

УДК 66.048:541.1

РАЗРАБОТКА СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

© 2023 г. И. С. Гаганов^{а, *}, С. С. Белим^а, А. В. Фролкова^а, А. К. Фролкова^а^аМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*e-mail: ivan.gaganov@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.

После доработки 13.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

В крупнотоннажном производстве фенола кумольным методом важной составляющей является разделение многокомпонентных смесей, содержащих целевые продукты и различные примеси. Возможности процесса ректификационного разделения смесей конкретного состава определяются структурой диаграммы парожидкостного равновесия. В работе проведен анализ фазовой диаграммы шестикомпонентной системы и ее составляющих меньшей размерности. Установлены термодинамические ограничения на процесс ректификации, связанные с наличием сепаратрических многообразий, показаны пути их преодоления за счет применения специальных приемов. Предложены структуры принципиальных схем разделения смеси, определены статические параметры работы колонн. Использование процесса реэкстрактивной ректификации является целесообразной альтернативой при очистке фенола, поскольку позволяет вовлечь в технологический оборот второй продукт кумольного способа – ацетон.

Ключевые слова: фенол, ацетон, примеси, ректификация, структура фазовой диаграммы, сепаратрическое многообразие, принципиальная схема разделения

DOI: 10.31857/S0040357123010049, EDN: BLYAFU

ВВЕДЕНИЕ

Фенол – важный крупнотоннажный продукт органического синтеза, производимый кумольным способом, который разработали в 1944 г. Р. Удрис, Б. Кружалов и П. Сергеев [1, 2]. Технология является сопряженной, так как в качестве второго целевого продукта получается ацетон. Экономическая целесообразность сопряженного процесса определяется потребностью во всех целевых продуктах. В случае кумольного процесса, в среднем, на 10 т фенола получается 6 т ацетона. Поскольку спрос на фенол больше, возникает переизбыток выпускаемого ацетона [3–5]. Решение данной проблемы может идти в нескольких направлениях. Первое – экономическое и связано с расширением рынков сбыта выпускаемого ацетона. Второе – определяется реакционной составляющей и предполагает многостадийное превращение ацетона в пропилен (восстановление ацетона до изопропилового спирта с последующим дегидрированием до пропилена) [6]. Последний поступает на стадию получения кумола. Третье направление обусловлено разделительной составляющей и связано с возможным использованием ацетона как реэкстрактивного агента при

очистке фенола от примесей, образующихся при протекании побочных превращений.

В зависимости от качественного состава примесей разделению подвергаются смеси, содержащие от 6 до 12 компонентов, причем общее содержание примесных компонентов составляет не более 3–5 мас. %.

В промышленности на первом этапе разделения осуществляется фракционирование смеси посредством ректификации на ацетоновую (дистиллятный поток) и фенольную (кубовый поток) фракции [7]. Для разделения последней используется ряд колонн ректификации, предназначенных для отгонки воды, α -метилстирола, следов ацетона и других легколетучих компонентов, отделения фенольной смолы и получения фенолосырья. Очистка фенола от углеводородных примесей осуществляется экстрактивной ректификацией с диэтиленгликолем [7]. Для повышения качества фенола (доочистка продукта марки “Б” до марки “А”, удаление микропримесей) применяется химический метод (реактор полимеризации). В работе [7] за счет структурной и параметрической оптимизации приведенной технологии сокращено число стадий ректификации с 8-ми до

Таблица 1. Температуры кипения чистых компонентов при 1 атм [19]

| Компонент (обозначение) | T , °C |
|-------------------------|----------|
| Вода (В) | 100.02 |
| Гидроксиацетон (ГА) | 145.60 |
| Изопропилбензол (ИПБ) | 152.42 |
| Альфа-метилстирол (АМС) | 165.86 |
| Фенол (Ф) | 181.93 |
| 2-метилбензофуран (МБФ) | 196.65 |
| Ацетон (А) | 55.85 |
| Диэтиленгликоль (ДЭГ) | 246.15 |
| Бифенил (БФ) | 253.18 |

5-ти, снижены энергетические затраты на получение товарных ацетона и фенола.

Альтернативные варианты разделения смеси, ее отдельных фракций (фенольная/ацетоновая) как за счет использования ректификационных, первапорационных, так и химических методов, а также их совокупности представлены в работах [8–14]. Наиболее трудно отделимыми примесями являются гидроксиацетон (ГА) и 2-метилбензофуран (МБФ), которые образуют с фенолом азеотропы с максимумом температуры кипения (при постоянном давлении). В работе [15] с использованием собственных экспериментальных данных парожидкостного равновесия (ПЖР) авторы провели анализ двух четырехкомпонентных составляющих многокомпонентной системы кумольного производства (после стадии отделения ацетона), содержащих ГА и МБФ. В целом, при правильном выводе о невозможности одновременной очистки фенола от указанных примесей авторы допустили ряд неточностей в трактовке диаграмм. В частности, в концентрационных тетраэдрах отсутствуют разделяющие поверхности, поскольку нет точек седловидного типа, которые порождают такие сепаратрические многообразия. Следствием вышеуказанного является ошибочный вывод о наличии в концентрационном симплексе двух областей дистилляции. В обеих составляющих нет ни одного состава четырехкомпонентной смеси, из которого можно было бы выделить фенол в чистом виде, поскольку он образует азеотропы с ГА и МБФ. Постановка задачи очистки фенола от двух примесей одновременно требует рассмотрения пятикомпонентной составляющей и анализа концентрационного симплекса 4-ой размерности – пентатопа.

