УДК 66.048.625

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА ЭНЕРГОЗАТРАТЫ СХЕМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

INFLUENCE OF PRE-CONCENTRATION ON ENERGY CONSUMPTION OF EXTRACTIVE DISTILLATION FLOWSHEETS OF TERNARY AZEOTROPIC MIXTURES

Рыжкин Дмитрий Антонович
аспирант кафедры химии
и технологии основного органического синтеза,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Российский технологический университет
dima-ryzhkin@mail.ru

Раева Валентина Михайловна
кандидат технических наук,
доцент,
доцент кафедры химии
и технологии основного органического синтеза,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Российский технологический университет
raevalentina1@gmail.com

Аннотация. Проведено сравнение принципиальных технологических схем экстрактивной ректификации разной структуры для разделения азеотропных смесей акрилонитрил – ацетонитрил – вода, этанол – вода – 1-бутанол и вода – муравьиная кислота – уксусная кислота с различным содержанием воды. Разделение смесей с более высоким содержанием воды требует меньших суммарных энергозатрат в типовых трех колонных схемах. Предварительное концентрирование водных смесей кислот (частичное удаление воды или уксусной кислоты) энергетически невыгодно; схемы, включающие четыре колонны, рекомендованы для водных смесей нитрилов (частичное удаление воды) и спиртов (частичное удаление 1-бутанола).

Ключевые слова: предварительное концентрирование, схема экстрактивной ректификации, трехкомпонентные системы, азеотропные водные смеси.

Ryzhkin Dmitry Antonovich
Postgraduate Student
of the Department Chemistry and Technology
of Based Organic Synthesis,
Institute of Fine Chemical Technologies
named after M.V. Lomonosov
Russian Technological University
dima-ryzhkin@mail.ru

Raeva Valentina Mikhailovna
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of the Department
Chemistry and Technology
of Based Organic Synthesis,
Institute of Fine Chemical Technologies
named after M.V. Lomonosov
Russian Technological University
raevalentina1@gmail.com

Annotation. A comparison of the principal technological extractive distillation flowsheets of different structures for the separation of azeotropic mixtures acrylonitrile – acetonitrile – water, ethanol – water – 1-butanol and water – formic acid – acetic acid with different water content is carried out. The separation of mixtures with a higher water content requires lower total energy consumption in typical three-column schemes. Pre-concentration of aqueous acid mixtures (partial removal of water or acetic acid) is energetically unprofitable. Four-column flowsheets are recommended for aqueous mixtures of nitriles (partial removal of water) and alcohols (partial removal of 1-butanol).

Keywords: pre-concentration, extractive distillation flowsheet, ternary systems, azeotropic water mixtures.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Государственного задания № FSFZ-2023-0003.

Задачи разделения трехкомпонентных водных смесей, содержащих два и более азеотропа, необходимо решать в различных технологиях получения органических продуктов, очистке сточных вод от примесей и разделении смесей растворителей в химико-фармацевтических производствах [1–4]. В технологиях разделения многокомпонентных смесей на разных этапах также возникает необходимость разделения тройных водных азеотропных смесей [5–8].

Для разработки схем разделения трехкомпонентных водных систем с несколькими азеотропами проводятся исследования термодинамических характеристик систем и учет специфических особенностей фазового поведения: наличие областей сосуществования жидких фаз, влияние давления на фазовое равновесие и др. При невозможности использования сочетания ректификации и расслоения жидкости, для разделения многокомпонентных систем, составы азеотропов в которых не чувствительны к воздействию давления, применяют экстрактивную ректификацию (ЭР) [9–11].

ЭР используется, в том числе, для разделения трехкомпонентных водных азеотропных систем, содержащих два и более азеотропа. В таблице 1 приведены примеры, для которых в литературе представлены результаты расчетов схем, ориентированных только на ЭР и включающих три колонны стандартной конфигурации (рис. 1).

Схемы ЭР на рисунке 1 а–в применяются для трехкомпонентных систем, у которых структура диаграммы парожидкостного равновесия (СДПЖР) имеет как минимум, одну зеотропную составляющую [26, 27]. В приведенных примерах относительная летучесть компонента А наибольшая, а компонента С – наименьшая. Схемы на рисунке 1 г, д используют для ограниченной области составов базовых смесей, если СДПЖР позволяет организацию первого или второго заданного разделения в колонне I. Схема на рисунке 1е относится к системам, имеющим три бинарных азеотропа [12, 26].

Расчеты схем ЭР проводятся преимущественно для единственного базового (разделяемого) состава смеси, выбор которого не всегда поясняется авторами. Только для нескольких систем в литературе представлены результаты расчетов и сравнения схем ЭР для разделения смесей разных составов (табл. 1).

Таблица 1 – Базовая информация для расчетов схем ЭР трехкомпонентных смесей

Система	СДПЖР*	Агент	Состав смеси, мольн. %	Схема (рис. 1)	Ист.
Ацетонитрил – этанол – В	3.1-2	ДМСО	45.3; 13.1; 41.6	е	12
Ацетонитрил – 2-пропанол – В	3.1-2	ЭГ	30; 30; 40 30; 5; 65	е	12
Изопропилацетат – 2-пропанол – В	3.1-2	ДМСО	65; 18.5; 16.5	г	12
Бензол – 2-пропанол – В	3.1-2	ЭГ	30; 60; 10	а	12
Тетрагидрофуран – 2-пропанол – В	3.1-2	ДМСО	30; 30; 40	в	12
Циклогексан – 2-пропанол – В	3.1-2	ЭГ ДМСО+ЭГ	74; 18.5; 7.5	е	12
2-Пропанол – ДИПЭ – В	3.1-2	ЭГ ГЛ	10; 30; 60 73.2; 14.1; 12.7**	а е	12 14
Этилацетат – этанол – В	3.1-2	ЭГ ЭГ ДМСО	30; 20; 50 65; 4; 31 10; 15; 75	е	12 15 16, 17
Диэтоксиметан – этанол – В	3.1-2	1,2- ПД, 1,3-ПД, ДМСО, бинарные ЭА	64; 25; 11**	е	18
Этилацетат – 1-пропанол – В	3.1-2	ДЭГ	14; 65; 21	е	19
Тетрагидрофуран – этанол – В	3.0-2	ДМСО	30; 30; 40	е	20
Трет.-бутиловый спирт–этанол – В	2.0-2b	ЭГ	35; 35; 30	д	12
Тетрагидрофуран – метанол – В	2.0-2b	ЭГ ДМСО ГЛ ГЛ, ЭГ ГЛ	25, 37.5; 37.5 25; 37.5; 37.5 39.2; 40.8; 20 33.3; 33.3; 33.4 4.9; 5.1; 90	а а а, б а а, б	15 13 21 21 21
Метанол – толуол – В	2.0-2b	ДЭГ	49; 37; 14	а	22
Тетрагидрофуран – этилацетат – В	1.1-2	ДМСО	33; 33; 34	в	12
Ацетонитрил – метанол – В	2.0-2b	ГЛ	20; 30; 50	а	12, 15
Муравьиная кислота – уксусная кислота – В	1.1-2	МП СФ	33.3; 33.3; 33.4	а, е	23 24

Примечания: В – вода; ГЛ – глицерин; ДИПЭ – диизопропиловый эфир ДМСО – диметилсульфоксид; ДЭГ – диэтиленгликоль; МП – N-метилпирролидон; ПД – пропандиол; СФ – сульфолан; ЭГ – этиленгликоль; * - по данным [25]; ** масс. %.

