

Oldószerkegy hatékony regenerálásának módja: extraktív heteroazeotróp desztilláció

Method for Efficient Regeneration of Solvent Mixture: Extractive Heterogeneous-Azeotropic Distillation

Tóth András József,¹ Schmidt Szilvia²

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Környezeti és Folyamatmérnöki Kutatócsoport, Budapest, Magyarország

¹ andrasjozsef@edu.bme.hu

² schmidt.szilvia@edu.bme.hu

Abstract

The fine chemical and pharmaceutical industries use large amounts of various organic solvents in their manufacturing processes. By reusing them, production costs can be significantly reduced. If we can regenerate waste solvent mixtures, we have the opportunity to reuse them in the production process or in other production processes. Our study illustrates an efficient regeneration process using the example of a four-component solvent mixture. Calculations were performed in a professional process simulator to demonstrate that the highly non-ideal Water-Ethyl Alcohol-Methyl Ethyl Ketone-Ethyl Acetate solvent mixture can be efficiently decomposed into azeotropic pairs and thus regenerated by the extractive heterogeneous-azeotropic distillation technique.

Keywords: *solvent mixture, process simulator, extractive heterogeneous-azeotropic distillation.*

Összefoglalás

A finomkémiai iparok, illetve a gyógyszeripar a gyártási folyamatai során nagy mennyiségben használ fel különböző szerves oldószereket. Ezek újbóli felhasználásával a termelési költségek jelentősen csökkenthetők. A hulladék-oldószerekegyeket, ha regenerálni tudjuk, akkor lehetőségünk nyílik a termelési folyamatban, illetve más gyártási eljárásban újrahasználni őket. Tanulmányunk egy négykomponensű oldószeregy példáján keresztül mutat be egy hatékonyan alkalmazható regenerálási eljárást. Professzionális folyamatszimulátorban végeztünk számításokat, amelyekkel igazoltuk, hogy az erősen nem-ideális viselkedésű víz – etil-alkohol – metil-etil-keton – etil-acetát-oldószeregyet hatékonyan lehet azeotróppárokba bontani, és ezáltal regenerálni az extraktív heteroazeotróp-desztillációs technikával.

Kulcsszavak: *oldószeregy, folyamatszimulátor, extraktív heteroazeotróp-desztilláció.*

1. Bevezetés

Bolygónkon a fenntartható élet érdekében egyre körütekintőbben kell az ipari folyamatokat tervezni és működtetni. Ez a gondolkodás megkívánja a természet körfolyamatainak lemásolását, illetve a körfolyamatok koncepciójának az ipari gyakorlatba történő átültetését, hiszen a természetben nincs hulladék, mindig minden hasznosul [1].

Fontos kiemelni, hogy a hulladékok energetikai hasznosítása és ártalmatlanítása vagy nem olcsó, vagy nem hatékony a környezeti fenntarthatóság szempontjából. Mivel ezekkel a módszerekkel a természetes környezetünkbe juttatjuk vissza a vegyi anyagokat, ezért a hierarchiában felettük álló eszközökből célszerű felállítani a hulladékkezelési stratégiánkat [2]. Célszerű az **1. ábrán** bemutatott hulladékkezelési hierarchiadiagramon az új-

rahasználatot, illetve újrahasznosítást megcélzó eljárásokat követni.

Az elmúlt időszakban, a vegyiparban is egyre fontosabb szerepet játszik a környezetvédelem. Annak ellenére, hogy a környezetközpontú folyamat tervezésben a hulladékok keletkezésének megelőzése a cél, mégis, számos esetben elkerülhetetlen, hogy hulladék keletkezzen. Erre tipikus példa a technológiai hulladékvizek és maradék oldószerek esete, melyek különösen a finomkémiai iparágakban, ezek közt kiemelten a gyógyszeriparban, keletkeznek. Ilyenkor hatékony csövégi hulladékkezelés szükséges a közvetlen kibocsátás helyett. A csövégi hulladékkezelési módszerek esetében fontos ügyelni az esetlegesen visszanyerhető anyagokra, illetve azok recirkulációjára [3].

