

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30>



УДК 66.048.625

## Сравнение схем экстрактивной ректификации смесей метанол–тетрагидрофуран–вода

В.М. Раева<sup>1,@</sup>, А.М. Дубровский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>ЗАО «МосФарма», Москва, 125239 Россия

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

**Цели.** Синтез и сравнительный анализ схем экстрактивной ректификации водных смесей растворителей фармацевтических производств на примере системы метанол–тетрагидрофуран–вода различного состава. Трехкомпонентная система содержит два минимально кипящих азеотропа, которые присутствуют в диапазоне существования парожидкостного равновесия. Для оценки селективного действия глицерина исследованы фазовые равновесия систем метанол–тетрагидрофуран–вода и метанол–тетрагидрофуран–вода–глицерин при 101.32 кПа.

**Методы.** Вычислительный эксперимент выполнен на платформе Aspen Plus V.9.0. Проведены расчеты фазовых равновесий по уравнению NRTL (Non-Random Two-Liquid) с параметрами бинарного взаимодействия базы данных программного комплекса. Для учета неидеального поведения паровой фазы использовали уравнение состояния Редлиха–Квонга. Расчеты схем экстрактивной ректификации проведены при 101.32 кПа.

**Результаты.** Предложены принципиальные технологические схемы разделения (I–IV), состоящие из трех (I–III) или четырех (IV) ректификационных колонн, работающих при атмосферном давлении. В схемах I, II проводилась экстрактивная ректификация базовых смесей с различным содержанием воды для выделения в дистиллатном потоке тетрагидрофурана. Дальнейшее разделение в схемах различалось очередностью выделения глицерина: в третьей колонне схемы I (традиционный трехколонный комплекс экстрактивной ректификации) или во второй колонне схемы II (двухколонный комплекс экстрактивной ректификации + колонна разделения метанола и воды). В схеме III предусмотрено полное обезвоживание базовых трехкомпонентных смесей с последующей экстрактивной ректификацией азеотропной системы метанол–тетрагидрофуран также с глицерином. Схема IV состоит из колонны концентрирования (частичного удаления воды) и традиционного комплекса экстрактивной ректификации.

**Выводы.** По критерию наименьших энергозатрат на разделение (суммарная нагрузка кипятильников ректификационных колонн) рекомендована схема I (традиционный комплекс экстрактивной ректификации). Дополнительно проведено сравнение энергозатрат схемы I при разделении смеси эквимольного состава с другим селективным веществом – этиленгликолем, предложенным ранее в качестве агента. Глицерин является эффективным экстрактивным агентом, поскольку обеспечивает снижение энергозатрат более чем на 5%.

**Ключевые слова:** экстрактивная ректификация, схема, относительная летучесть, эффективный агент, метанол, тетрагидрофуран, вода, глицерин.

*Для цитирования:* Раева В.М., Дубровский А.М. Сравнение схем экстрактивной ректификации смесей метанол–тетрагидрофуран–вода. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(3):21-30. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30>

## Comparison of extractive distillation flowsheets for methanol–tetrahydrofuran–water mixtures

Valentina M. Raeva<sup>1,@</sup>, Alexey M. Dubrovsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>MosFarma, Moscow, 125239 Russia

@Corresponding author, e-mail: [raevalentina1@gmail.com](mailto:raevalentina1@gmail.com)

**Objectives.** Synthesis and comparative analysis of the extractive distillation flowsheets for aqueous mixtures of solvents utilized in pharmaceutical industries using the example of a methanol–tetrahydrofuran–water system with various compositions. The ternary system contains two minimally boiling azeotropes that exist in a vapor–liquid phase equilibrium. To evaluate the selective effect of glycerol, the phase equilibria of the methanol–tetrahydrofuran–water and methanol–tetrahydrofuran–water–glycerol systems at 101.32 kPa were studied.

**Methods.** The calculations were carried out in the Aspen Plus V.9.0 software package. The vapor–liquid equilibria were simulated using the non-random two-liquid (NRTL) equation with the binary interaction parameters of the software package database. To account for the non-ideal behavior of the vapor phase, the Redlich–Kwong equation of state was used. The calculations of the extractive distillation schemes were carried out at 101.32 kPa.

**Results.** The conceptual flowsheets of extractive distillation are proposed. The flowsheets consist of three (schemes I–III) or four (scheme IV) distillation columns operating at atmospheric pressure. In schemes I and II, the extractive distillation of the mixtures is carried out with tetrahydrofuran isolation occurring in the distillate stream. Further separation in the schemes differs in the order of glycerol isolation: in the third column for scheme I (traditional extractive distillation complex) or in the second column for scheme II (two-column extractive distillation complex + methanol/water separation column). Scheme III caters to the complete dehydration of the basic ternary mixtures, followed by the extractive distillation of the azeotropic methanol–tetrahydrofuran system, also with glycerol. Scheme IV includes a preconcentration column (for the partial removal of water) and a traditional extractive distillation complex.

**Conclusions.** According to the criterion of least energy consumption for separation (the total load of the reboilers of distillation columns), scheme I (a traditional complex of extractive distillation) is recommended. Additionally, the energy expended for the separation of the basic equimolar mixture using glycerol as the extractive agent was compared with that expended using another selective agent: 1,2-ethanediol. Glycerol is an effective extractive agent because it reduces energy consumption, in comparison with 1,2-ethanediol, by more than 5%.

