

Extraktív heteroazeotróp desztilláció: ökologikus elválasztási eljárás nem- ideális elegyekre*

Tóth András József², Szanyi Ágnes, Haáz Enikő, Mizsey Péter
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

KIVONAT

Erősen nem-ideális elegyek desztillációval történő elválasztása összetett és komplex folyamat. Munkánk során egy új eljárást, az extraktív heteroazeotróp desztillációt (EHAD) mutatjuk be három- (etil-acetát, metanol, víz) és négykomponensű (etil-acetát, etanol, metil-etil-keton, víz) hulladék oldószeranyagok elválasztásán keresztül. Ez a technika az extraktív- és a heteroazeotróp desztilláció kombinációja: extraktív ágensként vizet adagolunk a kolonna legfelső tányérjára és fázisszeparátor segítségével választjuk el a fejtermékben keletkező heteroazeotrópot. Számítógépes modellezéseket, laboratóriumi kísérleteket és költségszámításokat is végeztünk, majd összehasonlítottuk az EHAD-ot a hagyományos, kétkolonnás elválasztó rendszerrel.

A módszer követi az ipari ökológia alapelveit, miszerint lehetőséget biztosít erősen nem-ideális elegyek elválasztására, a komponensek recirkulációval történő újrahasznosítására, és mindezt az adott feladathoz szükséges minimális eszköz- és energiaráfordítással.

Kulcsszavak: erősen nem-ideális elegyek, extraktív heteroazeotróp desztilláció, ChemCAD, költségszámítás

ABSTRACT

**Andras Jozsef Toth, Agnes Szanyi, Eniko Haaz, Peter Mizsey:
Extractive heterogeneous-azeotropic distillation: ecological
separation method for non-ideal mixtures**

The distillation based separation can be extremely complex if highly non-ideal mixtures are to be separated. A new improvement in this area is the development of the extractive heterogeneous-azeotropic distillation (EHAD). Ternary mixture (ethyl-acetate, methanol, and water) and quaternary mixture (ethyl-acetate, ethanol, methyl ethyl ketone and water) are selected. This unit operation includes the merits of extractive- and heterogeneous-azeotropic distillations in one unit without extra

*A munka egyes részei már publikálásra kerültek a II. Gazdálkodás és Menedzsment Tudományos Konferencián (Kecskemét, 2015.08.27) és a Separation Science and Technology folyóiratban (DOI: 10.1080/01496395.2015.1107099)

² Levelezési cím: Andras.Toth@mail.bme.hu

material addition: water (as extractive agent) is pumped in the top of the column and the heteroazeotropic distillate is separated in phase separator. Our work supports EHAD features with successful experiments compared with modelling and comparison with traditional, two column distillation system. The method is in agreement of the basic principles of the industrial ecology, that is, it enables the recovery and recycling of different chemicals using the minimal energy.

Keywords: highly non-ideal mixtures, extractive heterogeneous-azeotropic distillation, ChemCAD, cost estimation

BEVEZETÉS

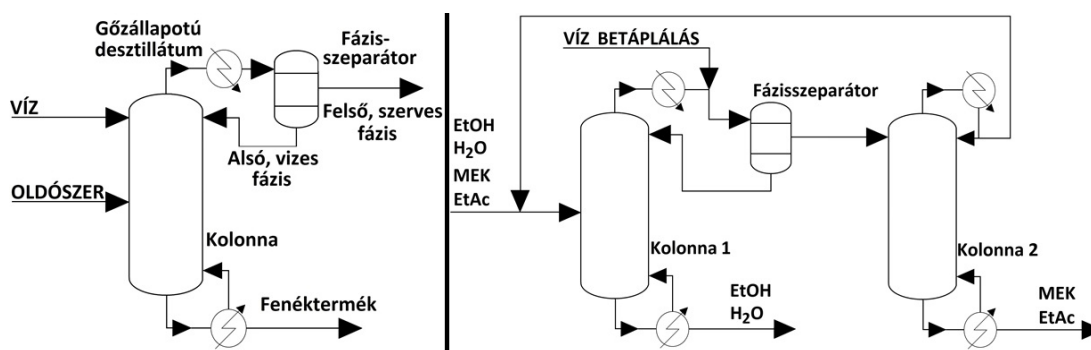
A vegyipar több ágazatában megfigyelhető, hogy az adott technológia nagyon sok szerves oldószert igényel. Ez leginkább a festék-, a nyomda- és a gyógyszeriparra jellemző. Utóbbi ágazatra különösen igaz, hogy az alkalmazott oldószerekből nagy mennyiségű hulladék képződik. A másik probléma a nagy melléktermék mennyiség mellett az, hogy a vegyipari szennyvizek általában rendkívül tömény és azeotrópot képező elegyek (Mizsey, P & Tóth, AJ 2012; Tóth, AJ 2009; Tóth, AJ & Gergely, F & Mizsey, P 2011).