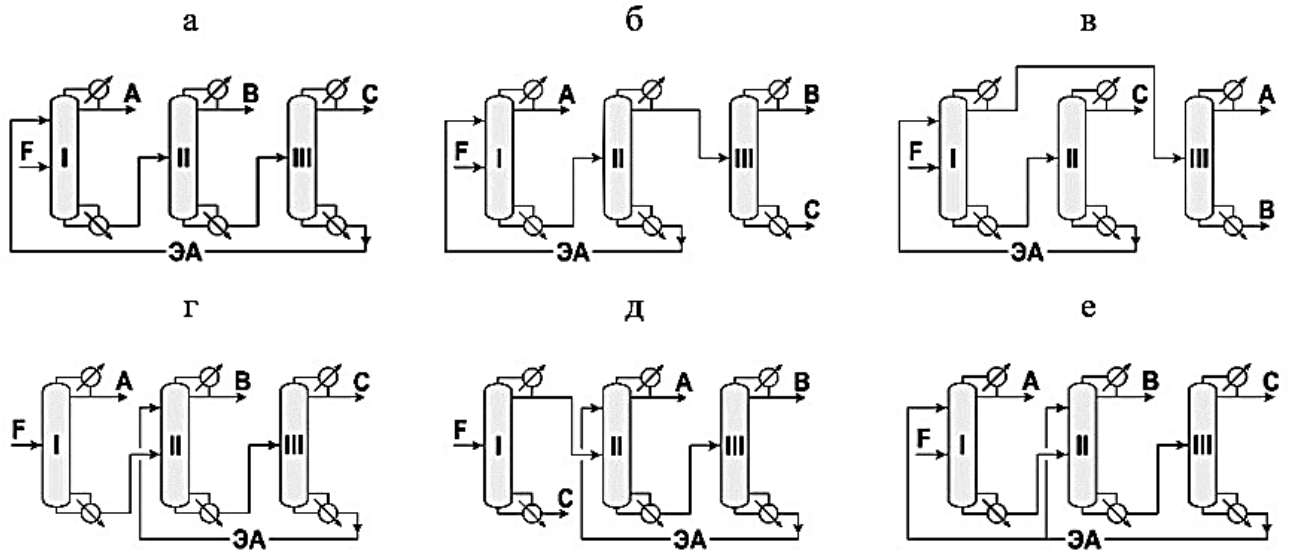

Рисунок 1 – Типовые принципиальные технологические схемы экстрактивной ректификации.
F – базовая смесь А – В – С; ЭА – экстрактивный агент; I-III – ректификационные колонны. *Пояснения в тексте.*

Разделение тройных азеотропных смесей, содержащих большое количество одного компонента, требует значительных затрат энергии, сопровождающих процесс парообразования. Поэтому использование предварительного концентрирования (ПК) смесей в процессах ЭР может приводить к экономии энергозатрат [28]. При ПК водных смесей возможно удаление любого из компонентов, что определяется СДПЖР и принадлежностью состава базовой смеси конкретной области ректификации.

Например, ПК базовой смеси этилацетат – 1-пропанол – вода (отбор спирта в кубовом потоке колонны) приводит к уменьшению расхода диэтиленгликоля в колонне ЭР на 61 %, что обеспечивает снижение основных показателей эффективности схемы разделения с ПК: капитальные затраты – на 33.2 % (снижение числа тарелок на 12 %, диаметров колонн: типовой вариант – 0.71, 1.24, 1.0 м, схема с колонной ПК – 0.77, 0.54, 0.62, 0.81 м); текущих затрат – на 22.7 (снижение суммарной нагрузки кипятильников колонн на 21.8 %); TAC (Total Annual Cost) – на 12.7 [19].

Частичное обезвоживание предложено в схеме ЭР для разделения смесей этилацетат – этанол – В [16, 17] и тетрагидрофуран – этанол – вода [20]. Для схемы, включающей колонну ПК, капитальные затраты на 33.8 %, а энергозатраты – на 10.4 % ниже, чем в трех колонной схеме ЭР (рисунок 1е). ПК обеспечивает снижение расход ЭА, и, соответственно, уменьшение энергозатрат на разделение в комплексе ЭР (колонны I–III).

Вода во многих случаях увеличивает относительные летучести органических веществ, поэтому ее удаление из концентрированных смесей может быть нецелесообразным. При значительном избирательном влиянии воды используют автоэкстрактивную ректификацию [29].

Оценка влияния содержания воды на относительные летучести азеотропобразующих компонентов в производных смесях (базовая тройная смесь + ЭА) позволяет выбирать эффективный ЭА [14, 18, 21, 23].

Цель исследования: изучение влияния предварительного частичного концентрирования трехкомпонентных азеотропных смесей на энергозатраты схем экстрактивной ректификации.

Объекты исследования: азеотропные смеси с разным содержанием воды, разделение которых представляет интерес для промышленности: акрилонитрил (АКН) – ацетонитрил (АЦН) – вода (В), этанол (Э) – В – бутанол-1 (Б), муравьиная кислота (МК) – уксусная кислота (УК) – В, схемы экстрактивной ректификации.

Смеси АКН – АЦН – В образуются при окислительном аммонолизе пропилена (процесс фирмы SOHIO) [30, 31]. Смеси этанол – бутанол-1 – вода являются фракциями при ректификационном разделении водных смесей биоорганических продуктов, получаемых при ферментативном брожении растительного сырья [5, 6]. Разделение смесей МК – УК – В требуется в разных технологиях химической и смежных отраслей [23, 24].

Методы исследования: математическое моделирование парожидкостного равновесия, расчеты технологических схем экстрактивной ректификации с использованием Aspen Plus V.10.0.

В системах АКН – АЦН – В, Э – Б – В и МК – УК – В азеотропобразующим компонентом является вода (рис. 2). По классификации СДПЖР это системы 2.0-2b и 1.1-2, соответственно [25].

