

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.344.016:515.12

ВЫБОР ЭКСТРАКТИВНЫХ АГЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ
СОСТАВ – ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА

© 2021 г. В. М. Раева^{а,*}, И. Е. Стоякина^а

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

*e-mail: raevalentina1@gmail.com

Поступила в редакцию 17.08.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

На основании результатов анализа массивов данных “состав – избыточная молярная энергия Гиббса” проведен выбор селективных агентов для экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран. Базовая четырехкомпонентная система содержит 8 азеотропов различного типа. Данные парожидкостных равновесий и избыточная молярная энергия Гиббса для k -компонентных составляющих ($k = 2–5$) производных систем ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран–тестируемый агент рассчитаны при 101.32 кПа. Показана возможность выбора селективных агентов для экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран по результатам анализа концентрационных зависимостей избыточной молярной энергии Гиббса бинарных систем, образованных разделяемыми компонентами и тестируемыми агентами.

Ключевые слова: избыточная энергия Гиббса, отклонения от идеального поведения, парожидкостное равновесие, селективный агент, экстрактивная ректификация

DOI: 10.31857/S004445372109020X

Выбор наиболее селективных агентов для разделения многокомпонентных азеотропных смесей в технологиях органических веществ обеспечивает снижение энергопотребления схем экстрактивной ректификации. Поэтому процедуры скрининга и итогового выбора агентов обязательны при разработке и оптимизации вариантов экстрактивной ректификации [1–4]. Различные методики скрининга (отбора) и сравнения селективных свойств тестируемых веществ активно применяются в случае бинарных азеотропных смесей [5, 6].

Селективное действие агентов для экстрактивной ректификации тройных смесей обычно оценивают по анализу их влияния на парожидкостное равновесие [7–9]. Обычно расчеты схем экстрактивной ректификации проводят для одного или двух веществ, произвольно выбранных из ряда промышленных высоко кипящих растворителей [10–12].

Выбор экстрактивных агентов для n -компонентных смесей ($n \geq 3$) со сложным фазовым поведением (наличие нескольких азеотропов, разделяющих многообразий областей ректификации, относительная летучесть азеотропных составляющих многокомпонентных систем,

близкая к 1) является значительно более сложной задачей. Необходим анализ относительных летучестей разделяемых веществ в присутствии тестируемых агентов, а в ряде случаев требуется локализация единичных изоповерхностей относительных летучестей [13, 14]. Трудоемкость этих процедур практически исключает возможность скрининга агентов.

Примеры выбора экстрактивных агентов для разделения трехкомпонентных смесей с использованием газожидкостной хроматографии также ограничены [15, 16], а для четырехкомпонентных смесей отсутствуют. Поэтому необходим экспресс-метод выбора селективных агентов для экстрактивной ректификации четырехкомпонентных смесей со сложным фазовым поведением, когда невозможно предварительное фракционирование смеси.

Предлагается процедура выбора селективных агентов для экстрактивной ректификации n -компонентных смесей, позволяющая формировать множество селективных агентов с использованием массивов данных состав – избыточная молярная энергия Гиббса.

Избыточная молярная энергия Гиббса (Δg^E , далее – избыточная энергия Гиббса) обсуждается при изучении межмолекулярных взаимодействий и строения жидких растворов [17–21]. Эта термодинамическая функция характеризует качественные (знак) и количественные (величина) отклонения систем от идеального поведения и может быть рассчитана по данным парожидкостного равновесия:

$$\Delta g^E = RT \sum_1^n x_i \ln \gamma_i, \quad (1)$$

где $i = 1 - n$ – компоненты, x_i – состав жидкой фазы, мол. доли, γ_i – коэффициенты активности компонентов, T – температура, K , R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К).

Избыточная энергия Гиббса может использоваться для выбора селективных агентов при ректификационном разделении. Для бинарных азеотропных систем i – j рекомендовано подбирать агент (А), наибольшим образом влияющий на характер межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе, а именно: смеси i –А, j –А должны проявлять противоположные отклонения от идеального поведения [22–24]. По данным парожидкостного равновесия для бинарных составляющих ($k = i, j$)

$$\Delta g_{k-A}^E = RT(x_k \ln \gamma_i + x_A \ln \gamma_A), \quad (2)$$

предложено учитывать количественное влияние тестируемого агента на межмолекулярные взаимодействия следующим образом:

$$\Delta(\Delta g^E) = \left| \Delta g_{i-A}^E - \Delta g_{j-A}^E \right|, \quad (3)$$

где Δg_{i-A}^E , Δg_{j-A}^E – значения избыточной энергии Гиббса в точках экстремумов зависимостей $\Delta g^E(x)$ для изобарических условий (рабочее давление экстрактивной ректификации). Чем больше $\Delta(\Delta g^E)$, тем больше влияние агента на межмолекулярные взаимодействия разделяемых веществ. Совместный анализ концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса и относительной летучести веществ, в присутствии тестируемых агентов показал, что при выполнении условия

$$\Delta(\Delta g^E) \geq 1000 \text{ Дж/моль} \quad (4)$$

обеспечивается достаточный экстрактивный эффект для разделения бинарной смеси любого состава [25, 26].

Температурные диапазоны при оценке термодинамического критерия в изобарических условиях (2) ограничены температурами кипения компонента и тестируемого агента.

Оценка такого термодинамического критерия (4) является альтернативной методикой выбора

экстрактивного агента для бинарных смесей [6]. Процедура расчетов $\Delta g^E(x)$ по данным парожидкостного равновесия бинарных систем с использованием математических моделей в современных программных комплексах дает возможность тестировать значительное число потенциальных агентов для условий ректификационного разделения и дискриминировать неселективные вещества.

Анализ концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса также позволяет проводить скрининг экстрактивных агентов для трехкомпонентных систем с несколькими азеотропами, а также прогнозировать результаты экстрактивной ректификации по массивам данных для бинарных составляющих i –А. Оценка термодинамического критерия (4) и дискриминация тестируемых агентов проводится для всех бинарных азеотропных составляющих [27, 28]. Особенность заключается в том, что для разделения систем, содержащих три бинарных азеотропа разного типа ($\min T$, $\min T$, $\max T$ или $\max T$, $\max T$, $\min T$), т.е. характеризующихся разноименными отклонениями от идеального поведения, требуется использовать разные агенты [28].