**Keywords:** extractive distillation, scheme, relative volatility, effective agent, methanol, tetrahydrofuran, water, glycerol.

*For citation:* Raeva V.M., Dubrovsky A.M. Comparison of extractive distillation flowsheets for methanol–tetrahydrofuran–water mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(3):21-30 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30>

## ВВЕДЕНИЕ

Для разделения трехкомпонентных азеотропных смесей, содержащих воду, в промышленности используют специальные ректификационные методы, в том числе экстрактивную ректификацию [1–7]. Структуры схем экстрактивной ректификации (ЭР) трехкомпонентных систем разных типов приведены в [1, 8]. Задача синтеза возможных схем разделения ЭР может рассматриваться в двух вариантах: для некоторого множества агентов, различающихся селективным влиянием, или для конкретного агента, добавление которого к базовой (разделяемой) смеси однозначно определяет результат ЭР [9, 10].

Известно, что предварительное концентрирование бинарных водных смесей позволяет снижать энергоемкость схем экстрактивной ректификации [11–16]. В связи с этим необходимо дополнительно оценивать целесообразность предварительного частичного обезвоживания (концентрирования) базовых трехкомпонентных смесей.

В данной работе рассмотрены схемы экстрактивной ректификации смесей метанол–тетрагидрофуран–вода, разделение которых представляет интерес для промышленности [4, 17]. В качестве разделяющего агента выбран глицерин, поскольку он рекомендуется для ЭР водных смесей тетрагидрофурана [18–20], а также для ЭР смесей метанол–тетрагидрофуран–вода [4, 21].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Базовая система содержит два азеотропа (рис. 1, табл. 1). Свойства веществ, оцениваемые при эмпирическом выборе экстрактивных агентов, приведены в табл. 2. Глицерин имеет наибольшую температуру кипения и энтальпию парообразования и не образует азеотропы с разделяемыми веществами.

Расчёты фазовых равновесий проведены на платформе Aspen Plus V. 9.0 по модели NRTL (Non-Random Two-Liquid equation) с параметрами базы данных программного комплекса. Неидеальное

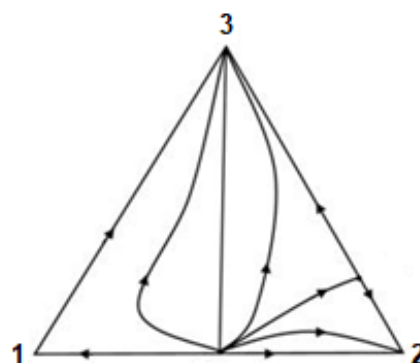


Рис. 1. Ход дистилляционных линий в системе метанол (1)–тетрагидрофуран (2)–вода (3).

Fig. 1. Diagram of distillation lines in the methanol (1)–tetrahydrofuran (2)–water (3) system.

Таблица 1. Свойства веществ, необходимые для выбора экстрактивного агента  
Table 1. Required properties of substances to be used as extractive agents

Вещество Substance	Температура кипения, К Normal boiling point, K	Молярная энтальпия парообразования, кДж/моль Vaporization molar enthalpy, kJ/mol
Метанол Methanol	337.85	37.6 ± 0.5
Тetraгидрофуран Tetrahydrofuran	339.15	32.0
Вода Water	373.15	43.99
Глицерин Glycerol	563.15	91.7 ± 0.9

Таблица 2. Расчетные азеотропные данные при 101.32 кПа  
Table 2. Calculated azeotropic data at 101.32 kPa

Азеотропная система Azeotropic system	Состав, мол.д. Composition, mol. fract.			Температура, К Temperature, K
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
Метанол–тетрагидрофуран Methanol–tetrahydrofuran	0.4910	0.5090	–	332.90
Тetraгидрофуран–вода Tetrahydrofuran–water	–	0.8304	0.1696	336.59

поведение паровой фазы учтено уравнением состояния Редлиха–Квонга.

Диаграммы изолиний относительной летучести компонентов базовой системы метанол (1)–тетрагидрофуран (2)–вода (3) приведены на рис. 2. Относительные летучести для азеотропных пар рассчитаны по данным парожидкостного равновесия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Летучесть тетрагидрофурана относительно метанола ( $\alpha_{21}$ ) возрастает при увеличении содержания воды в базовых смесях, т.е. вода проявляет экстрактивный эффект (рис. 2а). Летучесть тетрагидрофурана относительно воды ( $\alpha_{23}$ ) в трехкомпонентных смесях также увеличивается (рис. 2б).

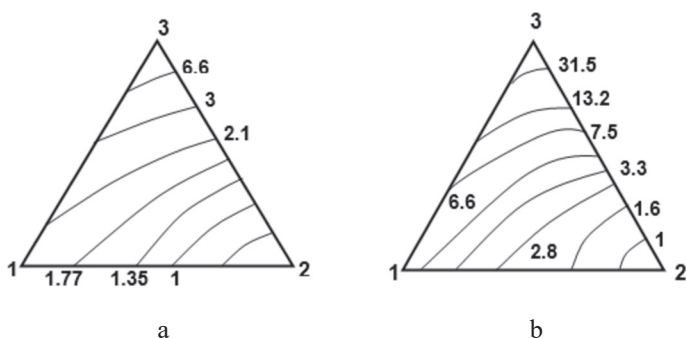


Рис. 2. Диаграммы относительной летучести компонентов для системы метанол (1)–тетрагидрофуран (2)–вода (3) при 101.32 кПа (а:  $\alpha_{21}$ ; б:  $\alpha_{23}$ ).