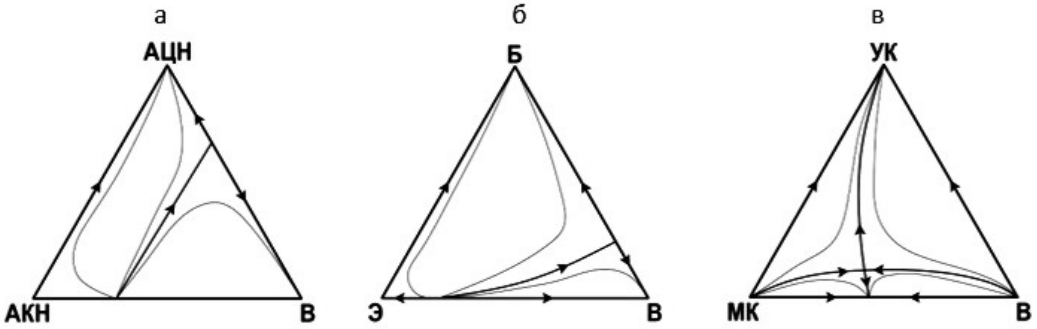

Рисунок 2 – СДПЖР трехкомпонентных систем при 101.32 кПа:
а – акрилонитрил (АКН) – ацетонитрил (АЦН) – вода (В); б – этанол (Э) – вода (В) – бутанол-1 (Б);
в – вода (В) – муравьиная кислота (МК) – уксусная кислота (УК)

Свойства веществ приведены в таблице 1. Экстрактивные агенты (ЭА): этиленгликоль (ЭГ), 1,4-бутандиол (1,4-БД) и глицерин (ГЛ) отвечают стандартным требованиям, предъявляемым к промышленным ЭА [32] и используются для ЭР водных смесей (табл. 1). ЭА имеют наибольшие в производных системах (разделяемые вещества + ЭА) температуры кипения $T_{кип}$ и молярные энтальпии парообразования Hv. Подача ЭА в колонну ЭР должна проводиться при температурах, превышающих их температуры кристаллизации $T_{кр}$.

Фазовые равновесия жидкость – пар рассчитывали по модели NRTL, в которой коэффициенты активности компонентов *i, j* определяют через параметры бинарного взаимодействия [33]:

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

$$G_{ij} = exp(-a\tau_{ij}), G_{ji} = exp(-a\tau_{ji}). \quad (1)$$

Параметры бинарного взаимодействия даны в таблице 3, расчетные азеотропные данные – в таблице 4. Неидеальное поведение паровой фазы учитывали, уравнениями состояния: Редлиха – Квонга для систем Э – В – Б, АКН – АЦН – В, Хайдена-О'Коннела – для системы В – МК – УК [33, 34].

Таблица 2 – Свойства веществ [34]

Вещество	Обозначение	Формула	Мм,	$T_{кип}$,	$T_{кр}$,	H_v,
			г/моль	К	К	кДж/моль
Акрилонитрил	АКН	C_3H_3N	53.06	350.45	189.63	33.5
Ацетонитрил	АЦН	C_2H_3N	41.05	354.81	229.32	31.07
Этанол	Э	C_2H_6O	46.07	351.44	159.05	39.18
1-Бутанол	Б	$C_4H_{10}O$	74.12	391.90	183.85	43
Муравьиная кислота	МК	CH_2O_2	46.03	373.71	281.55	22.06
Уксусная кислота	УК	$C_2H_4O_2$	60.05	390.97	289.9	23.7
Вода	В	H_2O	18.02	373.15	273.15	40.69
Этиленгликоль	ЭГ	$C_2H_6O_2$	62.07	470.38	260.15	53.09
1,4-Бутандиол	1,4-БД	$C_4H_{10}O_2$	90.12	508.15	293.15	57.43
Глицерин	ГЛ	$C_3H_8O_3$	92.09	561.00	291.33	66.41

Таблица 3 – Параметры модели NRTL

Система *i-j*	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α
АКН – АЦН	0	0	–186.46	260.22	0.3
АКН – В	–2.942	5.435	1490.47	–856.5	0.361
АЦН – В	–1.335	2.086	662.05	–58.23	0.3
Э – В	–32.707	49.755	10475.7	–15701.5	0.056
Э – Б	–1.423	–0.56	1207.41	–430.74	0.028
В – Б	–2.936	0.451	2672.19	–220.67	0.3
В – МК	–2.586	4.516	725.02	–1432.1	0.3
В – УК	3.329	–1.976	–723.89	609.89	0.3
МК – УК	0	0	147.17	–85.74	0.3

Таблица 4 – Расчетные азеотропные данные при 101.32 кПа

x_1, мольн.д.	x_2, мольн.д.	x_3, мольн.д.	T, K
Акрилонитрил (1) – ацетонитрил (2) – вода (3)			
0.695	–	0.305	343.42
–	0.673	0.327	349.92
Этанол (1) – вода (2) – бутанол-1 (3)			
0.899	0.101	–	351.33
–	0.751	0.249	365.61
Вода (1) – муравьиная кислота (2) – уксусная кислота (3)			
0.456	0.544	–	379.95
0.36	0.5	0.14	379.64

Расчеты схем разделения проводили на платформе программного комплекса Aspen Plus V.10.0. Количество базовых смесей (F) – 100 кмоль/ч, составы базовых смесей приведены в таблице 4. Температуры потоков питания ректификационных колонн близки к температурам кипения смесей, агенты вводили при фиксированных температурах 1,4-БД – 313.15 К [24], более вязкие ЭГ и ГЛ – при 333.15 К [14, 19]. Рабочее давление колонн 101.32 кПа, за исключением колонны автоэкстрактивной ректификации (II) в схеме на рисунке 3а (30 кПа) и колонны разделения кислот (III) в схеме на рисунке 3в (10 кПа).

При определении итоговых режимов работы ректификационных колонн применяли стандартные методики расчета, позволяющие оценить влияние различных параметров на результаты разделения: N – число теоретических тарелок (т. т.), уровни ввода жидких потоков NF – питания колонн, NЭА – экстрактивного агента, R – флегмовое число. Добивались чистоты растворителей, отвечающих требованиям:

1) АКН – ГОСТ 11097–86 «Нитрил акриловой кислоты технический. Технические условия», высший сорт; содержание основного вещества не менее 99.5 масс.%, содержание примесей – АЦН не более 0.005 масс.%, воды – не более 0.45 масс.%;

2) АЦН – ТУ 2636-092-44493179-04 «Ацетонитрил чистый, чистый для анализа, химически чистый, для высоко эффективной жидкостной хроматографии», химически чистый; содержание основного вещества не менее 99.5 масс.%.

3) Э – ГОСТ 5962-2013 «Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия», «экстра»; содержание основного вещества не менее 94.27 масс.%.

4) Б – ГОСТ 5208-81 «Спирт бутиловый нормальный технический» с содержанием основного вещества не менее 99.0 масс.%.

