ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ С ДВУМЯ БИНАРНЫМИ АЗЕОТРОПАМИ

Фролкова А.В., кандидат технических наук, доцент,
Фролкова А.К., доктор технических наук, профессор,
Рытова Е.В., кандидат технических наук,
МИРЭА – Российский технологический университет

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках государственного задания по теме № 0706-2020-0020

***Аннотация**: с использованием вычислительного эксперимента исследовано фазовое равновесие системы н-бутанол – н-бутилацетат – метилизобутилкетон. Для разделения смеси выбран процесс экстрактивной ректификации в присутствии различных растворителей: диметилсульфоксида, N-метил-2-пирролидона и сульфолана. Проведен расчет парожидкостного равновесия производных четырехкомпонентных систем (базовая тройная система + экстрактивный агент) и показано влияние разных растворителей на относительную летучесть азеотропообразующих пар компонентов. Предложены две схемы разделения разной структуры. Определены параметры работы колонн, обеспечивающие получение веществ товарного качества при минимальных энергозатратах. Показано, что наименьшие энергозатраты наблюдаются для схемы экстрактивной ректификации с диметилсульфоксидом как наиболее селективным агентом.*

***Ключевые слова**: экстрактивная ректификация, азеотроп, относительная летучесть, экстрактивный агент, селективность*

EXTRACTIVE DISTILLATION OF TERNARY MIXTURES WITH TWO BINARY AZEOTROPES

Frolkova A.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Frolkova A.K., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Rytova E.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
MIREA – Russian Technological University

***Abstract:** the phase equilibrium of the n-butanol – n-butyl acetate – methyl isobutyl ketone system was studied using a computational experiment. To separate the mixture, an extractive distillation in the presence of various solvents: dimethyl sulfoxide, N-methyl-2-pyrrolidone and sulfolane was selected. The calculation of the vapor-liquid equilibrium of derivatives of quaternary systems (original ternary system + separating agent) was carried out and the difference in the change in the relative volatility of azeotrope-forming pairs of components in the pres-*

ence of different solvents was shown. Two separation flowsheets with different structures were proposed. The columns operation parameters that ensure the production of substances of marketable quality with minimal energy consumption were determined. It was shown that the lowest energy consumption is observed for a flowsheet with dimethyl sulfoxide as the most selective agent.

Keywords: *extractive distillation, azeotrope, relative volatility, separating agent, selectivity*

В технологиях органического и нефтехимического синтеза, а также в смежных отраслях часто приходится сталкиваться с разделением многокомпонентных жидких смесей. Основным методом разделения является ректификация, позволяющая получать вещества высокой степени чистоты. Однако при ректификации неидеальных смесей могут возникать трудности, обусловленные особенностями фазового равновесия системы. К термодинамическим ограничениям, накладываемым на процесс ректификации, относят азеотропы, граничные многообразия (сепаратрисы), порождаемые азеотропами с промежуточной температурой кипения, а также компоненты, близкие по летучести. Для преодоления такого рода ограничений часто используется один из наиболее распространенных специальных методов – экстрактивная ректификация (ЭР) [1-5], протекающая при добавлении в систему тяжелокипящего экстрактивного агента (ЭА).

Задача разработки схем, базирующихся на применении экстрактивной ректификации многокомпонентной смеси конкретного состава, является поливариантной, поскольку допускает наличие некоторого множества возможных решений. Эти решения представляют набор схем, различающихся: 1) выбором экстрактивных агентов, относящихся к разным классам веществ; 2) порядком выделения целевых компонентов в присутствии разных ЭА; 3) возможностью отбора разных количеств продуктовых потоков в присутствии одного конкретного ЭА (разбиение смеси на фракции); 4) количеством комплексов ЭР в структуре схемы. Последнее определяется, в частности, числом азеотропов в исходной многокомпонентной системе. Комплекс ЭР включает экстрактивную колонну и колонну регенерации ЭА, который рециркулирует в схеме.

Критерием выбора оптимальной схемы из множества предлагаемых являются минимальные энергозатраты, характеризующиеся суммарной нагрузкой на кипятильники колонн схемы, при достижении требуемого качества выделяемых продуктов.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей процесса экстрактивной ректификации тройной смеси н-бутанол (Б) – н-бутилацетат (БА) – метилизобутилкетон (МИБК) [6].

