

РАЗДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ МЕТАНОЛ - МЕТИЛАЦЕТАТ - ЭТАНОЛ - ПРОПАНОЛ-2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ

Логачев Д.С.¹, Махнарылова Е.Г.², Фролкива А.В.³ Email:
Logachev629@scientifictext.ru

¹Логачев Денис Сергеевич – студент;

²Махнарылова Елизавета Георгиевна – студент;

³Фролкива Анастасия Валериевна - кандидат технических наук, доцент,
кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий,
г. Москва

Аннотация: изучено фазовое равновесие в четырехкомпонентной системе метанол – метилацетат – этанол – пропанол-2. Предложены три схемы разделения смеси, содержащие различные функциональные комплексы (комплекс колонн, работающих под разным давлением, комплекс экстрактивной ректификации). Для каждой схемы для заданного исходного состава определены составы и количества всех токов, проведен расчет процесса ректификации и определены параметры работы ректификационных колонн с применением математического моделирования. В результате сравнения энергозатрат выбрана схема, включающая колонну с промежуточным разделением и два комплекса экстрактивной ректификации с диметилсульфоксидом.

Ключевые слова: азеотроп, экстрактивная ректификация, варьирование давления, энергозатраты.

SEPARATION OF QUATERNARY SYSTEM METHANOL - METHYLACETATE - ETHANOL - PROPANOL-2 WITH THE USE OF DIFFERENT METHODS

Logachev D.S.¹, Makhnarylova E.G.², Frolkova A.V.³

¹Logachev Denis Sergeevich – Student;

²Makhnarylova Elizaveta Georgievna – Student;

³Frolkova Anastasia Valerievna - PhD in Chemical Technology, Associate Professor,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF BASIC ORGANIC SYNTHESIS
MOSCOW TECHNOLOGICAL UNIVERSITY
INSTITUTE OF FINE CHEMICAL TECHNOLOGY
MOSCOW

Abstract: vapor-liquid equilibrium of quaternary system methanol – methylacetate – ethanol – propanol-2 have been studied. Three separation flowsheets containing different functional complexes (pressure-swing distillation, extractive distillation) were proposed. The amount and composition of all flows were determined and parameters of columns work were calculated using mathematical modelling for each case for chosen initial composition. Flowsheet containing distillation column and two complexes of extractive distillation with dimethylsulfoxide was chosen on the base of comparison of energy consumption.

Keywords: azeotrop, extractive distillation, pressure-swing distillation, energy consumption.

УДК 544.344.3: 66.048.625

Преимуществом ректификационных методов разделения азеотропных смесей является возможность получения высокочистых веществ. В то же время ректификация – энергоемкий процесс, а в силу многотоннажности и непрерывности процессов получения продуктов основного органического синтеза даже незначительное улучшение показателей процесса может привести к экономии материальных и энергоресурсов [1-2]. В основе специальных методов ректификационного разделения лежит принцип перераспределения полей концентраций между областями ректификации [3-4].

Схемы разделения многокомпонентных смесей могут содержать несколько функциональных комплексов разделения, основанных на различных приемах разделения: экстрактивная ректификация [1-3, 5-6]; азеотропная ректификация [3, 5]; сочетание ректификации и расслаивания [1-3]; комплекс колонн, работающих под разным давлением [1-3] и т.д. Каждый метод имеет свои ограничения на применение. Так, например, варьирование давления в колоннах целесообразно, если при изменении внешних условий изменяется состав азеотропа или относительная летучесть компонентов; сочетание ректификации и расслаивания возможно только в системах, содержащих компоненты с ограниченной взаимной растворимостью, причем при благоприятном расположении азеотропов, сепаратрис относительно симплексов расслаивания.

При выборе той или иной схемы разделения обращают внимание на показатели процесса разделения (высота колонн, давление в колоннах, флегмовое число и т.д.). В конечном итоге выбор остается за схемой с наименьшими капитальными и энергозатратами, обеспечивающими получение веществ требуемой чистоты.

В настоящей работе рассматривается четырехкомпонентная система метанол – метилацетат – этанол – пропанол-2. Данная смесь интересна тем, что содержит две пары трудноразделимых компонентов: метанол – метилацетат и этанол – пропанол-2. Целью работы является изучение особенностей поведения данной системы, в том числе при варьировании давления, разработка принципиальных схем разделения, отличающихся использованием различных методов разделения и различным расположением функциональных комплексов.

