



Научная статья
05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 661.715.3
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.027

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РЕКТИФИКАЦИОННОМУ РАЗДЕЛЕНИЮ ПОЛУПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТОНА

Юлия Сергеевна Лазуткина ¹, Ольга Михайловна Горелова ²

^{1,2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

¹ lazutkina.u.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8782-6443>

² osgor777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7397-7803>

Аннотация. Работа посвящена созданию малоотходной ресурсосберегающей технологии в производстве ацетона. Предложенные решения реализуются на стадии ректификационной очистки целевого продукта от побочных примесей и сырьевых компонентов. Представлены результаты экспериментального исследования и компьютерного моделирования парожидкостного равновесия в бинарных и многокомпонентных составляющих смеси ацетон – изопропиловый спирт – вода – уксусная кислота. Проведена разгонка по истинным температурам кипения. В результате проведенных исследований была предложена технология выделения ацетона разной кондиции.

Ключевые слова: растворитель, ацетон, ректификация, равновесие жидкость – пар, азеотропия, изопропиловый спирт, органический синтез.

Для цитирования: Лазуткина Ю. С., Горелова О. М. Исследования по ректификационному разделению полупродуктов производства ацетона // Ползуновский вестник. 2021. № 2. С. 194–199. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.027.

Original article

RESEARCH ON RECTIFICATION SEPARATION OF ACETONE PRODUCTION SEMIPRODUCTS

Yulia S. Lazutkina ¹, Olga M. Gorelova ²

^{1,2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ lazutkina.u.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8782-6443>

² osgor777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7397-7803>

Abstract. The work is devoted to the creation of low-waste resource-saving technology in the production of acetone. The proposed solutions are implemented at the stage of rectification purification of the target product from by-product impurities and raw components. The results of experimental research and computer modeling of vapor-liquid equilibrium in binary and multi-component mixture acetone - isopropyl alcohol - water - acetic acid are presented. The distillation by true boiling temperatures was carried out. As a result of this research the technology of separation of acetone of different conditions was proposed.

Keywords: solvent, acetone, rectification, liquid-vapor equilibrium, azeotropy, isopropyl alcohol, organic synthesis.

For citation: Lazutkina, Yu. S. & Gorelova, O. M. Research on rectification separation of acetone production semiproducts. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 194-199. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.027.

ВВЕДЕНИЕ

Энерго- и ресурсосбережение активно входят в нашу жизнь и становятся ее нормой во многих аспектах. Для предприятий отрасли органического синтеза рациональное использование ресурсов тесно связано с минимизацией негативного воздействия на окружающую среду, что добавляет актуальности работам в этом направлении.

Функционирование предприятий химической отрасли сопровождается использованием большого количества разнообразных реагентов, в том числе и токсичных. При синтезе новых соединений, кроме целевых, образуются побочные продукты, зачастую отходы производства, требующие обезвреживания или утилизации [1]. Это усиливает негативное воздействие на окружающую среду, приводит к потерям ценных компонентов, которые при возможном их выделении в товарном виде могли бы с успехом быть использованы в производственных процессах.

Целью работы было создание технологии ректификационного разделения полупродуктов в производстве ацетона (А). Сырьем для синтеза является изопропиловый спирт (ИПС), улавливание продуктов происходит с помощью абсорбции водой (В). Далее водно-органическая смесь, содержащая кроме А, В, ИПС уксусную кислоту (УК), подлежит разделению.

Вышеуказанная система является сложноразделимой – она имеет азеотропию двойную и большей размерности.

Ректификация была и остается ведущим методом разделения жидких смесей, поскольку позволяет получать продукты разделения с высоким содержанием целевых компонентов.

Современное развитие теории и практики ректификации позволяет моделировать этот процесс в широком диапазоне его параметров, при этом выявлять и обходить термодинамические ограничения, такие как азеотропия, тангенциальная зетропия [2, 3]. Для этого необходимо проведение термодинамико-топологического анализа, выявление особенностей фазовых диаграмм и синтез работоспособных способов разделения.

Также в настоящее время проводятся исследования по созданию энергосберегающих ректификационных схем [4]. Рабочими инструментами при этом являются: применение специальных методов ректификации и выбор высокоэффективных разделяющих агентов, параметрическая и структурная оптимизация схем из двухотборных колонн, теплообмен

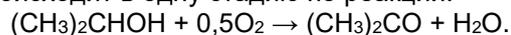
между конденсирующимися и испаряющимися потоками различных ректификационных колонн. Относительно новым направлением экономики энергии при эксплуатации ректификационных установок является проведение процесса в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Такая организация процесса позволяет снизить энергозатраты на разделение до 30 % по сравнению со схемами из двухотборных колонн.