Fig. 2. Diagrams of the relative volatilities of the components of the methanol (1)–tetrahydrofuran (2)–water (3) system at 101.32 kPa (a:  $\alpha_{21}$ ; b:  $\alpha_{23}$ ).

Для сравнения выбраны составы базовых смесей ( $x_F^0$ ) с различным содержанием воды, расположенные на секущей  $x_1 : x_2 = 1 : 1$  (рис. 3). Относительные летучести в присутствии разных количеств агента (4) приведены в табл. 3. Селективное влияние

воды и глицерина однонаправлено, при экстрактивной ректификации базовых смесей прогнозируется концентрирование тетрагидрофурана в дистиллате. При разделении базовых смесей с высоким содержанием воды потребуются вводить меньшее количество агента.

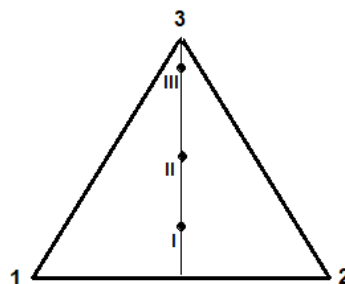


Рис. 3. Составы (м. д.) базовых смесей метанол (1)–тетрагидрофуран (2)–вода (3): I –  $x_{F-I}^0$  (0.392; 0.408; 0.200); II –  $x_{F-II}^0$  (0.333; 0.333; 0.334); III –  $x_{F-III}^0$  (0.049; 0.051; 0.900).

Fig. 3. Compositions (mol. fract.) of the basic methanol (1)–tetrahydrofuran (2)–water (3) mixture: I –  $x_{F-I}^0$  (0.392; 0.408; 0.200); II –  $x_{F-II}^0$  (0.333; 0.333; 0.334); III –  $x_{F-III}^0$  (0.049; 0.051; 0.900).

Отмечено различное влияние расхода глицерина на летучесть тетрагидрофурана: для базовых составов  $x_{F-I}^0$  и  $x_{F-II}^0$  значения  $\alpha_{21}$  и  $\alpha_{23}$  увеличиваются, а для состава  $x_{F-III}^0$ , обогащенного водой, – понижаются. В последнем случае важно точно определить наименьшее количество тяжелокипящего глицерина, обеспечивающего достаточный экстрактивный эффект, т.к. завышенный расход агента приведет к понижению селективности глицерина и увеличению нагрузки кипятильника колонны ЭР.

Принципиальные схемы экстрактивной ректификации при использовании глицерина показаны на рис. 4. Поскольку при ЭР базовых смесей

Таблица 3. Относительные летучести компонентов в системе метанол (1)–тетрагидрофуран (2)–вода (3)–глицерин (А) при 101.32 кПа  
Table 3. Relative volatilities of the components of the methanol (1)–tetrahydrofuran (2)–water (3)–glycerol (A) system at 101.32 kPa

$F_A : F^*$	$x_A$	$x_{F-I}^0$		$x_{F-II}^0$		$x_{F-III}^0$	
		$\alpha_{21}$	$\alpha_{23}$	$\alpha_{21}$	$\alpha_{23}$	$\alpha_{21}$	$\alpha_{23}$
0 : 1	0	1.33	2.90	1.64	4.05	6.64	35.8
0.1 : 1	0.09	1.51	4.56	1.77	5.63	5.00	27.5
0.25 : 1	0.2	1.70	7.04	1.91	7.86	3.89	21.7
0.5 : 1	0.333	1.90	10.6	2.06	10.9	3.10	17.75
0.75 : 1	0.429	2.02	13.2	2.13	13.2	2.72	16.0
1 : 1	0.5	2.09	15.1	2.17	14.8	2.49	15.1
1.5 : 1	0.6	2.15	17.5	2.19	16.85	2.22	14.2

\*Соотношение количеств глицерина и базовой смеси (кмоль).

\* $F_A : F$  is the ratio of glycerol to the basic mixture (kmol).

прогнозируется выделение азеотропобразующего компонента – тетрагидрофурана, можно рассматривать схемы I и II. Схема I является традиционной, с регенерацией глицерина в последней колонне. В схеме II тяжелый агент отделяется во второй колонне.

В схеме III предусмотрено полное обезвоживание базовых смесей, после чего проводится ЭР смеси метанол – тетрагидрофуран также с глицерином. Таким образом могут быть разделены трехкомпонентные смеси, расположенные слева от секущей  $x_1 : x_2 = 1 : 1$  (рис. 3).

В схеме IV проводится предварительное концентрирование (частичное обезвоживание) базовых смесей, т.е. вариант разделения является промежуточным для схем I и III.

