

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>



УДК 66.048.625

## Разделение смеси вода – муравьиная кислота – уксусная кислота в присутствии сульфолана

**В.М. Раева<sup>@</sup>, О.В. Громова**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия*

*<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: raevalentina1@gmail.com*

*При экстрактивной ректификации (ЭР) водных смесей низших карбоновых кислот (муравьиной и уксусной), в зависимости от выбора селективного агента, возможно выделение в дистиллате воды или смеси вода – муравьиная кислота. Однако обычно задача выделения всех практически чистых компонентов не рассматривается. Здесь предлагаются схемы выделения муравьиной (МК) и уксусной (УК) кислот из водной смеси экстрактивной ректификацией (ЭР) с сульфоланом, не предусматривающие предварительное обезвоживание. Анализ рядов относительных летучестей компонентов в присутствии сульфолана показал, что в зависимости от количества вводимого агента возможны три варианта организации ЭР. В схемах, состоящих из трех колонн, в дистиллате колонны ЭР базовой смеси вода–МК–УК выделяют воду, в последней колонне схемы УК отделяют от агента, возвращаемого в первую колонну схемы. Во второй колонне схемы I проводят ректификацию смеси МК–УК–сульфолан с получением МК (90% масс.) и УК (80% масс.), в схеме II смесь МК–УК разбавляют сульфоланом, что позволяет получать кислоты более высокого качества: МК (УК) с содержанием основного вещества не менее 98.5% масс. Схема III состоит из двух двухколонных комплексов ЭР: сначала выделяют смесь воды и муравьиной кислоты, которую затем разделяют ЭР также с сульфоланом. Расчеты схем проведены для рабочих давлений колонн 101.32 и 13.33 кПа. Для предотвращения термического разложения сульфолана колонны регенерации всегда работают при давлении 13.33 кПа. Максимальный вклад в суммарные энергозатраты на разделение во всех схемах вносит колонна ЭР базовой трехкомпонентной смеси.*

**Ключевые слова:** муравьиная кислота, уксусная кислота, вода, сульфолан, экстрактивная ректификация, схема разделения.

## Separation of water – formic acid – acetic acid mixtures in the presence of sulfolane

Valentina M. Raeva<sup>@</sup>, Olga V. Gromova

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

<sup>@</sup> Corresponding author, e-mail: raevalentina1@gmail.com

*In this paper, extractive distillation flowsheets for water–formic acid–acetic acid mixtures were designed. Flowsheets not involving preliminary dehydration were considered, and the relative volatilities of the components in the presence of sulfolane were analyzed. The result of extractive distillation depends on the amount of sulfolane. The structure of the flowsheet is determined by the results of the basic ternary mixture extractive distillation. In three-column flowsheets (schemes I, II), water is isolated in the distillate of the extractive distillation column. In the second column, distillation of the formic acid–acetic acid–sulfolane mixture is carried out, yielding formic acid (90 wt %) and acetic acid (80 wt %). The recycled flow is returned to the first column. Dilution of the formic acid–acetic acid–sulfolane mixture with sulfolane (second column of flowsheet II) allows for acids of higher quality (main substance content equal to or more than 98.5 wt %) to be obtained. Flowsheet III includes four columns and two recycling stages. First, the water–formic acid mixture is isolated in the distillate of the extractive distillation column. Then, water and formic acid are separated in a two-column complex by extractive distillation, also with sulfolane. We were carrying out calculations for column working pressure 101.32 and 13.33 kPa. To prevent thermal decomposition of sulfolane, working pressure for regeneration columns was always 13.33 kPa. The extractive distillation column of the basic three-component mixture is the main factor contributing to the total energy consumption for separation (in all schemes).*

**Keywords:** formic acid, acetic acid, water, sulfolane, extractive distillation, separation flowsheet.

## Введение

Необходимость разделения водных смесей низших карбоновых кислот ( $C_1$ – $C_4$ ) различных составов существует в технологиях основного органического синтеза и в производствах лесохимической промышленности [1–3]. Например, при окислении парафинов  $C_9$ – $C_{20}$  состав получаемой фракция карбоновых кислот  $C_1$ – $C_6$  меняется в пределах (% масс.): муравьиная кислота (МК) – 35–40, уксусная кислота (УК) – 30–35, пропионовая (ПК) и масляная кислоты – 20–30, валериановая и капроновая кислоты – до 2–6. После отделения кислот  $C_4$ – $C_6$  разделению подлежат смеси вода (В)–МК–УК различного состава.

Для очистки водных стоков от низших карбоновых кислот предложено использовать реакционно-ректификационный процесс (РРП) – этерификацию с низшими спиртами [4–7]. Водные стоки процесса жидкофазного окисления твердых парафинов содержат, в среднем, 8–10% масс. кислот  $C_1$ – $C_4$  [2]. Натурные эксперименты РРП проведены для неразбавленных растворов кислот [7]. Для составов вода–МК–УК 10:80:10 и 30:60:10% масс. при соотношении метанол:УК = 2.4:1 (моль/моль) и флегмовом числе 10 возможно выделение при РРП в дистиллате колонны смеси эфиров (метилформиат–метилацетат), кубовый продукт содержит воду и УК.