5) МК – ГОСТ 5848-73 «Реактивы. Кислота муравьиная», ч.д.а.; содержание МК не менее 99.3 масс. %;

6) УК – ГОСТ 19814-74 «Кислота уксусная синтетическая и регенерированная», синтетическая, 1-й сорт; содержание УК не менее 99.5 масс.%.

Для расчетов были выбраны базовые смеси с разным содержанием воды, расположенные на секущих $x_i : x_j = 1/1$, *i, j* – органические вещества (табл. 5).

Таблица 5 – Составы базовых смесей с разным содержанием воды

№	x_1	x_2	x_3
Акрилонитрил (1) – ацетонитрил (2) – вода (3)			
1	0.2	0.2	0.6
2	0.333	0.333	0.334
3	0.4	0.4	0.2
Этанол (1) – вода (2) – бутанол-1 (3)			
4	0.2	0.6	0.2
5	0.333	0.334	0.333
6	0.4	0.2	0.4
Вода (1) – муравьиная кислота (2) – уксусная кислота (3)			
7	0.6	0.2	0.2
8	0.334	0.333	0.333
9	0.2	0.4	0.4

***Примечание**:* составы смесей, мольн. д.

По данным ПЖР рассчитаны относительные летучести пар компонентов (2) в тройных (α_{ij}) и 4-компонентных ($\alpha_{ij}^{\text{ЭА}}$) смесях с разным содержанием воды (табл. 6).

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

$$\alpha_{ij}^{ЭА} = \frac{y_i^{ЭА} : x_i^{ЭА}}{y_j^{ЭА} : x_j^{ЭА}}. \quad (2\ б)$$

Таблица 6 – Относительные летучести компонентов в смесях при 101.32 кПа

№ базовой смеси	α_{12}	$\alpha_{12}^{ЭА}$	α_{13}	$\alpha_{13}^{ЭА}$	α_{23}	$\alpha_{23}^{ЭА}$	FЭА : F (кол. I)
Акрилонитрил (1) – ацетонитрил (2) – вода (3)							
1	1.71	0.44	3.83	1.88	2.25	4.29	2.33:1
2	1.39	0.43	1.21	1.54	0.87	3.56	2.49:1
3	1.28	0.43	0.73	1.40	0.57	3.26	2.58:1
Этанол (1) – вода (2) – бутанол-1 (3)							
4	1.53	5.09	2.63	1.73	1.72	0.34	3.8:1
5	1.00	8.14	3.78	2.95	3.79	0.36	4.1:1
6	0.91	8.84	4.10	3.54	4.49	0.40	3.5:1
Вода (1) – муравьиная кислота (2) – уксусная кислота (3)							
7	1.55	4.93	1.27	12.00	0.82	2.43	1.08:1
8	1.17	4.95	1.26	10.29	1.08	2.08	1.34:1
9	1.01	4.49	1.22	8.52	1.20	1.90	1.26:1

***Примечание**: α_{32} – 0.22 (6), 0.26 (5), 0.58 (4).*

Согласно данным таблицы 6, при увеличении содержания воды в смесях:

1) возрастают летучести нитрилов относительно воды: (α_{13}, α_{23}) и АКН относительно АЦН (α_{12}), причем $\alpha_{13} > \alpha_{23} > \alpha_{12}$. ЭГ оказывает противоположное воде избирательное влияние, а именно: в 4-компонентных смесях более летучим становится АКН: $\alpha_{23}^{ЭА} > \alpha_{12}^{ЭА} > \alpha_{13}^{ЭА}$;

2) в водно-спиртовой системе увеличивается только летучесть этанола относительно воды (α_{12}), а в присутствии ГЛ наблюдается инверсия относительной летучести для пары В – Б: $\alpha_{23}^{ЭА} < \alpha_{23}$, в смесях с большим содержанием воды селективное влияние ГЛ выражено меньше;

3) в системе В – МК – УК содержание воды в базовых смесях на относительную летучесть не является значимым, но введение 1,4-БД, оказывающего симбатное воздействие на ПЖР, значительно увеличивает относительную летучесть воды ($\alpha_{12}^{ЭА}$, $\alpha_{13}^{ЭА}$), что обеспечивает снижение расхода 1,4-БД в более разбавленных смесях (табл. 6).

Схемы ЭР трехкомпонентных смесей предложены с учетом избирательного влияния ЭА на ПЖР (рис. 3). В таблице 6 приведены наименьшие расходы ЭА (FЭА: F), обеспечивающие результат разделения в колонне ЭР (I).

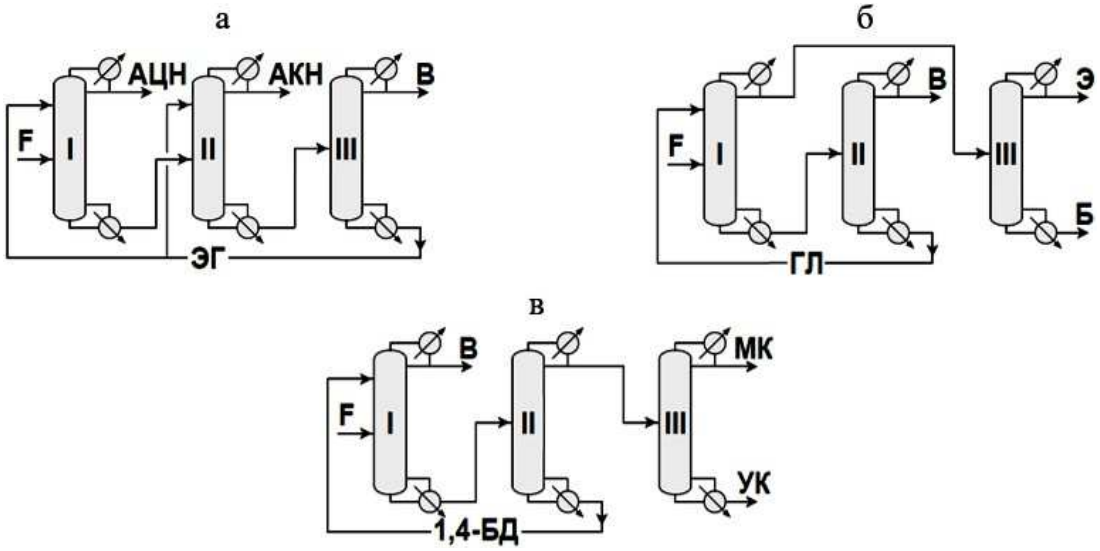

Рисунок 3 – Принципиальные технологические схемы ЭР разделения смесей: а – акрилонитрил (АКН) – ацетонитрил (АЦН) – вода (В) с этиленгликолем (ЭГ); б – этанол (Э) – вода (В) – бутанол-1 (Б) с глицерином (ГЛ); в – вода (В) – муравьиная кислота (МК) – уксусная кислота (УК) с 1,4-бутандиолом (1,4-БД).

