ст. с помощью системы маностатирования. Температуру определяли электронным термометром ЛТ-300, погрешность измерения ± 0.01 град. Отбор проб для анализа состава паровой фазы проводили после достижения равновесия (постоянство температуры в приборе в течение 60 мин). Объем отбираемой для анализа пробы ~ 1 мкл.

Экспериментальные данные ПЖР системы ТГФ (1)–АЦН (2) приведены в табл. 2.

Затем были измерены ПЖР смесей ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3) и ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3)–ДМСО (4) с разным содержанием агента при 101.32 кПа. К смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ (F) эквимолярного состава добавляли разное количество ДМСО (F_4). В табл. 3 составы паровой (y) и жидкой (x) фаз приведены в мол. д., температура – в град. К. По результатам анализа ДМСО в паровой фазе отсутствует.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование фазовых равновесий. Проверка термодинамической согласованности данных ПЖР системы ТГФ–АЦН при 101.32 кПа проведена с использованием теста Herington [52]. Соглас-

Таблица 2. Экспериментальные данные равновесия жидкость–пар системы ТГФ (1)–АЦН (2) при 101.32 кПа

n	x_1 , мол. д.	y_1 , мол. д.	T , К	n	x_1 , мол. д.	y_1 , мол. д.	T , К
1	0.0448	0.1152	352.29	17	0.7049	0.7613	339.49
2	0.1033	0.2011	349.74	18	0.8118	0.8340	338.94
3	0.1959	0.3657	346.78	19	0.8408	0.8552	338.93
4	0.2529	0.4504	345.27	20	0.8693	0.8778	339.02
5	0.2740	0.4783	344.86	21	0.8700	0.8773	339.04
6	0.2852	0.4793	344.63	22	0.8932	0.8968	338.73
7	0.3018	0.4954	344.35	23	0.8968	0.8980	338.8
8	0.3162	0.4881	344.1	24	0.9066	0.9036	338.71
9	0.3295	0.5006	343.94	25	0.9164	0.9167	338.69
10	0.3958	0.5793	342.88	26	0.9311	0.9248	338.78
11	0.4138	0.5817	342.58	27	0.9422	0.9403	338.69
12	0.4326	0.6018	342.3	28	0.9424	0.9414	338.75
13	0.4540	0.6117	342.03	29	0.9548	0.9530	338.72
14	0.4706	0.6286	341.73	30	0.9725	0.9698	338.74
15	0.4935	0.6330	341.32	31	0.9791	0.9751	338.79
16	0.5275	0.6522	340.93	32	0.9906	0.9895	338.83

Таблица 3. Экспериментальные данные ПЖР смесей ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3)–ДМСО (4) при 101.32 кПа

F ₄ : F, моль/моль	0/1	0.5/1	1/1	2/1
T	342.68	355.56	364.91	375.63
x ₁	0.3334	0.2221	0.1651	0.1111
x ₂	0.3333	0.2221	0.1651	0.1111
x ₃	0.3333	0.2220	0.1650	0.1111
x ₄	–	0.3338	0.5048	0.6667
y ₁	0.3213	0.2611	0.2463	0.2588
y ₂	0.3541	0.3211	0.2956	0.2878
y ₃	0.3246	0.4178	0.4581	0.4533

но тесту Herington, экспериментальные данные должны удовлетворять критерию: $|D - J| < 10$, где

$$D = 100 \left| \frac{A - B}{A + B} \right| = 9.3863,$$

$$J = 150 \left| \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} \right| = 2.9142.$$

Здесь A, B – площади фигур на рис. 4, T_{\max}, T_{\min} – максимальная и минимальная температуры в системе. Для массива экспериментальных данных, представленных в табл. 2: $A = 0.1669, B = 0.1833, |D - J| = 6.471$. Измеренные экспериментальные данные ПЖР системы ТГФ–АЦН при 101.32 кПа являются термодинамически согласованными.