Цель настоящей работы: создание альтернативных вариантов схем разделения многокомпонент-

ных смесей кумольного производства (фенольной фракции) на основе термодинамико-топологического анализа [16], дополненного новыми методами исследования фазовых диаграмм разной размерности [17, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является шестикомпонентная смесь, образующаяся после стадии выделения ацетона: вода–гидроксиацетон–изопропилбензол–альфа-метилстирол–фенол–2-метилбензофуран. В табл. 1 приведены температуры кипения веществ, составляющих исходную смесь.

Для расчета парожидкостного равновесия и процесса ректификации использовались параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL, взятые из базы Aspen Plus V.11.0 и работы [15], недостающие параметры были оценены по групповой модели UNIFAC; относительные ошибки описания ПЖР не превысили 5%. Характеристики азеотропов (температура кипения и состав) приведены в табл. 2. Сравнением с имеющимися экспериментальными данными [7, 15, 20, 21] подтверждена адекватность моделирования. Наличие азеотропов большей компонентности не выявлено, что согласуется с данными [8, 15].

Проведение термодинамико-топологического анализа фазовой диаграммы исследуемой шестикомпонентной системы, представленной концентрационным симплексом гексатопом размерности 5, предполагает знание типов и топологических индексов особых точек [16]. Причем, важным является установление факта наличия точек седловидного типа, которые порождают сепаратрические многообразия размерности 4 и разбивают симплекс на области дистилляции, характеризующиеся разными наборами конечных продуктов.

Поскольку в исследуемой системе особыми являются только точки чистых компонентов и бинарных азеотропов, их топологический тип можно однозначно установить на основе анализа граничной структуры концентрационного симплекса (развертки) размерности 2. И такой подход применяется в большинстве случаев для систем, содержащих 4–5 компонентов. В случае систем с большим числом компонентов построение и анализ плоской развертки диаграммы, в частности, гексатопа является громоздкой и трудоемкой задачей.

Другой подход связан с поиском знаков характеристических корней (λ_i) системы линейного приближения уравнений дистилляции [17]. Число таких корней равно размерности концентрационного симплекса $n - 1$. Для оценки знаков пяти корней λ_i нами проведен расчет числа элементов (Z_m), которые примыкают к вершинам гексатопа

Таблица 2. Характеристики азеотропов исследуемой системы при 1 атм (расчетные данные)

| Азеотроп $i-j$ | Тип азеотропа | Состав азеотропа, x_i (x_j) | | T , °С |
|----------------|---------------|-----------------------------------|----------|----------|
| | | мол. д. | масс. д. | |
| В–ИПБ | Гетерогенный | 0.8322 | 0.4264 | 94.95 |
| В–АМС | Гетерогенный | 0.8876 | 0.5461 | 96.71 |
| В–Ф | Гомогенный | 0.9833 | 0.9185 | 99.95 |
| В–МБФ | Гетерогенный | 0.9585 | 0.7592 | 99.58 |
| ГА–ИПБ | Гетерогенный | 0.5199 | 0.4003 | 129.96 |
| ГА–АМС | Гомогенный | 0.7292 | 0.6280 | 139.88 |
| ГА–Ф | Гомогенный | 0.0979 | 0.0787 | 182.45 |
| ИПБ–Ф | Гомогенный | 0.9672 | 0.9741 | 152.37 |
| ИПБ–МБФ | Гомогенный | 0.3717 | 0.3498 | 205.88 |
| АМС–Ф | Гомогенный | 0.7924 | 0.8274 | 163.24 |
| АМС–МБФ | Гомогенный | 0.3292 | 0.3050 | 200.53 |
| Ф–МБФ | Гомогенный | 0.3990 | 0.3210 | 201.46 |

($k = 1$) и ребрам ($k = 2$), включающим точку бинарного азеотропа [22], по формуле:

$$Z_m = \frac{(n-k)!}{(n-m)!(m-k)!}, \quad (1)$$

где m – число компонентов в примыкающем элементе (2 – ребро, 3 – треугольник), k – число компонентов в особой точке, содержащейся в m -компонентной составляющей (принимает значения 1 или 2).

