

АНАЛИЗ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ СХЕМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Д.А. Рыжкин, В.М. Раева

Дмитрий Антонович Рыжкин

МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571

E-mail: dima-ryzhkin@mail.ru

Валентина Михайловна Раева*

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза, МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571

E-mail: raevalentina1@gmail.com*

Проведен сравнительный анализ энергозатрат на разделение схем экстрактивной ректификации эквимольной смеси растворителей фармацевтических производств метанол - этанол - ацетонитрил - вода. Базовая система содержит четыре бинарных и трехкомпонентных азеотропов с минимальными температурами кипения. Изменение давления практически не влияет на положение сепаратрических поверхностей. Это определяет необходимость использования для разделения базовых смесей любых составов экстрактивной ректификации. В качестве селективных агентов рассмотрены промышленные агенты диметилсульфоксид и глицерин. Влияние агентов на парожидкостное равновесие при 30 и 101,32 кПа оценено по относительной летучести компонентов, образующих азеотропы, и селективности агентов. Вычислительный эксперимент проведен на платформе Aspen Plus V.10.0. Предложены две принципиальные технологические схемы, включающие двухколонный комплекс экстрактивной ректификации для обезвоживания базовой смеси. Для последующего выделения ацетонитрила в схемах используется экстрактивная ректификация с одним из агентов. Разделение азеотропных смесей метанол - этанол - агент различается очередностью выделения компонентов. В схеме I предусмотрена регенерация агента и дальнейшее разделение смеси спиртов, в схеме II сначала проводится выделение метанола, а потом отделение этанола от агента. Проведены расчеты комплексов экстрактивной ректификации обеих схем для рабочих давлений колонн 30 и 101,32 кПа. Рассмотрены разные наборы селективных агентов, вводимых в колонны обезвоживания базовой смеси и выделения ацетонитрила. Введено понятие эффективного набора агентов. Суммарные энергозатраты на разделение (нагрузки кипятильников колонн) для схемы II на 35-38% превышают значения для схемы I. По критерию наименьших суммарных энергозатрат на разделение рекомендована схема I: рабочее давление колонн 30 кПа, набор эффективных агентов: глицерин для обезвоживания базовой смеси и диметилсульфоксид для выделения ацетонитрила.

Ключевые слова: метанол, этанол, ацетонитрил, вода, глицерин, диметилсульфоксид, экстрактивная ректификация, эффективный агент

Для цитирования:

Рыжкин Д.А., Раева В.М. Анализ энергопотребления схем экстрактивной ректификации четырехкомпонентной смеси растворителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 6. С. 47–55

For citation:

Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Analysis of energy consumption of extractive distillation flowsheets of four-component solvent mixture. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 6. P. 47–55

ANALYSIS OF ENERGY CONSUMPTION OF EXTRACTIVE DISTILLATION FLOWSHEETS OF FOUR-COMPONENT SOLVENT MIXTURE

D.A. Ryzhkin, V.M. Raeva

Dmitry A. Ryzhkin

MIREA-Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, Vernadsky ave., 86, Moscow, 119571, Russia

E-mail: dima-ryzhkin@mail.ru

Valentina M. Raeva *

Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, MIREA-Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, Vernadsky ave., 86, Moscow, 119571, Russia

E-mail: raevalentina1@gmail.com*

A comparative analysis of energy consumption for extractive distillation flowsheets was carried out. This was done by the example of methanol - ethanol - acetonitrile - mixture. These solvents are used in pharmaceutical industries. The basic system methanol - ethanol - acetonitrile - water contains four binary and one ternary minimum-boiling azeotropes. Pressure change has almost no effect on the location of separatrix surfaces. Therefore, extractive distillation should be used to separate solvents mixtures of any composition. Industrial entrainers dimethyl sulfoxide and glycerol are considered as selective agents. The effect of entrainer on vapor-liquid equilibrium at 30 and 101.32 kPa was evaluated by the relative volatility of the components forming azeotropes and the selectivity of the agents. The simulation was carried out on the Aspen Plus V.10.0 program environment. Two extractive distillation flowsheets for the methanol - ethanol - acetonitrile - water separation are investigated. Both schemes include a two-column complex for the extractive distillation of the base mixture: in the first column, organic solvents are separated from water, and in the second column, the agent is regenerated. For subsequent separation of acetonitrile, extractive distillation with dimethyl sulfoxide or glycerol is also used. But separation of methanol-ethanol - entrainer azeotropic mixtures differs in the order of separation of components in schemes I and II. In scheme I, regeneration of the agent and further separation of the alcohol mixture is provided, in scheme II, methanol is first isolated, and then ethanol is separated from the agent. The optimized results for both schemes at column pressures 30 and 101.32 kPa are performed. Different sets of selective agents introduced into extractive distillation columns are considered. The concept of an effective set of entrainers is introduced. The evaluation of the design alternatives need the assessment of energy demands. Total energy consumption for separation (reboiler duty) for the scheme II at 35-38% higher than values for scheme I. On the criterion of the minimum total energy consumption for the separation the scheme I was recommended: pressure columns 30 kPa, effective set of entrainers: glycerol for dehydration of the base mixture and dimethyl sulfoxide for acetonitrile isolation.

