

УДК 66.048:548

РАЗДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТОН – ХЛОРОФОРМ – ЭТАНОЛ – ВОДА АВТОЭКСТРАКТИВНО-ГЕТЕРОАЗЕОТРОПНОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

А.В. Фролкова, научный сотрудник, А.К. Фролкова, профессор,

Т.В. Челюскина, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: frolova_nastya@mail.ru

Получена модель парожидкостного равновесия, проведен термодинамико-топологический анализ фазовой диаграммы сложной четырехкомпонентной промышленной системы ацетон – хлороформ – этанол – вода, предложена технологическая схема разделения, получены режимные параметры работы колонн.

A vapor-liquid equilibrium model was obtained. Topological analysis of the phase diagram of complex four-component system acetone – chloroform – ethanol – water thermodynamic- was carried out, a separation flowchart was proposed, column's operation factors were obtained.

Ключевые слова: азеотропия, расслаивание, термодинамико-топологический анализ, гетероазеотропная, автоэкстрактивная ректификация, моделирование.

Key words: azeotropy, aliquation, thermodynamic-topological analysis, avtoextractive heteroazeotropic rectification, modelling.

На стадии синтеза технологических схем разделения, а также при расчете отдельных разделительных аппаратов определяющей является информация о физико-химической природе разделяемой смеси, поскольку именно она выступает главным источником ограничений, накладываемых на процесс разделения, и обуславливает выбор способа разделения смеси на чистые компоненты или фракции заданного состава. Основным инструментом исследования структур диаграмм фазового равновесия сложных смесей, выявления термодинамических ограничений и выбора метода разделения является термодинамико-топологический анализ [1–3].

Большинство смесей продуктов основного органического и нефтехимического синтеза являются азеотропными и требуют специальных методов разделения, таких как экстрактивная, гетероазеотропная ректификация, ректификация под разными давлениями и др. [4], в основе которых лежит принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения [5]. Проведение термодинамико-топологического анализа диаграммы фазового равновесия – выявление типов особых точек диаграммы, исследования эволюции азеотропов при изменении внешних условий, изучение хода различных изомногообразий в концентрационном симплексе системы – позволяет осуществить правильный выбор метода или ряда методов разделения смеси.

В настоящей работе рассмотрен способ разделения промышленной водной смеси растворителей, образующейся в производстве аскорбиновой кислоты на стадии енолизации. Одним из возможных вариантов является проведение данной стадии в среде хлороформа в смеси с другими органическими растворителями, таки-

ми как ацетон и этиловый спирт [6].

Система ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4) обладает достаточно сложной азеотропией [7] и содержит три бинарных гомогенных (ацетон-хлороформ, хлороформ-этанол, этанол-вода), один бинарный гетерогенный (хлороформ-вода), два тройных гетерогенных (ацетон-хлороформ-вода, хлороформ-этанол-вода) и один тройной гомогенный (ацетон-хлороформ-этанол) азеотроп. Развертка граничного концентрационного пространства тетраэдра исследуемой системы, а также области двухфазного расслаивания закрытого типа представлены на рис. 1.

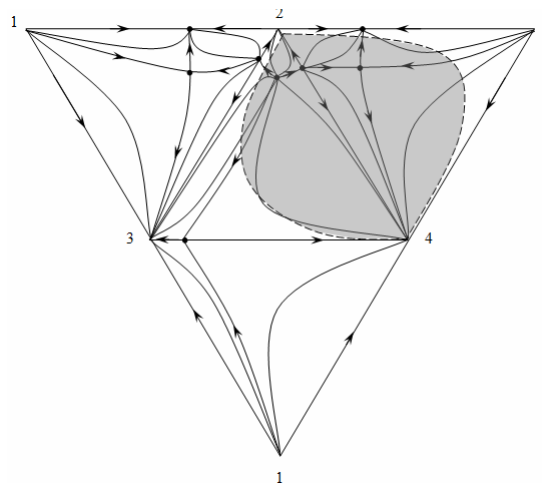


Рис. 1. Развертка граничного концентрационного пространства тетраэдра системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4) (тонируемая область, ограниченная пунктирными линиями (бинодалями), – область расслаивания жидкости на две фазы).