Знак характеристического корня определялся по ходу траекторий дистилляции в примыкающих к особой точке элементах: в вершине гексагона – по пяти бинарным; в бинарном азеотропе – по четырем тройным составляющим. Эта информация доступна, легко визуализируется. Значение λ_j больше (меньше) нуля, если дистилляционная линия входит (выходит) в особую точку. Расчет числа примыкающих элементов и определение знаков характеристических корней показали, что в системе присутствуют один устойчивый узел (N_y с максимальной температурой кипения – азеотроп ИПБ–МБФ) и один неустойчивый узел (N_n с минимальной температурой кипения – азеотроп В–ИПБ); остальные точки являются сложными типа седло-узел CN относительно граничного пространства (или точками типа седло с нулевым индексом Пуанкаре относительно гексагона). Таким образом, гексагон характеризуется наличием одной области дистилляции и на первом этапе возможна ректификация смеси любого состава по первому, второму или промежуточному заданному разделению с выходом на составляющие меньшей размерности.

На основе анализа 20 трехкомпонентных, 15 четырехкомпонентных и 6 пятикомпонентных составляющих гексагона установлено, что огра-

ничения на процесс ректификации связаны прежде всего с наличием сепаратрических многообразий в пятикомпонентных составляющих. Для иллюстрации на рис. 1а приведен пример полной структуры пентагопа составляющей В–ГА–ИПБ–АМС–Ф и трехмерного сепаратрического многообразия S_3 (рис. 1б). Данное многообразие порождается седловидным азеотропом Ф–АМС и представляет собой несимплициальную геометрическую фигуру (комплекс). Анализ концентрационных тетраэров позволил выделить 5 двухмерных S_2 , которые сформировали граничное пространство S_3 . Все вершины S_3 являются бинарными азеотропами. Структура сепаратрического многообразия включает один пучок дистилляционных линий, что позволяет при разделении составов смесей, принадлежащих S_3 , также воспользоваться разными предельными режимами ректификации для фракционирования смеси на составляющие меньшей компонентности. Также в пентагопе сформируется двухмерная S_2 , которая не принадлежит ни одному из концентрационных симплексов четырехкомпонентных составляющих (в тетраэдрах представлены только ее одномерные границы). Вершинами данной S_2 являются азеотропы В–Ф, В–ИПБ и В–АМС (ребро, опирающееся на последние два азеотропа является общим для указанной S_2 и S_3).

Сложное фазовое поведение исследуемой системы требует для разделения смесей конкретного состава использования специальных приемов: сочетания ректификации с расслаиванием, ректификации в присутствии дополнительных веществ разной летучести (экстрактивной, реэкстрактивной ректификации). Применение разделяющих агентов (РА) является доминирующим процессом при разделении азеотропных смесей

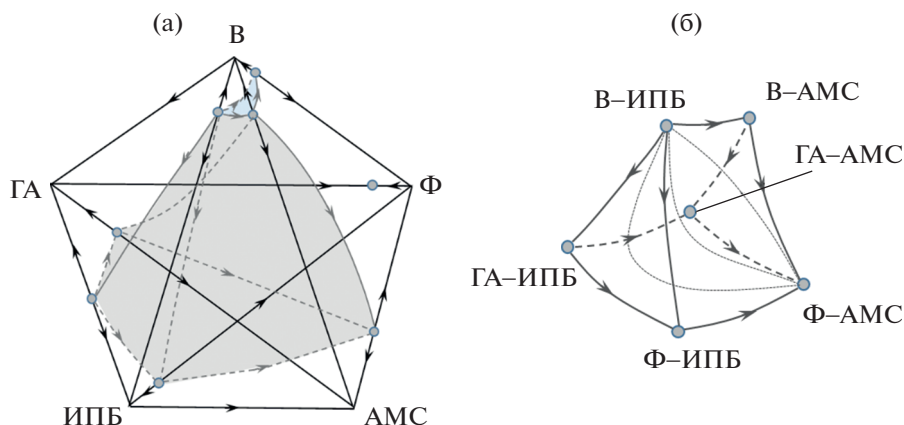


Рис. 1. Диаграмма парожидкостного равновесия: (а) – пятикомпонентной составляющей В–ГА–ИПБ–АМС–Ф, (б) – сепаратрического многообразия.

[23–25]. Для рассматриваемой системы целесообразно оценить возможность применение ацетона (второго продукта промышленного способа получения фенола) в качестве РА и рассмотреть рекстрактивную ректификацию (РЭР) как альтернативу экстрактивной ректификации (ЭР) с тяжелокипящими РА.

Для шестикомпонентной системы на основе математического моделирования ПЖР получены данные, использованные для обоснования возможности реализации различных режимов фракционирования исходной шестикомпонентной смеси состава: вода – 0.16 (0.5007); гидроксиацетон – 0.0050 (0.0038); изопропилбензол – 0.02 (0.0094); альфаметилстирол – 0.01 (0.0048); 2-метилбензофуран – 0.0050 (0.4792); фенол – 0.8 (0.0021) масс. д. (мол. д.).

