

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ
БИНАРНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

В.М. Раева, доцент, А.Ю. Себякин, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: raeva@wwwcom.ru

Рассмотрены процессы гетерогенной экстрактивной ректификации и экстрактивной ректификации расслаивающихся бинарных смесей; разделяющие агенты выбраны с учетом термодинамического критерия; варьирование давления может использоваться для целенаправленного изменения относительной летучести разделяемых компонентов в трехкомпонентных системах.

Processes of heterogeneous extractive distillation and extractive distillation with heterogeneous binary mixtures were considered. Entrainers were chosen according to the thermodynamic criterion. The variation of pressure can be used for targeted changes in the relative volatility of the separated components in ternary systems.

Ключевые слова: разделяющий агент, экстрактивная ректификация, гетерогенные смеси, избыточная энергия Гиббса, относительная летучесть.

Key words: entrainer, extractive distillation, heterogeneous mixtures, excess Gibbs energy, relative volatility.

Одним из востребованных в промышленности методов разделения смесей с незначительными относительными летучестями компонентов и азеотропных систем является экстрактивная ректификация. Традиционные подходы к выбору разделяющих агентов (РА) базируются на результатах натурного эксперимента или на анализе физико-химических величин, позволяющих предварительно оценить селективное влияние РА на компоненты разделяемой смеси [1–5]. Разделяющие агенты, для которых проводят теоретический анализ или расчетный эксперимент, обычно выбирают, руководствуясь общеизвестными рекомендациями, собственным опытом, состоянием экспериментальной базы или возможностями проведения вычислительного эксперимента. При наличии специализированных банков данных по фазовым равновесиям бинарных и многокомпонентных систем, включающих также параметры модельных уравнений для их описания, позволяет формализовать процедуру поиска разделяющих агентов [6, 7].

Обязательным этапом предпроектной разработки процесса экстрактивной ректификации является формирование множества потенциальных разделяющих агентов, из которого затем осуществляется выбор наиболее подходящего селективного вещества. Современный подход базируется на рассмотрении диаграмм изолиний относительной летучести компонентов разделяемых смесей в присутствии РА [8, 9], а также на анализе единичных α -многообразий, складок на поверхности температур кипения трехкомпонентной смеси и псевдоидеальных многообразий, различным взаимным образом расположенных в концентрационном симплексе трехкомпонентных систем [10, 11].

Для формирования множества потенциальных разделяющих агентов было предложено анализировать концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций бинарных смесей, входящих в трехкомпонентную экстрактивную систему (исходные компоненты

+ разделяющий агент). Выявлена количественная связь между разностью величин избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ в бинарных растворах исходный компонент–РА и относительной летучестью разделяемых веществ α_{12} трехкомпонентной смеси: при $\Delta(\Delta g^E)$ не менее 1000 Дж/моль разделяющие агенты оказываются эффективными для экстрактивной ректификации при атмосферном давлении, что подтверждено результатами расчетов для бинарных азеотропных смесей [8, 9].

Данная работа посвящена проверке эффективности обсуждаемого критерия для трехкомпонентных экстрактивных систем с расслаиванием жидкой фазы (табл. 1). Исходные смеси содержат минимально кипящие азеотропы, все РА являются тяжелокипящими веществами по отношению к разделяемым компонентам.

Для систем циклогексан – ДМФА, циклогексан – метанол (рис. 1 а, б) и тетрагидрофуран – вода (рис. 1 в, г) рассмотрена экстрактивная ректификация гетерогенной бинарной смеси. Для разделения смеси циклогексан–бензол предложена гетерогенная экстрактивная ректификация (рис. 1 д, е). В данном случае добавление РА к гомогенной смеси обеспечивает расслаивание жидкой фазы трехкомпонентной системы, новые азеотропы в системе не появляются.

Расчетный эксперимент проведен с использованием уравнения NRTL на базе программного обеспечения кафедры Химии и технологии основного органического синтеза Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Разделяющие агенты в системах № 1–4 удовлетворяют используемому критерию: максимальные разности величин избыточной энергии Гиббса в смесях компонент (1)–РА и компонент (2)–РА при 298.15 К превышают 1000 Дж/моль (рис. 2–4), что свидетельствует об их потенциальной эффективности. При этом для азеотропных составов реализуются достаточные

для обеспечения селективности РА значения относительных летучестей разделяемых веществ. Во всех случаях ожидается получение в дистиллатном потоке компонента 1.

