
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-415-425>



УДК 66.048:541.1

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Схемы разделения бинарной смеси гидроксиацетон–фенол с использованием специальных методов ректификации

И.С. Гаганов, Е.В. Рыгова , А.К. Фролкова

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

 Автор для переписки, e-mail: erytova@gmail.com

Аннотация

Цели. Исследовать возможность разделения смеси гидроксиацетон–фенол (составляющей смеси производства фенола кумольным методом) в схемах, базирующихся на использовании специальных приемов ректификации: добавлении разделяющих агентов, повышающих относительную летучесть компонентов исходной смеси, и варьировании давления в колоннах.

Методы. В качестве метода исследования применялся вычислительный эксперимент в среде программного комплекса Aspen Plus[®]. Математическое моделирование равновесия жидкость–пар проводилось с использованием модели локальных составов Non-Random Two Liquid. Адекватность последнего подтверждена сравнением экспериментальных и расчетных данных о фазовом равновесии, данных об азеотропии; средняя относительная ошибка не превышала 3%.

Результаты. В вычислительном эксперименте определена зависимость состава и температуры кипения азеотропа гидроксиацетон–фенол от давления (при увеличении давления азеотроп обогащается фенолом), показана возможность использования комплекса колонн, работающих под разным давлением, для разделения смеси (сдвиг азеотропа составляет порядка 9%). Исследовано изменение относительной летучести пары компонентов исходной смеси в присутствии тяжело- (диэтиленгликоль)

и легкокипящего (ацетон) разделяющего агента. Оба растворителя являются селективными агентами для процессов экстрактивной и реэкстрактивной ректификации. Предложены три принципиальные технологические схемы разделения, содержащие две ректификационные колонны.

Выводы. Определены статические параметры работы колонн (число теоретических тарелок, номера тарелок подачи исходной смеси и разделяющего агента, флегмовое число) и энергозатраты (суммарные нагрузки на кипятильники колонн) трех схем разделения, обеспечивающие получение продуктов заданного качества (не ниже 0.99 мол. долей). Наименьшими энергозатратами характеризуется схема с диэтиленгликолем. Для дальнейшей оптимизации рекомендованы комплексы экстрактивной и реэкстрактивной ректификации. Последняя позволяет вовлечь в технологический цикл второй продукт кумольного производства – ацетон.

Ключевые слова: фенол, гидроксиацетон, парожидкостное равновесие, экстрактивная, реэкстрактивная ректификация, комплексы с варьированием давления в колоннах

Для цитирования: Гаганов И.С., Рытова Е.В., Фролкова А.К. Схемы разделения бинарной смеси гидроксиацетон–фенол с использованием специальных методов ректификации. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(5):415–425. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-415-425>

RESEARCH ARTICLE

Flowsheets for hydroxyacetone–phenol binary mixture separation: The use of special distillation methods

Ivan S. Gaganov, Elena V. Rytova✉, Alla K. Frolkova

MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

✉Corresponding author, e-mail: erytova@gmail.com

Abstract

Objectives. To study the possibility of hydroxyacetone–phenol binary mixture (a constituent of a mixture of phenol production by the cumene method) separation in flowsheets based on the use of distillation special methods. This is the addition of separating agents to increase the relative volatility of the components of the original mixture, and the variation of pressure in the columns.

Methods. A computational simulation in Aspen Plus® was used as the research method. Mathematical modeling of the vapor–liquid equilibrium was carried out using a local compositions model Non-Random Two Liquid. The viability of the latter was confirmed by comparing experimental and calculated on phase equilibrium data, and azeotropic data. The average relative error does not exceed 3%.

Results. The dependence of the composition and boiling point of the hydroxyacetone–phenol azeotrope on pressure was determined in a computational experiment (as the pressure increases, the azeotrope is enriched with phenol). The possibility of using a complex of columns operating under different pressures to separate the mixture was shown (the shift of the azeotrope is about 9%). The change in the relative volatility of components of the original mixture in the

presence of a high- (diethylene glycol) and a low-boiling (acetone) separating agent was investigated. Both solvents are selective agents used in extractive and re-extractive distillation processes. Three technological separation flowsheets containing two distillation columns were proposed.

Conclusions. The study established the operation parameters of the columns (number of theoretical stages, feed stages of the original mixture and separating agent, and reflux ratio) and energy consumption (total heat supplied to the columns boiler) of three separation flowsheets ensuring the production of products of a given quality (not less than 0.99 mol fractions). The flowsheet with diethylene glycol is characterized by the lowest energy consumption. It is recommended that complexes of extractive and re-extractive distillation be further optimized. This enables the second product of cumulus production—acetone—to be involved in the technological cycle.

Keywords: phenol, hydroxyacetone, vapor–liquid equilibrium, extractive distillation, re-extractive distillation, pressure-swing distillation complexes

For citation: Gaganov I.S., Rytova E.V., Frolkova A.K. Flowsheets for hydroxyacetone–phenol binary mixture separation: The use of special distillation methods. Тонкие химические технологии. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):415–425. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-415-425>

ВВЕДЕНИЕ

Фенол – крупнотоннажный продукт промышленного органического синтеза, основное количество которого получают кумольным способом [1–4]. Сочетание в молекуле фенола ароматического ядра, обеспечивающего достаточно высокую термическую устойчивость соединения, и оксигруппы, обладающей повышенной по сравнению со спиртовым гидроксилом полярностью и являющейся одним из сильнейших *орто-пара*-ориентирующих заместителей, создает благоприятные условия для разностороннего использования фенольных продуктов [5].