При синтезе схем разделения целесообразно руководствоваться комплексом методов и приемов по энерго- и ресурсосбережению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетон является крупнотоннажным синтетическим продуктом нефтехимии. Его получают из разного сырья, синтез проводят также в различных условиях.

Одним из наиболее популярных в промышленности методов получения диметилкетона является окислительное каталитическое гидрирование ИПС при температуре от 400 °С до 600 °С. Химическое превращение происходит в одну стадию по реакции:



Процесс катализируется соединениями серебра или меди.

Образовавшаяся при дегидрировании парогазовая смесь, помимо целевого продукта реакции, включает в себя уксусную кислоту – продукт побочного процесса.

Парогазовый поток со стадии синтеза идет на абсорбцию водой. В итоге образуется смесь состава, % масс.: вода – 70–80, ацетон – 15–20, ИПС – 2–5, УК – 1–4, которая направляется на ректификационное разделение.

Для разработки разделительного процесса необходимо изучить физико-химические взаимодействия компонентов в растворе, их взаимовлияние. С этой целью изучалось парожидкостное равновесие составляющих изучаемой смеси и был проведен ректификационный анализ.

Разгонка изучаемой смеси осуществлялась на стандартной лабораторной ректификационной колонне периодического действия [5].

В качестве насадки использовались стеклянные кольца. В кубовую емкость загружалась модельная смесь массой 200 г, по составу близкая к промышленной. Колонна выводилась на режим в течение 2 ч до постоянства температуры верха, после чего при флегмовом числе $R = 20$ периодически отбирались порции дистиллята, определялся их вес и доля отбора.

Результаты ректификационного анализа исследуемой смеси приведены на рисунке 1.

Анализируя полученные данные, имеем, что первая фракция была отобрана при температуре от 57,0 °С до 59,5 °С и соответствует техническому ацетону. В ходе ректификационного анализа также выяснилось, что чистый ацетон в дистиллят выделить не представляется возможным.

Затем при температуре 80 °С в дистиллят отгонялась вторая фракция, соответствующая по составу смеси ИПС-В, являющаяся нераздельнокипящей (азеотропом).

Одной из составляющих частей процесса ректификации является создание математической модели фазового пространства разделяемой смеси. Для этого необходимо произве-

сти прогнозирование и математическое описание данных по парожидкостному равновесию (ПЖР) в бинарных системах [1].

Экспериментальные и найденные литературные данные [6] подвергались математическому описанию с помощью уравнения Вильсона:

$$\ln \gamma_1 = - \ln (x_1 + x_2 \lambda_{12}) + x_2 (\lambda_{12} / x_1 + x_2 \lambda_{12} - \lambda_{21} / x_2 + x_{21}),$$

$$\ln \gamma_2 = - \ln (x_2 + x_1 \lambda_{21}) + x_1 (\lambda_{21} / x_2 + x_1 \lambda_{21} - \lambda_{12} / x_1 + x_2 \lambda_{12}).$$

Необходимая информация о ПЖР для систем А–В, А–УК, А–ИПС, В–ИПС, В–УК и системы ИПС–УК была спрогнозирована при помощи групповой модели UNIFAC и также описана с помощью уравнения Вильсона.

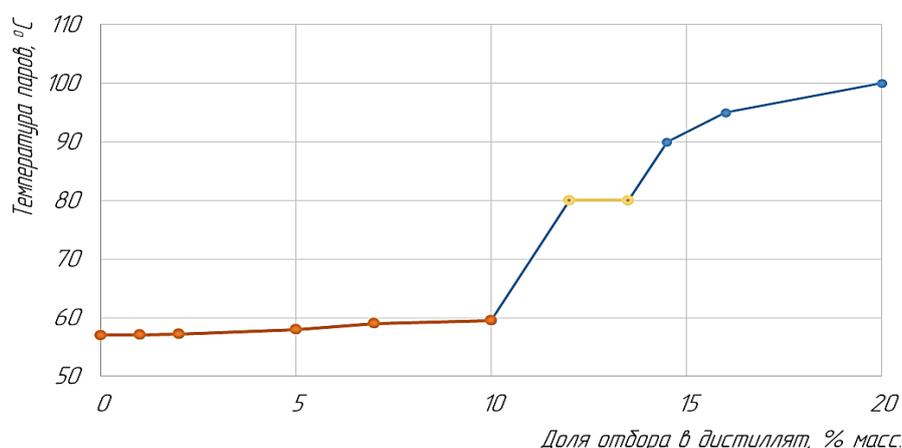


Рисунок 1 – Ректификационный анализ смеси ацетон-изопропиловый спирт–вода–уксусная кислота

Figure 1 - Rectification analysis of acetone-isopropyl alcohol-water mixture acetic acid

Зависимость упругости пара индивидуальных веществ от их температур кипения моделировалась с помощью уравнения Антуана:

$$\lg(P_0) = A - B / (C + T),$$

где P_0 – давление, мм рт. ст.;

T – температура, °С.

