

УДК: 66.048.625

СРАВНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ АГЕНТОВ ПРИ РЕКТИФИКАЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ МЕТАНОЛ – ЭТАНОЛ – ВОДА

© 2024 г. Д. А. Рыжкин^а, В. М. Раева^а, *

^а МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* e-mail: raevalentina1@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 26.03.2024 г.

Принята к публикации 02.04.2024 г.

Представлены результаты расчета схем разной структуры для ректификационного разделения смеси метанол – этанол – вода с агентами, проявляющими различное селективное действие: моноэтаноламин, морфолин, N-метилпирролидон, пирролидин. Рабочее давление колонн в схемах 101.32 кПа. Для пирролидина рассмотрены варианты ввода агента выше и ниже уровня подачи смеси метанол – этанол – вода. По критерию суммарных энергозатрат на разделение рекомендовано использовать экстрактивную ректификацию с моноэтаноламином.

Ключевые слова: схема разделения, экстрактивная ректификация, селективный агент, моноэтаноламин, морфолин, N-метилпирролидон, пирролидин

DOI: 10.31857/S0040357124020094, **EDN:** CTWRBF

ВВЕДЕНИЕ

В различных технологиях получения органических продуктов необходимо разделять многокомпонентные водные смеси [1–10]. Системы, содержащие воду и органические вещества, в большинстве случаев являются азеотропными, поэтому для разделения водных смесей органических веществ используют специальные приемы ректификации, выбор которых определяется особенностями фазового поведения систем и принадлежностью состава базовой (разделяемой) смеси конкретной области ректификации [1, 3, 9]. Для разделения многокомпонентных гомогенных водных систем используют схемы экстрактивной ректификации (ЭР) разной структуры [1, 7–9].

Структуры схем ЭР трехкомпонентных азеотропных смесей являются структурными единицами схем разделения многокомпонентных систем [10, 11]. Наиболее часто ЭР базовой трехкомпонентной смеси проводится в первой колонне схемы (рис. 1). Обязательное условие организации работы колонны ЭР (колонна I) – разновысотный ввод базовой смеси F и экстрактивного агента.

Принципиальным вопросом при разработке вариантов организации ЭР является выбор агента, избирательно влияющего на относительные

летучести разделяемых веществ. Относительную летучесть компонентов $\alpha_{i/j}$ рассчитывают по данным парожидкостного равновесия:

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j}, \quad (1)$$

где i, j – компоненты, y, x – равновесные составы паровой и жидкой фаз соответственно. При наличии в трехкомпонентной системе одного азеотропа введение селективного вещества должно повышать относительную летучесть любого из компонентов, образующих бинарный азеотроп.

Избирательное селективное действие разных ЭА определяет состав дистиллатного потока колонны ЭР тройной смеси: компонент, образующий бинарный азеотроп (рис. 1 а, б, г, е) или бинарная азеотропная смесь (рис. 1 в, д). Полная структура схемы ЭР зависит от выбора заданного разделения в колонне II: прямая последовательность выделения компонентов в трехколонном комплексе (рис. 1 а, б) или непрякая последовательность выделения веществ (рис. 1 г, д). Выбор лучшего варианта среди схем ЭР разной структуры проводится по результатам расчета по выбранному критерию (суммарные энергозатраты на ректификационное разделение или общие годовые затраты).

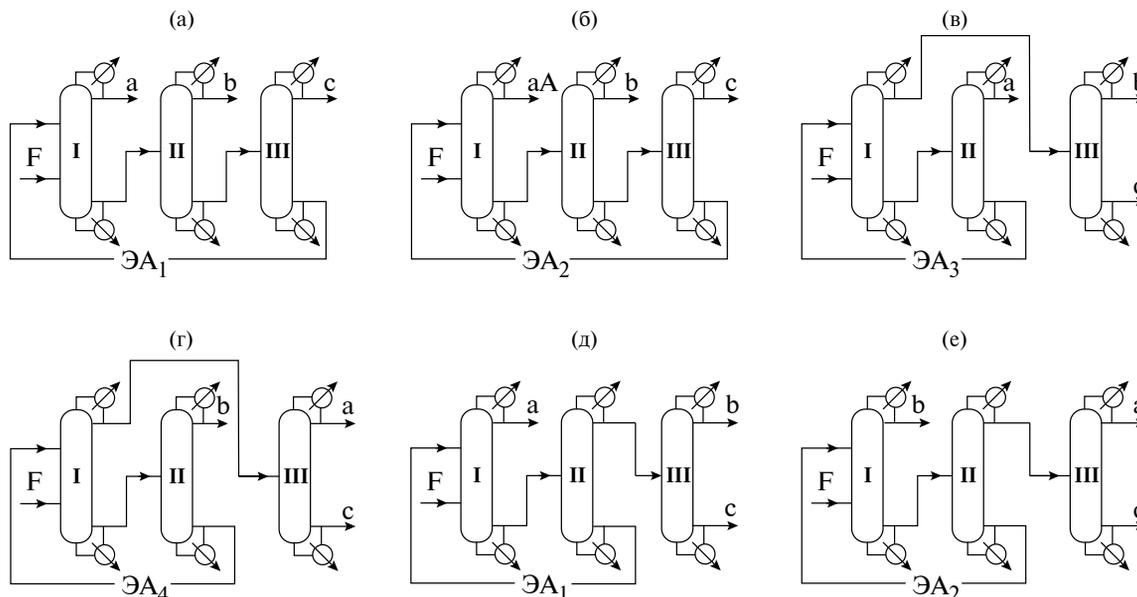


Рис. 1. Принципиальные технологические схемы экстрактивной ректификации трехкомпонентной смеси с агентами, проявляющими различное селективное влияние. ab – бинарный азеотроп; F – разделяемая смесь; ЭА_1 – ЭА_4 – агенты с разным селективным действием; I–III – ректификационные колонны.

Обычно рассматривается разделение базовой смеси с единственным экстрактивным агентом (ЭА): метанол – пропилацетат – толуол, ЭА – анилин [12, 13], ацетон – хлороформ – 1-бутанол, ЭА – диметилформаид [14], ацетон – толуол – 1-бутанол, ЭА – диметилформаид [15]. Реже сравнивают несколько агентов, одинаковым образом влияющих на парожидкостное равновесие производных систем [16–19]. Например, в дистиллатном потоке колонны ЭР смесей циклогексан (а) – бензол (б) – толуол (с) при введении N -метилпирролидона (МП), диметилформаида, анилина или сульфолана выделяют циклогексан (рис. 1а, г) [17–20].

