



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

TDK dolgozat

Gyógyszeripari hulladék-oldószerkelet regenerálása szakaszos desztillációval

Készítette:

Pál Szabolcs Zoltán

Konzulens:

Dr. Láng Péter, Professor emeritus

Dr. Hégyes László, egyetemi docens

2023.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	2
2. A komponensek adatai és az elegy gőz-folyadék egyensúlyi viszonyai.....	2
3. A kiindulási elegy összetétele és a regenerált elegyre vonatkozó követelmények	5
4. Az izopropanol regenerálásra alkalmas módszerek vizsgálata	6
4.1. Extraktív desztilláció	7
4.2 Heteroazeotróp desztilláció	11
4.2.1. Heteroazeotróp desztilláció toluol hordozóval.....	13
4.2.2. Heteroazeotróp desztilláció ciklohexán hordozóval	16
4.2.3. Heteroazeotróp desztilláció n-hexán hordozóval	19
4.3 Kiindulási elegy elválasztása kisózással	22
4.3.1 Kisózás után hagyományos szakaszos desztilláció alkalmazása különböző refluxarányok mellett	23
5. A különböző módszerek összehasonlítása	25
6.Összefoglalás.....	26
7. Irodalomjegyzék.....	28

1. Bevezetés

A dolgozat célja javaslatot adni olyan desztillációs módszerre, mellyel izopropanol (IPA) nagy tisztaságban visszanyerhető vizet, toluolt és metil-etil-ketont (MEK) is tartalmazó gyógyszeripari hulladék-oldószerkeleget.

Az üzemben jelenleg hagyományos szakaszos desztillációval regenerálják a hulladékeleget. A gyártástechnológia tervezett megváltoztatása miatt az oldószerkelet víztartalma jelentősen növekedni fog, mely lehetetlenné teszi, vagy nagymértékben csökkenti majd az izopropanol kinyerését az eddig alkalmazott hagyományos szakaszos rektifikálással.

A dolgozat során megvizsgáltam egy adott elegyből az izopropanol visszanyerés lehetőségeit speciális desztillációs módszerekkel, és ezeket a lehetőségeket összehasonlítottam.

2. A komponensek adatai és az elegy gőz-folyadék egyensúlyi viszonyai

Az elválasztást nehezíti, hogy a hulladék-oldószerkelet négy komponense öt binér és két terner minimális forrponjú azeotrópot alkot. Az 1. táblázat tartalmazza az egyes komponensek és a hét azeotróp mért forrponját és a hozzájuk tartozó mólszázalékos összetételeket atmoszferikus nyomáson, növekvő forrponjú szerinti sorrendben [1].

1. táblázat: A feldolgozandó elegyben jelen lévő komponensek és kialakuló azeotrópok forráspontja és összetétele légköri nyomáson

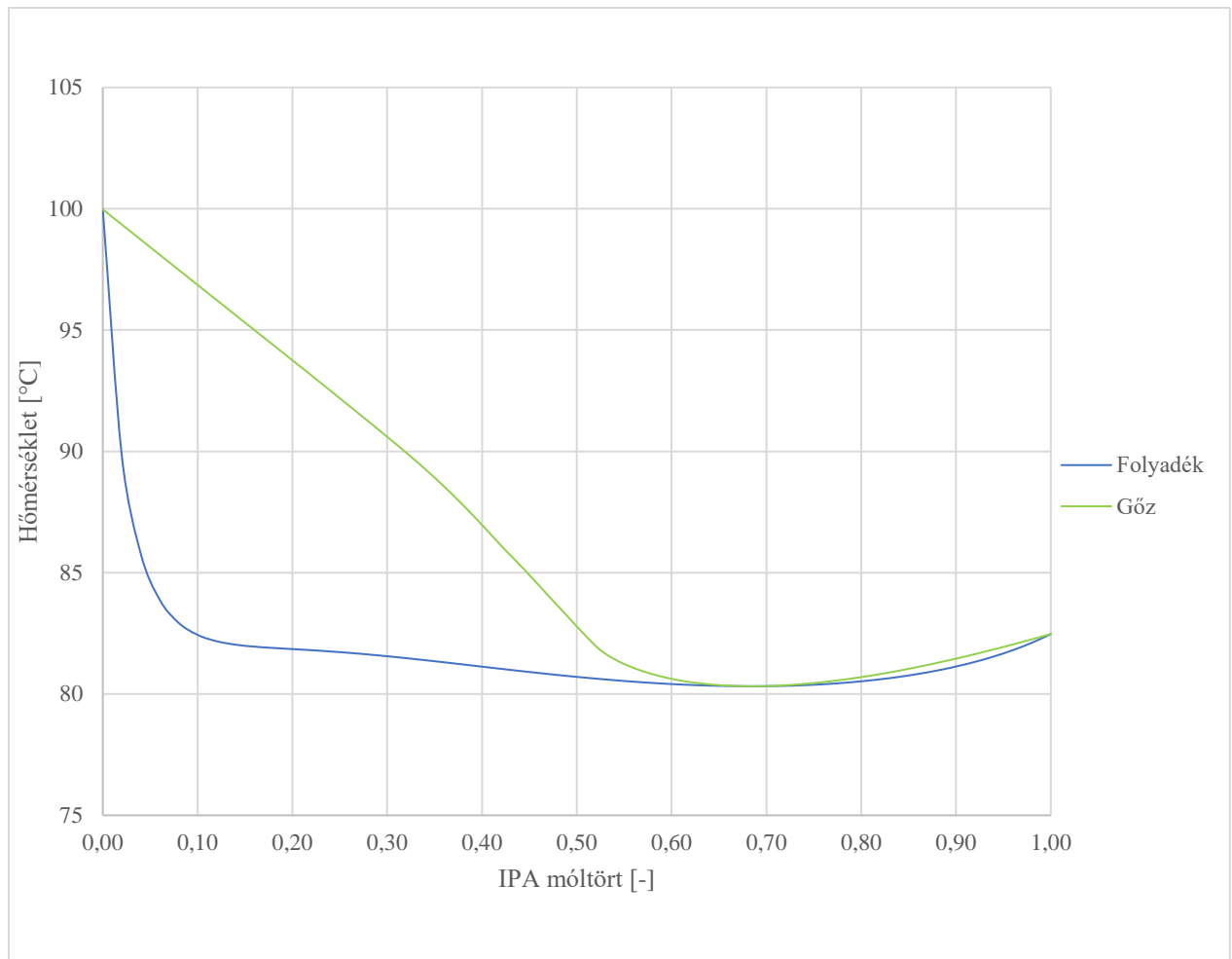
Komponens/ Azeotróp	Forráspont (°C)	Moláris tömeg (g/mol)	Összetétel (mol%)			
			MEK	IPA	Víz	Toluol
MEK-IPA-víz	73,4	-	66,00	0,90	33,10	-
MEK-víz	73,5	-	66,88	-	33,12	-
IPA-Víz-toluol	76,3	-	-	33,59	38,46	27,95
MEK-IPA	77,7	-	61,6	38,4	-	-
MEK	79,9	72,11	100	-	-	-
IPA-víz	80,4	-	-	68,3	31,7	-
IPA-toluol	81,3	-	-	83,8	-	16,2
IPA	82,6	60,10	-	100	-	-
Víz-toluol	85	-	-	-	56,4	43,6
Víz	100	18,02	-	-	100	-
Toluol	110,8	92,14	-	-	-	100

Az IPA-víz-toluol azeotróp összetételű elegy két folyadékfázisra válik szét, melyek mért adatokat tartalmazó összetételét mutatja a 2. táblázat T=25°C-on.