Key words: methanol, ethanol, acetonitrile, water, glycerin, dimethyl sulfoxide, extractive distillation, effective agent

ВВЕДЕНИЕ

Экстрактивная ректификация (ЭР) применяется для разделения азеотропных смесей в промышленности [1-3]. Одним из важнейших аспектов исследований процессов ЭР бинарных смесей является выбор агентов [1, 4, 5]. Использование наиболее селективных экстрактивных агентов требует их меньших расходов для достижения

эффективности избирательного воздействия при разделении бинарной смеси конкретного состава [6-8]. Это обеспечивает снижение энергозатрат на разделение, которые являются значимой составляющей в структуре общего энергопотребления схем ЭР [7, 9]. Для ЭР n-компонентных систем (n = 3, 4), содержащих один азеотроп, обычно рассматривают конкретный растворитель, уже используемый в промышленности [10-13].

Выбор селективного агента для ЭР трехкомпонентных гомогенных систем, содержащих несколько азеотропов, при отсутствии экспериментальных данных по фазовому равновесию производной системы (базовые компоненты + тестируемый агент) можно проводить по результатам теоретического анализа [1, 14, 15]. На разных этапах разделения используют единственный агент, если система содержит бинарные азеотропы одного типа: положительные или отрицательные [15-18]. Задача подбора агентов значительно усложняется при необходимости разделения систем, содержащих азеотропы обоих типов, когда требуется последовательное использование разных агентов [14, 19]. Для базовых четырехкомпонентных смесей, содержащих несколько азеотропов, исследования подобного типа пока не проводились.

Проблемы разделения смесей растворителей фармацевтических производств рассматриваются в последнее время для непрерывного производственного цикла. Это обусловлено, в первую очередь, ужесточением экологических требований к процессам разделения, которые не должны ограничиваться только выделением целевого компонента или веществ, находящихся в многокомпонентной смеси в максимальном количестве. Разделение систем, содержащих несколько азеотропов, в периодических процессах, практически невозможно.

Цель данной работы – оценить влияние различных факторов на энергозатраты схем экстрактивной ректификации смеси метанол (М) – этанол (Э) – ацетонитрил (АЦН) – вода (В): селективность агентов и очередность их ввода, рабочее давление ректификационных колонн.

Базовая четырехкомпонентная система составлена из растворителей, используемых на разных стадиях в технологиях получения лекарственных препаратов [20, 21]. Она содержит четыре бинарных и трехкомпонентный азеотропы (табл. 1, рис. 1). В качестве разделяющих агентов (А) выбраны диметилсульфоксид (ДМСО) и глицерин (ГЛ). Вещества имеют максимальные температуры кипения и энтальпии парообразования в условиях ректификационного разделения, удовлетворяют стандартным требованиям, предъявляемым к промышленным агентам [4, 22, 23]. Оба растворителя предложены ранее для ЭР бинарных и трехкомпонентных составляющих базовой смеси [6, 15, 17, 24].

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты фазовых равновесий проведены в программном комплексе Aspen Plus V.10.0. Для

расчетов использовали модель NRTL (Non Random Two Liquid), с параметрами бинарного взаимодействия стандартного вида:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad \tau_{ji} = a_{ji} + \frac{b_{ji}}{T}$$

$$G_{ij} = \exp(-a\tau_{ij}), \quad G_{ji} = \exp(-a\tau_{ji})$$

Для учета неидеального поведения паровой фазы применяли уравнение состояния Редлиха-Квонга. Параметры модели NRTL, оцененные по экспериментальным данным парожидкостного равновесия, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Азеотропные данные системы метанол - этанол - ацетонитрил - вода при 101,3 кПа (расчетные данные)

Table 1. Azeotropic data of the system methanol – ethanol - acetonitrile - water at 101.3 kPa (calculated data)

Азеотроп	Состав, м.д.				Т, К
	М	Э	АЦН	В	
Э–В	–	0,896	–	0,104	351,31
М–АЦН	0,808	–	0,192	–	336,78
АЦН–В	–	–	0,673	0,328	349,92
Э–АЦН	–	0,552	0,448	–	346,17
Э–АЦН–В	–	0,477	0,440	0,083	346,03

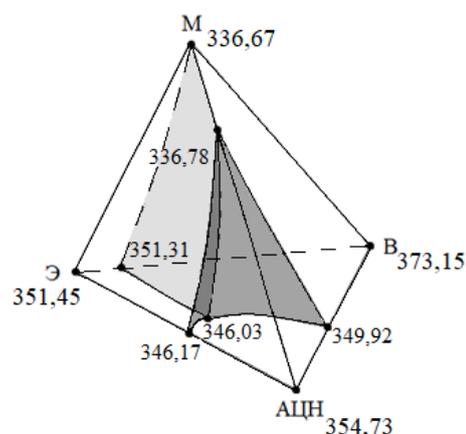


Рис. 1. Разделяющие многообразия системы метанол (М) – этанол (Э) – ацетонитрил (АЦН) – вода (В) при 101,32 кПа
Fig. 1. The separating manifolds of the system methanol (M) – ethanol (Э) – acetonitrile – (АЦН) – water (В) at 101.32 kPa