Насколько нам известно, единственный случай разного влияния агентов на парожидкостное равновесие рассмотрен для смеси циклогексан (а) – бензол (б) – циклогексен (с). В присутствии МП (ЭА_1) в дистиллатном потоке колонны ЭР концентрируется циклогексан (А) (рис. 1 а), а при использовании моноэтаноламина (ЭА_2) – бензол (В) (рис. 1 б), т. е. на стадии ЭР достигается цель разделения азеотропобразующих компонентов [21].

Для разделения бинарных азеотропных смесей также предложено использовать агенты с промежуточной температурой кипения [22–26]. Принято считать, что введение селективных веществ с меньшими температурами кипения и молярными энтальпиями парообразования может обеспечивать снижение энергозатрат при ректификационном разделении. Поэтому целесообразно дополнительно рассматривать возможность использования среднекипящих агентов для разде-

ления трехкомпонентных азеотропных смесей. В литературе не обсуждается вопрос об уровне ввода среднекипящего агента: выше уровня ввода базовой смеси как при ЭР или ниже уровня подачи разделяемой смеси как при реэкстрактивной ректификации.

При выборе и сравнении разделяющих агентов для трехкомпонентных смесей обычно оценивают относительную летучесть пар компонентов в присутствии разных количеств дополнительно вводимых веществ (производные 4-компонентные системы) [27], что позволяет более точно прогнозировать качественный результат разделения при ЭР и уточнять расходы агентов [8, 28–30].

При выборе ЭА для исходных смесей, содержащих воду, имеется дополнительное требование. Поскольку вода во многих системах увеличивает относительные летучести органических растворителей, то избирательное влияние дополнительно вводимого агента и воды в производных системах должно быть одинаковым, чтобы исключить снижение селективности и, соответственно, повышение расхода агента.

Смеси метанол (М) – этанол (Э) – вода (В) необходимо разделять в разных технологиях получения органических продуктов [31, 32]. Ранее были предложены схемы ЭР разной структуры для разделения смеси растворителей М – Э – ацетонитрил (АЦН) – В [7]. Расчеты схем ЭР показали, что можно проводить ЭР базовой смеси с глицерином, а выделение АЦН из безводной смеси растворителей – с диметилсульфоксидом. Альтернативным является вариант разделения с использованием агента, селективно повышающего

относительную летучесть АЦН, после отделения которого разделению подлежит смесь М – Э – В.

На основании экспериментальных данных парожидкостного равновесия систем М – Э – В – ионная жидкость при атмосферном давлении сделан вывод о принципиальной возможности использования ионных жидкостей или этиленгликоля в качестве селективных агентов. При разделении смеси М – Э – В с 1-этил-3-метилимидазолия ацетатом, 1-этил-3-метилимидазолия дицианамидом или этиленгликолем, согласно расчетным данным, в дистиллатном потоке колонны ЭР содержатся спирты, а в кубовом потоке – вода и селективный агент [31, 32].

Селективное действие этиленгликоля обусловлено образованием прочных водородных связей между молекулами агента и воды [33]. Экстрактивными агентами могут быть и другие диолы или глицерин, при применении которых результат разделения будет аналогичным: концентрирование спиртов – в дистиллате колонны ЭР, разделение ЭА и воды проводят в колонне П (рис. 1 в, д).

Для крупнотоннажных технологий с непрерывным производственным циклом использование ионных жидкостей ограничено, в первую очередь их стоимостью. Другими лимитирующими условиями являются отсутствие в литературе результатов экспериментальных исследований, посвященных разным аспектам выделения ионных жидкостей из водных смесей, а также методов количественной оценки уровня вредного воздействия ионных жидкостей на окружающую среду [34].

Целью работы является сравнение вариантов ректификации смеси метанол – этанол – вода при введении разделяющих агентов с разным селективным действием и для разных отборов дистиллатного потока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрактивных агентов тестируются вещества, молекулы которых содержат атом азота (табл. 1) и удовлетворяют основным физико-химическим требованиям: оказывают избирательное влияние на относительные летучести разделяемых веществ, не образуют азеотропы с компонентами, не приводят к появлению новых жидких фаз, имеют наибольшие в производной системе (исходная смесь + агент) температуры кипения и молярные энтальпии парообразования.

Дополнительно рассмотрен пирролидин, который является среднекипящим веществом с наименьшей молярной энтальпией парообразования в производной системе, поэтому можно рассматривать организацию его ввода в колонну I как при реэкстрактивной ректификации (ниже уровня ввода базовой смеси).

Таблица 1. Свойства веществ [35]

Вещество	Молекулярная масса, г/моль	$T_{\text{кип}},$ К	$H_v,$ кДж/моль
Метанол	32.04	337.67	35.26
Этанол	46.07	351.43	39.18
Вода	18.02	373.15	40.69
Моноэтаноламин	61.08	443.33	50.23
Морфолин	87.12	401.28	37.97
Пирролидин	71.12	359.69	33.45
N-Метилпирролидон	99.13	477.38	44.65

Фазовые равновесия жидкость – пар моделировали по уравнению NRTL, неидеальное поведение паровой фазы учитывали уравнением состояния Редлиха – Квонга [36]. Параметры бинарного взаимодействия взяты в базе данных программного комплекса Aspen Plus V.10.0.

По данным парожидкостного равновесия производных систем М – Э – В – агент при 101.32 кПа были рассчитаны относительные летучести компонентов (1) для пар Э – В, М – Э, М – В.

В многокомпонентных системах возможны инверсии относительных летучестей веществ. При ЭР бинарной азеотропной смеси $i - j$ под инверсией обычно понимают изменение относительной летучести азеотропобразующих компонентов при увеличении содержания конкретного ЭА в производной смеси: $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} < 1$; $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} = 1$, $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} > 1$ или $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} > 1$; $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} = 1$, $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} < 1$ [28, 37]. Составы производных смесей, для которых наблюдается инверсия $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}}$, расположены на изолиниях $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}} = 1$ [30, 37, 38]. При ЭР бинарной смеси (состав базовой смеси и количество агента закреплены) может реализоваться инверсия $\alpha_{i/j}^{\text{ЭА}}$ при изменении давления [39].

В трех- и многокомпонентных системах присутствуют инверсии относительной летучести разных пар компонентов (инверсии в рядах относительной летучести) [27]. Выявление инверсий в рядах относительной летучести веществ уточняет прогноз результатов ректификационного разделения и требуемые расходы агентов [8, 28].