2. táblázat: IPA-víz-toluol azeotróp fázisainak összetétele

Azeotróp	Összetétel (mol%)		
	IPA	Víz	Toluol
IPA-víz-toluol	33,59	38,46	27,95
Szerves fázis	34,3	18,8	47,0
Vizes fázis	12,2	87,5	0,3

A regenerálandó elegy túlnyomó részét izopropanol és víz alkotja. Az IPA-víz elegy légköri nyomásra vonatkozó számított forrás- és harmatpont-diagramja az 1. ábrán látható.



1. ábra: Izopropanol – víz elegy számított forrás- és harmatpont-diagramja ($p=1,013$ bar)

A diagramon látható, hogy az azeotróp pontnál nagyobb IPA koncentrációknál a két görbe nagyon közel helyezkedik el egymáshoz, mely nehezíti az elválasztást.

3. A kiindulási elegy összetétele és a regenerált elegyre vonatkozó követelmények

A 3. táblázatban látható a kiindulási elegy összetétele.

3. táblázat: Kiindulási elegy összetétele

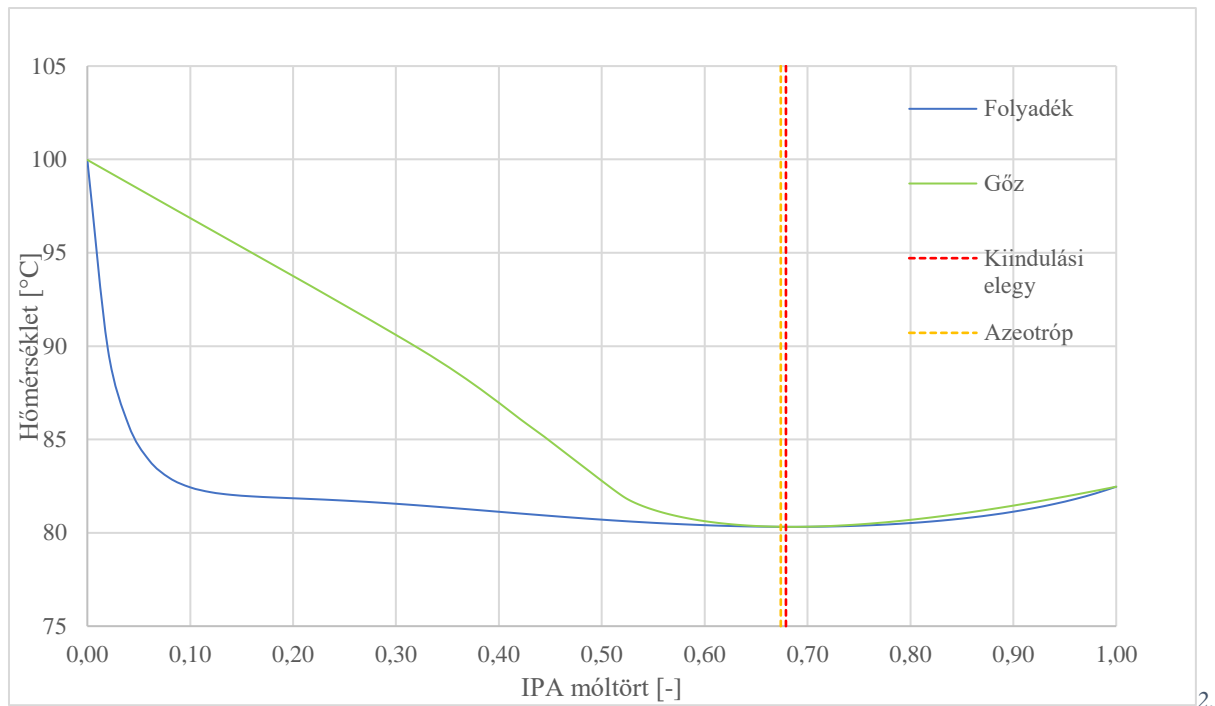
	<i>Kiindulási elegy</i>
<i>Térfogat/sarzs [l]</i>	3500
<i>MEK-tartalom [térfogat%]</i>	0,2
<i>IPA-tartalom [térfogat%]</i>	89,6
<i>Víztartalom [térfogat%]</i>	10
<i>Toluoltartalom [térfogat%]</i>	0,2

A komponensek szobahőmérsékletre vonatkozó sűrűsége, illetve moláris tömege segítségével számoltam ki azok anyagmennyiségét a kiindulási elegyekben. Ezeket az értékeket az 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat: A komponensek számított anyagmennyisége a kiindulási elegyben

<i>Komponens</i>	<i>Metil-etil- keton</i>	<i>Izopropanol</i>	<i>Víz</i>	<i>Toluol</i>
<i>Anyagmennyiség [kmol]</i>	0,0788	41,4	19,4	0,0662
<i>Koncentráció móltört értékek [-]</i>	0,00129	0,679	0,319	0,00109

A 2. ábrán látható IPA-víz elegy forrás- és harmatpont-diagramján jelöltem az azeotróphoz és a kiindulási elegyhez tartozó összetételt. Látható, hogy az elegy összetétele csak kis mértékben tér el a IPA-víz binér azeotrop összetételétől.



2. ábra: Izopropanol-víz elegy forrás- és harmatpont-diagramja az azeotróp és a kiindulási elegy összetételének jelölésével ($p=1,013$ bar)

A regenerált izopropanolnak meg kell felelnie a megadott tisztasági követelményeknek. A végső terméknek IPA-ra nézve legalább 99,7 mol% tisztaságúnak kell lennie, és legfeljebb 0,2 térfogatszázalék vizet tartalmazhat. A szerves szennyezők koncentrációja egyenként 0,15 mol% lehet a termékben.

4. Az izopropanol regenerálásra alkalmas módszerek vizsgálata

A kétféle hulladékoldószer-elegyből az izopropanol visszanyerésére az alábbi különböző desztillációs módszereket vizsgáltam meg [4]:

1. Extraktív desztilláció
2. Heteroazeotróp desztilláció
3. Kisózás

A műveletek szimulációjához ChemCAD szoftvert használtam, melyhez a berendezés jellemző adatait használtam fel, amelyek a következők: 32 elméleti tányér, üst (32. tányér), totálkondenzátor (1. tányér), 1,013 bar fejnnyomás, 750 MJ/h fűtési sebesség és elhanyagolható nyomásesés. A kolonna összes hold-up értékének 60 litert, a kondenzátornak 5 litert állítottam be. Az üstben lévő maximális mennyiségű folyadék térfogata $8,5 \text{ m}^3$ lehet. A gőz-folyadék és

folyadék-folyadék egyensúlyok leírására UNIQUAC modellt használtam, az 5. táblázatban megadott binér kölcsönhatási paraméterekkel.

4.1. Extraktív desztilláció

Az extraktív desztilláció során a desztilláló kolonnába nagy mennyiségű szétválasztó ágenst, szolvenst táplálnak be folyamatosan. A szolvens a szétválasztandó komponensek relatív illékonyságát kedvezően változtatja meg, ezzel lehetővé téve kinyerésüket. A módszer hátránya az, hogy még egy további komponenst adunk hozzá az elegyhez és a szolvens regenerálását is figyelembe kell venni, mivel annak visszaforgatása nélkül a módszer nem gazdaságos. Szakaszos üzemmód esetén továbbá a szolvens folyamatos adagolása miatt korlátozó tényező az üst térfogata. [3]

A hulladékoldószer-elegy elválasztáshoz szolvensnek Yao és kollégái munkája alapján dimetil-szulfoxid (DMSO) szolvenst választottam, a kolonnát légköri nyomáson üzemeltetve [2]. A művelet három lépésből áll, a különböző lépésekből származó termékek gyűjthetők például három szedőben.

Az extraktív desztilláció során alkalmazott binér kölcsönhatási paramétereket a gőz-folyadék egyensúly leírásához a 5. táblázat tartalmazza [1].

