

# СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АСПЕКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ РЕКТИФИКАЦИИ И ПЕРВАПОРАЦИИ

М.В. Андрюхова, Т.Г. Шарикова, Л.Ф. Комарова

*Показана возможность и целесообразность разделения водно-спиртовых смесей комплексным сочетанием традиционного химико-технологического процесса ректификации с первапорацией на примере композитных отечественных мембран. Предложены различные варианты разделения данных смесей, образующих гомогенные и гетерогенные азеотропы. Показана перспективность замены традиционного метода разделения жидких смесей - азеотропной ректификации процессом первапорации на основе сравнения энергозатрат каждого из вариантов.*

## ВВЕДЕНИЕ

Существуют различные традиционные методы регенерации спиртов, к которым относятся адсорбция, экстракция, а также специальные методы ректификации (азеотропная, экстрактивная, солевая, под разным давлением и др.) В случае близкокипящих и азеотропных смесей, какими являются водно-спиртовые системы, использование указанных методов представляет особую сложность. На основании этого в ряде работ, посвященных данной проблеме [1-4] была показана возможность использования мембранного метода разделения - первапорации (диффузионное испарение через мембрану) на примере отечественных композитных мембран в целях обезвоживания спиртов и возврата их в технологический цикл. С этой целью были определены качественные и количественные характеристики мембран, налагающие принципиальные ограничения при разработке технологии разделения [1, 2]. Суть метода: разделяемая жидкая смесь вводится в соприкосновение с одной стороной полупроницаемой мембраны. Проникшие через мембрану пары, состав которых зависит от температуры, концентрации исходной смеси и материала мембраны, отводятся при вакуумировании и конденсируются.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделению методом первапорации подвергались водные смеси н.спиртов  $C_2$  -  $C_4$ , а также их структурные изомеры. Использовались отечественные композитные гидрофильные мембраны на основе интерполимерного комплекса: из полиамидосульфокислоты (ПАСК) и полиэлектролитов (ПЭК) производства АО "Полимерсинтез" г. Влади-

мир. Исследования проводились в области концентраций воды от 1 до 20 масс. % воды. Рассчитывалась удельная производительность мембран и определялись составы надмембранного продукта (жидкая фаза, ретант) и подмембранного продукта (паровая фаза, пермеат) хроматографическим методом [4].

Для определения оптимальных условий проведения процесса первапорационного разделения использовалась лабораторная мембранная установка реакторного типа [1, 4]. На основании результатов, полученных при исследовании влияния типа мембраны, остаточного давления под мембраной, состава и температуры разделяемой смеси предложены оптимальные условия для проведения процесса: температура исходной смеси  $60^{\circ}C$  и остаточное давление под мембраной 10 мм. рт. ст. [1]. Для создания динамического режима использовалась лабораторная установка проточного типа [4]. Исследование динамических аспектов разделения позволило определить оптимальную скорость жидкостного потока на пластине - 0,2 м/с.

По специально разработанным нами программам были проведены расчеты материальных балансов мембранной установки типа "фильтр-пресс" и определены материальные потоки, производительность установки, оптимальное число мембранных модулей; проведен выбор мембраны, обеспечивающей оптимальный процесс регенерации изопропилового спирта (ИПС) из водной (В) смеси околоазеотропного состава.

На примере разделения смеси ИПС-В было проведено сравнение методов первапорации и азеотропной ректификации по технико-экономическим показателям. В связи с отсутствием данных, характеризующих метод

ректификации был проведен вычислительный эксперимент по моделированию этого процесса. В качестве разделяющего агента был выбран бензол (Б).