Для производных систем М – Э – В – ЭА инверсии относительной летучести компонентов в рядах зафиксированы в присутствии морфолина (МФ) и моноэтаноламина (МЭА) при 101.32 кПа (рис. 2). Условие инверсии $\alpha_{\text{Э/М}} = \alpha_{\text{М/В}}$ соответствует содержанию МФ в производной системе $x_{\text{МФ}} = 0.44$ мол. д., $F_{\text{МФ}}: F = 0.8:1$ кмоль/кмоль (2.2 : 1 кг/кг) (рис. 2а). При меньших расходах

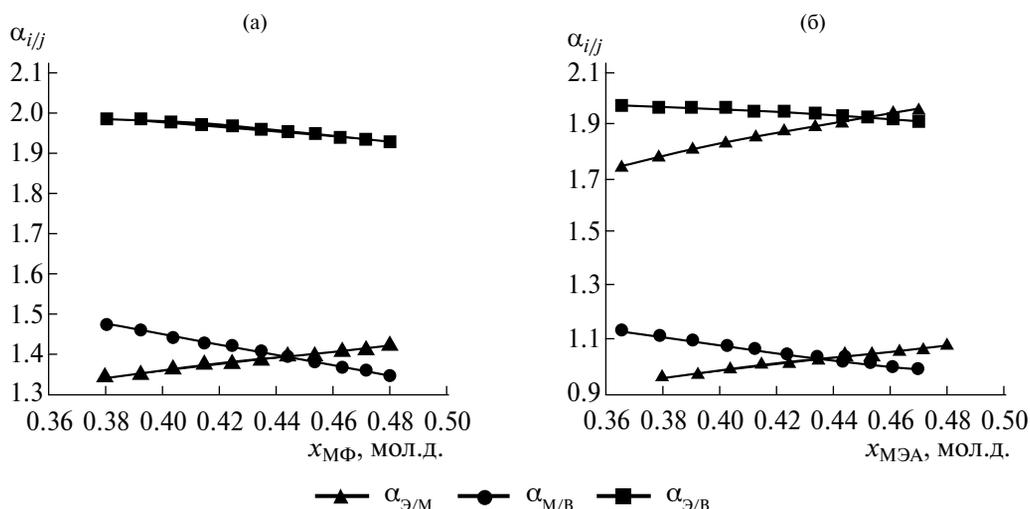


Рис. 2. Ряды относительной летучести компонентов при 101.32 кПа в производных системах, содержащих: а) морфолин; б) моноэтаноламин.

выделение только этанола в дистиллате колонны ЭР невозможно. В случае МЭА инверсия $\alpha_{Э/В} = \alpha_{Э/М}$ наблюдается при $x_{МЭА} = 0.55$ мол. д., расход $F_{МЭА}$: $F = 1.2:1$ кмоль/кмоль (2.3: 1 кг/кг). Согласно данным $\alpha_{i/j}^{ЭА}(x_{МЭА})$, инверсия не влияет на качественный результат ЭР: при любых расходах МЭА прогнозируется концентрирование этанола в дистиллате (рис. 2б).

В производных системах, содержащих МП и пирролидина (ПР), инверсии в рядах относительной летучести отсутствуют. В случае МП $\alpha_{М/Э} \geq \alpha_{М/В} \approx \alpha_{Э/В}$, при содержании МП в производной смеси $x_{МП} \approx 0.877 \div 0.881$ мол. д. $\alpha_{М/Э} = 5.2 \div 5.3$, $\alpha_{М/В} \approx 2.3$, $\alpha_{Э/В} \approx 0.45$. Для $x_{ПР} = 0.53 \div 0.6$ мол. д. в производных смесях имеем соотношение $\alpha_{М/Э} > \alpha_{В/Э} > \alpha_{М/В}$, $\alpha_{М/Э} = 1.95 \div 2$, $\alpha_{В/Э} = 1.45 \div 1.58$, $\alpha_{М/В} = 1.35 \div 1.27$.

Для сравнения избирательного влияния агентов на парожидкостное равновесие производных многокомпонентных систем удобно оценивать селективность веществ, добавляемых к базовой смеси. Для разделяемой бинарной смеси значе-

ния селективности ЭА (2) должны отвечать эмпирическому условию $S_{i/j} \geq 2$ [40].

$$S_{i/j} = \frac{\alpha_{i/j}^{ЭА}}{\alpha_{i/j}}. \quad (2)$$

Условие (2) анализируют также при оценке селективного действия агентов для пар веществ, образующих азеотропы или имеющих близкие относительные летучести, в 4-компонентных системах [29, 41].

Относительные летучести веществ в базовой трехкомпонентной смеси при 101.32 кПа составляют для пары $\alpha_{Э/В} = 1.75$, для спиртов $\alpha_{М/Э} = 1.42$. Значения S (2) приведены в табл. 2. Селективность МФ для всех пар, содержащих этанол, недостаточна, поэтому при меньшем расходе МФ прогнозируется выделение в дистиллате смеси спиртов. При увеличении расхода агента можно прогнозировать концентрирование этанола. Для МЭА результат прогноза ЭР аналогичен, но поскольку селективность для пары Э – М значительно выше, в сравнении с МФ (табл. 2), то требуется меньший расход МЭА для выделения этанола в дистиллатном потоке колонны ЭР.

Таблица 2. Оценка селективности агентов при 101.32 кПа

ЭА	МФ*	МФ	МЭА*	МЭА	ЭА	МП	МП*	ПР*	ПР*	ПР	ПР
$F_{ЭА}: F$	1.8:1	20.5:1	2.1:1	6.1:1	$F_{ЭА}: F$	6.3:1	22.5:1	0.03:1	0.3:1	0.5:1	3:1
$\alpha_{Э/М}$	1.36	1.48	2.46	2.60	$\alpha_{М/Э}$	4.23	5.26	1.44	1.56	1.63	1.58
$\alpha_{М/В}$	0.69	1.19	1.23	1.35	$\alpha_{М/В}$	2.62	2.33	2.44	2.13	1.98	2.08
$\alpha_{Э/В}$	1.97	1.25	2.00	1.93	$\alpha_{В/Э}$	1.62	2.25	0.59	0.73	0.82	0.76
$S_{Э/М}$	1.93	2.10	3.49	3.69	$S_{М/Э}$	2.99	3.71	1.01	1.10	1.15	1.11
$S_{М/В}$	1.71	2.95	3.06	3.35	$S_{М/В}$	1.06	0.94	0.98	0.86	0.80	0.84
$S_{Э/В}$	1.13	0.71	1.14	1.10	$S_{В/Э}$	2.83	3.95	1.03	1.29	1.44	1.33

Примечания: $F_{ЭА}: F$ – кг/кг.

