

УДК 66.048.625+544.015.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СОСТАВА ВОДНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И СПИРТЫ, С ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬЮ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ

© 2025 г. М. М. Сибирцев*, А. К. Фролкова

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

*e-mail: sibirtsev.98@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2025

После доработки 28.03.2025

Принята в печать 26.04.2025

В статье на примере водных систем, содержащих гомологи спиртов и алкилацетатов, показана возможность прогнозирования энергозатрат технологических схем разделения смесей разного состава. Предложены изомерные структуры схем выделения продуктов, базирующиеся на применении обычной и (авто)экстрактивной ректификации. Определены статические параметры работы колонн, обеспечивающие требуемое качество продуктовых потоков. Выявлены зависимости изменения суммарных энергозатрат схем от молекулярной массы компонентов-гомологов и состава исходных смесей.

Ключевые слова: изомерия объектов, фазовая диаграмма, принципиальная схема разделения, (авто)экстрактивная ректификация, энергозатраты

DOI: 10.31857/S0040357125020029 EDN: ncvjgr

ВВЕДЕНИЕ

Повышение энергоэффективности схем ректификационного разделения многокомпонентных смесей в настоящее время является актуальной задачей, вызванной необходимостью импортозамещения продуктов и технологий в основном органическом и нефтехимическом синтезе. Выявление физико-химических закономерностей, определяющих связь структуры фазовой диаграммы со структурой схемы и энергозатратами на разделение, – важный этап разработки/модернизации технологий. Интерпретация указанных закономерностей в значительной степени приобретает общность при исследовании систем, содержащих вещества-гомологи и изомеры [1–3]. Изучение свойств элементов подобия позволяет установить степень влияния физико-химической природы компонентов и состава разделяемой смеси на условия и показатели процесса ректификации. Ранее в работах [2, 3] для систем, компонентность которых увеличивается за счет добавления компонента-гомолога, например, системы ацетон – хлороформ – бензол (+ толуол, + этилбензол), и для систем с закрепленным числом компонентов при замене

одного или двух компонентов на гомолог (спирты, сложные эфиры; водные растворы спиртов) были рассмотрены структуры фазовых диаграмм и схем, которые можно отнести к гомологичным и изомерным объектам.

Исследование закономерностей разделения смесей, содержащих компоненты-гомологи, с использованием понятий схем-гомологов и схем изомеров представляет практический интерес и с точки зрения прогноза величины энергозатрат на разделение других смесей из рассматриваемого ряда. Гомологический ряд схем, в свою очередь, является следствием гомологичности структур фазовых диаграмм, на основании которых синтезируется некоторое множество принципиальных технологических схем разделения (ПТСР) смесей заданного состава.

Подобно гомологическим рядам химических веществ, фазовые диаграммы и схемы, образующие гомологические ряды, характеризуются наличием гомологической разницы. Ею являются компонент-гомолог, увеличивающий на единицу размерность концентрационного симплекса (треугольник, тетраэдр, пентатоп и т.д.), и соответственно дополнительная ректификацион-

ная колонна в схеме для его выделения в виде чистого компонента или азеотропа. С другой стороны, при одинаковом числе особых точек (класс фазовой диаграммы закреплен), числе аппаратов в схеме имеет место изомерия объектов [4]. В работе [5] рассмотрена изомерия как общеметодологическое понятие, т.е. понятие, которое отражает только общие свойства структуры и абстрагируется от частных признаков. Приведены в качестве примеров изомерных химико-технологических объектов множества диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем (изомерия обусловлена различным взаимным расположением особых точек), схемы разделения зеотропных смесей (скелетная изомерия), однородные ректификационные комплексы разделения бинарных смесей с разными типами азеотропов (зеркальная изомерия).

Множество линейных схем ректификации зеотропных смесей при произвольном чередовании в колоннах режимов первого и второго заданных разделений является наиболее ярким проявлением структурной (или скелетной) изомерии в технологических объектах. Число возможных вариантов таких схем определяется известным уравнением [6–7], а их ряд в зависимости от числа компонентов представляет последовательность чисел Каталана [8]. Для n -компонентных зеотропных смесей каждая из схем состоит из $n - 1$ колонны (при отсутствии компонентов, распределенных между кубом и дистиллятом колонны), ей отвечает вполне определенный порядок выделения компонентов и свои энергозатраты на разделение. При представлении схем ректификации в виде графов подобие изомерии химических веществ и технологических схем становится более явным. Данное понятие по сути близко геометрической изомерии, которая возникает при наличии одинаковых связей, но различном их пространственном расположении (схемы-антиподы). Функциональная изомерия относится к случаю, когда объекты различаются функциональными группами. Такими группами в схеме могут выступать функциональные комплексы, в которых реализуется специальный метод разделения азеотропных соавивающих.

Приведенные выше понятия не противоречат типовому алгоритму синтеза схем на основе термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм [9], а скорее дополняют его и позволяют систематизировать информацию с учетом прогностических возможностей такого подхода.

Перспективными с точки зрения теоретических исследований и практических применений являются системы, образующиеся при получении сложных эфиров низших карбоновых кислот этерификацией спиртов уксусной кислотой. В литературе представлены варианты разделения продуктов этерификации уксусной кислоты спиртами за счет использования экстрактивной ректификации с разными разделяющими агентами [10–15], гетероazeотропной дистилляции [16], варырования давления в колоннах [17]; совмещенных реакционно-ректификационных процессов [18–21], гибридных реакционно-экстрактивно-ректификационных процессов [22, 23], первапорации [24], проводится сравнение методов разделения [25]. Большинство специальных методов разделения азеотропных смесей базируется на реализации принципа перераспределения полей концентраций между областями ректификации с разными наборами конечных продуктов [26].

Авторы предлагают перспективные варианты разделения реакционных смесей, но не исследуют работоспособность технологических схем для всего концентрационного пространства. Поскольку качественный состав реакционной смеси может значительно отличаться в каждом конкретном случае, возникает поливариантность возможных решений, что требует адекватных критериев и стратегии выбора предпочтительного способа выделения продуктов. Для сложных схем с рециклами добавляется поливариантность режимов, связанная с определением числа и наборов свободных переменных балансовой задачи [27].

Наличие множества альтернативных решений при разработке схем разделения смесей требует постановки конкретных задач и выбора объектов, позволяющих исследовать искомые закономерности в определенных условиях, которые ограничивают число степеней свободы.

Целью настоящей работы является установление зависимости энергопотребления как интегральной характеристики эффективности схем разделения от природы и состава тройных смесей, в которых компоненты варыруются по гомологическому ряду эфиров и спиртов, а также включают компоненты нормального и изострения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционные смеси получения сложных эфиров уксусной кислоты могут служить удобными модельными объектами для решения поставлен-

ной задачи, поскольку являются широко распространенными в технологии органических веществ и хорошо изученными [28–34]. В настоящей работе предполагается, что при синтезе уксусная кислота берется в недостатке по отношению к спирту, что позволяет рассматривать в дальнейшем методически более простую задачу разделения тройной составляющей реакционной смеси: сложный эфир – спирт – вода. Таким образом, нами исследуются системы этилацетат – этанол – вода, пропилацетат – пропанол – вода, бутилацетат – бутанол – вода, изопропилацетат – изопропанол – вода, изобутилацетат – изобутанол – вода, фазовые диаграммы которых можно представить в виде множества изомеров.

Ранее было показано [35], что система, образующаяся при получении метилацетата, характеризуется более простой структурой диаграммы и формально выпадает из этого множества, поэтому далее не рассматривается. Представляется целесообразным оценить прогностические возможности предлагаемого в работе подхода на примере систем, содержащих сложные эфиры и спирты с более высокой молекулярной массой. Поскольку структура фазовой диаграммы характеризуется наличием трех бинарных и одного тройного азеотропа, схемы обычной ректификации будут сравниваться со специальными методами разделения, в частности, с (авто)экстрактивной ректификацией. Ставится задача выделения всех компонентов в чистом виде (не менее 0.995 мол. д. целевого компонента).

Свойства индивидуальных компонентов, потенциальных разделяющих агентов, используе-

мых на разных стадиях разделения, приведены в табл. 1. Моделирование фазовых равновесий осуществляли с использованием модели NRTL, NRTL-HOC, UNIFAC (для систем с разделяющими агентами этиленгликолем, глицерином, 1,4-бутандиолом). Сравнением с имеющимися экспериментальными данными [28–30, 32–34] подтверждена адекватность моделей (табл. 2). Относительная ошибка описания ПЖР составляет не более 5%, равновесия жидкость–жидкость – до 7%.

При увеличении молекулярной массы эфира снижается его концентрация в азеотропах сложный эфир – спирт; азеотропы эфир – вода, спирт – вода и тройной азеотроп при росте молекулярной массы органических компонентов обогащаются водой. Аналогичные закономерности наблюдаются и в системах, содержащих компоненты-гомологи изомерного строения. При этом концентрации указанных компонентов в азеотропах ниже.

Термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм показывает, что исследуемые трехкомпонентные системы относятся к классу диаграмм 3.3.1, тип 2 по классификации Л.А. Серафимова [37]. На рис. 1 приведены структуры диаграмм фазового равновесия (СДФР) с количественным расположением точек бинарных и тройных азеотропов в двух группах систем, содержащих алкилацетаты и спирты нормального строения (рис. 1а–1в) и изостроения (рис. 1г–1д).