Массив данных ПЖР системы ТГФ–АЦН (табл. 2) описан моделью локальных составов NRTL [53]. Коэффициенты активности компонентов (γ) в модели NRTL рассчитываются следующим образом:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right), \quad (3)$$

где x – состав жидкой фазы, τ – параметры бинарного взаимодействия компонентов (i, j, k). Параметры имеют вид:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, \quad (4)$$

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \tau_{ij}), \quad (5)$$

где $c_{ij} = c_{ji}$. Для системы ТГФ–АЦН: $a_{ij} = 8.2676, a_{ji} = -2.875, b_{ij} = -417.82, b_{ji} = -928.99, c_{ij} = 0.02202$.

Средние абсолютные отклонения AAD (6), средние относительные отклонения (7) и среднеквадратичное отклонение (RMD) (8) рассчитывали для экспериментальных (exp) и расчетных (calc) значений температуры T и состава паровой фазы для системы ТГФ–АЦН. Значения (6)–(8) и максимальные абсолютные отклонения T_{\max}, y_{\max} приведены в табл. 4. Описание массива экспериментальных данных ПЖР является удовлетворительным, т.к. ошибки не превышают 3%.

$$ADD = \frac{1}{n} \sum_i^n |A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}|, \quad (6)$$

$$AARD = \frac{1}{n} \sum_i^n \left| \frac{A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}}{A_i^{\text{exp}}} \right|, \quad (7)$$

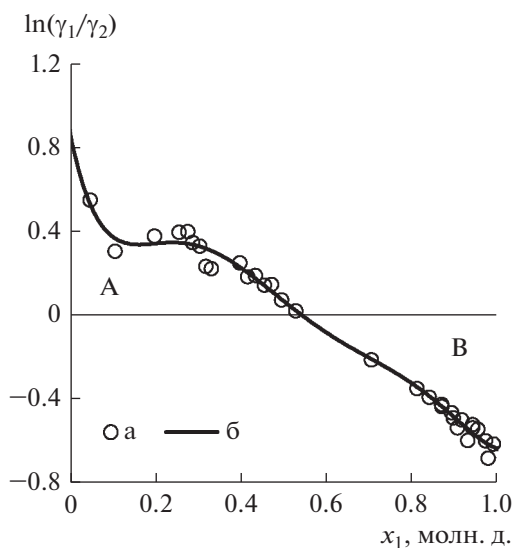


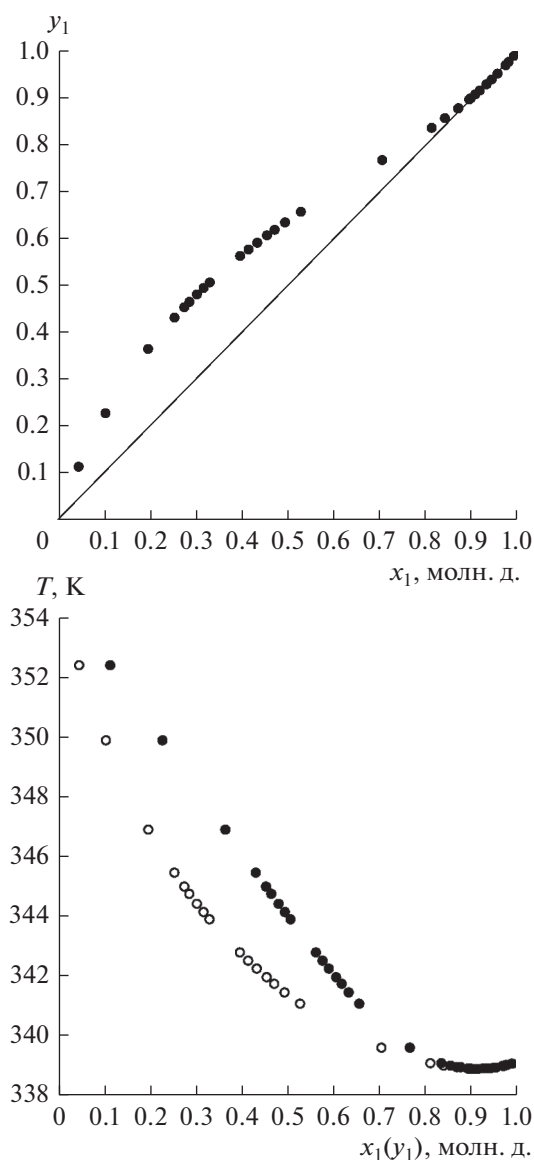
Рис. 4. Графическое представление результатов тесту Herington, для ПЖР системы ТГФ (1)–АЦН (2) при 101.32 кПа: а – экспериментальные данные, б – расчетные данные; γ_1, γ_2 – коэффициенты активности компонентов.