Таблица 1. Характеристики экстрактивных систем при атмосферном давлении [12].

№	Бинарная смесь (1)–(2)	Азеотропные данные		Разделяющий агент	Тип диаграммы
		x_1	T		
1	Циклогексан – метанол	0.390	327.70	ДМСО	3.1.0-1а
2	Циклогексан – ДМФА	0.954*	353.67*	1,5-Пентандиол	3.1.0-1а
3	Тetraгидрофуран – вода	0.817	336.67	Этиленгликоль	3.1.0-1а
4				ДМСО	
5	Циклогексан – бензол	0.454	350.65	1,5-Пентандиол	3.1.0-1а
6				1,2-Пропандиол	

Примечания: *расчетные данные; типы диаграмм приведены в [13].

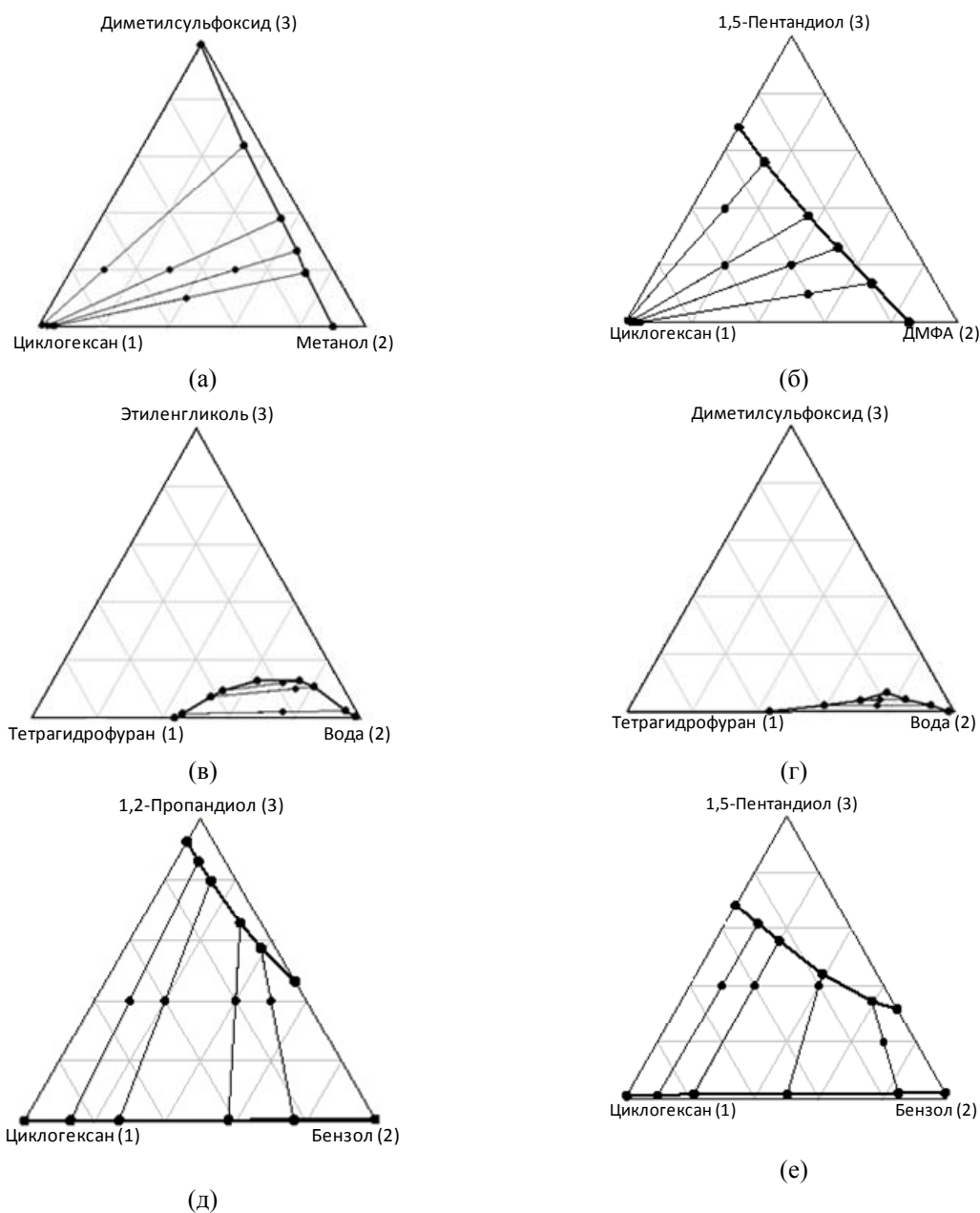


Рис. 1. Расчетные данные равновесий жидкость – жидкость при 293.15 К: а) циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО (3); б) циклогексан (1)–ДМФА (2)–1,5-пентандиол (3); в) тетрагидрофуран (1)–вода (2)–этиленгликоль (3); г) тетрагидрофуран (1)–вода (2)–ДМСО (3); д) циклогексан (1)–бензол (2)–1,2-пропандиол (3); е) циклогексан (1)–бензол (2)–1,5-пентандиол (3).