Оптимизация работы ректификационных колонн проводилась путем минимизации энергозатрат кипятильников ректификационных колонн ( $Q$ ) для заданных составов дистиллатных потоков (0,995 мол. долей), варьируемый параметр – флегмовое число ( $R$ ). Для колонн ЭР на первом этапе были определены наименьшие эффективности колонн ( $N$  – число теоретических тарелок)

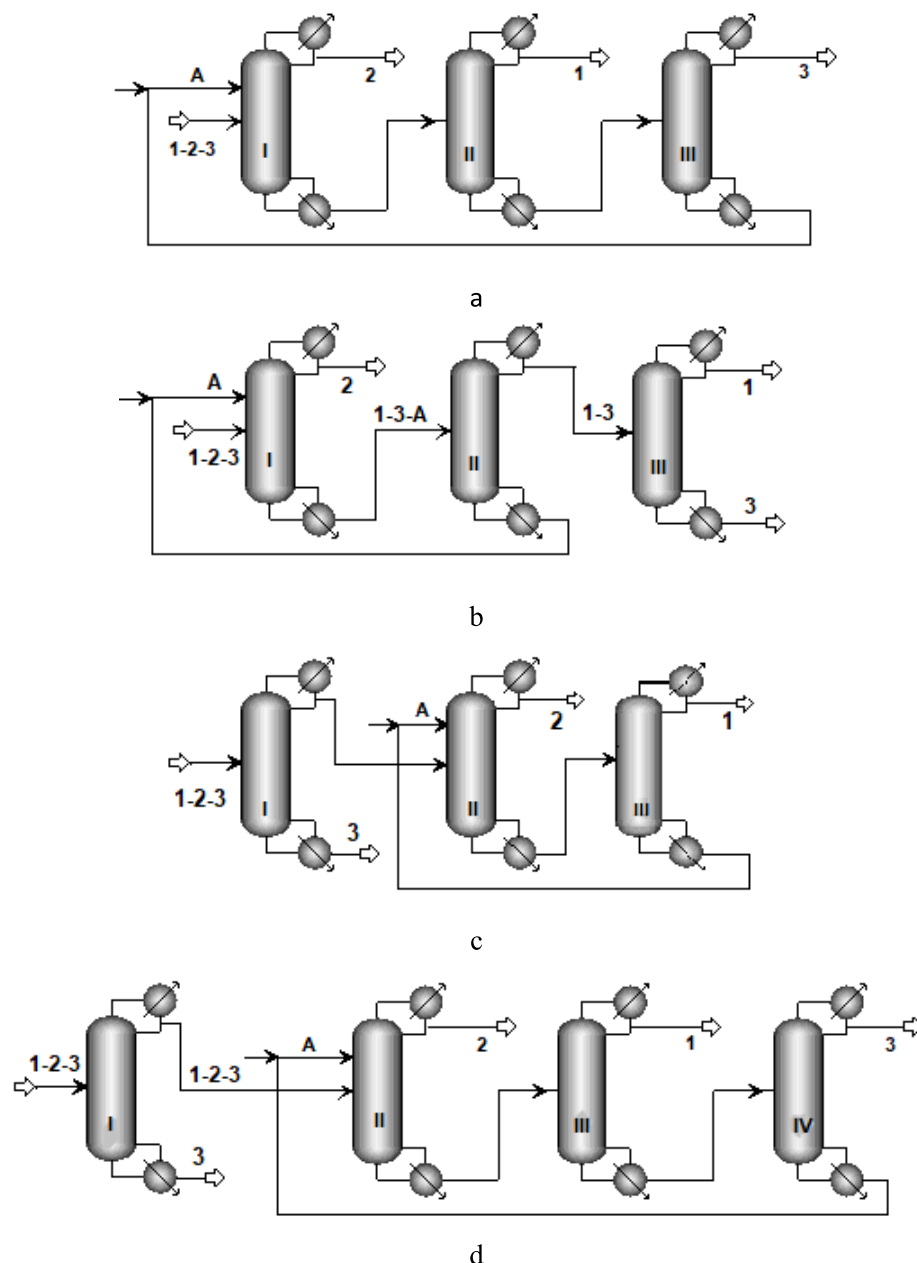


Рис. 4. Принципиальные технологические схемы экстрактивной ректификации смесей метанол (1)–тетрагидрофуран (2)–вода (3) с глицерином (A)  
(a – схема I; b – схема II; c – схема III; d – схема IV).

Fig. 4. Principal flowsheets for the extractive distillation of methanol (1)–tetrahydrofuran (2)–water (3) with glycerol (A) (a: scheme I; b: scheme II; c: scheme III; d: scheme IV).



и количества глицерина ( $F_A$ ), при которых достигается заданное качество продуктовых потоков. В расчетном эксперименте для экстрактивных колонн варьировали уровни ввода потоков питания (F) и агента (A), т.е. оценивали влияние величины и положения экстрактивной части на результаты разделения.

Условия расчета ректификации соответствуют данным [19]. Глицерин вводили при температуре  $T = 333.15$  К для снижения его вязкости, а потоки питания колонн – при температурах, близких к температурам кипения разделяемых смесей. Рабочее давление всех колонн 101.32 кПа. В табл. 4–8 приведены параметры дистиллатного (D) и кубового

(W) потоков. Составы приведены последовательно для метанола, тетрагидрофурана и воды в мол. долях, количество потоков – в кмоль/ч, энергозатраты кипятильников колонн  $Q$  – в кВт. Потоки базовых смесей F – 100 кмоль/ч.