Опубликованы результаты натурных экспериментов по ЭР в периодическом режиме при 101.32 кПа смесей В–МК–УК состава 40:32:28% масс. с разными

агентами [8, 9]. При введении пеларгоновой кислоты состав дистиллата В:МК:УК = 75:14:11% масс., состав куба колонны – МК:УК:агент = 12:25:73% масс. [8], а при использовании смешанного агента ацетилсалициловая кислота/гептановая кислота (50:50% масс.) составы дистиллата и куба – 78:18:4 и 10:14:76% масс., соответственно [9].

ЭР с *N*-метил-2-пирролидоном (N-МП) смеси В/МК/УК/примеси состава 27.8:5.5:64.7:2% масс. проводили при атмосферном давлении (1.013 бар). Куб колонны также содержит преимущественно УК и агент: В:МК:УК:агент = 0.1:2.0:28.6:69.6% масс., в дистиллате выделены вода и МК с суммарным количеством примесей, не превышающим 0.2% масс. [10]. Регенерацию N-МП в натурном эксперименте проводили при 0.3 бар (60 т.т.;  $R \approx 1$ ), получен N-МП чистотой 0.1:0.4:4.7:94.9% масс.; состав дистиллата колонны регенерации В:МК:УК = 0.4:7.6:92.0% масс.

При ЭР базовых смесей с N-МП авторы [11] ставили задачу выделения практически чистой воды. Результаты расчетов при 101.3 кПа ЭР смесей различного состава (содержание МК 10–80 с шагом 10% масс.) и расходом разделяющего агента N-МП и питания 2:1 (моль/моль) показали, что ЭР с N-МП может применяться для смесей, содержащих: 10% масс. МК и более 50% масс. воды; 20 (30)% масс. МК и более 40% масс. воды. Расход был выбран без дополнительных обоснований как предельное экономически обусловленное значение, выше которого энергозатраты на разделение резко увеличиваются. Поэтому

для смесей, содержащих менее 30% масс. воды, рекомендовано разделение в схемах с варьированием давления [11].

Таким образом, выбор агента для ЭР базовой трехкомпонентной смеси определяет необходимость дальнейшего разделения смесей В–МК или МК–УК, например, экстракцией [12, 13] или экстрактивной ректификацией.

Для выбора селективных растворителей в натурном эксперименте (данные парожидкостного равновесия (ПЖР), равновесная ячейка Отмера) изучено влияние веществ различной химической природы на ПЖР смесей В–МК [14–20] и МК–УК [21, 22].

Увеличение летучести воды относительно МК при атмосферном давлении отмечено в присутствии индивидуальных и смешанных растворителей различного состава на основе:

- сульфолана или адипонитрила с добавлением ацетофенона, ацетилсалициловой кислоты, сульфонов и др. ( $3.2 \leq \alpha_{В/МК} \leq 5$ ) [14];

- циклогексанона или изофорона с добавлением алифатических монокарбоновых кислот и ацетофенона ( $2 \leq \alpha_{В/МК} \leq 3$ ) [15];

- этиленкарбоната или пропиленкарбоната с добавлением карбоновых кислот различного строения, изофорона ( $2.5 \leq \alpha_{В/МК} \leq 2.9$ ) [16];

- дикарбоновых кислот с добавлениями монокарбоновых кислот, 2-гидроксиацетона и других высококипящих веществ ( $2.8 \leq \alpha_{В/МК} \leq 3.1$ ) [17];

- сульфолана, адипонитрила, диметилформамида, *N,N*-диметилацетамида, *N*-метил-2-пирролидона, ацетофенона и их смесей с другими органическими веществами ( $3 \leq \alpha_{В/МК} \leq 11$ ) [18].

Результаты периодической ЭР водных смесей муравьиной кислоты разных составов показывают, что в дистиллате возможно получение практически чистой воды при введении следующих агентов: гептановая и азелаиновая кислоты (соотношение кислот 80:20% масс.); гептановая, азелаиновая кислоты и 2-гидроксиацетон (соотношение растворителей 67:16:17% масс.) [17]; сульфолан [14]; адипонитрил [18]; *N*-формилморфолин [19]. При использовании изофорона в дистиллате концентрируется преимущественно МК (89% масс.) [15].

Согласно результатам экспериментальных исследований, выбор селективного агента для ЭР смеси муравьиной и уксусной кислот является сложной задачей [8, 9, 21–23]. Рассматривается возможность применения бинарных экстрактивных агентов ацетилсалициловая кислота – органический растворитель: амилацетат, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диизобутилкетон, 2-(4-)-гидроксиацетофенон, метил-(этил, бутил)-бензоаты, циклогексанон, а также ароматических нитросоединений. Большинство протестированных веществ являются недостаточно селективными, наи-

большие значения  $1.5 \leq \alpha_{МК/УК} \leq 2.2$  наблюдаются для смешанных агентов, состоящих из смесей карбоновых кислот, нитробензола или ацетофенона [8].

