

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО КОМПОНЕНТА

В.М. Раева, доцент, Л.А. Серафимов, профессор,

К.А. Морозов, студент, Т.В. Порошина, инженер-технолог

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: raevalentina1@gmail.com

Рассмотрены методы разделения бинарных смесей сложной физико-химической природы ректификацией с добавлением третьего компонента, в ряде случаев с увеличением числа фаз. **Ключевые слова:** базовая и производная диаграммы, агент, экстрактивная ректификация, реэкстрактивная ректификация.

Для разделения бинарных азеотропных смесей [1, 2] и смесей с относительными летучестями веществ $\alpha_{12} \rightarrow 1$ в промышленности широко используется ректификация с добавлением третьего компонента – разделяющего агента [1–5]. При азеотропной ректификации он образует азеотроп с минимальной или максимальной температурой кипения с одним или несколькими компонентами исходной смеси и называется азеотропообразующим агентом. При гетероазеотропной ректификации вводимый агент создает дополнительно расслаивание жидкой фазы трехкомпонентной системы и образует гетерогенный азеотроп. Если вводимое вещество селективно меняет относительные летучести компонентов базовой смеси, то в зависимости от летучести агента реализуется процесс экстрактивной или реэкстрактивной ректификации.

В данной работе обсуждены некоторые теоретические представления о специфике протекания процессов непрерывной ректификации с добавлением третьего компонента и отражены наиболее важные результаты, полученные в разные годы сотрудниками кафедры Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Будем называть диаграмму смеси, подлежащей разделению, базовой диаграммой, а диаграмму, получаемую при добавлении нового компонента, – производной диаграммой.

Добавление новых компонентов в базовую смесь, на первый взгляд, противоречит самой идее разделения, т.к. смесь, содержащая большее число компонентов, интуитивно кажется всегда сложнее смеси меньшей компонентности. Это справедливо только для разделения идеальных смесей, добавление нового компонента к которым, в общем, усложняет задачу разделения. Последнее связано с тем, что базовые диаграммы рассматриваемых смесей имеют простейшую структуру, а введение лишнего компонента увеличивает энергетические затраты на разделение и создает проблему удаления примесей. При организации ректификации

неидеальных, и особенно азеотропных, смесей на первый план выступает понятие структуры диаграмм фазового равновесия. Структуры диаграмм таких смесей характеризуются наличием ряда областей развития процесса, что часто делает желаемые при ректификации конечные составы теоретически и практически недостижимыми. Метод добавления нового компонента к базовой смеси является ключом к решению задачи выделения целевого компонента при соблюдении ряда условий: при добавлении вещества должна меняться структура диаграммы, что обеспечивает возможность достижения желаемых составов конечных продуктов; добавляемый компонент возвращается на первую стадию разделения; организация процесса не увеличивает расход энергии на разделение.

На рис. 1 приведена блок-схема различных методов ректификации, основанных на добавлении в смесь, подлежащую разделению, нового компонента. Рассматриваемые методы называются специальными методами ректификации. Далее рассмотрим их более подробно на примере бинарной смеси с соотношением температур кипения компонентов $T_1^0 < T_2^0$. Смесь может быть азеотропной или зеотропной с относительной летучестью $\alpha_{12} \rightarrow 1$.

Экстрактивная ректификация с тяжелолетучим агентом

Пусть разделяющий агент в значительной степени селективно меняет относительную летучесть веществ базовой смеси и имеет максимальную температуру кипения T_3^0 по сравнению с базовыми компонентами. Для зеотропной смеси имеем $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$. Для азеотропной смеси с минимумом температуры кипения справедливо соотношение $T_{12}^{az} < T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$ (рис. 2а), а для смеси с максимально кипящим азеотропом неравенство $T_1^0 < T_2^0 < T_{12}^{az} < T_3^0$ (рис. 2б).

Желательно, чтобы экстрактивный агент не образовывал новые азеотропы с компонентами



Рис. 1. Виды ректификации в присутствии добавляемого третьего компонента.

базовой смеси, наличие которых обычно усложняет его регенерацию. Если температура кипения экстрактивного агента в системе не максимальна ($T_{12}^{az} > T_3^0$), то обязательно появляется трехкомпонентный азеотроп, что приводит к усложнению структуры диаграммы парожидкостного равновесия (СДПЖР) (рис. 2в).

Экстрактивная ректификация с тяжелолетучим агентом проводится как с организацией флегмового потока в ректификационных колоннах, так и без нее.

Результаты натуральных экспериментов не позволяют отдать предпочтение одному из вариантов.

Как известно, в случае обычной ректификации процесс однонаправлен по температуре, то есть температура уменьшается по высоте колонны. В случае экстрактивной ректификации наблюдается температурный экстремум вдоль траектории процесса [6–8]. Авторы работ [5, 6] объясняют это наличием элементов так называемой обратной ректификации [9, 10]. Более глубокие исследования данного явления пока не проводились. Обычно для экстрактивной ректификации в простейшем случае используется двухколонный функциональный комплекс (рис. 3). При разделении многокомпонентных смесей рециклом экстрактивного агента может быть охвачено несколько колонн [4].

