

## Экстрактивная ректификация бинарных смесей с максимально кипящими азеотропами

Громова О. В.<sup>1</sup>, Гутенков В. С.<sup>2</sup>, Раева В. М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Громова Ольга Владимировна / Gromova Olga Vladimirovna – студент;

<sup>2</sup>Гутенков Валерий Сергеевич / Gutenkov Valeriy Sergeevich - студент;

<sup>3</sup>Раева Валентина Михайловна / Raeva Valentina Michailovna - кандидат технических наук, доцент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), г. Москва

**Аннотация:** проведено сравнение экстрактивных агентов для разделения бинарных азеотропных смесей с максимально кипящими азеотропами. По результатам расчета колонн экстрактивной ректификации смесей ацетон - хлороформ и 1-пентанол - пропионовая кислота выбран этиленгликоль.

**Ключевые слова:** экстрактивная ректификация, отрицательный азеотроп, относительная летучесть, этиленгликоль, энергозатраты.

УДК 544.344.3: 66.048.625

Экстрактивная ректификация (ЭР) - наиболее распространенный метод разделения бинарных смесей с относительными летучестями компонентов, близкими к единице, а также азеотропных [1-3]. Примеры реализации ЭР бинарных смесей в различных отраслях химической промышленности приведены в работах [1, 4-10]. ЭР применяется в крупнотоннажных технологиях разделения органических продуктов с непрерывным циклом, в частности, когда невозможно использование других специальных приемов ректификации.

Теоретические основы специальных методов ректификационного разделения бинарных смесей: варьирование давления (Pressure Swing Distillation), использование геометрических особенностей структур диаграмм парожидкостного равновесия (СДПЖР), гетероазеотропная ректификация и др. рассмотрены в [11-13] и системно обобщены в [14].

ЭР используется для разделения бинарных смесей всех типов: азеотропных, моно- и биазеотропных; с различным характером отклонений от идеального поведения; с одной или двумя жидкими фазами. Принципиальным является выбор селективного вещества (экстрактивного агента), добавление которого к базовой бинарной смеси увеличивает относительную летучесть разделяемых компонентов. Другие физико-химические особенности фазовых портретов производных трехкомпонентных систем (разделяемые вещества + экстрактивный агент), например: кривизна сепаратрисы, изменение положения азеотропов и сепаратрис под воздействием давления не ограничивают возможности применения ЭР. Однако предпочтение отдается агентам, добавление которых не приводит к образованию новых жидких фаз или к увеличению уже существующих областей расслаивания.

Образование новых азеотропов между базовыми компонентами и экстрактивным агентом всегда нежелательно, т. к. усложняет задачу выделения всех практически чистых компонентов [1-3, 13, 14]. Поэтому при использовании селективного агента, полностью удовлетворяющего комплексу физико-химических требований, ЭР можно считать универсальным методом разделения бинарных смесей.

Выбор экстрактивных агентов для азеотропных и азеотропных смесей с минимально кипящими азеотропами, разделение которых представляет интерес, в первую очередь, для нефтехимической отрасли и технологий органических продуктов, обсуждается достаточно активно. ЭР смесей с максимально кипящими (отрицательными) азеотропами посвящено значительно меньшее исследований [15-21].

Настоящая работа касается выбора экстрактивных агентов для разделения бинарных азеотропных смесей с максимально кипящими азеотропами ацетон - хлороформ и 1-пентанол - пропионовая кислота. Необходимость ЭР смеси ацетон - хлороформ существует при разделении многокомпонентных смесей растворителей химико-фармацевтических производств [22, 23]. Смеси 1-пентанол - пропионовая кислота (ПК) образуются в производствах косметических средств [24].