Средняя точность описания равновесных температур для бинарных составляющих не превышает 0,11 отн. %. Средняя точность описания составов паровой фазы составляет для систем (отн. %): М – Э – 0,17; М – АЦН – 1,32; М – В – 2,1; Э – АЦН – 0,5; Э – В – 0,42 и АЦН – В – 1,93. Ошибки описания составов азеотропов (отн. %): М – АЦН – 1,61; Э – АЦН – 0,22; АЦН – В – 1,74; Э – В – 0,003. Точность описания равновесных температур бинарных азеотропов не превышает 0,06 отн. %. Для расчетов фазовых равновесий систем, содержащих агенты, использовали пара-

метры модели NRTL из базы данных программного комплекса.

Селективность агентов (S_{ij}) оценивали по данным парожидкостного равновесия:

$$S_{ij} = \frac{\alpha_{ij}^{(A)}}{\alpha_{ij}} \quad (1)$$

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

где α_{ij} – относительные летучести веществ в базовой смеси М – Э – АЦН – В, $\alpha_{ij}^{(A)}$ – в производной смеси М – Э – АЦН – В – А (А – ДМСО или ГЛ).

Расчеты схем экстрактивной ректификации проведены для $F = 100$ кмоль/ч эквимолярной

базовой смеси М – Э – АЦН – В. Составы потоков приведены в мольных долях (м.д.), температура – град. К. Потоки агентов F_A (кмоль/ч) вводили в колонны ЭР при 313 К (ДМСО) или 333 К (ГЛ), потоки питания – при температурах кипения разделяемых смесей для заданного рабочего давления. В вычислительном эксперименте добивались получения продуктовых потоков с содержанием основного вещества не менее 0,9998-0,9999 м.д. Оптимизируемые параметры – число теоретических тарелок (N), уровни ввода жидких потоков: питания (N_F) и агента (N_A), флегмовое число R. Для оптимизации режимов работы колонн использовали модуль Sensitivity программного комплекса Aspen Plus V.10.0.

Таблица 2

Параметры NRTL для расчета фазовых равновесий
Table 2. NRTL parameters for phase equilibria simulation

Система i-j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α	Ист,
М-Э	-11,32	8,2525	4177,5	-3016	0,3132	25
М-АЦН	-	-	188,61	135,67	0,3	26
Э-АЦН	-5,436	2,2308	2103,7	-605,3	0,512	27
М-В	-2,626	4,8241	828,39	-1330	0,3	28
Э-В	-9,596	14,018	3127,1	-4043	0,175	29
АЦН-В	-1,335	2,0855	662,05	-58,23	0,3	30

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Относительные летучести веществ (2) рассчитаны для эквимолярного состава базовой четырехкомпонентной смеси: в присутствии ГЛ при 30 и 101,32 кПа, а в случае ДМСО – при пониженном давлении из-за термической нестабильности агента в условиях ректификации. Предварительно определены наименьшие количества агентов, обеспечивающих достаточное селективное воздействие (табл. 3). Для обезвоживания базовой смеси требуется вводить 87 кмоль/ч ДМСО или 33 кмоль/ч ГЛ (расходы 0,87:1 или 0,33:1). Для выделения АЦН из смеси растворителей количества агентов выше: 493 кмоль/ч ДМСО или 530 кмоль/ч ГЛ, что соответствует расходам 6,6:1 и 7,1:1.

Оба агента оказывают аналогичное влияние на фазовое равновесие производных пятикомпонентных систем М – Э – АЦН – В – А, а именно: увеличивают летучести органических растворителей относительно воды. Селективность глицерина в отношении азеотропных пар, содержащих воду, значительно выше, что позволяет провести полное обезвоживание смеси с меньшим расходом агента в сравнении с ДМСО. В системе М – Э – АЦН азеотропобразующим компонентом является ацетонитрил (табл. 1). Для его выделения

из смеси растворителей также можно использовать ДМСО или ГЛ, но при значительно больших расходах агентов (табл. 3).

Таблица 3

Относительные летучести компонентов и селективности агентов
Table 3. The relative volatilities of the components and agent selectivity

Агент	ГЛ		ГЛ		ДМСО	
P	101.325		30		30	
F_A/F	32:100		33:100		87:100	
i - j	α_{ij}	S_{ij}	α_{ij}	S_{ij}	α_{ij}	S_{ij}
Базовая смесь						
М-В	3,94	1,83	4,07	1,91	4,56	2,15
Э-В	3,21	2,09	3,28	2,17	2,75	1,82
АЦН-В	5,70	2,77	8,06	2,78	6,61	2,27
Смесь растворителей						
F_A/F	506:75		530:75		493:75	
АЦН-М	3,06	4,15	3,64	3,65	1,99	2,00
АЦН-Э	2,94	2,38	3,59	2,04	2,97	1,69

По результатам анализа относительных летучестей можно предложить две принципиальные технологические схемы разделения (рис. 2, 3). Схемы включают комплексы ЭР, в каждом из которых предусмотрены ввод и регенерация агента

А (ДМСО или ГЛ). В первом комплексе (колонны I-II) обеих схем из базовой смеси (поток 1) выделяют воду (поток 5) и агент (поток 4). Далее структуры схем различаются. В схеме I (рис. 2) смесь органических растворителей (поток 3) поступает в двухколонный комплекс ЭР (колонны III-IV), где проводится выделение АЦН (поток 7) и регенерация агента (поток 8), а разделение смеси спиртов (поток 9) – в колонне V. В схеме II (рис. 3) растворители (поток 3) поступают в типовой трехколонный комплекс ЭР (колонны III-V). В колонне III получают АЦН (поток 7), водно-спиртовая смесь (поток 6) поступает в колонну IV, где из нее выделяют метанол (поток 9). Затем разделение этанола и агента (поток 8) проводят в колонне V.