Az extraktív heteroazeotróp desztilláció (EHAD) reális alternatíva lehet az erősen nem-ideális, több komponensű oldószer elegyek elválasztására (Benko, T et al., 2006; Berbekár, É 2009; Szanyi, Á 2005; Tóth, AJ & Szanyi, Á & Mizsey, P 2014).

Az EHAD hatékonyságát két, finomkémiai iparban keletkező terner (etil-acetát (EtAc)–metanol (MeOH)–víz) és kvaterner (etil-acetát (EtAc)–etanol (EtOH)–metil-etil-ke-ton (MEK)–víz) elegy elválasztásán keresztül mutatjuk be. Az elválasztás során a céljaink a következők: a desztillátum alkoholtartalma lehetőleg minimális legyen és a fenéktermékben alkohol-víz elegyet kapjunk.

Az eljárás során víz extraktív ágensként történő alkalmazása több szempontból is megfelelő: megváltoztatja a rendszer gőz-folyadék egyensúlyát és a forráspontja sokkal magasabb, mint a szétválasztandó komponenseké.

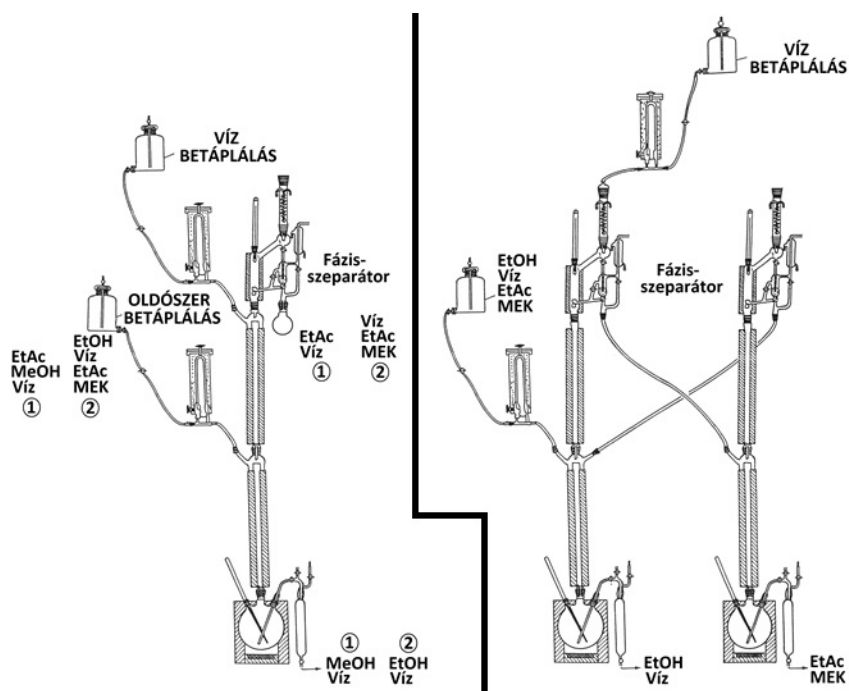
A kvaterner elegy hagyományos, kétkolonnás rendszerrel (TCDS) történő elválasztását is vizsgáljuk. A két rendszer felépítése az 1. ábrán látható.