Az extraktív heteroazeotróp-desztilláció (EHAD) a Környezeti és Folyamatmérnöki Kutatócsoportban kidolgozott, új desztillációs eljárás [4, 5], melynek már több ipari megvalósulása is van. Az eljárás bevált módszerre vált a technológiai hulladékvizek, illetve hulladék-oldószerek kezelésénél. Erősen nem ideális, többkomponensű azeotróp elegyek elválasztására alkalmasnak bizonyult a technika, amely ötvözi az extraktív és a heteroazeotróp-desztilláció előnyeit. Az eljárás során az azeotróp pont megtörésére a kolonna tetején betáplált extraktív ágens (víz) szolgál, a heteroazeotróp elválasztására pedig a fázisszeparátor. Az EHAD-rendszer sémáját a 2. ábra szemlélteti.

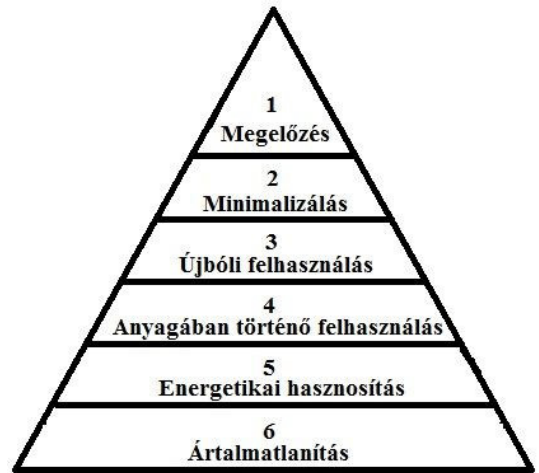
A 3. ábra szemlélteti a víz hozzáadásának egyensúlytörő hatását az etanol- (EtOH) és etil-acetát (EtAc)-elegy gőzfolyadék egyensúlyi diagramján. Látható, hogy adott mennyiségű extraktív ágens adagolásával kvázi ideálissá tehető az elválasztás.

Kiemelendő, hogy az EHAD-eljárás azért előnyös, mert nem képződik új azeotróp, ugyanis az extraktív ágensként használt víz már eleve jelen van a szétválasztandó keverékben [6]. A háromkomponensű (terner), illetve négykomponensű (kvaterner) elegyek tekinthető hulladék-oldószereket az eljárással biner komponenspárokra bonthatjuk, melyeket további, már egyszerűbb desztilláló kolonnákban tudunk az alkotóelemekre bontani [7, 8].

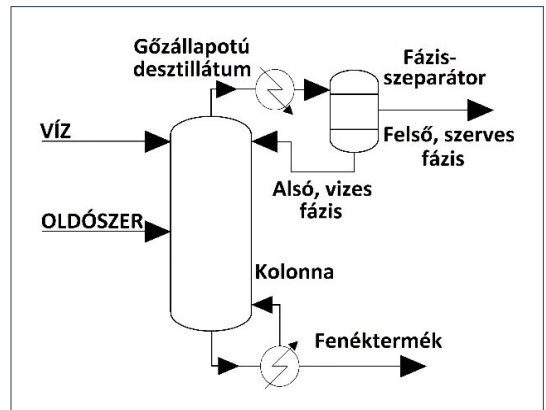
2. Anyagok és módszerek

A konkrét feladat során ipari eredetű négykomponensű elegy (víz – etil-alkohol – metil-etil-keton – etil-acetát) elválasztását vizsgáltuk.

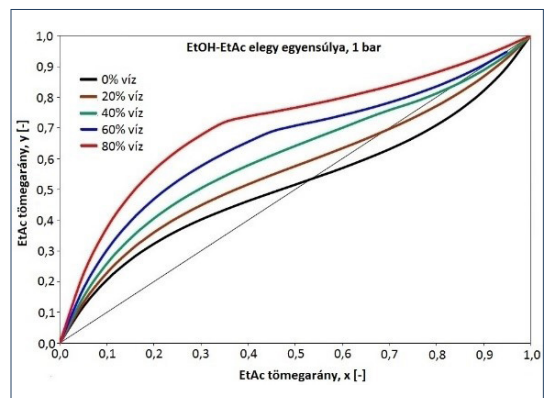
A megbízható gőz-folyadék egyensúlyi adatok elengedhetetlenek a megfelelő desztillációs szá-