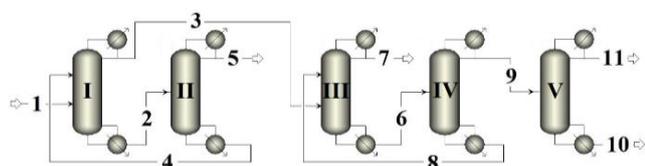


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема разделения I. Потoki: 1 – М-Э-АЦН-В; 2 – В-А; 3 – М-Э-АЦН; 4 – А; 5 – В; 6 – М-Э-А; 7 – АЦН; 8 – А; 9 – М-Э; 10 – Э; 11 – М
Fig. 2. Conceptual separation flowsheet I. Flows: 1 – М-Э-АЦН-В; 2 – В-А; 3 – М-Э-АЦН; 4 – А; 5 – В; 6 – М-Э-А; 7 – АЦН; 8 – А; 9 – М-Э; 10 – Э; 11 – М

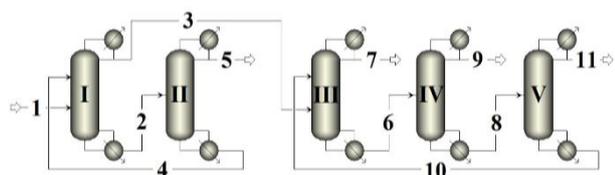


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема разделения II. Потoki: 1 – М-Э-АЦН-В; 2 – В-А; 3 – М-Э-АЦН; 4 – А; 5 – В; 6 – М-Э-А; 7 – АЦН; 8 – Э-А; 9 – М; 10 – А; 11 – Э
Fig. 3. Conceptual separation flowsheet II. Flows: 1 – М-Э-АЦН-В; 2 – В-А; 3 – М-Э-АЦН; 4 – А; 5 – В; 6 – М-Э-А; 7 – АЦН; 8 – Э-А; 9 – М; 10 – А; 11 – Э

Проведены расчеты схем I, II. В вычислительном эксперименте учтены параметры, непосредственно влияющие на относительные летучести разделяемых компонентов (селективности агентов), и, следовательно, на энергозатраты на разделение (нагрузка на кипятильники ректификационных колонн): рабочие давления, наборы селективных агентов, вводимых в колонны ЭР: (ДМСО, ДМСО); (ГЛ, ГЛ); (ДМСО, ГЛ); (ГЛ, ДМСО).

Сравнение вариантов разделения проводили по суммарным нагрузкам на кипятильники колонн $\sum_i Q_n$ (n – номер колонны в схеме). Для всех наборов агентов и значений давления критерий $\sum_i Q_n$ для схемы I на 32-38% ниже, чем для

схемы II. Это обусловлено значительными энергозатратами колонн IV и V, в которых последовательно выделяются в дистиллатных потоках метанол и этанол (рис. 3). Нагрузки на кипятильники (МВт): $Q_{IV} > 5,5$, $Q_V > 4,5$ (ДМСО) и $Q_{IV} > 9,5$, $Q_V > 5$ (ГЛ). Причиной может быть образование прочных водородных связей между молекулами спирта и агента [31]. Поэтому целесообразно сначала проводить регенерацию высоко кипящих ДМСО (ГЛ) в колонне IV, а затем – разделение смеси спиртов в колонне V (схема I, рис. 2).

Далее оптимизировали статические параметры ректификационных колонн менее энергоемкой схемы I (рис. 2). В табл. 4 приведены результаты для вариантов разделения с единственным агентом: ДМСО или ГЛ. Вводятся разные количества агентов (F_A), поэтому соотношения потоков дистиллата (D) и куба (W) в приведенных вариантах различны для колонн I-IV.