5. táblázat: Binér kölcsönhatási paraméterek gőz-folyadék egyensúlyokra [1]

i komponens	j komponens	$U_{ij}-U_{jj}$ (cal/mol)	$U_{ji}-U_{ii}$ (cal/mol)
MEK	IPA	259.7287	-121.429
MEK	víz	760.12	59.64
MEK	toluol	366.37	-250.28
MEK	DMSO	-174.7608	493.0701
IPA	víz	380.07	46.649
IPA	toluol	-1.352	369.065
IPA	DMSO	-206.4722	880.2206
víz	toluol	-280.582	-524.691
víz	DMSO	58.842	1457.866
toluol	DMSO	-185.7878	270.5354

1. lépés

Először a kolonna végtelen refluxarányval való felfűtése történik (0. lépés, amit nem szimulálunk), majd az 1. lépésben előpárlatvétel következik, $R=4$ refluxarány mellett. A cél a toluol és MEK koncentrációjának csökkentése a termékben. A minél kisebb IPA veszteség érdekében az előpárlatvétel idejét úgy szükséges megválasztani, hogy a 2. lépésben az IPA koncentráció maximális értéke a szedőben 99,7 mol% legyen. Ebben a lépésben még nincsen DMSO betáplálás.

2. lépés

Ebben a lépésben a kívánt koncentrációjú (99,7 mol%) IPA gyűjtése történik egy szedőben. A kolonnába folyamatosan tápláljuk be a szolvenst, miközben az üstöt állandó, 750 MJ/h teljesítménnyel fűtjük. Ez a lépés akkor ér véget, amikor a szedőben az IPA koncentráció még éppen megfelelő, és a különböző szennyezők (MEK és toluol) koncentrációi határérték alattiak.

Kolonna beállításait az 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat: A kolonna beállítása extraktív desztilláció 1. lépésében.

Szolvens betáplálási tányér	Szolvens betáplálás hőmérséklete (°C)	R
3.	20	4

3.lépés:

Ennek a lépésnek a célja az üstmaradékban lévő DMSO regenerálása a víz eltávolításával. Ekkor már nincs DMSO betáplálás az oszlopba. R=4 refluxarányt alkalmaztam, leállási feltételnek azt állítottam be, hogy a DMSO koncentrációja a maradékban 99,9 mol% legyen. Mivel a tiszta DMSO forráspontja 189 °C, ezért, hogy megfelelően nagy legyen a hőmérsékletkülönbség az üst és a fűtőtér között, ebben a lépésben a kolonnában lévő nyomást 0,3 barnak választottam meg.

A szimuláció eredménye:

Az első lépésben a cél a toluol és MEK koncentrációjának csökkentése az üstben (és az oszlop hold-upjában). Mivel hagyományos szakaszos desztilláció történik, ami nagy IPA veszteséggel jár, ezért érdemes azt a lehető legkisebb ideig végezni. Így az első lépés műveleti ideje minden esetben úgy lett megválasztva, hogy a szedőben időben egyre növekvő IPA koncentráció maximuma a tisztasági feltétel legyen (99,7 mol%). Ez az az idő, aminél kisebb műveleti időt megválasztva, nem érhető el megfelelő IPA koncentráció. A kapott eredményeket a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: Extraktív desztilláció eredményei a DMSO betáplálás függvényében

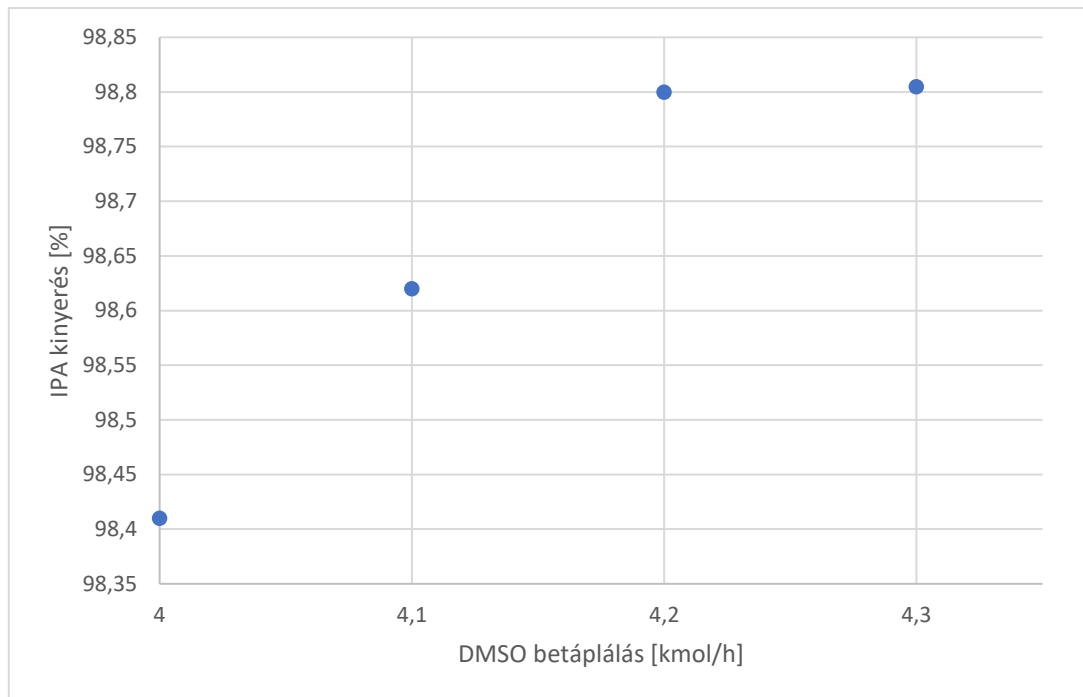
DMSO betáplálás [kmol/h]	IPA mennyiség a szedőben [kmol]	IPA kinyerés [%]	IPA koncentráció a szedőben [-]
4	40,75	98,41	0,9970
4,1	40,84	98,62	0,9970
4,2	40,91	98,80	0,9971
4,3	40,92	98,80	0,9971

A műveleti időket a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat: Műveleti idők extraktív desztilláció során

DMSO betáplálás [kmol/h]	1.lépés műveleti ideje [h]	2.lépés műveleti ideje [h]	3.lépés műveleti ideje [h]	Összes idő [h]
4	0,18	12,45	6,55	19,18
4,1	0,14	12,53	6,65	19,32
4,2	0,13	12,60	6,70	19,43
4,3	0,11	12,65	6,75	19,51

A 7. és 8. táblázatban látható, hogyha növeljük a DMSO áramát, akkor növekszik az IPA kinyerés, azonban a 4,2 kmol/h értéket elérése után a kinyerés csak elhanyagolható mértékben változik. Ily módon a kapott adatok alapján a 4,2 kmol/h DMSO betáplálás bizonyult optimálisnak, amennyiben a cél az IPA kinyerés maximalizálása. Ezt szemlélteti a 3. ábra.



3.ábra: 2. lépésben történő IPA kinyerés a DMSO betáplálás mennyiségének függvényében

Az egyre kevésbé növekvő kinyerés annak is a következménye, hogy az 1. lépés időtartama egyre kisebb mértékben csökken (emiaty egyre kisebb mértékű a keletkező, fel nem használható előpárlat mennyiségének a csökkenése) a DMSO betáplálás növelésének hatására.

4.2 Heteroazeotróp desztilláció

Heteroazeotróp desztilláció során adott mennyiségben egy szétválasztó ágenst (hordozót) adunk az elegyhez, mely az egyik eredeti komponenssel korlátoltan elegyedik, és legalább egy új heteroazeotrópot képez, melyet, ha kondenzálunk, dekantálással szétválaszthatunk. [7]

A szakaszos heteroazeotróp desztillációs technológia szimulációja során három különböző szétválasztó ágenst vizsgáltam: toluolt, ciklohexánt és n-hexánt.

A szimulációkat dekanterrel rendelkező szakaszos rektifikáló kolonnával végeztem.