Вычислительный эксперимент заключался в моделировании парожидкостного равновесия в системе ИПС-В по параметрам бинарного взаимодействия, вычисленным с помощью уравнения Вильсона и расчета процесса ректификации с параметрической оптимизацией режима колонны. Оптимальными считались параметры, позволяющие достичь заданного качества продуктов при минимальных затратах энергии. Для определения энергетических затрат метода азеотропной ректификации были рассчитаны материальные и паровые потоки. С этой целью проводился расчет материального баланса аппаратного комплекса колонны с сепаратором, который характеризуется наличием рециклового потока, участвующего в формировании брутто-питания колонны. Затем было проведено сопоставление энергетических затрат процесса перапарации и азеотропной ректификации на основании тепловых расчетов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали проведенные исследования, применение мембранного метода перапарации ограничено возможностями предлагаемых мембран ПАСК и ПЭК, которые растворимы в присутствии большого количества воды. Вследствие этого необходимо перераспределение полей концентрации разделяемой смеси в область высокого содержания спирта, что может быть осуществлено с помощью ректификации. Это позволит получить в кубе чистый продукт - воду, находящуюся в избытке по отношению к азеотропу спирт-вода, выделяемого в дистиллате. Азеотропы, содержащие в своем составе до 30% масс. воды, а к ним относятся большинство исследованных водно-спиртовых смесей [1], могут быть разделены перапарацией с использованием композитных мембран. Таким образом, решение вопроса разделения рассматриваемых систем возможно комплексным сочетанием традиционного процесса - ректификации с перапарацией. Так как исследуемые смеси спиртов образуют как гомогенные, так и гетерогенные азеотропы, были рассмотрены все возможные варианты разделения водно-спиртовых смесей с использованием комплекса ректификация - мембранный аппарат.

В первом варианте рассмотрено разделение систем с высоким содержанием воды в исходной смеси, образующих гомогенный азеотроп с концентрацией не более 30% масс. воды (рис.1).

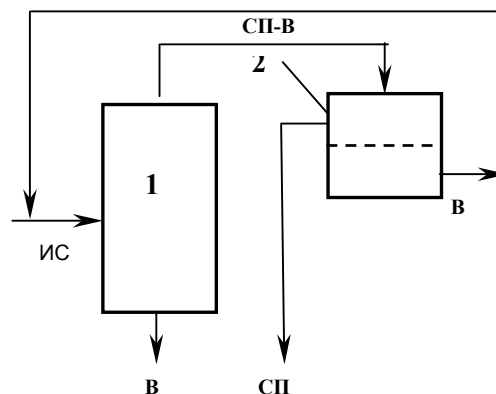


Рис. 1. Принципиальная схема разделения водно-спиртовых смесей, образующих гомогенные азеотропы: 1 – ректификационная колонна; 2 – мембранный аппарат; ИС – исходная смесь; В – вода; СП – спирт; СП-В – азеотропная водно-спиртовая смесь

Исходная смесь поступает в ректификационную колонну 1, где происходит разделение смеси на азеотроп спирт-вода в дистиллате и находящуюся в избытке по отношению к азеотропу воду - в кубе. Дистиллат направляется в мембранный аппарат 2, в котором происходит обезвоживание спирта. Прошедшая через мембрану вода с небольшим содержанием спирта (1-2 % масс.) возвращается рециклом в колонну, а надмембранный продукт - спирт, являющийся основным целевым компонентом, возвращается в производство.

Второй вариант позволяет разделить водно-спиртовые смеси, образующие гетерогенный азеотроп. На примере систем бутиловый спирт (БС) - вода (В), изобутиловый спирт (ИБС) - В таблице 1 показана возможность разделения спиртовых слоев на исследуемом типе мембран, так как концентрация воды не превышает 23% масс. при 60°C.

В предлагаемой технологической схеме (рис. 2) удаление избытка воды происходит аналогично варианту 1 с помощью ректификации. После чего полученный в дистиллате азеотроп подается на расслаивание в сепаратор 3, откуда органический слой направляется в мембранный аппарат 2.

## СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АСПЕКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ РЕКТИФИКАЦИИ И ПЕРВАПОРАЦИИ

Паровая фаза, образующаяся при мембранном разделении, содержит практически чистую воду и возвращается в колонну. А надмембранный продукт представляет собой обезвоженный спирт 98-99%-ой концентра-

ции, который затем возвращается в производство.

После расслаивания в сепараторе 3 водный слой направляется в колонну 1.