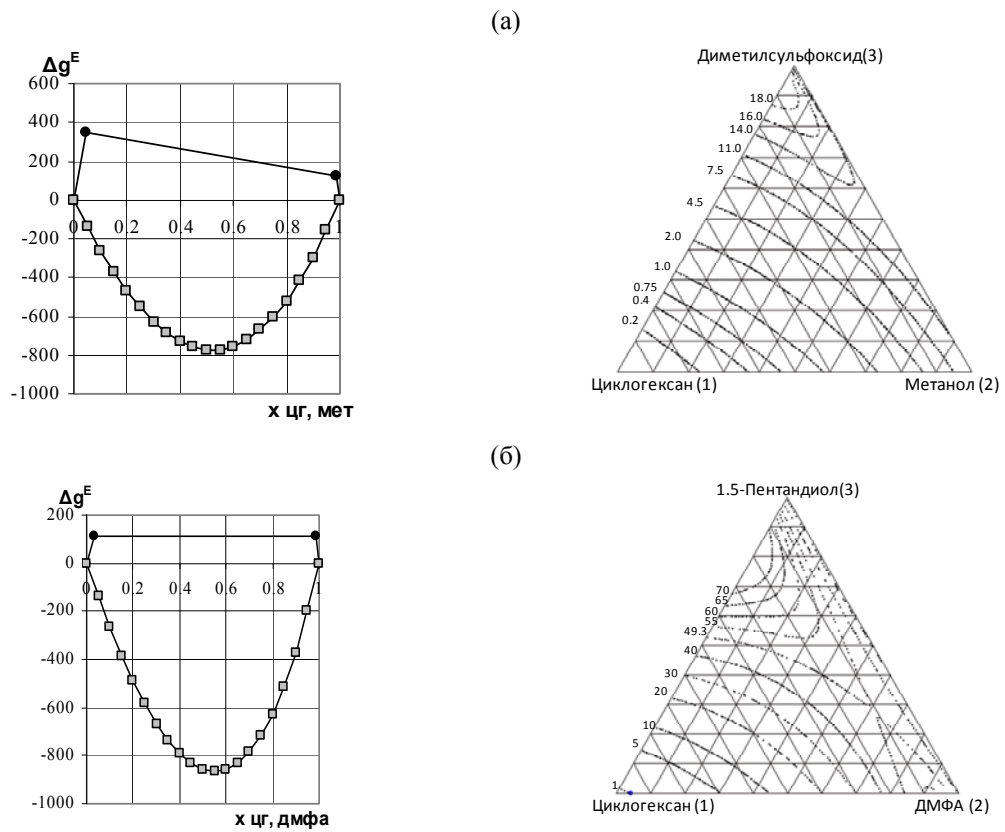


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов исходный компонент–РА при 298.15 К и диаграммы изолиний относительной летучести α_{12} при 760 мм рт.ст. систем: а) циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО (3); б) циклогексан (1)–ДМФА (2)–1,5-пентандиол (3). Здесь и далее ●●● компонент 1–РА □□□ компонент 2– РА.