В качестве метода исследования выбрано математическое моделирование с использованием программного комплекса AspenPlus V.10.0. Расчет парожидкостного равновесия (ПЖР) и процесса ректификации проводится на основе уравнения локальных составов Вильсона. Параметры бинарного взаимодействия приведены в табл. 1. Сравнение экспериментальных [6-8] и расчетных данных по составу равновесной паровой фазы и температуры кипения смеси при 760 мм рт. ст. показало, что средние относительные ошибки не превышают 3%, максимальные – 5%.

Таблица 1

Параметры бинарного взаимодействия уравнения Вильсона для бинарных составляющих системы Б-БА-МИБК

Бинарная составляющая	Параметры бинарного взаимодействия			
	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
Б - БА	2,1615	-0,6088	-843,532	42,8858
Б - МИБК	0	0	-10,8673	-194,468
БА-МИБК	35,207	-21,8316	-13705,1	8348,86

Расчетные температуры кипения чистых компонентов и азеотропов, а также концентрации бензола в бинарных азеотропах приведены на рис. 1.

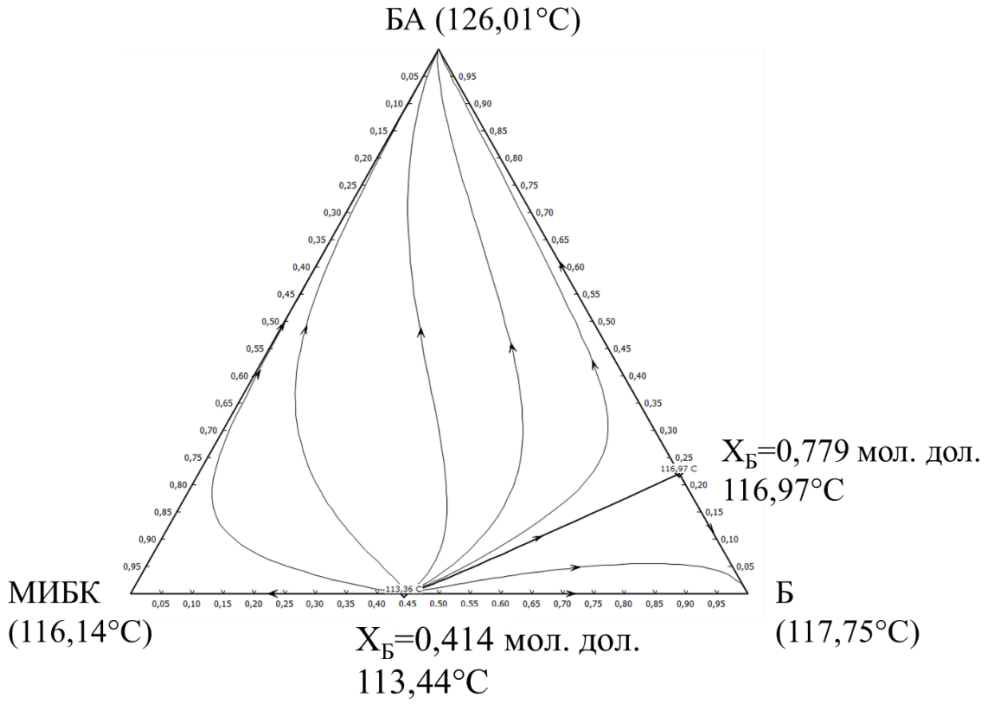


Рис. 1. Диаграмма ПЖР тройной системы н-бутанол (Б) – н-бутилацетат (БА) – метилизобутилкетон (МИБК)

Диаграмма ПЖР рассматриваемой системы (рис. 1) относится к классу 3.2.0-2б [9], содержит два бинарных азеотропа Б-БА и Б-МИБК и соединяющую их сепаратрису, которая является границей двух областей дистилляции. На диаграмме представлены три подобласти ректификации [10], различающиеся наборами продуктовых потоков. Исходная смесь состава (мол. доли) бутанол – 0,34; бутилацетат – 0,38; метилизобутилкетон – 0,28 принадлежит подобласти ректификации, ограниченной треугольником, вершинами которого являются особые точки чистого компонента БА и азеотропов Б-БА, Б-МИБК. Полное выделение на первом этапе бутилацетата в кубе ректификационной колонны невозможно, т.к. состав дистиллята будет принадлежать сепаратрисе и содержать