Схема I

Расчеты проведены для составов базовых смесей метанол (1)–тетрагидрофуран (2)–вода (3):  $x^0_{F-I}$  (0.392; 0.408; 0.2);  $x^0_{F-II}$  (0.333; 0.333; 0.334) и  $x^0_{F-III}$  (0.049; 0.051; 0.9).

Увеличение содержания воды в смесях по-разному влияет на энергозатраты ректификационных колонн схемы I (табл. 4, 5). При экстрактивной

Таблица 4. Статические параметры и результаты разделения колонны экстрактивной ректификации (схемы I и II)  
Table 4. Static parameters and separation results for the extractive distillation column (schemes I and II)

Базовая смесь Basic mixture	$N, N_A/N_F$	$F_A$	$R$	$x_D$	$T_D$	$x_w$	$T_w$	$Q$
$x^0_{F-I}$	30, 2/21	150	1.82	0.0050 0.9950 0 0	338.6	0.1865 0.0007 0.0956 0.7172	375.0	1753
$x^0_{F-II}$	40, 2/23	110	1.52	0.0050 0.9950 0 0	339.0	0.1855 0.0009 0.1920 0.6215	372.6	1158
$x^0_{F-III}$	30, 2/21	25	4	0.0039 0.9961 0 0	339.1	0.0407 0 0.7508 0.2085	374.2	442

Таблица 5. Статические параметры и результаты разделения колонн II и III (схема I)  
Table 5. Static parameters and separation results for columns II and III (scheme I)

Базовая смесь Basic mixture	№ кол. No. col.	$N, N_F$	$R$	$x_D$	$T_D$	$x_w$	$T_w$	$Q$
$x^0_{F-I}$	II	25, 10	1.27	0.9951 0.0039 0.0010 0	337.3	0.0002 0 0.1174 0.8824	485.0	1966
	III	25, 10	0.12	0.0019 0 0.9950 0.0031	421.5	0 0 0.0004 0.9996	560.1	1059
$x^0_{F-II}$	II	30, 14	2.97	0.9950 0.0050 0 0	337.6	0 0 0.2361 0.7639	443.0	1783
	III	10, 5	0.2	0 0 0.9999 0.0001	383.5	0 0 0.0001 0.9999	560.8	1310
$x^0_{F-III}$	II	25, 10	5.66	0 0.9950 0.0050 0	337.5	0 0 0.7825 0.2175	381.0	338
	III	10, 5	0.05	0 0 0.9997 0.0003	390.1	0 0 0.0001 0.9999	560.4	1441

ректификации (колонна I) и выделении метанола (колонна II) отмечено значительное снижение нагрузок кипятильников, а при регенерации глицерина энергозатраты, напротив, возрастают. Максимальный вклад в энергозатраты вносит колонна выделения метанола (составы  $x_{F-I}^0, x_{F-II}^0$ ) или колонна регенерации агента ( $x_{F-III}^0$ ). Суммарное энергопотребление традиционной схемы ЭР понижается в ряду (кВт): 4778 ( $x_I - 0.2$  мол. долей воды); 4251 ( $x_{II} - 0.334$  мол. долей воды); 2221 ( $x_{III} - 0.9$  мол. долей воды).

#### Схема II

В традиционном варианте ЭР (схема I) регенерация агента проводится в последней колонне, а в колонне II по первому заданному разделению выделяется метанол (рис. 4). Регенерация тяжелокипящего агента в колонне II по второму заданному разделению может снижать суммарное энергопотребление схемы. В схеме II при организации второго заданного разделения в колонне II сначала выводится глицерин, а потом проводится ректификация зеотропной водно-метанольной смеси.

Расчеты схемы II проведены для базовых смесей составов  $x_{F-I}^0$  (0.392; 0.408; 0.200) и  $x_{F-III}^0$  (0.049; 0.051; 0.900). Результаты расчетов для колонны ЭР приведены в табл. 4, для колонн 2 и 3 – в табл. 6.

Максимальный вклад в энергопотребление вносит колонна II регенерации агента. Выделение глицерина из смесей с метанолом и водой является более энергоемким, чем регенерация агента из водных смесей (колонна III, схема I). Для разделения базовых смесей метанол–тетрагидрофуран–вода с низким содержанием воды схему II рекомендовать нельзя.

Отмечено благоприятное влияние разбавления базовых смесей водой во всех колоннах (табл. 4, 6).

Суммарное энергопотребление схемы II значительно понижается:  $x_{F-I}^0 - 5098, x_{F-III}^0 - 2545$  кВт.

#### Схема III

Вариант разделения предусматривает полное обезвоживание базовой смеси (рис. 4). Расчеты проведены только для эквимольного состава  $x_{F-II}^0$  (табл. 7).