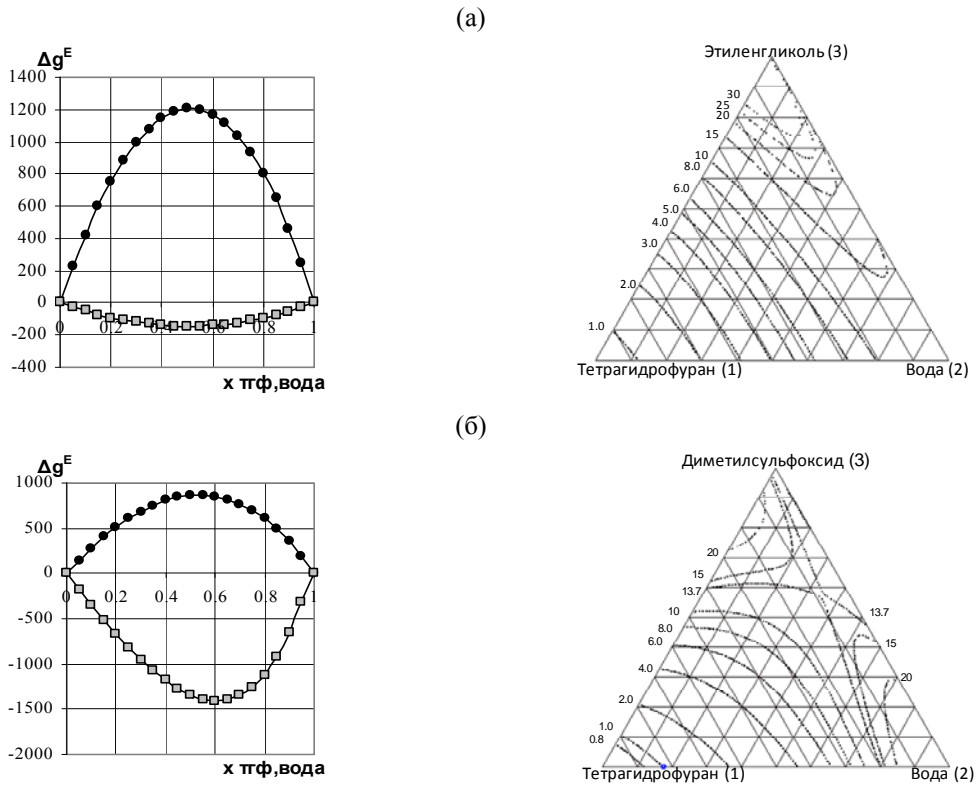


Рис. 3. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов исходный компонент–РА при 298.15 К и диаграммы изолиний относительной летучести α_{12} при 760 мм рт.ст. систем: а) тетрагидрофуран (1)–вода (2)–этиленгликоль (3); б) тетрагидрофуран (1)–вода (2)–диметилсульфоксид (3).

Согласно качественным представлениям, селективное действие разделяющего агента в системах циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО, циклогексан (1)–ДМФА (2)–1,5-пентандиол и тетрагидрофуран (1)–вода (2)–ДМСО (или этиленгликоль) определяется противоположным отклонением от идеального поведения бинарных составляющих исходный компонент–РА (рис. 2, 3). Итоговые результаты расчета экстрактивной ректификации при 760 мм рт.ст. для случаев № 2–4 (табл. 1) представлены ниже и иллюстрируют эффективность предложенных

разделяющих агентов: во всех системах при невысоких флегмовых числах и небольших расходах РА (табл. 2, 3) в дистиллатных потоках достигнуто высокое качество компонента 1 (не менее 0.9995 м.д.). Диметилсульфоксид в качестве РА обеспечивает получение циклогексана меньшей чистоты (табл. 4). Качество циклогексана по ГОСТ 14198-78: содержание основного вещества не менее 0.998 масс. % (0.9984 м.д.) для первого сорта и не менее 99.9 масс. % (0.9992 м.д.) для высшего сорта.

Таблица 2. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1)–диметилформамид (2) азеотропного состава с 1,5-пентандиолом при 760 мм рт.ст.

№	РА:F ₀	α_{12}^{PA}	R	Дистиллат				Куб			
				x ₁	x ₂	x _{РА}	T _д	x ₁	x ₂	x _{РА}	T _к
1	0.1:1	46.9	0.1	0.9967	0.0026	0.0006	353.91	0.0213	0.2979	0.6808	437.36
2			0.5	0.9984	0.0014	0.0001	353.91	0.0101	0.3056	0.6843	456.94
3	0.25:1	54.6	0.1	0.9982	0.0004	0.0014	353.96	0.0057	0.1541	0.8402	481.87
4			0.3	0.9998	0.0001	0.0001	353.92	0.0007	0.1549	0.8444	496.08
5	0.5:1	59.2	0.1	0.9987	0.0001	0.0012	353.96	0.0023	0.0841	0.9136	498.33
6			0.5	0.9999	0.0001	0.0001	353.92	0.0003	0.0841	0.9156	504.41
7	1:1	43.8	0.1	0.9994	0	0.0005	353.94	0.0005	0.0439	0.9556	507.3
8			0.5	0.9998	0	0.0002	353.93	0.0001	0.0439	0.956	508.39
9			1.0	0.9999	0	0.0001	353.92	0.0001	0.0439	0.956	508.49

Примечание: эффективность колонны 15 теоретических тарелок; уровни ввода жидких потоков N_{РА}/N_F=4/12.

