

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ СМЕСЕЙ МЕТАНОЛ–ХЛОРОФОРМ–ТЕТРАГИДРОФУРАН И МЕТАНОЛ– ХЛОРОФОРМ–ТЕТРАГИДРОФУРАН–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ПРИ 101.32 кПа

© 2025 г. В. И. Жучков^а, В. М. Раева^{а, *}, Д. А. Рыжкин^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

* e-mail: raeva1@gmail.com

Поступила в редакцию 24.05.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 19.07.2024 г.

Экспериментально изучено парожидкостное равновесие смесей метанол–хлороформ–тетрагидрофуран различного состава и метанол–хлороформ–тетрагидрофуран–диметилсульфоксид с разным содержанием диметилсульфоксида при 101.32 кПа. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений относительной летучести веществ в четырехкомпонентных смесях. Дан прогноз результатов экстрактивной ректификации тройных смесей на основании экспериментальных данных и расчетных данных, полученных по модели NRTL

Ключевые слова: парожидкостное равновесие, азеотроп, относительная летучесть компонентов

DOI: 10.31857/S0044453725020068, EDN: DEEODK

ВВЕДЕНИЕ

Наличие азеотропов и разделяющих многообразий областей дистилляции в многокомпонентных системах ограничивает возможности выделения всех веществ обычной ректификацией, поэтому применяются специальные приемы, направленные на преодоление этих термодинамических ограничений [1–3]. Наиболее востребованным приемом является экстрактивная ректификация [1, 4, 5].

Для разработки вариантов ректификационного разделения смесей необходимы данные парожидкостного равновесия (ПЖР) для составляющих, содержащих разное число компонентов. При выборе экстрактивных агентов (ЭА) для разделения трехкомпонентных азеотропных смесей оценивают относительные летучести пар компонентов (α_{ij}) в производных четырехкомпонентных системах, содержащих тестируемый агент:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i : x_i}{y_j : x_j}, \quad (1)$$

где i, j – компоненты системы; x, y – составы жидкой и паровой фаз соответственно.

Экспериментальные данные ПЖР получают, как правило, только для отдельных составов четырехкомпонентных смесей, что обусловлено

трудоемкостью измерений фазовых равновесий [6–10]. Поэтому для расчетов ПЖР используют различные математические модели, параметры которых оценивают по массивам экспериментальных данных для бинарных систем [11]. При этом математическая модель ПЖР должна адекватно отражать особенности фазового поведения всех составляющих многокомпонентной системы.

При выборе ЭА для разделения бинарных смесей используют диаграммы изолиний относительной летучести компонентов в производных смесях (разделяемые вещества + тестируемый агент), которые позволяют определять расходы агентов и сравнивать их селективное действие [4, 12–14]. Однако структуры диаграмм изолиний относительной летучести веществ (топологическая структура диаграммы определяется числом, типом и взаимным расположением особых точек), построенные по разным массивам расчетных данных ПЖР, могут различаться. Например, для системы ацетон–метанол–диметилсульфоксид (ДМСО) структура диаграммы качественно одинакова (одна особая точка на бинарной составляющей), однако ее локализация различна: составляющая ацетон–ДМСО [14], составляющая метанол–ДМСО [15].

В работе [16] приведено обсуждение диаграмм изолиний относительной летучести веществ для

Таблица 1. Свойства веществ

Вещество	Формула	Мм, г/моль	$T_{\text{кип}}$, К	$T_{\text{пл}}$, К	H_v , кДж/моль
Метанол	CH_4O	32.04	337.67	175.6	35.2
Хлороформ	CHCl_3	119.38	334.35	209.95	29.25
Тetraгидрофуран	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72.11	339.12	164.77	29.8
Диметилсульфоксид	$\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$	78.13	464.35	291.67	43.1

системы бензол–циклогексан–хлорбензол, построенных по расчетным данным ПЖР. Для разных массивов данных, полученных с использованием модели NRTL, результаты расчетов относительной летучести качественно различаются: диаграммы изолиний имеют разную топологическую структуру. Аналогичная ситуация имеет место и при использовании разных моделей (UNIFAC и NRTL).

Выбор экстрактивных агентов для трехкомпонентных смесей требует анализа данных α_{ij} – состав в четырехкомпонентных производных системах [2, 17–19]. По результатам анализа выбирают наиболее селективный агент, а также определяют его расход, а именно: соотношение количеств агента ($F_{\text{ЭА}}$) и разделяемой трехкомпонентной смеси (F_{1-2-3}). Использование экспериментальных данных ПЖР является предпочтительным, так как исключает получение некорректных результатов при моделировании фазовых равновесий в многокомпонентных системах со сложным фазовым поведением. Прогноз селективного действия веществ, тестируемых в качестве ЭА, также целесообразно подтверждать оценкой относительной летучести компонентов (1), рассчитанной по экспериментальным данным ПЖР [8, 16].