Методом исследования является математическое моделирование в программном комплексе AspenPlus. Расчеты проводились с использованием модели локальных составов Wilson, параметры которой были взяты из программного комплекса. В таблице 1 приведены параметры бинарного взаимодействия, позволяющие адекватно описывать фазовое равновесие в исследуемой системе (относительная ошибка описания состава паровой фазы и температуры не превышает 3-4%).

Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия уравнения Wilson (при 760 мм рт. ст.) и относительные ошибки описания фазового равновесия

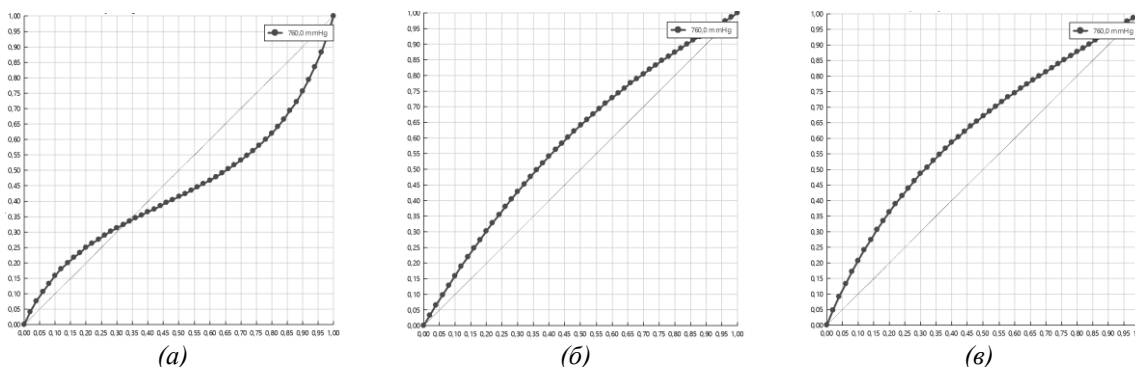
Система	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	Ошибка по y	Ошибка по T
метилацетат – метанол	0	0	-157,658	-234,173	1,738	0,55
2-пропанол-метилацетат	0	0	-167,674	-151,981	1,285	0
2-пропанол - метанол	0	0	-66,5224	-21,6783	0,989	0,36
2-пропанол - этанол	-0,1731	-0,6772	213,687	51,4504	1,147	0,16
метилацетат - этанол	0	0	-208,042	-143,714	0,894	0,45
Метанол - этанол	1,5166	-4,0246	-288,173	991,718	2,842	0,19

Сравнение экспериментальных и расчетных азеотропных характеристик также свидетельствуют об адекватности математического моделирования (таблица 2).

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные азеотропные характеристики в системе метанол – метилацетат

Давление, мм рт. ст.	Экспериментальные данные [7]		Расчетные данные		Относительная ошибка	
	$x^{Az}(мет)$, мол. дол.	$T_{кип}$, °C	$x^{Az}(мет)$, мол. дол.	$T_{кип}$, °C	$\Delta x^{Az}(мет)$, мол. дол.	$\Delta T_{кип}$, °C
300	0,280	30,4	0,270	30,69	3,57	- 0,95
600	0,322	47,25	0,3113	47,42	3,32	- 0,36
760	0, 672	53,5	0,6715	53,61	0,07	- 0,21
2966	0,462	97,0	0,4464	95,12	3,38	1,94

На рисунке 1 приведены зависимости состава паровой фазы от состава жидкой в бинарных составляющих системы. Можно заметить, что компонентные этанол – пропанол-2 обладают близкой летучестью при атмосферном давлении. При изменении давления данная особенность системы сохраняется.