Разными авторами в качестве селективных веществ для ЭР смеси ацетон - хлороформ обсуждались: 1-гексаналь, метил-*n*-амиловый эфир [15], метилизобутилкетон [25], диметилсульфоксид (ДМСО) [16, 19], этиленгликоль (ЭГ) [19]. По результатам расчетного эксперимента для промышленной реализации ЭР смеси ацетон - хлороформ были рекомендованы этиленгликоль (ЭГ) и диметилсульфоксид (ДМСО) [19]. В качестве экстрактивного агента для смеси 1-пентанол - пропионовая кислота ранее предложен ДМСО, однако информация, подтверждающая правомерность данной рекомендации, отсутствует [26].

В представляемой работе проведено сравнение результатов экстрактивной ректификации смесей ацетон - хлороформ и 1-пентанол - пропионовая кислота азеотропных составов (табл. 1) с промышленными экстрактивными агентами. Все агенты имеют максимальные в производных системах температуры кипения ( $T_b$ ) и теплоты испарения ( $\Delta H_v$ ), не образуют азеотропы с базовыми (разделяемыми) компонентами (табл. 2).

Таблица 1. Азеотропные данные в бинарных системах

Система	P, кПа	x, м.д.	T, К
Ацетон - хлороформ	101.32	0.3530	337.58
1-Пентанол - пропионовая кислота	91.3	0.4034	413.24

Примечание: x - содержание компонента, указанного в названии системы первым

Таблица 2. Свойства разделяемых веществ и экстрактивных агентов [27]

Вещество	Обозначение	M, г/моль	$T_b$ , К	$H_v$ , кДж/моль
Ацетон	А	58.08	329.34	31.27 ± 0.01
Хлороформ	Х	119.38	334.35	31.32 ± 0.08
1-Пентанол	П	88.15	407.59	57.0 ± 2.0
Пропионовая кислота	ПК	74.08	411.01	51.0 ± 20.0
Бензол	Б	78.11	353.25	33.9 ± 0.1
Глицерин	Г	92.09	563.15	91.7 ± 0.9
Диметилсульфоксид	ДМСО	78.13	462.15	52.9 ± 0.4
Этиленгликоль	ЭГ	62.07	470.15	65.0 ± 3.0
Моноэтаноламин	МЭА	61.08	443.15	58.0 ± 3.0
N-Метилпирролидон	N-МП	99.11	477.40	43.7 ± 3.0
Сульфолан	С	120.17	561.15	69.1 ± 1.4

Расчеты фазовых равновесий проведены на платформе Aspen One V. 8.0. Для моделирования парожидкостных равновесий (ПЖР) использовали уравнение NRTL (Non-Random Two Liquid Equation) [28, 29] в форме:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}); \tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij}T,$$

где  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  (i - ацетон (1-пентанол), j - хлороформ (ПК)). Достигнуто удовлетворительное описание экспериментальных данных ПЖР (табл. 3). Параметры уравнения NRTL приведены в таблице 4.

Таблица 3. Качество описания экспериментальных данных парожидкостного равновесия бинарных систем

Система	P, кПа	Средние ошибки				Максимальные ошибки			
		$\Delta y$ , м.д.	$\delta y$ , %	$\Delta T$ , м.д.	$\delta T$ , %	$\Delta y$ , м.д.	$\delta y$ , %	$\Delta T$ , м.д.	$\delta T$ , %
Ацетон-хлороформ	101.3	0.37	1.04	0.09	0.02	0.04	4.83	0.11	0.03
Хлороформ-бензол	101.3	0.00	0.24	0.07	0.02	0.00	0.61	0.12	0.03
Ацетон-бензол	101.3	0.00	0.53	0.04	0.01	0.00	1.54	0.11	0.03
1-Пентанол - пропионовая кислота	91.3	0.00	0.03	0.22	0.00	0.01	0.15	0.46	0.00

