

ВЫДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРОИЗВОДСТВА РИБОФЛАВИНА

И.В. Сесёлкин

В настоящей работе рассмотрены варианты разделения смеси растворителей, образующихся в производстве рибофлавина на стадии конденсации 3,4-кисил-6-фенилазо-1-Д-рибамина с барбитуровой кислотой. С применением термодинамико-топологического анализа выполнен анализ пятикомпонентной системы вода - н-бутиловый спирт - уксусная кислота - н-бутилацетат - анилин. Исследованы типы особых точек диаграммы. Разработаны и проанализированы графы последовательности выделения фракций и потоковые графы. Предложены принципиальные технологические схемы разделения (ПТСР) смеси. Экспериментально определены статические параметры ректификационных колонн выбранных ПТСР.

Ключевые слова: рибофлавин, маточный раствор, термодинамико-топологический анализ, концентрационный симплекс, азеотропия, расслаивание, сепаратор, ректификационная колонна.

Одним из возможных способов проведения реакции конденсации 3,4-кисил-6-фенилазо-1-Д-рибамина с барбитуровой кислотой (на стадии производства рибофлавина) – использование в качестве среды органических растворителей – бутанол-бутилацетатной смеси с добавлением ледяной уксусной кислоты [1]. После проведения синтеза рибофлавина образуется маточная смесь, содержащая воду, н-бутиловый спирт, н-бутилацетат, уксусную кислоту и анилин (продукт реакции стадии конденсации).

Анализ диаграммы фазового равновесия системы вода (1) – н-бутанол (2) – уксусная кислота (3) – н-бутилацетат (4) – анилин (5), выполненный с применением термодинамико-топологического анализа, позволяет выявить особые точки, изучить ход различных изолиний в концентрационном симплексе и, в конечном счёте, осуществить выбор метода разделения маточного раствора [2].

Поскольку компоненты исходной смеси образуют только тройные и бинарные азеотропы, то для выявления расположения разделяющих многообразий ректификации по следам их пересечения с граничными треугольниками пентатопа можно использовать развёртку пентатопа на плоскость.

Развёртка поверхности симплекса, типы особых точек представлены на рисунке 1 а, б.

На фазовой диаграмме имеется 12 особых точек: пять вершин, пять бинарных и два тройных азеотропов. Точки 1, 2, 3, 4, Az_{12} , Az_{14} , Az_{23} , Az_{24} являются узлами относительно граничного подпространства и седлами

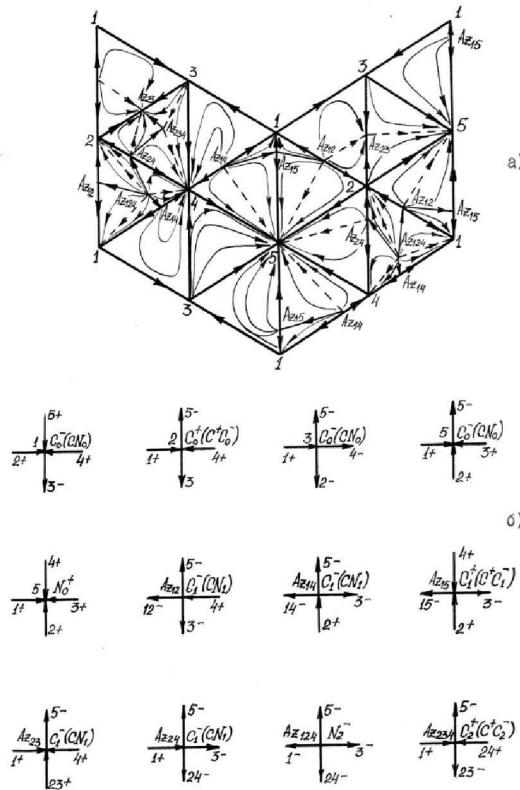


Рисунок 1 - Развёртка поверхности (а) и типы особых точек (б), отвечающего смеси В(1) – НБС(2) – УК(3) – НБАЦ(4) – АНЛ(5)

объёма пентатопа. Точка Az_{124} – неустойчивый тройной узел, Az_{234} – положительное седло второго порядка, Az_{15} – седло относительно объёма и границы симплекса, 5 – уст-

ВЫДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРОИЗВОДСТВА РИБОФЛАВИНА

тойчивый унарный узел. Как видно из рисунка 2 а,б, на котором представлена развертка пентатопа на трёхмерное пространство и ее проекция на плоскость, в объёме пентатопа существует единственная область дистилляции, разделённая гиперобъёмами на десять областей непрерывной ректификации; причём начальной точкой всех дистилляционных и ректификационных пучков является азеотроп Az_{124} , конечной – анилин.