В настоящей работе изучена возможность выбора экстрактивных агентов для разделения четырехкомпонентной смеси ацетон (Ац) – метанол (М) – хлороформ (ХФ) – тетрагидрофуран (ТГФ) с использованием массивов данных состав – избыточная энергия Гиббса.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Расчеты фазовых равновесий и избыточной энергии Гиббса проведены с использованием уравнения NRTL (Non-Random Two-Liquid) [29, 30] на платформе Aspen Plus v.10.0. Модель NRTL выбрана, поскольку позволяет рассчитывать данный состав – Δg^E бинарных и тройных растворов разных типов [31, 32]. Параметры бинарного взаимодействия модели взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus v.10.0.

Тестируемые агенты произвольно выбраны из ряда промышленных высоко кипящих растворителей: диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон (N-МП), сульфолан (СФ), хлорбензол (ХБ), трибутиламин (ТБА), гептанон-4 (ГН-4), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА). Они имеют максимальные в системе температуры кипения и энтальпии парообразования, не образуют азеотропы с разделяемыми веществами, введение агентов не приводит к возникновению новых жидких фаз. Свойства веществ приведены в табл. 1 (база данных National Institute of Standards and Technology (NIST), USA).

Таблица 1. Свойства веществ, учитываемые при выборе экстрактивных агентов

Вещество	T_b , К	H_v , кДж/моль	$T_{кр}$, К	$T_{пл}$, К
Ац	329.44	29.62	508.2	178.5
М	337.85	35.26	512.5	175.5
ХФ	334.33	29.36	536.4	209.6
ТГФ	339.12	29.85	540.15	164.6
ДМСО	464	44.55	729	291.7
N-МП	477.42	44.65	721.6	249.2
ХБ	404.87	35.57	632.35	228
ТБА	487.15	46.56	644	203
ДМФА	425.15	39.54	649.6	212.7
ДМАА	439.25	41.13	658	253.2
ГН-4	417.15	37.26	602	240.6
СФ	560.45	53.13	853	300.5

Обозначения: H_v – молярная энтальпия парообразования, T_b – нормальная температура кипения, $T_{кр}$ – критическая температура, $T_{пл}$ – температура плавления.

Базовая система Ац–М–ХФ–ТГФ содержит шесть бинарных и два тройных азеотропа. В табл. 2 приведены расчетные данные (параметры модели NRTL взяты из базы данных Aspen Plus v.10.0). Относительные ошибки описания температур и составов азеотропов не превышают 5 отн. %.

Поиск экстрактивного агента для систем, содержащих бинарные азеотропы разного типа (min T, max T), является сложной задачей, так как трудно подобрать вещество, меняющее характер межмолекулярных взаимодействий в растворах с противоположными отклонениями от идеального поведения, а также селективное в отношении всех бинарных азеотропов [28].

Концентрационное пространство диаграммы состав – Δg^E базовой системы Ац–М–ХФ–ТГФ состоит из внутренней области, являющейся гео-

метрическим образом четырехкомпонентных смесей, и граничного контура (развертка тетраэдра): компонентам соответствуют вершины ($\Delta g^E = 0$), бинарным системам – ребра без вершин, тройным смесям – грани без границ. Развертка граничного контура диаграммы состав – избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) приведена на рис. 1а.

В неидеальных системах условие $\Delta g^E = 0$ относится к составам, отвечающим компенсированным растворам. Например, условие $\Delta g^E = 0$ для бинарной системы i – j реализуется, когда:

$$\text{sign}(x_i \ln \gamma_i) \neq \text{sign}(x_j \ln \gamma_j), \quad |x_i \ln \gamma_i| = |x_j \ln \gamma_j|,$$

т.е. отклонения системы от идеального поведения являются смешанными: $\Delta g^E(x) < 0$; $= 0$; > 0 [31].

Трехкомпонентные составляющие базовой системы проявляют одноименные (Ац–М–ТГФ) или разноименные отклонения от идеального поведения. Изолинии $\Delta g^E = 0$ (прерывистые линии на рис. 1а) формируют в четырехкомпонентной системе изоповерхность $\Delta g^E = 0$, которая делит концентрационное пространство на области положительных и отрицательных отклонений от идеального поведения (рис. 1б).

Характер отклонения четырехкомпонентных составляющих производных пятикомпонентных систем, содержащих тестируемые агенты, различен (рис. 2).

При противоположных или смешанных отклонениях бинарных составляющих от идеального поведения четырехкомпонентные системы характеризуются разноименными отклонениями. Соответствующие зависимости состав – избыточная энергия Гиббса для бинарных составляющих приведены на рис. 3–5 (расчет по модели NRTL при 101.32 кПа).

Таблица 2. Азеотропные данные системы ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран при 101.32 кПа

Азеотроп	$x_{\text{Ац}}$	$x_{\text{М}}$	$x_{\text{ХФ}}$	$x_{\text{ТГФ}}$	T , К	Тип
Ац–М	0.7767	0.2233	–	–	328.39	min T
Ац–ХФ	0.3445	–	0.6555	–	337.32	max T
Ац–ТГФ	0.9775	–	–	0.0225	329.28	min T
М–ХФ	–	0.3425	0.6575	–	326.81	min T
М–ТГФ	–	0.4910	–	0.5090	332.90	min T
ХФ–ТГФ	–	–	0.4511	0.5489	346.68	max T
Ац–М–ХФ	0.3413	0.4288	0.2299	–	330.26	middle T
М–ХФ–ТГФ	–	0.5726	0.0873	0.3401	333.33	middle T

Примечание: составы приведены в мольных долях.