1. ábra. Hulladékkezelés-hierarchia diagram [2]



2. ábra. Az extraktív heteroazeotróp-desztilláció (EHAD) általános sémája [4]



3. ábra. Etil-alkohol (EtOH) és etil-acetát (EtAc) egyensúlya víz hozzáadásával [5]

molások kivitelezéséhez. Ennek kapcsán célszerű adatbázisokból gyűjteni az információt. Szakmai körökben a Gmehling-Onken VLE-sorozat terjedt el a leginkább [9]. Az **1. táblázat** tartalmazza a vizsgálandó oldószerkelet azeotróp eseteit. Látható, hogy 6 biner és 3 terner azeotróp alkotja, tehát erősen nem ideális viselkedésű, és ezért összetett kezelési eljárást igényel az elválasztás.

A munka során a cél a kvaterner elegy azeotróp párokra történő bontása volt. Ennek megoldására egy kolonna felső tényárján vizet vetettünk be extraktív ágensként. Így az oszlop fenéktermékeként etil-alkohol és víz elegy keletkezett, amelynek alkoholtartalmát egy másik kolonnában tovább dúsítottuk. Az EHAD-kolonna kétfázisú fejtermékét egy fázisszeparátorban kondenzáltuk le. A vízben dúsabb alsó fázist az extraktív ágenshez kevertük, a felső fázisnál pedig elérhető az alkoholmentes termék.

A számításokat professzionális folyamatsszimulátorban, a ChemCAD-programcsomagban végeztük. SCDS-típusú kolonnákkal dolgoztunk, és fázisszeparátornak az LLV Flash modult választottuk. Az optimalizáció során a kolonnák elméleti tányérszámát változtattuk. Ezenkívül vizsgáltuk az EHAD-kolonna esetében a vízbetáplálás áramának változtatását is [10–12]. A négykomponensű oldószerkelet betáplálása minden esetben középre történt. Továbbá a fázisszeparátorban a hőmérsékletet 20°C-ra állítottuk. Ezen beállítások helyességét korábbi munkáink igazolják [4, 5].

A **4. ábra** mutatja be az elválasztási struktúrát a folyamatsszimulátorban.

A **5. ábra** szemlélteti a négykomponensű elegy elválasztásának elméleti struktúráját tetraéderes ábrázolásban, ahol a tetraéder 4 csúcsa jelképezi a tiszta komponenseket. Ezenkívül ábrázolva vannak a különböző azeotróp-összetételek is.

3. Eredmények és értékelésük

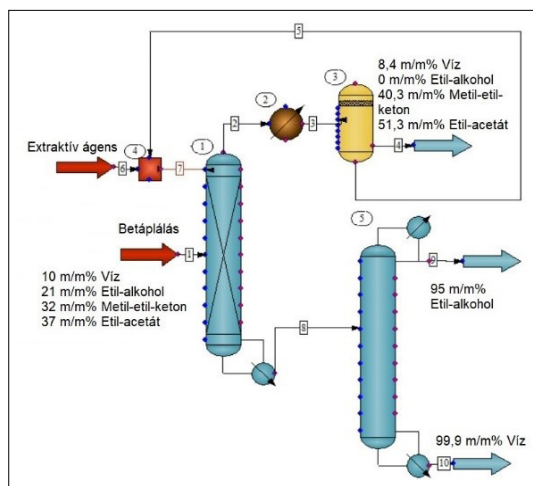
A **2. táblázat** mutatja be az EHAD-kolonna optimális elválasztási paramétereit.

2. táblázat. Az EHAD-kolonna eredményei (F : betáplálás, D : desztillátum, W : fenéktermék).