МП оказывает другое влияние на относительные летучести веществ в производной 4-компонентной системе: при меньшем расходе агента при ЭР прогнозируется концентрирование в дистиллатном потоке метанола, при высоком расходе – метанола и воды, поскольку возрастают $S_{M/\text{Э}}$ и $S_{B/\text{Э}}$ (табл. 2).

Для подтверждения прогноза селективного действия ЭА проведены расчеты колонн ЭР при 101.32 кПа (табл. 3). Количество базовой смеси 2403 кг/ч (75 кмоль/ч) состава (масс.%): М – 33.33, Э – 47.93, В – 18.74 (эквимольный состав).

Расчеты ректификации проводили на платформе программного комплекса Aspen Plus V.10.0. по стандартным методикам. Для определения расхода агентов и статических параметров ректификационных колонн (флегмовое число R, число теоретических тарелок N, уровни ввода агента $N_{\text{ЭА}}$ и базовой смеси N_{F}) использовали модуль Sensitivity Analysis. Расходы агентов (кг/кг) варьировали в диапазонах $F_{\text{МФ}}$: $F = (1.5:1) \div (2.5:1)$, $F_{\text{МЭА}}$: $F = (1.5:1) \div (3:1)$ кг/кг. Агенты вводили при 313.15 К, базовую смесь – при температуре кипения.

Результатом ЭР смеси М – Э – В является отделение одного их компонентов. Расчеты колонн ЭР подтвердили прогноз разделения по значениям селективности агентов. В табл. 3 указаны наи-

меньшие количества агентов, обеспечивающие результат ЭР. В табл. 3–5 дополнительно приведены количества отбора дистиллата (кмоль/ч) и расходы агентов (кмоль/кмоль) (указаны в скобках). Расчеты режимов ректификационного разделения проводили для отборов дистиллата 25 и 50* кмоль/ч.

Результат разделения в первой колонне схемы определяет ее полную структуру (рис. 3, 4).

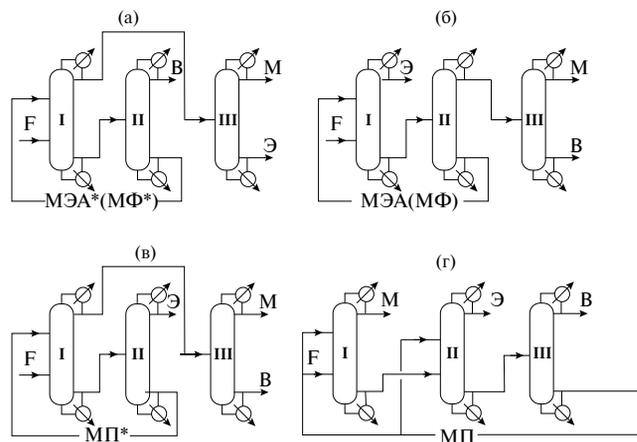


Рис. 3. Варианты разделения смеси метанол (М) – этанол (Э) – вода (В) при экстрактивной ректификации с разными агентами и отборами дистиллата в колонне I: *50 кмоль/ч; 25 кмоль/ч. I–III – ректификационные колонны.

Таблица 3. Результаты разделения и статические параметры колонны экстрактивной ректификации I смеси метанол – этанол – вода при 101.32 кПа

Агент	МЭА*	МЭА	МП	МП*	МФ*	МФ
$F_{\text{ЭА}}: F$	2.1:1 (1.1:1)	6:1 (2.4:1)	6.3:1 (2:1)	22.5:1 (7.3:1)	1.8:1 (0.7:1)	20.5:1 (7.6:1)
$F_{\text{ЭА}}$	5070	14538	15167	54126	4269	49485
N	30	30	30	30	30	50
$N_{\text{ЭА}}/N_{\text{F}}$	3/23	5/19	4/15	6/17	5/18	8/35
R	4.1	0.7	1.4	0.4	4	9.4
D	1948 (50)	1143 (25)	801 (25)	1256 (50)	1944 (50)	1143 (25)
Состав М	40.55	0	99.99	63.77	40.15	0.7
Э	59.13	99.51	0	0.63	59.25	99.01
В	0.32	0.49	0.01	35.6	0.6	0.29
W	5525	15798	16769	55273	4728	50745
Состав М	0.2	5.07	0	0	0.44	1.56
Э	0	0.09	6.86	2.06	0	0.04
В	8.04	2.82	2.69	0.01	9.28	0.88
ЭА	91.76	92.02	90.45	97.93	90.28	97.52
Q_{C}	-2.66	-0.46	-0.59	-0.76	-2.61	-2.83
Q_{T}	3.11	1.69	1.44	5.38	2.81	5.47

Примечание: составы потоков – масс. %.

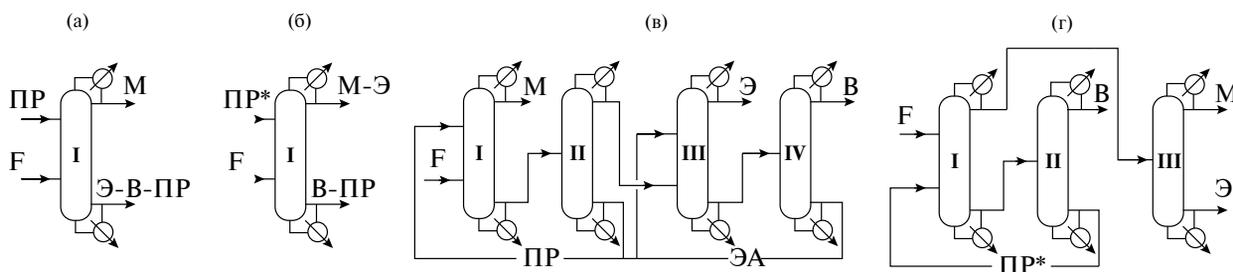


Рис. 4. Варианты разделения смеси метанол (М) – этанол (Э) – вода (В) с пирролидином. Отбор дистиллата в колонне I: *50 кмоль/ч; 25 кмоль/ч. I–IV – ректификационные колонны.