Примечания:  $\Delta$  - абсолютная ошибка,  $\delta$  - относительная ошибка

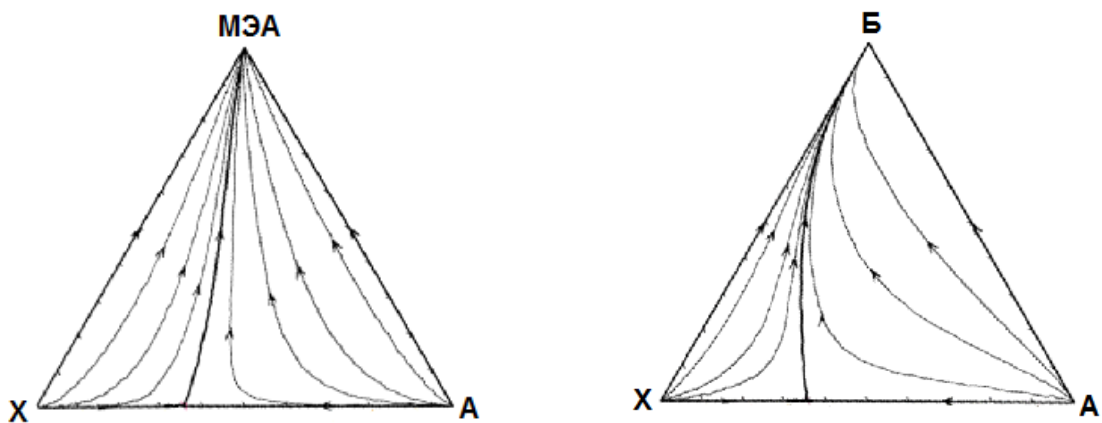
Неидеальное поведение паровой фазы учтено уравнением состояния Редлиха - Квонга (NRTL-RK) для системы ацетон - хлороформ и Хайдена-О'Коннела (NRTL-НОС) для системы 1-пентанол - ПК [29].

Диаграммы дистилляционных линий производных трехкомпонентных систем (базовые компоненты + агент) представлены на рисунках 1, 2.

Таблица 4. Параметры уравнения NRTL для расчета ПЖР бинарных систем

Система 1 - 2	Параметры уравнения NRTL					При м.
	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$\alpha$	
Ацетон - хлороформ	0.981	1.5031	799.274	636.316	0.1773	1
Ацетон - ЭГ	-	-	390.727	241.610	0.3	2
Ацетон - бензол	0.099	1.7250	91.291	-	-	1
Ацетон - МЭА	-	-	599.614	-98.522	0.3	2
Ацетон - глицерин	2.168	1.6288	1582.79	1228.06	0.4191	1
Хлороформ - ЭГ	0	0	44.608	-29.966	0.3	2
Хлороформ - бензол	0.241	0.1756	-93.799	3.984	3.9836	1
Хлороформ - МЭА	-	-	1098.49	-195.17	0.3	2
Хлороформ - глицерин	-	-	1946.13	16.600	0.3	2
1-Пентанол - ПК	3.982	11.059	-2667.7	-	0.0587	1
1-Пентанол - глицерин	-	-	429.981	105.823	0.3	2
1-Пентанол - ЭГ	-	-	49.212	574.984	0.3	2
1-Пентанол - сульфолан	-	-	551.337	289.569	0.3	2
1-Пентанол - N-МП	-	-	-	-20.020	0.3	2
ПК - глицерин	-	-	390.315	-	0.3	2
ПК - ЭГ	-	-	260.739	152.528	0.3	2
ПК - сульфолан	-	-	211.018	48.315	0.3	2
ПК - N-МП	-	-	191.581	-92.902	0.3	2
			-	1046.79	0.3	2
			628.616			

Примечания: 1-проведена оценка экспериментальных данных ПЖР (база данных NIST [27]), 2 - расчет по модели UNIFAC на платформе Aspen One V.8.0.