Ранее для разделения смеси метанол–хлороформ–тетрагидрофуран был предложен ДМСО [20]. ДМСО имеет наибольшие значения температуры кипения ($T_{\text{кип}}$) и энтальпии парообразования (H_v) (табл. 1). Трехкомпонентная система содержит бинарные азеотропы метанол–хлороформ (min T), метанол–тетрагидрофуран (min T), хлороформ–тетрагидрофуран (max T) и тройной азеотроп (middle T). Диаграмма хода дистилляционных линий трехкомпонентной системы представлена на рис. 1.

Селективное действие ДМСО оценивали по относительной летучести компонентов (1) в четырехкомпонентных смесях с разным содержанием ДМСО при 101.32 кПа. Расчеты проводили для эквимолярного состава трехкомпонентной смеси и разных количеств вводимого агента. ДМСО, согласно расчетным данным ПЖР, повышает летучесть тетрагидрофурана относительно метанола и хлороформа. Отмечено, что увеличение количества вводимого ДМСО практически не влияет на летучесть компонентов при расходах $F_{1-2-3}: F_{\text{ДМСО}} \geq 3:1$ (моль/моль) [20].

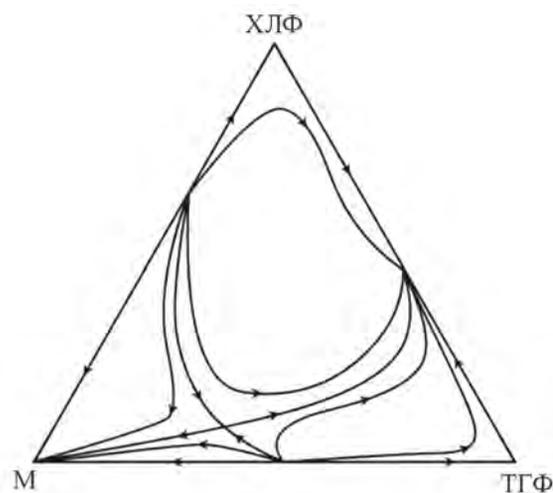


Рис. 1. Структура диаграммы ПЖР системы метанол (М) – хлороформ (ХЛФ) – тетрагидрофуран (ТГФ) при 101.32 кПа.

В представляемой работе проведена оценка селективного действия ДМСО как экстрактивного агента для разделения смеси метанол–хлороформ–тетрагидрофуран разных составов по экспериментальным данным (exp) ПЖР при 101.32 кПа и сравнение результатов с расчетными данными (calc) ПЖР, полученными по модели NRTL.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика реактивов дана в табл. 2. Чистота веществ подтверждена методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), дальнейшую очистку реактивов не проводили.

Оборудование: хроматограф Кристалл-5000 (ХРОМАТЕК, Россия), аналитические весы OHAUS Adventurer AX324 (OHAUS, США) с погрешностью измерения ± 0.0001 г, дифференцированный эбуллиометр.

Условия ГЖХ: температура термостата колонок – 55/160 °С, температура испарителя – 190 °С, температура детектора (катарометр) – 160 °С, расход гелия 0.6 мл/мин. Капиллярная колонка Z-FFAP (длина 50 м, внутренний диаметр 0.32 мм),

Таблица 2. Характеристика реактивов

Реактив	CAS No.	Поставщик	Содержание вещества
Метанол	67-56-1	Химмед	≥ 0.99
Хлороформ	67-66-3	Honeywell	≥ 0.99
Тetraгидрофуран	109-99-9	Merck	≥ 0.99
Диметилсульфоксид	67-68-5	Sigma Aldrich	≥ 0.995

Таблица 3. Экспериментальные данные ПЖР смесей метанол (1) – хлороформ (2) – тетрагидрофуран (3) при 101.32 кПа

№ смеси	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T, К
	мол. доли						
1	0.335	0.3321	0.3329	0.5123	0.2848	0.2029	334.45
5	0.1708	0.1709	0.6583	0.3184	0.0936	0.588	336.85
9	0.6426	0.1943	0.1631	0.6401	0.238	0.1219	333.04
13	0.1702	0.6607	0.1691	0.3211	0.6307	0.0482	331.54
17	0.2	0.4	0.4	0.3716	0.3461	0.2823	337.21

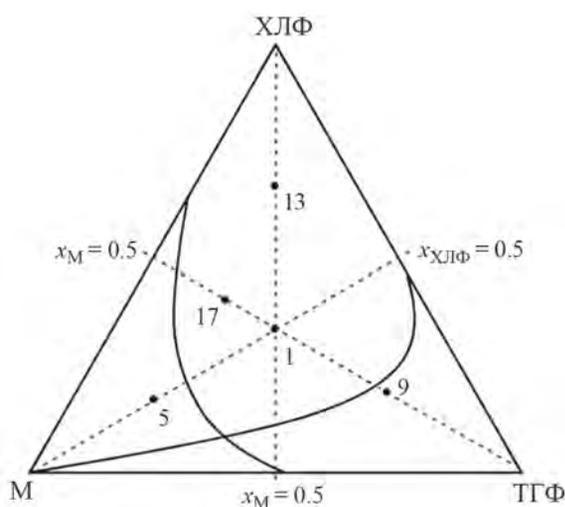


Рис. 2. Составы жидких смесей метанол (М) – хлороформ (ХЛФ) – тетрагидрофуран (ТГФ).