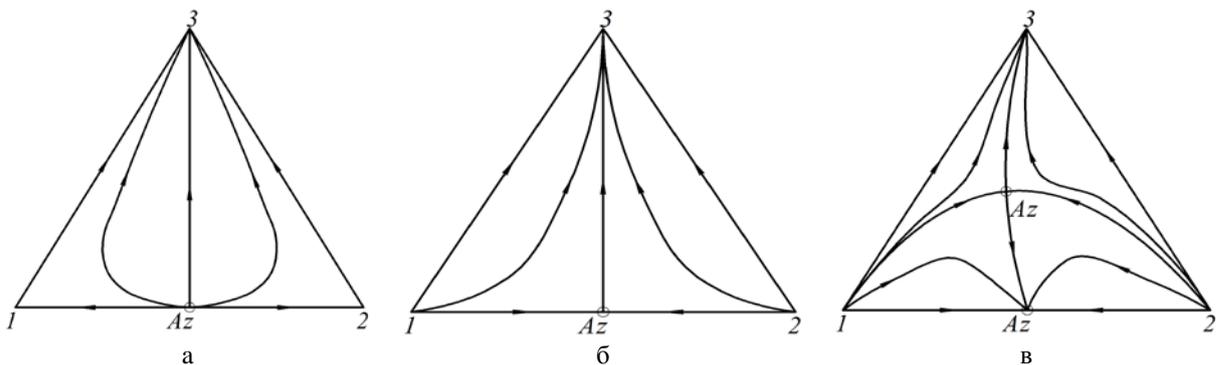


Рис. 2. Возможные производные структуры диаграмм траекторий открытого равновесного испарения при соотношениях температур кипения:

а) $T_{12}^{az} < T_i^0 < T_3^0$; б) $T_i^0 < T_{12}^{az} < T_3^0$; в) $T_{12}^{az} > T_3^0 > T_i^0$ $i = 1, 2$; Az – азеотроп.

Экстрактивная ректификация с нелетучим агентом

Предельным случаем экстрактивной ректификации является использование нелетучих агентов (А), для которых коэффициент распределения $K_A = y_A/x_A = 0$. В этом случае жид-

кая фаза содержит три компонента, а паровая фаза – только два. Таким образом, в любом сечении концентрационного треугольника Гиббса $x_A = const$ концы всех нод жидкость – пар лежат на ребре треугольника Гиббса 1-2 [2].

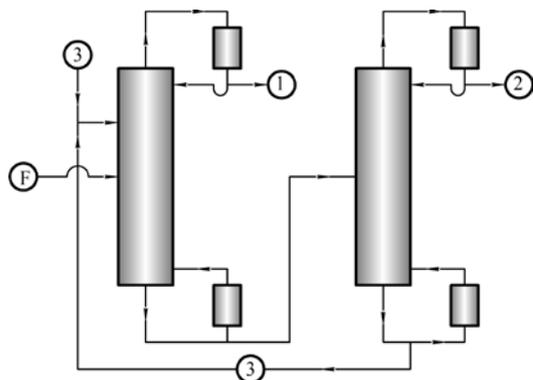


Рис. 3. Комплекс экстрактивной ректификации бинарной смеси 1-2. F – исходная смесь 1-2; 3 – экстрактивный агент.

Примером экстрактивной ректификации с нелетучим агентом является солевая ректификация, подробно описанная в монографии [3]. Этот процесс весьма ограниченно используется в промышленности, т.к. регенерация соли связана с выпариванием и отделением от раствора соли различных смол. Результаты теоретических исследований в области фазовых равновесий систем, содержащих неорганические соли, изложены в работах [11–18]. Результаты натурального эксперимента в тройных и четырехкомпонентных системах приведены в работах [19–24].

Резекстрактивная ректификация

Одним из возможных специальных методов разделения азеотропных смесей является резекстрактивная ректификация с использованием легколетучего агента. Наиболее детально процесс исследован в работах [25, 26]. Температура кипения агента должна быть минимальной в системе. Для зееотропных смесей $T_3^0 < T_1^0 < T_2^0$. Для азеотропных смесей с максимумом температуры кипения обязательно выполнение соотношения $T_3^0 < T_1^0 < T_2^0 < T_{12}^{az}$ (рис. 4а), для систем с минимально кипящими азеотропами – $T_3^0 < T_{12}^{az} < T_1^0 < T_2^0$ (рис. 4б). Для резекстрактивной ректификации ключевым является неравенство $T_3^0 < T_{12}^{az}$, т.к. в противном случае ($T_3^0 > T_{12}^{az}$) при добавлении экстрактивного агента обязательно возникает трехкомпонентный азеотроп. Диаграмма этого типа изображена на рис. 4в. Она является антиподом диаграммы рисунка 2в.

Резекстрактивная ректификация проводится при организации потока флегмы вверху колонны. Здесь также могут наблюдаться экстремумы температуры вдоль траектории процесса ректификации. В случае экстрактивной ректификации наблюдается минимум температуры кипения смеси, при резекстрактивной ректификации – максимум температур кипения [5–8].

В этой области также требуются дальнейшие исследования, которые позволят установить механизм этого, по-видимому, многопричинного явления. Резекстрактивная ректификация осуществляется в функциональном комплексе (рис. 5), структура которого симметрична структуре комплекса экстрактивной ректификации (рис. 3).