1. ábra. Az EHAD-rendszer (balra) (Szanyi, Á 2005) és a kétkolonnás rendszer sémája (jobbra) (Mizsey, P 1991)

ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A laboratóriumi kísérletek előtt ChemCAD professzionális folyamat-szimulátorral, UNIQUAC rutint (Egner, K & Gaube, J & Pfennig, A 1999; Wisniewska-Gocłowska, B & Malanowski, SK 2001) használva modelleztük az elválasztásokat. Az optimalizálás során az adott tényérszám(ok)hoz kerestük azt a legkisebb extraktív ágens mennyiséget, amivel teljesíthetőek az előzetesen kitűzött célok. A 2. ábrán láthatóak laboratóriumi kolonnák. Etanol-víz eleggyel kimérve az oszlopok tényérszáma 9-nek adódott. Az elválasztás hatékonyságának növelése érdekében rendezett töltetet raktunk a kolonnákba. A fűtést 300 W teljesítményű fűtőkosárral szabályoztuk. Az oldószert a kolonna közepébe, a vizet pedig a kolonna legfelső tényérjára tápláltuk be (EHAD esetén), illetve a fázisszeparatorhoz adtuk hozzá (TCDS esetén). A kísérletek során a szerves komponenseket Shimadzu GC-14B típusú gázkromatográfval, a víztartalmat pedig Hanna HI 904 típusú coulometrikus Karl Fischer titrátorral mértük.



2. ábra. Laboratóriumi kolonnák: EHAD-rendszer (balra) és kétkolonnás rendszer (jobbra) (Tóth, AJ et al., 2015)

EREDMÉNYEK

Az 1. és 2. táblázatokban találhatóak az EHAD szimulációs és kísérleti eredményei. A táblázatokban a jelölések a következők: D: desztillátum, W: fenéktermék és m/m%: tömegszázalék.

Terner elegy	Betáplálás		Szimuláció		Kísérlet	
	Oldószer	Víz	D	W	D	W
Víz [m/m%]	4	100	3,6	94,7	5,3	94,6
MeOH [m/m%]	26	0	0,1	5,2	0,2	5,4
EtAc [m/m%]	70	0	96,3	0,1	94,5	0
Áram [kg/h]	0,25	1,23	0,18	1,30	0,18	1,28
T [°C]	20	20	70,7	94,6	69,3	96,0

1. táblázat. A terner elegy szimulációs és kísérleti eredményei (EHAD) (Tóth, AJ 2009)

Kvaterner elegy	Betáplálás		Szimuláció		Kísérlet	
	Oldószer	Víz	D	W	D	W
Víz [m/m%]	13	100	9,6	93,2	6,9	93,7
EtOH [m/m%]	24	0	0	6,8	0	6,3
EtAc [m/m%]	34	0	49,1	0	50,1	0
MEK [m/m%]	29	0	41,3	0	43,0	0
Áram [kg/h]	0,25	1,30	0,18	1,37	0,17	1,32
T [°C]	20	20	71,5	95,0	70,7	96,1

2. táblázat. A kvaterner elegy szimulációs és kísérleti eredményei (EHAD) (Szanyi, Á 2005)

A 3. táblázatban találhatóak a kvaterner elegy kétkolonnás desztillációs rendszerrel történő feldolgozásának szimulációs és kísérleti eredményei.

	Betáplálás		Szimuláció		Kísérlet	
	Oldószer	Víz	W1	W2	W1	W2
Víz [m/m%]	13	100	63,2	1,5	62,6	1,6
EtOH [m/m%]	24	0	22,2	9,9	26,4	10,2
EtAc [m/m%]	34	0	6,3	48,7	4,7	47,6
MEK [m/m%]	19	0	8,4	39,9	6,4	40,6
Áram [kg/h]	0,12	0,04	0,08	0,08	0,07	0,07
T [°C]	20	20	76,3	71,2	75,0	72,5

3. táblázat. A kvaterner elegy szimulációs és kísérleti eredményei (TCDS) (Stefankovics, Zs 1994)

Mindhárom esetben jó egyezés figyelhető meg a folyamat-szimulátorral és a laboratóriumi kolonnával kapott eredmény között.

A 4. táblázatban a kvaterner elegy kezelésének költségeit hasonlítottuk össze a különböző eljárásokban (Douglas, JM 1988).