A ciklohexánnal képződő további azeotrópok, illetve az IPA-víz-ciklohexán kétfázisú rendszer fázisainak összetétele ($T=25\text{ °C}$ -on) a 9. táblázatban látható.

9. táblázat: Ciklohexánnal képződő további azeotrópok összetétele

Komponens/ Azeotróp	Forráspont (°C)	Összetétel (mol%)				
		MEK	IPA	Víz	Toluol	Ciklohexán
IPA-víz-ciklohexán	64,3	-	19,2	26,0	-	54,8
Szerves fázis	-	-	20,2	3,3	-	72,8
Vizes fázis	-	-	16,8	82,4	-	0,8
IPA-ciklohexán	69,6	-	40,5	-	-	59,5
víz-ciklohexán	69,8	-	-	30,3	-	69,7
MEK-ciklohexán	71,0	56,3	-	-	-	43,7

1.lépés:

Fontos, hogy heteroazeotróp desztilláció során a kondenzátor hold-up értékének 100 litert adtam meg amiatt, hogy ebben az esetben dekantert alkalmazunk.

Először a kolonna végtelen refluxarányal való felfűtése szükséges. Az első lépésben a fejtermék (melyet IPA, víz, MEK, toluol és a hordozó alkot és azeotróp összetételű) a kondenzációja során a dekanterben két fázisra válik szét, egy felső, szerves (1), és egy alsó, vizes fázisra (2). Az alsó, vízben gazdagabb fázist folyamatosan elvezetjük, míg a felső fázist visszavezetjük a kolonnába, mint reflux áramot. [5]

Ennek a lépésnek a célja az üstben és oszlopban lévő víz koncentrációjának csökkentése az alsó fázis folyamatos elvezetésével egészen addig, amíg még a fejtőz a kondenzáció során két fázisra válik szét.

Az alkalmazott kolonnabeállítások a 10. táblázatban láthatók.

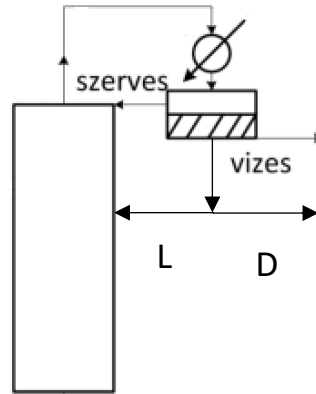
10. táblázat: Kolonnabeállítások heteroazeotróp desztillációhoz

R (L/D)	α	β
1000	0	1

α : megadja, hogy a dekanterben a felső fázis hányadát vegyük el desztillátumként [-]

β : megadja, hogy a dekanterben az alsó fázis hányadát vegyük el desztillátumként [-]

R: a 4. ábrán látható L és D folyadékáram hányadosa, ez esetben azonban a D áramot 0-nak vesszük, mert a dekanterből desztillátumként el nem vett elegy 100%-át vissza kell vezetni a kolonnába, mint refluxáramot. R értékét ezért 1000-re állítottam be. [-]



4. ábra: A kolonna és a hozzá tartozó dekanter, valamint áramok ábrája

A műveletet addig végezzük, amíg az üstben lévő elegy koncentrációja IPA-ra nézve el nem éri a 99,7 mol%-ot.

$$x_{N,IPA} \geq 99,7 \text{ mol\%}$$

A művelet végére az üstben maradó elegyben lévő szennyezők mennyisége a megengedett koncentrációérték alá kerül.

4.2.1. Heteroazeotróp desztilláció toluol hordozóval

A heteroazeotróp desztilláció során, hordozóként toluolt alkalmazva, az ehhez használt binér kölcsönhatási paramétereket a gőz-folyadék és folyadék-folyadék egyensúly leírásához a 11. és a 12. táblázat tartalmazza [1].

11. táblázat: Binér kölcsönhatási paraméterek gőz-folyadék egyensúlyokra (eredeti elegy))

i komponens	j komponens	$U_{ij}-U_{jj}$ (cal/mol)	$U_{ji}-U_{ii}$ (cal/mol)
MEK	IPA	259,7287	-121,429
MEK	Víz	760,12	59,64
MEK	Toluol	366,37	-250,28
IPA	Víz	380,07	46,649
IPA	Toluol	-1,352	369,065
Víz	Toluol	58,842	1457,866

12. táblázat: Binér kölcsönhatási paraméterek folyadék-folyadék egyensúlyokra (toluol hordozó)

i komponens	j komponens	$U_{ij}-U_{jj}$ (cal/mol)	$U_{ji}-U_{ii}$ (cal/mol)
MEK	IPA	125,193	46,3204
MEK	Víz	719,092	-16,048
MEK	Toluol	366,37	-250,28
IPA	Víz	108,062	106,777
IPA	Toluol	-321,292	903,664
Víz	Toluol	230,258	1431,923

Szétválasztó ágasként toluolt alkalmazva nem kerül új szennyező anyag az elegybe, és a szakirodalom alapján alkalmas lehet a feladatra [1].

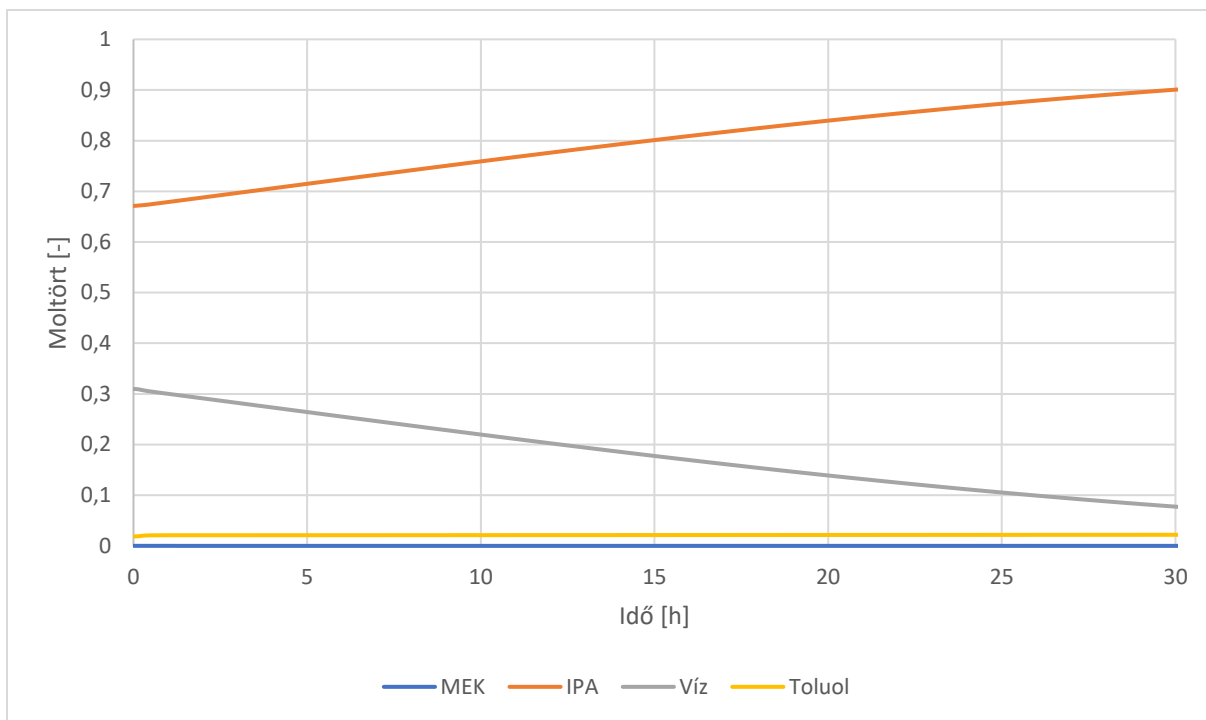
Több kezdeti toluolmennyiséget vizsgáltam, a 13. táblázatban látható az első lépés műveleti ideje, a hozzáadandó toluolmennyiség a folyamat kezdetekor és a végén jelenlévő toluol mennyisége, a folyamat végén maradó víz mennyisége és a folyamat végén az üstben lévő IPA koncentrációja.