Бинарные азеотропы седловидного типа порождают сепаратрисы, которые делят концентрационный симплекс на три области дистилляции

Таблица 1. Свойства индивидуальных компонентов [36]

Компонент (обозначение)	ММ, г/моль	$T_{\text{кип}}$, °C	ρ , г/см ³	$\Delta H_{\text{вап}}$, кДж/моль
Этилацетат (ЭА)	88.1	77.1	0.902	31.94
Пропилацетат (ПА)	102.1	101.6	0.890	33.92
Бутилацетат (БА)	116.1	126.3	0.881	36.28
Изопропилацетат (ИПА)	102.1	88.54	0.870	32.93
Изобутилацетат (ИБА)	116.1	118.0	0.875	35.90
Этиловый спирт (ЭС)	46.0	78.37	0.789	38.56
Пропиловый спирт (ПС)	60.0	97.4	0.800	41.44
н-Бутиловый спирт (БС)	74.1	117.4	0.810	43.82
Изопропиловый спирт (ИПС)	60.0	82.4	0.785	39.85
Изобутиловый спирт (ИБС)	74.1	108.0	0.802	41.80
Вода (В)	18.0	100.0	1.000	40.61
Этиленгликоль (ЭГ)	62.0	197.3	1.113	50.50
Пропиленгликоль (ПГ)	76.0	188.3	1.036	57.90
Глицерин (ГЛ)	92.0	290.0	1.261	91.70
1,4-Бутандиол (БД)	90.1	235.0	1.017	57.86

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчетных характеристик азеотропов исследуемых систем сложный эфир (1) – спирт (2) – вода (3) при 1 атм

Азеотроп 1-2-3	$T_{\text{кип}}^{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}^{\text{расч}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{отн}}, \%$	$x_{1(2)}^{\text{эксп}}, \text{мол. д.}$	$x_{1(2)}^{\text{расч}}, \text{мол. д.}$	$\Delta x_{\text{отн}}, \%$
ЭА – ЭС	72.0	71.8	0.28	0.5374	0.5530	2.90
ЭС – В	78.2	78.3	0.00	0.8950	0.8950	0.00
ЭА – В*	70.5	71.6	1.56	0.7050	0.6730	4.54
ЭА – ЭС – В*	–	70.5	–	–	0.5370 (0.1810)	–
ПА – ПС	94.7	94.7	0.00	0.3770	0.3660	2.92
ПС – В	87.7	87.5	0.22	0.4255	0.4040	2.15
ПА – В*	–	82.8	–	–	0.4780	–
ПА – ПС – В*	–	82.1	–	–	0.346 (0.153)	–
БА – БС	116.5	117.0	0.43	0.2220	0.2210	0.45
БС – В*	92.7	93.0	0.32	0.2480	0.2360	4.83
БА – В*	91.0	90.5	0.55	0.2928	0.2960	1.09
БА – БС – В*	–	90.0	–	–	0.2190 (0.0940)	–
ИПА – ИПС	80.9	80.6	0.37	0.3340	0.3230	3.29
ИПС – В	80.1	80.2	0.12	0.6880	0.6730	2.18
ИПА – В*	76.6	76.9	0.39	0.6040	0.5900	2.32
ИПА – ИПС – В*	–	75.3	–	–	0.4010 (0.2270)	–
ИБА – ИБС	107.6	107.5	0.00	0.1380	0.1320	4.35
ИБС – В*	90.2	90.4	0.22	0.3280	0.3120	4.88
ИБА – В*	88.5	88.2	0.34	0.3703	0.3540	4.40
ИБА – ИБС – В*	–	87.7	–	–	0.2440 (0.1280)	–

Примечание: * – гетероазеотропы.

I, II, III; диаграмма содержит шесть подобластей ректификации Ia–Iб; IIa–IIб; IIIa–IIIб (рис. 1e).

Как видно, происходит заметная деформация геометрической структуры фазовой диаграммы: границ областей дистилляции и положения нод жидкость – жидкость в области двухфазного расщепления при увеличении молекулярной массы сложного эфира и спирта. Структуры диаграмм систем ПА – ПС – вода и ИПА – ИПС – вода характеризуются более равномерным распределением площади областей дистилляции в концентрационном треугольнике. При этом наличие или отсутствие критических точек на бинодали (закрытая, открытая области расслаивания) не привносит в ПЖР дополнительной специфики.

Синтез схем обычной ректификации смесей показал, что возможно разделение смесей в режиме первого и второго четких заданных разделений (I, II з. р.) на первой колонне с использованием схем – изомеров OP-1, OP-2 и OP-3, OP-4, приведенных на рис. 2. Схемы предназначены для разделения составов, принадлежащих подобласти IIб (OP-1); подобласти IIIa (OP-2);

подобластям IIa, IIб (OP-3); подобластям Ia, Iб (OP-4).

При одинаковом количестве аппаратов схемы – изомеры различаются организацией потоков и порядком выделения компонентов.

Как видно, реализация I з. р. при разделении смесей, обогащенных спиртом (схема OP-1), требует 4 колонн, флорентийского сосуда (**ФС**) и приводит к появлению трех рецикловых потоков, на величину которых оказывает определяющее влияние положение ноды жидкость–жидкость, проходящей через точку тройного азеотропа. Схема OP-2 разделения смесей, обогащенных эфиром или водой, включает 4 колонны, **ФС** и два рецикловых потока.

Предварительные расчеты колонн этих схем показали: невозможность достижения в ряде случаев заданного качества продуктовых потоков (не менее 99.5 мол. %); большие энергозатраты; неоправданно завышенное значение числа теоретических тарелок в первой колонне ректификации смесей ЭА – ЭС – В, расположенных во II области дистилляции, за счет S-образной

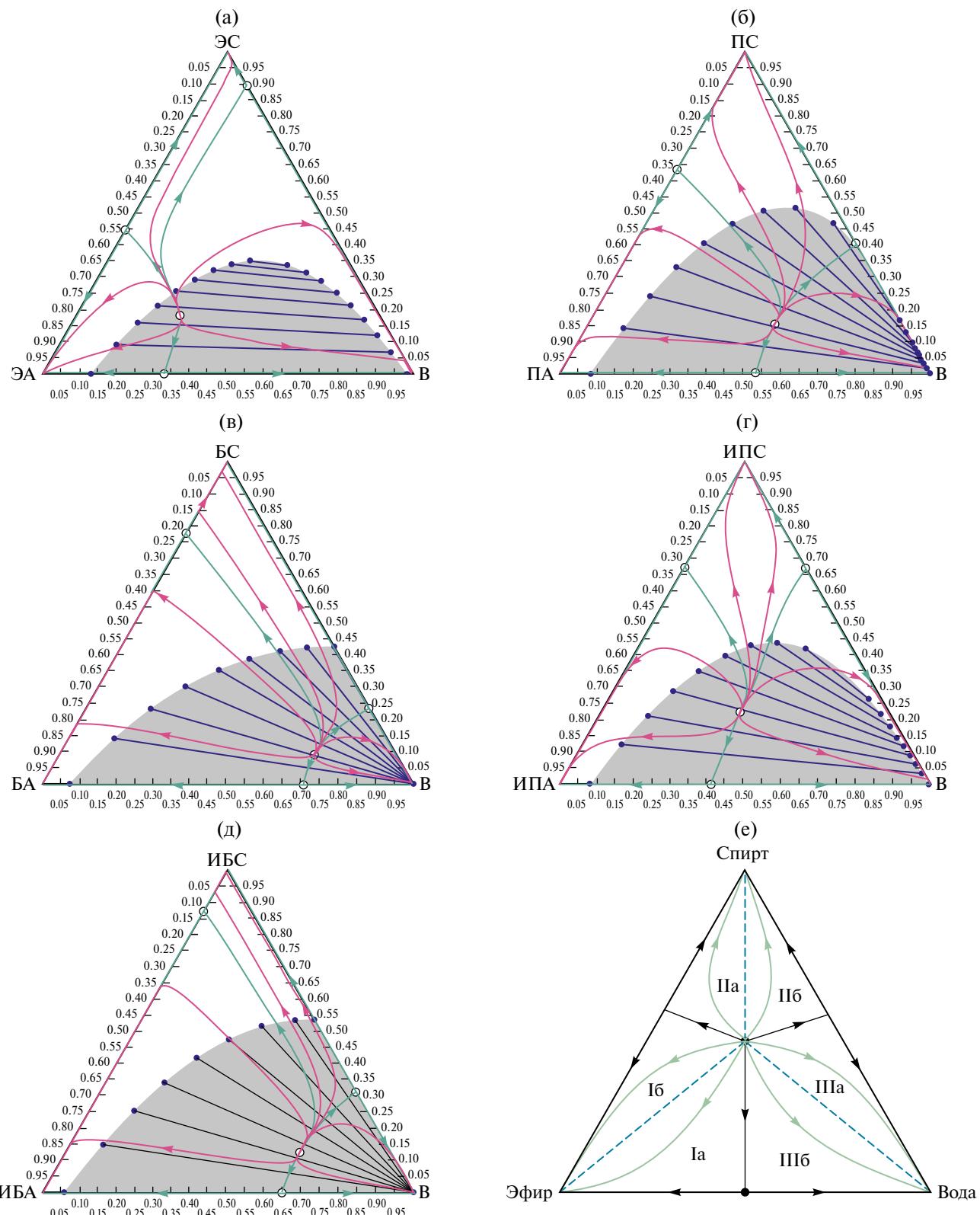


Рис. 1. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем, содержащих алкилacetаты и спирты нормального (а-в) и изостроения (г-д) при 1 атм (равновесие жидкость-жидкость при 20°C); (е) – топологическая структура фазовой диаграммы класса 3.3.1 – тип 2.