МФ и МЭА проявляют одинаковое избирательное влияние на относительные летучести компонентов в производных 4-компонентных смесях, поэтому при меньших расходах ЭА возможно отделение спиртов от воды, а при больших – практически чистый этанол (рис. 3а, б). При введении МП в дистиллатном потоке колонны ЭР можно выделить водно-метанольную смесь или метанол (рис. 3в, г). В последнем случае не решается задача выделения одного из азеотропобразующих компонентов, поэтому в схеме предусмотрена автоэкстрактивная ректификация с МП в колонне II (рис. 3г).

Для ПР, который является среднекипящим компонентом, рассмотрены разные варианты его ввода в колонну I. При введении ПР выше уровня подачи базовой смеси (рис. 4а, б) в дистиллате прогнозировали выделение метанола (рис. 4а) или смеси спиртов (рис. 4б). Результаты расчетов приведены в табл. 4. Результат разделения, представленный на рис. 4б, не достигнут: в режиме 2* этанол присутствует в дистиллатном и кубовом потоках.

Режимы 3 и 4* относятся к вводу ПР ниже уровня подачи смеси М – Э – В. Они показывают, что увеличение расхода ПР не влияет на результат разделения при отборах дистиллата (25/50 кмоль/ч или 826/1890 кг/ч), а именно: в дистиллатном потоке концентрируются спирты. При этом увеличение расхода ПР приводит к снижению энергозатрат на разделение (режим 3, табл. 4).

ПР неселективен в отношении азеотропной пары Э – В, наибольшие значения относительной летучести зафиксированы для пар, содержащих метанол (табл. 2). Поэтому предложена регенерация ПР в колонне II и дальнейшее разделение водно-этанольной смеси с другим селективным ЭА (рис. 4в). Однако наличие двух колонн регенерации агентов неизбежно увеличит суммарные энергозатраты на ректификационное разделение и капитальные затраты схемы.

Выбор итогового варианта разделения необходимо проводить по результатам расчета полной схемы ЭР. Расчеты ректификационных колонн проводили при 101.32 кПа, ориентируясь на до-

Таблица 4. Результаты разделения и статические параметры колонны I для разных режимов ввода пирролидина при 101.32 кПа

Режим	1	2*	3	4*
Схема	Рис. 4а	Рис. 4б	Рис. 4г	Рис. 4г
$F_{\text{ПР}}: F$	0.5:1 (0.2:1)	0.3:1 (0.13:1)	3:1 (1.4:1)	0.03:1 (0.01:1)
$F_{\text{ПР}}$	1138	711	7183	71
N	40	30	30	30
$N_{\text{ПР}}/N_F$	11/17	8/20	28/13	28/20
R	6	4.4	4.5	7
D	803 (25)	1827 (50)	826 (25)	1890 (50)
Состав М	99.03	43.78	89.56	42.34
Э	0.97	51.76	10.28	55.54
В	0	4.46	0.15	2.12
W	2738	1287	8760	584
Состав М	0.2	0.1	0.7	0.09
Э	41.78	16.01	12.17	17.4
В	16.45	28.66	5.13	70.32
ПР	41.57	55.23	82	12.19
Q_c	-1.72	-2.87	-1.36	-4.17
Q_r	1.75	2.89	1.56	4.17
T_D, K	337.75	343.89	338.48	343.69
T_W, K	358.94	360.90	361.07	361.13

Примечание: составы потоков – масс. %.

стижение товарного качества спиртов, соответствующих требованиям: ГОСТ № 6995–77 1997 г. “Реактивы. Метанол-яд. Технические условия”, чистый (ч), содержание метанола не менее 99 масс.%; ГОСТ № 5962–2013 2014 г. “Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия”, “Экстра”, содержание этанола не менее 94.27 масс. %.

Проведены расчеты вариантов разделения, представленных на рис. 3а–г. При введении МП не удалось получить этанол товарного ка-

чества в колонне II (рис. 3г). Чистота этанола (масс.%) в других режимах отвечает требованиям ГОСТ № 5962–2013: 98.96 (МФ*), 99.0 (МФ), 99.39 (МЭА*), 99.51 (МЭА), 99.72 (МП*).

Согласно собственным результатам и данным [31, 32], содержание органических примесей в воде (масс.%) меняется следующим образом: 6.2 (ЭГ) > 4.5 (МФ*) > 3.0 (1-этил-3-метил имидазолия дицианамид) = 3.0 (МЭА) > 2.5 (МЭА*) > 1.9 (МФ) > 1.7 (МП*) > 0.4 (1-этил-3-метилимидазолия ацетат).

Товарное качество метанола достигается только при выделении спирта из его бинарных смесей с водой (колонна III, рис. 3б, в). Отсутствие примесей этанола достигается при использовании более селективных агентов: 99.9 (МП) и 99.8 (МЭА) масс.%. При введении менее селективного МФ этанол присутствует в дистиллатном потоке колонны II (рис. 3б). При разделении спиртовых смесей чистота метанола составляет 96.3–98.55 масс.% (рис. 3а, б). В вариантах разделения с МЭА спирт товарного качества выделен из водно-метанольной смеси (колонна III, схема на рис. 3б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вариант разделения, предусматривающий выделение метанола в присутствии МП, дискриминирован из-за значительных энергозатрат колонн автоэкстрактивной ректификации и регенерации агента, которые обусловлены сильным разбавлением агентом водно-этанольной смеси (рис. 3г).

В схеме, представленной на рис. 3а, проводится ректификационное разделение смеси спиртов, характеризующейся относительной летучестью, близкой к 1, поэтому даже при высоких значениях R и N в колонне III не удалось выделить метанол товарного качества. Лучший результат разделения – чистота метанола 97.88 масс.% достигнут при использовании более селективного МЭА*. При ЭР с МФ* метанол дополнительно содержит примеси воды, качество спирта ниже – 96.3 масс.%.

Товарное качество спиртов достигнуто при использовании моноэтаноламина, морфолина (рис. 3а, б), N-метилпирролидона (рис. 3в).