Таблица 4. Ошибки описания равновесия жидкость–пар системы ТГФ–АЦН при 101.32 кПа

Модель	Температура				Состав паровой фазы			
	AARD, %	ADD, К	ADD _{max} , К	RMSD	AARD, %	ADD, мол. д.	ADD _{max} , мол. д.	RMSD
NRTL	0.03	0.12	0.22	0.13	2.26	0.01	0.03	0.0095

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}})^2}{n}} \quad (8)$$

Диаграммы фазового равновесия системы ТГФ–АЦН представлены на рис. 5.

**Рис. 5.** Диаграммы ПЖР системы ТГФ (1)–АЦН (2) при 101.32 кПа.

Для моделирования фазовых равновесий тройной и четырехкомпонентной систем использовали параметры уравнения NRTL из базы данных программного комплекса Aspen Plus V.10.0. Расчетные азеотропные данные приведены в табл. 5. Структура диаграммы ПЖР (2.1–3b) показана на рис. 6.

Расчетные данные ПЖР для смесей ТГФ–АЦН–ХЛФ и ТГФ–АЦН–ХЛФ–ДМСО приведены в табл. 6. Состав тройного азеотропа близок к эквимолярному. Азеотропные данные системы ТГФ–АЦН согласуются с данными [45].

По экспериментальным и расчетным данным ПЖР были определены относительные летучести веществ (2) в смесях ТГФ–АЦН–ХЛФ и ТГФ–АЦН–ХЛФ–ДМСО (табл. 7). Согласно экспериментальным и расчетным данным, в присутствии ДМСО увеличивается летучесть ТГФ относительно АЦН (α_{12}) и ХЛФ (α_{13}). При использовании ДМСО возможно выделение ТГФ в дистиллатном потоке колонны ЭР.

Разделение смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ с ДМСО следует проводить в схемах, представленных на рис. 7. После выделения ТГФ в колонне I возможен разный порядок выделения компонентов из зеотропной смеси АЦН–ХЛФ–ДМСО.

Расчеты схем ЭР проведены по стандартной методике на платформе Aspen Plus V.10.0. Рассмотрено разделение $F = 100$ кмоль/ч смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ эквимолярного состава, что соответствует 7751 кг/ч, состав 31.02, 51.33, 17.65 мас. %. С использованием модуля Sensitivity Analysis выбраны режимы работы ректификационных колонн, обеспечивающие разделение с

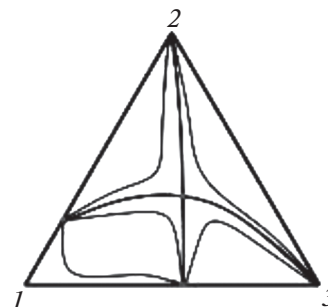
**Рис. 6.** Структура диаграммы ПЖР системы ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3) при 101.32 кПа.

Таблица 5. Расчетные азеотропные данные системы ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3) при 101.32 кПа.

ТГФ, мол. д.	АЦН, мол. д.	ХЛФ, мол. д.	$T_{кип}$, К
0.9093	0.0907		338.88
0.3510	0.3089	0.3401	344.82
0.5489		0.4511	346.68

Таблица 6. Расчетные данные ПЖР смесей ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3)–ДМСО (4) при 101.32 кПа

$F_4 : F$, моль / моль	0/1	0.5/1	1/1	2/1
T	344.82	358.20	367.59	379.48
x_1	0.3334	0.2227	0.1658	0.1111
x_2	0.3333	0.2226	0.1657	0.1111
x_3	0.3333	0.2226	0.1657	0.1111
x_4	–	0.3321	0.5028	0.6667
y_1	0.3351	0.5575	0.5913	0.5735
y_2	0.3265	0.1978	0.1758	0.1929
y_3	0.3384	0.2381	0.2136	0.1891
y_4	–	0.007	0.0193	0.0445