Широкое применение фенола в различных отраслях^{1,2} постоянно ужесточает требования

¹ Chemie Mania: Мировое потребление фенола. URL: <http://www.chemiemaniamania.ru/chemies-8878-1.html>. Дата обращения 13.04.2023. / Chemie Mania: World consumption of phenol. URL: <http://www.chemiemaniamania.ru/chemies-8878-1.html>. Accessed April 13, 2023.

² Аналитический портал химической промышленности: Мировой рынок фенола: установленные мощности и прогноз спроса. URL: https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4044. Дата обращения 13.04.2023. / Analytical portal of the chemical industry: Global phenol market: installed capacity and demand forecast. URL: https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4044. Accessed April 13, 2023

к чистоте целевого продукта³. Побочными продуктами, образующимися на стадии химических превращений, являются диметилбензиловый спирт и ацетофенон. Помимо этих высококипящих веществ образуются в незначительных количествах и другие компоненты, такие как гидроксиацетон (ГА), 2-метилбензофуран (2-МБФ) и мезитилоксид [6–11]. Отрицательное влияние ГА на качество фенола проявляется в том, что в ректификационных колоннах, а также на стадии каталитической очистки фенола-сырца от примесей с использованием гетерогенных катализаторов при высокой температуре происходит реакция конденсации ГА с фенолом с образованием 2-МБФ. Это гетероциклическое соединение бесцветно, но при хранении легко образует окрашенные смолистые продукты, что ухудшает цветность фенола. Исключить образование ГА и полностью удалить его из продуктов методом обычной ректификации технически неразрешимая задача из-за наличия ограничений, накладываемых парожидкостным равновесием (ПЖР) [6].

³ ГОСТ 23519-93. Межгосударственный стандарт. Фенол синтетический технический. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 1996. [GOST 23519-93. Interstate Standard. Technical synthetic phenol. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1996.]

Ранее был предложен способ получения высококачественного фенола за счет снижения содержания 2-МБФ на стадии каталитической очистки фенола и изменения технологии ректификации разделяемых продуктов. Чтобы достичь условий, удовлетворяющих требованиям к фенолу высшей категории качества, потребовалось значительно усложнить традиционную схему ректификации введением дополнительных колонн азеотропно-экстрактивной ректификации и установкой более эффективных тарелок в ряде колонн. Эти меры, хотя и не кардинально, решили проблему очистки от ГА и 2-МБФ: фенол требуемого качества на большинстве заводов производится, но слишком дорого, и любые сбои в составе исходной смеси, поступающей на разделение, приводят к снижению качества [7].

Несмотря на предлагаемые химико-технологические решения, задача повышения качества фенола остается актуальной и требует оценки перспектив и условий применения специальных приемов разделения с целью достижения требуемой чистоты целевого продукта (фенола). В связи с этим целью настоящей работы является исследование альтернативных вариантов разделения смеси

ГА–фенол, позволяющих снизить содержание ГА в продуктах синтеза фенола кумольным способом.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана бинарная составляющая промышленной смеси: ГА–фенол. Некоторые физико-химические характеристики компонентов при атмосферном давлении представлены в табл. 1.

Для оценки вариантов ректификационного разделения смеси конкретного состава необходима информация о ПЖР при различных условиях, в частности, при варьировании давления и при добавлении в систему дополнительных веществ. Для получения требуемых данных и дальнейшего расчета процесса ректификации использован метод математического моделирования ПЖР в программном комплексе Aspen Plus® V. 10.0 (AspenTech, США)⁴ с использованием уравнения Non-Random Two Liquid (NRTL). Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL (табл. 2) заимствованы из работы [7] и использованы для расчета ПЖР при давлении 0.2 атм (табл. 3).

Таблица 1. Физико-химические характеристики фенола и гидроксиацетона (ГА) при давлении 1 атм [7]

Table 1. Physicochemical characteristics of phenol and hydroxyacetone (HA) at a pressure of 1 atm [7]

Название Name	Брутто-формула Gross formula	M , г/моль M , g/mol	$T_{\text{кип}}$, °C $T_{\text{b.p.}}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20} , г/см ³ d_4^{20} , g/cm ³
Фенол Phenol	C ₆ H ₆ O	94.11	181.8	1.5426	1.063
ГА HA	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	145.5	1.4295	1.082

Примечание: M – молярная масса, г/моль; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, °C; n_D^{20} – показатель преломления; d_4^{20} – плотность, г/см³.

Note: M is the molar mass, g/mol; $T_{\text{b.p.}}$ is the boiling point, °C; n_D^{20} is the refractive index; d_4^{20} is density, g/cm³.

Таблица 2. Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL [7]

Table 2. Binary interaction parameters for the NRTL equation [7]

Компонент i Component i	Компонент j Component j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}
ГА HA	Фенол Phenol	-0.798	-0.291	1.341	1.113	0.3

Примечание: a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} – параметры, учитывающие бинарное взаимодействие компонентов i - j , j - i , c_{ij} – параметр, учитывающий неидеальность смеси.

Note: a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} are parameters taking into account the binary interaction of components i - j , j - i ; c_{ij} is the parameter taking into account the non-ideality of the mixture.