13. táblázat: Kiindulási elegyhez hozzáadandó toluol mennyisége, a folyamat végén adódó paraméterek és a műveleti idő

Kiindulási elegyhez hozzáadandó toluol mennyisége [kmol]	Folyamat kezdetekor jelenlévő toluol mennyisége [kmol]	Folyamat végén jelenlévő toluol mennyisége [kmol]	Folyamat végén jelenlévő víz mennyisége [kmol]	Idő [h]	IPA koncentráció [-]
0,434	0,5	0,060	7,53	30	0,83
0,934	1	0,442	4,48	30	0,88
1,434	1,5	0,896	3,17	30	0,900
1,934	2,0	1,33	0,42	30	0,954

A 13. táblázatban látható, hogy ebben az esetben az üstben kívánt IPA koncentráció (0,997 móltört) nem érhető el egy lépésben (a műveleti idő megfelelő, hogyha az elválasztás egy napon belül elvégezhető, a táblázatban azonban látható, hogy ez nem teljesül). Ebből következik, hogy alkalmazni kell egy második lépést, mely során hagyományos szakaszos desztillációval eltávolítjuk a maradék vizet és toluolt a rendszerből. Azonban, mivel az IPA-toluol azeotróp körülbelül kilencszer annyi, illetve az IPA-víz azeotróp kétszer annyi IPA-t tartalmaz, mint toluolt, illetve vizet, ez a lépés nagy IPA veszteséggel járna. A táblázatból szintén megállapítható, hogy a kiindulási toluol mennyiség növelésekor csökken a folyamat végén az üstben lévő víz mennyisége, azonban a toluol mennyisége növekszik. Megállapítható, hogy jelen esetben a toluol, mint szétválasztó ágens nem alkalmas arra, hogy heteroazeotróp desztillációval megfelelő tisztaságú IPA-t állítsunk elő egy lépésben.

Az 5. ábrán az üstben lévő komponensek koncentrációjának változása látható az idő függvényében.



5. ábra Első lépésben az üstben lévő komponensek koncentrációinak változása az idő függvényében 1,434 kmol toluol hozzáadásakor

4.2.2. Heteroazeotróp desztilláció ciklohexán hordozóval

A binér kölcsönhatási paramétereket a gőz-folyadék és folyadék-folyadék egyensúly leírásához a 14. és a 15. táblázat tartalmazza [1].

14. táblázat: Binér kölcsönhatási paraméterek gőz-folyadék egyensúlyokra (ciklohexán hordozó)

i komponens	j komponens	$U_{ij}-U_{jj}$ (cal/mol)	$U_{ji}-U_{ii}$ (cal/mol)
MEK	IPA	259.7287	-121.429
MEK	Víz	760.12	59.64
MEK	Ciklohexán	-174.7608	493.0701
MEK	Toluol	366.37	-250.28
IPA	Víz	380.07	46.649
IPA	Ciklohexán	-206.4722	880.2206

IPA	Toluol	-1.352	369.065
Víz	Ciklohexán	1074.019	2478.15
Víz	Toluol	58.842	1457.866
Ciklohexán	Toluol	270.5354	-185.7878

15. táblázat: Binér kölcsönhatási paraméterek folyadék-folyadék egyensúlyokra (ciklohexán hordozó)

i komponens	j komponens	$U_{ij}-U_{jj}$ (cal/mol)	$U_{ji}-U_{ii}$ (cal/mol)
MEK	Víz	752.537	-20.49
MEK	Ciklohexán	173.448	85.957
IPA	Víz	-486.469	-1444.483
IPA	Ciklohexán	-426.773	-858.773
IPA	Toluol	-321.292	903.664
Víz	Ciklohexán	1842.263	2005.492
Víz	Toluol	230.258	1431.923

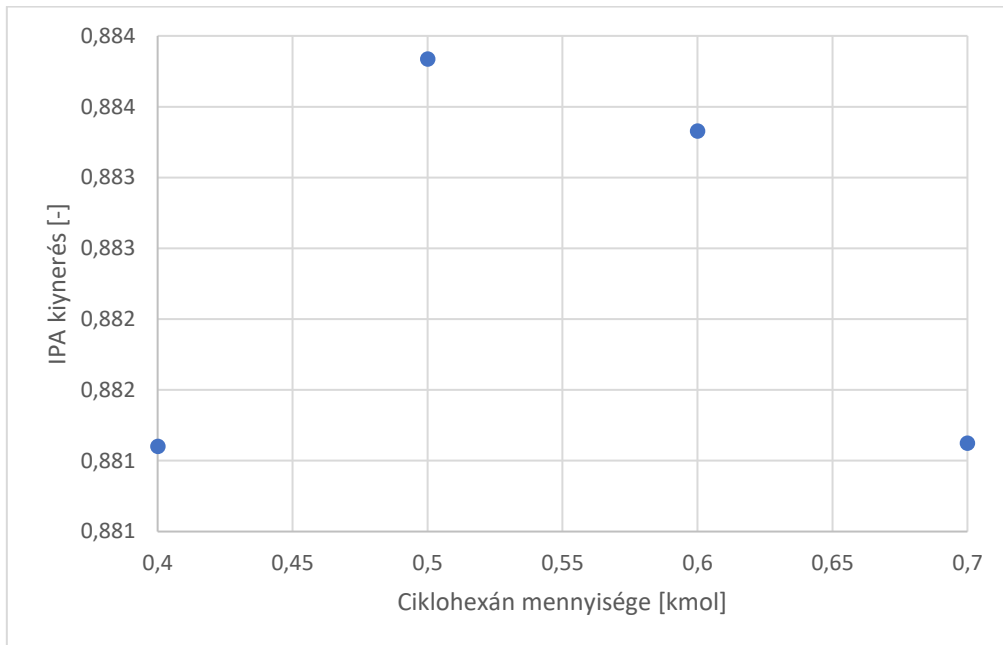
A 16. táblázatban látható a hozzáadott ciklohexán mennyiségének függvényében az első lépés műveleti ideje a megfelelő IPA koncentráció eléréséig.

16. táblázat: Műveleti idő és a művelet végi paraméterek

Kiindulási elegyhez hozzáadandó ciklohexán mennyisége [kmol]	IPA koncentráció [-]	Idő [h]	IPA kinyerés [%]
0,400	0,9970	22,94	88,1
0,500	0,9970	22,38	88,4
0,600	0,9970	21,52	88,3
0,700	0,9970	21,36	88,1
0,800	0,9967	-	-
1,000	0,9882	-	-