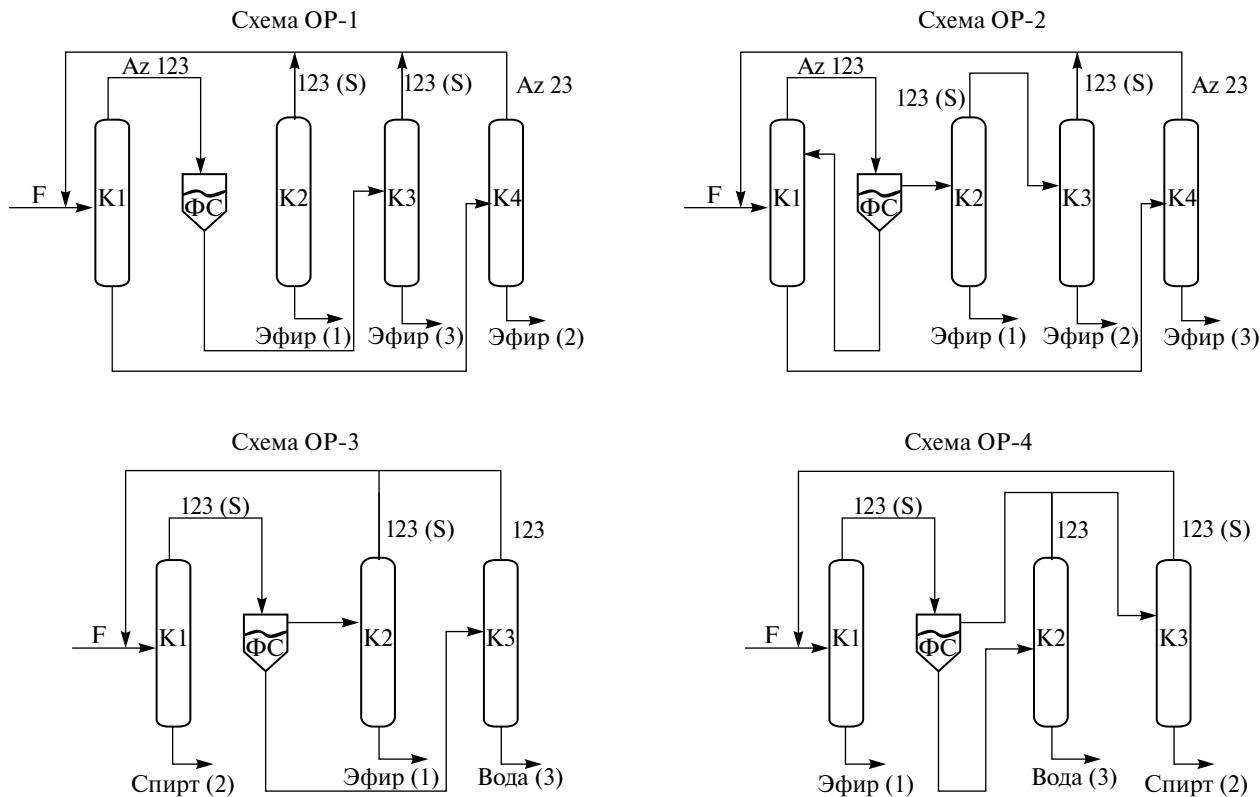


Рис. 2. Структуры схем обычной ректификации смесей разного состава, ориентированные на реализацию четких I (OP-1, OP-2) и II (OP-3, OP-4) заданных разделений.

укладки узкого пучка дистилляционных линий в этой области [38].

Схемы, ориентированные на II з. р. (OP-3, OP-4), более компактны, содержат три колонны и ФС, два или один рецикловый поток. Но их работоспособность зависит от взаимного расположения сепаратрических многообразий и бинодали, что определяет принадлежность составов равновесных жидких слоев разным подобластям ректификации. Стоит отметить, что геометрические элементы фазовых диаграмм рассматриваются для разных процессов, протекающих в разных аппаратах при следующих условиях: жидкость-пар при $P = \text{const}$ в ректификационной колонне и жидкость-жидкость при $T = \text{const}$ во ФС.

Как было показано ранее [39], расчет материального баланса разделительных комплексов с флорентийским сосудом, включающим вынужденные рецикловые потоки, требует определения числа свободных переменных (ЧСП) – числа степеней свободы технологической схемы. В общем случае ЧСП определяется разностью между числом переменных и числом независимых уравнений, связывающих их. Поливариантность решения балансовой задачи влечет необходимость

задания такого набора ЧСП, который обеспечивает наименьшее значение энергозатрат.

Для предложенных схем OP-3 и OP-4 ЧСП равно 2. Возможные вариации с выбором конкретных переменных (D_1, D_2, D_3) приводят к разным соотношениям отборов D/W и, как следствие, значительно отличающимся энергозатратам технологической схемы. На основе предыдущих работ [39, 40] можно сделать вывод, что наиболее предпочтительными переменными для рассматриваемых схем и систем класса 3.3.1–2 являются составы дистиллята первой колонны K1 и колонны выделения эфира/спирта (K2 – схема OP-3, K3 – схема OP-4). Такой выбор определяется следующими причинами: состав потока D_1 задает положение ноды жидкость-жидкость, проходящей через эту точку, что влияет на соотношение водного и органического слоев во флорентийском сосуде (для сравнения разных режимов желательно, чтобы состав D_1 располагался в окрестности тройного азеотропа); реализация четких разделений во всех колоннах, при которых составы D_1, D_2, D_3 одновременно принадлежат сепараторам, в принципе невозможна из-за невыполнения материального баланса [40]. Воду из нижнего слоя

флорентийского сосуда следует выделять в режиме получеткого разделения.

Для исследуемых систем был проведен расчет схем ректификации (ОР-3 и ОР-4) смесей, состав которых находится в подобластях ректификации IIб и Ia, соответственно. Как уже отмечалось, для смеси ЭА-ЭС-В ввиду особенностей взаимного хода сепараторис в окрестности тройного азеотропа, а также незначительной области расслаивания, расчет указанных схем и их сравнение со схемами разделения смесей, содержащих компоненты-гомологи, не проводились. В табл. 3–4 представлены статические параметры работы колонн и энергозатраты схем разделения ОР-3 и ОР-4, обеспечивающие требуемое качество продуктовых потоков. Сравнение схем осуществляется по суммарным энергозатратам в кипятильниках колонн. Расход исходной смеси $F_0 = 100$ кмоль/ч; x_1, x_2, x_3 – концентрации эфира, спирта и вод, соответственно.

Основная доля тепловой нагрузки в схемах ОР-3 и ОР-4 приходится на колонны выделения спирта и эфира (К1, К2 – схема ОР-3, К1, К3 – схема ОР-4), поскольку в них наблюдаются наибольший отбор дистиллята и достаточно высокие значения флегмовых чисел. Последнее связано с неблагоприятным взаимным расположением сепараторис и бинодалей в структуре диаграммы ПЖР при 1 атм. Следует обратить внимание на то, что расчет колонн удалось завершить только при понижении давления в К1 (схема ОР-3) и К3 (схема ОР-4), что, по-видимому, повлияло на изменение положения сепараторис [28] и расширило область работоспособности схем [2, 41]. Для схемы ОР-4 после отделения продуктового

потока эфира в кубе колонны К1 и расслаивания потока $D1$ смешением потоков дистиллята $D2$ и водного слоя ΦC обеспечивается принадлежность точки состава питания колонны К3 при пониженном давлении (табл. 4) ко II области дистилляции.

В целом для предложенных схем обычной ректификации (табл. 3, 4) наблюдается рост величины рецикла и суммарных энергозатрат на разделение смесей при увеличении молекулярной массы компонентов-гомологов в системах. Также общие энергозатраты схем обычной ректификации заметно выше при разделении смесей изомеров, хотя их температуры кипения и теплоты парообразования ниже, чем у гомологов нормального строения (табл. 1). Последнее коррелирует с площадями соответствующих областей дистилляции (рис. 1), т.е. с особенностями геометрической структуры диаграммы ПЖР.

Таким образом, возможности обычной ректификации при разделении исследуемых смесей ограничены структурой фазовой диаграммы ПЖР, ходом над жидкость-жидкость и составами исходной смеси.

Для решения поставленной задачи исследования предложены структуры схем, работоспособные для всех систем и составов исходных смесей, которые базируются на применении специальных методов [2]. К ним относятся схемы, сочетающие комплексы экстрактивной ректификации с одинаковыми или разными разделяющими агентами (РА), автоэкстрактивной ректификации с водой, сочетание ректификации и расслаивания,

Таблица 3. Статические параметры работы колонн схемы ОР-3 для разделения смеси состава $x_1 = 0.05$; $x_2 = 0.80$; $x_3 = 0.15$ мол. д.