⁴ Aspen Plus® — это мощное программное обеспечение, предназначенное для моделирования процессов химической, нефтяной, энергетической и многих других отраслей промышленности. Полученная в расчетной среде модель позволяет инженерам и исследователям проектировать и оптимизировать различные химические процессы и системы. / Aspen Plus® is a powerful software designed for modeling processes in the chemical, petroleum, energy, and many other industries. The model obtained in a computational environment allows engineers and researchers to design and optimize various chemical processes and systems.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных [7] и расчетных данных ПЖР системы ГА (1)–фенол (2) при давлении 0.2 атм
Table 3. Comparison of experimental [7] and calculated data on the vapor–liquid equilibrium of the HA (1)–phenol (2) system at a pressure of 0.2 atm

$x_{ГА}$, мол. д. $x_{НА}$, mol fract.	$y_{ГА}$, мол. д. $y_{НА}$, mol fact.		Ошибки описания $y_{ГА}$ Uncertainty errors $y_{НА}$		T , °C		Ошибки описания T Uncertainty errors T		
	эксп. exp.	расч. calc.	абс., мол. д. abs., mol fract.	отн., % rel., %	эксп. exp.	расч. calc.	абс., °C abs., °C	отн., % rel., %	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	131.84	131.65	0.19	0.14	
0.044	0.044	0.041	0.003	6.82	133.00	131.71	1.29	0.97	
0.100	0.119	0.117	0.002	1.59	132.80	131.53	1.27	0.96	
0.200	0.290	0.285	0.005	1.69	131.20	130.18	1.02	0.78	
0.400	0.700	0.649	0.051	7.26	125.00	123.17	1.83	1.47	
0.500	0.818	0.784	0.034	4.18	120.00	118.32	1.68	1.40	
0.600	0.890	0.876	0.014	1.61	115.00	113.38	1.62	1.41	
0.700	0.937	0.934	0.003	0.33	110.50	108.79	1.71	1.55	
0.800	0.970	0.968	0.002	0.19	105.05	104.78	0.27	0.25	
0.900	0.989	0.990	–0.001	0.08	101.13	101.44	–0.31	0.31	
1.000	1.000	1.000	0.000	0.000	98.45	98.78	–0.33	0.34	
Средняя Average				2.637			Средняя Average		0.87

Примечание: $x_{ГА}$, $y_{ГА}$ – концентрации ГА в жидкой и паровой фазах соответственно, мол. д.; T – температура кипения смеси. (1) Компонент смеси с меньшей температурой кипения (в данном случае – ГА), (2) компонент смеси с большей температурой кипения (фенол).

Note: $x_{НА}$, $y_{НА}$ are the HA concentrations in liquid and vapor phases, respectively, mol fract.; T is the boiling point of the mixture. (1) A component of the mixture with a lower boiling point (in this case, HA), (2) A component of the mixture with a higher boiling point (phenol).

Выбор пониженного давления обусловлен тем, что при атмосферном давлении есть большая вероятность разложения ГА при температуре выше 145 °C. При давлении 0.2 атм температура смеси не превышает 135 °C.

Как следует из приведенных данных, описание ПЖР бинарной системы ГА–фенол при давлении 0.2 атм, в целом, удовлетворительное. Поэтому параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL (табл. 2) можно использовать в дальнейшем для расчета процесса ректификации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Система ГА–фенол характеризуется наличием азеотропа с максимальной температурой кипения (при постоянном давлении), что свидетельствует о значительных отрицательных отклонениях системы от идеального поведения и, соответственно, о преобладании сильных взаимодействий разноименных молекул. Последнее накладывает термодинамические ограничения на процесс обычной ректификации и требует применения специальных приемов

ректификации, базирующихся на принципе перераспределения полей концентраций [12] между областями разделения с разными наборами конечных продуктов. Широкое применение для разделения смесей различной природы получил метод экстрактивной ректификации (ЭР) [13, 14], который зарекомендовал себя как энергоэффективный процесс разделения, в том числе смесей, содержащих фенол [15–17].

Для оценки возможности использования и условий функционирования комплексов разделения смеси ГА–фенол получена дополнительная информация по влиянию давления на состав бинарного азеотропа и потенциальных разделяющих агентов (РА) (тяжелокипящего диэтиленгликоля (ДЭГ) и легкокипящего ацетона) на относительную летучесть исходных компонентов. В табл. 4 представлены характеристики бинарного азеотропа при разных давлениях, которые указывают на наличие заметного азеотропного сдвига в рассмотренном диапазоне давлений.

На рис. 1 приведена принципиальная схема разделения (I), представляющая комплекс двух колонн, работающих при разных давлениях.

Таблица 4. Расчетные характеристики азеотропов при разных давлениях
 Table 4. Calculated characteristics of azeotropes at different pressures

Давление, атм Pressure, atm	$x_{ГА}$, мол. д. $x_{НА}$, mol fract.	T , °C
0.1	0.990	114.07
0.2	0.959	131.71
1.0	0.902	182.45

Примечание: $x_{ГА}$ – концентрация ГА в азеотропной смеси; T – температура кипения азеотропной смеси.
 Note: $x_{НА}$ is the concentration of НА in azeotropic mixture; T is the azeotropic mixture boiling point.

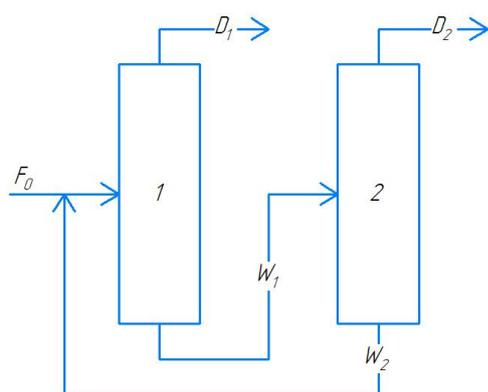


Рис. 1. Схема I разделения смеси ГА (1)–фенол (2) при давлениях 0.1 атм и 1.0 атм в колоннах 1 и 2 соответственно.