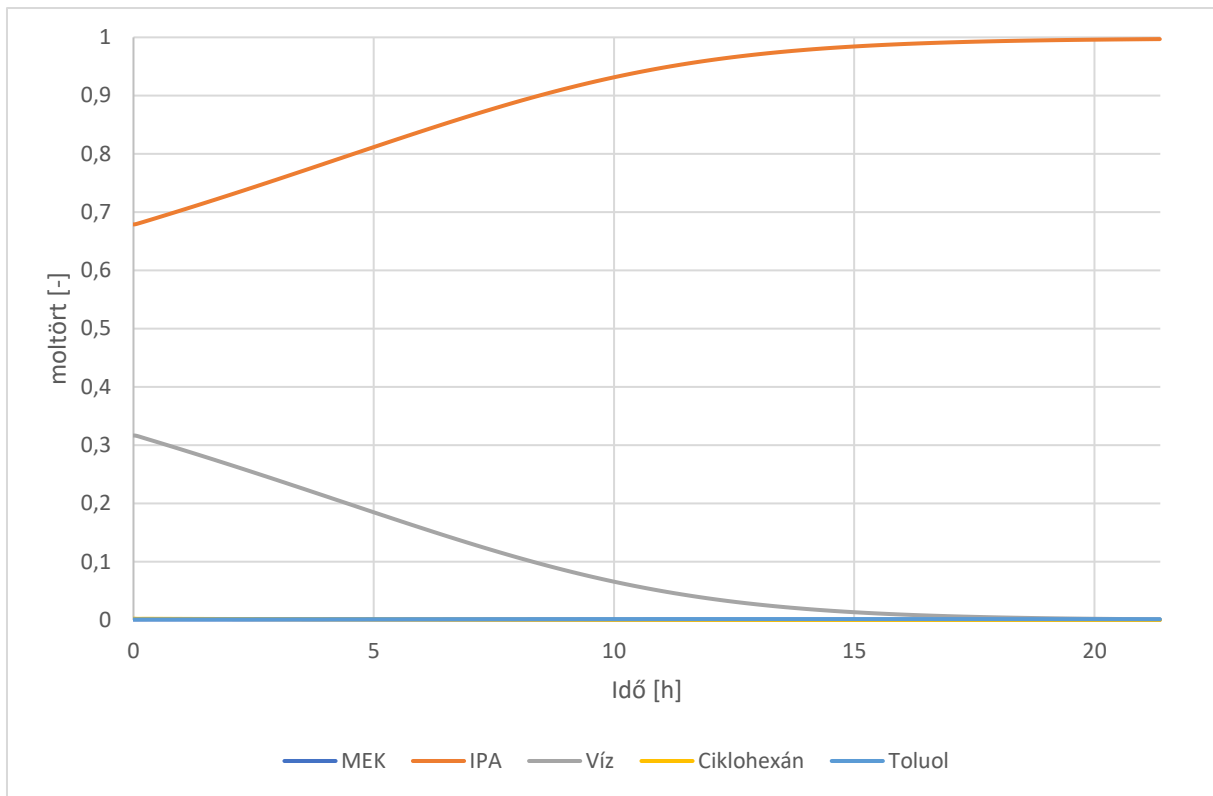
A 16. táblázat mutatja, hogy a ciklohexán mennyiségét növelve, csökken a műveleti idő. A kinyerésnek maximuma van 0,5 kmol-nál. Ha 0,7 kmol-nál több ciklohexánt alkalmazunk, akkor a megfelelő IPA koncentrációt már nem lehet elérni.

A 6. ábra mutatja az IPA kinyerést a kiindulási ciklohexán mennyiség függvényében.



6.ábra IPA kinyerés változása a hordozó mennyiségének függvényében

Az optimális mennyiségű hordozó a kinyerés maximalizálását figyelembe véve 0,5 kmol ciklohexánnak adódik. Erre az esetre a 7. ábrán látható az üstben lévő komponensek koncentrációinak változása az idő függvényében.



7.ábra Első lépésben az üstben lévő komponensek koncentrációinak változása az idő függvényében 0,5 kmol ciklohexán hozzáadásakor

Megállapítható, hogy a ciklohexán alkalmas az elegy elválasztására.

4.2.3. Heteroazeotróp desztilláció n-hexán hordozóval

A heteroazeotróp desztilláció során, hordozóként hexánt alkalmazva, az ehhez használt binér kölcsönhatási paramétereket a gőz-folyadék és folyadék-folyadék egyensúly leírásához a 17. és a 18. táblázat tartalmazza.

17. táblázat: Binér kölcsönhatási paraméterek gőz-folyadék egyensúlyokra (eredeti elegy)

i komponens	j komponens	$U_{ij}-U_{jj}$ (cal/mol)	$U_{ji}-U_{ii}$ (cal/mol)
MEK	IPA	125.193	46.3204
MEK	Víz	760.12	59.64
MEK	n-hexán	-104.14	414.65
MEK	Toluol	366.37	-250.28
IPA	Víz	231.6935	194.1258
IPA	n-hexán	-194.4253	863.5296
IPA	Toluol	-191.749	773.118
Víz	n-hexán	1189.723	2308.542
Víz	Toluol	572.67	32865
n-hexán	Toluol	62.6301	-19.2546

18. táblázat: Binér kölcsönhatási paraméterek folyadék-folyadék egyensúlyokra (n-hexán hordozó)

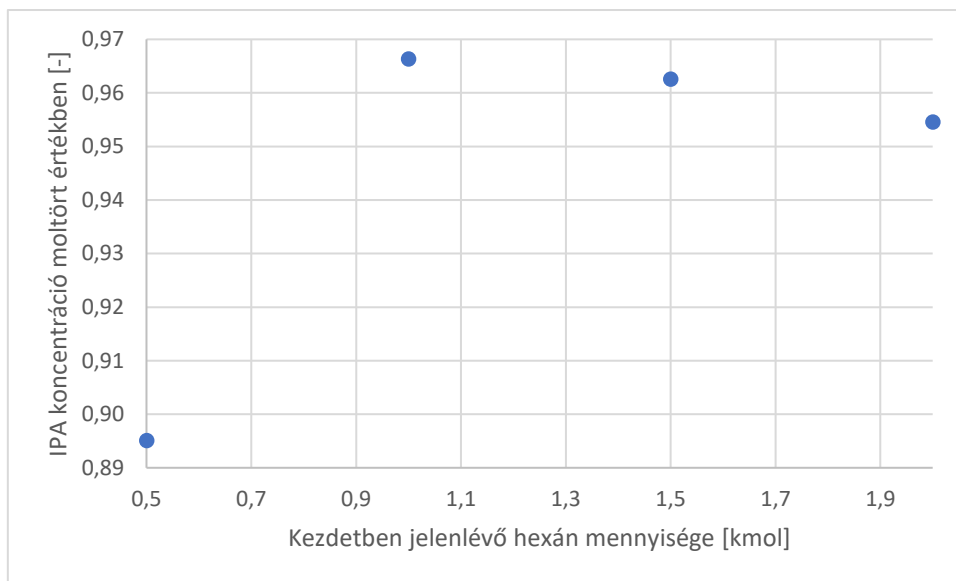
i komponens	j komponens	$U_{ij}-U_{jj}$ (cal/mol)	$U_{ji}-U_{ii}$ (cal/mol)
MEK	IPA	125.193	46.3204
MEK	Víz	760.12	59.64
MEK	n-hexán	-104.14	414.65
MEK	Toluol	366.37	-250.28
IPA	Víz	11.37598	194.0272
IPA	n-hexán	-175.0315	565.3016
IPA	Toluol	-191.749	773.118
Víz	n-hexán	328.0685	2033.512
Víz	Toluol	572.67	32865
n-hexán	Toluol	62.6301	-19.2546

A 19. táblázatban látható a hozzáadott hexánmennyiség függvényében a maradékban lévő víz, hexán és toluol mennyisége, a folyamat műveleti ideje és az IPA móltörtje.