Поскольку из смеси выводится вода, увеличивающая относительную летучесть тетрагидрофурана, расход глицерина возрастает: 150 кмоль/ч на 66.6 кмоль/ч смеси метанола и тетрагидрофурана (2.25 : 1) вместо 110 кмоль/ч на 100 кмоль/ч (1.1 : 1) в случае ЭР трехкомпонентной смеси того же состава. Суммарная нагрузка на кипятильники колонн составляет 5325 кВт, что на 20% выше, чем для схемы I (4251 кВт). Полное обезвоживание базовой смеси нецелесообразно.

Таким образом, глицерин для схемы III не является эффективным агентом. Понятие эффективного агента одновременно учитывает его селективность (влияние на парожидкостное равновесие) и параметры процесса (нагрузки кипятильников колонн) [22]. Энергозатраты колонны регенерации селективного глицерина составляют более 51% от суммарных энергозатрат схемы II. При использовании более селективного агента с меньшими, чем у глицерина, температурой кипения и энтальпией парообразования (табл. 1), влияющими на энергопотребление ректификационных колонн, схема III может оказаться конкурентной. Таким агентом может быть, например, диметилсульфоксид [9].

#### Схема IV

Расчеты схемы IV не проводили. Ее можно рассматривать как промежуточный вариант разделения для схем I и III: без предварительного концентрирования (частичного удаления воды) и с полным

**Таблица 6.** Статические параметры и результаты разделения колонн II и III (схема II)  
**Table 6.** Static parameters and separation results for columns II and III (scheme II)

Базовая смесь Basic mixture	№ кол. No. col.	$N, N_F$	$R$	$x_D$	$T_D$	$x_w$	$T_w$	$Q$
$x_{F-I}^0$	II	25, 10	0.5	0.6598 0.0024 0.3378 0	351.8	0 0 0.0003 0.9997	560.7	2813
	III	25, 10	2	0.995 0.0039 0.0011 0	337.7	0.0046 0 0.9954 0	372.3	532
$x_{F-III}^0$	II	25, 10	0.5	0.0514 0 0.9486 0	371.9	0 0 0.0001 0.9999	560.9	1921
	III	10, 5	2.53	0.9950 0 0.0050 0	337.9	0.0004 0 0.9996 0	373.1	182

Таблица 7. Статические параметры и результаты разделения колонн схемы III (базовая смесь  $x_{F-II}^0$ )  
 Table 7. Static parameters and separation results for scheme III (basic mixture,  $x_{F-II}^0$ )

№ кол. No. col.	$N, N_A/N_F$	$F_A$	$R$	$x_D$	$T_D$	$x_W$	$T_W$	$Q$
I	30, 15	–	1.89	0.4995 0.5 0.0005 0	332.9	0.0010 0.9990 0 0	373	1773
II	40, 2/26	150	1.87	0.0035 0.9965 0 0	339.1	0.1795 0.0006 0.0002 0.8197	379.3	810
III	20, 11	–	2	0.9964 0.0036 0 0	339.0	0.0008 0 0.0002 0.9990	374.2	2742

Таблица 8. Сравнение 1,2-этандиола и глицерина для схемы I (базовая смесь  $x_{F-II}^0$ )  
 Table 8. Comparison of 1,2-ethanediol and glycerol for scheme I (basic mixture,  $x_{F-II}^0$ )

Агент Agent	$F_A$	№ кол. No. col.	$N, N_A/N_F$	$R$	Качество продукта Product purity		$Q$
					$x$	$T$	
1,2-Этандиол* 1,2-Ethanediol*	400	I	45, 5/30	2.2	$x_2 = 0.9980$	339.04	1928
		II	30, 12	1.9	$x_1 = 0.9973$	337.65	1548
		III	13, 6	2	$x_3 = 0.9991$ $x_A = 0.9999$	373.04 470.21	1628
Глицерин Glycerol	120	I	40, 2/23	1.88	$x_2 = 0.9980$	339.09	1306
		II	30, 14	3.96	$x_1 = 0.9980$	337.65	2167
		III	10/5	0.1	$x_3 = 0.9999$ $x_A = 0.9999$	375.31 560.84	1360

\*Данные [19] – 1,2-этандиол, в настоящей работе – глицерин.

\* Data [19]: 1,2-ethanediol; in this study: glycerol.

обезвоживанием базовых смесей (рис. 4). Предварительное концентрирование нецелесообразно, т.к. неизбежно будет сопровождаться увеличением энергопотребления за счет введения дополнительной колонны. Сравнение энергозатрат на разделение схем I и III (табл. 4, 5, 7) показывает, что при уменьшении содержания воды в базовых смесях увеличивается расход глицерина из-за понижения относительной летучести тетрагидрофурана.

ЭР смесей метанол–тетрагидрофуран–вода может проводиться также с этиленгликолем [4, 19]. Для корректного сравнения с результатами [19] проведены дополнительные расчеты схемы I с получением более чистых продуктов (табл. 8).

Использование глицерина обеспечивает снижение энергопотребления комплекса на 5.6%. Таким образом, глицерин является эффективным агентом для схемы I.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для разделения смесей метанола, тетрагидрофурана и воды рекомендуется традиционная схема экстрактивной ректификации с глицерином. При необходимости разделения смесей с невысоким содержанием воды можно вводить в колонну ЭР бинарный агент вода–глицерин. Помимо увеличения селективности это обеспечит снижение температуры в колонне ЭР и, как следствие, снижение энергозатрат на разделение в схеме.