Исследуемая система представляет интерес с точки зрения реализации автоэкстрактивно-

гетероазеотропной ректификации [4, 8, 9], поскольку вода в данном случае может выступать как автоэкстрактивный [4,8] и гетероазеотропообразующий [9] агент. Ранее данная система исследовалась экспериментально в работах [8, 10].

Самостоятельной задачей является получение полной математической модели парожидкостного равновесия сложной четырехкомпонентной системы, что позволит в дальнейшем провести систематическое исследование различных вариантов схем разделения и подобрать рациональные режимы функционирования каждой из колонн.

Поскольку система характеризуется ограни-

ченной взаимной растворимостью хлороформа и воды, то для моделирования фазового равновесия жидкость-жидкость-пар и проведения дальнейших расчетов ректификации исходной смеси выбрано уравнение локальных составов NRTL. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL, оцененные по экспериментальным [11] и псевдоэкспериментальным данным, представлены в табл. 1. С их использованием рассчитано парожидкостное равновесие системы во всем концентрационном симплексе (на сечущих и сечениях), определены составы и температуры кипения бинарных и тройных азеотропов (табл. 2).

Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4).

Бинарная смесь	Параметры NRTL		
	B_{ij}	B_{ji}	α
(1) – (2)	-154.200	-59.160	0.347
(1) – (3)*	104.604	56.640	0.278
(1) – (4)	284.160	569.930	0.403
(2) – (3)	-567.160	373.437	-0.900
(2) – (4)	880.860	1500.0	0.146
(3) – (4)	-60.733	673.200	0.300

* - для оценки параметров использованы псевдоэкспериментальные данные (UNIFAC).

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчетных составов и температур кипения бинарных и тройных азеотропов системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4).

Азеотроп	Состав азеотропа, м.д.								Температура, К	
	x_1		x_2		x_3		x_4		Эксп.	Расч.
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.		
12	0.340	0.365	0.660	0.635	—	—	—	—	336.4	337.2
23	—	—	0.841	0.827	0.159	0.173	—	—	332.4	332.4
24	—	—	0.839	0.837	—	—	0.161	0.163	329.2	329.1
34	—	—	—	—	0.910	0.930	0.090	0.070	351.5	351.3
123	0.350	0.399	0.460	0.411	0.190	0.190	—	—	336.3	334.1
124	0.465	0.447	0.329	0.374	—	—	0.206	0.179	333.5	332.1
234	—	—	0.749	0.740	0.122	0.116	0.129	0.145	328.4	328.2

В ходе численного эксперимента было локализовано положение седловидного четырехкомпонентного азеотропа: $x_1 = 0.538$ м.д.; $x_2 = 0.263$ м.д.; $x_3 = 0.03$ м.д.; $x_4 = 0.169$ м.д.; $T = 331.8$ К, который расположен в области расслаивания. Составы равновесных жидких слоев: органического – $x_1 = 0.576$ м.д.; $x_2 = 0.286$ м.д.; $x_3 = 0.030$ м.д.; $x_4 = 0.108$ м.д., водного – $x_1 = 0.117$ м.д.; $x_2 = 0.004$ м.д.; $x_3 = 0.026$ м.д.; $x_4 = 0.853$ м.д. Установлено, что четырехкомпонентный азеотроп является седлом с положительным индексом, через который проходят три разделяющие поверхности (рис. 2) [12]. Типы всех особых точек исследуемой четырехкомпонентной системы относительно развертки (границы) и самого концентрационного симплекса представлены в табл. 3. Алгебраическая сумма индексов особых точек относительно границы и тетраэдра равна 2 и 0, соответственно, что находится в полном соответствии с правилом азеотропии [13].

Концентрационный симплекс исследуемой системы разбит тремя сепаратрическими поверхностями на 6 областей, таким образом, разделение смеси любого состава на чистые компоненты методом обычной ректификации не представляется возможным. Для этой цели предлагается применить метод автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификации. В качестве разделяющего агента использован компонент исходной смеси – вода. С одной стороны, добавление воды увеличивает летучесть хлороформа по сравнению с другими компонентами и позволяет выделить в дистилляте состав, не содержащий ацетон и этанол. С другой стороны, наличие воды как достаточно летучего разделяющего агента будет способствовать образованию в верхней части колонны гетероазеотропа хлороформ – вода ($x_2 = 0.837$ м.д.). В данном случае будет реализован прием автоэкстрактивной ректификации.