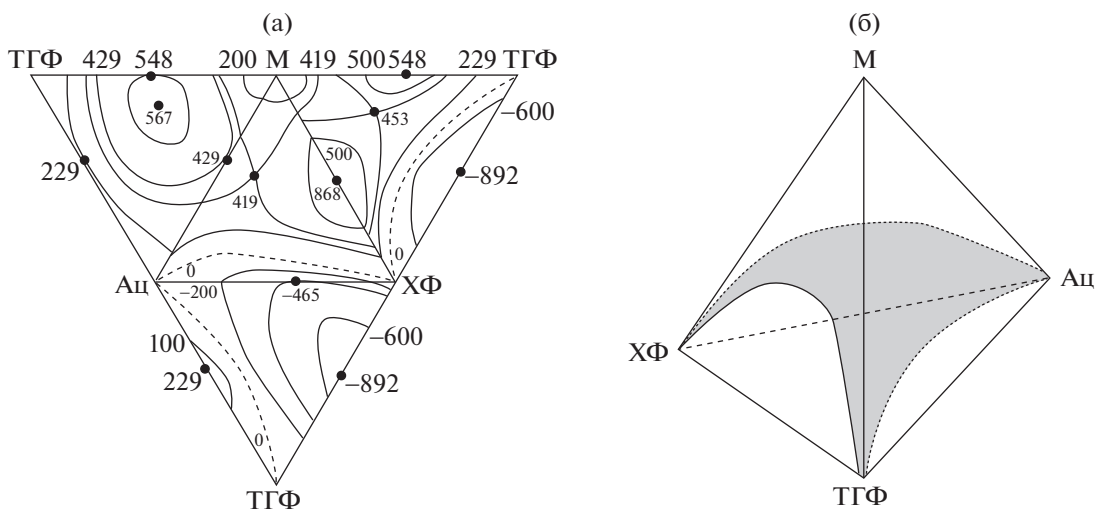


Рис. 1. Диаграммы избыточной энергии Гиббса (Дж/моль) системы ацетон (Ац) – метанол (М) – хлороформ (ХФ) – тетрагидрофуран (ТГФ) при 101.32 кПа: а – развертка граничного контура; б – качественный вид изоповерхности $\Delta g^E = 0$.

Равновесные температуры, для которых рассчитаны величины избыточной энергии Гиббса $\Delta g^E(x)$ бинарных систем при 101.32 кПа, лежат в диапазонах, ограниченных температурами кипения компонентов и агентов T_b (табл. 1).

Соответственно, в концентрационных тетраэдрах есть изоповерхности $\Delta g^E = 0$. Некоторые примеры даны на рис. 2. Исключением является производная система с хлорбензолом, который образует с разделяемыми веществами смеси с одноименными отклонениями (рис. 5в).

Все производные системы Ац–М–ХФ–ТГФ – А проявляют разноименные отклонения от идеального поведения. Рассчитаны значения избы-

точной энергии Гиббса (1) производных систем Ац–М–ХФ–ТГФ – тестируемый агент (А) и их четырехкомпонентных составляющих для условий ректификационного разделения при 101.32 кПа. Для базовой смеси Ац–М–ХФ–ТГФ эквимольного состава $\Delta g^E = 165$ Дж/моль (332.29 К). Для смесей Ац–М–ХФ–ТГФ – А данные приведены в табл. 3.

Диапазоны, в которых меняется равновесная температура в пятикомпонентных смесях (табл. 3), ограничены T_b агентов (табл. 1) и температурой кипения базовой смеси 332.29 К. При невысоком содержании агентов в пятикомпонентных смесях равновесные температуры близки: $x_A = 0.1$ мол. доли – 334–336 К, $x_A = 0.2$ мол. доли –

Таблица 3. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) производных систем Ац–М–ХФ–ТГФ–тестируемый агент (А) при 101.32 кПа

x_A	ДМСО	N-МП	СФ	ХБ	ТБА	ГН-4	ДМФА	ДМАА
0	165	165	165	165	165	165	165	165
0.1	55.9	-99.7	182.4	313.0	196.6	0.7	100.4	79.8
0.2	-11.2	-259.3	191.6	422.2	209.0	-111.0	59.5	16.9
0.3	-47.9	-339.5	193.1	494.0	207.4	-173.0	37.7	-26.5
0.4	-63.0	-360.1	187.2	528.8	195.9	-190.0	30.7	-53.1
0.5	-63.3	-337.1	174.3	527.4	177.2	-168.2	34.6	-65.5
0.6	-54.0	-283.6	154.4	490.0	153.2	-116.9	45.2	-66.0
0.7	-39.2	-211.1	127.6	416.7	125.0	-49.4	57.4	-57.2
0.8	-22.5	-130.4	93.8	307.4	92.7	14.7	64.3	-41.4
0.9	-7.5	-53.3	52.3	163.9	54.4	46.1	54.0	-21.3
1	0	0	0	0	0	0	0	0