№ кол.	P , атм	$N_{\text{общ}}/N_F$ ($G_{\text{опт}}/G_{\text{вод}}$)	R	D , кмоль/ч	Q , кВт	№ кол.	P , атм	$N_{\text{общ}}/N_F$ ($G_{\text{опт}}/G_{\text{вод}}$)	R	D , кмоль/ч	Q , кВт
ПА-ПС-В											
K1	0.7	39/16 (1.28)	3.8	42.55	2267	K1	1.0	42/17 (3.40)	3.4	84.6	3940
ФС	–	–	–	–	–	ФС	–	–	–	–	–
K2	1.0	41/27	3.0	18.88	831	K2	1.0	21/6	0.6	60.4	1015
K3	1.0	6/2	0.1	3.66	50	3K	1.0	20/17	1.5	4.23	131
Σ						Σ					
БА-БС-В											
K1	0.6	55/16 (0.74)	4.8	54.1	3726	K1	0.3	55/14 (1.09)	3.9	69.43	3914
ФС	–	–	–	–	–	ФС	–	–	–	–	–
K2	1.0	58/47	4.4	17.9	1188	K2	1.0	51/36	4.7	31.22	2132
K3	1.0	4/2	0.1	16.1	189	K3	1.0	4/2	0.1	18.21	213
Σ						Σ					
ИБА-ИБС-В											
K1	0.6	55/16 (0.74)	4.8	54.1	3726	K1	0.3	55/14 (1.09)	3.9	69.43	3914
ФС	–	–	–	–	–	ФС	–	–	–	–	–
K2	1.0	58/47	4.4	17.9	1188	K2	1.0	51/36	4.7	31.22	2132
K3	1.0	4/2	0.1	16.1	189	K3	1.0	4/2	0.1	18.21	213
Σ						Σ					
ИТА-ИПС-В											
K1	0.7	39/16 (1.28)	3.8	42.55	2267	K1	1.0	42/17 (3.40)	3.4	84.6	3940
ФС	–	–	–	–	–	ФС	–	–	–	–	–
K2	1.0	41/27	3.0	18.88	831	K2	1.0	21/6	0.6	60.4	1015
K3	1.0	6/2	0.1	3.66	50	3K	1.0	20/17	1.5	4.23	131
Σ						Σ					
ИБА-ИБС-В											
K1	0.6	55/16 (0.74)	4.8	54.1	3726	K1	0.3	55/14 (1.09)	3.9	69.43	3914
ФС	–	–	–	–	–	ФС	–	–	–	–	–
K2	1.0	58/47	4.4	17.9	1188	K2	1.0	51/36	4.7	31.22	2132
K3	1.0	4/2	0.1	16.1	189	K3	1.0	4/2	0.1	18.21	213
Σ						Σ					

Таблица 4. Статические параметры работы колонн схемы ОР-4 для разделения смеси состава $x_1 = 0.60$; $x_2 = 0.10$; $x_3 = 0.30$ мол. д.

№ кол.	P , атм	$N_{\text{общ}}/N_F$ ($G_{\text{опр}}/G_{\text{вод}}$)	R	D , кмоль/ч	Q , кВт	№ кол.	P , атм	$N_{\text{общ}}/N_F$ ($G_{\text{опр}}/G_{\text{вод}}$)	R	D , кмоль/ч	Q , кВт
ПА-ПС-В						ИПА-ИПС-В					
K1	1.0	48/34 (3.4)	1.7	184	5479	K1	1.0	41/30 (3.4)	1.3	290	7045
ФС	—	—	—	—	—	ФС	—	—	—	—	—
K2	1.0	5/2	0.1	11.7	153	K2	1.0	4/2	0.1	35.96	452
K3	0.5	26/8	0.9	144	2934	K3	0.5	22/2	0.2	250	3020
Σ						Σ					
8566						10517					
БА-БС-В						ИБА-ИБС-В					
K1	1.0	30/11 (7.07)	1.2	257.4	6917	K1	1.0	28/10 (1.1)	1.2	320	8188
ФС	—	—	—	—	—	ФС	—	—	—	—	—
K2	1.0	7/3	0.1	1.9	30	K2	1.0	4/2	0.1	125.6	1690
K3	0.5	25/4	0.5	217.4	3833	K3	0.4	34/2	0.2	280	4345
Σ						Σ					
10780						14223					

одиночные колонны. Возможность использования конкретных РА иллюстрируют значения относительной летучести (α_{ij}) азеотропообразующих компонентов в смеси эквимолярного состава при разных количествах РА (табл. 5) и диаграммы хода α_{ij} -линий в исходных тройных системах (рис. 3).

Таблица 5. Значения относительной летучести бинарных составляющих эфир-спирт и спирт-вода тройной смеси эквимолярного состава при разных количествах РА

Бинарная составляющая	Концентрация РА, мол. д.									
	0	0.20	0.40	0.60	0.80	0	0.20	0.40	0.60	0.80
	РА – ЭГ					РА – ПГ				
ЭА-ЭС	1.6	2.3	3.1	4.3	6.2	1.6	1.7	1.7	1.7	1.8
ЭС-В	1.1	1.4	1.7	2.2	2.8	1.1	1.5	2.0	2.4	2.3
ПА-ПС	1.4	2.1	3.2	4.7	7.2	1.4	2.0	2.5	2.7	2.6
ПС-В	0.4	0.5	0.7	1.1	1.6	0.4	0.6	0.8	1.0	1.1
ИПА-ИПС	1.3	1.7	1.9	2.1	2.0	1.3	1.5	1.7	1.8	1.8
ИПС-В	0.7	0.9	1.2	1.7	2.7	0.7	1.0	1.4	1.9	2.2
БА-БС	1.4	1.5	1.6	1.7	1.9	1.4	1.5	1.7	1.7	1.8
БС-В	0.2	0.3	0.5	0.8	1.4	0.2	0.2	0.3	0.5	0.6
ИБА-ИБС	1.4	1.2	0.8	0.5	0.3	1.4	2.0	2.4	2.7	2.5
ИБС-В	0.2	0.3	0.6	1.0	1.6	0.2	0.3	0.5	0.6	0.9
РА – 1,4-БД										
ЭА-ЭС	1.6	2.2	2.6	2.7	2.6	1.6	1.9	2.1	2.1	2.1
ЭС-В	1.1	0.8	0.6	0.5	0.4	1.1	2.1	3.8	6.2	9.5
ПА-ПС	1.4	2.1	2.5	2.8	2.8	1.4	2.0	2.7	3.3	3.6
ПС-В	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.7	1.2	2.0	3.2
ИПА-ИПС	1.3	1.8	2.2	2.5	2.4	1.3	1.9	2.5	3.1	3.4
ИПС-В	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.7	1.3	2.1	3.3	5.2
БА-БС	1.4	2.4	3.4	4.1	4.1	1.4	1.8	2.3	2.8	3.4
БС-В	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.7	1.2	2.0
ИБА-ИБС	1.4	1.9	2.3	2.4	2.6	1.4	1.8	2.3	2.9	3.4
ИБС-В	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.8	1.5	2.7
РА – ГЛ										

Из рис. 3 видно, что для исследуемых тройных смесей с увеличением содержания воды расчет летучесть эфира относительно спирта. Это позволяет при синтезе ПТСР рассмотреть возможность фракционирования смеси в первой колонне с перераспределением воды между дистиллятным и кубовым продуктами. При этом

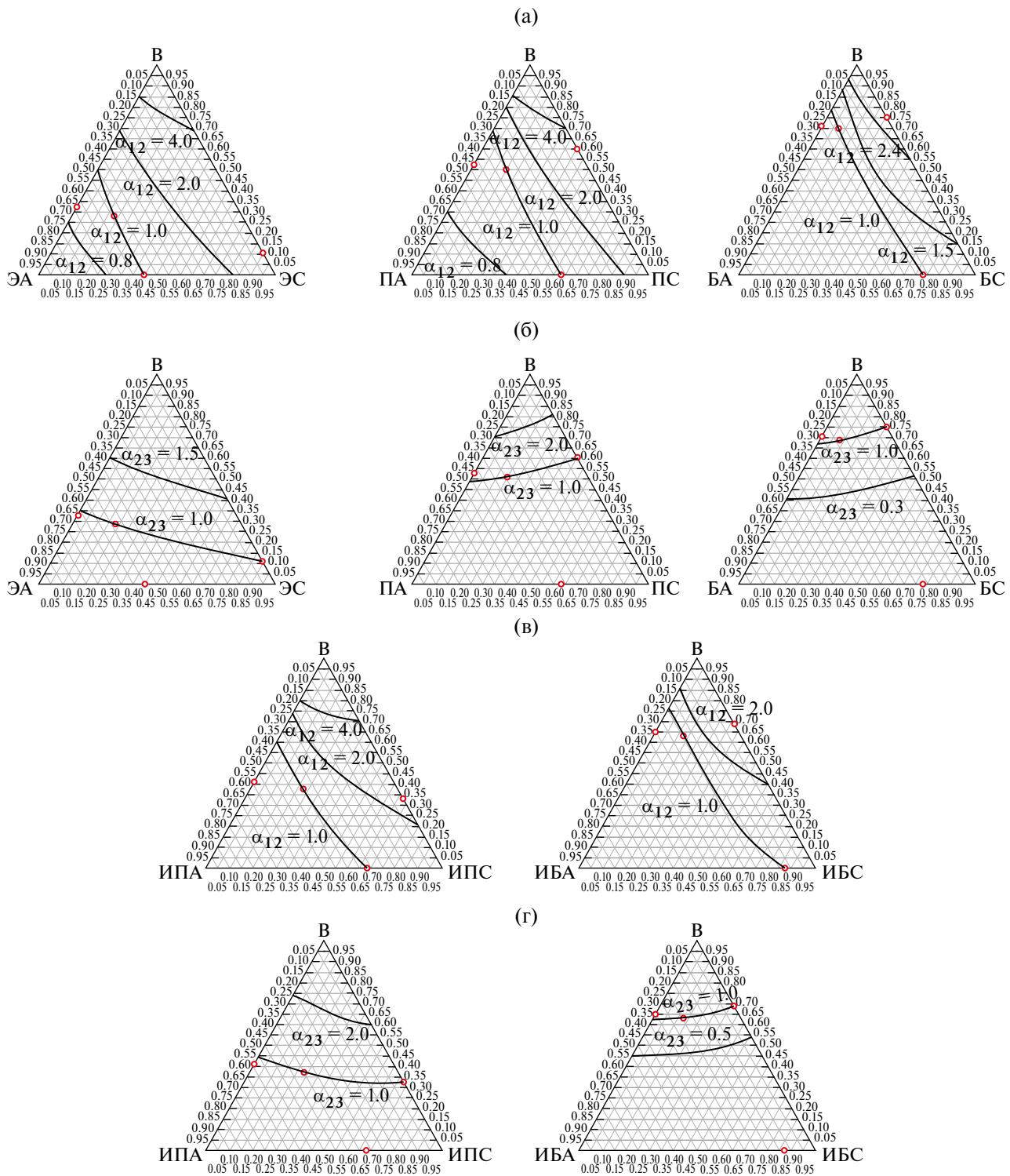


Рис 3. Ход α_{ij} -линий бинарных составляющих эфир (1) – спирт (2) и спирт (2) – вода (3) в исходных системах, содержащих компоненты нормального строения (а, б) и изостроения (в, г) при 1 атм.