Основные данные для сравнения разделения смесей с разным содержанием воды приведены в таблице 7.

Увеличение содержания воды в базовых смесях в большинстве случаев приводит к снижению суммарных энергозатрат на разделение (нагрузки кипятильников колонн) в схемах ЭР (табл. 7). Энергозатраты колонны ЭР зависят от количеств ЭА, дистиллатного потока и флегмового числа. Для смесей с содержанием воды 0.6 мольн. д. расходы агентов являются наименьшими. Таким образом, частичное удаление воды из базовых смесей при ПК представляется, в общем случае, нежелательным.

Таблица 7 – Статические параметры колонн и энергозатраты на ректификационное разделение смесей в трех колонных схемах

Базовые смеси	Акрилонитрил – ацетонитрил – вода								
№	1			2			3		
Колонны	I	II*	III	I	II*	III	I	II*	III
N	40	40	17	40	40	17	40	40	17
∑N	97			97			97		
R	2.1	5.0	0.5	2.7	3.8	0.8	2.5	3.4	1.3
$F_{ЭГ}$	233	298	–	249	314	–	258	337	–
D, кмоль/ч	20	20	60	33.33	33.33	33.34	40	40	20
W, кмоль/ч	313	591	531	315.67	596.34	563	318	615	595
$Q_{кип}$, МВт	1.42	1.88	2.96	2.07	2.55	2.41	2.27	2.97	2.12
$\sum Q_{кип}$, МВт	6.26			7.03			7.36		
Базовые смеси	Этанол – вода – бутанол-1								
№	4			5			6		
Колонны	I	II	III	I	II	III	I	II	III
N	40	12	24	40	14	25	40	15	26
∑N	76			79			81		
R	0.1	0.3	1.1	0.1	0.7	1.1	0.1	1.2	0.9
$F_{ГЛ}$	384	–	–	408	–	–	351	–	–
D, кмоль/ч	40	60	20	66.66	33.34	33.33	80	20	40
W, кмоль/ч	444	384	20	441.34	408	33.33	371	351	40
$Q_{кип}$, МВт	4.11	3.02	0.47	5.54	2.03	0.78	5.4	1.35	0.85
$\sum Q_{кип}$, МВт	7.60			8.35			7.60		
Базовые смеси	Вода – муравьиная кислота – уксусная кислота								
№	7			8			9		
Колонны	I	II	III**	I	II	III**	I	II	III**
N	25	14	50	25	14	50	25	14	50
∑N	89			89			89		
R	0.2	1.3	6.9	0.4	1	6.8	0.4	0.8	6.9
$F_{1,4\text{-БД}}$	108	–	–	134	–	–	126	–	–
D, кмоль/ч	60	40	20	33.34	66.66	33.33	20	80	40
W, кмоль/ч	148	108	20	200.66	134	33.33	206	126	40
$Q_{кип}$, МВт	1.7	1.04	0.83	1.55	1.49	1.36	1.22	1.58	1.66
$\sum Q_{кип}$, МВт	3.57			4.40			4.46		

***Примечание**:* * 30 кПа, ** 10 кПа.

ПК обычно используется для смесей, содержащих более 80 % одного из компонентов. Цель ПК – уменьшение количества потока трехкомпонентной смеси, поступающей в колонну ЭР. Проведена оценка целесообразности частичного удаления компонента из более «концентрированных» смесей.

На первом этапе оценили возможность ПК смесей за счет частичного удаления воды. Для системы Э – В – Б такой вариант не реализуем, т.к. вода имеет промежуточную температуру кипения в соответствующей области ректификации и не может быть выделена из смеси при организации первого и второго заданных разделений (табл. 2, рис. 1 б). При ПК смеси В – МК – УК вода, имеющая высокую энтальпию парообразования, отбирается с дистиллатным потоком, что приведет к увеличению энергозартат колонны ПК. В колонне ПК смеси В – МК – УК не удалось получить воду без примесей кислот даже при высоких R из-за низкой относительной летучести (табл. 6). Частичное удаление воды из смеси состава № 2 АКН – АЦН – В, расположенного вблизи сепаратрисы, невозможно (рис. 2а). Результаты расчетов схемы с ПК (рис. 4 а) проведены для состава № 1 (табл. 8).

Другой вариант ПК – частичное удаление тяжело кипящего компонента (рис. 4 б, в). Для смесей Э – В – Б и В – МК – УК расчеты проводили для эквимолярных составов. Результаты расчетов схем с ПК приведены в таблице 8.

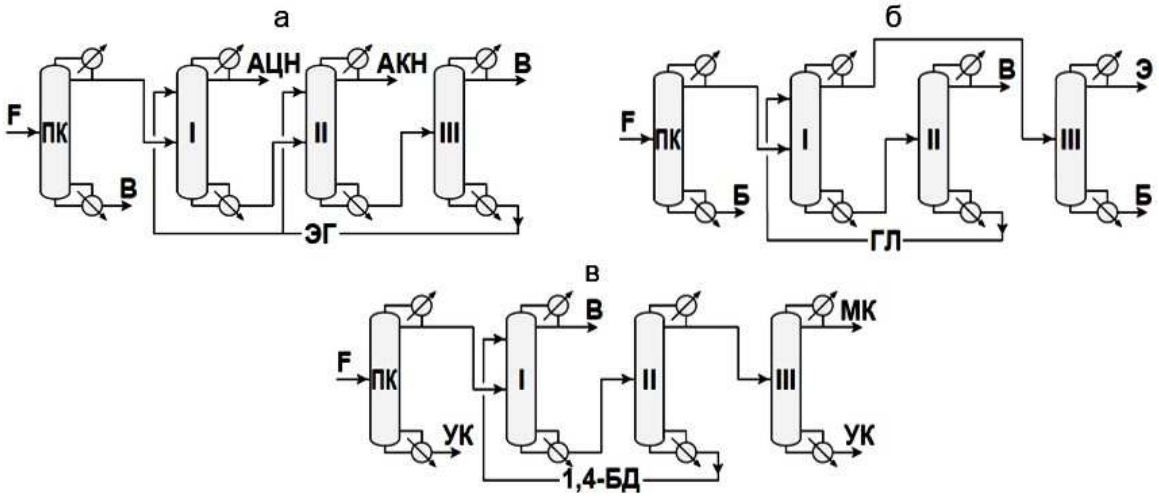

Рисунок 4 – Принципиальные технологические схемы ЭР
с предварительным концентрированием базовых смесей:
а – акрилонитрил (АКН) – ацетонитрил (АЦН) – вода (В) с этиленгликолем (ЭГ);
б – этанол (Э) – вода (В) – бутанол-1 (Б) с глицерином (ГЛ);
в – вода (В) – муравьиная кислота (МК) – уксусная кислота (УК) с 1,4-бутандиолом (1,4-БД).
ПК – колонна предварительного концентрирования

Составы потоков, поступающих в колонны ЭР после отбора (кмоль/ч): В – 40, Б – 29 и УК – 15, из базовых смесей № 1, 5 и 8, соответственно, указаны в таблице 8.