наименьшими энергозатратами (нагрузки кипятильников колонн Q). В расчетах варьировали число теоретических тарелок (N), уровни ввода жидких потоков (N_F, N_{F4}), флегмовое число R и для колонны ЭР – также количество вводимого ДМСО (F_4). Разделяемую смесь вводили при температуре кипения, ДМСО – при 313 К, давление колонны ЭР атмосферное. Для колонны П в обеих схемах выбрано давление 30 кПа для предотвращения разложения ДМСО.

В расчетах достигали чистоты с содержанием основного вещества: ТГФ – не менее 99.5 мас. % (ТУ 2631-125-44493179-08), АЦН – не менее 99.8 мас. % (ТУ 2636-092-44493179-04), ХЛФ – не менее 99.5 мас. % (ТУ 2631-014-44493179-98).

Статические параметры колонн и результаты разделения приведены в табл. 8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет по модели NRTL обеспечивает удовлетворительное описание данных ПЖР тройной

смеси (табл. 3, 6). Состав тройного азеотропа при 101.32 кПа близок к эквимолярному. Сравнение данных табл. 7 показывает, что значения α_{ij} (2) для эквимолярной смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ, определенные по экспериментальным и расчетным данным, практически совпадают. Это дополнительно подтверждает адекватность математической модели для расчетов ПЖР тройной системы.

Для смесей, содержащих ДМСО, зафиксированы различия экспериментальных и расчетных значений относительной летучести $\alpha_{ij}^{ЭА}$ (табл. 7). Однако характер селективного влияния ДМСО на ПЖР веществ одинаковый.

Расчеты ректификационного разделения подтвердили возможность выделения в дистиллатном потоке колонны ЭР (колонна I, рис. 7) практически чистого ТГФ 99.88 мас. % при соотношении $F_4 : F = 1/2.4$ (моль/моль), что соответствует $F_4 : F = 1/2.42$ (кг/кг).

Таблица 7. Относительная летучесть компонентов в смесях ТГФ (1)–АЦН (2)–ХЛФ (3)–ДМСО (4) при 101.32 кПа

$F_4 : F$, моль/моль	0/1	0.5/1	1/1	2/1	0/1	0.5/1	1/1	2/1
α	Эксперимент				Расчет NRTL			
α_{12}	0.92	1.30	1.55	1.58	1.03	2.82	3.36	2.97
α_{13}	1.01	1.60	1.86	1.75	0.99	2.34	2.77	3.03
α_{23}	1.10	1.23	1.20	1.11	0.96	0.83	0.82	1.02

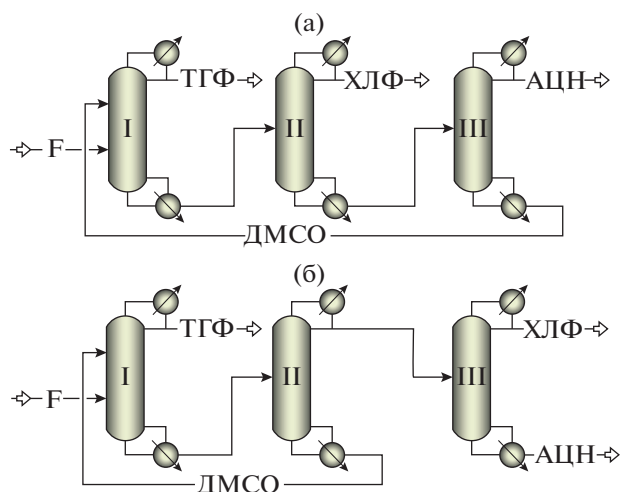


Рис. 7. Принципиальные схемы экстрактивной ректификации смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ с ДМСО: I, II, III – ректификационные колонны, F – разделяемая смесь.