толщина нанесенной фазы 0.5 мкм. Объем вводимой пробы 0.5 мкл.

Измерения ПЖР проводили в дифференцированном эбуллиометре по стандартной методике [8, 21, 22]. Объем прибора 120 мл. Давление поддерживали с помощью системы маностатирования (± 1 мм рт. ст.). Для определения температуры использовали электронный термометр ЛТ-300, погрешность измерения ± 0.01 град. Отбор проб для анализа состава паровой фазы методом ГЖХ проводили после достижения равновесия (постоянство

температуры в эбуллиометре в течение 60 мин). Объем отбираемой для анализа пробы конденсата составляет ~ 1 мкл.

Трехкомпонентные смеси готовили смешением бинарных растворов известной концентрации и третьего компонента, предварительно точно рассчитывая массы веществ.

При приготовлении четырехкомпонентных смесей к тройным растворам фиксированного состава добавляли ДМСО. Составы смесей и соотношения количеств смесей (F_{1-2-3}) и вводимого агента ($F_{\text{ДМСО}}$) приведены в табл. 3.

Для измерения ПЖР выбраны трехкомпонентные смеси метанол–хлороформ–тетрагидрофуран № 1, 5, 9, 13, 17, составы которых расположены на секущих $x_i/x_j = 1/1$ и находятся в разных областях дистилляций (рис. 2).

Экспериментальные данные ПЖР смесей метанол–хлороформ–тетрагидрофуран приведены в табл. 3. Результаты измерений температур и составов паровой фазы четырехкомпонентных смесей указаны в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные ПЖР рассчитывали по модели NRTL-RK (Non Random Two Liquid), в которой коэффициенты активности компонентов i, j определяют через параметры бинарного взаимодействия в форме:

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

Таблица 4. Экспериментальные данные ПЖР смесей метанол (1) – хлороформ (2) – тетрагидрофуран (3) – ДМСО (4) при 101.32 кПа

№ смеси	$F_{1-2-3}: F_{\text{ДМСО}}$	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	T, K
		мол. доли								
2	0.5:1	0.2233	0.2214	0.2219	0.3335	0.3719	0.2353	0.3928	–	350.45
3	1:1	0.1674	0.166	0.1664	0.5002	0.3035	0.2293	0.4672	–	360.25
4	2:1	0.1116	0.1107	0.1109	0.6668	0.271	0.2144	0.5145	1×10^{-4}	374.55
6	0.5:1	0.1134	0.1135	0.4371	0.3359	0.1495	0.08	0.7705	–	349.5
7	1:1	0.0849	0.085	0.3272	0.5029	0.1153	0.0752	0.8095	–	356.45
8	2:1	0.0565	0.0565	0.2177	0.6693	0.0879	0.0762	0.8359	5×10^{-4}	367.8
10	0.5:1	0.4346	0.1314	0.1103	0.3237	0.5879	0.1749	0.2372	–	349.15
11	1:1	0.3284	0.0993	0.0834	0.489	0.5593	0.1635	0.2772	–	360.74
12	2:1	0.2107	0.0637	0.0535	0.6721	0.5485	0.1772	0.2743	–	381.35
14	0.5:1	0.1135	0.4406	0.1127	0.3332	0.2334	0.5982	0.1684	–	352.05
15	1:1	0.0851	0.3305	0.0846	0.4998	0.2017	0.566	0.2322	1×10^{-4}	363.55
16	2:1	0.0568	0.2204	0.0568	0.6665	0.1594	0.5528	0.2879	–	378.65
18	0.5:1	0.1335	0.267	0.267	0.3225	0.2174	0.2883	0.4943	–	352.95
19	1:1	0.1002	0.2004	0.2003	0.4991	0.1669	0.2728	0.5603	–	362.25
20	2:1	0.0669	0.1336	0.1336	0.6659	0.1411	0.2625	0.5965	–	375.05

Таблица 5. Параметры модели NRTL для системы метанол (1) – хлороформ (2) – тетрагидрофуран (3) – ДМСО (4)

Система $i-j$	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α
1–2	0	0	–71.1831	680.898	0.3
1–3	0	0	64.327	219.2494	0.3
2–3*	0.5047	0.4408	–313.027	–398.791	0.3
1–4	0	0	29.0319	–328.445	0.3
2–4*	0	0	698.8747	–690.601	0.3
3–4*	0	0	351.9315	75.5055	0.3

* Расчет ПЖР по уравнению UNIFAC.

$$G_{ij} = \exp(-a\tau_{ij}), G_{ji} = \exp(-a\tau_{ji}). \quad (2)$$

Неидеальность паровой фазы учитывали уравнением состояния Редлиха–Квонга [11]. Параметры модели приведены в табл. 5.