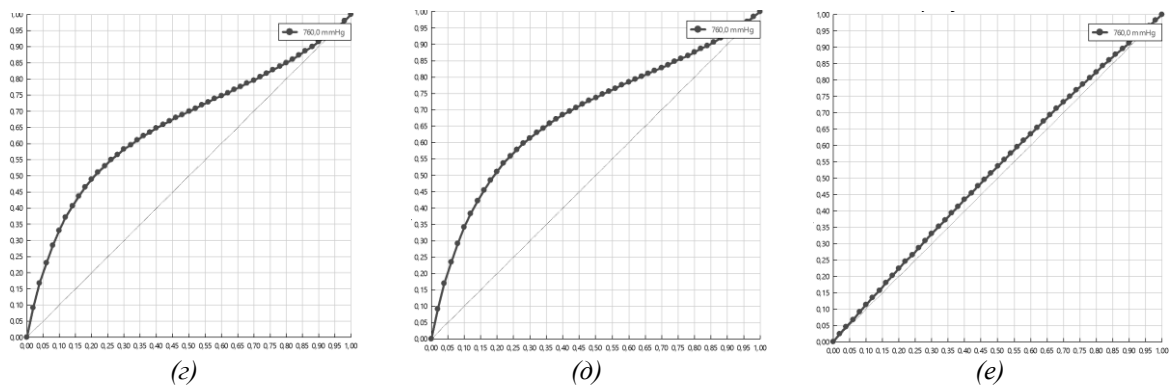


Рис. 1. Зависимости состава паровой фазы от жидкой системы: метанол – метилацетат (а); метанол – этанол (б); метанол – пропанол-2 (в); метилацетат – этанол (г); метилацетат – пропанол-2 (д); этанол – пропанол-2 (е)

Таким образом, исследуемая четырехкомпонентная система содержит один бинарный азеотроп (тип – неустойчивый узел). Устойчивым узлом диаграммы парожидкостного равновесия является пропанол-2, т.е. имеется одна область дистилляции в концентрационном тетраэдре.

В виду того, что в системе имеются термодинамические ограничения (азеотроп метанол – метилацетат и относительная летучесть компонентов этанол – пропанол-2 близкая к единице), для ее разделения потребуется применение специальных методов.

Данные таблицы 2 показывают возможность использования комплекса колонн, работающих под разным давлением, для разделения пары метанол – метилацетат. Применение данного метода для разделения пары этанол – пропанол-2 неэффективно. Кроме того, для обеих трудноразделимых бинарных составляющих можно использовать экстрактивную ректификацию.

На основе анализа литературных данных [8-12] в качестве разделяющего агента выбран диметилсульфоксид (ДМСО). На рисунке 2 представлены диаграммы изолиний относительной летучести пар компонентов метилацетат – метанол и пропанол-2 – этанол в присутствии ДМСО, подтверждающие возможность использование данного вещества в качестве экстрактивного агента.

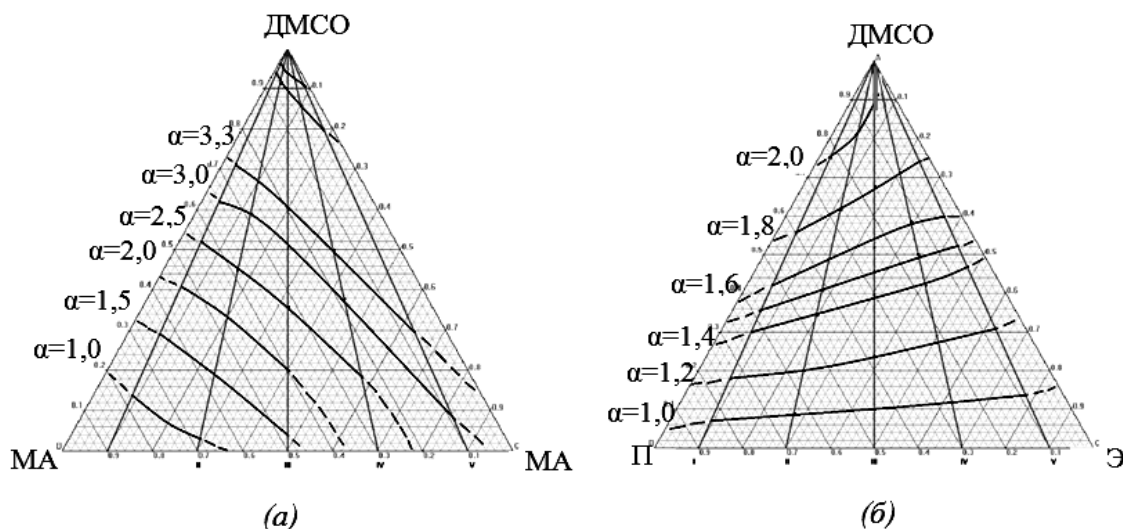


Рис. 2. Диаграммы изолиний относительной летучести пар компонентов метилацетат – метанол (а) и пропанол-2 – этанол (б) в присутствии ДМСО

В качестве исходного выбран состав: $x_M = 0,2$; $x_{MA} = 0,2$; $x_Э = 0,2$; $x_{П} = 0,4$ мол. долей.