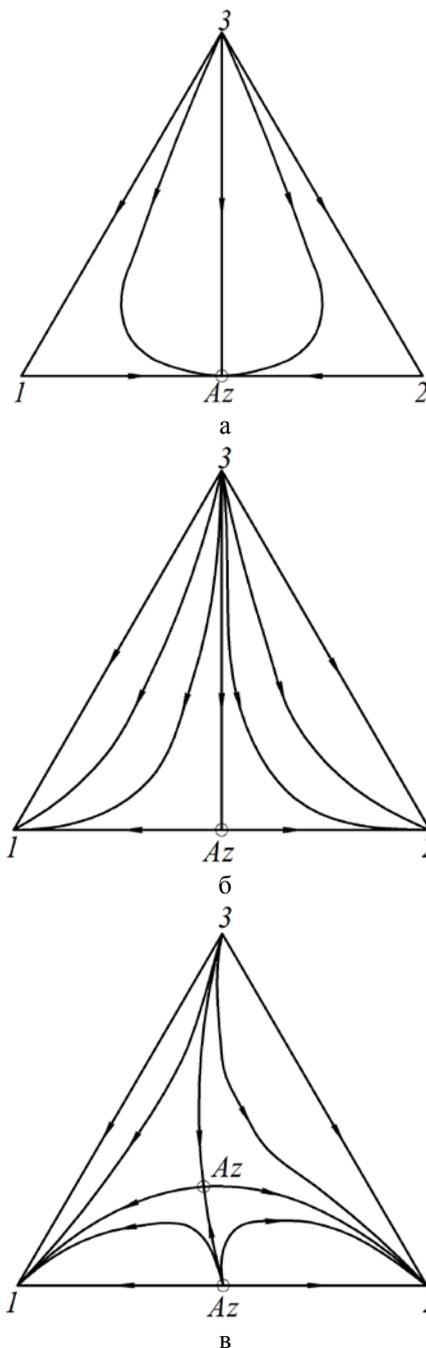


Рис. 4. Возможные производные структуры диаграмм траекторий открытого равновесного испарения при соотношениях температур кипения:

- а) $T_3^0 < T_i^0 < T_{12}^{az}$; б) $T_3^0 < T_{12}^{az} < T_i^0$;
- в) $T_{12}^{az} < T_3^0 < T_i^0$
 $i = 1, 2.$

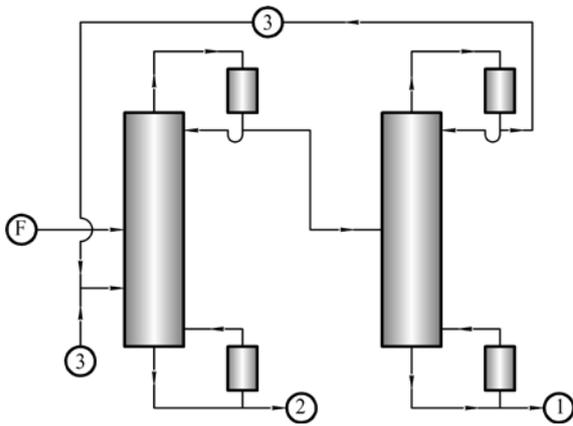


Рис. 5. Комплекс реэкстрактивной ректификации бинарной смеси 1-2.

F – исходная смесь 1-2; 3 – реэкстрактивный агент.

Предельным случаем реэкстрактивной ректификации является перегонка в токе инертного газа. При изучении этого процесса авторы работ [27–32] пришли к выводу, что в этом случае реализуется процесс диффузионной дистилляции. В работе [33] было доказано, что при перегонке с инертным газом понижается парциальное давление азеотропной смеси и, согласно закону Вревского [34], азеотроп просто изменяет свой состав, а гипотеза существования процесса диффузионной дистилляции не подтверждается. При ректификации с перегретым паром происходит конденсация компонента при понижении температуры. Этот случай рассмотрен в работе [35].

Разделение азеотропных смесей при добавлении среднелетучего компонента

В работе [36] предложен метод разделения азеотропных смесей путем добавления компонента 3 с промежуточной относительно разделяемых компонентов температурой кипения: $T_1^0 < T_3^0 < T_2^0$. В этом случае добавление третьего компонента позволяет перейти от бинарной азеотропной смеси к трехкомпонентной смеси класса 3.1.1-1b [37] (рис. 6а, 7а). Обсуждаемый вариант разделения предполагает выделение в первой колонне комплекса компонента с наибольшей (рис. 6а) или наименьшей (рис. 7а) в системе температурой кипения. При разделении смеси F с минимально кипящим азеотропом $T_{12}^{az} < T_1^0 < T_3^0 < T_2^0$ в первой колонне функционального комплекса при втором заданном разделении получаем в кубе (W) практически чистый компонент 2 (рис. 6). Дистиллат (D) (бинарная азеотропная смесь 1-3) подается затем во вторую колонну. Для разделения азеотропной смеси с максимумом температуры кипения $T_1^0 < T_3^0 < T_2^0 < T_{12}^{az}$ (рис. 7) в первой колонне комплекса организуют первое заданное разделение, в дистиллате (D) – практически чистый компонент 1, во вторую колонну поступает бинарная смесь 2-3 (W).