Для оценки режима промежуточного заданного разделения [26] проведен расчет коэффициентов распределения компонентов между паровой и жидкой фазами (табл. 3) в точке состава исходной смеси. Составы фаз выражены в массовых долях.

Анализ величин коэффициентов распределения компонентов между паровой и жидкой фазами показывает возможность разбиения исходной смеси на фракции в режиме промежуточного заданного разделения: в дистилляте В–ИПБ–АМС, в кубе Ф–МБФ–ГА.

Реализация режимов ЭР и РЭР на первой стадии разделения смеси зависит от характера изме-

нения и величин коэффициентов относительной летучести пар компонентов, содержащих фенол как целевой продукт (табл. 4). В качестве РА выбраны ацетон, диэтиленгликоль, бифенил, температуры кипения которых представлены в табл. 1.

В случае использования ДЭГ расчет ПЖР проведен при пониженном давлении [14, 27, 28], для ацетона – при атмосферном давлении. Для разделения смеси фенол–МБФ, характеризующейся наличием отрицательного азеотропа, в качестве РА предложен бифенил, который повышает летучесть фенола относительно МБФ (с 8.3 до 12.5).

Как видно из табл. 4, ДЭГ и ацетон селективны в отношении воды, ИПБ, АМС и ГА, по этой причине ожидается их выделение в составе дистиллятного продукта колонны ЭР (РЭР). Причем увеличение расхода РА повышает летучесть указанных примесных компонентов (за исключением воды) относительно фенола. Летучесть воды снижается, но остается достаточно высокой для реализации экстрактивного эффекта ДЭГ. Результаты расчета разных режимов на первой стадии разделения многокомпонентной смеси представлены в табл. 5. Выбор пониженного давления в К1, работающей в режиме промежуточного заданного разделения, обусловлен повышением летучести примесных компонентов относительно фенола, что приводит к снижению его потерь в дистилляте.

Таблица 3. Коэффициенты распределения компонентов смеси В–ГА–ИПБ–АМС–Ф–МБФ при различных давлениях

| P , атм | K_B | $K_{ГА}$ | $K_{ИПБ}$ | $K_{АМС}$ | $K_{Ф}$ | $K_{МБФ}$ |
|-----------|-------|----------|-----------|-----------|---------|-----------|
| 0.1 | 5.1 | 0.1 | 5.6 | 1.0 | 0.1 | 0.1 |
| 0.7 | 4.9 | 0.1 | 4.0 | 1.1 | 0.15 | 0.04 |
| 1.0 | 4.9 | 0.1 | 3.8 | 1.1 | 0.2 | 0.04 |

Таблица 4. Коэффициенты относительной летучести азеотропных составляющих смеси В–ГА–ИПБ–АМС–Ф–МБФ в присутствии потенциальных разделяющих агентов

| Соотношение количеств РА и исх. смеси $F_{РА}/F_0$ | Летучести азеотропообразующих компонентов смеси относительно фенола | | | | |
|---|--|--------|-------|-------|-------|
| | В–Ф | ИПБ–Ф | АМС–Ф | ГА–Ф | МБФ–Ф |
| РА–диэтиленгликоль; давление 0.7 атм | | | | | |
| 0/1 | 31.80 | 26.18 | 7.20 | 0.54 | 0.25 |
| 1/1 | 21.18 | 36.88 | 14.38 | 2.25 | 0.88 |
| 2/1 | 18.98 | 37.05 | 17.48 | 2.96 | 0.98 |
| 3/1 | 17.70 | 35.81 | 18.74 | 3.30 | 1.00 |
| 4/1 | 16.80 | 34.43 | 19.23 | 3.49 | 1.00 |
| РА–ацетон; давление 1.0 атм | | | | | |
| 0/1 | 28.31 | 21.94 | 6.58 | 0.49 | 0.12 |
| 1/1 | 323.88 | 105.38 | 34.14 | 13.89 | 3.66 |
| 2/1 | 681.28 | 143.74 | 50.87 | 31.79 | 6.30 |
| 3/1 | 951.22 | 159.24 | 59.26 | 45.85 | 7.75 |
| 4/1 | 1149.71 | 166.90 | 64.07 | 56.45 | 8.63 |