### Благодарности

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

### Acknowledgments

This study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 19-19-00620).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare no conflicts of interest.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## REFERENCES

1. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: ВЛАДОС; 2010. 192 с. ISBN 978-5-691-01743-8
1. Hilal N., Yousef G., Langston P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. *Chem. Eng. Process.* 2002;41(8):673-679. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00187-8)
2. Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Arias-Baretto A., Joulia X. Heterogeneous batch distillation processes for waste solvent recovery in pharmaceutical industry. *Comp. Aid. Chem. Eng.* 2009;27:1119-1124. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(09\)70407-9](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(09)70407-9)
3. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. *Chem. Eng. Res. Design.* 2015;99:125-131. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
4. Zhao L., Lyu X., Wang W., Shan J., Qiu T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Comp. Chem. Eng.* 2017;100:27-37. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>
5. Zhao T., Li M., Yang J., Ma K., Zhu Z., Wang Y. Separation of acetone/isopropyl ether/water ternary mixture via hybrid azeotropic-extractive distillation. *Chem. Eng. Trans.* 2017;61:661-666. <https://doi.org/10.3303/CET1761108>
6. Wang Y., Bu G., Geng X., Zhu Z., Cui P., Liao Z. Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetonitrile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation. *J. Clean. Prod.* 2019;218:212-224. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.324>
7. Ivanova L.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S. Synthesis of flowsheets for extractive distillation of azeotropic mixtures. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2005;39(1):16-23. <https://doi.org/10.1007/s11236-005-0022-7>
8. Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран. *Тонкие химические технологии.* 2018;13(3):30-40. <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
9. Раева В.М., Громова О.В. Разделение смеси вода – муравьиная кислота – уксусная кислота в присутствии сульфолана. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(4):24-32. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>
10. Taylor M., Wankat P.C. Increasing the energy efficiency of extractive distillation. *Separ. Sci. Tech.* 2005;39(1):1-17. <https://doi.org/10.1081/SS-120027398>
11. Liang K., Li W., Luo H., Xia M., Xu C. Energy-efficient extractive distillation process by combining preconcentration column and entrainer recovery column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(17):7121-7131. <https://doi.org/10.1021/ie5002372>
12. An Y., Li W., Ye Li Y., Huang S., Ma J., Shen C., Xu C. Design/optimization of energy-saving extractive distillation process by combining preconcentration column and extractive distillation column. *Chem. Eng. Sci.* 2015;135:166-178. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.05.003>
13. Han D., Chen Y. Combining the preconcentration column and recovery column for the extractive distillation of ethanol dehydration with low transition temperature mixtures as entrainers. *Chem. Eng. Proc. - Proc. Intens.* 2018;131:203-214. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2018.08.005>
1. Frolkova A.K. Razdelenie azeotropnykh smesei. *Fiziko-khimicheskie osnovy i tekhnologicheskie priemy* (Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical fundamentals and technological methods). Moscow: VLADOS; 2010. 192 p. (in Russ.). ISBN 978-5-691-01743-8
2. Hilal N., Yousef G., Langston P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. *Chem. Eng. Process.* 2002;41(8):673-679. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00187-8)
3. Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Arias-Baretto A., Joulia X. Heterogeneous batch distillation processes for waste solvent recovery in pharmaceutical industry. *Comp. Aid. Chem. Eng.* 2009;27:1119-1124. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(09\)70407-9](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(09)70407-9)
4. Raeva V. M., Sazonova A. Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. *Chem. Eng. Res. Design.* 2015;99:125-131. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
5. Zhao L., Lyu X., Wang W., Shan J., Qiu T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Comp. Chem. Eng.* 2017;100:27-37. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>
6. Zhao T., Li M., Yang J., Ma K., Zhu Z., Wang Y. Separation of acetone/isopropyl ether/water ternary mixture via hybrid azeotropic-extractive distillation. *Chem. Eng. Trans.* 2017;61:661-666. <https://doi.org/10.3303/CET1761108>
7. Wang Y., Bu G., Geng X., Zhu Z., Cui P., Liao Z. Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetonitrile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation. *J. Clean. Prod.* 2019;218:212-224. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.324>
8. Ivanova L. V., Timoshenko A. V., Timofeev V. S. Synthesis of flowsheets for extractive distillation of azeotropic mixtures. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2005;39(1):16-23. <https://doi.org/10.1007/s11236-005-0022-7>
9. Raeva V.M., Sukhov D.I. Selection of extractive agents for the separation of chloroform – methanol – tetrahydrofuran mixture. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;13(3):30-40 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
10. Raeva V.M., Gromova O.V. Separation of water – formic acid – acetic acid mixtures in the presence of sulfolane. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(4):24-32. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>
11. Taylor M., Wankat P.C. Increasing the energy efficiency of extractive distillation. *Separ. Sci. Tech.* 2005;39(1):1-7 (in Russ.). <https://doi.org/10.1081/SS-120027398>
12. Liang K., Li W., Luo H., Xia M., Xu C. Energy-efficient extractive distillation process by combining preconcentration column and entrainer recovery column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(17):7121-7131. <https://doi.org/10.1021/ie5002372>
13. An Y., Li W., Ye Li Y., Huang S., Ma J., Shen C., Xu C. Design/optimization of energy-saving extractive distillation process by combining preconcentration column and extractive distillation column. *Chem. Eng. Sci.* 2015;135:166-178. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.05.003>
14. Han D., Chen Y. Combining the preconcentration column and recovery column for the extractive distillation of ethanol dehydration with low transition temperature mixtures as entrainers. *Chem. Eng. Proc. - Proc. Intens.* 2018;131:203-214. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2018.08.005>