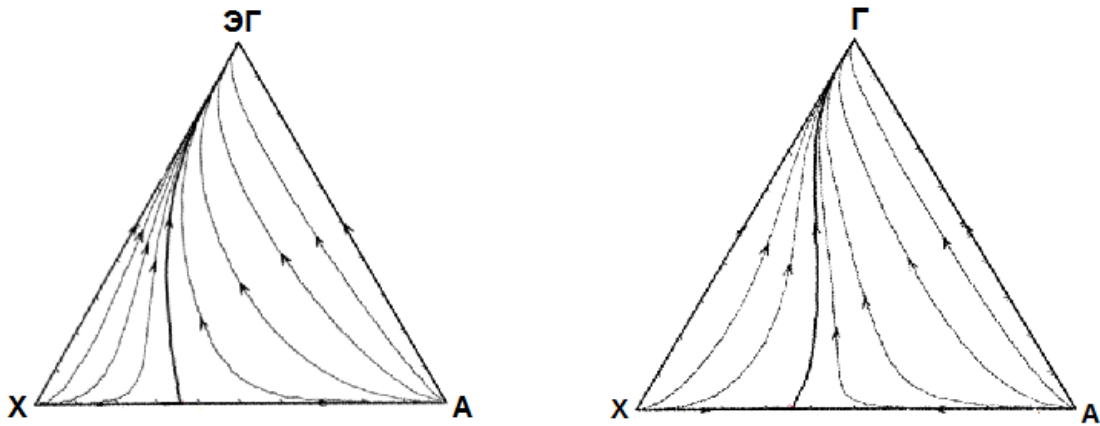


Рис. 1

Ход дистилляционных линий в системах ацетон (А) - хлороформ (Х) - экстрактивный агент при 101.325 кПа: МЭА - моноэтаноламин; Б - бензол; ЭГ - этиленгликоль; Г - глицерин

Относительную летучесть  $\alpha_{ij}$  разделяемых веществ в присутствии потенциальных экстрактивных агентов определяли как

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i \cdot x_j}{y_j \cdot x_i},$$

где  $y_i, x_i$  - равновесные составы паровой и жидкой фаз, соответственно ( $i = 1, 2$ ).

Увеличение количества экстрактивного агента всегда приводит к возрастанию нагрузки на кипятильник колонны ЭР и неизбежно - к повышению энергоемкости колонны регенерации агента [26, 30].