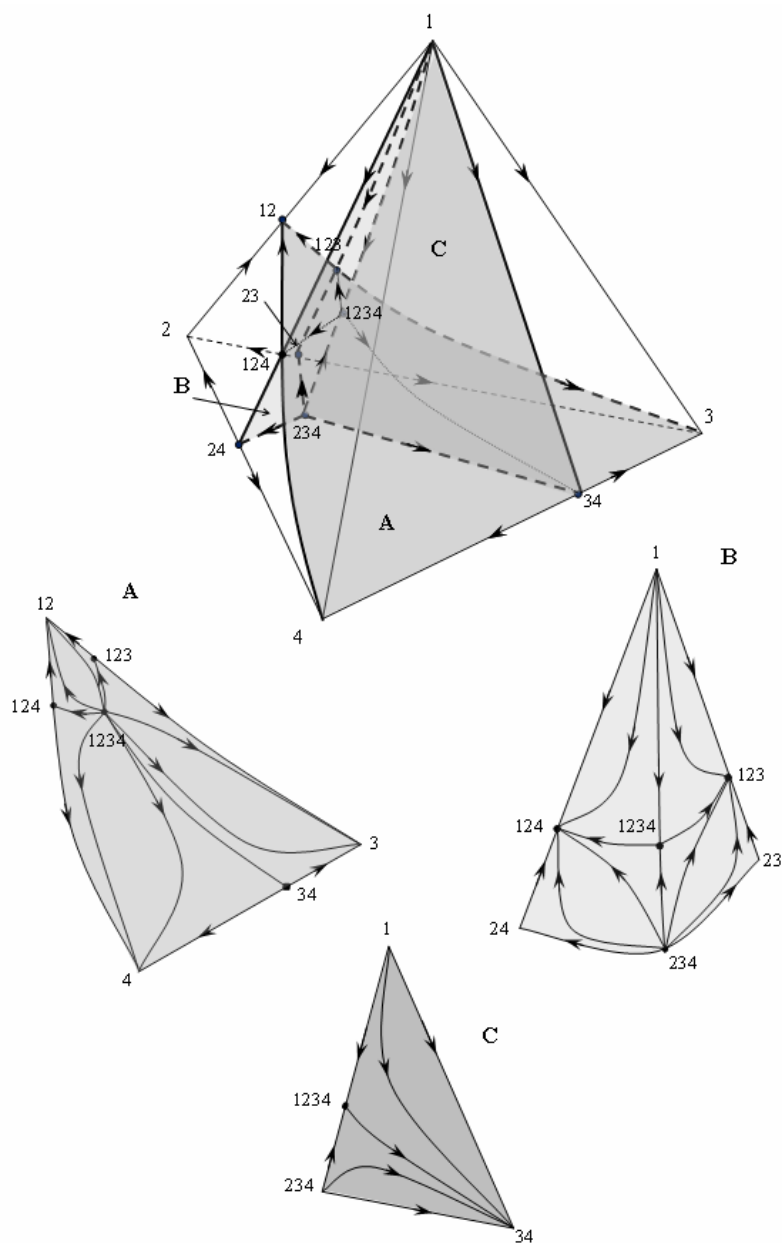


Рис. 2. Сепаратрические поверхности четырехкомпонентной системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4).

1, 2, 3, 4- точки чистых компонентов, 12, 23, 24, 34- бинарные азеотропы, 123, 124, 234 – тройные азеотропы, 1234 – четырехкомпонентный азеотроп.

Таблица 3. Индексы особых точек концентрационного симплекса системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4) относительно развертки (границы) и в тетраэдре.