На первом этапе предлагается разделение исходной четырехкомпонентной смеси в ректификационной колонне по промежуточному разделению с получением в дистилляте смеси метанол – метилацетат, в кубе – этанол – пропанол-2. Далее, комбинируя предложенные специальные методы разделения, можно получить две схемы (рисунок 3 а, б). Использование первого или второго заданного разделения в первой колонне априори приведет к увеличению числа аппаратов в схеме.

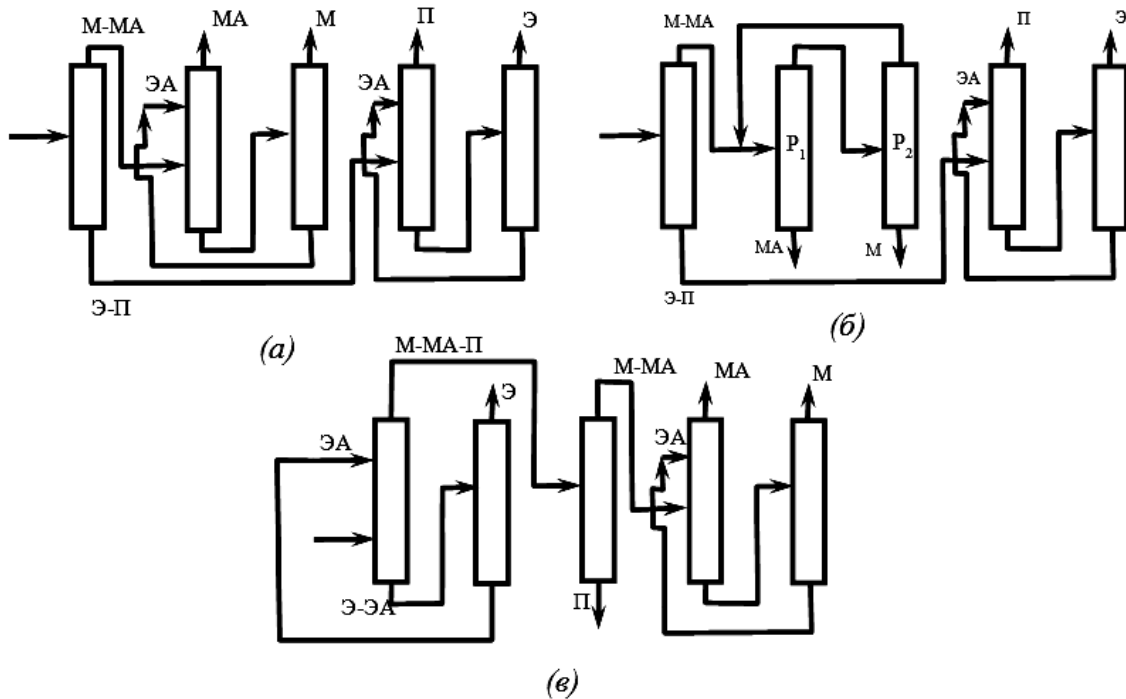


Рис. 3. Принципиальные схем разделения смеси метанол (М) – метилацетат (МА) – этанол (Э) – пропанол-2 (П)

Еще один вариант разделения (рисунок 3 (в)) подразумевает использование на первом этапе экстрактивной ректификации для отделения этанола с дальнейшим выделением пропанола-2 в третьей колонне и использованием комплекса экстрактивной ректификации (четвертая и пятая колонны) для разделения пары метанол – метилацетат.

Для всех предложенных схем разделения проведен расчет материального баланса, определены параметры работы ректификационных колонн и энергозатраты (таблица 3). Критерием оптимизации являются минимальные энергозатраты, при которых возможно получение продуктов чистотой не ниже 0,99 мол. дол.