Таблица 1

Зависимость состава равновесных фаз от температуры

T, °C	Составы равновесных фаз, % масс.							
	система БС-В				система ИБС-В			
	спиртовой слой		водный слой		спиртовой слой		водный слой	
	БС	В	БС	В	ИБС	В	ИБС	В
30	79,93	20,07	7,81	92,19	83,60	16,40	8,50	91,50
40	79,38	20,62	7,08	92,92	82,70	17,30	7,50	92,50
50	78,59	21,41	6,60	93,40	81,60	18,40	7,00	93,00
60	77,58	22,42	6,46	93,54	80,40	19,60	6,60	93,40
70	76,38	23,62	6,52	93,48	79,00	21,00	6,40	93,60

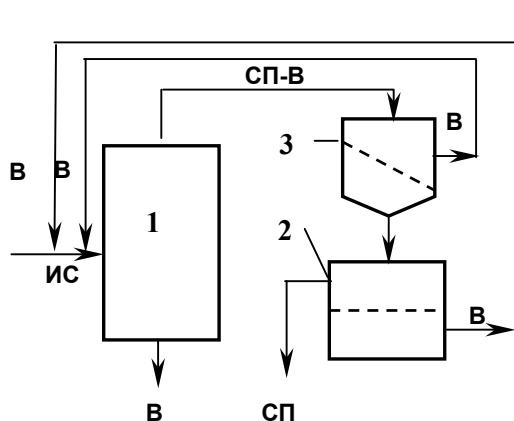


Рис. 2. Принципиальная схема разделения азеотропных водно-спиртовых смесей: 1- ректификационная колонна; 2- мембранный аппарат; 3 - сепаратор; ИС- исходная смесь; В-вода; СП-спирт; СП-В – водно-спиртовая смесь

Как следует из полученных экспериментальных данных [1,2] мембранного разделения водно-спиртовых смесей при малых концентрациях воды в исходной смеси на мембране ПАСК достигается более полное исчерпание, чем при использовании мембраны ПЭК. Последняя работает в более широком диапазоне содержания воды в исходной смеси. На основании сказанного может быть предложено двухступенчатое мембранное разделение, где на первой ступени используется мембрана ПЭК для получения ретаната, имеющего концентрацию спирта 92-96% масс., который затем направляется на мембрану ПАСК (вторая ступень) с целью полного обезвоживания спирта (рис.3).

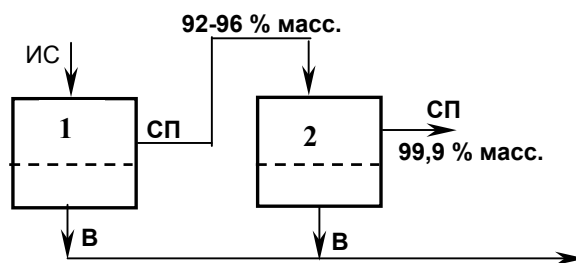


Рис. 3. Вариант двухступенчатого мембранного разделения водных смесей спиртов: 1, 2 - первая и вторая ступень мембранных аппаратов соответственно; ИС- исходная смесь; В-вода; СП-спирт

Таким образом, в предлагаемых схемах в качестве исходной смеси, подаваемой на мембранное разделение, является гомогенный азеотроп или органический слой, полученный в результате расслаивания гетерогенного азеотропа. Описанные варианты могут служить частью любой технологической схемы, применяемой для разделения бинарных водно-спиртовых смесей различного состава, содержащих как гомогенные, так и гетерогенные азеотропы. В основе проведенных исследований лежит решение конкретной производственной задачи: разделение водной смеси изопропилового спирта различного состава, для реализации которой предложено две технологические схемы. Первая предназначена для регенерации ИПС из водной смеси с концентрацией 20% масс. спирта и может быть реализована по схеме (рис. 1). Основным узлом, интересующим нас в дан-