В настоящей работе представлены результаты расчетов экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси В–МК–УК с сульфоланом (С). Этот промышленный растворитель соответствует стандартным требованиям, предъявляемым к экстрактивным агентам [24, 25], и предложен ранее для ЭР смесей вода–МК [18], вода–УК [26]. При использовании сульфолана можно ожидать отделения воды от карбоновых кислот.

### Экспериментальная часть

Расчеты проведены в программном комплексе Aspen ONE Engineering V9.0. Для описания ПЖР использовали уравнение NRTL, неидеальное поведение паровой фазы учтено моделью Хайдена–О’Коннелла (NRTL-НОС).

### Результаты и их обсуждение

Результаты моделирования ПЖР системы В–МК–УК соответствуют данным [27, 28]: при давлении 101.32 кПа и давлении ниже 26.66 кПа кривизна сепаратрисы различна (рис. 1). Выбор давления 13.33 кПа обусловлен необходимостью предотвращения разложения агента [25].

Согласно данным [11], наибольшие энергозатраты схем разделения с варьированием давления получены для составов смесей В–МК–УК, содержащих 10–20% масс. МК. Для оценки целесообразности проведения ЭР с сульфоланом выбран эквимолярный

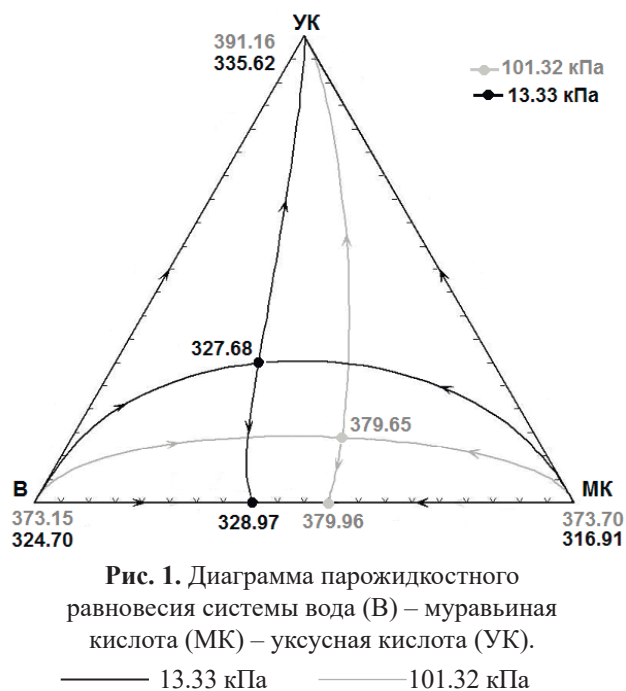


Рис. 1. Диаграмма парожидкостного равновесия системы вода (В) – муравьиная кислота (МК) – уксусная кислота (УК).  
 — 13.33 кПа      — 101.32 кПа

состав (В:МК:УК = 14.5:37.0:48.5% масс.), для которого в литературе рассматриваются также варианты разделения, учитывающие изменение положения и формы сепаратрис под воздействием давления [11, 27, 28].

Проведены расчеты относительных летучестей  $\alpha_{В-МК}$ ,  $\alpha_{В-УК}$ ,  $\alpha_{МК-УК}$  базовой смеси эквимольного состава и в производной системе В–МК–УК–С (в при-

сутствии разных количеств сульфолана) для двух значений давления (табл. 1, 2). Поскольку значения  $\alpha_{МК-УК}$  являются наименьшими, то при ЭР базовой смеси В–МК–УК прогнозируется концентрирование воды в дистиллате. Результаты расчета ЭР базовой смеси приведены в табл. 3 (колонна I). В дистиллате получена практически чистая вода.

**Таблица 1.** Относительные летучести разделяемых веществ и селективность сульфолана при 101.32 кПа

$F_C$	$\alpha_{В-МК}$	$\alpha_{В-УК}$	$\alpha_{МК-УК}$	$S_{В-МК}$	$S_{В-УК}$	$S_{МК-УК}$
0	1.17	1.26	1.08	–	–	–
50	1.99	2.90	1.46	1.70	2.30	1.35
100	2.67	4.23	1.585	2.28	3.35	1.47
150	3.25	5.29	1.63	2.77	4.19	1.51
200	3.73	6.14	1.65	3.19	4.87	1.53
250	4.14	6.82	1.65	3.54	5.41	1.53
300	4.48	7.37	1.64	3.84	5.84	1.53
350	4.77	7.81	1.64	4.07	6.19	1.52
400	5.00	8.16	1.63	4.27	6.47	1.51
450	5.20	8.45	1.62	4.44	6.695	1.51
500	5.37	8.68	1.62	4.56	6.88	1.50