Таблица 4

Статические параметры ректификационных колонн схемы I при введении одного агента
Table 4. Static parameters of distillation columns when introducing a single agent (scheme I)

Кол.	I	II	III	IV	V
Глицерин, 101,32 кПа					
F_A	32	–	506	–	–
F_A/F	0,32:1	–	6,75:1	–	–
D/W	75/57	25/32	25/556	50/506	25/25
R	0,3	0,1	0,1	0,1	8,7
T_w	407,8	560,9	560,9	560,6	351,5
Q_n	0,68	0,62	2,54	5,92	2,39
Глицерин, 30 кПа					
F_A	33	–	530	–	–
F_A/F	0,33:1	–	7,07:1	–	–
D/W	75/58	25/33	25/580	50/530	25/25
R	0,3	0,1	0,7	0,1	3,8
T_w	369,9	518,7	362,7	518,7	323,4
Q_n	0,6	0,62	1,46	5,94	1,3
ДМСО, 30 кПа					
F_A	87	–	493	–	–
F_A/F	0,87:1	–	6,57:1	–	–
D/W	75/112	25/87	25/543	50/493	25/25
R	1,3	6,8	2,1	0,7	3,8
T_w	393,4	421,7	389,1	421,7	323,4
Q_n	1,6	2,4	2,22	1,57	1,3

Статические параметры ректификационных колонн схемы I с глицерином при разном давлении отличаются незначительно. Для колонн ЭР число теоретических тарелок, уровни ввода агента/питания для 101,32 (30) кПа: кол. I – 26, 3/18 (25, 2/18); кол. III – 30, 3/16 (30, 2/16). Статические параметры колонн регенерации ГЛ и раз-

деления спиртов: кол. II – 9, 3 при обоих значениях Р; кол. IV – 9, 3 (10, 5); кол. V – 49, 32 (49, 17). При использовании только ДМСО число теоретических тарелок, уровни ввода потоков также определены в расчетном эксперименте: кол. I – 26, 3/19; кол. II – 9, 4; кол. III – 50, 4/27; кол. IV – 16, 6; кол. V – 49, 17.

Колонны ЭР для разделения трехкомпонентных водных смесей растворителей могут содержать значительное число теоретических тарелок [17, 18, 32, 33]. При увеличении количества селективного агента этот показатель может быть снижен. Например, ЭР смеси метанол – тетрагидрофуран – вода с этиленгликолем (выделение тетрагидрофурана) может проводиться в разных вариантах: колонна эффективностью 45 т.т., расход агента 4:1 [15] или колонна 56 т.т., расход агента 0,57:1 [32]. Для ЭР смеси метанол – ацетонитрил – вода с ГЛ (выделение ацетонитрила) требуется 40 т.т., расход агента 2,6:1 [15] или колонна 48 т.т., расход агента 0,8:1 [17]. При разделении четырехкомпонентных смесей число теоретических ступеней в колоннах ЭР может быть выше.

В настоящей работе мы сравнивали селективное воздействие агентов для наименьших расходов, обеспечивающих отделение воды (кол. I) и выделение ацетонитрила (кол. III). Задача совместной оптимизации расхода агентов и эффективности колонн ЭР не рассматривалась. В качестве критерия сравнения агентов выбраны энергозатраты на разделение, которые непосредственно связаны с селективностью агентов.

Температуры кубовых потоков (T_w) при 30 кПа ниже, т.е. обеспечивается более благоприятный температурный режим в колоннах I, III и V (табл. 4). Суммарные энергозатраты $\sum_n Q_n$ (n – номер колонны в схеме): 12,15 МВт (101,32 кПа) и 9,92 МВт (30 кПа), т.е. снижение составляет 18,4%, т.к. при 30 кПа относительные летучести спиртов выше, чем при 101,32 кПа (кол. V). Энергозатраты колонны IV регенерации глицерина являются максимальными и практически не зависят от давления. Поэтому использование ГЛ для ЭР смеси растворителей нецелесообразно.

Результаты расчетов ЭР базовой смеси с ДМСО (кол. I) полностью коррелируют с данными о селективности (табл. 3). При 30 кПа селективность ДМСО ниже, а расход, и, соответственно, энергозатраты на разделение, выше в сравнении с глицерином. Для обезвоживания базовой смеси (комплекс колонн I-II) наиболее селективный глицерин является эффективным агентом. Понятие «эффективный агент» учитывает его влия-

ние на относительные летучести веществ (селективность) и параметры комплекса (суммарные энергозатраты на разделение) [7]. При 30 кПа для комплекса I-II $\sum_n^I Q_n$ составляют: 1,22 МВт для ГЛ и 4,0 МВт для ДМСО.

При ЭР с глицерином энергозатраты колонны III (выделение АЦН из смеси растворителей) равны 1,46 МВт, а с ДМСО – 2,22 МВт. Однако более селективный глицерин не является эффективным агентом из-за значительных энергозатрат колонны его регенерации IV. Для комплекса колонн III-IV имеем $\sum_{III}^{IV} Q_n$: 7,4 МВт для ГЛ и 3,8 МВт для ДМСО (табл. 4), т.е. эффективным агентом является менее селективный ДМСО.

При введении разных агентов в комплексы ЭР целесообразно использовать эффективный набор агентов, обеспечивающий наименьшие суммарные энергозатраты на разделение. Для схемы I разделения смеси М – Э – АЦН – В суммарные энергозатраты (рабочее давление колонн 30 кПа) для разных наборов агентов $\sum_i Q_i$ (МВт) меняются в ряду: 12,7 (ДМСО, ГЛ); 9,92 (ГЛ, ГЛ); 9,09 (ДМСО, ДМСО); 6,31 (ГЛ, ДМСО). Глицерин и диметилсульфоксид составляют эффективный набор экстрактивных агентов, который обеспечивает значительное снижение энергозатрат на разделение. Детальную оптимизацию работы комплексов ЭР схемы I для неэффективных наборов: (ДМСО, ГЛ); (ГЛ, ГЛ); (ДМСО, ДМСО), проводить не следует.