Таблица 5. Результаты расчета процесса ректификации в колонне К1

| Аппарат (P , атм) | $F_0/F_{РА}$ (кг/кг) | ЧТТ (D/W) | Тарелка подачи $F_0/РА$ | R | Q_R , кВт | Дистиллат D , масс. д. (температура) | Куб W , масс. д. (температура) |
|--|---|---------------|-------------------------------|-----|-------------|---|---|
| Промежуточное заданное разделение | | | | | | | |
| К1 (0.3) | 100 | 45 (0.242) | 13 | 4.0 | 60.35 | В – 0.8214 ИПБ – 0.1027 АМС – 0.0513 Ф – 0.0246 ($T^D = 21.18^\circ\text{C}$) | ГА – 0.0062 МБФ – 0.0062 Ф – 0.9876 ($T^W = 143.08^\circ\text{C}$) |
| Экстрактивная ректификация в присутствии ДЭГ | | | | | | | |
| К1 (0.7) | 100/150 ($T^{РА} = 140.0^\circ\text{C}$) | 35 (0.085) | 13/4 | 0.8 | 32.33 | В – 0.8214 ГА – 0.0246 ИПБ – 0.1027 АМС – 0.0513 ($T^D = 31.9^\circ\text{C}$) | МБФ – 0.0021 Ф – 0.3472 ДЭГ – 0.6507 ($T^W = 201.4^\circ\text{C}$) |
| Реэкстрактивная ректификация в присутствии ацетона | | | | | | | |
| К1 (1.0) | 100/350 ($T^{РА} = 25.0^\circ\text{C}$) | 45 (4.59) | 3/30 | 0.3 | 90.81 | А – 0.9473 В – 0.0433 ГА – 0.0013 ИПБ – 0.0054 АМС – 0.0027 ($T^D = 56.8^\circ\text{C}$) | МБФ – 0.0062 Ф – 0.9938 ($T^W = 182.08^\circ\text{C}$) |

Полученные данные подтверждают сделанные прогнозы. Промежуточное заданное разделение практически осуществимо. Присутствие незначительных количеств фенола в дистилляте, по-видимому, связано с образованием фенолом азеотропов с минимумом температуры кипения с

выделяемыми компонентами (эффект азеотропной (гетероазеотропной) ректификации). Однако использование фракционирования исходной смеси за счет ректификации в режиме промежуточного заданного разделения не рекомендуется, поскольку не решается основная проблема – от-