Сравнение вариантов разделения проводили по суммарным нагрузкам кипятильников колонн (табл. 8). Для схемы, представленной на рис. 7а, суммарная нагрузка составляет 6.12 МВт, а для схемы рис. 7б – 5.12 МВт, т.е. на 16% ниже. Для выделения ХЛФ из смеси АЦН–ХЛФ–ДМСО требуется высокое флегмовое число (колонна II, рис. 7а).

В предлагаемом варианте разделения смеси ТГФ–АЦН–ХЛФ (схема на рис. 7б) основной вклад в энергозатраты вносит колонна III ректи-

фикации зеотропной смеси (табл. 8). В колонну III подается дистиллатный поток колонны II. При 101.32 кПа относительная летучесть $\alpha_{32} \approx 1.3$. Изменение давления практически не влияет на ПЖР: $\alpha_{32} \approx 1.34$ (1.33) при 30 (150) кПа. Для выбора условий разделения смеси АЦН–ХЛФ необходимы дополнительная оптимизация с детализацией текущих и капитальных затрат.

ПЖР бинарных составляющих системы АЦН–ХЛФ и ТГФ–ХЛФ измерены в изотермических условиях, в диапазонах, не совпадающих с температурными режимами ректификации [41–44]. Использование имеющихся в базах данных параметров математических моделей для расчетов в изобарических условиях может быть недостаточно корректным. Поэтому необходимы дальнейшие измерения ПЖР систем, содержащих ХЛФ, при атмосферном давлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные измерения ПЖР для полного диапазона составов системы ТГФ–АЦН при 101.32 кПа. Получены параметры модели NRTL. Экспериментальные исследования фазовых равновесий смесей ТГФ–АЦН–ХЛФ и ТГФ–АЦН–ХЛФ–ДМСО показали, что ДМСО можно использовать в качестве экстрактивного агента для выделения ТГФ. Определена структура диаграммы ПЖР системы ТГФ–АЦН–ХЛФ. Состав тройного азеотропа близок к эквимолярному при атмосферном давлении. Предложена принципиальная схема разделения. Расчеты ректификационного разделения подтвердили се-

Таблица 8. Статические параметры ректификационных колонн и результаты разделения

Колонна	I	II	III	II	III
Схема		а, рис. 7		б, рис. 7	
Давление, кПа	101.32	30	30	30	101.32
$N; N_{F4}/N_F$	36; 6/12	46; –/20	12; –/5	13; –/5	48; –/25
R	2.1	11.6	0.9	0.8	6.7
Дистиллатный поток T , К	339.13	302.22	316.42	307.15	334.25
Состав, мас. % x_1	99.98	0.01	–	0.01	–
x_2	–	3.22	78.06	25.59	0.02
x_3	0.02	96.77	21.94	74.4	99.98
x_4	–	–	–	–	–
Кубовый поток T , К	406.55	381.32	421.75	421.75	354.78
Состав, мас. % x_1	–	–	–	–	0.03
x_2	5.68	6.13	–	–	99.84
x_3	16.51	1.73	0.01	0.01	0.13
x_4	77.81	92.14	99.99	99.99	–
Q , МВт	1.93	3.04	1.15	1.03	2.16

лективное действие ДМСО. Определены статические параметры работы колонн схемы экстрактивной ректификации, обеспечивающие возможность получения веществ товарного качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00620-п).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

F	поток смеси, кг/ч
T	температура, К
N	число теоретических тарелок
Q	нагрузки кипятильников колонн, МВт
R	флегмовое число
S	селективности экстрактивных агентов
x	состав жидкой фазы, мол. д., мас. %
y	состав паровой фазы, мол. д., мас. %
α	относительная летучесть компонентов
АЦН	ацетонитрил
ДМСО	диметилсульфоксид
ПЖР	парожидкостное равновесие
ТГФ	тетрагидрофуран
ХЛФ	хлороформ
ЭА	экстрактивный агент
ЭР	экстрактивная ректификация