Статические параметры колонн для итогового варианта разделения при 30 кПа приведены далее последовательно для колонн I-V. Число теоретических тарелок, уровни ввода потоков: кол. I – 25, 2/18; кол. II – 9, 3; кол. III – 50, 4/27; кол. IV – 16, 4; кол. V – 49, 17.

Недостатком схемы I является большое число тарелок колонны разделения спиртов (кол. V). При использовании агентов, проявляющих иное селективное влияние, необходимость разделения метанола и этанола в одной колонне может быть исключена. Однако требования к растворителям, применяемым в химико-фармацевтической промышленности, определяют выбор ДМСО и ГЛ.

ВЫВОДЫ

По результатам анализа суммарных энергозатрат на разделение смеси метанол – этанол – ацетонитрил – вода предложена принципиальная технологическая схема экстрактивной ректификации, состоящая из двухколонных комплексов:

обезвоживания базовой смеси и выделения ацетонитрила из смеси органических растворителей, а также колонны ректификации спиртовой смеси. Определены расходы агентов и статические параметры работы колонн при 30 и 101,32 кПа. Предложено использовать понятие эффективного набора агентов, обеспечивающего минимальные суммарные энергозатраты на ректификационное разделение. Для экстрактивной ректификации смеси метанол – этанол – ацетонитрил – вода эф-

фективным является набор агентов: глицерин для обезвоживания базовой смеси и диметилсульфоксид для выделения ацетонитрила.

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

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-19-00620).

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фролкова А.К.** Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М: Гуманитар. изд. Центр ВЛАДОС. 2010. 192 с.
2. **Зарецкий М.И., Русак В.В., Чартов Е.М.** Экстрактивная ректификация в химической технологии: Обзор. *Кокс и химия*. 2010. № 3. С. 36-40. DOI: 10.3103/S1068364X10030075.
3. **Momoh S.O.** Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes. *SEP SCI Technol.* 1991. V. 26. N 5. P. 729-742. DOI: 10.1080/01496399108049911.
4. **Lei Z., Li C., Chen B.** Extractive Distillation: A Review. *Sep. Purif. Rev.* 2003. V. 32. N 2. P. 121-213. DOI: 10.1081/SPM-120026627.
5. **Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L.** Review of extractive distillation. Process design, operation optimization and control. *Chem. Eng. Res. Design.* 2018. V. 141. P. 1-43. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.09.020.
6. **Sazonova A.Yu., Raeva V.M.** Recovery of acetonitrile from aqueous solutions by extractive distillation – Effect of entrainer. *Internat. J. Chem., Nucl., Metallurg. Mater. Eng.* 2015. V. 9. N 2. P. 195-198.
7. **Раева В.М., Капранова А.С.** Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон – метанол. *Хим. пром-ть сегодня*. 2015. № 3. С. 33-46.
8. **Sprakel L.M.J., Kamphuis P., Nikolova A.L., Schuur B.** Development of extractive distillation processes for close boiling polar systems. *Chem. Eng. Trans.* 2018. V. 69. P. 529-534. DOI: 10.3303/CET1869089.
9. **Hu C.-C., Cheng S.-C.** Development of alternative methanol/dimethyl carbonate separation systems by extractive distillation - a holistic approach. *Chem. Eng. Res. Design.* 2017. V. 127. P. 189-214. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.09.016.
10. **Dolmatov B.B., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.** Isocritical manifolds during extractive distillation of a mixture of methanol-n-propyl acetate-toluene with aniline. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. V. 43. N 2. P. 143-150. DOI: 10.1134/S0040579509020031.
11. **Макашова А.В., Иванова Л.В., Тимошенко А.В.** Энергосберегающие схемы экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол – этилбензол – н-пропилбензол с анилином в качестве разделяющего агента. I. Комплексы из двухотборных колонн. *Вестн. МИТХТ*. 2006. Т. 1. № 3. С. 30-36.
12. **Timoshenko A.V., Dolmatov B.B., Anokhina E.A.** Topology of iso energetic manifolds in feed composition simplexes for extractive distillation. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. N 1. P. 36-42. DOI: 10.1134/S0040579510010057.