Особая точка	Граница симплекса		Тетраэдр	
	Тип	Индекс	Тип	Индекс
1	CN_1	0	CN_1	0
2	$N_1^{\text{неуст}}$	+1	$N_1^{\text{неуст}}$	-1
3	$N_1^{\text{уст}}$	+1	$N_1^{\text{уст}}$	+1
4	$N_1^{\text{уст}}$	+1	$N_1^{\text{уст}}$	+1
12	$N_2^{\text{уст}}$	+1	$N_2^{\text{уст}}$	+1
23	CN_2	0	CN_2	0
23	CN_2	0	CN_2	0
34	C_2	-1	C_2	-1
123	C_3	-1	C_3	-1
124	C_3	-1	C_3	-1
234	$N_3^{\text{неуст}}$	+1	$N_3^{\text{неуст}}$	-1
1234	--	--	C_4	+1
Σi		2		0

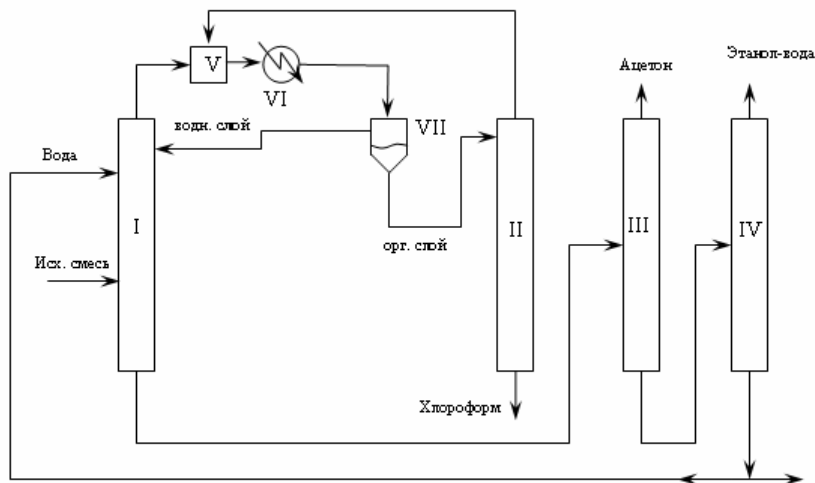


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификации системы ацетон – хлороформ – этанол – вода.

I-IV – ректификационные колонны, V – смеситель, VI – конденсатор, VII – флорентийский сосуд.

Последнее дает возможность без особых сложностей после расслаивания конденсата паров дистиллята выделить из органической фазы чистый хлороформ, используя отгонную ректификационную колонну.

Технологическая схема разделения представлена на рис. 3.

В колонну автоэкстрактивной ректификации I подается исходная смесь состава: $x_1=0.23$ м.д., $x_2=0.35$ м.д., $x_3=0.07$ м.д., $x_4=0.35$ м.д. и разделяющий агент в соотношении 1:8 (кмоль/час). Пар, соответствующий составу азеотропа хлороформ-вода, из первой колонны поступает в конденсатор IV и далее во флорентийский сосуд VII, в котором происходит расслаивание на водную и органическую фазы. Последняя, с преимущественным содержанием хлороформа, подается во вторую (отгонную) колонну, в кубе которой выделяется чистый хлороформ ($x_2=100$ % мол.). Водная фаза возвращается в колонну I или

направляется на очистку. Таким образом, на двухколонном комплексе с флорентийским сосудом (I-V-VI-VII-II) достигается полное отделение хлороформа от ацетона и этанола.

В кубе первой колонны выделяется водная фракция ацетона и этанола, которая поступает в третью колонну, работающую при пониженном давлении. Цель снижения давления – переход от тангенциального азеотропа в составляющей ацетон-вода к азеотропной системе. Дистиллятный продукт – ацетон концентрации 99.7% мол. Кубовый остаток, содержащий этанол и воду, в свою очередь, направляется в четвертую колонну – колонну регенерации разделяющего агента. В дистилляте этой колонны выделяется азеотроп, содержащий 79% мол. этанола. Кубовым продуктом является практически чистая вода, большая часть которой возвращается рециклом в первую колонну.

Параметры работы ректификационных колонн представлены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры работы колонн технологической схемы разделения системы ацетон – хлороформ – этанол – вода.