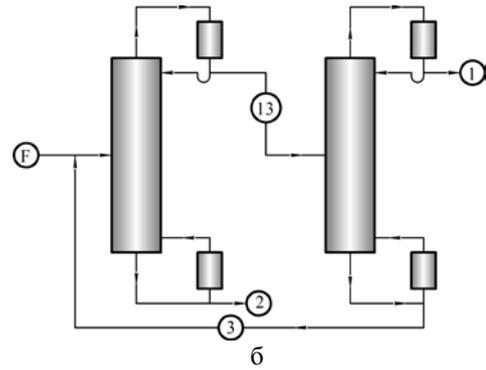
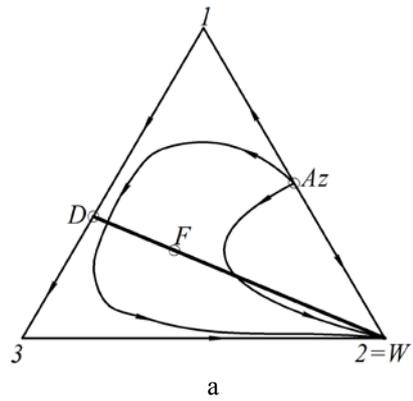


Рис. 6. Структура производной диаграммы (а) и функциональный комплекс разделения (б) бинарной азеотропной смеси 1-2 (с минимумом температуры кипения) при добавлении среднелетучего компонента 3.

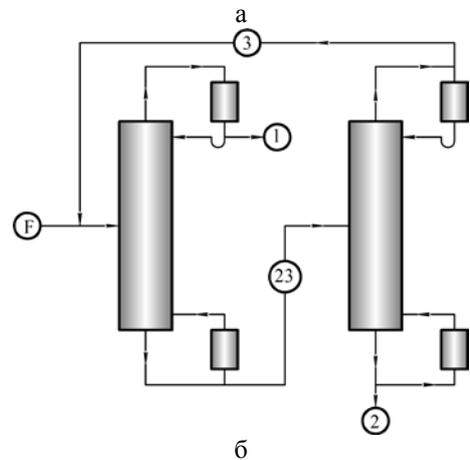
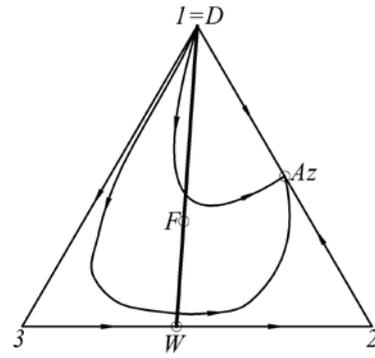


Рис. 7. Структура производной диаграммы (а) и функциональный комплекс разделения (б) азеотропной смеси (с максимумом температуры кипения) при добавлении среднелетучего компонента 3.

Диаграммы 6а и 7а являются антиподами, поэтому и структуры соответствующих функциональных комплексов симметричны (рис. 6б, 7б).

В работе [38] этот метод разделения детально рассмотрен для смеси с минимумом температуры кипения при минимальном флегмовом числе. Состав трехкомпонентной смеси (F^*) должен находиться в выделенной на рис. 8 области. Одной из ее границ является единичная α_{12} -линия, выше которой нет ни одной равновесной ноды, продолжение которой оканчивалось бы на ребре 1-3. Если состав исходной смеси расположен выше этой линии, то продолжение ноды жидкость–пар пересекает уже ребро 1-2.

Метод может быть использован для разделения любого состава бинарной азеотропной смеси (F). Однако необходимо подавать в колонну такое количество компонента 3, чтобы точка состава дистиллата первой колонны (D) лежала бы на участке 3– D – O (рис. 8). Аналогично может быть рассмотрен и случай азеотропа с максимумом температуры кипения.

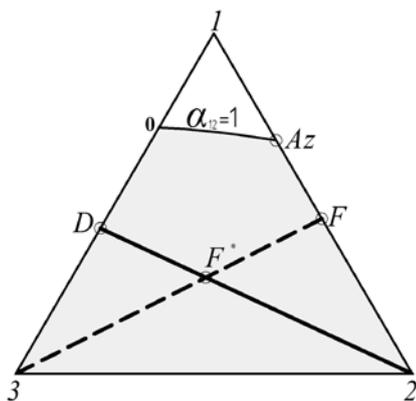


Рис. 8. Область работоспособности комплекса разделения бинарной азеотропной смеси с минимумом температуры кипения при введении среднелетучего компонента.

Сплошная линия – линия материального баланса первой колонны; пунктирная линия – линия смешения.

При добавлении вещества с промежуточной температурой кипения в приведенных примерах осуществляется обычная ректификация, исходная смесь и среднелетучий компонент 3 подаются одним потоком (рис. 6б, 7б). Если же вводимое вещество селективно меняет относительную летучесть компонентов базовой бинарной смеси, то целесообразен разновысотный ввод в колонну потоков 1-2 и 3. И метод разделения приобретает признаки экстрактивной (реэкстрактивной) ректификации.