F_0 – количество исходной смеси, кмоль/ч;
 D – поток дистиллята, кмоль/ч; W – кубовый поток, кмоль/ч.

Fig. 1. Flowsheet I of separation of a mixture of НА (1)–phenol (2) at a pressure of 0.1 atm and 1.0 atm in columns 1 and 2, respectively. F_0 is the amount of initial mixture, kmol/h; D is the distillate flow, kmol/h; W is the bottom flow, kmol/h.

Расчет процесса ректификации осуществлялся на 100 кмоль/ч исходной смеси (питание колонны 1). Содержание ГА ($x_{ГА}$) в исходной смеси составляло 0.7 мол. д. (модельный состав). Исходная смесь подавалась в колонну при температуре T , близкой к температуре кипения смеси. Требования к качеству получаемых продуктов: содержание ГА $x_{ГА} = 0.995$ мол. д., содержание фенола $x_{Ф} = 0.999$ мол. д. При расчете процесса ректификации оптимизация параметров: общей эффективности колонны N (число теоретических тарелок, ЧТТ), номеров тарелок подачи потоков исходной смеси (N_F) и РА ($N_{РА}$), а также флегмового числа R осуществлялась с использованием модуля *Sensitivity Analysis*. Модельный состав исходной смеси выбран для установления общих закономерностей разделения смеси ГА–фенол конечного состава (для исключения ситуации разбавления смеси целевым продуктом).

В табл. 5 приведены материальный баланс и параметры работы колонн схемы I, представляющей комплекс двух колонн, работающих под давлением 0.1 и 1.0 атм соответственно.

Таблица 5. Материальный баланс и параметры работы ректификационных колонн при разных давлениях
 Table 5. Material balance and operating parameters of distillation columns at different pressures

№ кол. Col. No.	P , атм P , atm	N , ЧТТ N , NTS	N_F	R	Дистиллят (D) Distillate (D)	Кубовый поток (W) Bottom flow (W)	$Q_{кип}$, кВт Q_{boil} , kW
					Кол-во / $x_{ГА}$ (T , °C) Flow rate / $x_{НА}$ (T , °C)	Кол-во / $x_{ГА}$ (T , °C) Flow rate / $x_{НА}$ (T , °C)	
1	0.1	60	3	3	70 / 0.995 (82.11)	33.41 / 0.021 (97.77)	3575.6
2	1.0	70	17	2	30 / 0.001 (165.15)	3.41 / 0.098 (182.45)	1287.8
Суммарные энергозатраты Total energy consumption							4863.3

Примечание: Кол-во – количество потоков, кмоль/ч; $x_{ГА}$ – концентрация ГА в потоке, мол. д.; T – температура потока (дистиллата/куба), соответствует температуре кипения при данном составе дистиллата/куба, °C. Нумерация тарелок с верха колонны. $Q_{кип}$ – энергозатраты кипятильника, кВт.

Note: NTS is the number of theoretical stages. N_F is the number of feed stages for the feed mixture streams. Flow rate is the number of flows, kmol/h; $x_{НА}$ is the concentration of НА in the flow, mol fract.; T is the flow temperature (distillate/still), corresponds to the boiling temperature at a given composition of the distillate/still, °C. The plates are numbered from the top of the column. Q_{boil} is the energy consumption of the boiler, kW.

Ход линий постоянной относительной летучести пары ГА–фенол в присутствии ДЭГ (рис. 2) и ацетона (рис. 3) показывает, что ДЭГ (тяжелок кипящий ПА, $T_{\text{кип.}} = 244.8\text{ }^{\circ}\text{C}$) и ацетон (легкокипящий ПА, $T_{\text{кип.}} = 56.0\text{ }^{\circ}\text{C}$) увеличивают летучесть ГА относительно фенола в смесях с высоким содержанием фенола. Для модельного состава, содержащего 0.7 мол. д. ГА, в присутствии ДЭГ относительная летучесть ГА несколько снижается, но остается достаточно высокой для реализации экстрактивного эффекта.

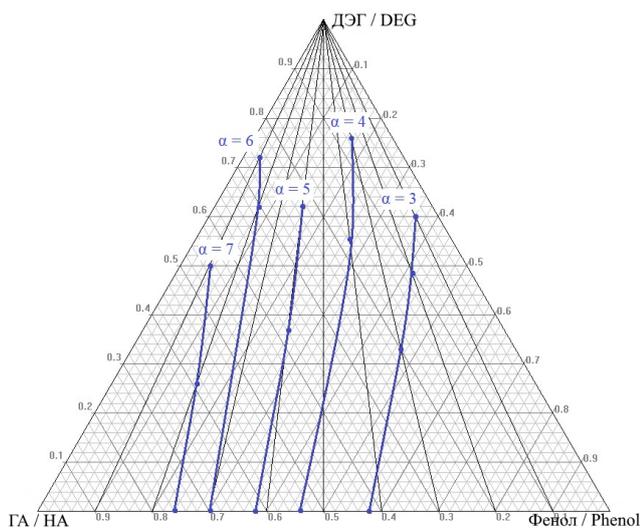


Рис. 2. Диаграмма изолиний относительной летучести бинарной системы ГА–фенол в присутствии ДЭГ (РА) при давлении 0.2 атм, α – относительная летучесть компонентов.