Примечания: составы приведены в мольных долях; эквимольный состав базовой смеси

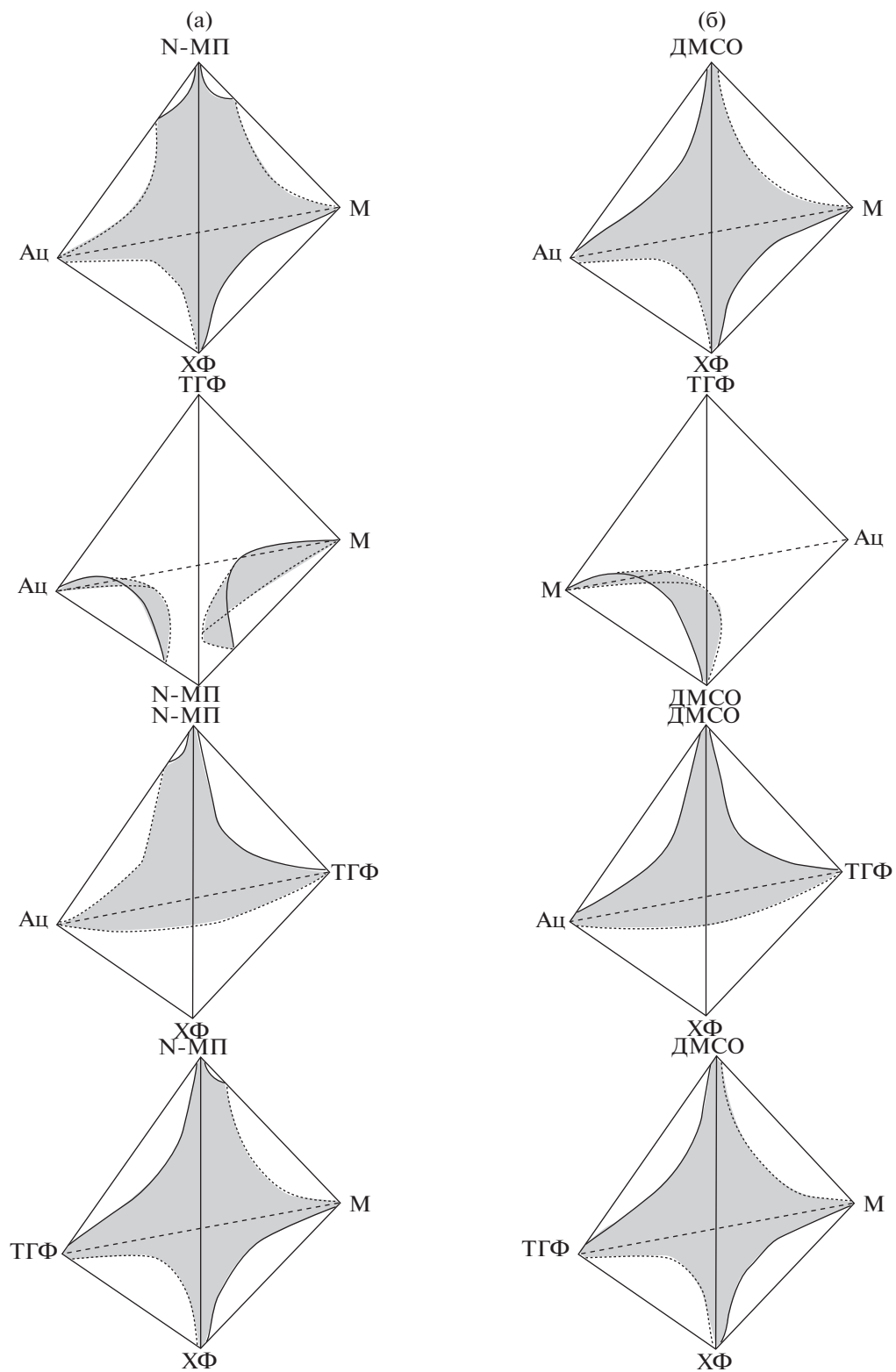


Рис. 2. Качественный вид изоповерхностей избыточной энергии Гиббса $\Delta g^E = 0$ в четырехкомпонентных составляющих производных систем ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран–агент при 101.32 кПа: а – N-метилпирролидон, б – диметилсульфоксид.

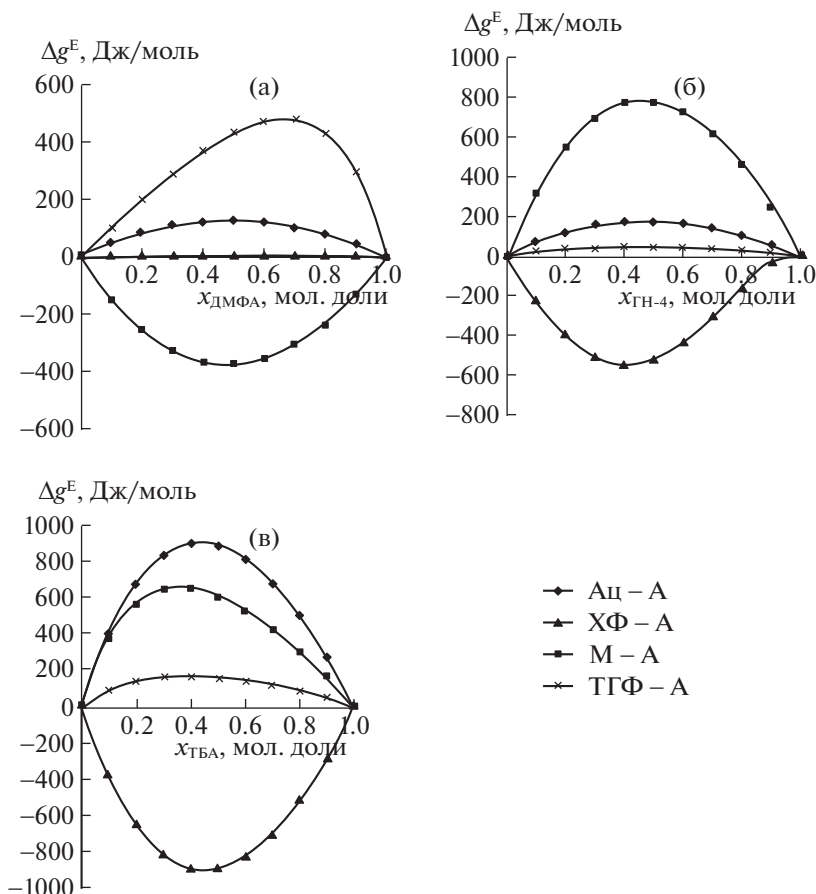


Рис. 3. Избыточная энергия Гиббса при 101.32 кПа бинарных систем, содержащих: а – диметилформамид; б – гептан-4; в – трибутиламин.

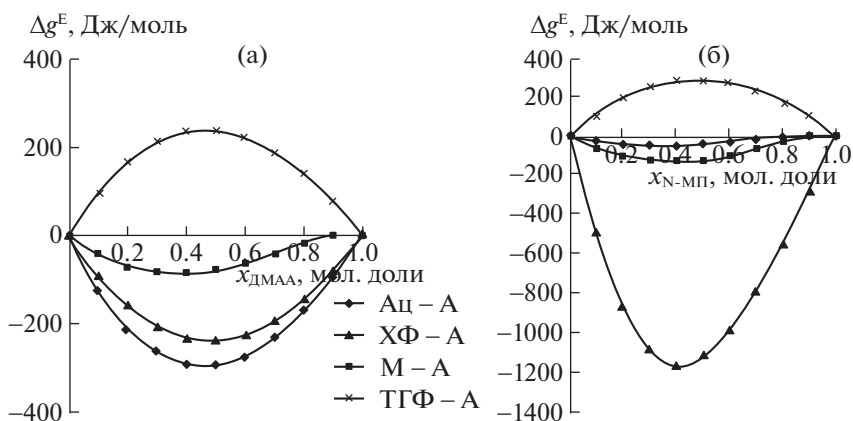


Рис. 4. Избыточная энергия Гиббса при 101.32 кПа бинарных систем, содержащих агенты (А): а – диметилацетамид; б – N-метилпирролидон.