обязательным условием является разновысотная подача воды в качестве РА и исходной смеси. Стоит отметить, что с увеличением числа атомов углерода в компонентах-гомологах автоэкстрактивный эффект воды снижается, что обуславливается снижением влияния водородных связей между спиртом и водой.

Для разделения тройных смесей экстрактивной ректификацией выбраны промышленные агенты класса многоатомных спиртов, которые по-разному повышают относительную летучесть бинарных составляющих в производной четырехкомпонентной системе эфир-спирт-вода-РА.

Так, для ЭГ, проявляющего селективность в отношении смесей ЭА-ЭС-В и ПА-ПС-В, экстрактивный эффект более выражен для бинарной составляющей эфир-спирт, в отличие от ПГ, не оказывающего заметного влияния на летучесть алкилацетатов. Для 1,4-БД характерна инверсия летучести в бинарной составляющей спирт-вода. ГЛ как представитель триолов проявляет селективность по отношению ко всем бинарным составляющим, за исключением пары ЭА-ЭС. Таким образом, для различных составляющих селективными РА являются разные

растворители, т.е. при одинаковой структуре схемы возникает поливариантность режимов, связанная с выбором конкретного РА. Структуры принципиальных технологических схем разделения представлены на рис. 4.

Схема А содержит две колонны ЭР с одним и тем же разделяющим агентом, селективным в отношении обеих пар компонентов (эфир-спирт, спирт-вода). Для смесей, содержащих ЭА (ПА, ИПА, БА, ИБА), рекомендован РА – ЭГ (ГЛ). В случае если используются два разных РА, схема А будет представлять сочетание двух комплексов ЭР, каждый из которых включает колонну ЭР и колонну регенерации РА.

Схемы Б и В содержат комплекс АЭР с водой, включающий колонну АЭР (К1) и колонну регенерации РА – воды (К3), поступающей на К1 самостоятельным потоком. Внутри данного комплекса (ФС1) + отгонная колонна К2 образуют дополнительный комплекс для очистки эфира. Далее схемы различаются комплексом разделения водной смеси спирта: для гомогенных смесей предлагается ЭР (для ЭС с ЭГ, для ПС, ИПС с ГЛ) – К4+К5; для расслаивающихся смесей (БС, ИБС) сочетание расслаивания с ректификацией – ФС2+К4.

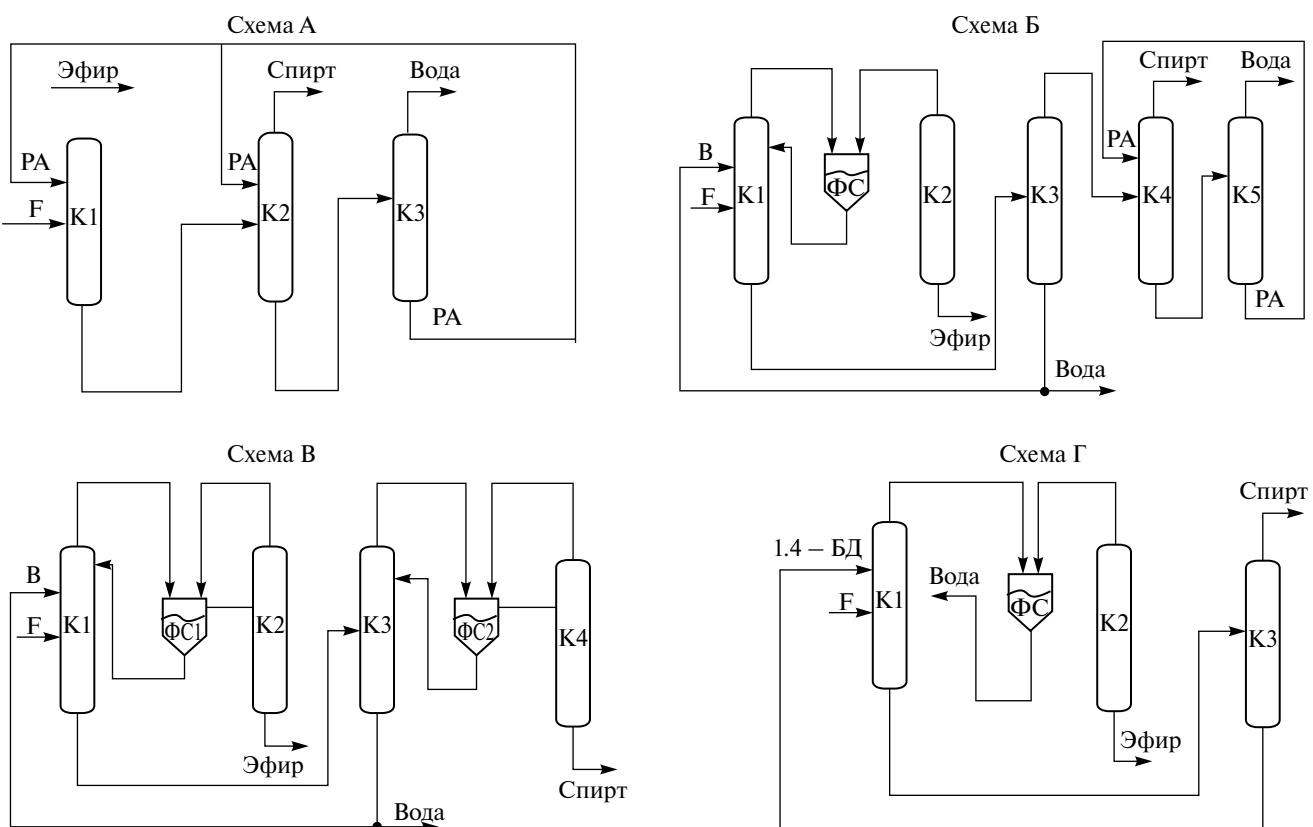


Рис. 4. Структуры схем разделения тройных смесей, базирующиеся на применении специальных методов ректификации.

Схема Г – комплекс ЭР с РА БД и колонной регенерации РА: (К1+К3). В процессе ЭР с 1,4-БД в дистилляте отделяется смесь эфир-вода, которая поступает в комплекс ФС+К2, где после расслаивания дистиллятного потока на отгонной колонне К2 выделяется эфир. Вода, как продуктовый поток, отбирается в виде водного слоя ФС.

Для проведения вычислительного эксперимента по определению статических параметров работы колонн схем выбраны исходные смеси следующего состава: F_1 ($x_1 = 0.45$ мол. д.; $x_2 = 0.15$ мол. д.; $x_3 = 0.40$ мол. д.), F_2 ($x_1 = 0.3$ мол. д.; $x_2 = 0.1$ мол. д.; $x_3 = 0.6$ мол. д.), F_3 ($x_1 = 0.15$ мол. д.; $x_2 = 0.45$ мол. д.; $x_3 = 0.40$ мол. д.), F_4 ($x_1 = 0.10$ мол. д.; $x_2 = 0.30$ мол. д.; $x_3 = 0.60$ мол. д.), F_5 ($x_1 = 0.30$ мол. д.; $x_2 = 0.30$ мол. д.; $x_3 = 0.40$ мол. д.), F_6 ($x_1 = 0.20$ мол. д.; $x_2 = 0.20$ мол. д.; $x_3 = 0.60$ мол. д.), расположенные на секущих концентрационного треугольника $x_1/x_2 = 3 : 1$; $1 : 1$; $1 : 3$ соответственно. Количество исходной смеси 100 кмоль/ч. Качество получаемых продуктов – 0.995 мол. д. целевого компонента. В проектно-проверочном варианте расчета варьировались общая эффективность колонны, уровни подачи исходной смеси и РА, расход РА, флегмовое число. В настоящей работе исследованы схемы А и Б, базирующиеся на разных режимах выделения эфира из исходной

смеси. В табл. 6-7 приведены результаты расчета, систематизированные по исследованным тройным системам (при закрепленной структуре схемы А и Б).

Анализ полученных результатов показывает, что для исследуемых систем с варьированием компонентов по гомологическим рядам сложных эфиров и спиртов увеличение содержания воды в исходной смеси способствует уменьшению общих энергозатрат. Это достигается за счет дополнительного увеличения относительной летучести пары эфир-спирт в присутствии воды в исходной смеси и, соответственно, снижения расхода РА, подаваемого на верх колонны К₁ (РА для схемы А – ЭГ, ГЛ; схемы Б – вода).