Таблица 3. Параметры колонн экстрактивной ректификации смеси азеотропного состава тетрагидрофуран (1)–вода (2) при 760 мм рт.ст.

РА:F ₀	α_{12}^{PA}	N	N _{РА} /N _F	R	Дистиллат				Куб			
					x ₁	x ₂	x _{РА}	T _д	x ₁	x ₂	x _{РА}	T _к
Разделяющий агент – диметилсульфоксид												
0.25:1	1.8	25	6/20	0.4	0.9985	0.001	0.0005	339.06	0.0029	0.4097	0.5873	408.0
0.5:1	2.6	25	9/20	0.4	0.9995	0.0004	0.0001	339.09	0.0006	0.2587	0.7406	423.22
0.75:1	4.0	25	9/20	0.3	0.9995	0.0004	0.0001	339.09	0.0004	0.1889	0.8107	433.56
1:1	6.0	25	9/20	0.25	0.9995	0.0002	0.0003	339.09	0.0003	0.1488	0.8509	438.54
Разделяющий агент – этиленгликоль												
0.25:1	2.0	75	10/70	0.4	0.9957	0.0043	0	338.93	0.0083	0.4034	0.5882	392.52
0.5:1	3.4	35	5/30	0.4	0.9995	0.0002	0.0003	339.09	0.0006	0.2590	0.7404	413.04
0.75:1	6.0	30	9/25	0.3	0.9995	0.0005	0	339.07	0.0005	0.1888	0.8107	422.38
1:1	9.0	27	8/22	0.27	0.9995	0.0004	0.0001	339.07	0.0003	0.1486	0.8511	429.01

При использовании 1,2-пропандиола для разделения смеси циклогексан–бензол максимальная разность значений избыточной энергии Гиббса в смесях исходный компонент–РА мень-

ше 1000 Дж/моль (рис. 4). Требуемое качество циклогексана даже при значительных расходах РА при атмосферном давлении не достигнуто (табл. 5).

Таблица 4. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1)– метанол (2) азеотропного состава с диметилсульфоксидом (РА).

№	РА:F ₀	α_{12}^{PA}	N	R	Дистиллат				Куб			
					x ₁	x ₂	x _{РА}	T _д	x ₁	x ₂	x _{РА}	T _к
P=760 мм рт.ст.												
1	0.5:1	7.7	40*	1	0.9882	0.0008	0.0011	353.29	0.0043	0.5447	0.4510	357.93
2	1:1	10.4	35	0.5	0.9923	0	0.0077	353.92	0.0019	0.3746	0.6235	374.42
3	2:1	13.4	35	1	0.9924	0	0.0076	353.92	0.0012	0.2305	0.7684	394.08
P=250 мм рт.ст.												
4	0.5:1	2.4	35	0.5	0.9967	0	0.0033	320.82	0.0023	0.3131	0.6845	331.44
5	1:1	17.1	35	0.5	0.9972	0	0.0028	320.82	0.0012	0.1857	0.8132	345.59
6	2:1	22.6	40*	0.5	0.9975	0	0.0025	320.82	0.0006	0.1023	0.8971	362.88

Примечание: уровни ввода жидких потоков N_{РА}/N_F=6/27, * 5/25.