336–340 К, $x_A = 0.3$ мол. доли – 338–345 К. При увеличении содержания агентов диапазон увеличивается: $x_A = 0.4$ мол. доли – 340–351 К, $x_A = 0.5$ мол. доли – 342–358 К, $x_A = 0.6$ мол. доли – 345–367 К,

$x_A = 0.7$ мол. доли – 350–379 К. При высоком содержании агентов $x_A = 0.8–0.9$ мол. доли наименьшие T имеют место в случае хлорбензола – 357–371 К, наибольшие – в случае N-МП – 394–420 К.

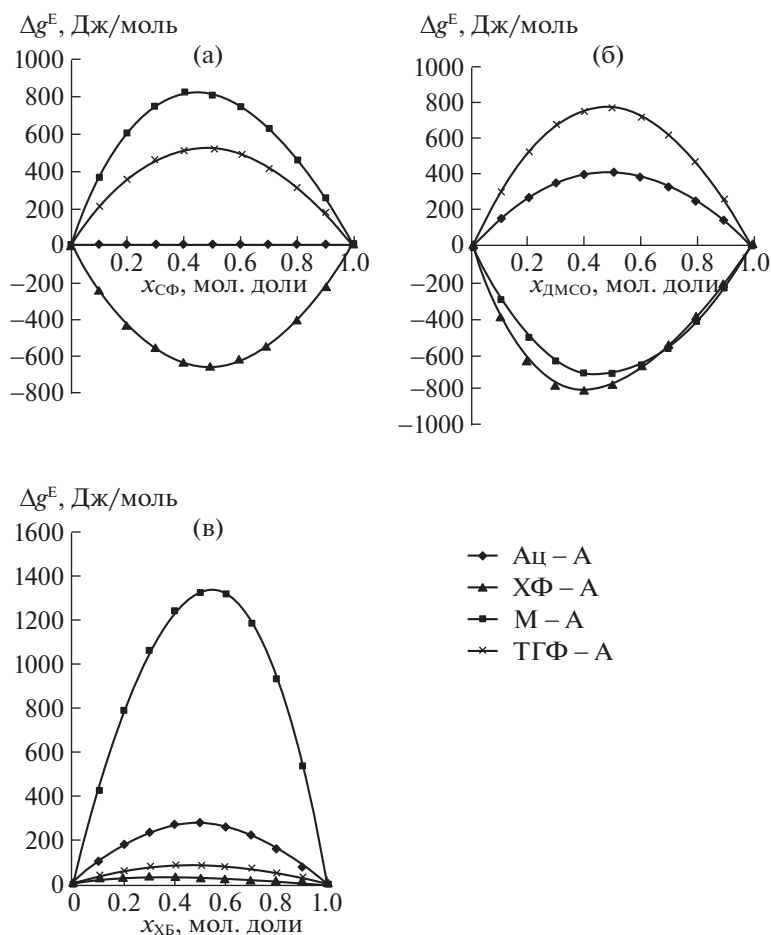


Рис. 5. Избыточная энергия Гиббса при 101.32 кПа бинарных систем, содержащих агенты (А): а – сульфолан; б – диметилсульфоксид; в – хлорбензол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При добавлении сульфолана, хлорбензола, трибутиламина или диметилформамида тип отклонения от идеального поведения в пятикомпонентных смесях сохраняется, а при введении диметилсульфоксида, N-метилпирролидона, гептана-4 или диметилацетамида – меняется на противоположный (табл. 3).

Для оценки селективного действия тестируемых агентов проведено сравнение избыточной энергии Гиббса (1) базовой четырехкомпонентной смеси ($\Delta g_{n=4}^E$) эквимольного состава и производных систем Ac–M–XФ–ТГФ–А ($\Delta g_{n=5}^E$). Добавляется разное количество агента, его содержание (x_A) в пятикомпонентных смесях приведено в табл. 3.

Проведено сравнение величин Δg^E базовой и производной систем

$$\Delta = \left| \Delta g_{n=4}^E - \Delta g_{n=5}^E \right|. \quad (5)$$

Разность Δ меняется в ряду агентов: N-МП (526) > ХБ (364) > ГН-4 (356) > ДМАА (232) > ДМСО (230) > ДМФА (135) > СФ (113) > ТБА (111). Очевидная связь между изменением характера отклонения от идеального поведения (табл. 3) и количественными изменениями $\Delta g^E(5)$ не наблюдается. Поэтому составляющие производной системы для выбора селективных агентов необходимо анализировать по составляющим производной системы меньшей компонентности.

Ранее показано, что выбор агентов для базовых тройных смесей, содержащих три бинарных и тройной азеотропы, может проводиться по термодинамическому критерию, причем условие (4) в таких случаях проверяется для всех азеотропных пар. В дистиллатном потоке прогнозируется выделение компонента, образующего смеси i –А с наибольшими положительными отклонениями, а в кубовом потоке – с наибольшими отрицательными [27, 28].

Для базовой тройной смеси M–XФ–ТГФ с разноименными отклонениями от идеального

Таблица 4. Термодинамический критерий $\Delta(\Delta g^E)$ (Дж/моль) для бинарных составляющих при 101.32 кПа

Система	Ац–М	Ац–ХФ	Ац–ТГФ	М–ХФ	М–ТГФ	ХФ–ТГФ
Агент						
ДМСО	1135	1225	361	90	1496	1585
N-МП	79	1125	241	1046	415	1461
ХБ	1062	247	191	1309	1252	56
ТБА	245	1796	733	1551	488	1063
СФ	824	659	516	1483	308	1175
ГН-4	609	725	128	1334	737	597
ДМФА	496	112	352	384	848	464
ДМАА	210	57	533	153	323	476

поведения процедура выбора наиболее селективного агента описана в [28]. Аналогично можно подобрать селективный агент для любой трехкомпонентной составляющей базовой системы Ац–М–ХФ–ТГФ. Например, в присутствии ДМСО возможен следующий результат разделения смеси Ац–М–Х: ацетон в дистиллате, метанол, хлороформ, ДМСО – в кубовом потоке.