19. táblázat: kiindulási elegyhez hozzáadott hexán mennyisége, a folyamat végén adódó paraméterek és a műveleti idő

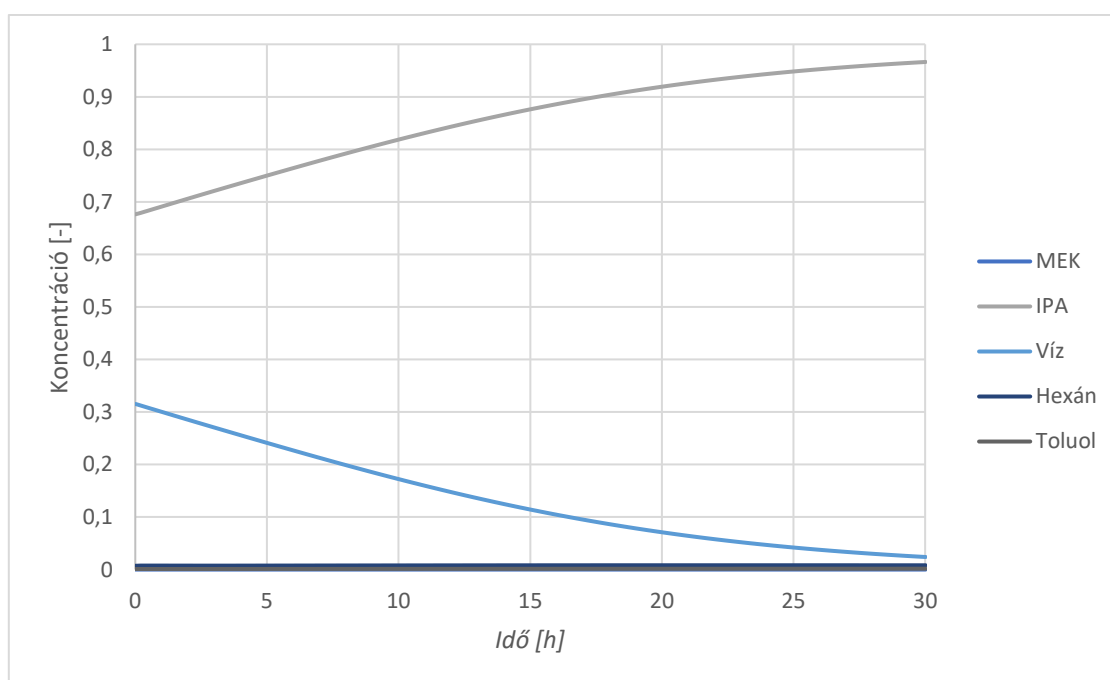
Hozzáadott hexán mennyisége [kmol]	Maradékban jelenlévő víz mennyisége [kmol]	Maradékban jelenlévő hexán mennyisége [kmol]	Maradékban jelenlévő toluol mennyisége [kmol]	Idő [h]	IPA koncentráció [-]
0,5	4,58	1,61E-06	0,0409	30	0,8951
1	0,972	0,330	0,0658	30	0,9664
1,5	0,641	0,820	0,0660	30	0,9626
2,0	0,489	1,315	0,0660	30	0,9546

Látható, hogy ebben az esetben az üstben kívánt IPA koncentráció (0,997 móltört) nem érhető el egy lépésben. Ebből következik, hogy alkalmazni kell egy második lépést, mely során hagyományos szakaszos desztillációval eltávolítjuk a szükséges mennyiségű vizet és hexánt a rendszerből. A táblázatból szintén megállapítható, hogy a maradékban a toluol mennyisége csak kis mértékben tér el a kiindulási mennyiségtől, mert a dekanterben elvett vizes fázisban a toluol koncentrációja nagyon alacsony. (A toluol a vízben gyakorlatilag nem oldódik.) Ezen kívül a kiindulási hexán mennyiség növelésekor csökken a folyamat végén az üstben lévő víz mennyisége, azonban a hexán mennyisége növekszik. A 8. ábra mutatja az IPA koncentrációt a folyamat végén a hozzáadott hexán mennyiségének függvényében, Látható, hogy a görbének maximuma van, mely 1 kmol hexánnál található.



8.ábra IPA koncentrációja a kezdetben jelenlévő hexán mennyiségének függvényében

A 9. ábrán látható az 1 kmol hozzáadott hexán esetén a maradék összetételének változása a folyamat során.



9.ábra Első lépésben az üstben lévő komponensek koncentrációinak változása az idő függvényében 1 kmol hexán hozzáadásakor

A kapott adatokból megállapítható, hogy a hexán, mint szétválasztó ágens nem alkalmas arra, hogy heteroazeotróp desztillációval megfelelő tisztaságú IPA-t állítsunk elő egy lépésben.

4.3 Kiindulási elegy elválasztása kisózással

Kisózás során olyan szervesetlen elektrolitot (ez esetben nátrium-hidroxidot) adunk az elegyhez, melytől az, bizonyos összetétel tartományban, két fázisra válik szét, amiből például a vízben gazdagabbat dekantálni tudjuk. [6] Ezzel a folyamattal a víz koncentrációját lehet csökkenteni a kiindulási elegyhez képest.

A kisózás után keletkező elegy összetételét a 20. táblázatban található adatokkal becsültem [8].

20. táblázat: A kiindulási elegy kisózásával nyert folyadék mennyisége és összetétele

Összes anyagmennyiség [kmol]	46,52
MEK anyagmennyiség [kmol]	0,078
IPA anyagmennyiség [kmol]	41,39
Víz anyagmennyiség [kmol]	4,99
Toluol anyagmennyiség [kmol]	0,064
MEK koncentráció [mol%]	0,17
IPA koncentráció [mol%]	89,0
Víz koncentráció [mol%]	11,0
Toluol koncentráció [mol%]	0,14
Vizes fázisban lévő IPA anyagmennyisége [kmol]	0,030
Vizes fázisban lévő víz anyagmennyisége [kmol]	14,44

A kisózásra tett feltételezésekből látható, hogy bizonyos mennyiségű víz még visszamarad az elegyben, mely hagyományos rektifikálással csak IPA-víz azeotróp formájában távolítható el, ily módon ez IPA veszteséget okoz. A szerves szennyezők eltávolítása szintén az IPA mennyiségének csökkenéséhez vezet.

4.3.1 Kisózás után hagyományos szakaszos desztilláció alkalmazása különböző refluxarányok mellett

1.lépés:

Cél a MEK, toluol és víz eltávolítása az elegyből. A művelet végén a maradék IPA-t, a nátrium-acetátot és vizet tartalmaz. Feltételeztem, hogy a só jelenléte a desztillációt nem befolyásolja.

Szimuláció eredménye:

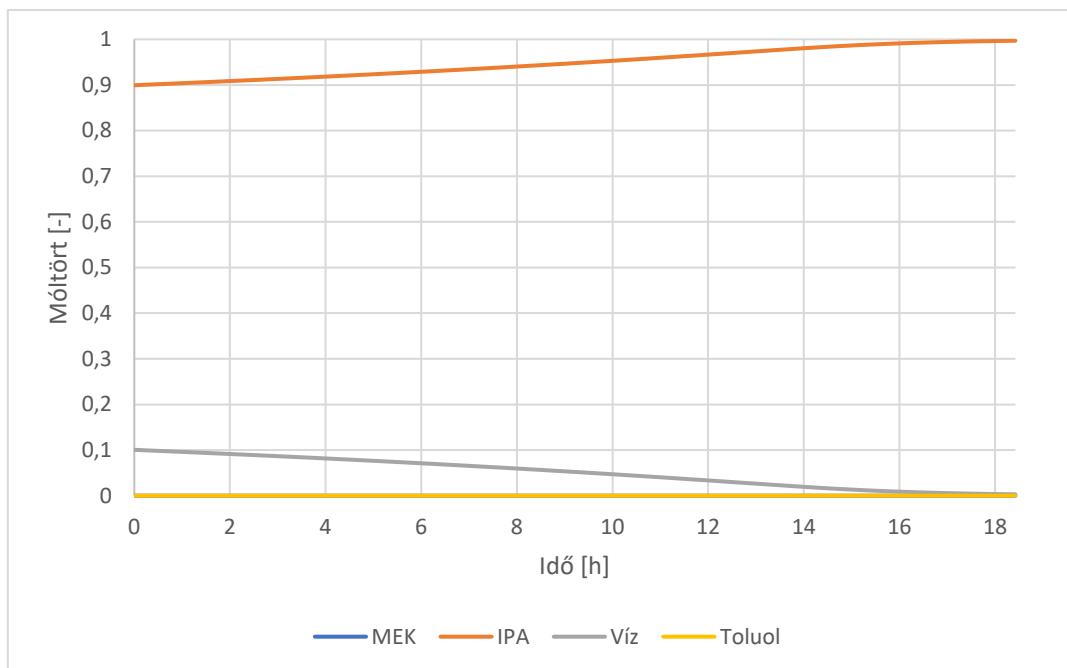
A refluxarány függvényében az első lépés műveleti idejét, a folyamat végén az IPA mennyiségét az üstben és a kinyerést mutatja a 21. táblázat.