Гетероазеотропная ректификация

Важную роль в развитии теоретических основ методов разделения бинарных смесей, сочетающих ректификацию и расслаивание,

играет классификация структур гетероазеотропных n -компонентных смесей ($n \geq 3$) [39–41]. Локальные закономерности диаграмм многофазных систем исследованы в работе [42]. Структуры диаграмм состояния бинарных и тройных расслаивающихся систем приведены в [43–45].

В работе [42] получено уравнение топологического инварианта области состояния многофазной системы, который описывает закономерности формирования областей расслаивания и их границ диаграмм состояния n -компонентной и φ -фазной системы. С помощью инварианта получено одно из доказательств правила соприкосновения областей с разным числом фаз.

Гетероазеотропная ректификация является специальным методом разделения, основанным на принципе перераспределения полей концентраций [4]. В этом случае вводят дополнительно вещество, проявляющее ограниченную взаимную растворимость с компонентами базовой смеси и образующее хотя бы один гетероазеотроп с минимальной температурой кипения. Метод широко используется в промышленности [5, 41, 46].

Бинарные азеотропные смеси с ограниченной взаимной растворимостью могут быть разделены в комплексе, сочетающем ректификацию и расслаивание, и здесь введение дополнительных компонентов не требуется.

Ниже рассмотрено разделение бинарной гомогенной азеотропной смеси ($\alpha_{12} \rightarrow 1$) при введении гетероазеотропного агента 3, который проявляет ограниченную взаимную растворимость с одним из компонентов (рис. 9). В случаях, представленных на рис. 9 а-г, расслаивание имеет место в дистиллате. Для диаграмм на рис. 9 д, е гетерогенным по жидкости будет кубовый продукт.

Примеры комплексов гетероазеотропной ректификации для разных вариантов расслаивания приведены на рис. 10.

Если разделяющий агент ограниченно смешивается с одним из компонентов базовой смеси и практически не смешивается с другим, возможно разделение в комплексе, состоящем из двух колонн и сепаратора (рис. 11, 12).

Приведенные выше случаи рассмотрены для ограниченных сочетаний условий: конкретные соотношения температур кипения компонентов производной смеси; наличие бинодали закрытого типа; отсутствие в системах гомогенных азеотропов. Фазовое поведение реальных трехкомпонентных систем более многообразно. В общем случае, производные смеси могут содержать открытые бинодали, две или три закрытые области расслаивания, а также трехкомпонентные гомогенные азеотропы, хотя

последний факт является нежелательным. Практическая задача разделения конкретной смеси решается с учетом специфических особенностей производной диаграммы и других свойств системы. При разделении многокомпонентных смесей весьма эффективны также автоэкстрактивная [2] или автоэкстрактивно-гетероазеотропная ректификация [47]. В обоих случаях в разделяемой смеси присутствует компонент, селективно влияющий на относительную летучесть (автоэкстрактивный агент).

В первом случае необходимо увеличить его концентрацию. Если же этот компонент допол-

нительно создает расслаивание в системе, то имеет место автоэкстрактивно-гетероазеотропная ректификация. При обсуждении специальных методов ректификации бинарных смесей с введением дополнительного вещества весьма важным является вопрос его выбора. Это достаточно сложная физико-химическая задача, которая выделена в самостоятельную проблему [1]. Она может быть решена в натурном эксперименте [48, 49] или теоретически [50–52]. В качестве потенциально эффективных селективных веществ сегодня рассматриваются традиционные промышленные разделяющие агенты [53–55] и ионные жидкости [56].