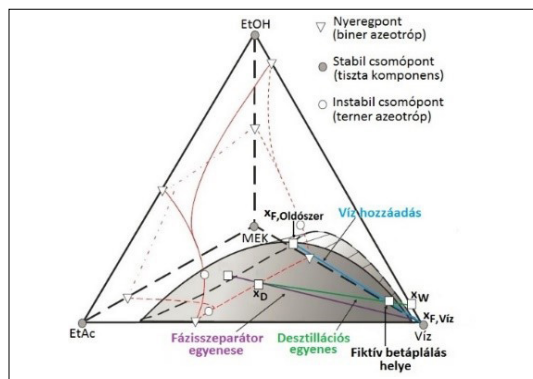
Oldószer- elegy	F	Extraktív ágens	D-Felső fázis	W
Víz [m/m%]	10	100	8,4	91,3
EtOH [m/m%]	21	0	0	8,7
MEK [m/m%]	32	0	40,3	0
EtAc [m/m%]	37	0	51,3	0
Áram [kg/h]	500	3000	420	3080
Hőm. [°C]	20	20	70,9	92,7

1. táblázat. A víz – etil-alkohol – metil-etil-eton (MEK) – etil-acetát négykomponensű oldószerkelet azeotróp esetei és forráshőmérsékletek [9]

Azeotróp esetek		Forráshőmérséklet [°C]	
Víz	EtAc		70,4–72,3
Víz	MEK		73,7–73,8
Víz	EtOH		78,0–78,3
EtOH	EtAc		70,9–72,1
EtOH	MEK		74–75
EtAc	MEK		76,4–77,1
Víz	EtOH	EtAc	70,2–70,4
Víz	EtOH	MEK	73
Víz	EtAc	MEK	71,1



4. ábra. A víz – etil-alkohol – metil-etil-eton – etil-acetát négykomponensű oldószerkelet elválasztása folyamatsszimulátorban



5. ábra. A víz – etil-alkohol – metil-etil-eton – etil-acetát négykomponensű oldószerkelet elválasztása tetraéderben ábrázolva (x_D : desztillátum-összetétel, x_F : betáplálás összetétel, x_W : fenéktermék-összetétel) [13]

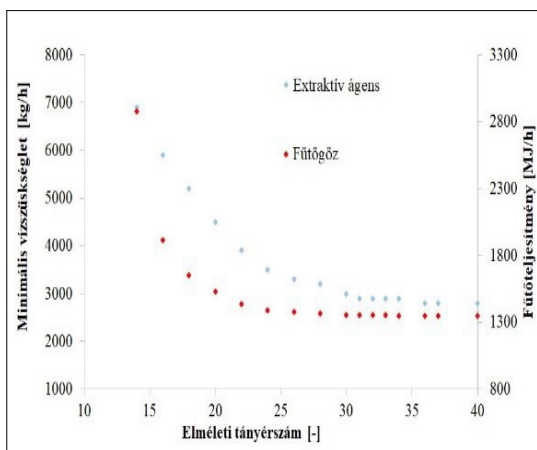
Az eredményekből látható, hogy legalább hat-szoros mennyiségű vízbeadagolás szükséges a kívánt elvárások teljesítéséhez. Ez a betápláláshoz képesti nagy arány reális és összhangban van a korábbi megállapításainkkal, miszerint, nagyobb vízmennyiség szükséges az összetettebb, számos biner és terner azeotrópot tartalmazó elegyek elválasztásánál [4].

Fontos kiemelni, hogy a desztillációs elválasztások kapcsán az üzemeltetési költség szempontjából a leghangsúlyosabb tényező a fűtőgőzsükséglet, ezért ennek minimalizálására érdemes törekedni. A 6. ábra szemlélteti az elméleti tényérszám alakulását a fűtőgőzsükséglet és a minimálisan szükséges extraktív ágens között. Látható, hogy a két érték egymással korrelál, illetve a 30-as elméleti tényérszám után már nincs szignifikáns változás. Így elmondható, hogy az EHAD-kolonna esetében a 30-as elméleti tényérszám optimálisnak tekinthető. Ennél nagyobb oszlop esetén nem tapasztaltunk számottevő változást az összetételek javulására sem, ezért a beruházási költség szempontjából sincs értelme növelni az oszlop méretét.

Az alkohol dúsításával foglalkozó kolonna esetében sikerült elérni a közel azeotróp-összetételű fejterméket egy 10-es elméleti tényérszámú kolonnán, 5-ös refluxarányt alkalmazva.