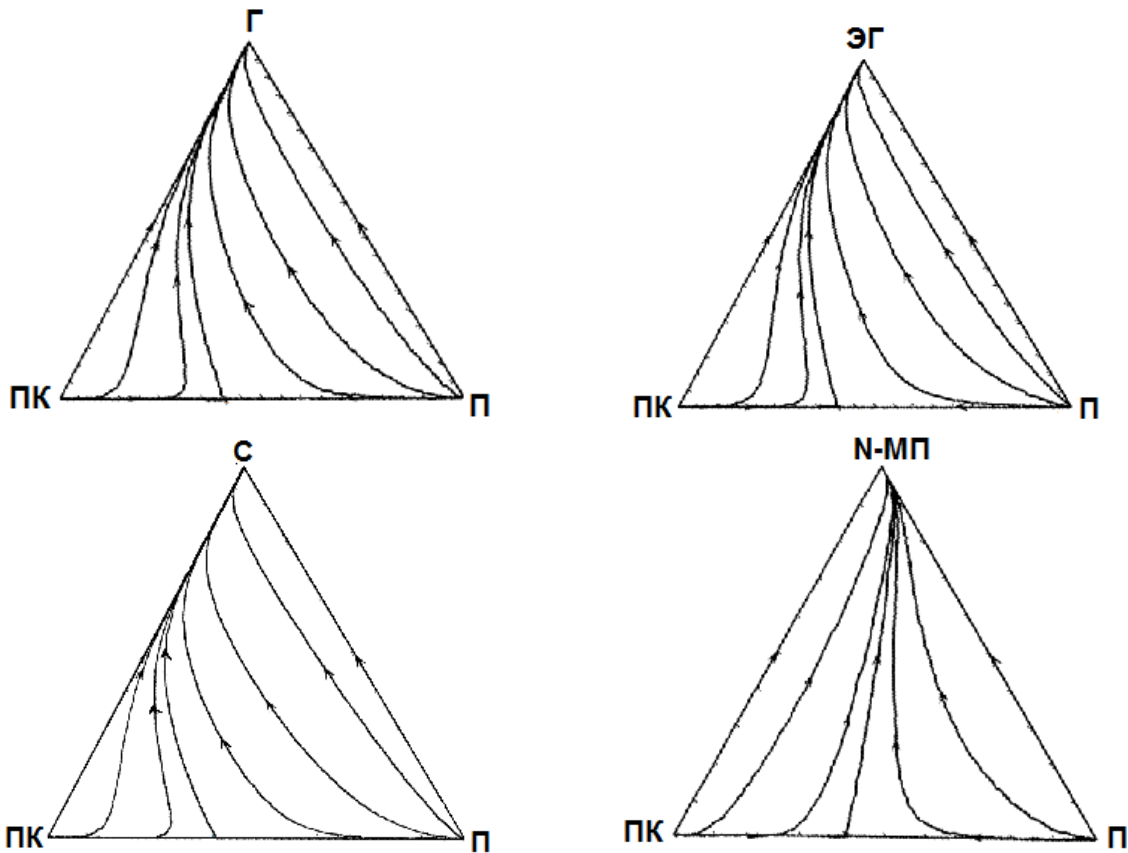


Рис. 2. Ход дистилляционных линий в системах 1-пентанол (П) - пропионовая кислота (ПК) - экстрактивный агент при 91.3 кПа:

Г - глицерин; ЭГ - этиленгликоль; С - сульфолан;  
N-МП – N - метилпирролидон

Поэтому для ЭР обеих азеотропных смесей целесообразно использовать ЭГ, наибольшим образом увеличивающий относительную летучесть разделяемых веществ (табл. 5, 6).

Расчеты ЭР проведены в программном комплексе Aspen One V.8.0. Условия расчета колонны ЭР: теоретические тарелки; нумерация тарелок с верха колонн; потоки в кмоль/ч, составы потоков в м. д., температура ввода экстрактивного агента ( $T_{ЭГ}$ ). В расчетах колонны ЭР варьировали число теоретических тарелок (N), уровни ввода потоков питания ( $N_F$ ) и экстрактивного агента ( $N_{ЭГ}$ ), количество агента  $F_A$ , флегмовое число R.

Таблица 5. Летучесть ацетона (1) относительно хлороформа (2) в присутствии различных растворителей при 101.32 кПа

$F_A : F$ , кмоль/кмоль	$\alpha_{12}$			
	Моноэтанолами H	Бензол	Этиленгликоль	Глицерин
100 : 100	0.96	1.54	2.33	1.36
200 : 100	1.13	1.76	3.00	1.71
300 : 100	1.19	1.89	3.37	1.86
400 : 100	1.27	1.96	3.58	1.92
500 : 100	1.33	2.02	3.72	1.94
600 : 100	1.40	2.06	3.81	1.95

Примечания: здесь и далее F - количество базовой смеси;  
 $F_A$  - количество агента; смесь азеотропного состава

Таблица 6. Летучесть 1-пентанола (1) относительно пропионовой кислоты (2) в присутствии различных растворителей при 91.3 кПа

$F_A : F$ , кмоль/кмоль	$\alpha_{12}$			
	Глицерин	ЭГ	Сульфолан	N-МП
100 : 100	1.307	2.605	1.308	1.315
200 : 100	1.406	3.640	1.409	1.438
300 : 100	1.428	4.296	1.479	1.490
400 : 100	1.419	4.725	1.427	1.518
500 : 100	1.401	5.017	1.416	1.532
600 : 100	1.377	5.220	1.391	1.540

Поток питания  $F=100$  кмоль/ч вводится при температуре  $T_F$ , близкой к температуре кипения базовой смеси при рабочем давлении колонны ЭР. Температуры всех потоков: дистиллата D, куба W, этиленгликоля ( $T_D$ ,  $T_W$ ,  $T_{ЭГ}$ ) и данные для расчета материального баланса колонн ЭР приведены в таблице 7 для итоговых режимов.