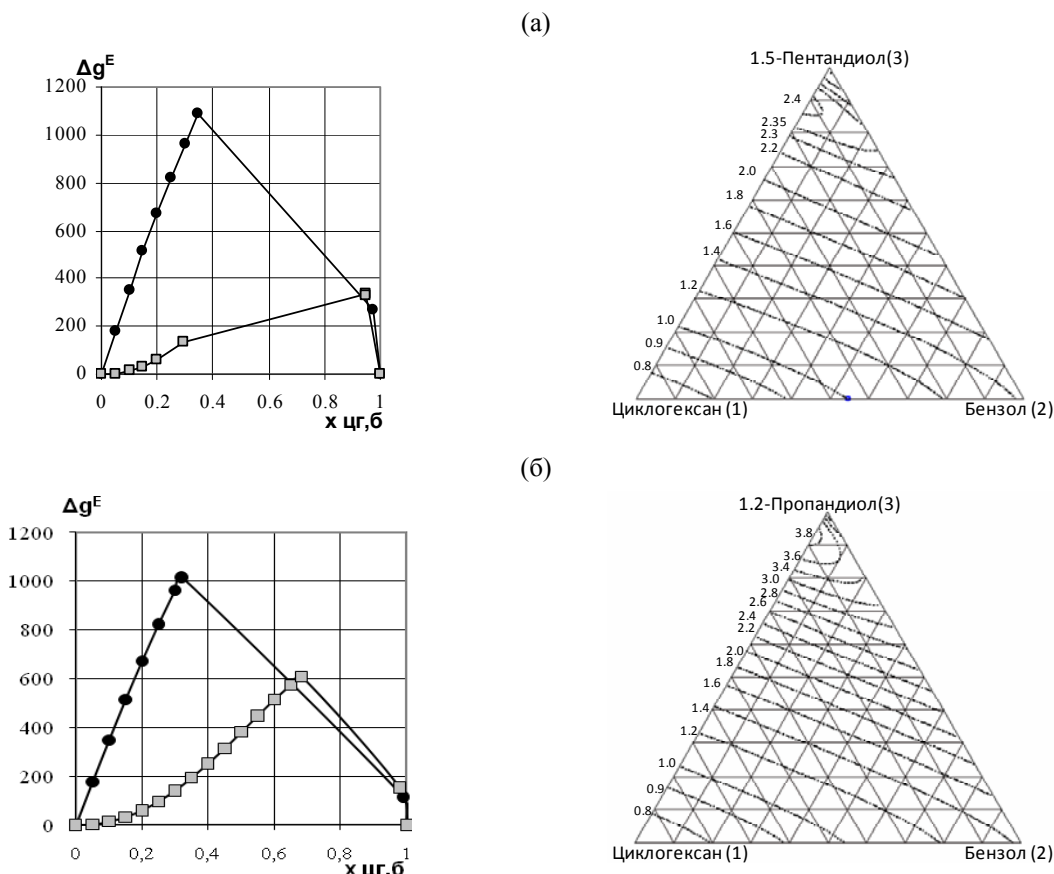


Рис. 4. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов исходный компонент – РА при 298.15 К и диаграммы изолиний относительной летучести α_{12} при 760 мм рт.ст. систем: а) циклогексан (1)–бензол (2)–1,5-пентандиол (3); б) циклогексан (1)–бензол (2)–1,2-пропандиол (3).

Таблица 5. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1)– бензол (2) азеотропного состава с диолами.

РА:F ₀	α_{12}^{PA}	N	N _{PA} /N _F	R	Дистиллат				Куб			
					x ₁	x ₂	x _{РА}	T _д	x ₁	x ₂	x _{РА}	T _к
РА–1,5-пентандиол; P=760 мм рт.ст.												
4:1	2.36	50	6/36	2.0	0.9913	0.0087	0	353.81	0.0009	0.1192	0.8799	413.6
5:1	2.38	50	11/30	2.0	0.9960	0.0040	0	353.87	0.0003	0.0981	0.9016	422.34
				1.5	0.9947	0.0053	0	353.85	0.0004	0.0980	0.9016	422.29
РА–1,2-пропандиол; P=760 мм рт.ст.												
4:1	3.42	50	6/36	2.0	0.9927	0.0003	0.0070	353.94	0.0007	0.1201	0.8792	390.71
5:1	3.55	50	11/30	2.0	0.9927	0.0003	0.0070	353.94	0.0007	0.1201	0.8792	390.71
РА–1,2-пропандиол; P=250 мм рт.ст.												
2.75:1	4.15	45	7/35	1.2	0.9956	0.0035	0.0009	320.78	0.0007	0.1688	0.8305	343.98
3:1	4.18	30	4/21	1.0	0.9972	0.0015	0.0013	320.8	0.0004	0.1538	0.8459	346.11
		35	5/25	0.5	0.9972	0.0006	0.0023	320.83	0.0002	0.1201	0.8797	353.06
		40	6/27	0.5	0.9978	0.0002	0.002	320.83	0.0002	0.1201	0.8797	353.11

При понижении давления во многих системах отмечается увеличение относительных летучестей разделяемых компонентов [8, 9]. Заметный эффект $\partial \alpha_{12}^{PA} / \partial P < 0$ наблюдается, в частности, и в системах циклогексан (1)–бензол (2)–1,2-пропандиол и циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО (рис. 5). В последнем случае понижение рабочего давления колонны экстрактивной ректификации обеспечивает получение более чистого продукта, что связано с увеличением α_{12}^{PA} (табл. 4).