Fig. 2. Isoline diagram of the relative volatility of the HA–phenol binary system in the presence of diethylene glycol (DEG) (separating agent (SA)) at a pressure of 0.2 atm, α is the relative volatility of the components.

Таким образом, в первом случае можно организовать процесс ЭР [13–14], а во втором – процесс реэкстрактивной ректификации (РЭР) [15].

На рис. 4 приведены структуры комплексов ЭР (схема II) и РЭР (схема III).

Схемы II и III являются схемами-антиподами и различаются отбором конечных продуктов: в первом случае (рис. 4а) ГА и фенол отбираются в виде дистиллятных потоков; во втором (рис. 4б) – в виде кубовых потоков. Обязательным условием функционирования первой колонны обеих схем

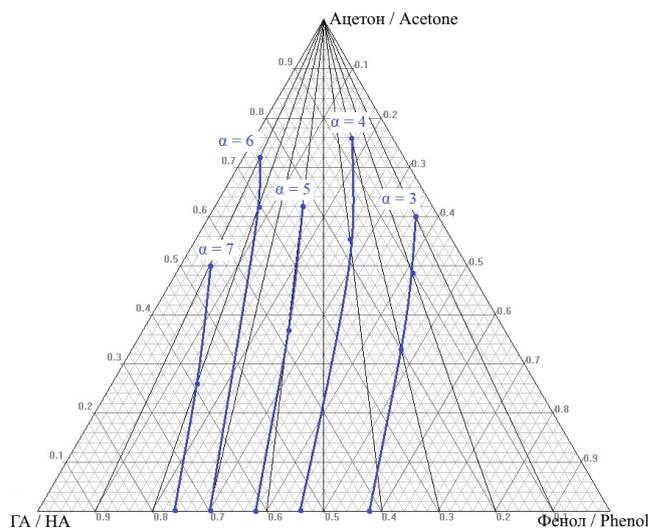
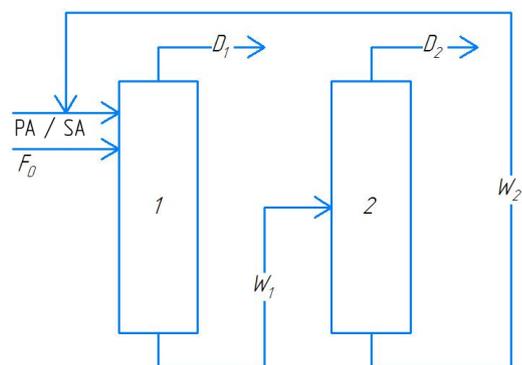
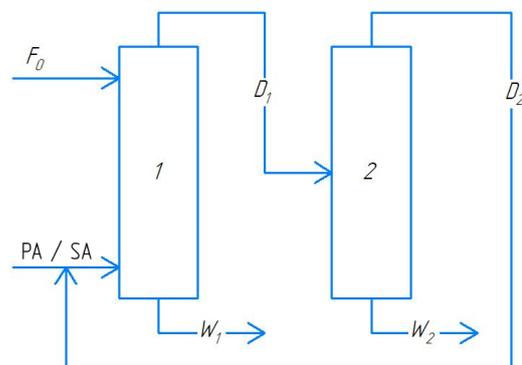


Рис. 3. Диаграмма изолиний относительной летучести бинарной системы ГА–фенол в присутствии ацетона (РА) при давлении 0.2 атм, α – относительная летучесть компонентов.

Fig. 3. Isoline diagram of the relative volatility of the HA–phenol binary system in the presence of acetone (SA) at a pressure of 0.2 atm, α is the relative volatility of the components.



(а)



(б)

Рис. 4. Структуры комплексов ЭР – схема II (а) и РЭР – схема III (б). F_0 – поток исходной смеси, кмоль/ч; D – поток дистиллята, кмоль/ч; W – кубовый поток, кмоль/ч.

Fig. 4. Structures of the extractive distillation (ED) – Flowsheet II (a) and re-extractive distillation (RED) – Flowsheet III (b) complexes. F_0 is the flow of the initial mixture, kmol/h; D is the distillate flow, kmol/h; W is the bottom flow, kmol/h.

является организация противотока исходной смеси (F_0) и РА.

Расчет процесса ЭР и РЭР проводился с использованием параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL, взятых из работы [7], базы данных NIST⁵ или смоделированных по уравнению UNIFAC. Количество и состав исходной смеси, а также требования к качеству ГА и фенола отвечают схеме I; чистота РА $x_{PA} = 0.999$ мол. д.

Важным показателем процессов ЭР и РЭР является расход РА, обеспечивающий его селективное действие. Поэтому на первом этапе оптимизации параметров соответствующих колонн схем II и III осуществлялся «ручной» подбор величин расхода РА и давления в колонне, необходимых для достижения заданной чистоты продуктовых потоков, при этом в большинстве случаев качество продуктов превосходило заданное. Далее использовались модули *Design Specs* и *Sensitivity Analysis*.

Результаты расчета процессов ЭР и РЭР представлены в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные вычислительного эксперимента показали, что во всех трех вариантах требуемое качество продуктовых потоков достигнуто. Наиболее эффективным вариантом разделения смеси ГА–фенол является процесс ЭР с тяжелокипящим РА (ДЭГ). Как и следовало ожидать, режим РЭР с легкокипящим РА (ацетоном) требует энергозатрат почти в два раза больших по сравнению с ЭР, что связано, в том числе, и с большей кратностью РА (2.0 по сравнению с 1.2 в ЭР), который необходимо дважды испарять для выделения ацетона в составе дистиллятов обеих колонн комплекса РЭР. Схемы I и III по энергозатратам различаются незначительно (8.6%).