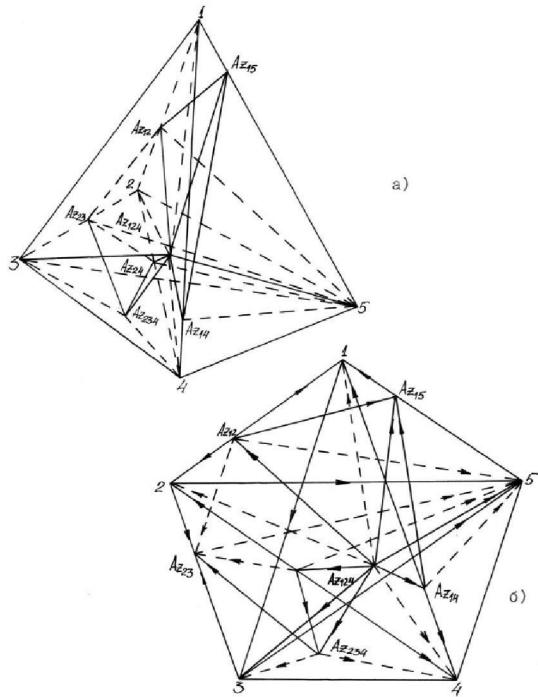


Рисунок 2 - Развёртка концентрационного симплекса $B(1) - HBC(2) - UK(3) - HBAZ(4) - ANL(5)$ на трёхмерное пространство (а) и её проекция на плоскость (б)

При первом заданном разделении смеси исходного состава в дистилляте можно получить тройной азеотроп Az_{124} , в качестве кубового продукта – четырёхкомпонентную фракцию W (так как в исходной смеси содержание воды незначительно). Для разделения дистиллята, близкого к составу тройного азеотропа, необходимо три колонны, включая стандартный двухколонный комплекс с сепараторами (рисунок 3б). Дистиллят второй колонны (точка состава расположена на линии $Az_{24} - Az_{124}$) разделяют азеотропной ректификацией с использованием воды (водного слоя сепаратора).

Поскольку содержание анилина в исходной смеси невелико и в дальнейшем производстве он не используется, предлагается вариант его выделения совместно с уксусной кислотой. Тогда вместо двух колонн (V, VI на

рисунке 3б) возможно использование одной колонны (рисунок 3 в).

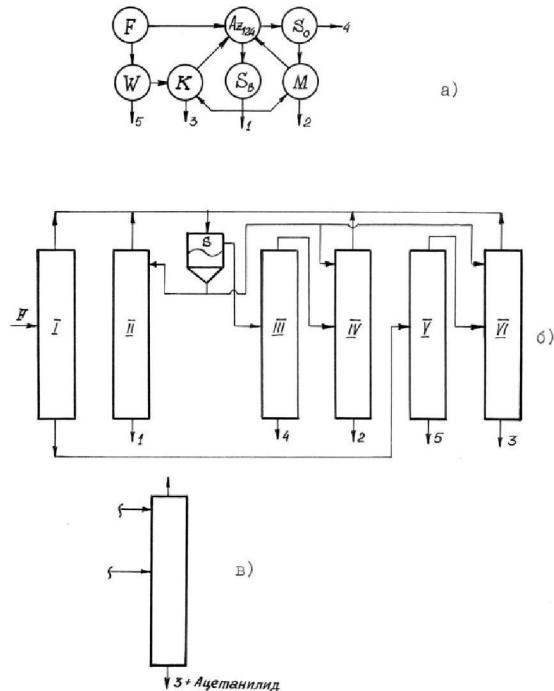


Рисунок 3 - ПТСР смеси $B(1) - HBC(2) - UK(3) - HBAZ(4) - ANL(5)$
а) – граф последовательности выделения фракций;
б) – вариант I;
в) – вариант II

В этой колонне разделение компонентов 3 и 5 от 1, 2, 4 осуществляется с помощью азеотропной добавки – водного слоя гетерогенного дистиллята, использования которого позволяет сместить реакцию этерификации бутилового спирта и уксусной кислоты в сторону гидролиза бутилацетата. Кроме того, в исчерпывающей части колонны протекает реакция взаимодействия уксусной кислоты и анилина с образованием ацетанилида (т.е. в колонне осуществляется совмещённый реакционно-ректификационный процесс). Так как ацетанилид является кристаллическим веществом ($T_{пл.} = 114^{\circ}\text{C}$), отделение его от уксусной кислоты можно осуществить на центрифуге с дальнейшим использованием в производстве сульфамидных препаратов.