Средние относительные отклонения массивов экспериментальных данных ПЖР (AARD) для бинарных систем удовлетворительны: равновесный состав паровой фазы – 2.5, температура – 0.8 (отн. %)

$$\text{AARD} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left| \frac{A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}}{A_i^{\text{exp}}} \right| \times 100\%, \quad (3)$$

где A – состав паровой фазы, температура, n – число экспериментальных точек в массиве данных ПЖР.

Экспериментальные данные для бинарных азеотропов, содержащих метанол, приведены в работах [23, 24], а расчетные – в табл. 6.

Ошибки описания составов и температур (4) составляют для азеотропов: метанол–хлороформ – 1.0 и 0.1 отн. %, метанол–тетрагидрофуран – 0.8 и 0.12 отн. %.

$$\delta_A = \frac{A^{\text{exp}} - A^{\text{calc}}}{A^{\text{exp}}} \times 100\%. \quad (4)$$

Экспериментальные данные для азеотропа метанол–хлороформ–тетрагидрофуран отсутствуют. Для азеотропа хлороформ – тетрагидрофуран нет экспериментальных данных при постоянном давлении [25–27]. Однако известно, что при 303.15

Таблица 6. Параметры азеотропов системы метанол (1) – хлороформ (2) – тетрагидрофуран (3) при 101.32 кПа (расчет по модели NRTL)

x_1	x_2	x_3	T, K	Тип
мол. доли				
0.491	–	0.509	332.90	min T
0.343	0.657	–	326.81	min T
–	0.451	0.549	346.68	max T
0.573	0.087	0.340	333.34	middle T

и 345.65 К в системе имеется отрицательный азеотроп [28, 29]. Для систем хлороформ–тетрагидрофуран, хлороформ–ДМСО и тетрагидрофуран–ДМСО в базе данных NIST представлены только изотермические данные, поэтому параметры модели NRTL оценены по псевдоэкспериментальным данным, рассчитанным по уравнению UNIFAC [30, 31].

Результаты расчетов ПЖР для трех- и четырехкомпонентных смесей при 101.32 кПа представлены в табл. 7 и 8.

Ошибки описания составов паровой фазы и температуры смесей метанол–хлороформ–тетрагидрофуран при 101.32 кПа указаны в табл. 9. Достигнуто удовлетворительное описание экспериментальных значений температуры (4): δ_T не превышает 1 отн. %. Абсолютные ошибки (Δ) и средние абсолютные отклонения (AAD) рассчитывали стандартным образом:

$$\Delta = A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}, \quad (5)$$

$$\text{AAD} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n |A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}|. \quad (6)$$

Более высокие значения ошибок описания равновесных составов паровой фазы, на наш взгляд, обусловлены использованием для расчетов ПЖР уравнения UNIFAC для бинарных систем, содержащих ДМСО и хлороформ (табл. 5). Согласно экспериментальным данным, в паровой фазе ДМСО отсутствует или присутствует в незначительных количествах (табл. 4). По расчетным данным содержание ДМСО в паре составляет 0.0034–0.0455 мол. д. и возрастает при увеличении содержания ДМСО в жидкости.

Тестирование ДМСО как экстрактивного агента проведено по относительным летучестям компонентов (1), образующих бинарные азеотропы, с использованием экспериментальных и расчетных данных ПЖР смесей метанол–хлороформ–тетрагидрофуран–ДМСО при 101.32 кПа. Прогноз результата экстрактивной ректификации базовых

смесей метанол–хлороформ–тетрагидрофуран по обоим массивам данных α_{ij} ($x_{\text{ДМСО}}$), одинаков: возможно выделение в дистиллатном потоке колонны тетрагидрофурана, летучесть которого относительно метанола (α_{31}) и хлороформа (α_{32}) возрастает при увеличении содержания ДМСО в четырехкомпонентных смесях (рис. 3).

Для пары тетрагидрофуран–метанол расчетные и экспериментальные значения α_{31} близки при любом содержании ДМСО (рис. 3б, д). Для смесей других составов расчетные значения $\alpha_{31}(x_4)$ завышены относительно экспериментальных величин. Для пары тетрагидрофуран–хлороформ расчетные значения $\alpha_{32}(x_4)$ превышают экспериментальные (рис. 3), причем абсолютные ошибки в определении относительной летучести увеличиваются при повышении содержания ДМСО в четырехкомпонентных смесях.