Сравним расчетные методики, используемые для формирования множества потенциальных разделяющих агентов: оценка разности $\Delta(\Delta g^E)$ значений избыточной энергии Гиббса в бинарных составляющих исходный компонент–РА и определение селективности РА по значениям коэффициентов активности при бесконечном разбавлении. Будем обсуждать величины $S = \frac{\alpha_{12}^{PA}}{\alpha_{12}^{AZ}} = \alpha_{12}^{PA}$ (табл. 2–4) и $S^\infty = \frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty}$ (табл. 6).

Таблица 6. Расчет селективности по данным о коэффициентах активности компонентов при бесконечном разбавлении разделяющим агентом.

РА	298.15 К			323.15 К			353.15 К		
	γ_1^∞	γ_2^∞	S^∞	γ_1^∞	γ_2^∞	S^∞	γ_1^∞	γ_2^∞	S^∞
Циклогексан (1)–метанол (2)									
ДМСО	30.1	0.32	94.1	25.2	0.35	72	20.9	0.38	55
Циклогексан (1) – ДМФА (2)									
1,5-Пентандиол	4.2	0.32	13.1	4.3	0.35	12.3	4.35	0.38	11.4
Тетрагидрофуран (1)–вода (2)									
Этиленгликоль	6.6	0.8	8.25	5.85	0.83	7.05	5.2	0.87	6
ДМСО	3.4	0.23	14.8	3.18	0.27	11.8	3	0.32	9.4
Циклогексан (1)–бензол (2)									
1,2- Пропандиол	16.5	2.3	7.2	15	2.5	6	13.5	2.7	5
1,5-Пентандиол	4.2	0.98	4.3	4.3	1.2	3.6	4.35	1.34	3.25

Во всех случаях $\partial \alpha_{12}^{PA} / \partial P < 0$. Это означает, что селективное действие РА в условиях реального процесса ректификации при атмосферном давлении будет меньше оцененного при 298.15 К. При больших расходах РА в системе циклогексан–метанол–ДМСО значения S в несколько раз ниже значений S^∞ (рис.2 а), однако они достаточно высоки для обоснованного выбора ДМСО в качестве эффективного разделяющего агента. Для экстрактивной системы циклогексан–ДМФА–1,5-пентандиол имеем противоположные результаты: данные S^∞ сильно занижены относительно S (рис. 2б). Для экстрактивной ректификации системы

циклогексан–бензол по данным S^∞ более перспективным представляется 1,2-пропандиол, хотя при атмосферном давлении 1,5-пентандиол более эффективен (табл. 5).

Одновременно наблюдается однозначное соответствие между величинами $\Delta(\Delta g^E)$, значениями α_{12}^{PA} и результатами расчета экстрактивной ректификации бинарных азеотропных систем. Результаты расчета процесса экстрактивной ректификации во всех гетерогенных системах подтвердили эффективность выбора потенциальных разделяющих агентов по величине максимальной разности значений избыточной энергии Гиббса при 298.15 К в бинарных составляющих исходный компонент–РА.