ном технологическом процессе, является стадия первапорации, где для разделения азеотропа ИПС-В целесообразно использовать мембрану на основе ПАСК, выбор которой обоснован расчетами материальных балансов [2]. В данной организации процесса для обезвоживания 1200 кг/ч 87% ИПС до концентрации 99% потребуется 300 м<sup>2</sup> рабочей поверхности мембраны ПАСК. В этом случае предлагается использовать мембранные аппараты с наиболее компактными рулонными фильтрующими элементами, обладающие достаточно высокой удельной поверхностью. В следующем варианте рассмотрено разделение смеси ИПС-В состава, близкого к азеотропному. Предложена технологическая схема [3], состоящая только из стадии первапорации, что обусловлено составом исходной смеси (15% масс. воды, 85% масс. ИПС) и позволяющая исключить стадию ректификации в отличие от предыдущего варианта. Исходя из периодичности производства и невысокой производительности, а также в целях сведения к минимуму рабочей поверхности мембран предлагается циркуляционная порционная мембранная установка типа "фильтр-пресс", разработанная в АО "Полимерсинтез" г. Владимира. На основании расчетов материальных балансов была выбрана мембрана ПАСК и предложена установка, состоящая из четырех модулей [3]. Этот вариант позволяет достичь заданного разделения продуктов за минимальный промежуток времени. Согласно предложенной схеме исходная смесь из емкости-накопителя подается в один из баков, где подогревается до 60 °С, а затем направляется в четыре параллельно действующих мембранных модуля. Пройдя через каждый модуль частично обезвоженный ретант снова возвращается в тот же бак. Между тем исходная смесь заполняет соседний бак, где также осуществляется нагрев смеси до необходимой температуры. Циркуляция ретанта продолжается до тех пор, пока его состав не будет удовлетворять заданному. Затем начинается сле-

дующий цикл разделения смеси ИПС-В уже скопившейся в другом баке. Обезвоженный спирт, содержащий 1% воды, и пермеат (98-99% масс. воды) возвращаются в технологический цикл. Так как процесс первапорации водно-спиртовых смесей предлагается в качестве альтернативного метода традиционной азеотропной ректификации, следующим этапом работы было сравнение энергетических затрат этих процессов. Приведенные затраты представляют собой сумму эксплуатационных и капитальных затрат. Доминирующей статьёй расходов на ведение процессов как ректификации, так и первапорации являются эксплуатационные расходы. Удельный вес капитальных затрат на ректификацию невелик и существенно уменьшается в крупнотоннажных производствах ввиду их быстрой окупаемости. В свою очередь, капитальные затраты на процесс первапорации составляют 50-70% от традиционных [6]. В связи с этим капитальные затраты не оценивались. Среди отдельных статей эксплуатационных расходов большая часть приходится на испарение парового потока, подогрев и охлаждение продуктов, т.е. энергозатраты. Оценка энергозатрат на разделение смеси ИПС-В азеотропного состава в стоимостном выражении проводилась по расходу тепла в ректификационной колонне, уводимого с охлаждающей водой от дефлегматора и подводимого в куб греющим паром. Затраты на первапорацию оценивались по расходу тепла, подводимого на нагрев исходной смеси и осуществление фазового перехода, а также уводимого с рассолом от сконденсированного пермеата. Учитывалось потребление энергии насосами для перекачки жидкости и создания вакуума. Тепловые расчеты ректификации и первапорации проводились согласно методике [7] на основании предварительно рассчитанных материальных балансов процессов. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2  
Результаты теплового расчета процессов первапорации и азеотропной ректификации на 100 кг 99% ИПС

Процесс	Тепло	Кол-во тепла, Вт	Расход греющего пара, кг/ч	Расход охл. рассола (воды), м <sup>3</sup> /ч
Первапорация	Передаваемое исходной смеси	4255,26	7,16	–
	Для осуществления фазового перехода	10132,81	17,00	–
	Отдаваемое парами пермеата	1144,56	–	0,17
Азеотропная	Передаваемое исходной смеси	234592,32	425,88	–

## СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АСПЕКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ РЕКТИФИКАЦИИ И ПЕРВАПОРАЦИИ

ректификация	Отдаваемое парами дистиллата	220264,21	–	9,36
--------------	------------------------------	-----------	---	------