Компонент, образующий смеси $i-A$ с $\Delta g_{i-A}^E(x) > 0$, концентрируется в дистиллатном потоке, а смеси $j-A$ с $\Delta g_{j-A}^E(x) < 0$ – в кубе (рис. 5б). ДМСО селективен в отношении обеих азеотропных пар, содержащих ацетон (табл. 4). Поскольку экстрактивные агенты всегда находятся в кубе колонны, то в дальнейшем обсуждении не упоминаются.

Бинарные системы М–N–МП и ХФ–N–МП характеризуются $\Delta g_{i-A}^E(x) < 0$, а система Ац–N–МП проявляет смешанные отклонения от идеальности (рис. 4б). Поскольку наибольшие отрицательные значения $\Delta g_{i-A}^E(x)$ имеют место в смесях с хлороформом, то этот компонент будет концентрироваться в кубовом, а ацетон и метанол – в дистиллатном потоке. Агент селективен в отношении азеотропных пар, содержащих хлороформ (табл. 4).

В присутствии селективных агентов возможны только два варианта распределения разделяемых веществ по продуктовым потокам колонны экстрактивной ректификации тройной смеси: один (два) – дистиллат, два (один) – куб.

В случае четырехкомпонентных базовых смесей вариантов распределения разделяемых веществ уже три: один (три) – дистиллат, три (один) куб, а также – по два компонента в каждом потоке. Качественный прогноз результатов экстрактивной ректификации только по знакам избыточной энергии Гиббса бинарных составляющих $i-A$ ($i = 1-4$) в ряде случаев становится неоднозначным.

Процедуры выбора селективных агентов следует начинать с дискриминации веществ, для которых не выполняется термодинамический критерий (4). Среди рассматриваемых промышленных растворителей (табл. 2) это диметилацетамид и диметилформамид, для которых условие (4) не выполняется для всех азеотропных пар (табл. 4). Результаты разделения базовой смеси с другими агентами будут различаться, так как термодинамический критерий выполняется для разных наборов бинарных составляющих.

Введение гептанона-4, по-видимому, наибольшим образом влияет на взаимодействия молекул в производной системе, так как знак избыточной энергии Гиббса меняется дважды (табл. 3). Но условие (4) выполняется только для пары М–ХФ (табл. 4). Поскольку $\Delta g_{ХФ-A}^E(x) < 0$, хлороформ будет концентрироваться в кубовом потоке. Соотношение положительных величин избыточной энергии Гиббса для бинарных составляющих с гептаномом-4: $\Delta g_{M-A}^E(x) \gg \Delta g_{Ac-A}^E(x) > \Delta g_{TGf-A}^E(x)$ (рис. 3б). Метанол будет содержаться в дистиллате, прогноз для ацетона и тетрагидрофурана неоднозначен: условие (4) не выполняется для бинарных азеотропных пар, содержащих другие компоненты. Поэтому прогноз качественных результатов экстрактивной ректификации, а именно: распределение ацетона и тетрагидрофурана по продуктовым потокам (дистиллатный, кубовый) колонны экстрактивной ректификации, является неоднозначным.

Сульфолан селективен в отношении двух азеотропных составляющих, содержащих хлороформ: М–ХФ и ХФ–ТГФ (табл. 4). Прогноз результатов экстрактивной ректификации по знакам избыточной энергии Гиббса для всех компонентов неоднозначен. В кубовом потоке будет концентрироваться хлороформ, так как $\Delta g_{ХФ-A}^E(x) \ll 0$, а в дистиллате – метанол и ТГФ, так как $\Delta g_{M-A}^E(x) \gg 0$, $\Delta g_{TGf-A}^E(x) > 0$ (рис. 5а). Для ацетона

$\Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) \approx 0$, т.е. результат экстрактивной ректификации предсказать невозможно.

При использовании термодинамического критерия прогноз однозначен. В присутствии сульфолана критерий (3) не выполняется для Ац–М, Ац–ТГФ, М–ТГФ, т.е. агент не селективен в отношении этих азеотропных систем, Ац, М и ТГФ будут концентрироваться в одном потоке – дистиллате колонны экстрактивной ректификации.

В следующую группу входят агенты, для которых термодинамический критерий (4) выполняется для трех бинарных азеотропных составляющих: хлорбензол, трибутиламин, N-метилпирролидон.

Все компоненты с хлорбензолом образуют смеси с положительными отклонениями от идеального поведения (рис. 5в), причем $\Delta g_{\text{М-А}}^E(x) \gg \Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) > \Delta g_{\text{ТГФ-А}}^E(x) > \Delta g_{\text{ХФ-А}}^E(x)$. Агент селективен в отношении пар, содержащих метанол (табл. 4). Поэтому однозначно прогнозируется концентрирование в дистиллатном потоке метанола, смеси которого с хлорбензолом проявляют наибольшие положительные отклонения. В кубовом потоке будут концентрироваться компоненты, образующие смеси *i*–ХБ с меньшими положительными значениями избыточной энергии Гиббса, причем агент не селективен в отношении пар Ац–ТГФ, Ац–ХФ и ХФ–ТГФ.

Избирательное влияние трибутиламина и N-метилпирролидона на парожидкостное равновесие аналогично: термодинамический критерий выполняется для азеотропных пар, содержащих хлороформ (табл. 4). Смеси $\Delta g_{\text{ХФ-А}}^E(x) < 0$. При экстрактивной ректификации с трибутиламином в дистиллатном потоке будут концентрироваться Ац, М и ТГФ, для которых $\Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) > 0$ (рис. 3в). В случае N-метилпирролидона в кубовом потоке колонны экстрактивной ректификации прогнозируется концентрирование хлороформа, который образует бинарные смеси с наибольшими отрицательными отклонениями от идеального поведения (рис. 4б). В дистиллатном потоке также ожидается выделение ацетона, метанола и тетрагидрофурана, несмотря на различный характер отклонений этих систем от идеального поведения. Условие (4) не выполняется для азеотропных пар Ац–М, Ац–ТГФ и М–ТГФ (табл. 4), т.е. эти компоненты не могут быть разделены по разным потокам колонны экстрактивной ректификации.