Промежуточные результаты расчетов здесь не приводятся из-за сложности представления больших массивов данных в рамках одной статьи. Их анализ показывает, что качество дистиллатных продуктов (ацетон, 1-пентанол) колонн ЭР повышается при увеличении количества вводимого ЭГ и общей эффективности колонны (число теоретических ступеней разделения N). В таблице 7 приведены наименьшие значения этих параметров, при которых достигнуто товарное качество продуктов.

В обсуждаемых вариантах разделения влияние положения уровней ввода ЭГ и питания колонны ЭР оказывает незначительное влияние на результаты разделения. Негативно на результатах разделения сказывается повышение температуры ввода этиленгликоля.

Отметим, что выявленные зависимости являются общим, т. е. не противоречат данным расчетов ЭР других бинарных азеотропных смесей.

Таблица 7. Результаты расчета экстрактивной ректификации смесей азеотропного состава с этиленгликолем

Система	Ацетон - хлороформ	-	1-Пентанол - ПК
---------	-----------------------	---	--------------------

P, кПа	101.32	91.3
N, N <sub>ЭГ</sub> /N <sub>F</sub>	40, 8/22	30,9/22
F <sub>A</sub> , кмоль/ч	200	100
D, кмоль/ч	35.30	40.34
Состав дистиллата, м. д.	0.9944 0.0056 0	0.9757 0.0233 0.0010
W, кмоль/ч	264.70	159.66
Состав кубового потока, м.д.	0.0007 0.2437 0.7556	0.0097 0.4075 0.5828
T <sub>ЭГ</sub> , К	333.15	323.15
T <sub>F</sub> , К	337.15	413.24
T <sub>D</sub> , К	329.38	408.36
T <sub>W</sub> , К	385.26	440.78
R	0.75	1.8
Q <sub>кип</sub> , кВт	1158.1	955.5

Примечание: составы потоков указаны в следующем порядке:  
ацетон (1-пентанол), хлороформ (ПК), этиленгликоль (ЭГ)

Результаты расчетов показывают, что для экстрактивной ректификации бинарных смесей с максимально кипящими азеотропами может использоваться традиционно применяемый в промышленности этиленгликоль. В ходе дальнейших исследований целесообразно изучить влияние давления на результаты ЭР, чтобы снизить энергопотребление колонн ЭР и оценить энергозатраты на разделение колонн регенерации агентов.

### Литература

1. Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 432 с.
2. Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaohua Chen. Extractive Distillation: A Review // Separation & Purification Review. 2003. V. 32. No. 2. P. 121—213.
3. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology V.8. [Электронный ресурс]: Copyright © 1999-2014 by John Wiley and Sons. Inc. Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471238961#> (дата обращения: 30.04.2016).
4. Биттрих Г. Й., Гайле А. А., Лемпе Д., Проскураков В. А., Семенов Л. В. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей. Л.: Химия, 1987. 224 с.
5. Павлов С. Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 232 с.
6. Гайле А. А., Залищевский Г. Д. N-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 704 с.
7. Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. Морфолин и его производные: Получение, свойства и применение в качестве селективных растворителей. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. 336 с.
8. Зарецкий М. И., Русак В. В., Чартов Е. М. Экстрактивная ректификация в химической технологии: Обзор // Кокс и химия. 2010. № 3. С. 36-40.
9. Гайле А. А., Сомов В. Е. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. 2-е изд., испр. и доп. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2014. 392 с.
10. Серафимов Л. А. Технология разделения азеотропных смесей. Глава XXI в книге Свентославского В. В. «Азеотропия и полиазеотропия». М.: Химия, 1968. С. 186-224.
11. Серафимов Л. А., Фролкова А. К. Фундаментальный технологический принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения // Теоретические основы хим. технологии. 1996. Т. 31. № 2. С. 193-201.
12. Frolkova A. K., Raeva V. M. Bioethanol dehydration: state of the art // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. V. 44. No. 4. P. 545-556.
13. Раева В. М., Серафимов Л. А., Морозов К. А., Порошина Т. В. Разделение жидких бинарных смесей ректификацией с добавлением дополнительного компонента // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 62-71.
14. Фролкова А. К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: ВЛАДОС, 2010. 192 с.