REFERENCES

1. **Frolkova A.K.** Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical fundamentals and technological methods. M.: Gumanit. Izd. Tsentr VLADOS. 2010. 192 p. (in Russian).
2. **Zaretskii M.I., Rusak V.V., Chartov E.M.** Extractive distillation in chemical technology: A Review. *Koks Khim.* 2010. N 3. P. 36-40 (in Russian). DOI: 10.3103/S1068364X10030075.
3. **Momoh S.O.** Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes. *SEP SCI Technol.* 1991. V. 26. N 5. P. 729-742. DOI: 10.1080/01496399108049911.
4. **Lei Z., Li C., Chen B.** Extractive Distillation: A Review. *Sep. Purif. Rev.* 2003. V. 32. N 2. P. 121-213. DOI: 10.1081/SPM-120026627.
5. **Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L.** Review of extractive distillation. Process design, operation optimization and control. *Chem. Eng. Res. Design.* 2018. V. 141. P. 1-43. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.09.020.
6. **Sazonova A.Yu., Raeva V.M.** Recovery of acetonitrile from aqueous solutions by extractive distillation – Effect of entrainer. *Internat. J. Chem., Nucl., Metallurg. Mater. Eng.* 2015. V. 9. N 2. P. 195-198.
7. **Raeva V.M., Kapranova A.S.** The comparison of the effectiveness extractive agents in the separation of mixture acetone–methanol. *Khim. Prom. Segodnya*. 2015. N 3. P. 33-46 (in Russian).
8. **Sprakel L.M.J., Kamphuis P., Nikolova A.L., Schuur B.** Development of extractive distillation processes for close boiling polar systems. *Chem. Eng. Trans.* 2018. V. 69. P. 529-534. DOI: 10.3303/CET1869089.
9. **Hu C.-C., Cheng S.-C.** Development of alternative methanol/dimethyl carbonate separation systems by extractive distillation - a holistic approach. *Chem. Eng. Res. Design.* 2017. V. 127. P. 189-214. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.09.016.
10. **Dolmatov B.B., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.** Isocritical manifolds during extractive distillation of a mixture of methanol-n-propyl acetate-toluene with aniline. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. V. 43. N 2. P. 143-150. DOI: 10.1134/S0040579509020031.
11. **Makashova A.V., Ivanova L.V., Timoshenko A.V.** Energy-saving schemes of extractive distillation of a mixture cyclohexane - benzene - ethylbenzene - n-propylbenzene with aniline as separating agent. I. Complexes of double-columned columns. *Vestn. MITHT*. 2006. V.1. N 3. P. 30-36 (in Russian).

13. **Frolkova A.V., Shashkova Y.I., Frolkova A.K., Ma-yevskiy M.A.** Comparison of alternative methods for methyl acetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride mixture separation. *Fine Chem. Technol.* 2019. V. 14. N 5. P. 51-60. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-5-51-60.
14. **Benyounes H., Frolkova A.K.** Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents. *Chem. Eng. Comm.* 2010. V. 197. N 7. P. 901-918. DOI: 10.1080/00986440903088561.
15. **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. 125-131. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.04.032.
16. **Raeva V.M., Gromova O.V.** Separation of water – formic acid – acetic acid mixtures in the presence of sulfolane. *Fine Chem. Technol.* 2019. V. 14. N 4. P. 24-32. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32.
17. **Wang Y., Bu G., Geng X., Zhu Z.** Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetonitrile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation. *J. Clean. Prod.* 2019. V. 218. P. 212-224. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.324.
18. **Wang Y., Zhang X., Liu X., Bai W.** Control of extractive distillation process for separating heterogeneous ternary azeotropic mixture via adjusting the solvent content. *Sep. Purif. Tech.* 2018. V. 191. P. 8-26. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.008.
19. **Раева В.М., Сухов Д.И.** Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ–метанол–тетрагидрофуран. *Тонкие хим. технологии.* 2018. Т. 13. № 3. С. 30-40. DOI: 10.32362/24106593-2018-13-3-30-40.
20. По данным сайта: <http://base.safework.ru/iloenc/print>. Дата обращения 01.12.2019.
21. **Papadakis E., Tula A.K., Gani R.** Solvent selection methodology for pharmaceutical processes: Solvent swap. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016. V. 115. P. 443-461. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.09.004.
22. **Коган В.Б.** Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия. 1971. 432 с.
23. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. V. 8. John Wiley and Sons, Inc. 1999-2014.
24. **Li G., Yu Y., Bai P.** Batch extractive distillation of mixture methanol–acetonitrile using aniline as a solvent. *Pol. J. Chem. Technol.* 2012. V. 14. N 3. P. 48-53. DOI: 10.2478/v10026-012-0083-4.
25. **Alvarez V. H., Mattedi S., Iglesias M.** Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.3 kPa. *Phys. Chem. Liq.* 2011. V. 49. P. 52-71. DOI: 10.1080/00319100903012403.
26. **Li Y., Bai P., Zhuang Q.** Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methanol and acetonitrile. *Fluid Phase Equil.* 2013. V. 340. P. 42-45. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.12.003.
27. **Mato F., Gonzalez B.G.** Vapor-liquid equilibria of binary mixtures of nitriles and alcohols. *An Quim.* 1985. V. 81. P. 116-120.
12. **Timoshenko A.V., Dolmatov B.B., Anokhina E.A.** Topology of iso energetic manifolds in feed composition simplex for extractive distillation. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. V. 44. N 1. P. 36-42. DOI: 10.1134/S0040579510010057.
13. **Frolkova A.V., Shashkova Y.I., Frolkova A.K., Ma-yevskiy M.A.** Comparison of alternative methods for methyl acetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride mixture separation. *Fine Chem. Technol.* 2019. V. 14. N 5. P. 51-60. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-5-51-60.
14. **Benyounes H., Frolkova A.K.** Aspects of multicomponent mixture separation in the presence of selective solvents. *Chem. Eng. Comm.* 2010. V. 197. N 7. P. 901-918. DOI: 10.1080/00986440903088561.
15. **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. 125-131. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.04.032.
16. **Raeva V.M., Gromova O.V.** Separation of water – formic acid – acetic acid mixtures in the presence of sulfolane. *Fine Chem. Technol.* 2019. V. 14. N 4. P. 24-32. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32.
17. **Wang Y., Bu G., Geng X., Zhu Z.** Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetonitrile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation. *J. Clean. Prod.* 2019. V. 218. P. 212-224. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.324.
18. **Wang Y., Zhang X., Liu X., Bai W.** Control of extractive distillation process for separating heterogeneous ternary azeotropic mixture via adjusting the solvent content. *Sep. Purif. Tech.* 2018. V. 191. P. 8-26. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.008.
19. **Raeva V.M., Sukhov D.I.** Selection of extractive agents for the separation of chloroform - methanol - tetrahydrofuran mixture. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2018. V. 13. N 3. P. 30-40 (in Russian). DOI: 10.32362/24106593-2018-13-3-30-40.
20. According to the site: <http://base.safework.ru/iloenc/print>. Data of treatment 01.12.2019.
21. **Papadakis E., Tula A.K., Gani R.** Solvent selection methodology for pharmaceutical processes: Solvent swap. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016. V. 115. P. 443-461. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.09.004.
22. **Kogan V.B.** Azeotropic and extractive distillation. L.: Khimiya. 1971. 432 p. (in Russian)
23. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. V. 8. John Wiley&Sons, Inc. 1999-2014.
24. **Li G., Yu Y., Bai P.** Batch extractive distillation of mixture methanol–acetonitrile using aniline as a solvent. *Pol. J. Chem. Technol.* 2012. V. 14. N 3. P. 48-53. DOI: 10.2478/v10026-012-0083-4.
25. **Alvarez V. H., Mattedi S., Iglesias M.** Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.3 kPa. *Phys. Chem. Liq.* 2011. V. 49. P. 52-71. DOI: 10.1080/00319100903012403.
26. **Li Y., Bai P., Zhuang Q.** Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methanol and acetonitrile. *Fluid Phase Equil.* 2013. V. 340. P. 42-45. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.12.003.
27. **Mato F., Gonzalez B.G.** Vapor-liquid equilibria of binary mixtures of nitriles and alcohols. *An Quim.* 1985. V. 81. P. 116-120.