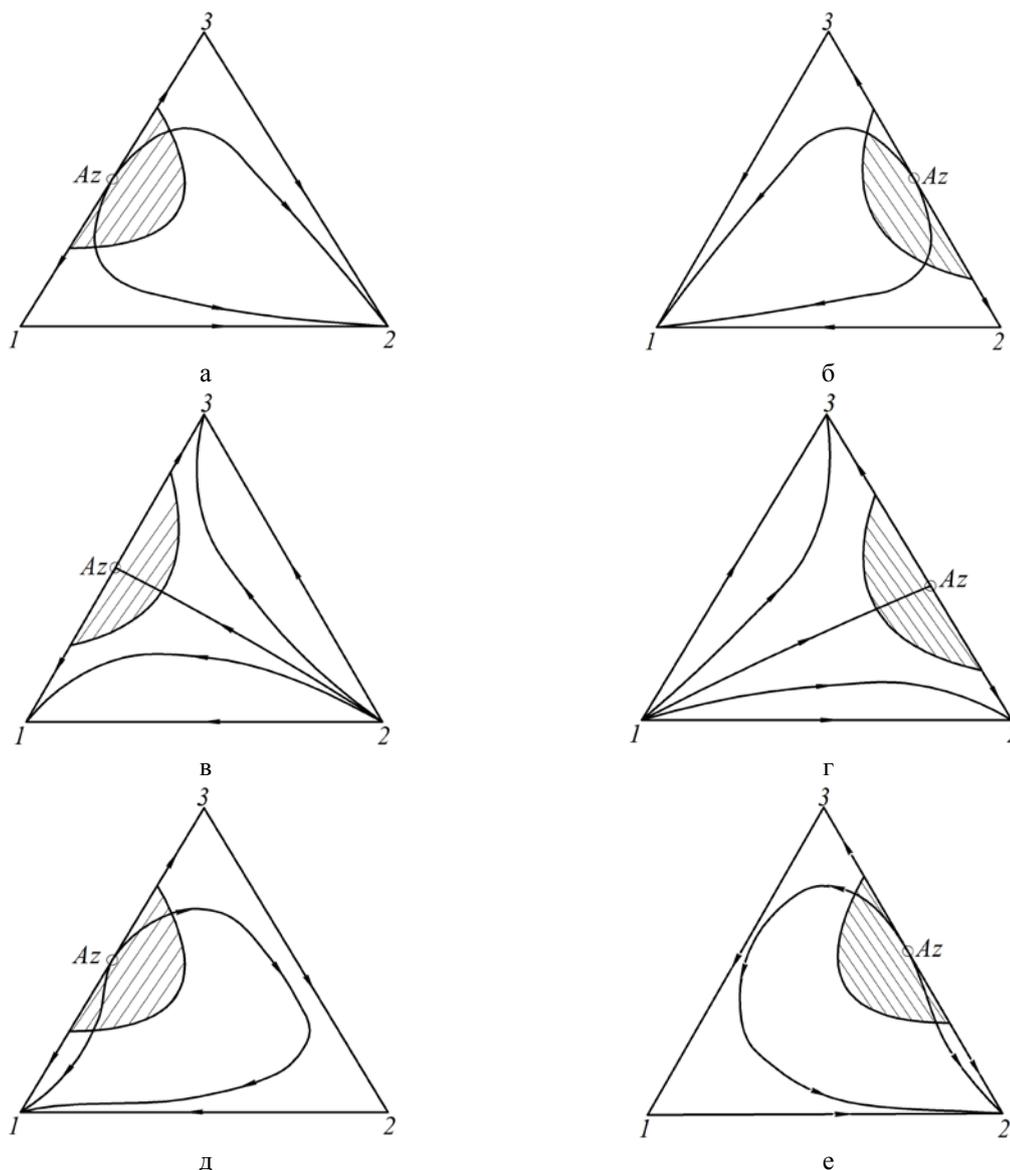


Рис. 9. Варианты расположения бинарных гетероазеотропов компонент – разделяющий агент.

1-2 – исходная смесь; 3 – разделяющий агент.

Рассмотренные методы разделения бинарных смесей с добавлением третьего компонента, в принципе, применимы и к много-

компонентным смесям, но этот вопрос требует отдельного рассмотрения и анализа.

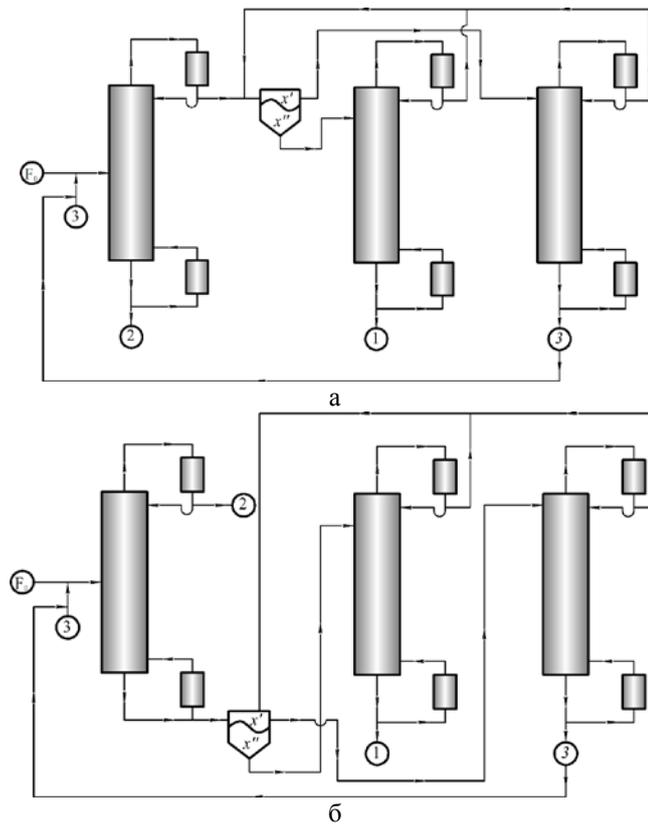


Рис. 10. Комплексы гетероазеотропной ректификации гомогенной смеси 1-2:
а) для рис. 9а; б) для рис. 9д.

F – исходная смесь 1-2; 3 – гетероазеотропный агент;
x', x'' – составы равновесных жидких слоев.

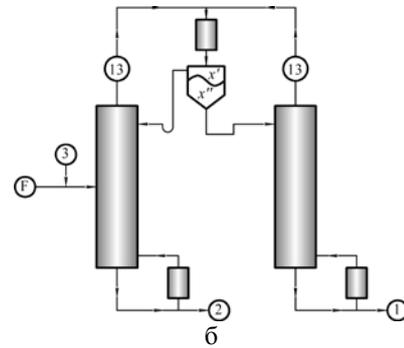
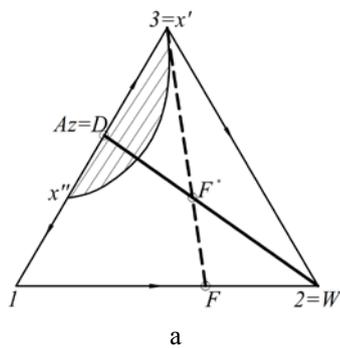


Рис. 11. Вариант расположения области расслаивания и линии материального баланса (а) комплекса гетероазеотропной ректификации с расслаиванием дистиллата (б).
F – исходная смесь 1-2; 3 – гетероазеотропный агент.