4. Következtetések

A számításokat elvégezve kijelenthető, hogy az összetett desztillációs módszer alkalmas erősen nem ideális elegyek elválasztására. További, hasonló viselkedésű elegyek esetén általánosítható a módszer. A fejterméket is lehetőség szerint to-



6. ábra. Az elméleti tényérszám a fűtőgőz és a minimális vízszükséglet függvényében

vább lehet dúsítani, azonban már kevésbé összetett módszerek is hatékonyak lehetnek, mert sikerült az azotrópok bontása. Az eljárás továbbá követi a körforgásos gazdaság alapelveit, miszerint lehetőséget biztosít a komponensek recirkulációval történő újrahasznosítására a gyáron belül, mindezt az adott feladathoz szükséges minimális eszköz- és energiaráfordítással.

Köszönetnyilvánítás

A publikáció a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj, illetve az 128543-as és az 131586-os számú OTKA-pályázatok támogatásával készült. A kutatómunka az Európai Unió és a magyar állam támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával, a GINOP-2.3.4-15-2016-00004 projekt keretében valósult meg, a felsőoktatás és az ipar együttműködésének elősegítése céljából. A jelen publikációban megjelenő kutatások az ITM NKFIA által nyújtott TKP2020 NKA támogatásból, az NKFIH által kibocsátott támogatói okirat alapján valósultak meg (projekt azonosító: TKP2020 BME-NKA). A kutatás a Miniszterelnökség „Nemzet Fiatal Tehetségeiért Ösztöndíj”, NTP-NFTÖ-20-B-0095 kódszámú pályázati program keretében valósult meg.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Toth A. J.: *Hulladékgazdálkodás a vegyiparban*. Typotex, Budapest, 2020.
- [2] Mizsey P., Tóth A. J.: *Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél*. Ipari Ökológia, 1/1. (2012) 101–125.
- [3] Brinkmann T., Santonja G. G., Yükseler H., Roudier S., Sancho L. D.: *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector*. Riport, Publications Office of the European Union, 2016.
- [4] Toth A. J., Szanyi A., Koczka K., Mizsey P.: *Enhanced Separation of Highly Non-Ideal Mixtures with Extractive Heterogeneous-Azeotropic Distillation*. Separation Science and Technology, 51/7. (2018) 1238–1247. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1107099>
- [5] Toth A. J.: *Comprehensive Evaluation and Comparison of Advanced Separation Methods on the Separation of Ethyl Acetate-Ethanol-Water Highly Non-Ideal Mixture*. Separation and Purification Technology, 224. (2019) 490–508. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.051>
- [6] Toth A. J., Szilagi B., Haaz E., Solti Sz., Nagy T., Szanyi A., Nagy J., Mizsey P.: *Enhanced Separation of Maximum Boiling Azeotropic Mixtures with Extractive Heterogeneous-Azeotropic Distillation*. Chemical Engineering Research and Design, 147. (2019) 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.002>

- [7] Haaz E., Szilagyi B., Fozer D., Toth A. J.: *Combining Extractive Heterogeneous-Azeotropic Distillation and Hydrophilic Pervaporation for Enhanced Energetic Separation of Non-Ideal Ternary Mixtures*. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 14/5. (2020) 913–927.
<https://doi.org/10.1007/s11705-019-1877-1>
- [8] Toth A. J., Szanyi A., Haaz E., Mizsey P.: *Separation of Process Wastewater with Extractive Heterogeneous-Azeotropic Distillation*. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 44. (2016) 29–32.
<https://doi.org/10.1515/hjic-2016-0003>
- [9] Gmehling J., Onken U., Rarey-Nies J. R.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Dechema, Virginia, 1978.
- [10] Skiborowski M., Harwardt A., Marquardt W.: *Conceptual Design of Distillation-Based Hybrid Separation Processes*. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 4. (2013) 45–68.
<https://doi.org/10.1146/annurev-chembio-eng-061010-114129>
- [11] Gorak A., Sorensen E.: *Distillation: Fundamentals and Principles*. Elsevier Science & Technology, Dortmund, London, 2014.
- [12] Doherty M.F., Malone M.F.: *Conceptual Design of Distillation Systems*. McGraw-Hill, New York, 2001.
- [13] Toth A. J.: *Liquid Waste Treatment with Physicochemical Tools for Environmental Protection*, PhD-dolgozat, Budapest, BME, 2015.