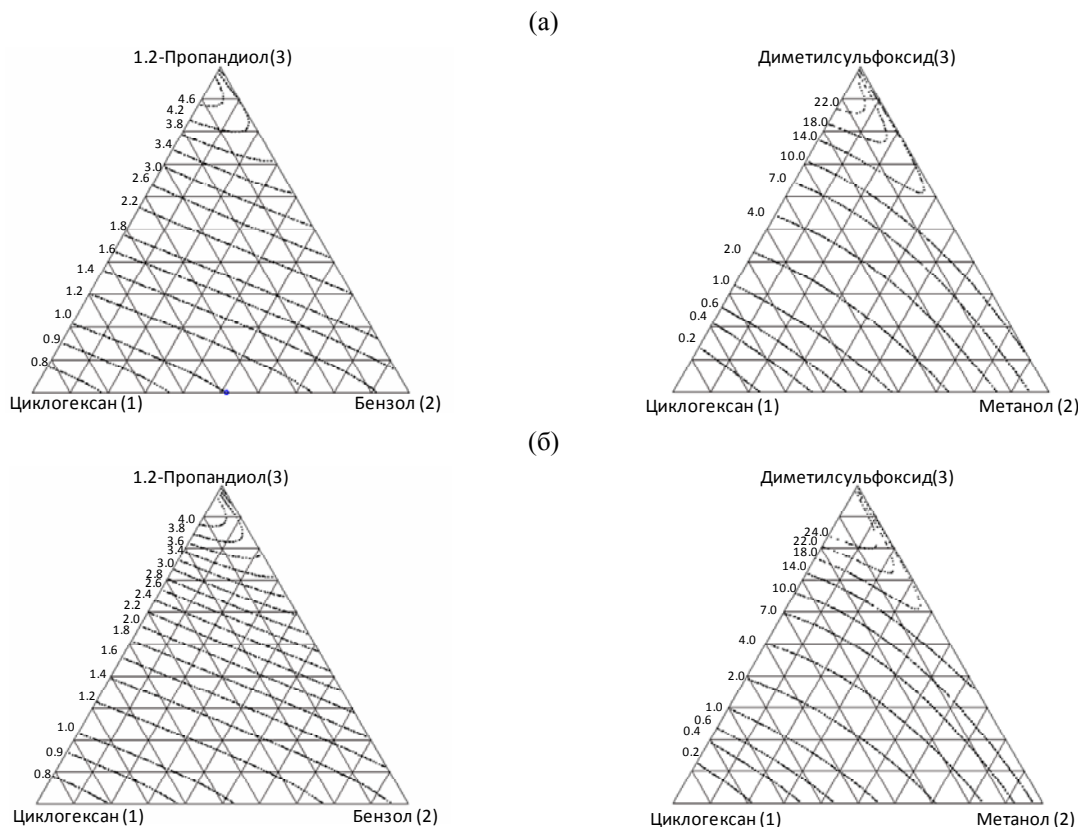


Рис. 5. Диаграммы изолиний относительной летучести систем циклогексан (1)–бензол (2)–1,2-пропандиол (3) и циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО (3): а) 250 мм рт.ст.; б) 500 мм рт.ст.

Для всех систем были рассмотрены режимы экстрактивной ректификации с флегмированием. Лучшие результаты (меньшие значения флегмовых чисел и эффективности колон, незначительные расходы РА) достигнуты для режимов экстрактивной ректификации исходных расслаивающихся смесей: циклогександиметилформамид с 1,5-пентандиолом (табл. 2) и тетрагидрофуран–вода с этиленгликолем или ДМСО (табл. 3).

Их эффективность можно объяснить реализацией благоприятного для экстрактивной ректификации фактора, когда все бинарные составляющие трехкомпонентной системы относятся к разным классам растворов [8, 9, 14], одновременно наблюдаются сильные положительные отклонения от идеального поведения в одной из бинарных смесей (наличие расслаивания) и отрицательные отклонения – в другой.

Обозначения и сокращения

T – температура, К; P – давление, мм рт. ст.; N – число теоретических тарелок ректификационной колонны; $N_{РА} / N_F$ – уровни ввода в колонну потоков разделяющий агент/питание; $РА:F_0$ – соотношение количеств потоков разделяющий агент/питание; R – флегмовое число; x – состав жидкой фазы, мольн. д.; Δg^E – избыточная молярная энергия Гиббса, Дж/моль; $\alpha_{12}^{РА}$ – относительная летучесть компонентов; ДМСО – диметилсульфоксид; ДМФА – диметилформамид; РА – разделяющий агент; б – бензол; цг – циклогексан; д – дистиллат; к – куб; 1, 2, 3 – компоненты.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 439 с.
2. Биттрих Г.Й., Гайле А.А., Лемпе Д., Проскураков В.А., Семенов Л.В. Разделение углеводов с использованием селективных растворителей. – Л.: Химия, 1987. 224 с.
3. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. – Л.: Химия, 1987. 232 с.
4. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семёнов Л.В. Сульфолан. – Спб.: Химиздат, 1998. 143 с.
5. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. – СПб.: Химиздат, 2005. 704 с.
6. Tiverios P.G., Van Brunt V. Extractive distillation solvent characterization and shortcut design procedure for methylcyclohexane–toluene mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 6. P.1614–1623.
7. Van Dyk B., Nieuwoudt I. Design of solvents for extractive distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 5. P. 1423–1429.
8. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 43–53.
9. Раева В.М., Сазонова А.Ю., Себякин А.Ю., Кудрявцева Д.Ю. Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 7. № 4. С. 20–27.
10. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 521–530.
11. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 648–657.
12. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Справочник по азеотропии. – Л.: Химия, 1971. 848 с.
13. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1359.
14. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611–617.