ИНДЕКСЫ

1	тетрагидрофуран
2	ацетонитрил
3	хлороформ
4	диметилсульфоксид
i, j	номера компонентов
max	максимальное значение
min	минимальное значение
exp	эксперимент
calc	расчет
кип	кипение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Serafimov, L.A., Frolkova A.K.* Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 1997. V. 31. № 2. P. 159.
2. *Frolkova A.K.* Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical fundamentals and technological methods / *Frolkova A.K.* Moscow.: Gumanit. Centr VLADOS, 2010. [Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. Монография / А.К. Фролкова. М.: Гуманитар. Центр ВЛАДОС, 2010.]
3. *Mahdi T., Ahmad A., Nasef M.M., Ripin A.* State-of-the-art technologies for separation of azeotropic mixtures // *Sep. Purif. Review.* 2015. V. 44. № 4. P. 308. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607>
4. *Zaretskii M. I., Rusak V.V., Chartov E.M.* Extractive distillation in chemical technology: A Review // *Coke and Chemistry.* 2010. V. 53. № 3. P. 110. [Зарецкий М.И., Русак В.В., Чартов Е.М. Экстрактивная ректификация в химической технологии: Обзор // *Кокс и химия.* 2010. № 3. С. 36.] <https://doi.org/10.3103/S1068364X10030075>
5. *Биттрих Г.И., Гайле А.А., Лемпе Д.* Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Биттрих Г.И., Гайле А.А., Лемпе Д. и др. Л.: Химия: Ленингр. отд-ние, 1987.
6. *Гайле А.А.* N-метилпирролидон: получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя / А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский. Санкт-Петербург: Химиздат, 2005
7. *Lei Z., Li C., Chen B.* Extractive distillation: a Review // *Sep. Purif. Review.* 2003. V. 32. № 2. P. 121.
8. *Kiss A.A.* Distillation: extractive distillation // *Molecular Sci. Chem. Eng.* 2013. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.05949-7>
9. *Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L. et al.* Review of extractive distillation: Process design, operation optimization and control // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. V. 141. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
10. *Teng Z., Zhen S., Xiang Z., Rafiqul G., Kai S.* Optimal solvent design for extractive distillation processes: a multiobjective optimization-based hierarchical framework // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 15. P. 5777. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04245>
11. *Анохина Е.А.* Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации. Тонкие химические технологии. 2013. Т. 8. № 5. С. 3.
12. *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. <https://doi.org/10.1080/01496399108049911>
13. *Raeva V.M., Sazonova A. Yu.* Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 99. 2015. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
14. *Raeva V.M., Капранова А.С.* Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон–метанол // *Хим. пром-сть сегодня.* 2015. № 3. С. 33.
15. *Myul'khi E.P., Khristenko M.S., Andryukhova M.V.* Choice of an extractive separating agent for the 1-pentanol – cyclohexanone binary mixture // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. № 7. P. 1076 [Мюльхи Е.П., Христенко М.С., Андриюхова М.В. Выбор экстрактивного агента для 1-пентанол – циклогексанон бинарной смеси // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 7. С. 1086.] <https://doi.org/10.1134/S1070427206070068>