Значительные ошибки описания данных ПЖР четырехкомпонентных смесей могут приводить к некорректному определению расхода селективного агента. Селективность ДМСО в отношении азеотропных пар, содержащих тетрагидрофуран, различна (табл. 10):

$$S_{31} = \frac{\alpha_{31}^{\text{ДМСО}}}{\alpha_{31}}, \quad S_{32} = \frac{\alpha_{32}^{\text{ДМСО}}}{\alpha_{32}}. \quad (7)$$

Определение расхода ДМСО (F_{1-2-3} ; $F_{\text{ДМСО}}$) для колонны экстрактивной ректификации предлагаем проводить по средним значениям селективности \bar{S} :

$$\bar{S} = \frac{S_{31} + S_{32}}{2} \quad (8)$$

Лучшее соответствие значений \bar{S} , определенных по экспериментальным (\bar{S}^{exp}) и расчетным (\bar{S}^{calc}) массивам данных ПЖР, получено для четырехкомпонентных смесей № 10, 11, 14–16. В этих случаях для определения расхода F_{1-2-3} ; $F_{\text{ДМСО}}$ можно использовать как экспериментальные, так и расчетные данные ПЖР.

Если значения \bar{S}^{exp} и \bar{S}^{calc} сильно различаются, то результаты определения расхода агента по расчетным будут неточными. Для трехкомпонентной смеси № 5 при всех расходах ДМСО расчетные значения селективностей \bar{S}^{calc} занижены (смеси № 6–8, табл. 10). Например, для смеси № 6 $\bar{S}^{\text{exp}} = 3.76$ (расход 0.5:1). По данным \bar{S}^{calc} этому значению должен соответствовать больший расход 1.6:1. Для смеси № 19 значение $\bar{S}^{\text{exp}} = 3.47$ реализуется при F_{1-2-3} ; $F_{\text{ДМСО}} = 1:1$, а по расчетным расход занижен – 0.6:1.

Необоснованное завышение расхода агента приведет к увеличению энергозатрат на разделение в схеме экстрактивной ректификации. Если расход агента, определенный по \bar{S}^{calc} , занижен, то в реальном процессе результат экстрактивной

Таблица 7. Данные ПЖР смесей метанол (1) – хлороформ (2) – тетрагидрофуран (3) при 101.32 кПа (расчет по модели NRTL)

№ смеси	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T, K
	МОЛ.ДОЛИ						
1	0.335	0.3321	0.3329	0.4793	0.3025	0.2181	333.23
5	0.1708	0.1709	0.6583	0.3342	0.1001	0.5657	336.15
9	0.6426	0.1943	0.1631	0.5943	0.2613	0.1444	332.36
13	0.1702	0.6607	0.1691	0.3438	0.5987	0.0574	330.81
17	0.2	0.4	0.4	0.4106	0.3347	0.2548	334.79

Таблица 8. Данные ПЖР смесей метанол (1) – хлороформ (2) – тетрагидрофуран (3) – ДМСО (4) при 101.32 кПа (расчет по модели NRTL)

№ смеси	$F_{1-2-3}; F_{\text{ДМСО}}$	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	T, K
		МОЛ. ДОЛИ								
2	0.5:1	0.2233	0.2214	0.2219	0.3335	0.3341	0.2294	0.4319	0.0047	349.16
3	1:1	0.1674	0.166	0.1664	0.5002	0.2781	0.2003	0.5088	0.0127	359.28
4	2:1	0.1116	0.1107	0.1109	0.6668	0.2372	0.1758	0.5538	0.0332	373.3
6	0.5:1	0.1134	0.1135	0.4371	0.3359	0.1535	0.0759	0.7642	0.0064	348.55
7	1:1	0.0849	0.085	0.3272	0.5029	0.1113	0.0661	0.8101	0.0125	355.39
8	2:1	0.0565	0.0565	0.2177	0.6693	0.0862	0.0588	0.8295	0.0255	365.78
10	0.5:1	0.4346	0.1314	0.1103	0.3237	0.57	0.1688	0.2578	0.0034	347.33
11	1:1	0.3284	0.0993	0.0834	0.489	0.5407	0.1452	0.3032	0.011	358.83
12	2:1	0.2107	0.0637	0.0535	0.6721	0.5069	0.1253	0.3305	0.0372	376.74
14	0.5:1	0.1135	0.4406	0.1127	0.3332	0.226	0.5715	0.1977	0.0048	352.14
15	1:1	0.0851	0.3305	0.0846	0.4998	0.191	0.5245	0.2689	0.0156	364.94
16	2:1	0.0568	0.2204	0.0568	0.6665	0.1651	0.4681	0.3212	0.0455	381.44
18	0.5:1	0.1335	0.267	0.267	0.3225	0.2278	0.2671	0.4994	0.0058	351.19
19	1:1	0.1002	0.2004	0.2003	0.4991	0.1748	0.2312	0.5799	0.0141	360.3
20	2:1	0.0669	0.1336	0.1336	0.6659	0.1402	0.2004	0.6259	0.0335	373.03