Частичное удаление воды уменьшает относительные летучести нитрилов (табл. 9), однако за счет уменьшения количеств потоков, поступающих в комплекс ЭР. снижается. После ПК смеси АКН – АЦН – В количество ЭГ, вводимое в колонны I и II, снижается, что приводит к уменьшению суммарных энергозатрат на разделение в схеме с ПК (табл. 8). Частичное удаление тяжело кипящего Б приводит к значительному снижению расхода ГЛ при ЭР смеси Э – В – Б и суммарных энергозатрат на разделение (табл. 8).

Возрастание суммарных энергозатрат схемы с предварительным частичным удалением УК обусловлено энергоемкостью колонны ПК. Снижение расхода 1,4-БД незначительно (табл. 9).

Таблица 8 – Статические параметры колонн и энергозатраты на ректификационное разделение базовых смесей с предварительным концентрированием (рис. 4)

Акрилонитрил – ацетонитрил – вода,				
№ 1* {0.3333;0.3333;0.3334} мольн.д.				
Колонны	ПК	I	II	III
N	6	40	40	19
∑N	105			
R	0.1	0.6	4.8	0.9
FЭГ	–	212	236	–
D, кмоль/ч	60	20	20	20
W, кмоль/ч	40	252	468	448
$Q_{кип}$, МВт	0.64	1.21	1.87	1.71
$\sum Q_{кип}$, МВт	5.43			

Этанол – вода – бутанол-1,				
№ 5* {0.4694;0.4694;0.062} мольн.д.				
Колонны	ПК	I	II	III
N	16	37	10	21
∑N	84			
R	0.6	0.1	0.2	0.8
FГЛ	–	90	–	–
D, кмоль/ч	71	37.66	33.34	33.33
W, кмоль/ч	29	123.34	90	4.33
$Q_{кип}$, МВт	1.15	1.03	1.19	0.65
$\sum Q_{кип}$, МВт	4.02			

Вода – муравьиная кислота – уксусная кислота,				
№ 8* {0.3922;0.3921;0.2157} мольн.д.				
Колонны	ПК	I	II	III
N	40	25	15	50
∑N	130			
R	5.6	0.3	1.1	6.7
F1,4-БД	–	130	–	–
D, кмоль/ч	85	33.34	51.66	33.33
W, кмоль/ч	15	181.66	130	18.33
$Q_{кип}$, МВт	4.79	1.49	1.3	1.38
$\sum Q_{кип}$, МВт	8.96			

Таблица 9 – Относительные летучести компонентов после предварительного концентрирования при 101.32 кПа

№ базовой смеси	α_{12}^{*}	$\alpha_{12}^{*ЭА}$	α_{13}^{*}	$\alpha_{13}^{*ЭА}$	α_{23}^{*}	$\alpha_{23}^{*ЭА}$	FЭА : F (кол. I)	$\sum F_{ЭА}^{**}$
Акрилонитрил (1) – ацетонитрил (2) – вода (3)								
№ 1* {0.3333;0.3333;0.3334} мольн.д.								
1	1.71	0.44	3.83	1.88	2.25	4.29	2.33:1	531
1*	1.39	0.41	1.21	1.49	0.87	3.66	3.53:1	448
Этанол (1) – вода (2) – бутанол-1 (3)								
№ 5* {0.4694;0.4694;0.061} мольн.д.								
5	1.00	8.14	3.78	2.95	3.79	0.36	4.08:1	408
5*	1.58	5.73	2.81	3.57	1.78	0.62	1.27:1	90
Вода (1) – муравьиная кислота (2) – уксусная кислота (3)								
№ 8* {0.3922;0.3921;0.2157} мольн.д.								
8	1.17	4.95	1.26	10.29	1.08	2.08	1.34:1	134
8*	1.14	5.23	1.13	12.99	1.00	2.48	1.53:1	130

***Примечание**:* * для брутто-составов смесей колонн ЭР (I); ** кмоль/ч.

Выводы

Проведены расчеты схем ЭР трехкомпонентных азеотропных смесей с разным содержанием воды.

1. Энергозатраты на разделение в типовых трех колонных схемах ЭР (рис. 3) ниже при разделении базовых смесей с большим содержанием воды.

2. Рассмотрена возможность организации предварительного концентрирования базовых смесей с частичным удалением тяжело кипящих компонентов: воды – из смеси АКН – АЦН – В и бутанола из смеси Э – В – Б, а также легко кипящего компонента воды из смеси В – МК – УК.

3. Для смеси В – МК – УК частичное удаление воды или УК значительно ухудшает показатели схемы разделения

4. Предварительное концентрирование базовых смесей тяжело кипящего компонента обеспечивает снижение суммарных энергозатрат на разделение в схемах за счет снижения количеств потоков, поступающих на разделение ЭР и агентов. Для смеси АКН – АЦН – В суммарный расход ЭГ снижен на 15.6 %, энергозатраты – на 13.3 %. Частичное удаление бутанола из базовой смеси обеспечило снижение количества ГЛ на 78 % и энергозатрат – на 47 %.

Список литературы:

1. Yin-Rui Zhang. Intensified hybrid reactive-extractive distillation process for the separation of water-containing ternary mixtures / Yin-Rui Zhang, Tsai-Wei Wu, I-Lung Chien // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 279. – P. 119–712. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119712

2. Energy-saving investigation of organic material recovery from waste water via thermal coupling extractive distillation combined with heat pump based on thermoeconomic and environmental analysis / Z. Zhu [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. – 2021. – Vol. 146. – P. 441–450. – URL : https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.014

3. Kentish S.E. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams / S.E. Kentish, G.W. Stevens // Chemical Engineering Journal. – 2001. – Vol. 84. – P. 149–159. – URL : https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00199-1

4. On the simulation, economic analysis, and life cycle assessment of batch-mode organic solvent recovery alternatives for the pharmaceutical industry / M.J. Savelski [et al.] // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2017. – Vol. 19. – P. 2647–2477. – URL : https://doi.org/10.1007/s10098-017-1444-87

5. Separation of butanol from acetone–butanol–ethanol fermentation by a hybrid extraction distillation process / K. Kraemer [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 35. № 5. – P. 949–963.