все три компонента. По этой причине на первом этапе планируется использование экстрактивной ректификации. В качестве экстрактивных агентов выбраны промышленные растворители: диметилсульфоксид (ДМСО), N-метил-2-пирролидон (NMП) и сульфолан (СФ).

В программном комплексе проведен расчет ПЖР, определены значения относительной летучести всех пар компонентов, а также селективности выбранных агентов для соотношения количеств исходной смеси и растворителя 1 к 2. Результаты приведены в табл. 2.

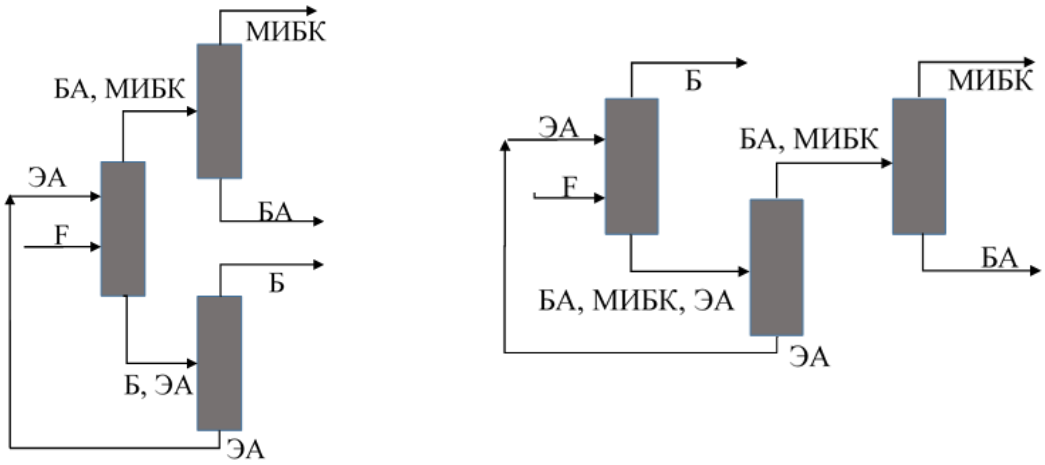
Таблица 2

Селективность растворителей при соотношении количеств исходной смеси и агента 1 к 2.

Пара компонентов	Селективность		
	NMП	ДМСО	СФ
БА-Б	2,30	2,83	0,49
МИБК-Б	2,14	2,34	0,41

Анализ данных табл. 2 показывает, что NMП и ДМСО увеличивают летучесть БА и МИБК относительно бутанола; сульфолан – летучесть спирта относительно БА и МИБК. Таким образом, в системе наблюдается инверсия летучестей компонентов при добавлении разных ЭА [2].

При синтезе возможных принципиальных схем полного разделения смеси бутанол – бутилацетат – метилизобутилкетон указанного выше состава исходили из необходимости применения в схемах числа колонн, не превышающее число компонентов в системе. Для выбранных экстрактивных агентов структуры схем разделения представлены на рис. 2. Схемы включают колонны ЭР и регенерации ЭА, а также колонну ректификации бинарной зеотропной составляющей МИБК – БА.



(а) (б)

Рис. 2. Схемы разделения смеси бутанол – бутилацетат – метилизобутилкетон с использованием экстрактивных агентов: (а) –NMП, ДМСО; (б) – сульфолан

Как видно, первые колонны схем (колонны ЭР) работают в разных режимах: в присутствии ДМСО, NMП в дистиллате выделяется фракция (рис. 2, а); в присутствии СФ – индивидуальный компонент (рис. 2, б). Соответственно, регенерация ЭА в первом случае происходит из бинарной смеси, во втором случае – из тройной.