Колонна	P , мм рт.ст.	ЧТТ	$ТП_{исх}/ТП_{ЭА}$	R	D/W	D	W
I	760	25	20/1	0	0.049	$x_1=0.0$	$x_1=0.027$
						$x_2=0.837$	$x_2=0.0$
						$x_3=0.0$	$x_3=0.008$
						$x_4=0.163$	$x_4=0.965$
II	760	20	3/0	0	0.500	$x_1=0.0$	$x_1=0.0$
						$x_2=0.978$	$x_2=1.0$
						$x_3=0.0$	$x_3=0.0$
						$x_4=0.022$	$x_4=0.0$
III	300	30	20/0	10	0.470	$x_1=0.997$	$x_1=0.0$
						$x_2=0.0$	$x_2=0.0$
						$x_3=0.0$	$x_3=0.008$
						$x_4=0.003$	$x_4=0.992$
IV	760	30	25/0	18	0.011	$x_1=0.006$	$x_1=0.0$
						$x_2=0.0$	$x_2=0.0$
						$x_3=0.780$	$x_3=0.0$
						$x_4=0.214$	$x_4=1.0$

Примечание: в первой колонне соотношение количеств исходной смеси и разделяющего агента находится в соотношении 1/8.

Таким образом, предлагаемая технологическая схема состоит из комплекса автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификации, последовательно соединенных колонн III и IV, в которых осуществляется первое (прямое) заданное разделение смеси ацетон – хлороформ – вода и в целом представляет собой комплекс аппаратов, охваченных внешним рецикловым потоком по разделяющему агенту. Следует отметить, что выбранный метод разделения наглядно представляет три различных примера реализации принципа перераспределения полей концентраций между областями ректификации: про-

цессы с разделяющими агентами, использование особенностей фазового портрета разделяемой системы (в нашем случае расслаивание) и варьирование внешних параметров.

Сравнение полученных результатов с данными натурального эксперимента по ректификации в отдельных колоннах [8] показало их полное соответствие.

Работа выполнена при поддержке Гранта 2.1.2/6880 Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы».

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C – особая точка, соответствующая седлу, CN – особая точка, соответствующая седлоузлу, D – количество потока дистиллята, кмоль/час, N – особая точка, соответствующая узлу, P – давление, мм.рт.ст., R – флегмовое число, x_i – концентрация i -го компонента в жидкой фазе, ТП_{исх.} – тарелка питания исходной смеси, ТП_{ЭА} – тарелка питания экстрактивного агента, ЧТТ – число теоретических тарелок, 1, 2, 3, 4 – индексы компонентов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, № 1. – С.74–85.
2. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С.1351.
3. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко. – М.: Высшая школа, 2010. – 408 с.
4. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.
5. Серафимов, Л. А. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 2. – С.184.
6. А. с. 1100819 СССР, МКИ 5. Способ разделения смеси ацетон-хлороформ-этанол-вода / А. К. Фролова, Т. Г. Павленко, С. В. Бабич, В. В. Береговых, С. В. Львов (СССР); заявлено 08.12.81; опубл. 01.03.84, Бюл. № 4.
7. Огородников, С. К. Азеотропные смеси. Справочник / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган. – Л.: Химия, 1971. – 848 с.
8. Фролова, А. К. Разработка технологических схем разделения полиазеотропных смесей с использованием автоэкстрактивной ректификации: дисс...канд. техн. наук: 05.17.04 / Фролова Алла Константиновна. – М., 1982. – 130 с.
9. Колючкина, Г. Я. Исследование в области разделения гетероазеотропных смесей: автореф. дисс...канд. техн. наук: 05.17.04 / Колючкина Галина Яковлевна. – М., 1972. – 25 с.
10. Лапшина, В. Б. Разработка технологии разделения полиазеотропных смесей растворителей, образующихся в производстве синтетической аскорбиновой кислоты: дисс...канд. техн. наук: 05.17.04 / Лапшина Вероника Борисовна. – М., 1988. – 166 с.
11. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие в двух книгах / В. Б. Коган, В. Н. Фридман, В. В. Кафаров. – М.-Л.: Наука, 1966. – Кн. 1. – 636 с., Кн. 2. – 792 с.
12. Фролова, А. К. Разделение азеотропных смесей / А. К. Фролова. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. – 192 с.
13. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. IX. Тангенциальная азеотропия и общие соотношения между особыми точками разных типов / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. 45, № 6. – С. 1473–1478.