Сравнение режимов ЭР и РЭР показывает существенное снижение суммарных энергозатрат в первой колонне комплекса ЭР, что связано с дополнительной легкостью выделения ГА как продукта с минимальной температурой кипения в области дистилляции, которой принадлежит смесь

Таблица 6. Материальный баланс и параметры работы ректификационных колонн комплексов ЭР и РЭР
Table 6. Material balance and operating parameters of distillation columns of the extractive distillation (ED) and re-extractive distillation (RED) complexes

№ кол. Col. No.	P, атм P, atm	N, ЧТТ N, NTS	N_F / N_{PA} N_F / N_{SA}	R	Дистиллят (D) Distillate (D)	Кубовый поток (W) Bottom flow (W)	$Q_{кип}$, кВт Q_{boil} , kW
					Кол-во / $x_{ГА} / x_{Ф}$ (T, °C) Flow rate / x_{HA} / x_F (T, °C)	Кол-во / $x_{ГА} / x_{Ф}$ (T, °C) Flow rate / x_{HA} / x_F (T, °C)	
Комплекс ЭР (соотношение количеств РА/смесь = 120 : 100) ED complex (SA/mixture ratio = 120 : 100)							
1	0.2	16	9 / 6	0.67	70 / 0.996 / 0.004 (98.88)	150 / 0.002 / 0.198 (172.69)	1602.0
2	0.2	20	6 / –	1.45	30 / 0.001 / 0.999 (131.69)	120 / 0.000 / 0.008 (190.91)	1111.0
Суммарные энергозатраты Total energy consumption							2713.0
Комплекс РЭР (соотношение количеств РА/смесь = 200 : 100) RED complex (PA/mixture ratio = 200 : 100)							
1	0.35	60	7 / 53	0.15	270 / 0.259 / 0.000 (34.24)	30 / 0.001 / 0.999 (147.44)	3050.0
2	1.0	11	7 / –	0.08	200 / 0.002 / 0.000 (56.18)	70 / 0.999 / 0.000 (143.61)	2230.0
Суммарные энергозатраты Total energy consumption							5280.0

Примечание: Кол-во – количество потоков, кмоль/ч; $x_{ГА}$, $x_{Ф}$ – концентрации ГА и фенола в потоке соответственно, мол. д.; T – температура потока (дистиллата/куба), соответствует температуре кипения при данном составе дистиллата/куба, °C. Нумерация тарелок – с верха колонны. $Q_{кип}$ – энергозатраты кипятивильника, кВт.

Note: N_F and N_{SA} are the numbers of feed stages for the feed mixture streams and separating agent. Flow rate is the number of flows, kmol/h; x_{HA} and x_F are concentrations of HA and phenol in the flow, respectively, mol fract.; T is the flow temperature (distillate/still), corresponds to the boiling temperature at a given composition of the distillate/still, °C. The plates are numbered from the top of the column. Q_{boil} is the energy consumption of the boiler, kW.

⁵ База данных программного комплекса Aspen Plus® V. 10.0. NIST Chemistry WebBook URL: <https://webbook.nist.gov/>. Дата обращения 22.04.2023. / Aspen Plus® V. 10.0 database. NIST Chemistry WebBook URL: <https://webbook.nist.gov/>. Accessed April 22, 2023.

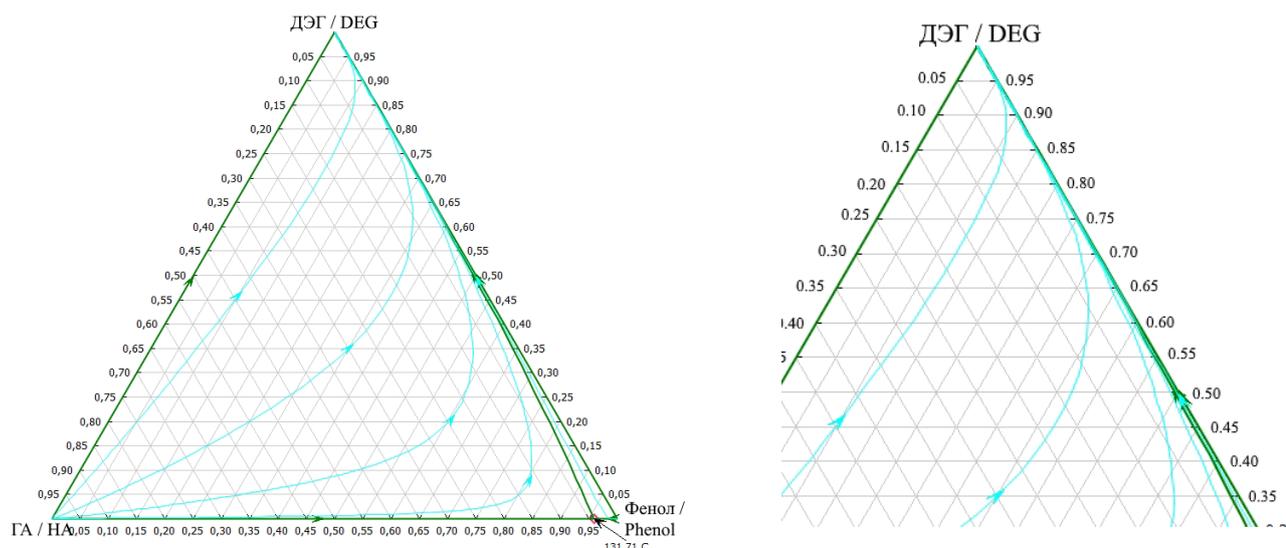


Рис. 5. Ход дистилляционных линий в концентрационном треугольнике системы ГА–фенол–ДЭГ (а) и фрагмент диаграммы (б), отражающий особенности расположения сепаратрисы в окрестности стороны ДЭГ–фенол при давлении 0.2 атм.