В программном комплексе AspenPlus проведен расчет процесса ректификации (количество разделяемой смеси 100 кмоль/ч). В вычислительном эксперименте варьировали: соотношение количеств исходной смеси и ЭА ($F_{исх}/F_{ЭА}$), общую эффективность колонны и уровни подачи исходной смеси и разделяющего агента (теоретические тарелки), флегмовое число. Нумерация тарелок с верха колонны. Достичь требуемого качества продуктов при разделении зеотропной смеси МИБК-БА обычной ректификацией при давлении 760 мм рт. ст. не удалось из-за близости летучестей компонентов. Для повышения относительной летучести данной пары необходимо понизить давление до 100 мм рт. ст. Колонна регенерации ДМСО работает при 200 мм рт. ст. для предотвращения разложения ЭА при повышенных температурах.

Параметры работы ректификационных колонн, обеспечивающие получение веществ чистотой ГОСТ 5208-2013 (спирт бутиловый нормальный), ГОСТ 8981-78 (нормальный бутиловый эфир уксусной кислоты), ГОСТ 241832 (метилизобутилкетон) и отвечающие минимальным суммарным энергозатратам (**∑Q**), приведены в табл. 3-5.

Таблица 3

Параметры работы колонн схемы разделения смеси н-бутанол – н-бутилацетат – метилизобутилкетон с ДМСО ($F_{исх}/F_{ЭА}$ = 1/ 3,5)

Колонна (давление, мм рт. ст.)	Число теоретических тарелок	Тарелка питания (ЭА/ исх)	Флегмовое число	Состав дистиллата, мол.д.	Состав куба, мол.д.	Q, кВт
1 (760)	36	13/27	1,7	0,0012 0,5747 0,4238 0,0003	0,0883 0,0002 0,0001 0,9114	2808,33
2 (200)	26	8	4,2	0,9970 0,0021 0,0008 0,0001	0,0001 0,0000 0,0000 0,9999	1572,05

Продолжение таблицы 3

3 (100)	40	27	8,6	0,0029 0,0024 0,9946 0,0001	0,0001 0,9963 0,0032 0,0004	2621,83
∑Q = 7002,21						

Примечание: компоненты указаны в следующей последовательности:

н-бутанол / н-бутилацетат / метилизобутилкетон / диметилсульфоксид

Таблица 4

Параметры работы колонн схемы разделения смеси н-бутанол – н-бутилацетат – метилизобутилкетон с NMП ($F_{исх}$ /$F_{ЭА}$ = 1 / 4)

Колонна (давление, мм рт. ст.)	Число теоретических тарелок	Тарелка питания (ЭА / исх)	Флегмовое число	Состав дистиллата, мол.д.	Состав куба, мол.д.	Q, кВт
1 (760)	36	6/21	2,1	0,0016 0,5740 0,4242 0,0002	0,0781 0,0002 0,0001 0,9216	4085,90
2 (760)	35	9	6,6	0,9964 0,0034 0,0001 0,0001	0,0001 0,0000 0,0000 0,9999	3149,09
3 (100)	40	28	8,7	0,0036 0,0020 0,9943 0,0001	0,0001 0,9954 0,0042 0,0003	2652,31
∑Q = 9887,3						

Примечание: компоненты указаны в следующей последовательности:

н-бутанол/н-бутилацетат / метилизобутилкетон / N-метил-2-пирролидон

Таблица 5

Параметры работы колонн схемы разделения смеси н-бутанол – н-бутилацетат – метилизобутилкетон с сульфоланом ($F_{исх}$ / $F_{ЭА}$ = 1 / 3).

Колонна	Число теоретических тарелок	Тарелка питания (ЭА / исх)	Флегмовое число	Состав дистиллата, мол.д.	Состав куба, мол.д.	Q, кВт
1 (760)	40	3/25	1,7	0,9983 0,0001 0,0014 0,0002	0,0002 0,1038 0,0764 0,8196	2432,51
2 (760)	15	6	0,3	0,0009 0,5742 0,4229 0,0020	0,0001 0,0003 0,0001 0,9995	2863,56
3 (100)	40	26	9	0,0020 0,0029 0,9950 0,0001	0,0001 0,9951 0,0014 0,0034	2741,12
∑Q = 8037,19						