**Таблица 2.** Относительные летучести разделяемых веществ и селективность сульфолана при 13.33 кПа

$F_C$	$\alpha_{В-МК}$	$\alpha_{В-УК}$	$\alpha_{МК-УК}$	$S_{В-МК}$	$S_{В-УК}$	$S_{МК-УК}$
0	0.86	0.955	1.115	–	–	–
50	1.68	2.53	1.50	1.96	2.645	1.36
100	2.44	3.99	1.64	2.845	4.18	1.40
150	3.14	5.31	1.695	3.66	5.57	1.52
200	3.77	6.50	1.72	4.41	6.81	1.54
250	4.35	7.54	1.73	5.10	7.90	1.55
300	4.86	8.45	1.74	5.67	8.85	1.56
350	5.31	9.24	1.74	6.20	9.67	1.56
400	5.71	9.92	1.74	6.67	10.4	1.56
450	6.071	10.5	1.73	7.09	11.0	1.555
500	6.389	11.05	1.73	7.46	11.6	1.55

Рассмотрено разделение 100 кмоль/ч смеси В–МК–УК эквимольного состава при двух значениях давления. Для предотвращения разложения агента колонны, кубовые потоки которых содержат практически чистый сульфолан, работают при пониженном давлении.

Схемы ЭР представлены на рис. 2. Схемы I, II предусматривают ЭР базовой смеси В–МК–УК с выделением в дистиллате воды, схема III – смеси В–МК.

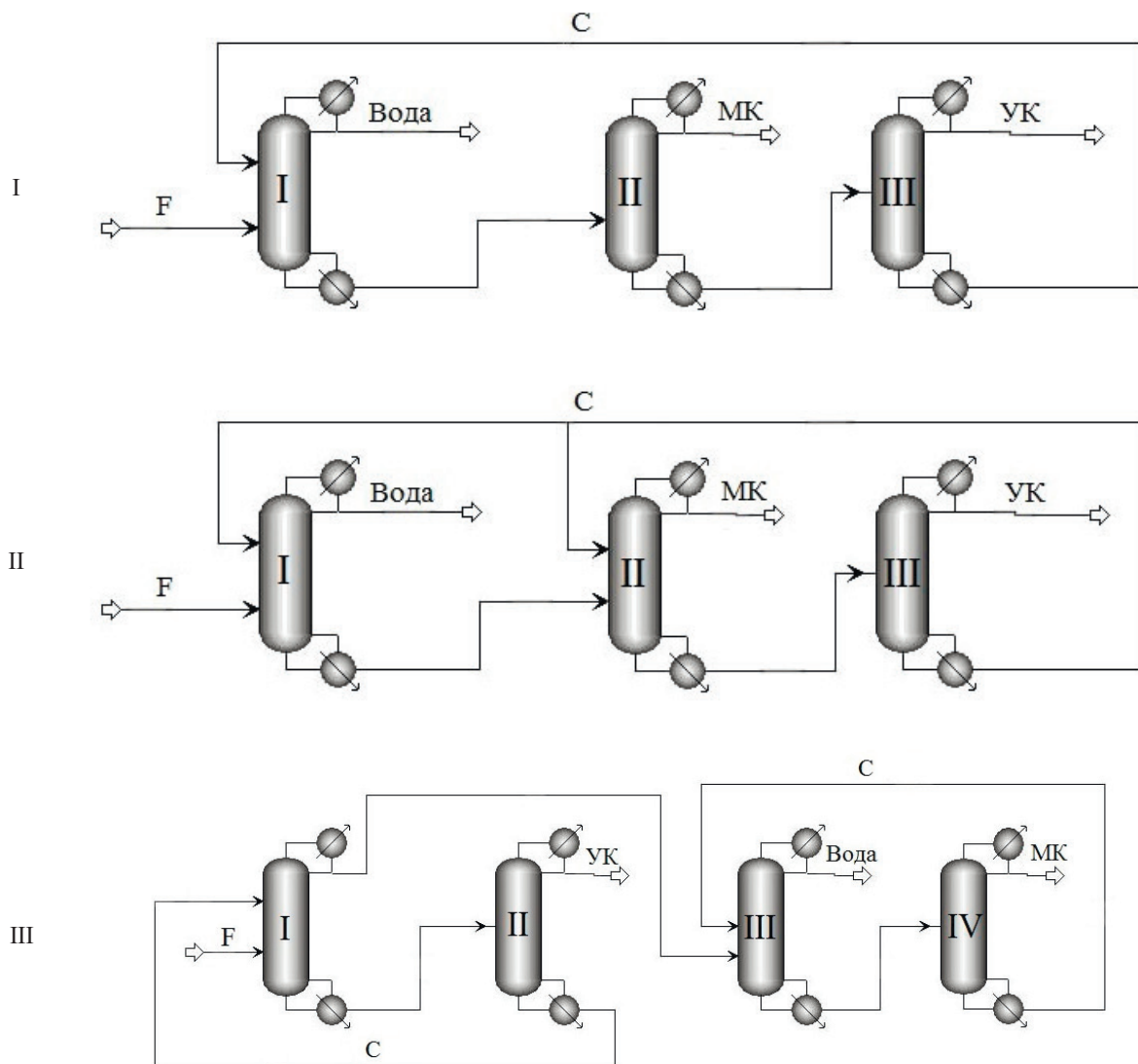
Согласно эмпирической рекомендации, для селективных агентов при ЭР бинарных смесей  $S \geq 2$ . Селективность сульфолана в отношении воды для базовой трехкомпонентной смеси:

$$S_{В-МК} = \frac{\alpha_{В-МК}^{(C)}}{\alpha_{В-МК}}, \quad S_{В-УК} = \frac{\alpha_{В-УК}^{(C)}}{\alpha_{В-УК}}$$

соответствует этому условию при количествах сульфолана, менее 100 кмоль/ч (табл. 1, 2).

Результаты расчетов ЭР базовой смеси приведены в табл. 3 (колонна I). Наименьшее количество агента, обеспечивающее выделение практически чистой воды (99.5% масс.), составляет 150 и 170 кмоль/ч при атмосферном и пониженном давлении, соответственно. Далее возможно выделение карбоновых кислот по первому заданному разделению (схема I, рис. 2).





**Рис. 2.** Принципиальные технологические схемы экстрактивной ректификации.

Схемы **I, II**: I – колонна ЭР; схема **III**: I, III – колонны ЭР.

F – базовая смесь: вода (В) – муравьиная кислота (МК) – уксусная кислота (УК).

Получены кислоты с содержанием основного вещества (табл. 4): не менее 86.5% масс. МК (ГОСТ 1706-78, марка Б), не менее 80% масс. УК (ГОСТ 19814-74, сорт 3-й).

Сульфолан не селективен при разделении бинарных смесей карбоновых кислот. Например, при 101.32 кПа  $\alpha_{МК-УК}$  составляют 1.49 (добавление 50 кмоль агента) и 1.45 (400 кмоль агента) к 100 кмоль МК–УК. Селективность агента

$$S_{МК-УК} = \frac{\alpha_{МК-УК}^{(C)}}{\alpha_{МК-УК}}$$

близка к единице при обоих значениях давления и практически не зависит от его количества.

В схеме **II** предусмотрено дополнительное введение сульфолана во вторую колонну схема **II**, рис. 2). При разбавлении агентом ослабевают взаимодействия между молекулами кислот [29], что способствует их разделению. При добавлении 120 кмоль сульфолана к смеси МК–УК–С (кубовый поток колонны ЭР) селективность  $S_{МК-УК}$  составляет 0.987 при 101.32 кПа и 0.977 при 13.33 кПа, т. е. речь не идет об автоэкстрактивной ректификации.

Результаты расчетов ЭР приведены в табл. 5. При разбавлении смеси МК–УК–С сульфоланом в схеме **II** получены обе кислоты с более высоким содержанием основного вещества (см. табл. 4): не менее 98.5% масс. (МК – ГОСТ 1706-78, марка А; УК – ГОСТ 19814-74, УК синтетическая, сорт 2-ой). Очевидно, что при получении продуктов более высокого качества энергозатраты на разделение выше.

Таблица 3. Статические параметры ректификационных колонн схемы I

Колонна		I	II	III	I	II	III
Давление, кПа		101.32	101.32	13.33	13.33	13.33	13.33
$N, N_C/N_F$		40, 5/25	50, 18	5, 4	40, 3/12	50, 8	5, 4
R		1	6.6	0.01	0.05	8	0.05
Поток питания F, кмоль/ч		100	216.7	183.4	100	236.7	203.4
Состав потока питания, м. д.	B	0.3330	0.0003	0	0.333	0.0002	0
	MK	0.3330	0.1534	0.0140	0.333	0.1405	0.0126
	УК	0.3340	0.1541	0.1681	0.334	0.1411	0.1516
	C	–	0.6922	0.8179	–	0.7182	0.8358
Температура питания $T_p$ , К		379.86	437.78	397.45	327.49	373.36	400.98
Поток сульфолана $F_C$ , кмоль/ч		150	–	–	170	–	–
Температура сульфолана $T_C$ , К		353.15	–	–	303.15	–	–
Поток дистиллата D, кмоль/ч		33.3	33.3	33.4	33.3	33.3	33.4
Состав дистиллата, м. д.	B	0.9983	0.0017	0	0.9984	0.0017	0
	MK	0.0017	0.9210	0.0742	0.0016	0.9216	0.0736
	УК	0	0.0773	0.8491	0	0.0767	0.8487
	C	0	0	0.0767	0	0	0.0777
Температура дистиллата $T_D$ , К		373.21	374.54	336.51	324.73	317.89	336.56
Кубовый поток W, кмоль/ч		216.7	183.4	150	236.7	203.4	170
Состав кубового потока, м. д.	B	0.0003	0	0	0.0002	0	0
	MK	0.1534	0.0140	0.0007	0.1405	0.0126	0.0006
	УК	0.1541	0.1681	0.0164	0.1411	0.1516	0.0147
	C	0.6922	0.8179	0.9829	0.7182	0.8358	0.9847
Температура кубового потока $T_w$ , К		437.78	469.42	460.93	373.36	400.98	462.64
Нагрузка на кипятильник Q, МВт		1.62	1.85	0.98	1.17	2.10	1.05
$\Sigma Q$ , МВт		4.45			4.32		