Распределение тепловых нагрузок по колоннам также зависит от состава исходной смеси. При содержании воды 60 мол. % и более основная доля энергозатрат приходится на колонну регенерации РА (К3 – схема А; К3 и К5 – схема Б). При содержании воды < 60 мол. % тепловая нагрузка распределяется между колоннами экстрактивной (автоэкстрактивной) ректификации для выделения эфира и спирта (К1, К2 – схема А; К1, К4 – схема Б).

Для составов исходной смеси, расположенных на одном сечении ($x = \text{const}$), суммарные энергозатраты определяются соотношением

Таблица 6. Статические параметры работы колонн и суммарные энергозатраты схемы А разделения смесей разного состава (давление в колоннах 1 атм.)

Система	Секущая	Состав исходной смеси, мол. доли			$N/N_f/N_{PA}$ Флегмовое число R Соотношение F_0/F_{PA}			ΣQ , кВт
		x_1	x_2	x_3	K1	K2	K3	
ЭА-ЭС-В (РА-ЭГ)	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	22/18/6 0.6 100/100	23/15/4 1.0 155/55	11/5 0.4	2517
		0.30	0.10	0.60	17/3/6 0.5 100/75	25/14/4 1.1 145/70	10/5 0.3	
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	23/16/6 0.7 100/100	24/17/4 0.9 170/60	13/6 0.5	2730
		0.20	0.20	0.60	19/14/6 0.6 100/75	24/16/3 1.2 155/60	12/6 0.3	
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	28/16/6 1.0 100/100	22/16/4 0.9 185/85	14/6 0.5	3026
		0.10	0.30	0.60	24/15/6 1.0 100/60	23/16/4 1.1 150/75	12/6 0.3	

Таблица 6. Продолжение

ПА-ПС-В (РА-ГЛ)	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	23/16/3 0.9 100/100	24/14/3 0.3 155/75	12/5 0.1	3833
		0.30	0.10	0.60	21/15/3 0.8 100/75	23/12/3 0.5 145/100	10/5 0.1	3739
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	23/14/3 0.9 100/125	27/18/3 0.9 195/80	11/4 0.3	4433
		0.20	0.20	0.60	25/17/4 1.0 100/75	25/15/3 1.2 155/90	10/5 0.1	3806
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	28/13/3 0.9 100/150	27/18/3 0.8 235/100	11/5 0.2	4991
		0.10	0.30	0.60	22/12/3 0.7 100/125	25/15/3 0.5 215/120	10/5 0.1	4630
БА-БС-В (РА-ГЛ)	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	28/21/5 1.0 100/150	24/14/4 0.2 205/220	13/5 0.4	5951
		0.30	0.10	0.60	26/18/4 0.9 100/125	30/17/4 1.0 195/180	10/4 0.2	5277
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	29/17/4 1.1 100/175	27/19/4 0.2 245/235	12/4 0.5	6625
		0.20	0.20	0.60	29/18/4 0.9 100/150	29/18/4 0.2 230/230	11/5 0.3	6059
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	32/15/4 1.4 100/200	30/19/4 0.2 285/285	14/5 0.6	7452
		0.10	0.30	0.60	31/15/4 1.0 100/175	30/19/4 0.2 265/265	11/4 0.3	6704
ИПА-ИПС-В (РА-ГЛ)	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	26/18/3 0.9 100/100	22/14/3 0.4 155/30	12/5 0.1	3307
		0.30	0.10	0.60	22/15/3 0.8 100/75	18/10/3 0.4 145/45	10/5 0.05	3044
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	26/15/3 1.0 100/130	21/15/3 0.4 200/40	10/4 0.2	3899
		0.20	0.20	0.60	24/15/3 1.1 100/75	21/13/3 0.6 155/40	10/5 0.1	3104
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	29/14/3 0.9 100/175	22/16/3 0.5 260/40	12/6 0.2	4501
		0.10	0.30	0.60	27/14/3 0.5 100/125	23/16/3 0.6 215/40	10/5 0.1	3718

Таблица 6. Окончание

ИБА-ИБС-В (РА-ГЛ)	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	28/18/3 1.0 100/125	24/15/3 0.2 180/90	12/6 0.2	4363
		0.30	0.10	0.60	27/21/3 0.8 100/100	28/15/3 0.2 170/100	10/4 0.1	3932
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	26/16/3 1.1 100/160	22/15/3 0.2 230/140	12/4 0.3	5367
		0.20	0.20	0.60	30/18/3 0.8 100/125	27/17/4 0.2 205/130	10/4 0.2	4623
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	30/17/3 1.7 100/175	24/17/4 0.4 260/170	12/4 0.4	6032
		0.10	0.30	0.60	29/14/4 1.0 100/150	29/19/4 0.2 240/150	10/4 0.2	5151

Таблица 7. Статические параметры работы колонн и суммарные энергозатраты схемы Б разделения смесей разного состава (давление в колоннах 1 атм)

Система	Секущая	Состав исходной смеси, мол. д.			$N/N_f/N_{PA}$ Флегмовое число R Соотношение F_0/F_{PA}					ΣQ , кВт
		x_1	x_2	x_3	K1	K2	K3	K4	K5	
ЭА-ЭС-В	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	28/24/2 0.3 100/240	21/8 0.9	18/7 1.3	22/15/4 0.3 22/10	8/3 0.1	2406
		0.30	0.10	0.60	16/9/2 0.3 100/160	15/4 1.0	8/2 0.1	16/11/3 0.6 40/15	7/3 0.1	2193
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	22/16/3 0.3 100/300	17/5 0.6	12/4 0.4	21/16/3 0.7 58/15	8/4 0.1	3165
		0.20	0.20	0.60	24/18/2 0.3 100/180	16/4 0.8	15/5 1.0	17/12/3 0.3 30/15	11/5 0.3	2022
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	31/21/2 0.1 100/300	15/4 0.8	12/4 1.0	17/13/3 0.4 67/30	8/4 0.1	3569
		0.10	0.30	0.60	26/19/2 0.1 100/210	15/4 0.8	13/5 0.7	15/11/3 0.5 46/20	7/3 0.1	2342

x_1/x_2 . Поскольку выбранные РА (ЭГ, ГЛ) проявляют более высокую селективность в отношении эфира ($\alpha_{\text{эфир-спирт}} > \alpha_{\text{спирт-вода}}$ при $x_{PA} = \text{const}$), то увеличение концентрации спирта в составе F_0 требует большего расхода РА, что увеличивает суммарные энергозатраты.

Для оценки возможности прогноза величин энергозатрат на разделение смесей, содержащих компоненты – соседние гомологи эфира и спирта с большей молекулярной массой, полученные в вычислительном эксперименте зна-

чения представлены графически в координатах “молекулярная масса эфира – суммарные энергозатраты” для закрепленного состава исходной смеси. Статистическая обработка данных показывает, что они адекватно описываются логарифмической функцией. Для проверки достоверности экстраполяции полученных зависимостей на системы АА-АС-В и ИАА-ИАС-В проведено сравнение расчетных и прогнозируемых значений для трех составов исходных смесей: F_1 ($x_1 = 0.45$ мол. д.; $x_2 = 0.15$ мол. д.;

Таблица 7. Продолжение

ПА-ПС-В	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	12/8/2 0.5 100/450	10/4 0.6	10/4 0.3	21/13/3 0.5 42/85	11/5 0.1	3607
		0.30	0.10	0.60	12/8/2 0.4 100/300	10/4 0.7	10/4 0.5	20/12/3 0.4 30/60	10/5 0.1	2502
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	28/24/3 0.4 100/510	8/3 0.1	10/5 0.3	25/16/3 0.8 76/120	9/3 0.1	4935
		0.20	0.20	0.60	19/15/2 0.5 100/320	10/4 0.7	11/3 0.2	25/16/3 0.9 50/75	10/4 0.1	3122
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	26/18/2 0.4 100/500	10/3 0.7	11/4 0.02	23/13/3 0.6 115/200	10/5 0.1	6325
		0.10	0.30	0.60	22/12/2 0.5 100/400	10/3 0.7	11/5 0.05	22/14/3 0.8 79/130	10/5 0.1	4379
БА-БС-В	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	22/18/2 0.5 100/960	8/3 0.1	11/5 0.5	27/17/4 0.2 57/220	11/5 0.2	5973
		0.30	0.10	0.60	22/18/3 0.5 100/850	12/2 0.3	12/4 0.4	33/18/4 0.2 43/140	10/4 0.2	4126
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	28/21/3 0.6 100/1150	8/3 0.1	11/3 0.1	33/19/4 0.2 123/400	10/4 0.15	9465
		0.20	0.20	0.60	30/26/3 0.5 100/760	6/3 0.01	9/4 0.1	37/20/4 0.2 86/270	11/5 0.2	6387
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	27/17/3 0.5 100/1100	6/3 0.01	9/3 0.01	43/22/4 0.2 170/530	10/4 0.15	11482
		0.10	0.30	0.60	23/18/3 0.5 100/820	6/3 0.01	7/3 0.1	35/20/4 0.2 131/420	10/4 0.2	9121
ИПА-ИПС-В	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	18/13/2 0.4 100/320	11/4 0.6	10/3 0.2	21/16/2 0.8 31/15	10/4 0.02	2191
		0.30	0.10	0.60	16/12/2 0.3 100/210	11/3 0.6	10/3 0.2	21/17/3 1.0 22/10	10/4 0.02	1521
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	15/10/2 0.4 100/460	11/4 0.4	8/3 0.2	24/18/3 0.8 60/30	7/3 0.1	3217
		0.20	0.20	0.60	22/17/3 0.2 100/350	13/4 0.5	10/4 0.5	23/17/3 0.7 35/20	8/4 0.1	2103
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	20/13/2 0.5 100/600	10/3 0.6	16/11 0.8	26/21/3 0.9 70/35	10/5 0.05	3926
		0.10	0.30	0.60	21/15/2 0.4 100/440	11/3 0.6	12/6 0.5	24/19/3 0.9 50/25	10/4 0.02	2623