Для диметилсульфоксида прогноз результатов разделения по термодинамическому критерию также однозначен. Условие (4) выполняется для четырех азеотропных составляющих Ац–М, Ац–ХФ, М–ТГФ, Х–ТГФ, т.е. эти пары веществ могут быть разделены в ходе экстрактивной ректификации (табл. 4). Ожидается выделение в ди-

стиллатном потоке колонны ацетона и тетрагидрофурана ($\Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) > 0$), а в кубовом потоке – метанола и хлороформа ($\Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) < 0$) (рис. 5б). Отметим, что диметилсульфоксид не селективен в отношении пар Ац–ТГФ (концентрирование в дистиллате) и М–ХФ (концентрирование в кубе).

Для подтверждения сделанных прогнозов проведены расчеты колонн экстрактивной ректификации на платформе Aspen Plus v.10.0. Рассмотрено разделение $F = 100$ кмоль/ч базовой смеси Ац–М–ХФ–ТГФ эквимолярного состава при 101.32 кПа. В вычислительном эксперименте зафиксирована общая эффективность колонны 45 теоретических тарелок. Статические параметры колонн и результаты расчетов экстрактивной ректификации представлены в табл. 5, 6. Приведены наименьшие количества агентов (кмоль/ч), обеспечивающие разделение компонентов по потокам колонны.

Качественно составы потоков колонны экстрактивной ректификации полностью соответствуют предварительным прогнозам, сделанным на основании термодинамического критерия и анализа отклонений от идеального поведения бинарных составляющих производной системы, содержащих тестируемый агент. Селективность агентов в отношении азеотропных пар определяется по термодинамическому критерию. Прогноз результатов экстрактивной ректификации проводится с учетом знаков избыточной энергии Гиббса бинарных составляющих производной системы “компонент–тестируемый агент”.

Компоненты азеотропных пар, для которых термодинамический критерий не выполняется, концентрируются в одном потоке колонны экстрактивной ректификации: дистиллат Ац–ТГФ, куб М–ХФ (ДМСО); дистиллат Ац–М–ТГФ, куб – ХФ (ТБА, N-МП, СФ); дистиллат – М, куб Ац–ХФ–ТГФ (ХБ).

Для диметилформамида и диметилацетамида, которые были дискриминированы, представлены результаты расчетов экстрактивной ректификации для разных режимов: отбор дистиллатного потока 75 и 25 кмоль/ч (табл. 6). Во всех режимах не удалось достичь распределения компонентов базовой смеси между дистиллатом и кубом колонны.

Прогноз результатов экстрактивной ректификации распространяется и на другие составы смеси Ац–М–ХФ–ТГФ, так как базируется не на относительных летучестях компонентов, зависящих от конкретных состава и количества агента, а на оценке значений избыточной энергии Гиббса (3), учитывающей различия межмолекулярных взаимодействий тестируемого агента и разделяемых веществ (3). Количественные показатели: поток агента, примеси в потоках, флегмовые чис-

Таблица 5. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран с селективными агентами

Агент	Поток A , кмоль/ч	R	Состав потока, мол. доли			T_d , К	T_k , К
			Дистиллат		Куб		
ДМСО	200	1	x_{Ac}	0.5001	0	331.3	405.8
			x_M	0	0.1		
			$x_{XФ}$	0	0.1		
			$x_{ТГФ}$	0.4999	0		
			x_A	0	0.8		
ТБА	100	1	x_{Ac}	0.3333	0	330.4	459.4
			x_M	0.3334	0		
			$x_{XФ}$	0.0153	0.0734		
			$x_{ТГФ}$	0.3180	0.0035		
			x_A	0	0.9231		
ХБ	300	1	x_{Ac}	0	0.0667	338.2	372.1
			x_M	0.9506	0.0033		
			$x_{XФ}$	0	0.0667		
			$x_{ТГФ}$	0	0.0667		
			x_A	0.0494	0.7996		
СФ	400	0.2	x_{Ac}	0.3333	0	329.85	499.8
			x_M	0.3334	0		
			$x_{XФ}$	0.0002	0.0588		
			$x_{ТГФ}$	0.3331	0		
			x_A	0	0.9412		
N-МП	400	0.3	x_{Ac}	0.3332	0	329.9	458.6
			x_M	0.3334	0		
			$x_{XФ}$	0.0001	0.0588		
			$x_{ТГФ}$	0.3333	0		
			x_A	0	0.9412		
ГН-4	300	1	x_{Ac}	0.4909	0.0013	329.4	398.9
			x_M	0.5	0		
			$x_{XФ}$	0	0.0714		
			$x_{ТГФ}$	0.006	0.0706		
			x_A	0.0031	0.8567		

Примечания: давление 101.32 кПа; уровни ввода потоков A/F для ДМСО, ТБА, ХБ, ГН-4 – 4/22, СФ – 5/20, N-МП – 4/15; R – флегмовое число; д – дистиллат; к – куб.

ла и соответственно энергозатраты колонн экстрактивной ректификации, изменятся.

Следует подчеркнуть роль физико-химической составляющей при принятии технологического решения: селективное действие агента определяет результат разделения базовой смеси и, соответственно, структуру всей схемы разделения. Итоговый выбор агента из сформированного множества селективных веществ, проводится с учетом других факторов: термической стабильности агентов (диметилсульфоксид начинает разлагаться при 423 К), их летучести (присутствие агента (хлорбензол) в дистиллате нежелательно), технологических параметров колонн и т.д. Обязательно учитываются энергозатраты на разделение. Например, дальнейшая экстрактивная рек-

тификация смеси $Ac-XФ-ТГФ$ (хлорбензол для базовой смеси) будет энергоемкой (два азеотропа $max T$), а экстрактивная ректификация бинарных смесей $Ac-M$ и $Ac-XФ$ хорошо изучена, т.е. не требуется дополнительный поиск агентов. Наиболее селективный из группы агентов с одинаковым избирательным влиянием на парожидкостное равновесие (например, сульфолан, трибутил-амин, N-метилпирролидон) выбирается, как правило, после оценки энергозатрат на разделение.