Примечание (здесь и далее): N – общее число теоретических тарелок в колонне;  $N_C$  – номер тарелки ввода сульфолана;  $N_F$  – номер тарелки питания (нумерация с верха колонны); R – флегмовое число.

Таблица 4. Качество получаемых продуктов

Схема ЭР	I		II		III	
Давление, кПа	101.32	13.33	101.32	13.33	101.32	13.33
B, % масс.	99.58	99.54	99.58	99.59	99.63	99.51
MK, % масс.	90.06	90.14	98.53	98.60	98.53	98.62
УК, % масс.	80.14	80.03	99.17	99.21	99.00	99.02

Таблица 5. Статические параметры ректификационных колонн схемы II

Колонна		I	II	III	I	II	III
Давление, кПа		101.32	101.32	13.33	13.33	13.33	13.33
$N, N_C/N_F$		40, 5/25	45, 5/26	15, 10	40, 3/12	45, 5/21	15, 10
R		1	5	1.3	0.05	3	1.4
Поток питания F, кмоль/ч		100	216.7	303.4	100	236.7	323.4
Состав потока питания, м. д.	B	0.3330	0.0003	0	0.333	0.0002	0
	MK	0.3330	0.1534	0.0012	0.333	0.1405	0.0011
	УК	0.3340	0.1541	0.1089	0.334	0.1411	0.1022
	C	–	0.6922	0.8899	–	0.7182	0.8967
Температура питания $T_p$ , К		379.86	437.78	415.28	327.49	373.36	417.30
Поток сульфолана $F_C$ , кмоль/ч		150	120	–	170	120	–
Температура сульфолана $T_C$ , К		353.15	353.15	–	303.15	303.15	–

Таблица 5. Окончание

Колонна		I	II	III	I	II	III
Поток дистиллата D, кмоль/ч		33.3	33.3	33.4	33.3	33.3	33.4
Состав дистиллата, м. д.	В	0.9983	0.0017	0	0.9984	0.0016	0
	МК	0.0017	0.9875	0.0108	0.0016	0.9882	0.0097
	УК	0	0.0108	0.9892	0	0.0102	0.9903
	С	0	0	0	0	0	0
Температура дистиллата T <sub>D</sub> , К		373.21	373.85	335.30	324.73	317.10	335.33
Кубовый поток W, кмоль/ч		216.7	303.4	270	236.7	323.4	290
Состав кубового потока, м. д.	В	0.0003	0	0	0.0002	0	0
	МК	0.1534	0.0012	0	0.1405	0.0011	0
	УК	0.1541	0.1089	0.0004	0.1411	0.1022	0.0004
	С	0.6922	0.8899	0.9996	0.7182	0.8967	0.9996
Температура кубового потока T <sub>w</sub> , К		437.78	491.17	479.82	373.36	417.30	479.84
Нагрузка на кипятильник Q, МВт		1.62	2.77	1.49	1.17	2.01	1.55
ΣQ, МВт		5.88			4.73		

В схеме III (рис. 2) реализован вариант ЭР с выделением в первой колонне смеси В–МК, исключающий необходимость дальнейшего разделения смеси карбоновых кислот.

Энергозатраты колонны ЭР базовой смеси при 101.32 кПа (табл. 6) в два раза выше аналогичных

значений для схем I и II. При давлении 13.33 кПа суммарные энергозатраты схемы III при одинаковых статических параметрах колонн (N, N<sub>C</sub>/N<sub>F</sub>) практически не меняются: ΣQ = 6.5 МВт, Q колонн I–IV составляют, соответственно: 3.08, 0.94, 1.19 и 1.29 МВт.