Таблица 3. Параметры работы ректификационных колонн и энергозатраты схем, представленных на рисунке 3

Колонна ($F_{исх}/F_{ЭА}$)	P , мм рт. ст.	ЧТТ	$T_{Писх}$ ($T_{ПЭА}$)	R	Кол-во дист., кмоль/ч	Состав дист., мол.доли	Кол-ва куба, кмоль/ч	Состав куба, мол.доли
Рисунок 3 (а)								
1	760	20	11 (-)	4,4	40	0,0050 0,4999 0,4902 0,0047 0,0	60	0,6633 0,0 0,0064 0,3301 0,0
2 (1/1)	760	20	15 (3)	2,3	20	0,0 0,9904 0,0094 0,0 0,0002	60	0,0 0,0032 0,3302 0,0 0,6666
3	760	7	4 (-)	0,8	20	0,0 0,0096 0,9901 0,0 0,0003	40	0,0 0,0 0,0003 0,0 0,9997
4 (1/5)	760	30	14 (3)	4,5	40	0,9954 0,0 0,0 0,0025 0,0021	320	0,0006 0,0 0,0 0,0622 0,9372
5	760	20	11 (-)	2,0	20	0,0093 0,0 0,0	300	0,0 0,0 0,0

						0,9907 0,0		0,0003 0,9997
Суммарные энергозатраты, МВт								6,56
<i>Рисунок 3 (б)</i>								
1	760	20	11 (-)	4,4	40	0,0050 0,4999 0,4902 0,0047	60	0,6633 0,0 0,0064 0,3301
2	760	16	12 (-)	4,0	102,02	0,0 0,6697 0,3303 0,0	20	0,0 0,0066 0,9934 0,0
3	2000	27	18 (-)	3,0	82,02	0,0 0,5915 0,4085 0,0	20	0,0 0,9903 0,0097 0,0
4 (1/5)	760	30	14 (3)	4,5	40	0,9954 0,0 0,0 0,0025 0,0021	320	0,0006 0,0 0,0 0,0622 0,9372
5	760	20	11 (-)	2,0	20	0,0093 0,0 0,0 0,9907 0,0	300	0,0 0,0 0,0 0,0003 0,9997
Суммарные энергозатраты, МВт								12,99
<i>Рисунок 3 (в)</i>								
1 (1/3,6)	760	30	15 (3)	3,0	80	0,4988 0,2499 0,2487 0,0020 0,0004	380	0,0002 0,0 0,0003 0,0522 0,9473
2	760	15	7 (-)	2,2	20	0,0048 0,0 0,0051 0,9901 0,0	360	0,0 0,0 0,0 0,0001 0,9998
3	760	25	14 (-)	1,9	40	0,0071 0,4999 0,4928 0,0 0,0	40	0,9905 0,0 0,0046 0,0040 0,0009
4 (1/1)	760	20	15 (3)	2,3	20	0,0 0,9904 0,0094 0,0 0,0002	60	0 0,0032 0,3302 0 0,6666
5	760	7	4 (-)	0,8	20	0,0 0,0096 0,9901 0,0 0,0003	40	0,0 0,0 0,0003 0,0 0,9997
Суммарные энергозатраты, МВт								8,04

Примечание: P – давление в колонне; ЧТТ – число теоретических тарелок; ТП – тарелка питания; R – флегмовое число; составы потоков указаны в следующем порядке: пропанол-2, метилацетат, метанол, этанол, ДМСО.

Результаты расчетов показывают, что энергоэффективной является схема разделения, содержащая ректификационную колонну, в которой организовано промежуточное разделение, и два комплекса экстрактивной ректификации с диметилсульфоксидом.

Список литературы / References

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза // М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
2. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы // М.: Гуманитар.изд.центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
3. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации // Л.: Химия, 1975. 240 с.
4. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями ректификации как основа создания технологических комплексов. // Теоретические основы химической технологии, 1997. Т. 31(2). С. 193-201.
5. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация // Л.: Химия, 1971. 432 с.
6. Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaoohua Chen. Extractive Distillation: A Review // Separation & Purification Review, 2003. V. 32. № 2. P. 121–213
7. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник // Под ред. проф. Когана В.Б. Л.: Изд-во «Химия». 1971. 1407с.
8. Lloyd Berg. Separation of ethanol from isopropanol by extractive distillation. Patent US. № 5445716, 1995.
9. Lloyd Berg. Separation of ethanol from isopropanol by azeotropic distillation. Patent US. № 5338411, 1994.
10. Frankenberger Jr. Walter M., Hoaglin Raymond I. Separation of methanol from methyl acetate by extractive distillation with ethylene glycol. Patent US. №2636050, 1953.
11. Lloyd Berg, An-I Yeh. Separation of methyl acetate from methanol by extractive distillation. Patent US. № 4543164, 1985.
12. Lloyd Berg, An-I Yeh. Separation of methyl acetate from methanol by extractive distillation. Patent US. № 4549938, 1985.