15. *Hostrup M., Harper P. M., Gani R.* Design of environmentally benign processes: integration of solvent design and separation process synthesis // *Computers and Chemical Engineering*. 1999. V. 23. No. 10. P. 1395-1414.
16. *Luyben W. L.* Control of the maximum boiling acetone/chloroform azeotropic distillation system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. No. 16. P. 6140-6149.
17. *Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W.* A systematic synthesis framework for extractive distillation processes. *Chem. Eng. Res. Des.* 2008. V. 86. No. 7. P. 781-792.
18. *Раева В. М., Сазонова А. Ю., Себякин А. Ю., Кудрявцева Д. Ю.* Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации. *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6. № 4. С. 20-27.
19. *Раева В. М., Сазонова А. Ю., Фролкова А. К.* Синергетический эффект бинарных разделяющих агентов при экстрактивной ректификации гомогенных смесей. *Хим. технология*. 2012. № 8. С. 482-492.
20. *Sutijan. Jobson M. Smith R.* Synthesis of Ternary Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences: Entrainer Selection. *AJChE*. 2012. V. 12. No. 1. P. 20-33.
21. *Анохина Е. А., Шлейникова Е. Л., Тимошенко А. В.* Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат - хлороформ. *Вестник МИТХТ*. 2013. Т. 8. № 2. С. 18-25.
22. *Hégyel L.* Improvement of batch distillation separation of azeotropic mixtures. The Title of PHD of the Institut National Politechnique de Toulouse. 2013. 197 с.
23. *Фролкова А. В., Фролкова А. К., Челюскина Т. В.* Разделение четырехкомпонентной системы ацетон – хлороформ – этанол – вода автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификацией. *Вестник МИТХТ*. 2010. Т. 5. № 6. С. 27-31.
24. *Mohsen-Nia M., Memarzadeh M. R.* Isobaric (vapour + liquid) equilibria for the (1-pentanol + propionic acid) binary mixture at (53.3 and 91.3) kPa // *J. Chem. Thermodynamics*. 2010. V. 42. No. 11. P. 1311-1315.
25. *Karr A. E., Scheibel E. G., Rowes W. M., Othmer. D. F.* Composition of vapors from boiling solutions systems containing acetone, chloroform, and methyl isobutyl ketone // *Ind. Eng. Chem.* 1951. V. 43. No. 4. P. 961-968.
26. *Сазонова А. Ю.* Выбор разделяющих агентов и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических продуктов. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва, 2015. 225 с.
27. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]: NIST Standard Reference Database No. 69, 2001. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD. P. J. Lindstrom. W. G. Mallard (Eds.) 2001. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: 25.03.2016).
28. *Renon H., Prausnitz J. M.* Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures // *AIChE J.* 1968. V. 14. No. 1. P. 135-144.
29. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В двух частях. Ч. 1. Пер. с англ. под ред. В. С. Бескова. М.: Мир, 1989. 304 с.
30. *Раева В. М., Капранова А. С.* Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси ацетон-метанол // *Химическая промышленность сегодня*. 2015. № 3. С. 33-46.