На основании проведенных расчетов тепловых и материальных потоков ректификации и первапорации было проведено их экономическое сравнение и выявлен ряд важных технологических моментов. В таблице 3 указаны основные пункты, по которым сравнивались затраты. Все расчеты приведены в ценах на 01.01.2004. Существенно более низкие затраты на процесс первапорации вызваны сравнительно невысоким энергопотреблением, так как испарению подвергается лишь небольшое количество воды, которое проходит через мембрану. Для этого необходимо в несколько раз меньше количество тепла, чем для ректификации, где вся смесь,

учитывая флегму, должна быть подвергнута многократному испарению. Так, затраты на получение 100 кг 99%-го ИПС методом первапорации составили 7,4% от затрат на азеотропную ректификацию. Восемнадцатикратная потребность в паре для азеотропной ректификации по сравнению с первапорацией (таблица 2) объясняется необходимостью нагрева до температуры кипения исходной смеси и испарения азеотропной добавки. В соответствии с этим необходимо также большее количество охлаждающей воды для отвода тепла при проведении процесса ректификации.

Таблица 3

Сопоставление затрат первапорации и азеотропной ректификации по обезвоживанию ИПС с 87 до 99% масс

Затраты на 100 кг 99%-го ИПС	Ед. измер.	Азеотропная ректификация	Первапорация
Потребление пара (0,2 руб./кг)			
а) в натуральном выражении	кг	425,88	24,11
б) в стоимостном выражении	руб.	85,18	4,82
Потребление охлаждающей воды – рассола (9,91 руб./кг)			
а) в натуральном выражении	м <sup>3</sup> /ч	9,36	0,17
б) в стоимостном выражении	руб.	92,85	1,70
Потребление электроэнергии (1,1 руб./кВтч)			
а) в натуральном выражении	кг	2,20	6,20
б) в стоимостном выражении	руб.	2,42	6,82
Общая сумма затрат	–	180,43	13,34

Таким образом, процесс первапорации имеет явное преимущество перед азеотропной ректификацией и может быть предложен как альтернативный. Учитывая быстрый прогресс в развитии мембранной технологии, можно предположить, что процесс первапорации будет успешно конкурировать с другими традиционными методами разделения.

### ВЫВОДЫ

1. Показана целесообразность использования гибридного процесса для разделения водно-спиртовых смесей, сочетающего первапорацию с ректификацией, каждый из которых используется в наиболее эффективном концентрационном диапазоне и дает лучшие результаты, чем в отдельности.

2. Предложены различные варианты разделения водно-спиртовых смесей, образующих гомогенные и гетерогенные азеотропы, методом первапорации или сочетанием с ректификацией. Разработаны две технологические схемы регенерации ИПС в зависимости от составов исходной смеси для решения конкретных производственных задач.

3. Показана перспективность замены традиционного метода разделения жидких смесей - азеотропной ректификации на основании сравнения энергозатрат каждого из вариантов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрюхова М.В., Комарова Л.Ф. Разделение азеотропных водно-спиртовых смесей методом первапорации //ЖПХ.-1996.-Т.69, № 4.-С. 583-586.
2. Андрюхова М.В., Комарова Л.Ф., Смекалов В.Т. Статические и динамические аспекты мембранного разделения водно-спиртовых смесей // ЖПХ.-1996.-Т.69, № 6.-С. 917-921.
3. Шарикова Т.Г., Андрюхова М.В., Комарова Л.Ф., Оскорбин Н.М. Оптимизация технологии разделения водных смесей спиртов С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> методом первапорации //ЖПХ.-1998.-Т.71, № 10.- С.1612-1616.
4. Шаркова Т.Г., Комарова Л.Ф., Андрюхова М.В. Возможности использования метода диффузионного испарения через мембрану для разделения водных смесей спиртов // Химия растительного сырья.-1997.- № 2.- С.32-36.
5. Андрюхова М.В. Разработка технологии разделения водных смесей спиртов С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> сочета-

М.В. АНДРЮХОВА, Т.Г. ШАРИКОВА, Л.Ф. КОМАРОВА

нием ректификации и первапорации на примере смеси изопропанол-вода. Ангарск, 1994., с.17.

6. Дытнерский Ю.И., Быков И.Р. //Хим. пром.-1989.-№ 8.-С. 569-576.

7. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии.-Л.: Химия, 1989.,с. 560.