10 év amortizáció; millió Ft /év		TCDS	EHAD	EHAD/TCDS
Beruházási költség	Desztilláló oszlop	20	4	22%
	Üst	15	3	18%
	Kondenzátor + Fázisszeparátor	16	1	8%
	Összesen	51	8	17%
Üzemeltetési költség	Gőzsükséglet	590	41	7%
	Vízszükséglet	293	11	4%
	Összesen	882	52	6%
Teljes költség (TAC)		934	60	6%

4. táblázat. A két desztillációs eljárás költségeinek összehasonlítása (Tóth, AJ 2015; Tóth, AJ et al., 2015)

Számításaink alapján az EHAD-eljárás teljes költsége csupán 6%-a a kétkolonnás desztillációs rendszerének.

ÖSSZEFOGLALÁS

A terner és a kvaterner elegy is elválasztható az extraktív heteroazeotróp desztillációval. Az EHAD szerves folyadékelegyek elválasztására egy nagyságrenddel költséghatékonyabban használható, mint más klasszikus elválasztási módszer (TCDS). Következő lépések lehetnek a kutatásban a terület folytatásánál: félüzemi kísérletek végzése, illetve maximális forrásponitű azeotrópok vizsgálata a technikákkal.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönjük az OTKA 112699-es számú projekt támogatását.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- Benkő, T & Szanyi, Á & Mizsey, P & Fonyó, Zs 2006, 'Environmental and economic comparison of waste solvent treatment options', *Central European Journal of Chemistry*, vol. 4, issue 1, pp. 92–110.
- Berbekár, É 2009, 'Hulladék oldószerkelegyek elválasztási alternatíváinak vizsgálata és összehasonlítása', BSc. Szakdolgozat, BME, Budapest.
- Douglas, JM 1988, *Conceptual design of chemical processes*, McGraw-Hill, New York.
- Egner, K & Gaube, J & Pfennig, A 1999, 'GEQUAC, an excess Gibbs energy model describing associating and nonassociating liquid mixtures by a new model concept for functional groups', *Fluid Phase Equilibria*, vol. 158–160, pp. 381–389.
- Mizsey, P 1991, *A global approach to the synthesis of entire chemical processes*, PhD értekezés, ETH, Zürich.
- Mizsey, P & Tóth, AJ 2012, 'Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél', *Ipari Ökológia*, vol. 1, no. 1, pp. 101–125.
- Stefankovics, Zs 1994, 'Regeneration of azeotropic solvent mixture with distillation', MSc. Diplomamunka, BME, Budapest.

-
- Szanyi, Á 2005, 'Separation of non-ideal quaternary mixtures with novel hybrid processes based on extractive heterogeneous-azeotropic distillation', PhD értekezés, BME, Budapest.
- Tóth, AJ 2009, 'Az extraktív- és az extraktív heteroazeotróp desztilláció kísérleti vizsgálata – oldószer újrahasznosítási célból', BSc. Szakdolgozat, BME, Budapest.
- Tóth, AJ 2015, 'Szerves folyadékvegyületek kinyerése víz mellől: rektifikálás, pervaporáció', előadás a Műszaki Kémiai Napokon, Veszprém, április 21–23.
- Tóth, AJ & Gergely, F & Mizsey, P 2011, 'Physicochemical treatment of pharmaceutical wastewater: distillation and membrane processes', *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering*, vol. 55, no. 2, pp. 59–67.
- Tóth, AJ & Szanyi, Á & Angyal-Koczka, K & Mizsey, P 2015, 'Enhanced Separation of Highly Non-ideal Mixtures with Extractive Heterogeneous-azeotropic Distillation', *Separation Science and Technology*, DOI: 10.1080/01496395.2015.1107099.
- Tóth, AJ & Szanyi, Á & Mizsey, P 2014, 'Complexities of design of distillation based separation: extractive heterogeneous-azeotropic distillation', *10th International Conference on Distillation & Absorption, Dechema, Friedrichshafen*, pp. 416–421.
- Wiśniewska-Gocłowska, B & Malanowski, SK 2001, 'A new modification of the UNIQUAC equation including temperature dependent parameters', *Fluid Phase Equilibria*, vol. 180, pp. 103–113.