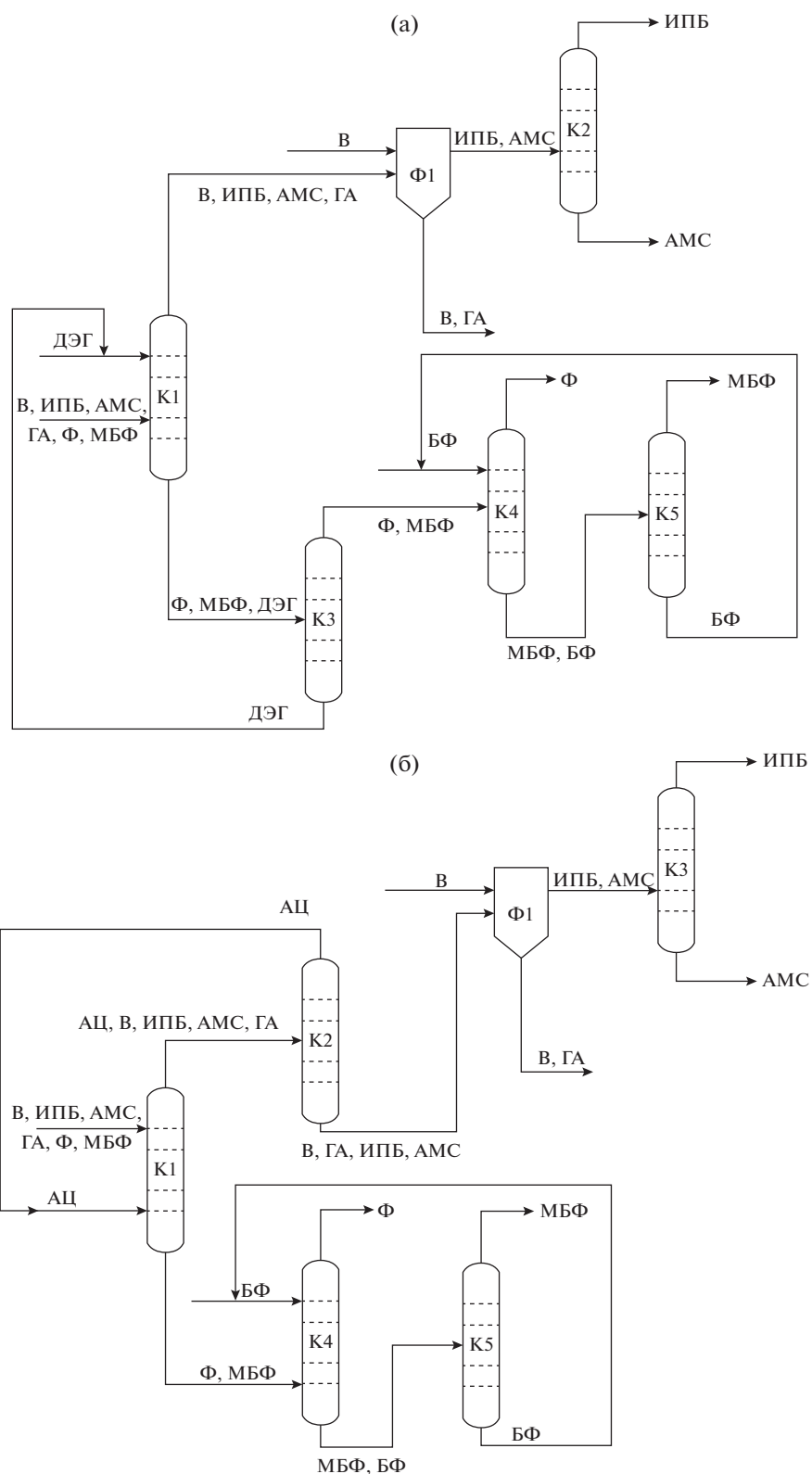


Рис. 2. Схемы разделения смеси В–ГА–ИПБ–АМС–фенол–МБФ, основанные на применении в первой колонне: (а) – ЭР, (б) – РЭР.

Таблица 6. Параметры работы колонн и материальный баланс схемы I

| Аппарат (P , атм) | F_0/F_{PA} (кг/кг) (T^{PA} , °C) | ЧТТ | Тарелка подачи F_0/PA | R | Q_R , кВт | Состав D масс.д. (Кол. D , кг/ч) | Состав W , масс. д. (Кол. W , кг/ч) |
|-------------------------|---|-----|-------------------------------|------|-------------|---|---|
| К1 (0.7) | 100/150 (140.0) | 35 | 13/4 | 0.8 | 32.33 | В – 0.8214 ГА – 0.0246 ИПБ – 0.1027 АМС – 0.0513 (19.5) | МБФ – 0.0021 Ф – 0.3472 ДЭГ – 0.6507 (230.5) |
| Ф1 (1.0) | 19.5/100 (25.0) | – | – | – | – | В – 0.0007 ГА – 0.0003 ИПБ – 0.6664 АМС – 0.3326 (2.99) | В – 0.9958 ГА – 0.0042 (116.51) |
| К2 (1.0) | 2.99 | 45 | 24 | 10.0 | 2.58 | В – 0.0010 ИПБ – 0.9982 АМС – 0.0008 (2.0) | ИПБ – 0.0036 АМС – 0.9964 (0.99) |
| К3 (1.0) | 230.5 | 25 | 12 | 2.0 | 47.30 | МБФ – 0.0060 Ф – 0.9939 ДЭГ – 0.0001 (80.5) | Ф – 0.0001 ДЭГ – 0.9999 (150.0) |
| К4 (1.0) | 80.5/80.5 (180) | 30 | 10/20 | 2.5 | 41.78 | Ф – 0.9998 БФ – 0.0002 (80.5) | Ф – 0.0003 МБФ – 0.0062 БФ – 0.9935 (80.5) |
| К5 (1.0) | 80.5 | 45 | 17 | 5.0 | 3.05 | Ф – 0.0029 МБФ – 0.0894 БФ – 0.9077 (5.5) | МБФ – 0.0001 БФ – 0.9999 (75.0) |

деление ГА и МБФ от Ф (обе примеси присутствуют в кубе вместе с целевым продуктом). Использование на первом этапе ЭР (РЭР) позволяет отделить ГА от Ф.

На основе анализа данных по парожидкостному равновесию при различных условиях и результатов предварительного расчета процесса разделения смеси в первой колонне предложены принципиальные схемы (рис. 2), которые сочетают в себе различные приемы, основанные на использовании принципа перераспределения полей концентраций [16].

Ниже приведено описание предложенных принципиальных схем разделения.

Схема I (рис. 2а): колонна К1 работает в режиме экстрактивной ректификации с ДЭГ в качестве РА [27, 28]. При флегмовом числе $R = 0.8$ в дистилляте выделяются легкокипящие примеси, в кубе колонны – смесь Ф–МБФ–ДЭГ. Для повышения селективности ДЭГ используется пониженное давление (0.7 атм) и соотношение коли-

ществ исходной смеси и РА 1 : 1.5. Дистиллят первой колонны направляется во флорентийский сосуд Ф1, в котором в присутствии примерно пятикратного избытка воды осуществляется отмывка гидроксиацетона от ИПБ и АМС в режиме одностадийной экстракции. Водный слой Ф1 представляет продуктовый поток. Незначительное количество органического слоя при необходимости подается в колонну К2, где происходит разделение бинарной зеотропной смеси ИПБ–АМС. Кубовый продукт К1 поступает в колонну К3 на регенерацию ДЭГ. Дистиллят К3 представляет собой бинарную смесь фенола и 2-метилбензофурана, которая направляется во второй комплекс ЭР (колонны К4–К5). В качестве разделяющего агента выбран бифенил, увеличивающий летучесть фенола относительно МБФ. Регенерированный БФ из куба К5 возвращается рециклом в колонну К4.