Примечание: компоненты указаны в следующей последовательности: н-бутанол / н-бутилацетат / метилизобутилкетон / сульфолан

Приведенные результаты показывают, что из предложенных схем закрепленной структуры (рис. 2,а) наиболее энергоэффективной (на 29 %) является схема с использованием в колонне ЭР ДМСО по сравнению с NMП. Последнее связано с большей селективностью ДМСО, что проявилось в меньших величинах расхода ЭА, флегмового числа и энергозатрат в колонне ЭР. Положительную роль сыграло и понижение давления в колонне регенерации ЭА, что также привело к уменьшению флегмового числа и энергозатрат в колонне регенерации на счет повышения относительной летучести пары Б-ДМСО.

Влияние порядка выделения компонентов на энергозатраты схем разной структуры (рис. 2,а,б) можно проследить на примере ЭР с ДМСО и сульфоланом. Несмотря на то, что режим работы отдельно взятой колонны ЭР с СФ более выгоден (при одинаковом значении флегмового числа энергозатраты снизились в основном за счет уменьшения количества дистиллата), в целом по схеме энергозатраты выше на 13%.

В общем случае, наличие инверсии летучестей азеотропообразующих компонентов в присутствии разных селективных ЭА можно рассматривать как фактор направленного формирования составов продуктов и реализации более благоприятных режимов экстрактивной ректификации.

Литература

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа. 2010. 408с.

2. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы: монография. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС. 2010. 192 с.

3. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1961. 315 с.

4. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8. № 5. С. 3 – 19.

5. Gerbaud V. and others. Review of Extractive Distillation. Process design, operation, optimization and control // Chemical Engineering Research and Design. 2018. V. 141. P. 229 – 271.

6. Chunli Li and others. Separation process of butanol-butyl acetate-methyl isobutyl ketone system by the analysis to residual curve and the double effect pressure – swing distillation // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2017. P. 274 – 277.

7. Gonzalez E., Ortega J.J. Densities and Isobaric Vapor – Liquid Equilibria for the Mixtures Formed by Four Butyl Esters and 1-Butanol // Chemical Engineering. 1996. V. 41. P. 53 –58.

8. Lladosa, E. and others. Isobaric vapour – liquid equilibria for the binary systems 4-methyl-2-pentanone + 1-butanol and + 2-butanol at 20 and 101.3 kPa // Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 277. P. 49 – 54.

9. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

10. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 303 с.

References

1. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. Principy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza. M.: Vysshaya shkola. 2010. 408s.

2. Frolkova A.K. Razdelenie azeotropnyh smesej. Fiziko-himicheskie osnovy i tekhnologicheskie priemy: monografiya. M.: Gumanitar. izd. centr VLADOS. 2010. 192 s.

3. Kogan V.B. Azeotropnaya i ekstraktivnaya rektifikaciya. Leningrad: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo himicheskoj literatury. 1961. 315 s.

4. Anohina E.A. Energosberezhenie v processah ekstraktivnoj rektifikacii. Vestnik MITHT im. M.V. Lomonosova. 2013. T. 8. № 5. S. 3 – 19.

5. Gerbaud V. and others. Review of Extractive Distillation. Process design, operation, optimization and control. Chemical Engineering Research and Design. 2018. V. 141. P. 229 – 271.

6. Chunli Li and others. Separation process of butanol-butyl acetate-methyl isobutyl ketone system by the analysis to residual curve and the double effect pressure – swing distillation. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2017. P. 274 – 277.

7. Gonzalez E., Ortega J.J. Densities and Isobaric Vapor – Liquid Equilibria for the Mixtures Formed by Four Butyl Esters and 1-Butanol. Chemical Engineering. 1996. V. 41. P. 53 –58.

8. Lladosa, E. and others. Isobaric vapour – liquid equilibria for the binary systems 4-methyl-2-pentanone + 1-butanol and + 2-butanol at 20 and 101.3 kPa. Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 277. P. 49 – 54.

9. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-himicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii. L.: Himiya, 1975. 240 s.

10. Petlyuk F.B., Serafimov L.A. Mnogokomponentnaya rektifikaciya. Teoriya i raschet. M.: Himiya, 1983. 303 s.