Таблица 9. Ошибки описания составов паровой фазы и температуры смесей метанол (1) – хлороформ (2) – тетрагидрофуран (3) при 101.32 кПа

№ смеси 1–2–3	Δy_1	Δy_2	Δy_3	$\Delta T, K$	$\delta T, \%$	
	МОЛ. ДОЛИ					
1	0.0329	-0.0177	-0.0152	1.22	0.37	
5	-0.0157	-0.0065	0.0223	0.70	0.21	
9	0.0458	-0.0233	-0.0225	0.69	0.21	
13	-0.0227	0.0320	-0.0092	0.74	0.22	
17	-0.0390	0.0114	0.0276	2.42	0.72	
AAD	0.0312	0.0182	0.0194	1.15	AARD	0.34

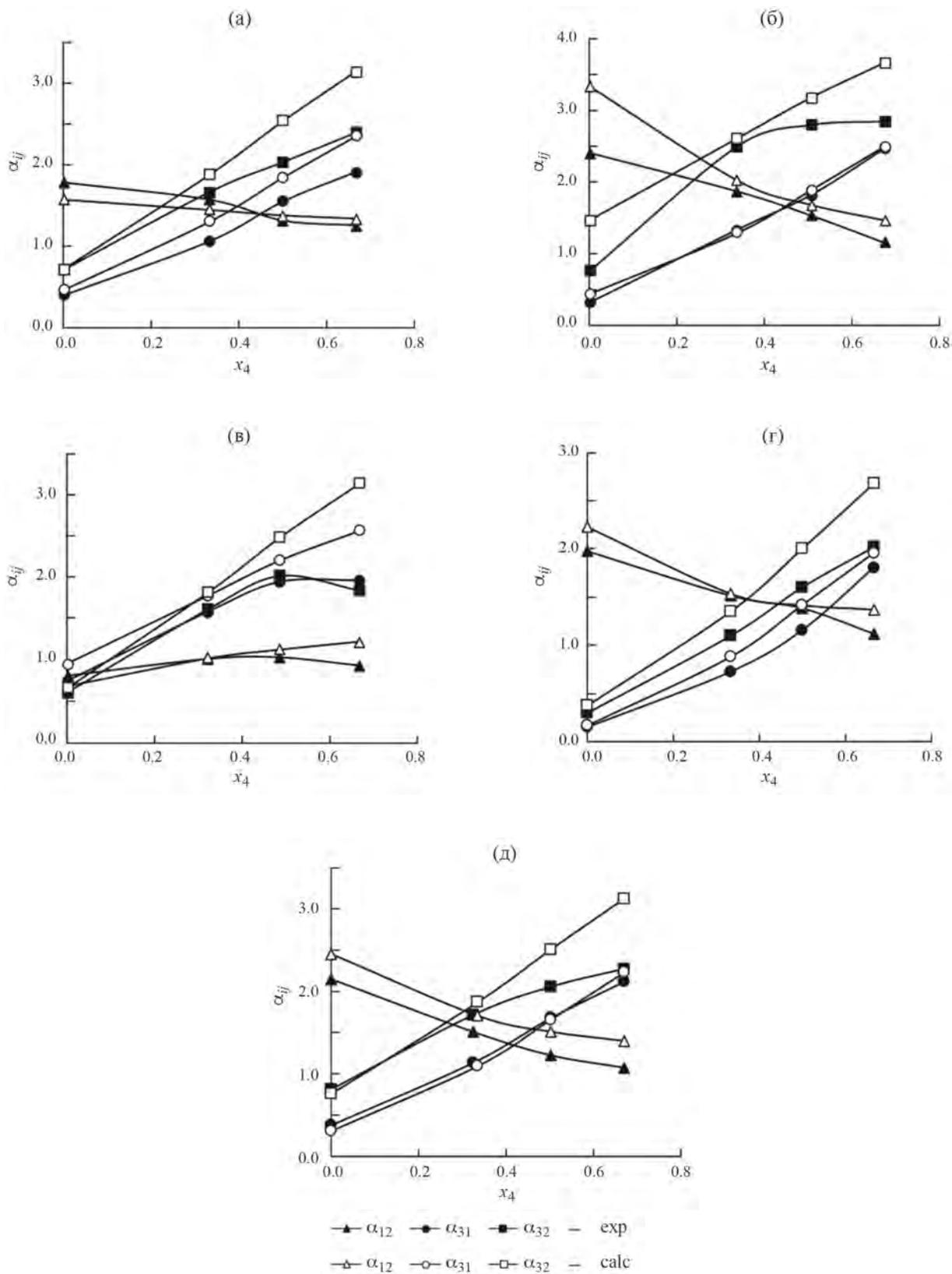


Рис. 3. Сравнение рядов относительных летучеостей компонентов в смесях метанол (1) – хлороформ (2) – тетрагидрофуран (3) – диметилсульфоксид (4) при 101.32 кПа. Трехкомпонентные смеси: а – № 1, б – № 5, в – № 9, г – № 13, д – № 17.