21. táblázat: Kisózás utáni szakaszos desztillációval kapott eredmények

R	Műveleti idő [h]	IPA mennyiség az üstben [kmol]	IPA kinyerés [%]
5	8,9	17,73	42,83
10	12,0	25,06	60,55
15	15,2	27,75	67,04
20	18,4	29,04	70,17
25	21,9	29,73	71,84

Az adatok összehasonlításából látható, hogy R növelésével növekszik az IPA kinyerés, azonban nő a műveleti idő is. R=20 refluxarány felett a kinyerés már csak kisebb mértékben növekszik.

A 10. ábrán látható az üstben lévő komponensek koncentrációinak változása, R=20 mellett.



10.ábra: Az üstben lévő komponensek koncentrációinak változása az idő függvényében R=20 refluxarány esetén

5. A különböző módszerek összehasonlítása

A vizsgált módszereket az adott módszerrel kapott legnagyobb IPA kinyeréshez tartozó műveleti idő és fajlagos energiafelhasználás alapján hasonlítottam össze (kivéve a kisózás műveletét, ahol az R=20 refluxarányal kapott eredményeket használtam). Az összehasonlítás a 22. táblázatban látható.

22.táblázat: A különböző módszerek összehasonlítása

Módszer megnevezése	IPA kinyerés [%]	Műveleti idő [h]	Fajlagos energiafelhasználás [MJ/kmol IPA]
Extraktív desztilláció	98,80	19,4	356
Heteroazeotróp desztilláció ciklohexán hordozóval	88,38	22,4	458
Kisózás után szakaszos desztilláció	70,17	18,4	476

Mind a gyártás sebessége és energiafelhasználás, mind a kinyerés alapján az *extraktív desztilláció* bizonyul a leghatékonyabbnak. Hátránya azonban, hogy egy újabb komponenst juttatunk a rendszerbe, melynek egy betáplálási helyet kell kialakítani, illetve a DMSO magas forráspontja miatt vákuum alkalmazása szükséges

Szintén nagy kinyerést lehet elérni *heteroazeotróp desztillációval*. A folyamat során szintén egy új komponenst juttatunk a rendszerbe (ciklohexánt), azonban ennek mennyisége nagyságrendekkel kisebb, mint az extraktív desztillációnál használt DMSO-é. Ezen kívül a betáplálás nem folyamatosan történik, hanem a kiindulási elegy betöltésével egyidőben. Hátrány azonban, hogy a rendszerbe egy dekantert kell beépíteni, melynek üzemeltetéséről szintén gondoskodni kell.

A *kisózás* során a víztartalom lecsökkentése által lehetővé válik a hagyományos szakaszos desztillációval történő elválasztás, azonban a három módszer közül ez adja a legrosszabb kinyerést és legnagyobb fajlagos energiafelhasználást. A módszer további hátránya még a keletkező hulladék, mely a nátrium-hidroxidos víz semlegesítése után létrejövő nátrium-acetát és víz, feltételezve, hogy a semlegesítés ecetsavval történik.

6. Összefoglalás

TDK munkám során egy közel azeotróp összetételű izopropanol(IPA)-víz elegy szétválasztását vizsgáltam, mely toluolt és metil-etil-ketont is tartalmaz. Különböző szakaszos desztillációs módszereket vizsgáltam meg az izopropanol nagy tisztaságban történő visszanyerése céljából.

Ezen elegy hagyományos szakaszos desztillációval nem regenerálható megfelelő IPA kinyeréssel. Az IPA kinyerés növelése érdekében a következő speciális elválasztási módszereket vizsgáltam meg:

Extraktív desztilláció során dimetil-szulfoxidot (DMSO) használtam szolvensként. A kapott eredmények alapján ez a módszer adja a legnagyobb IPA kinyerést (98,80 %), a legkisebb fajlagos energiafelhasználás mellett (356 MJ/kmol IPA). E módszer egyik hátránya azonban, hogy nagy a szükséges szolvensmennyiség, melyet folyamatosan kell betáplálni az oszlopba. Másik hátrány, hogy a folyamat végén a DMSO regenerálása vákuum alkalmazását igényli.

Heteroazeotrop desztillációt végezve, szétválasztó ágensként toluolt, vagy n-hexánt használva az elválasztás nem valósítható meg egy lépésben. A módszer előnye, hogy a nem nagy mennyiségű hordozót a folyamat elindítása előtt, a kiindulási eleggyel egyidejűleg juttatjuk az üstbe. Hátránya, hogy dekanter beruházását és üzemeltetését igényli. Szétválasztó ágensként ciklohexánt alkalmazva azonban, nagy IPA kinyerés (88,38 %) érhető el megfelelő IPA tisztaság mellett.

Kisózást alkalmazva, az elegyben lévő komponensek mennyiségére tett feltételezések alapján számoltam ki a kisózott elegy komponenseinek koncentrációit, majd a kapott kisózott eleggyel végeztem el a (hagyományos) szakaszos desztillációt. Ily módon elérhető IPA kinyerés 70,17 %, amely a másik két módszerénél kisebb, viszont sokkal nagyobb, mint a hagyományos szakaszos desztillációé. A folyamat során keletkező hulladékot (nátrium-hidroxid tömény vizes oldata) azonban a többi módszerrel ellentétben nem lehet regenerálni, így ennek kezeléséről gondoskodni kell.

Megállapítható, hogy több módszerrel is nagy tisztaságban visszanyerhető az IPA, megfelelő kinyerés mellett. A gazdaságosság figyelembevételével meg lehet határozni a legmegfelelőbbet, ugyanakkor optimalizálással e módszerek hatékonyságán javítani lehet.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Nemeth, B., Hegely, L., & Lang, P. (2019). Comparison of batch heteroazeotropic distillation operational strategies for the dehydration of isopropanol. *Chemical Engineering Research and Design*, 146, 486-498. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.033>
- [2] Yao, J.Y., Lin, S.Y., Chien, I.L. (2007). Operation and control of batch extractive distillation for the separation of mixtures with minimum-boiling azeotrope. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38, 371-383.
- [3] Gerbaud, V., Rodriguez-Donis, I., Hegely, L., Lang P., Denes F., You X. (2019). Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control. *Chemical Engineering Research and Design*, 141, 229-271.
- [4] Nemeth B., Hegely, L., Lang P. (2019). Comparison of batch heteroazeotropic distillation operational strategies for the dehydration of isopropanol. *Chemical Engineering Research and Design*, 146, 486-498.
- [5] Skouras, S., Kiva, V., Skogestad, S. (2004). Feasible separations and entrainer selection rules for heteroazeotropic batch distillation. *Chemical Engineering Science*, 60, 2895 – 2909.
- [6] Han, J., Wu, Y., Xiang, Y., Wang, Y., Ma, J., Hu, Y. (2013) Liquid–liquid equilibria of hydrophilic alcohol+sodium hydroxide+water systems: Experimental and correlation. *Thermochimica Acta*, 566, 261-267.
- [7] Skouras, S., Kiva, V., Skogestad, S. (2005) Feasible separations and entrainer selection rules for heteroazeotropic batch distillation *Chemical Engineering Science*, 60, 11.
- [8] Hegely, L., Láng, P. (2017) BME ÉPGET, Izopropanol vizes oldat víztartalmának csökkentése kisózással, *Kutatási jelentés*

Dolgozat lezárásának dátuma: 2023.11.08.