6. Purification of isopropanol-butanol-ethanol (IBE) from fermentation broth: process intensification and evaluation / H. Zhang [et al.] // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2020. – Vol. 158. – P. 108–182. – URL : https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108182

7. Себякин А.Ю. Разделение азеотропной четырехкомпонентной смеси этанол - пропан-1-ол-бутан-1-ол-вода / А.Ю. Себякин, А.К. Фролкова // Технология органических веществ. – 2014. – Т. 15. – № 10. – С. 591–595. – URL : https://doi.org/10.1134/S0040579515050139

8. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // А.К. Фролкова [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2022. – Т. 17. – № 2. – С. 87–106. – URL : https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106

9. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы : монография. – М. : Гуманитар. Центр ВЛАДОС, 2010. – 187 с.

10. State-of-the-art technologies for separation of azeotropic mixtures / T. Mahdi [et al.] // Sep. Purif. Rev. – 2015. – Vol. 44. – P. 308–330. – URL : https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607

11. Shen W.F. A review of ternary azeotropic mixtures advanced separation strategies / W.F. Shen, H. Benyounes, J. Song // Theoretical Foundations Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 50. – № 1. – P. 28–40. – URL : https://doi.org/10.1134/S0040579516010140

12. Zong Yang Kong. The evolution of process design and control for ternary azeotropic separation: Recent advances in distillation and future directions / Zong Yang Kong, Hao Yeh Lee, Jaka Sunarso // Separation and Purification Technology. – 2022. – Vol. – P. 120–292. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120292

13. Energy-saving reduced-pressure extractive distillation with heat integration for separating the biazeotropic ternary mixture tetrahydrofuran–methanol–water / Jinglian Gu [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – № 40. – P. 13498–13510. – URL : https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03123

14. Энергосберегающие схемы ректификации изопропанола-сырца с применением разделяющих агентов / Е.А. Анохина [и др.] // Химия и технология органических веществ. – 2021. – Т. 2. – № 18. – С. 19–29. – URL : https://doi.org/10.54468/25876724_2021_2_19

15. Raeva V.M . Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol / V.M. Raeva, A.Yu. Sazonova // Chem. Eng. Res. Design. – 2015. – Vol. 99. – P. 125–131. – URL : https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032

16. Design and 4E analysis of heat pump-assisted extractive distillation processes with preconcentration for recovering ethyl-acetate and ethanol from wastewater / Wu Tingyu [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2024. – Vol. 201. – P. 510–522. – URL : https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.12.011

17. Control of extractive distillation processes with preconcentration for the separation of ternary azeotropic mixture ethyl acetate-ethanol–water in the face of multiple feed disturbances / Wu Tingyu [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 354. – P. 129–297. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129297

18. Yujun Zhao. Separation for diethoxymethane/ethanol/water by a thermally coupled extractive pressure swing distillation process with mixed solvent / Yujun Zhao, Haiyang Cheng, Yangyang Wang // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 359. – Part 1. – P. 130517. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130517

19. Economic, entropy generation and environmental analysis of separation of high-concentration azeotropic mixtures by an innovative extractive distillation configuration based on multi-objective optimization / Pan Jing [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2024. – P. 126729. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126729

20. Design and eco-efficiency analysis of sustainable extractive distillation process combining preconcentration and solvent recovery functions for separating the tetrahydrofuran/ethanol/water ternary multiazeotropic mixture / Wang Chao [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. – 2022. – Vol. 159. – P. 795–808. – URL : https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.060

21. Раева В.М. Сравнение схем экстрактивной ректификации / В.М. Раева, А.М. Дубровский // Тонкие химические технологии. – 2020. – Т. 15. – № 3. – С. 21–30. – URL : https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30

22. Extractive distillation process combined with decanter for separating ternary azeotropic mixture of toluene-methanol-water / Zhu Zhaoyou [et al.] // Chemical Engineering Transactions. – 2017. – Vol. 61. – P. 763–768. – URL : https://doi.org/10.3303/CET1761125

23. Muuriner E.A review and distillation study related to peroxyacid pulping. Organosolv pulping. – Oulu, Finland, 2000. – 314 p.

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

25. Kiva V.N. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey / V.N. Kiva, E.K. Hilmen, S. Skogestad // Chem. Eng. Sci. – 2003. – Vol. 58. – P. 1903–1953. – URL : https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00018-6

26. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures / A.V. Timoshenko [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2015. – Vol. 104. – P. 139–155. – URL : https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.007

27. Рыжкин Д.А. Сравнение селективных агентов при ректификационном разделении смеси метанол – этанол – вода / Д.А. Рыжкин, В.М. Раева // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58. – № 2. – С. 211–221. – URL : https://doi.org/10.31857/S0040357124020094

28. Conceptual design and simulation-based optimization of indirect extractive distillation processes considering preconcentration for separating ternary azeotropic systems / Wang Chao et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62. – № 44. – P. 18493–18510. – URL : https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01748

29. Frolkova A.K. Extractive and auto-extractive distillation of azeotropic mixtures / A.K. Frolkova, A.V. Frolkova, I.S. Gaganov // Chemical Engineering & Technology. – 2021. – Vol. 44. – № 8. – P. 1397–1402. – URL : – URL : https://doi.org/10.1002/ceat.202100024

30. Deepa H.A. Evaluation on production and economics of acrylonitrile by SOHIO process / H.A. Deepa, R. Anusha, P. Asha // International Journal of Engineering Research & Technology. – 2016. – Vol. 4. – № 21. – P. 1–6.

31. Conceptual design, optimization, and carbon emission analysis for the acrylonitrile/acetonitrile/water separation processes / Bor-Yih Yu [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2021. – Vol. 122. – P. 32–29. – URL : https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.044

32. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л. : Химия, 1971. – 432 с.

33. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес; Под ред. В.С. Бескова Пер. с англ. – М. : Мир, 1989. – Ч. 2. – 360 с.

34. Standard Reference Database of National Institute of Standards and Technology (NIST). – 2022. – № 69. – URL : https://doi.org/10.18434/T4D303

List of references:

1. Yin-Rui Zhang. Intensified hybrid reactive-extractive distillation process for the separation of water-containing ternary mixtures / Yin-Rui Zhang, Tsai-Wei Wu, I-Lung Chien // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 279. – P. 119–712. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119712

2. Energy-saving investigation of organic material recovery from waste water via thermal coupling extractive distillation combined with heat pump based on thermoeconomic and environmental analysis / Z. Zhu [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. – 2021. – Vol. 146. – P. 441–450. – URL : https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.014

3. Kentish S.E. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams / S.E. Kentish, G.W. Stevens // Chemical Engineering Journal. – 2001. – Vol. 84. – P. 149–159. – URL : https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00199-1

4. On the simulation, economic analysis, and life cycle assessment of batch-mode organic solvent recovery alternatives for the pharmaceutical industry / M.J. Savelski [et al.] // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2017. – Vol. 19. – P. 2647–2477. – URL : https://doi.org/10.1007/s10098-017-1444-87

5. Separation of butanol from acetone–butanol–ethanol fermentation by a hybrid extraction distillation process / K. Kraemer [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 35. № 5. – P. 949–963.