Таблица 10. Селективность диметилсульфоксида в отношении пар, содержащих тетрагидрофуран при 101.32 кПа

№ смеси	$F_{1-2-3}; F_{\text{ДМСО}}$	Эксперимент			Расчет		
		S_{31}	S_{32}	\bar{S}^{exp}	S_{31}	S_{32}	\bar{S}^{calc}
2	0.5:1	2.67	2.35	2.51	2.84	2.61	2.73
3	1:1	3.90	2.87	3.38	4.02	3.52	3.77
4	2:1	4.81	3.38	4.10	5.13	4.37	4.75
6	0.5:1	4.24	3.29	3.76	2.94	1.78	2.36
7	1:1	5.78	3.68	4.73	4.30	2.17	3.23
8	2:1	7.83	3.74	5.79	5.68	2.50	4.09
10	0.5:1	2.12	2.65	2.38	1.86	2.77	2.31
11	1:1	2.60	3.31	2.96	2.31	3.78	3.05
12	2:1	2.63	3.02	2.82	2.68	4.78	3.73
14	0.5:1	4.81	3.69	4.25	5.24	3.61	4.42
15	1:1	7.67	5.37	6.52	8.43	5.34	6.89
16	2:1	11.96	6.77	9.36	11.64	7.15	9.40
18	0.5:1	2.99	2.10	2.55	3.53	2.46	3.00
19	1:1	4.42	2.52	3.47	5.35	3.30	4.32
20	2:1	5.57	2.79	4.18	7.19	4.10	5.65

ректификации может быть не достигнуто: высокое содержание примесей или выделение смеси компонентов, а не практически чистого вещества.

ВЫВОДЫ

Получены новые данные о равновесии жидкость–пар в системах метанол–хлороформ–тетрагидрофуран и метанол–хлороформ–тетрагидрофуран–ДМСО при 101 32 кПа. Измерения ПЖР приведены для 5 трехкомпонентных смесей, составы которых расположены в разных областях дистилляции, и 15 четырехкомпонентных смесей, содержащих разные количества ДМСО.

Результаты натурального эксперимента показали, что ДМСО оказывает избирательное влияние на фазовое равновесие: увеличивает летучесть тетрагидрофурана относительно метанола и хлороформа. Таким образом, при экстрактивной ректификации трехкомпонентных смесей разного состава возможно отделение тетрагидрофурана от других растворителей.

Определение расхода агента следует проводить по экспериментальным данным ПЖР четырехкомпонентных систем. Удовлетворительное совпадение средних значений селективности ДМСО, полученных по экспериментальным и расчетным массивам данных ПЖР, наблюдается для смесей № 10, 11, 14–16. Корректное определение расходов ДМСО в этих случаях можно проводить по расчетным данным ПЖР.

Ошибки описания ПЖР четырехкомпонентных систем обусловлены, на наш взгляд, использованием параметров модели NRTL, оцененных по изотермическим данным фазового равновесия или псевдоэкспериментальным данным (расчет UNIFAC) для систем хлороформ–ДМСО, тетрагидрофуран–ДМСО и хлороформ–тетрагидрофуран. Необходимы дальнейшие измерения ПЖР этих бинарных систем в изобарических условиях.

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: ВЛАДОС, 2010. 192 с. [Frolkova A.K. Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical fundamentals and technological methods. / Moscow.: Gumanit. Centr VLADOS, 2010. 192 p.]
2. Benyounes H., Frolkova A.K. // Chem. Eng. Communications. 2010. V. 197. № 7. P. 901. <https://doi.org/10.1080/00986440903088561>
3. Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M. et al. // Fine Chemical Technologies. 2022. V. 17. № 2. P. 87. [Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М. и др. // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 2.