Таким образом, предлагаемый подход можно использовать как экспресс-метод выбора экстрактивных агентов, значительно сокращающий время и трудоемкость оценки селективного дей-

Таблица 6. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран для неселективных агентов

Агент	Поток A , кмоль/ч	D , кмоль/ч	R	Состав потока, мол. доли			T_d , К	T_k , К
				Дистиллат		Куб		
ДМАА	400	75	1	x_{Ac}	0.2807	0.0093	331.0	422.8
				x_M	0.3333	0		
				x_{ChF}	0.0834	0.0144		
				x_{THF}	0.3026	0.0054		
				x_A	0	0.9412		
ДМФА	400	25	1	x_{Ac}	0.0828	0.0483	332.3	396.2
				x_M	0.6009	0.0210		
				x_{ChF}	0.0299	0.0511		
				x_{THF}	0.2864	0.0376		
				x_A	0	0.8420		
ДМФА	400	75	1	x_{Ac}	0.3329	0.0001	332.7	408.2
				x_M	0.1511	0.0322		
				x_{ChF}	0.1966	0.0241		
				x_{THF}	0.3188	0.026		
				x_A	0.0006	0.9410		
ДМФА	400	25	1	x_{Ac}	0.4728	0.0277	331.5	387.8
				x_M	0.0037	0.0524		
				x_{ChF}	0.0014	0.0526		
				x_{THF}	0.5217	0.0252		
				x_A	0.0004	0.8412		

Примечания: давление 101.32 кПа; уровни ввода потоков для обоих агентов $A/F = 5/20$, R – флегмовое число; д – дистиллат; к – куб.

ствия веществ и расчетов ректификационного разделения многокомпонентных смесей.

Выбор селективных экстрактивных агентов для разделения смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран проведен по результатам анализа массивов данных избыточной энергии Гиббса бинарных смесей, образованных разделяемыми компонентами и тестируемыми веществами, для условий ректификационного разделения.

Прогноз результатов экстрактивной ректификации: распределение компонентов по продуктовым потокам колонны экстрактивной ректификации, базируется на анализе выполнения термодинамического критерия и знаков $\Delta g_{i-A}^E(x)$ бинарных составляющих производных пятикомпонентных систем. Прогноз однозначен, когда агент селективен в отношении двух и более бинарных азеотропных составляющих.

Планируются дальнейшие исследования предлагаемого подхода (экспресс-метода) на примерах четырехкомпонентных систем с другими соотношениями числа и типов бинарных и трехкомпонентных азеотропов для детализации прогнозов экстрактивной ректификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00620).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W.* // Chem. Eng. Res. Des. 2008. V. 86. № 7. P. 781. <https://doi.org/10.1016/j.chemd.2008.01.008>
2. *Kraemer K., Kossack S., Marquardt W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 14. P. 6749. <https://doi.org/10.1021/ie900143e>
3. *Zhao Y., Ma K., Bai W. et al.* // Energy. 2018. V. 148. P. 296. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.161>
4. *Hilal N., Yousef G., Langston P.* // Chem. Eng. Process. 2002. V. 41. № 8. P. 673. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00187-8)
5. *Lei Z., Li C., Chen B.* // Separation and Purification Reviews. 2003. V. 32. № 2. P. 121. <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
6. *Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L. et al.* // Chem. Eng. Res. Des. V. 2019. № 141. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.chemd.2018.09.020>

7. Zhao L., Lyu X., Wang W. et al. // *Comput. Chem. Eng.* 2017. V. 100. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>
8. Zhao T., Li M., Yang J. et al. // *Chem. Eng. Trans.* 2017. V. 61. P. 661.
<https://doi.org/10.3303/cet1761108>
9. Zhao Y., Jia H., Geng X. et al. // *Chem. Eng. Trans.* 2017. V. 61. P. 751.
<https://doi.org/10.3303/cet1761123>
10. Li M., Xu X., Li X. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 94.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09088-2>
11. Zhao Y., Ma K., Bai W. et al. // *Energy.* 2018. V. 148. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.161>
12. Ma S., Shang X., Li L. et al. // *China Petrol. Process. Petrochem. Technol.* 2019. V. 21. № 1. P. 123.
13. Benyounes H., Frolkova A.K. // *Chem. Eng. Comm.* 2010. V. 197. № 7. P. 901.
<https://doi.org/10.1080/00986440903088561>
14. Мягкова Т.О., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 6. С. 971.
<https://doi.org/10.1134/S0036024407060027>
15. Vega A., Díez F., Esteban R., Coca J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 803.
16. Vega A., Díez F., Esteban R., Coca J. // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.1021/je0000571>
17. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 332 с.
18. Дуров В.А., Терешин О.Г. // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 2. С. 270.
19. Дуров В.А., Терешин О.Г. // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1210.
20. Григорян З.Л., Казоян Е.А., Маркарян Ш.А. // Там же. 2015. Т. 89. № 10. С. 1588.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415100131>
21. Сунцов Ю.К., Горюнов В.А., Чуйков А.М., Мещеряков А.В. // Там же. 2016. Т. 90. № 8. С. 1209.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416080288>
22. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C., de la Torre J. // *Fluid Phase Equil.* 2005. V. 232. № 1–2. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.03.014>
23. Lladosa E., Montón J.B., Burguet M.C. // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. № 8. P. 1897.
<https://doi.org/10.1021/je800298n>
24. Matsuda H., Takahara H., Fujino S. et al. // *Fluid Phase Equil.* 2011. V. 310. № 1–2. P. 166.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.08.007>
25. Сазонова А.Ю., Раева В.М., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. // *Теор. основы хим. технологии.* 2014. Т. 48. № 2. С. 163.
<https://doi.org/10.1134/S0040579514020122>
26. Sazonova A.Yu., Raeva V.M. // *Int. J. Chem., Nucl., Metallurg. & Mat. Eng.* 2015. V. 9. № 2. P. 195.
<https://www.researchgate.net/publication/274147421>.
27. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. // *Chem. Eng. Res. Design.* 2015. V. 99. P. 125–131.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
28. Раева В.М., Сухов Д.И. // *Тонкие хим. технологии.* 2018. Т. 13. № 3. С. 30.
<https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
29. Renon H., Prausnitz J.M. // *AIChE J.* 1968. V. 14. № 1. P. 135.
30. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / Пер. с англ. под ред. В.С. Бескова. В 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с. Stanley M. Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering.* Butterworth-Heinemann. 1984. 688 p. <https://www.elsevier.com/books/phase-equilibria-in-chemical-engineering/walas/978-0-409-95162-2>.
31. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // *Теорет. основы хим. технологии.* 2002. Т. 36. № 4. С. 388.
<https://doi.org/10.1023/A:1019899600086>
32. Раева В.М. // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 8. С. 1190.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415080282>