Таблица 7. Окончание

ИБА-ИБС-В	$x_1/x_2 = 3$	0.45	0.15	0.40	24/20/3 0.7 100/820	10/3 0.4	11/3 0.4	25/15/3 0.7 48/100	10/4 0.1	4062
		0.30	0.10	0.60	26/21/3 0.7 100/640	10/3 0.4	13/4 0.6	31/19/3 0.3 30/60	9/3 0.1	2704
	$x_1/x_2 = 1$	0.30	0.30	0.40	24/20/3 0.7 100/850	7/3 0.1	10/2 0.3	26/17/3 0.7 88/170	9/3 0.1	6032
		0.20	0.20	0.60	27/23/3 0.7 100/620	10/3 0.4	11/5 0.2	31/19/3 0.3 60/120	9/3 0.1	3930
	$x_1/x_2 = 1/3$	0.15	0.45	0.40	28/21/3 0.7 100/780	10/3 0.4	15/5 0.1	32/20/4 0.3 135/270	11/5 0.07	7486
		0.10	0.30	0.60	22/13/3 0.6 100/540	10/3 0.4	10/5 0.3	28/17/3 0.3 100/200	9/3 0.1	5853

Примечание: разделяющие агенты в К1 – вода; в К4 – ЭГ (ГЛ) для выделения ЭС (ПС, ИПС).

$x_3=0.40$ мол. д.), $F_3(x_1=0.30$ мол. д.; $x_2=0.30$ мол. д.; $x_3=0.40$ мол. д.) $F_5(x_1=0.15$ мол. д.; $x_2=0.45$ мол. д.; $x_3=0.40$ мол. д.) На рис. 5 показан ход зависимостей суммарных энергозатрат схемы А от молекулярной массы алкилацетата нормального и изостроения при разделении трех составов исходных смесей.

Как видно из графиков, значения энергозатрат всех предложенных схем для систем АА-АС-В и ИАА-ИАС-В, полученные в вычислительном эксперименте с использованием модели NRTL и современного программного обеспечения, коррелируют с прогнозируемыми. В сводной табл. 8 представлены относительные ошибки прогноза энергозатрат на разделение смесей разного исходного состава.

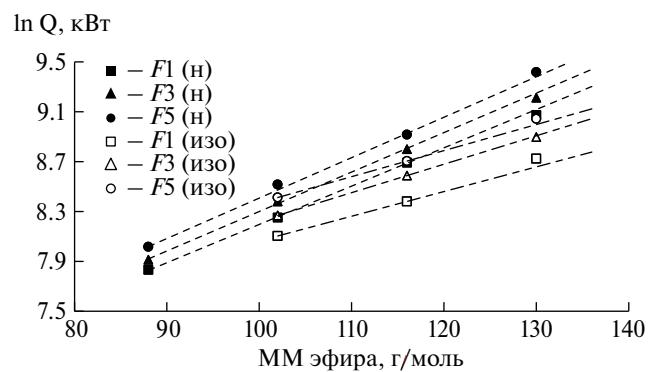


Рис. 5. Зависимости суммарных энергозатрат схемы А на разделение исходных смесей закрепленного состава, содержащих компоненты-гомологи нормального и изостроения: (пунктири, штрихпунктир – линии тренда).

Таблица 8. Сравнение прогнозируемых и расчетных значений энергозатрат на разделение смесей АА-АС-В и ИАА-ИАС-В разного состава с использованием схем А, Б

Схема	АА-АС-В				ИАА-ИАС-В			
	Функция регрессии	$Q_{\text{прор}}$, кВт	$Q_{\text{расч}}$, кВт	$\Delta Q_{\text{отн}} \%,$	Функция регрессии	$Q_{\text{прор}}$, кВт	$Q_{\text{расч}}$, кВт	$\Delta Q_{\text{отн}} \%,$
Состав $F_1(x_1=0.45$ мол. д.; $x_2=0.15$ мол. д.; $x_3=0.40$ мол. д.)								
А	$y = 0.0307x + 5.1232$	9083	8739	3.97	$y = 0.0198x + 6.0848$	5761	6138	6.14
Б	$y = 0.0325x + 4.9114$	9287	9920	6.38	$y = 0.0441x + 3.1945$	7537	7183	5.55
Состав $F_3(x_1=0.30$ мол. д.; $x_2=0.30$ мол. д.; $x_3=0.40$ мол. д.)								
А	$y = 0.0313x + 5.1338$	10454	10013	4.40	$y = 0.0228x + 5.9403$	7364	7306	0.79
Б	$y = 0.0391x + 4.5826$	15765	16617	5.13	$y = 0.0449x + 3.4962$	11307	11635	2.82
Состав $F_5(x_1=0.15$ мол. д.; $x_2=0.45$ мол. д.; $x_3=0.40$ мол. д.)								
А	$y = 0.0322x + 5.1991$	11910	12295	3.13	$y = 0.0209x + 6.279$	8068	8461	4.64
Б	$y = 0.0417x + 4.5036$	20427	20909	2.31	$y = 0.0461x + 3.5731$	14272	13916	2.56

Примечание: y – натуральный логарифм суммарных энергозатрат, кВт; x – молекулярная масса эфира, г/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что в основе рассмотренных процессов разделения лежит информация о фазовом поведении системы (равновесия жидкость-пар, жидкость-жидкость, жидкость-жидкость-пар), базирующаяся на особенностях межмолекулярного взаимодействия, при оценке влияния выбора компонента смеси как представителя гомологического ряда на энергозатраты необходимо учитывать следующее: для синтеза принципиальных технологических схем, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, принципиальной является структура фазовой диаграммы (в частности, взаимное расположение сепаратрис, азеотропов и симплексов расслаивания); для схем, базирующихся на процессе (авто)экстрактивной ректификации, топологическая структура не столь принципиальна. Основная информация, определяющая возможности данных процессов, заложена в диаграммах хода изомногообразий относительной летучести разделяемых пар компонентов в присутствии разделяющих агентов. В обоих случаях возникает проблема поливариантности режимов организации процесса: в первом она связана с выбором и заданием свободных переменных при решении балансовой задачи, во втором — с выбором селективного разделяющего агента.

Прогностические возможности для систем, содержащих компоненты-гомологи (изомеры), разделение которых предполагается в схемах с флорентийскими сосудами (для схемы закрепленной структуры), крайне ограничены, поскольку при увеличении молекулярной массы компонента резко возрастает вероятность изменения структуры фазовой диаграммы (могут пропадать или появляться азеотропы, сепаратрисы, меняться наклон нод жидкость-жидкость и т.д.). Для второго случая (схемы с экстрактивной ректификацией) — прогнозирование результатов разделения (энергозатрат) эффективно, поскольку, как правило, закономерность в изменениях энергии межмолекулярного взаимодействия (в частности, за счет образования водородных связей) в ряду систем, содержащих гомологи, сохраняется.

Отдельно стоит сказать, что закономерности для первого варианта разделения нужно анализировать при одинаковых условиях (при качественно одинаковых закрепленных переменных в балансовой задаче, например, принадлежность состава D_1 тройному азеотропу и реализации четкого разделения в колонне выделения эфира — для схемы ОР-3). Сравнение других вариантов расчета материального баланса некорректно,

особенно учитывая тот факт, что изменение положения D_1 (даже небольшое) может приводить к завышенным значениям дистиллятных потоков при расчете материального баланса и флегмовых чисел при оптимизации параметров работы ректификационных колонн (и, как следствие, энергозатрат), что и показано в работе [40].

Схемы, базирующиеся на обычной ректификации (ОР-3, ОР-4), работоспособны для ограниченного круга составов исходной смеси, и с точки зрения энергозатрат более предпочтительна организация II заданного разделения. Данные вычислительного эксперимента по расчету схем А и Б, базирующихся на использовании (авто)экстрактивной ректификации, показали, что эти схемы энергетически более выгодны, чем обычная ректификация, и работоспособны практически для всех составов исходных смесей. Показано положительное влияние присутствия в исходной смеси воды на показатели процесса автоэкстрактивной ректификации и экстрактивной ректификации с другими разделяющими агентами.

Установлены следующие закономерности влияния состава исходной смеси и молекулярной массы сложных эфиров и спиртов на энергозатраты процесса (авто)экстрактивной ректификации:

для смесей, составы которых расположены на секущих с соотношением концентраций эфира/спирта 3/1, 1/1, 1/3, для всех систем наблюдается снижение расхода разделяющего агента, энергозатрат на процесс в первой колонне и суммарных энергозатрат по схеме в целом. Последнее объясняется положительным влиянием воды, присутствующей в исходной смеси, на относительную летучесть пары эфир-спирт;

для смесей, составы которых расположены на сечениях с постоянной концентрацией воды (0.2; 0.4; 0.6), для всех систем с увеличением концентрации спирта повышаются расход разделяющего агента, энергозатраты на процесс в первой колонне и суммарные энергозатраты по схеме в целом;

для всех изученных систем сформулированные в пп. 1, 2 закономерности сохраняются, причем с увеличением молекулярной массы компонентов-гомологов энергозатраты возрастают; их значение для компонентов изостроения ниже, чем для компонентов нормального строения.