16. Song Y., Du Y., Wang R., Hongze Y. et al. Vapor–liquid equilibria and conceptual design of extractive distillation for separating ethanol and ethyl propionate // *J. Chem. Eng. Data*. V. 65. № 7. P. 3428. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01162>
17. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / Л.: Химия, 1971.
18. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I. Extractive distillation of binary azeotropic mixtures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2008. V. 42. № 5. P. 507. [Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Бушина Д.И. Экстрактивная ректификация бинарных азеотропных смесей // *Теорет. основы хим. технологии*. 2008. Т. 42. № 5. С. 521.] <https://doi.org/10.1134/S0040579508050059>
19. Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W.A. Systematic synthesis framework for extractive distillation processes // *Chem. Eng. Res. Des.* 2008. V. 86. № 7. P. 781. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.01.008>
20. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents // *Chem. Eng. Communications*. 2010. V. 197. № 7. P. 901. <https://doi.org/10.1080/00986440903088561>
21. Raeva V.M., Sukhov D.I. Selection of extractive agents for the separation of chloroform–methanol–tetrahydrofuran mixture // *Fine Chemical Technologies*. 2018. V. 13. № 3. P. 30. [Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ–метанол–тетрагидрофуран // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. № 3. С. 30.] <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
22. Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I. Features of distillation separation of multicomponent mixtures // *Fine Chemical Technologies*. 2022. V. 17. № 2. P. 87. [Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // *Тонкие химические технологии*. 2022. Т. 17. № 2. С. 87.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>
23. Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. P. 1903. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00018-6)
24. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 99. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
25. Wang Yi., Bu G. Geng X., Zhu Z., et al. Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetonitrile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation // *J. Cleaner Production*. 2019. V. 218. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.324>
26. Raeva V.M., Dubrovskii A.M. Comparison of extractive distillation flowsheets for methanol–tetrahydrofuran–water mixtures // *Fine Chem. Techn.* 2020. V. 15. № 3. P. 21. [Раева В.М., Дубровский А.М. Сравнение схем экстрактивной ректификации смесей метанол–тетрагидрофуран–вода // *Тонкие химические технологии*. 2020. Т. 15. № 3. С. 21.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30>
27. Zhu Z., Wang Y., Hu J., Qi X. et al. Extractive distillation process combined with decanter for separating ternary azeotropic mixture of toluene–methanol–water // *Chem. Eng. Transactions*. 2017. V. 61. P. 763. <https://doi.org/10.3303/CET1761125>
28. Yang A., Su Y., Shi T. et al. Energy-efficient recovery of tetrahydrofuran and ethyl acetate by triple-column extractive distillation: entrainer design and process optimization // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2022. V. 16. P. 303. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2044-z>
29. Shi X., Zhu X., Zhao X., Zhang Z. Performance evaluation of different extractive distillation processes for separating ethanol/tert-butanol/water mixture // *Process Safety and Environmental Protection*. 2020. V. 137. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.015>
30. Raeva V.M., Gromova O.V. Separation of water–formic acid–acetic acid mixtures in the presence of sulfolane // *Fine Chemical Technologies*, 2019. V. 14. № 4. P. 24. [Раева В.М., Громова О.В. Разделение смеси вода–муравьиная кислота–уксусная кислота в присутствии сульфолана // *Тонкие химические технологии*. 2019. Т. 14. № 4. С. 24.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>
31. Yang A., Zou H., Chien I-L., Wang D. et al. Optimal Design and Effective Control of Triple-Column Extractive Distillation for Separating Ethyl Acetate/Ethanol/Water with Multi-Azeotrope // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 7265. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00466>
32. Jian X., Li J., Qing Ye, Lia X. Intensification and analysis of extractive distillation processes with preconcentration for separating ethyl acetate, isopropanol and water azeotropic mixtures // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 287. P. 120499. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120499>
33. Ma Z., Yao D., Zhao J., et al. Efficient recovery of benzene and n-propanol from wastewater via vapor recompression assisted extractive distillation based on techno-economic and environmental analysis // *Process Safety and Environmental Protection*. 2021. V. 148. P. 462. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.033>
34. Shan B., Zheng Qi, Chen Z., Shen Y. et al. Dynamic control and performance comparison of conventional and dividing wall extractive distillation for benzene/isopropanol/water separation // *J. Taiwan Institute of Chem. Engineers*. 2021. V. 128. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.08.005>
35. Yang A., Chun W., Sun S., Shi T. et al. Dynamic study in enhancing the controllability of an energy-efficient double side-stream ternary extractive distillation of acetonitrile/methanol/benzene with three azeotropes // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 242. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116830>
36. Zhao, Y., Zhao, T., Jia, H. et al. Optimization of the composition of mixed entrainer for economic extractive distillation process in view of the separation of tetrahydrofuran/ethanol/water ternary azeotrope // *J. Chem. Technol. Biotechnology*. 2017. V. 92. № 9. P. 2433. <https://doi.org/10.1002/jctb.5254>
37. Zhao Y., Kang Ma, Bai W., Du D. et al. Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process