Таблица 6. Статические параметры ректификационных колонн схемы III

Колонна		I	II	III	IV
Давление, кПа		101.32	13.33	101.32	13.33
N, N <sub>C</sub> /N <sub>F</sub>		40, 5/28	30, 20	30, 5/10	20, 10
R		3	0.8	1	1
Поток питания F, кмоль/ч		100	133.4	66.6	133.3
Состав потока, м. д.	В	0.3333	0	0.5000	0.0004
	МК	0.333	0.0032	0.4935	0.2462
	УК	0.334	0.2472	0.0065	0.0032
	С	–	0.7496	0	0.7502
Температура питания T <sub>p</sub> , К		379.86	387.68	379.87	369.76
F <sub>C</sub> , кмоль/ч		100	–	100	–
Температура сульфолана T <sub>C</sub> , К		353.15	–	353.15	–
Поток дистиллата D, кмоль/ч		66.6	33.4	33.3	33.3
Состав дистиллата, м. д.	В	0.5000	0	0.9986	0.0014
	МК	0.4935	0.0130	0.0014	0.9856
	УК	0.0065	0.9870	0.0000	0.0130
	С	0	0	0	0
Температура дистиллата T <sub>D</sub> , К		379.87	335.24	373.21	317.11
Кубовый поток W, кмоль/ч		133.4	100	133.3	100
Состав кубового потока, м. д.	В	0	0	0.0004	0
	МК	0.0032	0	0.2462	0
	УК	0.2472	0.0010	0.0032	0.0001
	С	0.7496	0.9990	0.7502	0.9999
Температура кубового потока T <sub>w</sub> , К		456.92	478.97	439.42	480.32
Нагрузка на кипятильник Q, МВт		3.19	0.89	1.32	1.03
ΣQ, МВт		6.43			

## Выводы

Сульфолан можно использовать для разделения смесей вода – муравьиная кислота – уксусная кислота. Расход агента определяет результаты ЭР базовой смеси. При меньшем расходе в дистиллате могут быть выделены вода и МК (схема III); при увеличении количества вводимого сульфолана – только вода (схемы I, II).

Наибольшие энергозатраты получены для ректификационных колонн, в которых происходит распределение кислот по продуктовым потокам: вода – МК (дистиллат), УК – куб (колонна I в схеме III) и МК – дистиллат, УК – куб (колонна II в схемах I, II). Энергозатраты колонны ЭР базовой смеси в схеме III в два раза выше, чем в схемах I и II, что в итоге определяет энергетическую неэффективность схемы III.

Разбавление смеси муравьиной и уксусной кислот сульфоланом при ректификации (колонна II,

схема II) позволяет получать кислоты более высокого качества. Схема I рекомендуется для выделения МК марки Б (ГОСТ 1706-78) и УК 3-го сорта (ГОСТ 19814-74). Получение более чистых кислот возможно в схеме II: МК марки А, УК 2-ой сорт. Рекомендованное рабочее давление ректификационных колонн I, II в схеме I – 101.32 кПа, в схеме II – 13.33 кПа.

Необходимость снижения энергопотребления вариантов разделения водных смесей муравьиной и уксусной кислот определяет направление дальнейших исследований, а именно: поиск селективных агентов для экстрактивной ректификации смеси МК–УК.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 1803-01224-а.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы / References:

1. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И., Серафимов Л.А., Львов С.В. Выделение низших карбоновых кислот из фракции оксидата прямогонного бензина // Хим. пром. 1969. № 1. С. 20–23.

[Kushner T.M., Tatsiyevskaya G.I., Serafimov L.A., L'vov S.V. Isolation of lower carboxylic acids from the fraction of straight-run gasoline oxide. *Khimicheskaya promyshlennost' = Chemical Industry*. 1969;(1):20-23 (in Russ.).]

2. Фролов Г.М., Шабуров М.А. Производство уксусной кислоты. М.: Лесная промышленность, 1978. 240 с.

[Frolov G.M., Shaburov M.A. Acetic acid production. Moscow: Lesnaya promyshlennost' Publ., 1978. 240 p. (in Russ.).]

3. Muurinen E.I., Solo J.K. Solvent recovery in peroxyacid pulping. In: Proceed. of the First European Congress on Chemical Engineering. Florence, Italy. May 4-7, 1997;1:543-552.

4. Painer D., Lux S., Graftschafter A., Toth A., Siebenhofen M. Isolation of carboxylic acids from biobased feedstock. *Chem. Ing. Tech.* 2017;89(1-2):161-171. <https://doi.org/10.1002/cite.201600090>

5. Patil K.D., Kulkarni B.D. Review of recovery methods for acetic acid from industrial waste streams by reactive distillation. *J. Water Pollut. Purif. Res.* 2014;1(2):13-18. <https://www.researchgate.net/publication/263327618>

6. Saha B., Chopade S., Mahajan S. Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column. *Catal. Today.* 2000;60(1):147-157. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00326-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00326-6)

7. Painer D., Lux S., Siebenhofen M. Recovery of formic acid and acetic acid from waste water using reactive distillation. *Separation Science and Technology.* 2015;50(18):2930-2936. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1085407>

8. Berg L. Separation of formic acid from acetic acid by extractive distillation: pat. 4,692,219 US; filed 12/03/1986; publ. 09/08/1987.

9. Berg L. Separation of formic acid from acetic acid by extractive distillation with acetyl salicylic acid: pat. 4,909,907 US; filed 01/17/1989; publ. 03/20/1990.