Суммарное число теоретических тарелок в ректификационных колоннах схем составляет, соответственно: МФ – 126 (рис. 3б); МП* – 90

Таблица 5. Статические параметры ректификационных колонн и результаты разделения смеси метанол – этанол – вода с моноэтаноламином

Схема	Рис. 3а			Рис. 3б		
	I	II	III	I	II	III
N	30	21	30	30	23	30
$N_{MЭА}/N_F$	3/23	-/7	-/13	5/19	-/7	-/13
R	4.1	1.2	7	0.7	1.8	6.1
$F_{MЭА}$	5070	–	–	14538	–	–
$F_{ЭА}: F$	2.1:1	–	–	6:1	–	–
	(1.1:1)	–	–	(2.4:1)	–	–
D	1948	455	806	1143	1260	802
	(50)	(25)	(25)	(25)	(50)	(25)
Состав М	40.55	2.47	97.88	0	63.56	99.8
Э	59.13	0.01	2.12	99.51	1.14	0.2
В	0.32	97.51	0	0.49	35.29	0
W	5525	5070	1142	15798	14538	458
Состав М	0.2	0	0.06	5.07	0	0.25
Э	0	0	99.39	0.09	0	2.78
В	8.04	0.01	0.55	2.82	0.01	96.97
МЭА	91.76	99.99	0	92.02	99.99	0
T_D, K	343.64	370.77	337.83	351.43	346.46	337.7
T_W, K	416.04	442.84	351.41	420.96	442.84	369.84
Qc	-2.66	-0.62	-1.96	-0.46	-1.51	-1.74
Qr	3.11	0.74	1.97	1.69	1.88	1.75

Примечание: составы потоков – масс. %.

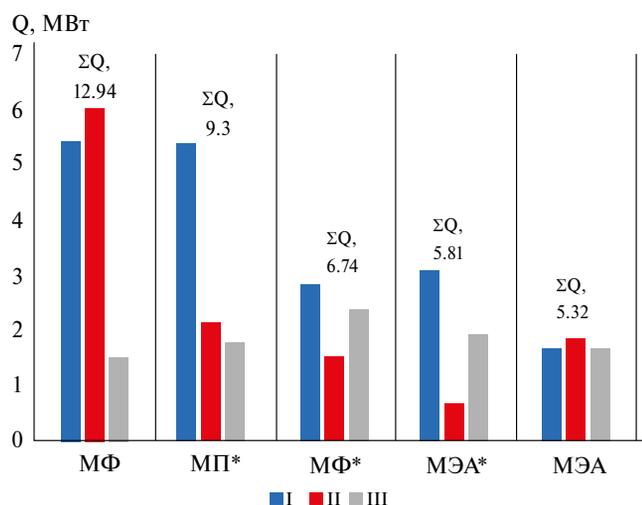


Рис. 5. Сравнение суммарных энергозатрат на разделение вариантов экстрактивной ректификации смеси метанол – этанол – вода. I–III – ректификационные колонны.

(рис. 3в); МФ* – 90 (рис. 3а); МЭА* – 81 (рис. 3а); МЭА – 83 (рис. 3б).

Сравнение суммарных энергозатрат на ректификационное разделение в схемах представлено на рис. 5. Меньшие энергозатраты получены при использовании моноэтаноамина, что обусловлено высокой селективностью агента и, соответственно, его меньшим расходом.

Выбор итогового варианта разделения проводили для режимов с использованием моноэтаноамина, в которых достигнуто товарное качество спиртов (МЭА*, МЭА).

При введении разных количеств экстрактивного агента зафиксированы качественно разные результаты разделения: МЭА* – отбор дистиллата 50 кмоль/ч (1948 кг/ч), расход 2.1: 1 проводится обезвоживание базовой смеси; МЭА – отбор дистиллата 25 кмоль/ч (1143 кг/ч), расход 6.1: 1, отделяется этанол (табл. 5).

В работах [31, 32] представлены результаты расчетов схемы разделения с использованием ионных жидкостей. Корректное сравнение с собственными данными невозможно, т. к. рассмотрены разные составы смесей метанол – этанол – вода (масс. д.): (0.1729; 0.7519; 0.0752) [31, 32] и (0.3333, 0.4793, 0.1874) в представляемой работе. Авторы [31, 32] не привели оценку ТАС (total annual cost) с учетом стоимости ионных жидкостей.

Рекомендована ЭР базовой смеси с введением МЭА, когда в дистиллатном потоке выделен этанол (рис. 3б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для разделения водной смеси метанола и этанола рассмотрены селективные агенты, в при-

сутствии которых при 101.32 кПа не наблюдаются инверсии относительной летучести веществ в производных четырехкомпонентных системах или наличие инверсии не влияет на качественный результат разделения.

Рассмотрены разные режимы организации ввода среднекипящего агента (пирролидина) в ректификационную колонну разделения базовой смеси. Качественные результаты разделения в режимах экстрактивной и реэкстрактивной ректификации не совпадают.

Селективное действие дополнительно вводимого при ректификации агента определяет структуру принципиальной технологической схемы разделения. Одинаковая структура схемы разделения возможна при экстрактивной ректификации с моноэтаноламином или морфолином, а также при введении среднекипящего агента пирролидина (ввод в колонну ниже уровня подачи базовой смеси). Количества агентов для данных случаев составляют: МЭА* – 5070, МФ* – 4269, ПР* – 71 кг/ч.

При ЭР смеси метанол – этанол – вода состава (0.333, 0.4793, 0.1874) масс. д. целесообразно использование агента, позволяющего отделить в колонне ЭР базовой смеси азеотропобразующий компонент (этанол). По результатам оценки суммарных энергозатрат на разделение предложена принципиальная схема экстрактивной ректификации с моноэтаноламином.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 19–19–00620–п)

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	поток дистиллата, кг/ч
F	поток смеси, кг/ч
H_v	молярная энтальпия парообразования, кДж/моль
N	число теоретических тарелок
T	температура, К
Q	тепловые нагрузки колонн, МВт
R	флегмовое число
S	селективности экстрактивных агентов
W	кубовый поток, кг/ч
x	состав жидкой фазы, мол. д.
y	состав паровой фазы, мол. д.
α	относительная летучесть компонентов
B	вода
M	метанол
МП	N-метилпирролидон
МФ	морфолин

МЭА	моноэтаноламин
ПР	пирролидин
Э	этанол
ЭА	экстрактивный агент
ЭР	экстрактивная ректификация