Схема II (рис. 2б): исходная смесь поступает в комплекс реэкстрактивной ректификации, состоящий из колонн К1–К2. Принципиальное от-

Таблица 7. Параметры работы колонн и материальный баланс схемы II

| Аппарат (P , атм) | F_0/F_{PA} (кг/кг) (T^{PA} , °C) | ЧТТ | Тарелка подачи F_0/PA | R | Q_R , кВт | Состав D масс.д. (Кол. D , кг/ч) | Состав W , масс.д. (Кол. W , кг/ч) |
|-------------------------|---|-----|-------------------------------|------|-------------|--|---|
| К1 (1.0) | 100/350 (25.0) | 45 | 3/30 | 0.3 | 90.81 | А – 0.9473 В – 0.0433 ГА – 0.0013 ИПБ – 0.0054 АМС – 0.0027 (369.5) | МБФ – 0.0062 Ф – 0.9938 (80.5) |
| К2 (0.5) | 369.5 | 35 | 17 | 2.7 | 160.56 | А – 0.9999 В – 0.0001 (350.0) | А – 0.0022 В – 0.8192 ГА – 0.0246 ИПБ – 0.1032 АМС – 0.0508 (19.5) |
| Ф1 (1.0) | 19.5/100 | – | – | – | – | А – 0.0002 В – 0.0007 ГА – 0.0003 ИПБ – 0.6697 АМС – 0.3291 (3.0) | А – 0.0004 В – 0.9954 ГА – 0.0041 (116.5) |
| К3 (1.0) | 3.0 | 45 | 24 | 10.0 | 2.41 | А – 0.0003 В – 0.0011 ГА – 0.0005 ИПБ – 0.9975 АМС – 0.0006 (2.01) | ИПБ – 0.0042 АМС – 0.9958 (0.99) |
| К4 (1.0) | 80.5/80.5 (180.0) | 30 | 10/20 | 2.5 | 41.78 | Ф – 0.9998 БФ – 0.0002 (80.5) | МБФ – 0.0062 Ф – 0.0003 БФ – 0.9935 (80.5) |
| К5 (1.0) | – | 45 | 17 | 5,0 | 3,05 | Ф – 0.0029 МБФ – 0.0894 БФ – 0.9077 (5.5) | МБФ – 0.0001 БФ – 0.9999 (75.0) |

личие от схемы I состоит в организации ввода разделяющего агента – ацетона ниже уровня подачи исходной смеси для создания противотока легкокипящего РА. К1 работает при атмосферном давлении. В К2 осуществляется регенерация ацетона в виде дистиллятного продукта, а кубовый поток К2 направляется в сепаратор жидкость–жидкость. Последующее разделение во флорентийском сосуде Ф1, в колонне К3, в комплексе К4–К5 аналогично описанному для схемы I.

Работоспособность обеих схем подтверждена расчетом процесса ректификации в программном комплексе Aspen Plus. В табл. 6, 7 представлены количества и составы потоков, а также статические

параметры работы колонн. Чистота фенола соответствует требованиям ГОСТ (марка “А”) [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на основе комплексного анализа физико-химической информации предложены два варианта альтернативных схем разделения шестикомпонентной смеси производства фенола кумольным способом (разделение фенольной фракции). Подобраны статические параметры работы ректификационных колонн, обеспечивающие получение фенола марки “А”. Доказано, что ацетон является подходящим разделяющим агентом, позволяющим очистить фенол от примесных компонентов. Несмотря на то,

что энергозатраты схемы I, включающей комплекс ЭР с диэтиленгликолем, практически в два раза ниже, чем схемы II, основанной на использовании РЭР, последняя может стать конкурентоспособной за счет повторного использования в технологической цепочке избытка образующегося ацетона. Предложен новый разделяющий агент – бифенил – для очистки фенола от 2-метилбензофурана в процессе экстрактивной ректификации бинарной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-19-00620-П.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

| | |
|---------------|--|
| F | поток |
| R | флегмовое число |
| Q_R | энергозатраты в кипятильнике |
| P | давление |
| T | температура |
| α_{ij} | коэффициент относительной летучести пары ij |
| K_i | коэффициент распределения i -ого компонента между фазами |
| N, C | особые точки типа узел, седло |
| S | сепаратрическое многообразие |

ИНДЕКСЫ

| | |
|----|--|
| н | неустойчивый узел |
| у | устойчивый узел |
| СН | сложная особая точка седло-узел |
| m | число компонентов в примыкающем элементе |
| D | дистиллат |
| W | куб |