Fig. 5. Distillation lines in the concentration triangle of the HA–phenol–DEG system (a) and a fragment of the diagram (b), reflecting the features of the location of the separatrix in the vicinity of the DEG–phenol side at a pressure of 0.2 atm.

брутто-состава $F_0 + PA$. В данном случае при близких уровнях подачи исходной смеси и PA можно говорить о процессе обычной ректификации тройной смеси ГА–фенол–ДЭГ. Особенностью этого режима является получение в кубе колонны состава, принадлежащего сепаратрисе [14], которая за счет кривизны касается стороны треугольника ДЭГ–фенол в диапазоне концентраций ДЭГ 0.65–1.0 мол. д. (рис. 5). Последнее приводит к снижению содержания примесей ГА в кубовом продукте колонны ЭР, которое в противном случае составило бы около 1.0–1.5%.

Несмотря на высокие энергозатраты комплекса РЭР, его основным достоинством является вовлечение в технологический процесс ацетона – второго целевого продукта кумольного способа производства фенола, не находящего сегодня полноценного спроса. Это обстоятельство, несомненно, повышает перспективность дальнейшей оптимизации процесса РЭР и использования его в промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием математического моделирования ПЖР системы ГА–фенол при трех давлениях и в присутствии потенциальных РА (ДЭГ, ацетон) получена новая физико-химическая информация о фазовом поведении бинарной и тройных систем,

которая легла в основу разработки вариантов схем, базирующихся на применении специальных приемов, и объяснения результатов разделения с позиции термодинамико-геометрического анализа фазовой диаграммы.

В вычислительном эксперименте в среде программного комплекса Aspen Plus[®] определены условия проведения процесса ректификации и статические параметры работы колонн трех схем, базирующихся на варьировании давления в колоннах, использовании ЭР и РЭР. С учетом возможности вовлечения в технологический оборот второго продукта кумольного производства – ацетона – в качестве альтернативного варианта разделения предложена РЭР.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 19-19-00620-П.

Acknowledgments

The work was financially supported by the Russian Science Foundation, grant No. 19-19-00620-P.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. *Фенолы*. М.: Химия; 1974. 376 с.
2. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. *Совместное получение фенола и ацетона*. М.: Госхимиздат; 1963. 200 с.
3. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. *Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Высшая школа; 2010. 408 с. ISBN 978-5-06-006067-6
4. Закошанский В.М. *Фенол и ацетон: анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций*. СПб.: Химиздат; 2009. 608 с. ISBN 978-5-93808-168-0
5. Закошанский В.М. Кумольный процесс получения фенола – ацетона. *Нефтехимия*. 2007;47(4):301–313.
6. Вебер М., Вебер М., Шнурр О. *Способ получения фенола*: пат. 2430082 С2 РФ. Заявка № 2008145110/04; заявл. 27.05.2010; опубл. 27.09.2011.
7. Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.В. Очистка фенола от гидроксиацетона и 2-метилбензофурана методом ректификации. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2008;52(4):117–124.
8. Закошанский В.М. Проблемы разделения и очистки продуктов при промышленном получении фенола. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2008;52(4):103–111.
9. Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.В. Способ очистки фенола от гидроксиацетона: пат. 2323202 С1 РФ. Заявка № 2006127521/04; заявл. 28.07.2006; опубл. 27.04.2008.
10. Васильева И.И., Закошанский В.М., Кошелев Ю.Н., Чулков В.П. Пути образования ацетона в процессе производства фенола и ацетона кумольным способом. *Журн. прикладной химии*. 2001;74(1):107–110.
11. Кошелев Ю.Н., Закошанский В.М., Васильева И.И., Малов Ю.И. *Способ очистки фенола от примесей*: пат. 2266275 С1 РФ. Заявка № 2004111561/04; заявл. 16.04.2004; опубл. 20.12.2005.
12. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов. *Теор. основы хим. технологии*. 1997;31(2):193–201.
13. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации. *Тонкие химические технологии (Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова)*. 2013;8(5):3–19.
14. Фролкова А.К. *Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы*: монография. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС; 2010. 192 с.
15. Гаганов И.С. Оптимизация технологии выделения фенола экстрактивной ректификацией. В сб. тезисов: *XXX Менделеевская конференция молодых ученых*. М. 2020. С. 51. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/events/mendeleev-2020/theses.pdf>
16. Gaganov I., Frolkova A., Frolkova A. Process for the recovery of phenol from a reaction mixture obtained by cumene method. In: *Proceedings of 47th International Conference of SSCHE – online conference*. Bratislava, Slovakia: 2021.
17. Гаганов И.С., Фертикова В.Г., Фролкова А.В., Фролкова А.К. Очистка фенола и хлороформа от примесных компонентов экстрактивной ректификацией. *Химическая технология*. 2022;23(3):138–144.