ИНДЕКСЫ

<i>i, j</i>	номера компонентов
кип	кипение
с	конденсатор
г	кипятильник

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frolkova A.K.* Separation of azeotropic mixtures. Physicochemical fundamentals and technological methods. Moscow.: Gumanit. Centr VLADOS, 2010. [*Фролкива А.К.* Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. Монография. М.: Гуманитар. Центр ВЛАДОС, 2010.]
2. *Krupinova O.N., Zhuchkov V.I., Frolkova A.K.* Synthesis and discrimination of process flow sheets for the separation of a reaction mixture of methyl tert-butyl ether production // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. № 3. P. 280. [*Крупинова О.Н., Жучков В.И., Фролкива А.К.* Синтез и дискриминация технологических схем разделения реакционной смеси производства метилтретбутилового эфира // *Теорет. основы хим. технологии.* 2015. Т. 49. № 3. С. 295.] <https://doi.org/10.1134/s0040579515030069>
3. *Sebyakin A.Y., Frolkova A.K.* Separation of ethanol–propan-1-ol–butan-1-ol–water azeotropic mixture // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. P. 750. [*Себякин А.Ю., Фролкива А.К.* Разделение азеотропной четырехкомпонентной смеси этанол – пропан-1-ол – бутан-1-ол – вода // *Теорет. основы хим. технологии.* 2014. Т. 15. № 10. С. 591.] <https://doi.org/10.1134/S0040579515050139>
4. *Okhlopkova E.A., Frolkova A.V.* Comparative analysis of separation schemes of reaction mixtures of epichlorohydrin production in the presence of various solvents. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 6. P. 1028. [*Охлопкова Е.А., Фролкива А.В.* Сравнительный анализ схем разделения реакционных смесей получения эпихлоргидрина в присутствии различных растворителей // *Теорет. основы хим. технологии.* 2019. Т. 53. № 6. С. 681.] <https://doi.org/10.1134/S0040579519060101>
5. *Mayevskiy M.A., Frolkova A.V., Frolkova A.K.* Separation and purification of methyl isobutyl ketone from acetone + isopropanol + water + methyl isobutyl ketone + methyl isobutyl carbinol + diisobutyl ketone mixture // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 25365. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03718>
6. *Anokhina E.A., Rudakov D.G., Afaunov A.A., Timoshenko A.V.* Energy-saving distillation flowsheets for crude isopropanol separation with different solvents // *Chem. Technol. Organic Substances.* 2021. V. 18. № 2. P. 19. [*Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Афаунов А.А., Тимошенко А.В.* Энергосберегающие схемы ректификации изопропанола-сырца с применением разделяющих агентов // *Химия и технология органических веществ.* 2021. Т. 18. № 2. С. 19.] https://doi.org/10.54468/25876724_2021_2_19
7. *Ryzhkin D.A., Raeva V.M.* Analysis of energy consumption of extractive distillation flowsheets of four-component solvent mixture // *Chem ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. № 6. P. 47. [*Рыжкин Д.А., Раева В.М.* Анализ энергопотребления схем экстрактивной ректификации четырехкомпонентной смеси // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. № 6. С. 47.] <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6326>
8. *Ryzhkin D.A., Raeva V.M., Frolkova A.K.* Закономерности экстрактивной ректификации смеси метанол – ацетонитрил – тетрагидрофуран – вода // *Химическая технология.* 2023. Т. 24. № 4. С. 151. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-4-151-159>
9. *Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I.* Features of distillation separation of multicomponent mixtures // *Fine Chemical Technologies.* 2022. V. 17. № 2. P. 87. [*Фролкива А.К., Фролкива А.В., Раева В.М., Жучков В.И.* Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // *Тонкие химические технологии.* 2022. Т. 17. № 2. С. 87.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>
10. *Gaganov I.S., Belim S.S., Frolkova A.V., Frolkova A.K.* Development of flowsheet of separation of a phenol production mixture based on the analysis of phase equilibrium diagrams. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. P. 35. [*Гаганов И.С., Белим С.С., Фролкива А.В., Фролкива А.К.* Разработка схем разделения смеси получения фенола на основе анализа диаграмм фазового равновесия // *Теорет. основы хим. технологии.* 2023. Т. 57. № 1. С. 38.] <https://doi.org/10.31857/S0040357123010049>
11. *Ivanova L.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S.* Synthesis of flowsheets for extractive distillation of azeotropic mixtures // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2005. № 1. P. 16. [*Иванова Л.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С.* Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей // *Теорет. основы хим. технологии.* 2005. Т. 39. № 1. С. 19.] <https://doi.org/10.1007/s11236-005-0022-7>
12. *Frolkova A.V., Shashkova Y.I., Frolkova A.K., Mayevskiy M.A.* Comparison of alternative methods for methyl acetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride mixture separation // *Fine Chemical Technologies.* 2019. V. 14 № 5. P. 51. [*Фролкива А.В., Шашкова Ю.И., Фролкива А.К., Маевский М.А.* Сравнение альтернативных методов разделения смеси метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид // *Тонкие химические технологии.* 2019. Т. 14. № 5. С. 51.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-51-60>
13. *Dolmatov B.B., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.* Isocritical manifolds during extractive distillation of a mixture of methanol-n-propyl acetate-toluene with aniline // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. V. 43. № 2. P. 143. <https://doi.org/10.1134/s0040579509020031>