28. **Yang C., Ma S., Yin X.** Organic salt effect of tetramethylammonium bicarbonate on the vapor liquid equilibrium of the methanol – water system. *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. N 10. P. 3747-3751. DOI: 10.1021/je200341c.
29. **Lai H.S., Lin Y.F., Tu C.H.** Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol + water + 1, 3-propanediol) and three constituent binary systems at P = 101.3 kPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 68. P. 13-19. DOI: 10.1016/j.jct.2013.08.020.
30. **Zhang Z., Lv M., Huang D.** 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. P. 3364-3369. DOI: 10.1021/je400531a.
31. **Sengwa R.J., Sonu Sankhla, Shinyashiki N.** Dielectric parameters and hydrogen bond interaction study of binary alcohol mixtures. *J. Solution Chem.* 2008. V. 37. P. 137-153. DOI: 10.1007/s10953-007-9230-6.
32. **Gu J., You X., Tao C.** Energy-saving reduced-pressure extractive distillation with heat integration for separating the bi-azeotropic ternary mixture tetrahydrofuran–methanol–water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. 57 P. 13498-13510. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03123.
33. **Zhao Y., Ma K., Bai W.** Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol. *Energy.* 2018. 148. P. 296-308. DOI: 10.1016/j.energy.2018.01.161.
28. **Yang C., Ma S., Yin X.** Organic salt effect of tetramethylammonium bicarbonate on the vapor liquid equilibrium of the methanol – water system. *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. N 10. P. 3747-3751. DOI: 10.1021/je200341c.
29. **Lai H.S., Lin Y.F., Tu C.H.** Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol + water + 1, 3-propanediol) and three constituent binary systems at P = 101.3 kPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 68. P. 13-19. DOI: 10.1016/j.jct.2013.08.020.
30. **Zhang Z., Lv M., Huang D.** 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. P. 3364-3369. DOI: 10.1021/je400531a.
31. **Sengwa R.J., Sonu Sankhla, Shinyashiki N.** Dielectric parameters and hydrogen bond interaction study of binary alcohol mixtures. *J. Solution Chem.* 2008. V. 37. P. 137-153. DOI: 10.1007/s10953-007-9230-6.
32. **Gu J., You X., Tao C.** Energy-saving reduced-pressure extractive distillation with heat integration for separating the bi-azeotropic ternary mixture tetrahydrofuran–methanol–water. *Ind. K.Eng. Chem. Res.* 2018. 57 P. 13498-13510. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03123.
33. **Zhao Y., Ma K., Bai W.** Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol. *Energy.* 2018. 148. P. 296-308. DOI: 10.1016/j.energy.2018.01.161.

Поступила в редакцию 05.10.2020
Принята к опубликованию 20.04.2021

Received 05.10.2020
Accepted 20.04.2021