REFERENCES

1. Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. *Phenols*. Moscow: Khimiya; 1974. 376 p. (in Russ.).
2. Kruzhhalov B.D., Golovanenko B.I. *Sovmestnoe poluchenie fenola i atsetona (Joint Production of Phenol and Acetone)*. Moscow: Goskhimizdat; 1963 p. (in Russ.).
3. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. *Printsipy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (Principles of basic organic and petrochemical synthesis technology)*. Moscow: Vysshaya shkola; 2010. 408 p. (in Russ.). ISBN 978-5-06-006067-6
4. Zakoshanskii V.M. *Fenol i atseton: Analiz tekhnologii, kinetiki i mekhanizma osnovnykh reaktzii (Phenol and acetone: Analysis of Technologies, Kinetics and Mechanism of the Main Reactions)*. St. Petersburg: Khimizdat; 2009. 608 p. (in Russ.). ISBN 978-5-93808-168-0
5. Zakoshansky V.M. The cumene process for phenol–acetone production. *Pet. Chem.* 2007;47(4):273–284307. <https://doi.org/10.1134/S096554410704007X>
[Original Russian Text: Zakoshanskii V.M. The cumene process for phenol–acetone production. *Neftekhimiya*. 2007;47(4):301–313 (in Russ.).]
6. Weber M., Weber M., Shnurr O. *Method of producing phenol*: RF Pat. RU2430082C2. Publ. 09.27.2011 (in Russ.).
7. Vasil'eva I.I., Tyvina T.N., Dmitrieva I.V. Purification of phenol from hydroxyacetone and 2-methylbenzofuran by rectification. *Ros. Khim. Zh.* 2008;52(4):117–124 (in Russ.).
8. Zakoshanskii V.M. Problems of separation and purification of products in the industrial production of phenol. *Ros. Khim. Zh.* 2008;52(4):103–111 (in Russ.).
9. Vasil'eva I.I., Tyvina T.N., Dmitrieva I.V. *Method for purification of phenol from hydroxyacetone*: RF Pat. RU2323202C1. Publ. 04.27.2008 (in Russ.).
10. Vasil'eva I.I., Zakoshanskii V.M., Koshelev Yu.N., Chulkov V.P. Pathways of Acetol Formation in the Course of Production of Phenol and Acetone by Cleavage of Cumyl Hydroperoxide. *Russ. J. Appl. Chem.* 2001;74(1):111–113. <https://doi.org/10.1023/A:1012712420588>
[Original Russian Text: Vasil'eva I.I., Zakoshanskii V.M., Koshelev Yu.N., Chulkov V.P. Pathways of Acetol Formation in the Course of Production of Phenol and Acetone by Cleavage of Cumyl Hydroperoxide. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2001;74(1):107–110 (in Russ.).]
11. Koshelev Yu.N., Zakoshanskii V.M., Vasil'eva I.I., Malov Yu.I. *Method for treatment phenol from impurities*: RF Pat. RU2266275C1. Publ. 20.12.2005 (in Russ.).
12. Serafimov L.A., Frolkova A.K. Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems. *Theor. Found. Chem. Eng.* 1997;31(2):159–166.
[Original Russian Text: Serafimov L.A., Frolkova A.K. Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems. *Teor. osnovy khim. tekhnologii*. 1997;31(2):193–201 (in Russ.).]
13. Anokhina E.A. Energy saving in extractive distillation. *Fine Chem. Technol.* 2013;8(5):3–19 (in Russ.).
14. Frolkova A.K. *Razdelenie azeotropnykh smesei. Fiziko-khimicheskie osnovy i tekhnologicheskie priemy (Separation of Azeotropic Mixtures. Physico-Chemical Basics and Technological Methods)*. Moscow: VLADOS; 2010. 192 p. (in Russ.).

15. Gaganov I.S. Optimization of phenol extraction technology by extractive distillation. In: *Proceedings of The 30th Mendeleev Conference of Young Scientists*. Moscow, 2020. P. 51. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/events/mendeleev-2020/theses.pdf>

16. Gaganov I., Frolkova A., Frolkova A. Process for the recovery of phenol from a reaction mixture obtained by cumene method. In: *Proceedings of The 47th International Conference of SSCHÉ – online conference*. Bratislava, Slovakia: 2021.

17. Gaganov I.S., Fertikova V.G., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Purification of phenol and chloroform from impurity components by extractive rectification. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2022;23(3):138–144 (in Russ.).

Об авторах:

Гаганов Иван Сергеевич, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: ivan.gaganov@yandex.ru. Scopus Author ID 57224575918, <https://orcid.org/0000-0003-4837-2332>

Рытова Елена Вячеславовна, к.т.н., старший преподаватель кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: erytova@gmail.com. Scopus Author ID 57196147610, SPIN-код РИНЦ 7130-6919, <https://orcid.org/0000-0002-9244-5319>

Фролкова Алла Константиновна, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: frolkova@gmail.com. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, SPIN-код РИНЦ 4116-3223, <https://orcid.org/0000-0002-9763-4717>

About the authors:

Ivan S. Gaganov, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: ivan.gaganov@yandex.ru. Scopus Author ID 57224575918, <https://orcid.org/0000-0003-4837-2332>

Elena V. Rytova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: erytova@gmail.com. Scopus Author ID 57196147610, RSCI SPIN-code 7130-6919, <https://orcid.org/0000-0002-9244-5319>

Alla K. Frolkova, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: frolkova@gmail.com. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, RSCI SPIN-code 4116-3223, <https://orcid.org/0000-0002-9763-4717>

Поступила: 21.12.2022; получена после доработки: 28.03.2023; принята к опубликованию: 17.10.2023.
The article was submitted: December 21, 2022; approved after reviewing: March 28, 2023; accepted for publication: October 17, 2023.