АББРЕВИАТУРЫ

| | |
|-----|----------------------------|
| В | вода |
| ГА | гидроксиацетон |
| ИПБ | изопропилбензол |
| АМС | альфаметилстирол |
| МБФ | 2-метилбензофуран |
| Ф | фенол |
| А | ацетон |
| ДЭГ | диэтиленгликоль |
| БФ | бифенил |
| ПЖР | парожидкостное равновесие |
| РА | разделяющий агент |
| ЭР | экстрактивная ректификация |

| | |
|-----|------------------------------|
| РЭР | реэкстрактивная ректификация |
| ЧТТ | число теоретических тарелок |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И.* Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963.
2. *Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В.* Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Учеб. для ВУЗов. 3-е изд., перераб., доп. М.: Высшая школа, 2010.
3. *Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М.* Технология нефтехимического синтеза. Учеб. для ВУЗов. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1985.
4. *Волкова А.В.* Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды. М.: НИУ “ВШЭ”, 2019.
5. Определяя стратегии химической отрасли. К 60-летию ОАО “НИИТЭХИМ” / Под ред. Юданова В.А. М.: “НИИТЭХИМ”, 2018.
6. ФЕНОЛ: свойства и технология производства // Аналитический портал химической промышленности URL: https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2464 (дата обращения: 17.09.2022).
7. *Романова Н.А., Леонтьев В.С.* Структурно-энергетическая оптимизация технологии выделения фенола и ацетона с использованием компонентов реакционной смеси в качестве разделяющих агентов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 3. С. 319.
8. *Закошанский В.М.* Проблемы разделения и очистки продуктов при промышленном получении фенола. Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 4. С. 103.
9. *Закошанский В.М.* Фенол и ацетон: Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009.
10. *Zakoshansky V.M., Vasilieva I.I., Griaznov A.K.* Method for purifying of phenol. Pat. 5.502.259 US. 1996.
11. *Кошелев Ю.Н., Закошанский В.М., Васильева И.И., Маслов Ю.И.* Способ очистки фенола от примесей. Пат. 2266275 РФ. 2005.
12. *Передалова Т.М., Комарова Л.Ф.* Изучение свойств нового полимера для создания экологически чистой технологии обезвреживания производственных сточных // Химия растительного сырья. 1998. № 3. С. 65.
13. *Shirahata T., Hatakeyama M., Yasuda K.* Method for purifying phenol. Pat. 3 388 412 EP. 2021.
14. *Гаганов И.С., Фертникова В.Г., Фролова А.В., Фролова А.К.* Очистка фенола и хлороформа от примесных компонентов экстрактивной ректификацией // Химическая технология. 2022. Т. 23. № 3. С. 138–144.
15. *Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.Д.* Очистка фенола от гидроксиацетона и 2-метилбензофурана методом ректификации // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 4. С. 124.
16. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975.

17. *Serafimov L.A., Frolkova A.V.* Determination of vapor-liquid equilibrium diagrams of multicomponent systems // *Chem. Pap.* 2016. V. 70. № 12. P. 1578.
18. *Фролкива А.В., Охлопкова Е.А., Фролкива А.К.* Термодинамико-топологический анализ структуры фазовой диаграммы пятикомпонентной системы и синтез схемы разделения смеси органических продуктов // *Химия и технология органических веществ.* 2020. Т. 16. № 4. С. 15–23
19. NIST Chemistry WebBook URL: <https://webbook.nist.gov/> (дата обращения: 17.09.2022).
20. *Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б.* Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971.
21. *Хорсли Л.* Таблицы азеотропных смесей: пер. с англ. Кочеткова Н.К. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1951.
22. *Фролкива А.К., Серафимов Л.А., Фролкива А.В., Шаронова Е.А.* Топологический анализ диаграмм расщепления многокомпонентных систем с бинальными многообразиями закрытого типа // *Теор. Основы хим. технологии.* 2012. Т. 46. № 1. С. 49. [*Frolkova A.K., Serafimov L.A., Frolkova A.V., Sharonova E.A.* Enumeration of boundary constituents of the phase separation diagrams of multicomponent systems: systems with closed-type binodal manifolds // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. Т. 46. № 1. С. 44].
23. *Коган В.Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. 2-е изд., доп. и пер. Л.: Химия, 1971.
24. *Раева В.М., Стоякина И.Е.* Выбор экстрактивных агентов с использованием данных состав – избыточная энергия Гиббса // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 9. С. 1320. [*Raeva V.M., Stoyakina I.E.* Selecting extractive agents on the basis of composition–excess Gibbs energy data // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. Т. 95. № 9. С. 1779].
25. *Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L., Láng P., Dénes F. et al.* Review of Extractive Distillation. Process design, operation optimization and control // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019 V. 141. P. 229.
26. *Фролкива А.В., Пешехонцева М.Е., Гаганов И.С.* Промежуточное заданное разделение при ректификации четырехкомпонентных смесей // *Тон. хим. техн.* 2018. Т. 13. № 3. С. 48.
27. *Гаганов И.С.* Оптимизация технологии выделения фенола экстрактивной ректификацией // *Материалы XXX Менделеевской школы-конференции молодых ученых.* М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2020. С. 51.
28. *Gaganov I., Frolkova A., Frolkova A.* Process for the recovery of phenol from a reaction mixture obtained by cumene method // *Proceedings of 47th International Conference of SSCHE – online conference, Bratislava, Slovakia 2021.*
29. ГОСТ 23519-93. Фенол синтетический технический. Технические условия.