Рассчитанные значения констант Антуана для индивидуальных веществ в диапазоне давлений от 1 мм рт. ст. до 760 мм рт. ст. представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры уравнения Антуана

Table 1 - Parameters of the Antoine equation

Вещество	Константа		
	A	B	C
А	7,0586	1162,8800	222,1050
УК	7,6269	1560,3830	211,0352
ИПС	9,0200	2095,8500	258,8770
В	8,1010	1748,8300	235,0120

Математическая обработка данных позволила создать модель фазового пространства жидкость–пар и проводить ректификацию в вычислительном эксперименте.

Результаты математической обработки – параметры бинарного взаимодействия (λ_{12} , λ_{21}) – представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры уравнения Вильсона

Table 2 - Parameters of the Wilson equation

Наименование системы	Параметры	
	λ_{12}	λ_{21}
А–В	0,1002	0,8236
А–УК	1,7210	0,4802
А–ИПС	1,2430	0,6392
В–ИПС	0,6550	0,1018
В–УК	0,9130	0,0561
ИПС–УК	0,4608	1,5760

Адекватность воспроизведения математической моделью реальной картины фазового пространства была подтверждена при

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РЕКТИФИКАЦИОННОМУ РАЗДЕЛЕНИЮ ПОЛУПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТОНА

экспериментальном изучении ПЖР в трехкомпонентных системах для ограниченного числа точек концентрационного симплекса. Для этих же точек с помощью модели была рассчитана равновесная температура кипения. Отклонения расчетной температуры кипения от экспериментальной не превысили 1,0 °С, что является допустимым.

Исследование закономерностей периодической ректификации проводилось в вычислительном эксперименте.

Программа рассчитывает такие параметры, как изменение состава и количества вещества, температуру на всех элементах колонны за заданное время и выдает результаты с заданной требуемой частотой.

Разделение смеси реализуется в ректификационной колонне периодического действия. В дистиллят отбирается фракция ацетона и воды с примесями ИПС. Кубовый продукт колонны будет представлять ИПС–УК–В.

Оптимизация режима работы ректификационных колонн проводилась для определения наилучших параметров их работы. Минимум энергозатрат при получении продуктов заданной кондиции и требованиях, представленных в таблице 3, был принят критерием оптимизации.

В ходе вычислительного эксперимента по периодической ректификации оптимизировались такие параметры колонны, как число теоретических тарелок N и флегмовое число R . При этом определяли время отбора в дистиллят для оценки энергетических затрат и с целью их минимизации.

Оптимизация работы колонны производилась по определенному разработанному алгоритму. В расчет брали различные флегмовые числа (10, 20, 25, 30, 35, 40, 49) и, руководствуясь критерием оптимизации, определяли время работы колонны.

Результаты оптимизации представлены в виде графических зависимостей на рисунке 2.