- С. 87.]
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>
4. Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 141. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
 5. Kossack S., Kraemer K., Gani R. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2008. V. 86. № 7. P. 781. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.01.008>
 6. Berg L., Yeh An-I., Ratanapuech P. // Chem. Eng. Communications. 1985. V. 39. P. 193. <https://doi.org/10.1080/00986448508911670>
 7. Berg L., Yeh An-I. // Chem. Eng. Communications. 1986. V. 48. P. 93. <https://doi.org/10.1080/009864486089117796>
 8. Жучков В.И., Рыжкин Д.А., Раева В.М. // ТОХТ. 2023. Т. 57. № 1. С. 125. <https://doi.org/10.31857/S0040357123010153> [Zhuchkov V.I., Ryzhkin D.A., Raeva V.M. // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. № 1. P. 119. <https://doi.org/10.1134/S0040579523010153>]
 9. Misikov G., Trofimova M., Prihodko I. // Chemistry. 2023. V. 5. № 4. P. 2542–2565. <https://doi.org/10.3390/chemistry5040165>
 10. Junhu Wu, Dehua Xu, Xiushan Yang et al. // J. Chem. Eng. Data. 2023. V. 68. № 3. 633. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00718>
 11. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 664 с. [Walas S. Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth-Heinemann. 1985. 671 p.]
 12. Myul'khi E.P., Khristenko M.S., Andryukhova M.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. № 7. P. 1076. [Мюльхи Е.П., Христенко М.С., Андрюхова М.В. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1086.] <https://doi.org/10.1134/S1070427206070068>
 13. Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. // Тонкие химические технологии. 2013. Т. 8. № 2. С. 18. [Anokhina E.A., Shleynikova E.L., Timoshenko A.V. // Fine Chemical Technologies. 2013. V. 8. № 2. P. 18.]
 14. Раева В.М., Капранова А.С. // Хим. промышленность сегодня. 2015. № 3. С. 33.
 15. Cignitti S., Rodriguez-Donis I., Abildskov J. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 147. 721. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.038>
 16. Фролкова А.В., Фертикова В.Г., Рытова Е.В. и др. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 6. С. 457. [Frolkova A.V., Fertikova V.G., Rytova E.V. et al. // Fine Chemical Technologies. 2021. V. 16. № 6. P. 457.]
 17. Долматов Б.Б., Тимошенко А.В., Волков А.Г. и др. // Тонкие химические технологии. 2009. Т. 4. № 5. С. 60. [Dolmatov B.B., Timoshenko A.V., Volkov A.G. et al. // Fine Chemical Technologies. 2009. V. 4. № 5. P. 60.]
 18. Анохина Е.А., Грачева И.М., Акишин А.Ю. и др. // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 5. С. 34. [Anokhina E.A., Gracheva I.M., Akishin A.Yu. et al. // Fine Chemical Technologies. 2017. T. 12. № 5. P. 34.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-5-34-46>
 19. Bedretdinov F., Chelyuskina T.V. [сайт]. – URL: <https://www.researchgate.net/publication/379269724> (дата обращения: 28.03.2024) – Текст: электронный. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.13352.17923/3>
 20. Raeva V.M., Sukhov D.I. // Fine Chemical Technologies. 2018. V. 13. № 3. P. 30. [Раева В.М., Сухов Д.И. // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 3. С. 30.] <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
 21. Yunfei Song, Yuezhan Du, Ruyue Wang et al. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 2. P. 395. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00802>
 22. Yunfei Song, Yuezhan Du, Ruyue Wang et al. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. № 7. P. 3428. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01162>
 23. Li Q., Liu P., Cao L. et al. // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 360. P. 439. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.060>
 24. Bushmakin I.N., Kish I.N. // Zh. Prikl. Khim. 1957. V. 30. P. 200.
 25. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / Л.: Химия, 1971. 432 с.
 26. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник / Под ред. В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 848 с.
 27. Сусарев М.П., Кудряцева Л.С., Эйзен О.Г. Тройные азеотропные системы. Таллин: Валгус, 1973. 143 с.
 28. Solimo H.N., Gomez Marigliano A.C. // J. Solution Chem. 1993. V. 22. P. 951.
 29. Campo J.M., Gramling L.G. // J. of the American Pharmaceutical Association (Scientific Ed.). 1953. V. 42. № 12. P. 747. <https://doi.org/10.1002/jps.3030421213>
 30. Standard Reference Database of National Institute of Standards and Technology (NIST). 2022. № 69. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
 31. Philippe R., Jambon C., Clechet P. // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 31.

**VAPOR–LIQUID EQUILIBRIUM MEASUREMENT OF
METHANOL–CHLOROFORM–TETRAHYDROFURAN AND
METHANOL–CHLOROFORM–TETRAHYDROFURAN–
DIMETHYL SULFOXIDE MIXTURES AT 101.32 KPa**

V. I. Zhuchkov^a, V. M. Raeva^{a, *}, and D. A. Ryzhkin^a

^a*MIREA — Russian Technological University, M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia
e-mail: raevalentina1@gmail.com*

Abstract. The vapor-liquid equilibrium of methanol-chloroform-tetrahydrofuran mixtures of different composition and methanol-chloroform-tetrahydrofuran-dimethyl sulfoxide mixtures with different content of dimethyl sulfoxide at 101.32 kPa is studied experimentally. Experimental and calculated values of relative volatility of substances in four-component mixtures are compared. The results of extractive rectification of ternary mixtures on the basis of experimental and calculated data obtained by the NRTL model are predicted.

Keywords: vapor-liquid equilibrium, azeotrope, relative volatility of components