6. Purification of isopropanol-butanol-ethanol (IBE) from fermentation broth: process intensification and evaluation / H. Zhang [et al.] // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2020. – Vol. 158. – P. 108–182. – URL : https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108182

7. Sebyakin A.Yu. Separation of an azeotropic four-component mixture of ethanol – propan-1-ol-butan-1-ol-water / A.Yu. Sebyakin, A.K. Frolkova // Technology of organic substances. – 2014. – Vol. 15. – № 10. – P. 591–595. – URL : https://doi.org/10.1134/S0040579515050139

8. Features of rectification separation of multicomponent mixtures // A.K. Frolkova [et al.] // Fine chemical technologies. – 2022. – Vol. 17. – № 2. – P. 87–106. – URL : https://doi.org/ 10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106

9. Frolkova A.K. Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical foundations and technological methods : monograph. – M. : Humanitarian. Center VLADOS, 2010. – 187 p.

10. State-of-the-art technologies for separation of azeotropic mixtures / T. Mahdi [et al.] // Sep. Purif. Rev. – 2015. – Vol. 44. – P. 308–330. – URL : https://doi.org/10.1080/15422119.2014.963607

11. Shen W.F. A review of ternary azeotropic mixtures advanced separation strategies / W.F. Shen, H. Benyounes, J. Song // Theoretical Foundations Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 50. – № 1. – P. 28–40. – URL : https://doi.org/10.1134/S0040579516010140

12. Zong Yang Kong. The evolution of process design and control for ternary azeotropic separation: Recent advances in distillation and future directions / Zong Yang Kong, Hao Yeh Lee, Jaka Sunarso // Separation and Purification Technology. – 2022. – Vol. – P. 120–292. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120292

13. Energy-saving reduced-pressure extractive distillation with heat integration for separating the bi-azeotropic ternary mixture tetrahydrofuran–methanol–water / Jinglian Gu [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – № 40. – P. 13498–13510. – URL : https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03123

14. Energy-saving schemes for the rectification of crude isopropanol using separating agents / E.A. Anokhina [et al.] // Chemistry and technology of organic substances. – 2021. – Vol. 2. – № 18. – P. 19–29. – URL : https://doi.org/10.54468/25876724_2021_2_19

15. Raeva V.M . Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol / V.M. Raeva, A.Yu. Sazonova // Chem. Eng. Res. Design. – 2015. – Vol. 99. – P. 125–131. – URL : https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032

16. Design and 4E analysis of heat pump-assisted extractive distillation processes with preconcentration for recovering ethyl-acetate and ethanol from wastewater / Wu Tingyu [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2024. – Vol. 201. – P. 510–522. – URL : https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.12.011

17. Control of extractive distillation processes with preconcentration for the separation of ternary azeotropic mixture ethyl acetate-ethanol–water in the face of multiple feed disturbances / Wu Tingyu [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 354. – P. 129–297. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129297

18. Yujun Zhao. Separation for diethoxymethane/ethanol/water by a thermally coupled extractive pressure swing distillation process with mixed solvent / Yujun Zhao, Haiyang Cheng, Yangyang Wang // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 359. – Part 1. – P. 130517. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130517

19. Economic, entropy generation and environmental analysis of separation of high-concentration azeotropic mixtures by an innovative extractive distillation configuration based on multi-objective optimization / Pan Jing [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2024. – P. 126729. – URL : https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126729

20. Design and eco-efficiency analysis of sustainable extractive distillation process combining preconcentration and solvent recovery functions for separating the tetrahydrofuran/ethanol/water ternary multi-azeotropic mixture / Wang Chao [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. – 2022. – Vol. 159. – P. 795–808. – URL : https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.060

21. Raeva V.M. Comparison of extractive rectification schemes / V.M. Raeva, A.M. Dubrovsky // Fine chemical technologies. – 2020. – Vol. 15. – № 3. – P. 21–30. – URL : https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30

22. Extractive distillation process combined with decanter for separating ternary azeotropic mixture of toluene-methanol-water / Zhu Zhaoyou [et al.] // Chemical Engineering Transactions. – 2017. – Vol. 61. – P. 763–768. – URL : https://doi.org/10.3303/CET1761125

23. Muuriner E.A review and distillation study related to peroxyacid pulping. Organosolv pulping. – Oulu, Finland, 2000. – 314 p.

24. Raeva V.M. Separation of a mixture of water – formic acid – acetic acid in the presence of sulfolane / V.M. Raeva, O.V. Gromova // Fine chemical technologies. – 2019. – Vol. 14. – № 4. – P. 24–32. – URL : https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32

25. Kiva V.N. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey / V.N. Kiva, E.K. Hilmen, S. Skogestad // Chem. Eng. Sci. – 2003. – Vol. 58. – P. 1903–1953. – URL : https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00018-6

26. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures / A.V. Timoshenko [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2015. – Vol. 104. – P. 139–155. – URL : https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.007

27. Ryzhkin D.A. Comparison of selective agents in the rectification separation of a methanol-ethanol-water mixture / D.A. Ryzhkin, V.M. Raeva // Theoretical Foundations of Chemical Technology. – 2024. – Vol. 58. – № 2. – P. 211–221. – URL : https://doi.org/10.31857/S0040357124020094

28. Conceptual design and simulation-based optimization of indirect extractive distillation processes considering preconcentration for separating ternary azeotropic systems / Wang Chao et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62. – № 44. – P. 18493–18510. – URL : https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01748

29. Frolkova A.K. Extractive and auto-extractive distillation of azeotropic mixtures / A.K. Frolkova, A.V. Frolkova, I.S. Gaganov // Chemical Engineering & Technology. – 2021. – Vol. 44. – № 8. – P. 1397–1402. – URL : – URL : https://doi.org/10.1002/ceat.202100024

30. Deepa H.A. Evaluation on production and economics of acrylonitrile by SOHIO process / H.A. Deepa, R. Anusha, P. Asha // International Journal of Engineering Research & Technology. – 2016. – Vol. 4. – № 21. – P. 1–6.

31. Conceptual design, optimization, and carbon emission analysis for the acrylonitrile/acetonitrile/water separation processes / Bor-Yih Yu [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2021. – Vol. 122. – P. 32–29. – URL : https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.044

32. Kogan VB Azeotropic and extractive rectification. – L. : Chemistry, 1971. – 432 p.

33. Wayles S. Phase equilibria in chemical engineering / S. Wayles; Edited by VS Beskov Translation from English. – M. : Mir, 1989. – Part 2. – 360 p.

34. Standard Reference Database of National Institute of Standards and Technology (NIST). – 2022. – № 69. – URL : https://doi.org/10.18434/T4D303