15. You X., Gu J., Gerbaud V., Peng C., Liu H. Optimization of pre-concentration, entrainer recycle and pressure selection for the extractive distillation of acetonitrile – water with ethylene glycol. *Chem. Eng. Sci.* 2018;177:354-368. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.035>

16. Lara-Montaña O.D., Melendez-Hernández P.A., Bautista-Ortega R.Y., Hernández S., Delgado L.A. Hernández-Escoto H. Experimental study on the extractive distillation based purification of second-generation bioethanol. *Chem. Eng. Trans.* 2019;74:67-72. <https://doi.org/10.3303/CET1974012>

17. Сазонова А.Ю., Раева В.М., Фролкина А.К. Способ разделения смесей растворителей метанол - тетрагидрофуран - ацетонитрил - вода - пиридин: РФ Пат. 2599132. Заявка № 2015125849/05; заявл. 30.06.2015; опубл. 10.10.2016. URL: <https://findpatent.ru/patent/259/2599132.html>

18. Gómez P., Gil I. Simulation of the tetrahydrofuran dehydration process by extractive distillation in Aspen Plus. *Lat. Am. Appl. Res.* 2009;39(4):275-284.

19. Fan Z., Zhang X., Cai W., Wang F. Design and control of extraction distillation for dehydration of tetrahydrofuran. *Chem. Eng. Technol.* 2013;36(5):829-839. <https://doi.org/10.1002/ceat.201200611>

20. Sazonova A.Y., Raeva V.M., Frolkova A.K. Design of extractive distillation process with mixed entrainer. *Chem. Pap.* 2016;70(5):594-601. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0247>

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

22. Раева В.М., Капранова А.С. Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон - метанол. *Хим. пром. сегодня.* 2015;3:33-46.

15. You X., Gu J., Gerbaud V., Peng C., Liu H. Optimization of pre-concentration, entrainer recycle and pressure selection for the extractive distillation of acetonitrile – water with ethylene glycol. *Chem. Eng. Sci.* 2018;177:354-368. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.035>

16. Lara-Montaña O.D., Melendez-Hernández P.A., Bautista-Ortega R.Y., Hernández S., Delgado L.A. Hernández-Escoto H. Experimental study on the extractive distillation based purification of second-generation bioethanol. *Chem. Eng. Trans.* 2019;74:67-72. <https://doi.org/10.3303/CET1974012>

17. Sazonova A.Yu., Raeva V.M., Frolkova A.K. The method of separation of solvent mixtures methanol - tetrahydrofuran - acetonitrile - water - pyridine: RF Pat. 2599132. Publ. 10.10.2016. (in Russ.). Available from: <https://findpatent.ru/patent/259/2599132.html>

18. Gómez P., Gil I. Simulation of the tetrahydrofuran dehydration process by extractive distillation in Aspen Plus. *Lat. Am. Appl. Res.* 2009;39(4):275-284.

19. Fan Z., Zhang X., Cai W., Wang F. Design and control of extraction distillation for dehydration of tetrahydrofuran. *Chem. Eng. Technol.* 2013;36(5):829-839. <https://doi.org/10.1002/ceat.201200611>

20. Sazonova A.Y., Raeva V.M., Frolkova A.K. Design of extractive distillation process with mixed entrainer. *Chem. Pap.* 2016;70(5):594-601. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0247>

21. Sazonova A.Yu. The choice of separating agents and patterns of extractive distillation of mixtures of organic products: Dis. Cand. Sci. Moscow; 2015. 225 p. (in Russ.)

22. Raeva V.M., Kapranova A.S. Comparison efficiency of extractive agents at the separation of mixture acetone - methanol. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today.* 2015;3:33-46 (in Russ.).

#### Об авторах:

**Раева Валентина Михайловна**, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [raevalentina1@gmail.com](mailto:raevalentina1@gmail.com). Scopus Author ID 6602836975, Researcher ID C-8812-2014, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

**Дубровский Алексей Михайлович**, инженер, ЗАО «МосФарма» (125239, Москва, Фармацевтический проезд, д. 1). Researcher ID Y-7320-2019, <https://orcid.org/0000-0002-1178-6104>

#### About authors:

**Valentina M. Raeva**, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [raevalentina1@gmail.com](mailto:raevalentina1@gmail.com). Scopus Author ID 6602836975, Researcher ID C-8812-2014, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

**Alexey M. Dubrovsky**, Engineer, MosFarma JSC (1, Farmatsevticheskii proezd, Moscow, 125239, Russia). Researcher ID Y-7320-2019, <https://orcid.org/0000-0002-1178-6104>

Поступила: 16.11.2019; Получена после доработки: 29.04.2020; Принята к опубликованию: 11.05.2020.  
Submitted: November 16, 2019; Reviewed: April 29, 2020; Accepted: May 11, 2020.