14. Anokhina E.A., Gracheva I.M., Akishin A. Yu., Timoshenko A.V. Acetone-chloroform-n-butanol mixture separation by the extractive distillation in schemes of two-outlet columns // *Fine Chemical Technologies*. 2017. V. 12. № 5. P. 34. [Анохина Е.А., Грачева И.М., Акишин А.Ю., Тимошенко А.В. Разделение смеси ацетон – хлороформ – н-бутанол с применением экстрактивной ректификации в схемах из двухотборных колонн // *Тонкие химические технологии*. 2017. Т. 12. № 5 С. 34.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-5-34-46>
15. Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Application of diabatic extractive distillation schemes with preliminary separation of azeotropic components for separation of acetone-toluene-n-butanol mixture // *Fine Chemical Technologies*. 2023. V. 18. № 2. P. 83. [Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Применение схем неадиабатической экстрактивной ректификации с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов для разделения смеси ацетон–толуол–н-бутанол. // *Тонкие химические технологии*. 2023. Т. 18. № 2. С. 83.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-83-9>
16. Guo Ch., Wang F., Xing J., Cui P. Thermodynamic and economic comparison of extractive distillation sequences for separating methanol/dimethyl carbonate/water azeotropic mixtures // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 282. P. 120150. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120150>
17. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Ребровская А.Е., Федюшина А.В. Энергосберегающие схемы экстрактивной ректификации смеси бензол-циклогексан-толуол с N-метилпирролидоном. Часть 1. Схемы из двухотборных колонн // *Хим. пром-сть сегодня*. 2015. № 2. С. 47.
18. Yang A., Su Y., Chien I.-L., Jin S, Yan C., Wei Shun, Shen W. Investigation of an energy-saving double-thermally coupled extractive distillation for separating ternary system benzene/toluene/cyclohexane // *Energy*. 2019. V. 186. P. 115756. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.086>
19. Стоякина И.Е., Новрузова А.Н., Раева В.М. Разделение смеси бензол – циклогексан – толуол экстрактивной ректификацией // *Тез. докл. II Всероссийской научно-практической конф. студентов и молодых ученых (Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности)*. СПб: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики. 2021. С. 125.
20. Новрузова А.Н., Стоякина И.Е., Раева В.М. Оценка селективных свойств сульфолана // *Тез. докл. II Междунар. научно-практической конф. студентов и молодых ученых (Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза в условиях импортозамещения)*. Стерлитамак: Уфимский государственный нефтяной технический университет. 2022. С. 657.
21. Suppino R. S., Cobo A.J.G. Influence of solvent nature on extractive distillation of the benzene hydrogenation products // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 42. P. 16397. <https://doi.org/10.1021/ie501753n>
22. Rév E., Lelkes Z., Varga V., Stéger C., Fonyó Z. Separation of a minimum-boiling azeotrope in a batch extractive rectifier with an intermediate-boiling entrainer // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 1. P. 162. <https://doi.org/10.1021/ie020080a>
23. Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X. Thermodynamic Insights on the Feasibility of Homogeneous Batch Extractive Distillation. 4. Azeotropic Mixtures with Intermediate Boiling Entrainer // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 18. P. 6489. <https://doi.org/10.1021/ie2019432>
24. Luyben W.L. Improved design of an extractive distillation system with an intermediate-boiling solvent // *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 156. № 2. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.020>
25. Ma J., Li W., Ni Ch., Li Y., Huang Sh., Shen Ch., Xu Ch. Investigation of distillation systems using heavy or intermediate entrainers for separating toluene – methanol: process economics and control // *J. Chem. Technol. Biotechnology*. 2016. V. 91. № 7. P. 2111. <https://doi.org/10.1002/jctb.4809>
26. Yue R., Lu K., Xu L., Yuan X. Design and control of a novel single-column extractive distillation with internally circulated intermediate boiling entrainer // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 309. P. 123041. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123041>
27. Benyounes H., Frolkova A.K. Aspects of Multicomponent Mixture Separation in the Presence of Selective Solvents // *Chem. Eng. Communications*. 2010. V. 197. P. 901. <https://doi.org/10.1080/00986440903088561>
28. Raeva V.M., Sukhov D.I. Selection of extractive agents for the separation of chloroform – methanol – tetrahydrofuran mixture // *Fine Chemical Technologies*. 2018. V. 13. № 3. P. 30. [Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. № 3. С. 30.] <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
29. Raeva V.M., Gromova O.V. Separation of water – formic acid – acetic acid mixtures in the presence of sulfolane // *Fine Chemical Technologies*. 2019. V. 14. № 4. P. 24. [Раева В.М., Громова О.В. Разделение смеси вода – муравьиная кислота – уксусная кислота в присутствии сульфолана // *Тонкие химические технологии*. 2019. Т. 14. № 4. С. 24.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-24-32>
30. Raeva V.M., Dubrovsky A.M. Comparison of extractive distillation flowsheets for methanol – tetrahydrofuran – water mixtures // *Fine Chemical Technologies*. 2020. V. 15. № 3. P. 21. [Раева В.М., Дубровский А.М. Сравнение схем экстрактивной ректификации смесей метанол – тетрагидрофуран – вода // *Тонкие химические технологии*. 2020. Т. 15. № 3. С. 21.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-21-30>
31. Dong Y., Dai C., Lei Z. separation of the methanol–ethanol–water mixture using ionic liquid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 32. P. 11167. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01617>
32. Liu S., Wang Z., Zhu R., Le Z., Zhu J. [EMIM][DCA] as an entrainer for the extractive distillation of methanol – ethanol – water system // *Green Energy Environment*. 2021. V. 6. № 3. P. 363. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.022>

33. *Thirumaran S., George Gene, Vijay S., Prakash N.* Acoustical and thermodynamical studies of molecular interactions in aqueous ethylene glycol at 303.15, 308.15 and 313.15K // *Int. J. Pharm. Chem. Biol. Sci.* 2013. V. 3. № 3. P. 488. URL: <https://www.ijpcbs.com/archive/ijpcbs-volume-3-issue-3-year-2013.html> (дата обращения 15.08.2023).
34. *Kostikova N.A., Glukhan E.N., Kazakov P.V., Antonova M.M., Klimov D.I.* Assessment of resource-saving technologies in low-tonnage chemical industries for compliance with best available technologies principles // *Fine Chemical Technologies*. 2023. V. 18. № 3. P. 187. [*Костикова Н.А., Глухан Е.Н., Казаков П.В., Антонова М.М., Климов Д.И.* Оценка ресурсосберегающих технологий малотоннажных химических производств на соответствие принципам наилучших доступных технологий // *Тонкие химические технологии*. 2023. Т. 18. № 3. С. 187.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-187-218> <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-187-218>
35. Standard Reference Database of National Institute of Standards and Technology (NIST). 2022. № 69. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
36. *Walas S.* Phase Equilibria in Chemical Engineering Butterworth-Heinemann. 1985. [*Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. / Пер. с англ. под ред. В.С. Бескова. М.: Мир, 1989.]
37. *Лупачев Е.В., Полковниченко А.В.* Влияние экстрактивных агентов на разделение смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол // Сб. тр. Концепции современного образования: вопросы теории и практики. Казань: ООО “СитИвент”. 2020. С. 214.
38. *Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В.* Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ // *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова*. 2013. Т. 8. № 2. С. 18.
39. *Polkovnichenko A.V., Chelyuskina T.V.* Mutual transformations of $\alpha = 1$ lines diagrams of butyl butyrate – butyric acid – separating agent systems // *Chemistry and Technology of Organic Substances*. 2021. V. 17. № 1. P. 21. https://doi.org/10.54468/25876724_2021_1_21
40. *Momoh S.O.* Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes // *Sep. Sci. Technol.* 1991. V. 26. № 5. P. 729. <https://doi.org/10.1080/01496399108049911>
41. *Raeva V.M., Sazonova A. Yu.* Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol // *Chem. Eng. Res. Design*. 2015. V. 99. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>