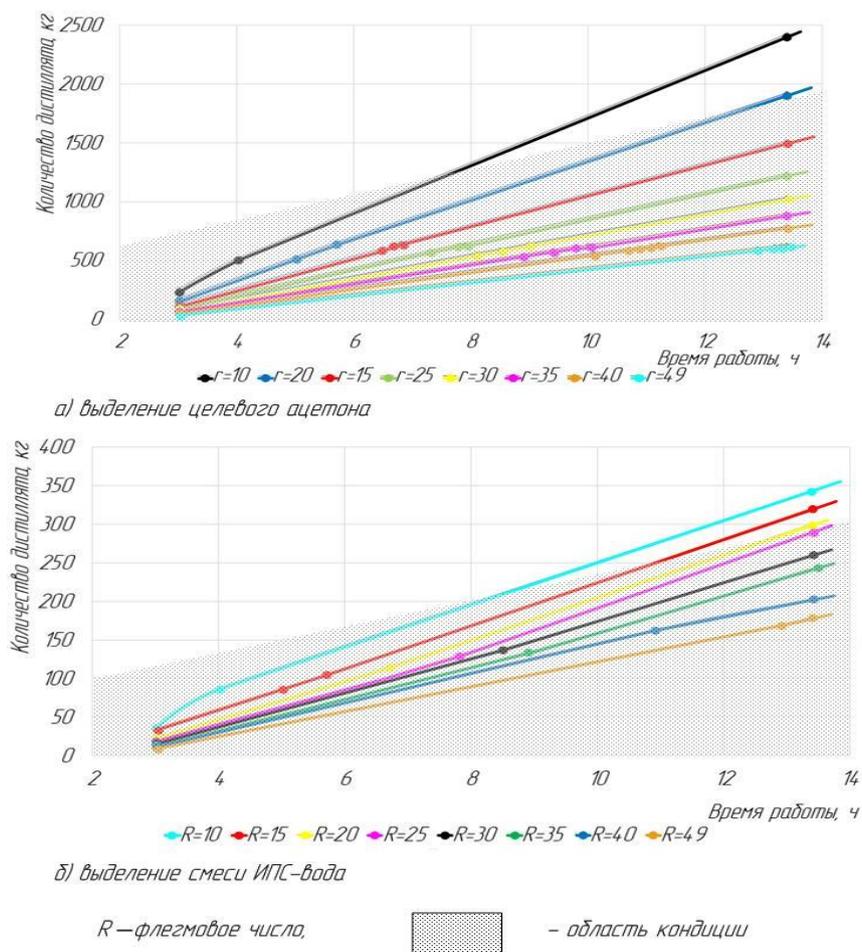


Рисунок 2 – Оптимизация режима работы колонны периодического действия

Figure 2 – Optimization of batch column operating mode

В результате оптимизации были найдены рабочие параметры режима колонны, при которых наиболее полно происходит удовлетворительное выделение целевого компонента:

- диаметр колонны – 1000 мм;
- число теоретических тарелок – 15;
- флегмовое число – 10;
- время работы колонны – 10 ч.

Кубовый остаток колонны представляет собой смесь ИПС–УК–В, поэтому целесообразно провести процесс отбора далее и при этом выделить смесь изопропанола и воды. Ввиду того, что минимальная доля отбора в дистиллят для стабильной работы колонны должна быть не менее 10 %, а содержание ИПС невысокое, будет получена смесь В и ИПС с содержанием последнего от 30 до 37 % масс. Такой продукт находит применение в производстве моющих и чистящих средств.

При оптимизации режима ректификационной колонны непрерывного действия варьировали флегмовое число и общую эффективность колонны при доле отбора в дистиллят 0,165. Результаты расчетов графически приведены на рисунке 3.

Оптимизировались такие параметры, как число теоретических тарелок N и флегмовое число R .

Оптимизация работы колонны производилась по определенному разработанному алгоритму. В расчет брали различные флегмовые числа (5; 7; 10; 15; 20; 30; 50; 100) и

число теоретических тарелок 10; 14; 18; 22; 26; 30; 50; 70.

Руководствуясь требованиями энерго- и ресурсосбережения, оптимальными принимали наименьшие флегмовые числа, позволяющие получить продукт заданной кондиции. По результатам расчетов установили, что ацетон 2 сорта можно получить при флегмовом числе 5 на колонне эффективностью 20 т.т., 1 сорта – при флегмовом числе 10 на колонне эффективностью 20 т.т., высшего сорта – при флегмовом числе 20 на колонне эффективностью 30 т.т.

При выборе между числом теоретических тарелок и флегмовым числом, нужно исходить из того, что расходы энергии и воды являются текущими затратами, и они в большей степени определяются именно флегмовым числом.

Для выделения фракции ИПС–В потребуется еще одна двухходовая колонна непрерывного действия, но значительно меньшей эффективности, чем для выделения ацетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технологические решения, предложенные в работе, позволят получать кондиционные товарные продукты, как целевой, так и сырьевой. Реализация данной разработки будет способствовать энерго- и ресурсосбережению на предприятии и минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