10. Cohen L.R. Method for separating carboxylic acids from mixtures with non-acids: pat. 4,576,683 US; filed

06/06/1984; publ. 03/18/1986.

11. Muurinen E. A review and distillation study related to peroxyacid pulping. Organosolv pulping. Oulu, Finland: Publ. House Oulu Yliopisto, 2000. 314 p. <http://herkules.oulu.fi/isbn9514256611/isbn9514256611.pdf>

12. Sprakel L.M.J., Schuur B. Solvent developments for liquid-liquid extraction of carboxylic acids in perspective. *Separation and Purification Technology.* 2019;211:935-957. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.023>

13. Behroozi M., Vahedpour M., Shardi Manaheji M. Separation of formic acid from aqueous solutions by liquid extraction technique at different temperatures. *Phys. Chem. Res.* 2019;7(1):201-215. <https://dx.doi.org/10.22036/prc.2019.154646.1557>

14. Berg L., Yeh An-I. Dehydration of formic acid by extractive distillation: pat. 4,642,166 US; filed 02/10/1986; publ. 02/10/1987.

15. Berg L., Kraig M., Szabados R.J. Dehydration of formic acid by extractive distillation: pat. 5,173,156 US; filed 12/09/1991; publ. 12/22/1992.

16. Berg L. Dehydration of formic acid by extractive distillation: pat. 4,786,370 US; filed 01/04/1988; publ. 11/22/1988.

17. Berg L. Dehydration of formic acid by extractive distillation with dicarboxylic acids; pat. 4,877,490 US; filed 01/23/1989; publ. 10/31/1989.

18. Berg L., Yeh An-I. Dehydration of impure formic acid by extractive distillation; pat. 4,735,690 US; filed 04/28/1986; publ. 04/05/1988.

19. Buelow H., Hohenschutz H., Schmidt J.E., Sachsze W. Purification of formic acid by extractive distillation; pat. 4,076,594 US; filed 10/04/1976; publ. 02/28/1978.

20. Prajapati Chintan, Bhatt R.P. Separation of azeotropic mixture of formic acid – water by using Li-Br as a salt by extractive distillation. *IJARIE.* 2016;2(3):607-612 (available from <http://www.ijarie.com>).

21. Berg L. Separation of formic acid from acetic acid by extractive distillation: pat. 5,462,219. US; filed 03/12/1986; publ. 08/09/1987.

22. Berg L. Separation of formic acid from acetic acid by extractive distillation; pat. 5,227,029 US; filed 01/29/1993; publ. 07/13/1993.



23. Berg L. Separation of formic acid from acetic acid by extractive distillation; pat. 4,909,907 US; filed 01/17/1989; publ. 03/20/1990.

24. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. V. 8. Online ISBN: 9780471238966 Copyright © 1999-2014 by John Wiley and Sons, Inc.

25. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семенов Л.В. Сульфолан: Свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 1998. 144 с.

[Gayle A.A., Somov V.E., Varshavskiy O.M., Semenov L.V. Sulfolan: Properties and use as a selective solvent. Saint-Petersburg: Khimizdat Publ., 1998. 144 p. (in Russ.).]

26. Berg L. Dehydration of acetic acid by extractive distillation; pat. 5,167,774 US; filed 02/06/1992; publ. 12/01/1992.

27. Раева В.М. Особенности поведения азеотропных

смесей и их разделение при варьировании давления. Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 1998. 168 с.

[Raeva V.M. Features of the behavior of azeotropic mixtures and their separation with varying pressure: thesis ... Cand. of Sci. (Engineering). Moscow, 1998. 168 p. (in Russ.).]

28. Раева В.М., Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей с использованием комплексов, основанных на варьировании давления // Росс. хим. журн. 1998. Т. XLII. № 6. С. 76–88.

[Raeva V.M., Frolova A.K. Separation of azeotropic mixtures using pressure-based complexes. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*. 1998;XLII(6):76-88 (in Russ.).]

29. Bates R.G., Pawlak Z. Solvent effects on acid-base behavior: Five uncharged acids in water-sulfolane solvents. *J. Solution Chem.* 1976;5(3):213-222. <https://doi.org/10.1007/BF00654338>

#### 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, ResearcherID C-8812-2014, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

**Громова Ольга Владимировна**, магистр, кафедра 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).

#### About the authors:

**Valentina M. Raeva**, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor of the Chair 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, ResearcherID C-8812-2014, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

**Olga V. Gromova**, Master, Chair 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).

**Для цитирования:** Раева В.М., Громова О.В. Разделение смеси вода – муравьиная кислота – уксусная кислота в присутствии сульфолана // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 4. С. 24–32. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>

**For citation:** Raeva V.M., Gromova O.V. Separation of water – formic acid – acetic acid mixtures in the presence of sulfolane. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies*. 2019;14(4):24-32 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>