Для компонентов-гомологов нормального и изостроения показана возможность использования разработанного подхода при прогнозе энергозатрат на системы, содержащие компоненты с большей молекулярной массой. Достиг-

нuto удовлетворительное согласование (относительная ошибка не более 6%) прогнозируемых и расчетных величин энергозатрат на разделение смесей амилацетат – амиловый спирт – вода, изоамилацетат – изоамиловый спирт – вода для трех выбранных составов исходных смесей и двух схем различной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного задания № FSFZ-2023-0003.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ΔH_{vap}	энталпия парообразования, кДж/моль;
N	число теоретических тарелок;
P	давление, кПа;
Q	тепловая нагрузка, кВт;
T	температура, °C;
α	относительная летучесть;
M_M	молекулярная масса, г/моль;
G	расход, моль/ч
Δ	относительная ошибка.

ИНДЕКСЫ

1	эфир;
2	спирт;
3	вода;
Σ	суммарный;
экспр	экспериментальное значение;
расч	расчетное значение;
прогн	прогнозируемое значение;
орг	органический слой;
вод	водный слой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фролкова А.К., Крупинова О.Н., Серафимов Л.А. Исследование гомологических рядов разделительных комплексов, основанных на кривизне разделяющего многообразия // Хим. пром. 1999. № 7. С. 33.
- Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010.
- Frolkova A.V., Frolkova A.K., Zhuchkov V.I., Makhnarilova Y.G. Homology and isomerism of the structures of phase diagrams and distillation flowsheets // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. P. 818.
- Химическая энциклопедия. Т. 2 / под ред. Кунянича И.Л. М.: Научное изд-во “Большая Российская энциклопедия”, 1998.
- Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Изомерия как общенаучное понятие // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 54.
- Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: Изд. АН СССР, 1960.
- Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.Б. Определение числа вариантов технологических схем ректификации n -компонентных зеотропных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 3. С. 292.
- Gardner M. Catalan Numbers. Ch. 20 in Time Travel and Other Mathematical Bewilderments. New York: W. H. Freeman. 1988. P. 253.
- Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
- Shoutao M., Xianyong S., Lumin L., Yunfei S., Qi P., Lanyi S. Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process using ionic liquids as entrainer for separating ethyl acetate-ethanol-water ternary mixture // Sep. Pur. Tech. 2019. V. 226. P. 337.
- Клинов А.В., Хайруллина А.Р., Малыгин А.В., Давлетбаева И.М. Экстрактивная ректификация азеотропной смеси этилацетат – этанол – вода в присутствии аминоэфира борной кислоты // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 6. С. 697.
- Zhaoyou Z., Yongsaeng R., Hui J., Xin L., Yong W., Yinglong W. Process evaluation on the separation of ethyl acetate and ethanol using extractive distillation with ionic liquid // Sep. Pur. Tech. 2017. V. 181. P. 44.
- Berg et al. Separation of n-propylacetate from n-propanol and water by extractive distillation // Pat. 4676874 USA. 1987.
- Zhang Z., Wu K., Qinjin Z., Tao Z., Debiao Y., Ru Y., Wenxiu L. Separation of ethyl acetate and ethanol azeotrope mixture using dialkylphosphates-based ionic liquids as entrainers // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 454. P. 91.
- Lin H.M., Yeh C.E., Hong, G.B., Lee M.J. Enhancement of liquid phase splitting of water + ethanol + ethyl acetate mixtures in the presence of a hydrophilic agent or an electrolyte substance // Fluid Phase Equilib. 2005. V. 237. P. 21.
- Janakey V.K.P., Sai P.S.T., Balakrishna A.R. Heterogeneous azeotropic distillation for the separation of n-propanol + water mixture using n-propyl acetate as entrainer // Fluid Phase Equilibria. 2017. doi: 10.1016/j.fluid.2017.05.012.
- Yang J., Zhou M., Wang Y., Zhang X., Wu G. Simulation of Pressure-swing Distillation for Separation of Ethyl Acetate-Ethanol-Water // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 274. P. 012026 doi:10.1088/1757-899X/274/1/012026.

18. Писаренко Ю.А., Кардона К.А., Серафимов Л.А. Реакционно-ректификационные процессы: достижения в области исследования и практического использования. М.: Луч, 2001.
19. Назанский С.Л., Фролкова А.К., Жучков В.И. Создание технологии получения втор-бутилацетата на основе комплексного анализа реакционной и ректификационной составляющих // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 11. С. 1985.
20. Yuanyuan C., Qingrui Z. Simulation, optimization and intensification of the process for co-production of ethyl acetate and amyl acetate by reactive distillation // Proc. Safety Env. Prot. 2023. V. 171. P. 607.
21. González D., Bastidas P., Rodríguez G., Gil I. Design alternatives and control performance in the pilot scale production of isoamyl acetate via reactive distillation // Chem. eng. research and design. 2017. V. 123. P. 347.
22. Chao W., Yu Z., Linlin L., Lei Z., Jian D. Design and comparison of energy-saving double column and triple column reactive-extractive hybrid distillation processes for ternary multi-azeotrope dehydration // Sep. Pur. Tech. 2021. V. 259.
23. Yang S., Shirui S., Weifeng S., Mengna B., Jingzheng R. Towards sustainable separation of the ternary azeotropic mixture based on the intensified reactive-extractive distillation configurations and multi-objective particle swarm optimization // J. Clean. Prod. 2022. V. 332. P. 130116.
24. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M. Separation of acetic acid – methanol – methyl acetate–water reactive mixture // Chem. Eng. Science. 2013. V. 101. P. 586. DOI: 10.1016/j.ces.2013.05.055
25. Jozsef Toth A. Comprehensive evaluation and comparison of advanced separation methods on the separation of ethyl acetate–ethanol–water highly non-ideal mixture // Sep. Pur. Tech. 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seprpur.2019.05.051>
26. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193.
27. Фролкова А.В., Аблизин М.А., Маевский М.А., Фролкова А.К. Поливариантность расчета материальных балансов схем разделения трехкомпонентных смесей различной физико-химической природы // Тонкие хим. техн. 2016. Т. 11. № 3. С. 47.
28. Жучков В.И., Назанский С.Л., Солохин А.В., Фролкова А.К. Исследование азеотропии в системе *n*-бутиanol – *n*-бутилацетат – вода // Химия и технология органических веществ. 2022. Т. 21 № 1. С. 12.
29. Ch'afet J., Monton J.B., Lladosa E. Liquid–liquid equilibria of the systems isobutyl acetate + isobutyl alcohol +water and isobutyl acetate + isobutyl alcohol + glycerol at different temperatures // Fluid Phase Equilibria. 2008. V. 265. P. 122.
30. Iglesias M., Gonzalez-Olmos R., Goenaga J.M., Resa J.M. Phase behaviour of ethanol + water + ethyl acetate at 101.3 kPa // Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal. 2010. V. 48. P. 461. DOI: 10.1080/00319100903096539.
31. Cehreli S., Ozmen D., Dramur U. Liquid + liquid equilibria of water + 1-propanol + solvent at T = 298.2K // Fluid Phase Equilib. 2006. V. 239. P. 156.
32. Zhang L., Liao Z., Zhu C., Yu Y., Li Q. Determination and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria Data for Ternary System Isopropyl Acetate + Isopropanol + Water at Different Temperatures // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. P. 972.
33. Toikka A., Toikka M. Phase transitions and azeotropic properties of acetic acid–n-propanol–water–n-propyl acetate system // Fluid Phase Equilib. 2006. V. 250. P. 93.
34. Toikka A.M., Toikka M.A., Pisarenko, Yu.A., Serafimov L.A. Vapor–liquid equilibria in systems with esterification reaction // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. P. 129.
35. Сибирцев М.М., Фролкова А.К. Диаграммы фазового равновесия и особенности ректификационного разделения смесей, получаемых в процессе этирификации уксусной кислоты спиртами С1-С4 // Материалы конференции “Ломоносов-2023”. М.: изд. Перо, 2023. С. 1105.
36. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители: Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958.
37. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010.
38. Мозжухин А.С., Митропольская В.А., Тихонова Н.К. Анализ структуры диаграмм парожидкостного равновесия. М.: МИТХТ, 1988.
39. Фролкова А.В. Теоретические основы разработки схем разделения многокомпонентных смесей органических продуктов с использованием структурно-системного анализа фазовых диаграмм. Дисс. ... докт. техн. наук. М.: 2022.
40. Frolkova A.V., Frolkova A. K., Sibirtsev M., Lysenko K. The Material Balance of Complex Separation Flowsheets // Processes. 2024. V. 12. P. 821. <https://doi.org/10.3390/pr12040821>
41. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Павленко Т.Г. Определение условий существования стационарных режимов работы комплексов с рециклами для разделения тройных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 2. С. 281.

RESEARCH ON THE COMPOSITION RELATIONSHIP OF AQUEOUS MIXTURES CONTAINING ESTERS AND ALCOHOLS, WITH ENERGY EFFICIENCY OF SEPARATION SCHEMES

M. M. Sibirtsev*, A. K. Frolkova

MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

*e-mail: sibirtsev.98@mail.ru

Abstract. In the article on the example of aqueous systems containing homologs of alcohols and alkyl acetates, the possibility of predicting the energy consumption of technological schemes for the separation of mixtures of different composition is shown. Isomeric structures of schemes of product separation based on the application of conventional and (auto)extractive rectification are proposed. Static parameters of column operation providing the required quality of product streams are determined. The dependence of the change in the total energy consumption of schemes on the molecular weight of homologue components and the composition of initial mixtures has been revealed.

Keywords: *object isomerization, phase diagram, separation scheme, (auto)extractive rectification, energy consumption*