По первому заданному разделению необходимы схемы, содержащие пять колонн, при этом минимум две колонны (рисунок 3 б; колонны I и V) необходимо изготавливать в антикоррозионном исполнении.

Число колонн можно сократить, если использовать второе заданное разделение (ри-

сунок 4 а, б). В этом случае используются схемы, содержащие четыре колонны; в антикоррозионном исполнении выполняется только первая колонна. Выделение уксусной кислоты и анилина осуществляется в колонне, снабженной сепаратором, водный слой которого направляется на орошение колонны I.

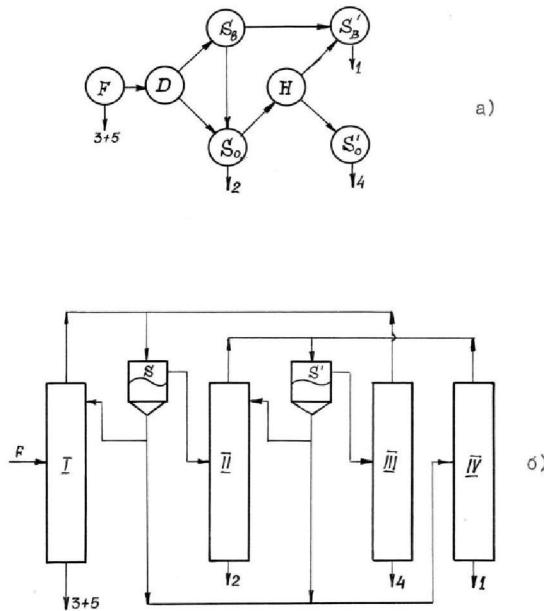


Рисунок 4 - ПТСР смеси В(1) – НБС(2) – УК(3) – НБАЦ(4) – АНЛ(5)

а) – граф последовательности выделения фракций;
б) вариант III

В этой схеме необходимо использовать два сепаратора, так как первый сепаратор работает в области составов 2 – Az₁₂₄ – Az₂₄, а второй в области Az₁₂₄ – Az₂₄ – 4, конечными продуктами в каждой области будут соответственно НБС и НБАЦ.

На рисунке 5 а, б приведён вариант IV разделения смеси, отличающийся от варианта III тем, что выделение НБС и НБАЦ осуществляется на комплексе двух колонн, работающих при разных давлениях.

Следует отметить, что по варианту III, имеющему наименьшее количество колонн, разделение смеси В – НБС – НБАЦ осуществляется гетероазеотропной ректификацией; при этом предполагаются значительные объёмы рециркулирующей воды, обладающей большой теплотой парообразования. Поэтому для выбора наименее энергоёмкой схемы ПТСР целесообразно рассмотреть варианты III и IV.

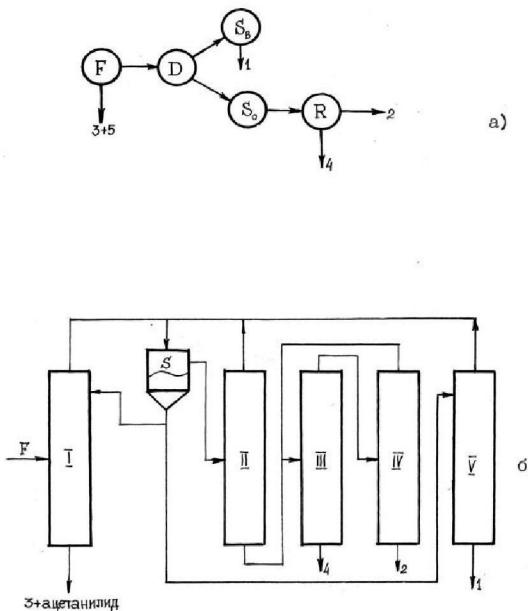


Рисунок 5 - ПТСР смеси В(1) – НБС(2) – УК(3) – НБАЦ(4) – АНЛ(5)

а) – граф последовательности выделения фракций;

б) вариант IV

Окончательный выбор варианта ПТСР не может основываться на учёте только тех параметров, которые обусловлены структурой фазовой диаграммы, так как при этом не учитываются параметры колонн разработанных ПТСР.

Для осуществления некоторых заданных разделений, которые также разрешены структурой диаграммы, могут потребоваться колонны с неприемлемыми значениями статических параметров, поэтому необходимо получить эти параметры расчётным или экспериментальным путями.

При проверке работоспособности выбранных вариантов ПТСР определялась необходимая эффективность колонн, флегмовое число, место ввода исходной смеси и гетероазеотропной добавки.