- by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol // *Energy*. 2018. V. 148. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.161>
38. *Berg L., Yeh An-I., Ratanapuech P.* The recovery of ethyl acetate by extractive distillation // *Chem. Eng. Communications*. 1985. V. 39. P. 193.
<https://doi.org/10.1080/00986448508911670>
39. *Berg L., Yeh An-I.* The breaking of ternary acetate-alcohol-water azeotropes by extractive distillation // *Chem. Eng. Communications*. 1986. V. 48. P. 93.
<https://doi.org/10.1080/00986448608911779>
40. *Raeva V.M., Stoyakina I.E.* Selecting extractive agents on the basis of composition – excess Gibbs energy data. // *Russian J. Physical Chem. A*. 2021. T. 95. № 9. С. 1779. [*Раева В.М., Стоякина И.Е.* Выбор экстрактивных агентов с использованием данных состав – избыточная энергия Гиббса // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 9. С. 1320.]
<https://doi.org/10.31857/S004445372109020X>
41. *Solimo H. N., Gomez Marigliano A.C.* Excess properties and vapor-liquid equilibrium data for the chloroform + tetrahydrofuran binary system at 30 C // *J. Solution Chem*. 1993. V. 22. № 10. P. 951.
<https://doi.org/10.1007/bf00646606>
42. *Nagata I., Kawamura Y.* Excess thermodynamic functions and complex formation in binary liquid mixtures containing acetonitrile // *Fluid Phase Equil*. 1979. V. 3. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(79\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(79)80023-0)
43. *Govindan A.P., Varma Y.B.G., Ananth M.S.* Isothermal (vapor + liquid) equilibria of four binary mixtures // *J. Chem. Thermodyn*. 1984. V. 16. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(84\)90068-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90068-5)
44. *Lazarte M., Gomez Marigliano A.C., Solimo H.N.* Excess molar volume, viscosity, and molar refraction deviations, and liquid-vapor equilibrium at 303.15 k for chloroform + acetonitrile binary mixture. An infrared study // *J. Solution Chemistry*. 2004. V. 33. № 12. P. 1549.
<https://doi.org/10.1007/s10953-004-1393-9>
45. *Gmehling J., Böls R.* Azeotropic data for binary and ternary systems at moderate pressures // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. V. 41. № 2. P. 202.
<https://doi.org/10.1021/je950228f>
46. *Огородников С.К., Лестева Т.М. и др.* Азеотропные смеси. Справочник / Под ред. В. Б. Когана. Химия, Л., 1971.
47. *Сусарев М.П.* Тройные азеотропные системы / Сусарев М.П., Кудрявцева Л.С., Эйзен О.Г. АН ЭССР. Ин-т химии. Таллин: Валгус, 1973.
48. *Frolkova A.V., Fertikova V.G., Rytova E.V., Frolkova A.K.* Evaluation of the adequacy of phase equilibria modeling based on various sets of experimental data. *Fine Chemical Technologies*. 2021. V. 16. № 6. P. 457. [*Фролкова А.В., Фертикова В.Г., Рытова Е.В., Фролкова А.К.* Оценка адекватности моделирования фазовых равновесий на основе различных наборов экспериментальных данных. Тонкие химические технологии. 2022. Т. 16. № 6. С. 457.]
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-457-464>
49. *Свентославский В.В.* Азеотропия и полиазеотропия / Перевод с англ. Мозжухина А.С.; Под ред. канд. техн. наук Л.А. Серафимова Москва: Химия, 1968.
50. *Yunfei Song, Yuezhan Du, Ruyue Wang et al.* Isobaric Vapor-liquid equilibrium data for two binary systems n-hexane + 1,2-dimethoxyethane and methylcyclopentane + 1,2-dimethoxyethane at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data*. 2018. V. 63. № 2. P. 395.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00802>
51. *Yunfei Song, Yuezhan Du, Ruyue Wang et al.* Vapor-liquid equilibria and conceptual design of extractive distillation for separating ethanol and ethyl propionate. *J. Chem. Eng. Data*. 2020. V. 65. № 7. P. 3428.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01162>
52. *Herington E.F.G.* Tests for the consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data. *J. Inst. Petrol*. 1951. V. 37. P. 457.
53. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. / Пер. с англ. под ред. В.С. Бескова. М.: Мир, 1989. [*Walas S.* Phase Equilibria in Chemical Engineering Butterworth-Heinemann. 1985.]