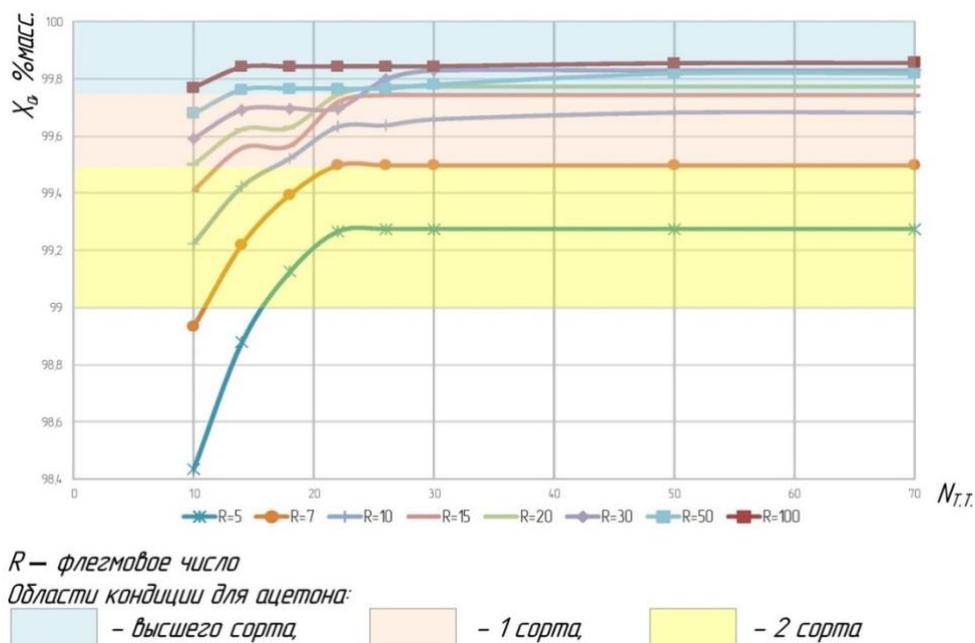


Рисунок 3 – Зависимость содержания ацетона в дистилляте (X_a) от числа теоретических тарелок ($N_{т.т.}$)

Figure 3 - Dependence of acetone content in the distillate (X_a) on the number of theoretical plates ($N_{т.т.}$)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клейменова М.Н., Лазуткина Ю.С., Комарова Л.Ф., Окунева Е.Н. Исследования по созданию ресурсосберегающей технологии в производстве кремнийорганических жидкостей // Ползуновский вестник. № 3. 2009. С. 364–368.
2. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Ососкова Т.Е. Топологические превращения фазовых диаграмм четвертичных систем через стадию граничного тангенциального азеотропа // Российский химический вестник. 69 (11). 2020. С. 2059–2066.
3. Родригес-Донис И., Жербо В., Жулия Х. Термодинамические представления о целесообразности гомогенной порционной экстрактивной дистилляции. 4. Азеотропные микстуры с промежуточным кипящим уловителем // Исследования в области промышленной и технической химии. В. 51. № 18. 2012. С. 6489–6501.
4. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. Т. 8. № 5. 2013. С. 3–19.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
6. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. АН СССР. Всесоюз. ин-т науч.-техн. информации. Москва; Ленинград: Наука. [Ленингр. отд.], 1966. 2 т.

Информация об авторах

Ю. С. Лазуткина – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

О. М. Горелова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 05.05.2021; одобрена после рецензирования 22.05.2021; принята к публикации 01.06.2021.

The article was submitted to the editorial board on 05 May 21; approved after review on 22 May 21; accepted for publication on 01 June 21.

REFERENCES

1. Kleymenova, M.N., Lazutkina, Yu.S., Komarova, L.F. & Okuneva, E.N. (2009). Studies on the creation of resource-saving technology in the production of organosilicon liquids. *Polzunovsky Vestnik*, (3), 364–368. (In Russ).
2. Frolkova, A.V., Frolkova, A.K. & Ososkova, T.E. (2020). Topological transformations of phase diagrams of quaternary systems through the boundary tangential azeotrope stage. *Russian Chemical Bulletin*, 69 (11), 2059–2066. (In Russ).
3. Rodriguez-Donis, I., Gerbaud, V. & Joulia, X. (2012). Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation. 4. Azeotropic mixtures with intermediate boiling entrainer. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(18), 6489–6501. (In Russ).
4. Anokhina, E.A. (2013). Energy saving in the processes of extractive distillation. *Vestnik MITHT*, 8(5), 3–19. (In Russ).
5. Weissberger, A., Proskauer, E. & Riddick, J. (1958). *Organic solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. Moscow: Foreign Literature Publishing House, 520. (In Russ).
6. Kogan, V.B., Friedman, V.M. & Kafarov, V.V. (1966). *Equilibrium between liquid and steam: Handbook*. Moscow: USSR Academy of Sciences. All-Union Institute of Scientific and Technical Information. Leningrad: Nauka. [Leningrad branch] 2 т. (In Russ).

Information about the authors

Yu. S. Lazutkina – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering and Ecology of the Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Polzunov Altai State Technical University.

O. M. Gorelova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering of the Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Polzunov Altai State Technical University.