Во всех опытах использовалась искусственная смесь, отвечающая составу маточного раствора со стадии конденсации азорибитиламина с барбитуровой кислотой (масс. %): В – 2,8; НБС – 33,7; УК – 15,8; НБАЦ – 44,0; АНЛ – 3,7.

В результате натурных экспериментов определены статические параметры ректификационных колонн вариантов разделения III и IV [3]. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

**ВЫДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИТЕЙ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА
ПРОИЗВОДСТВА РИБОФЛАВИНА**

Таблица 1. Статические параметры ректификационных колонн

Номер колонны	Эффективность колонны, т.т.	Место подачи смеси в колонну, т.т.	Место подачи добавки, т.т.	Флегмовое число	Суммарные энергетические затраты на разделение, ккал/ч
Вариант III					
I	18	9	18	3,5	-
II	14	12	10	2,7	5685,0
III	20	14	-	1,5	2584,0
IV	7	6	-	2,5	242,9
Вариант IV					
I	18	9	18	3,5	-
II	8	7	-	0,3	542,1
III	18	14	-	1,3	2812,0
IV	25	20	-	2,0	3780,0
V	7	6	-	2,5	242,9

Анализ многокомпонентных смесей, полученных в результате экспериментальных исследований выполнялся с применением газожидкостной хроматографии. В качестве основных фаз для были выбраны две фазы: полисорб-1 + 15 % динонилфталата и полисорб-1 + 15 % полифенилового эфира 5Ф4Э. Для гетерогенных смесей в качестве гомогенизатора использовался этиловый спирт.

Точность хроматографического анализа в значительной степени определяется выбором рационального метода расчёта концентрации вещества; в работе применялся метод внутренней нормализации, основанный на определении соотношений между концентрациями компонентов исходной смеси.

Состав исходной смеси, добавки, дистиллята и кубового продукта ректификационных колонн вариантов разделения III и IV представлены в таблице 2.

Как уже указывалось, анилин в

колонне I, связывается уксусной кислотой с образованием ацетанилида.

Таблица 2 Качественный состав продуктов колонн ПТСР

Исходная смесь и продукты разделения	Состав, % масс.				
	В	НБС	УК	НБАЦ	АНЛ
Колонна I (варианты III и IV)					
Исходная смесь	2,8	33,7	15,8	44,0	3,7
Добавка	96,2	3,6	0,2	-	-
Дистиллят	34,5	28,3	-	37,2	-
Кубовый продукт	1,4	-	98,6	-	-
Вариант III (колонна II)					
Исходная смесь	4,8	39,4	-	55,8	-
Добавка	96,3	3,6	-	0,1	-
Дистиллят	31,3	16,6	-	52,1	-
Кубовый продукт	0,3	99,7	-	-	-
Вариант III (колонна III)					
Исходная смесь	2,8	21,3	-	75,9	-
Дистиллят	5,0	38,3	-	56,7	-
Кубовый продукт	-	0,1	-	99,9	-
Варианты III и IV (колонны IV и V соответственно)					
Исходная смесь	96,2	3,6	-	0,2	-
Дистиллят	42,3	54,7	-	3,0	-
Кубовый продукт	100	-	-	-	-
Вариант IV (колонна II)					
Исходная смесь	4,8	39,5	-	55,7	-
Дистиллят	30,3	25,3	-	44,3	-
Кубовый продукт	-	42,1	-	57,9	-
Вариант IV (колонна III)					
Исходная смесь	-	38,6	-	61,4	-
Дистиллят	-	50,8	-	49,2	-
Кубовый продукт	-	0,3	-	99,7	-
Вариант IV (колонна IV)					

СЕСЁЛКИН И.В.

Исходная смесь	-	50,8	-	49,3	-
Дистиллят	-	36,0	-	64,0	-
Кубовый продукт	-	99,9	-	0,1	-

Колонна выделения бутанола (вариант IV) работает при давлении 100 мм рт. ст. Выбор давления обусловлен с одной стороны значительным смещением состава азеотропа в область повышенных концентраций НБАЦ, с другой стороны – давление технологически приемлемо.

По результатам проведённых исследований для промышленной реализации рекомендуется вариант IV ПТСР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березовский В.М. Химия витаминов. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 632 с.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. – 239 с.
3. Коган В.Б. Азеопропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. – 431 с.

Сесёлкин Игорь Владимирович - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», преподаватель кафедры «Химическая техника и инженерная экология», к.т.н., доцент, 8-(3852) 24-55-19. htie@mail.ru