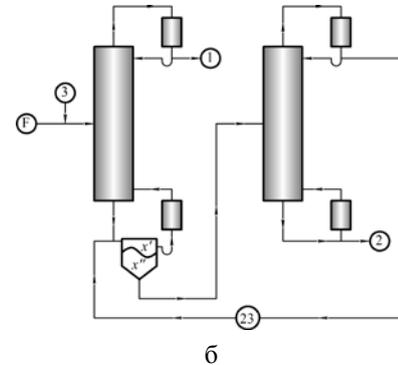
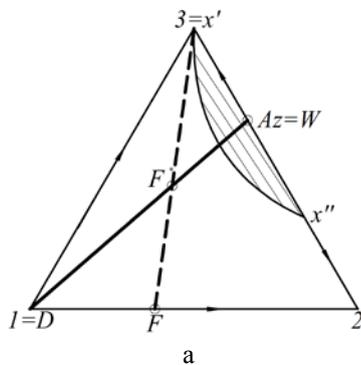


Рис. 12. Вариант расположения области расслаивания и линии материального баланса (а) комплекса гетероазеотропной ректификации с расслаиванием кубового продукта (б).
F – исходная смесь 1-2; 3 – гетероазеотропный агент.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00222а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 432 с.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.
3. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. – Л.: Химия, 1969. 164 с.
4. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения, как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193–201.
5. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов : автореф. дис. ... д-ра техн. наук – М., 2000. 50 с.
6. Тимофеев В.С., Фролкова А.К., Бенюнес Х. Создание энергосберегающих технологий разделения промышленных смесей // Ученые записки МИТХТ. 2002. Вып. 5. С. 8–10.
7. Фролкова А.К., Бенюнес Х. Исследования ректификации бинарных смесей в сложных колоннах // Ученые записки МИТХТ. 2002. Вып. 5. С. 42–49.
8. Фролкова А.К., Бенюнес Х. Исследования распределения температур и концентраций при ректификации реальных смесей в сложных колоннах // Ученые записки МИТХТ. 2002. Вып. 5. С. 50–53.
9. Петлюк Ф.Б. Качественная теория, синтез и расчет технологических схем ректификации многокомпонентных смесей : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1983. 303 с.
10. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Майский В.И., Юдин Е.Н., Аветьян В.М. Способ теплообмена между жидкостями с различными температурами кипения : а.с. № 1074555 СССР. – заявка № 3472657/23-26; заявл. 16.07.1982; опубл. 23.02.1984, Бюл. № 7.
11. Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. О единичных К-линиях в тройных системах, содержащих один нелетучий компонент // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 17. № 12. С. 1803–1806.
12. Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. К вопросу о физико-химических основах экстрактивной ректификации с нелетучим агентом // Разделение неидеальных смесей. – Барнаул, 1974. С. 31–43.
13. Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. О взаимном расположении К- и α -линий в тройных системах, содержащих нелетучий компонент // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. № 4. С. 583–586.
14. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Системы экстрактивной ректификации с нераспределенными между фазами разделяющими агентами // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 24–32.
15. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Гетерогенные системы экстрактивной ректификации с одним нелетучим агентом // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 2. С. 163–171.
16. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Гетерогенные четырехкомпонентные системы экстрактивной ректификации с одним нелетучим агентом // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 4. С. 384–389.
17. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Условие реализации особых точек и их соотношения в сечениях симплексов n-компонентных системы одним нелетучим агентом // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 5. С. 577–588.
18. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Тациевская Г.И. Преобразование диаграмм псевдоазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 39. № 2. С. 192–198.
19. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. Исследование физико-химических основ ректификации с нелетучим компонентом / Сб. тезисов докладов III Всесоюз. конф. по теории и практике ректификации. Ч. 1. – Северодонецк, 1973. С. 102–104.
20. Тациевская Г.И., Рязанова А.В., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазового равновесия жидкость – пар в системах хлористый цинк – метанол – эфиры жирных кислот // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1976. Т. 19. № 8. С. 1252–1235.
21. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазовых равновесий жидкость – пар – твердая фаза. Методики исследований. I. Тройная система ацетон – хлороформ – хлористый цинк // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2351–2353.
22. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазовых равновесий жидкость – пар – твердая фаза. II. Система хлороформ – метанол – хлористый литий // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2353–2356.

23. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазовых равновесий жидкость – пар – твердая фаза. III. Система ацетон – метанол – хлористый литий // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2715–2717.
24. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазовых равновесий жидкость – пар – твердая фаза. IV. Система ацетон – хлороформ – метанол – хлористый литий // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2718–2722.
25. Кива В.Н., Виджисингхе А.М.Ч.Д., Ву Тан Хюэ. Разделение бинарных азеотропов с легкокипящим зеотропным агентом / Сб. тезисов докладов V Всесоюз. конф. по теории и практике ректификации. Ч. 1. – Северодонецк, 1984. С. 19–21.
26. Виджисингхе А.М.Ч. Разработка технологических комплексов специальных методов ректификации для регенерации растворителей : автореф. дис. ... канд. тех. наук. – М., 1985. 22 с.
27. Schlünder E.U. Über den Einfluß der Stoffübertragung auf die Selektivität der hermischen Trennverfahren – dargestellt am Beispiel der Schleppestillation // Verfahrenstechnik. 1977. В. 11. S. 682–686.
28. Лотхов В.А., Ланда И.В., Мамосов В.А., Жаворонков Н.М. Влияние кинетики на селективность процесса испарения. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 275. № 4. С. 934–937.
29. Schlunder E.U. The effect of mass transfer on the selectivity of carrier gas distillation processes / Mater. Int. Seminar «Momentum, Heat and Mass Transfer in Two-Phase Energy and Chemical Systems», Dubrovnik, Sept. 4–9, 1978. – Dubrovnik, 1978. P. 378.
30. Fullarton D., Schlünder E.U. Diffusion distillation a new separation process for azeotropic mixtures. Part I: Selectivity and transfer efficiency // Chem. Eng. Process. 1986. V. 20. № 5. P. 255–263.
31. Лотхов В.А., Ланда И.В., Мамосов В.А. Селективность разделения при испарении бинарной смеси в поток инертного газа // Теор. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 5. С. 595–601.
32. Ланда И.В., Лотхов В.А., Мамосов В.А. Газомембранное разделение азеотропной смеси // Теор. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 5. С. 323–330.
33. Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Соблюдение первого закона Коновалова в процессе ректификации с инертным газом // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 45–52.
34. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
35. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 168 с.
36. Решетов С.А., Жванецкий И.Б., Платонов В.М. Выбор экстрагента для разделения некоторых азеотропных смесей // Журн. прикладной химии. 1983. Т. 56. № 7. С. 1652–1654.
37. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.
38. Тархов К.Ю. Разработка качественных методов исследования динамических систем ректификации трехкомпонентных зеотропных и азеотропных смесей : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2011. 22 с.
39. Шашкин Ю.А. Эйлерова характеристика. – М.: Наука, 1984. 96 с.
40. Млодзевский А.Б. Геометрическая термодинамика. – М.: Изд-во Московского университета, 1956. 94 с.
41. Береговых В.В. Физико-химические основы и теоретические принципы разработки технологии многостадийных химических производств : автореф. дис. ... д-ра техн. наук – М., 1986. 49 с.
42. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Локальные закономерности диаграмм состояния многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 388–397.
43. Фролкова А.К., Сперанский А.В., Серафимов Л.А. Нелокальные закономерности диаграмм расслаивания многокомпонентных многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 2002. Т. 36. № 2. С. 147–153.
44. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация бинарных систем // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 3. С. 354–358.
45. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация диаграмм состояния тройных расслаивающихся систем // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 98–103.
46. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
47. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Челюскина Т.В. Разделение четырехкомпонентной системы ацетон – хлороформ – этанол – вода автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификацией // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 27–31.

48. Румянцев П.Г., Жучков В.И., Фролова А.К., Анисимов А.В. Выбор разделяющих агентов с помощью газожидкостной хроматографии для экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензол – перфторбензол // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С.3–9.
49. Жучков В.И., Румянцев П.Г., Решетов С.А., Челюскина Т.В., Фролова А.К. Экспериментальные исследования экстрактивной ректификации в присутствии ионной жидкости // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 44–50.
50. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 521–530.
51. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Выбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных смесей экстрактивной ректификацией // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 648–657.
52. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Новый подход к выбору экстрактивных агентов для разделения биазеотропных смесей // Вестник Казанского технологич. университета. 2010. № 2. С. 63–66.
53. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 43–53.
54. Раева В.М., Сазонова А.Ю., Себякин А.Ю., Кудрявцева Д.Ю. Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 20–27.
55. Раева В.М., Себякин А.Ю. Исследование экстрактивной ректификации бинарных гетерогенных смесей // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 32–38.
56. Решетов С.А., Фролова А.К. Ионные жидкости как разделяющие агенты // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 27–44.

SEPARATION OF LIQUID BINARY MIXTURES BY RECTIFICATION WITH ADDITION OF SUBSIDIARY COMPONENT

V.M. Raeva[@], L.A. Serafimov, K.A. Morozov, T.V. Poroshina

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

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

The industrial separation of binary azeotropic mixtures and mixtures with relative volatilities of substances close to 1 uses special rectification techniques with an addition of a third component. These methods are classified by the main characteristics: by the volatility of the additive in the case of extractive and re-extractive rectification, and also by the change in the number of liquid phases of the system after the introduction of a new component in the case of heteroazeotropic rectification. The main problems in the field of extractive distillation, the most popular industrial method of separating azeotropic mixtures that require further theoretical study are formulated. The review includes primarily theoretical studies performed in different years at the department of chemistry and technology of basic organic synthesis of Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies and is dedicated to special methods of distillation of binary azeotropic mixtures

Key words: *basic and derivative plot, agent, extractive rectification, re-extractive rectification.*