

ZÁRÓJELENTÉS

Újtípusú félfolyamatos szétválasztó műveletek, OTKA T 037191 (4 év)

Témavezető: Rév Endre

Elsősorban a szakaszos extraktív desztilláció különféle változatait vizsgáltuk, beleértve a kulcskomponensek és a kinyerőszer minden lehetséges illékonysági sorrendjét, a táplálási viszonyokat, és a berendezés változatait (dúsító, kiforráló). Foglalkoztunk a heterogén folyadékfázist alkalmazó folyamatokkal, ezen belül a folyamatos eljárással is, valamint a reaktív desztilláló műveletekkel és a felmerülő számítástechnikai problémákkal.

1. Meghatároztuk, miképpen lehet **minimális forráspontú azeotrop** elegyet **közbenső forráspontú oldószer** felhasználásával szakaszos extraktív desztilláló művelettel szétválasztani. Számításokkal és kísérletekkel bizonyítottuk, hogy a szétválasztás egyszerűen az oldószernek a szétválasztandó elegyhez keverésével (ún. oldószerrel elősegített szakaszos desztillálással) nem valósítható meg, ellenben szakaszos extraktív desztillálással megvalósítható.

Eljárást fejlesztettünk ki a folyamat megvalósíthatóságának vizsgálatára, a limitáló és az alkalmas műveleti paraméterek meghatározására. A vizsgálat jól mutatható be a minimális forráspontú azeotrópot képző atmoszférikus *metilacetát és ciklohexán* elegy szétválasztásán *széntetraklorid* kinyerőszer felhasználásával. A folyamat korlátozó paraméterei: minimális refluxarány, minimális táparány, minimális tányérszámok, maximális dúsító tányérszám. A kinyerés korlátját a desztillátum-összetételhez tartozó dúsító profil elhelyezkedése határozza meg. A vizsgált elegy esetében a megvalósíthatóságot kísérletileg igazoltuk.

2. Meghatároztuk, miképpen lehet **maximális forráspontú azeotrop** elegyet **közbenső forráspontú oldószer** felhasználásával vagy oldószerrel segített szakaszos desztillálással, vagy szakaszos extraktív desztilláló művelettel szétválasztani. Számításokkal és kísérletekkel bizonyítottuk, hogy a szétválasztás egyszerűen oldószerrel elősegített szakaszos desztillálással is, és szakaszos extraktív desztillálással megvalósítható, de az utóbbi eljárás előnyösebb.

Tiszta könnyű kulcskomponens mint első termék (desztillátum) sem oldószerrel segített, sem extraktív szakaszos desztillációval nem nyerhető. Ehelyett az első desztillátum a könnyű kulcskomponens és a kinyerőszer biner elegye lehet, ami egy későbbi lépésben elválasztható.

Eljárást fejlesztettünk ki a folyamat(ok) megvalósíthatóságának vizsgálatára, a limitáló és az alkalmas műveleti paraméterek meghatározására. A vizsgálat jól mutatható be a maximális forráspontú azeotrópot képző atmoszférikus *kloroform és etilacetát* elegy szétválasztásán *2-klór-bután* kinyerőszer felhasználásával. A folyamat korlátozó paraméterei: minimális előkeverési arány, minimális refluxarány, minimális dúsító tányérszám. A folyamatosan táplált kinyerőszer akár az oszlopba, akár a forralóüstbe is vezethető. A vizsgált elegy esetében a megvalósíthatóságot kísérletileg igazoltuk, és a kétféle eljárás üstösszetétel-vezetését kísérletileg összehasonlítottuk. Azonos tisztasági és kinyerési követelmények mellett kisebb maximális üsttérfogatra van szükség, illetve

azonos berendezés a szakaszos extraktív művelet esetében nagyobb kapacitással alkalmazható.

3. Megvizsgáltuk, hogy a **minimális és maximális forráspontú azeotrop** rendszert képező, valamint a **közeli forráspontú elegyek** hogyan választhatók szét szakaszos extraktív desztillációs művelettel, **könnyű (a többi komponensnél illékonyabb) kinyerőszer** alkalmazásával. Módszert dolgoztunk ki a folyamat megvalósíthatóságának vizsgálatára, a korlátozó műveleti és tervezési paraméterek (minimális és maximális refluxarány, előkeverés, táparány, tényérszámok) meghatározására. Vizsgált rendszerek többek között: minimális forráspontú azeotropot képező *etanol és víz* elegy szétválasztása *metanol* kinyerőszerrel, maximális forráspontú azeotropot képező *víz és etiléndiamin* elegy szétválasztása *metanol* kinyerőszerrel, közeli forráspontú *klórbenzol és etilbenzol* elegy szétválasztása *4-metil-heptán* kinyerőszerrel. Megállapítottuk, hogy (a) a közeli forráspontú elegyek esetében a könnyű kinyerőszer alkalmazása vagy nem lehetséges, vagy nem jár lényeges előnnyel, (b) az (akár minimális, akár maximális forráspontú) azeotropot képező elegyek szétválaszthatók könnyű kinyerőszer alkalmazásával is, (c) az oldószerrel előnyösebb az az üstbe, mint oszlopba táplálni, bár néhány extraktív fokozat segíti a szétválasztást, (d) az oldószernek az oszlopba táplálása esetén létezik egy minimális tápáram-arány, ami alatt szükséges, fölülte viszont elkerülhető oldószer üstbeli előkeverése a szétválasztandó eleggyel. A könnyű kinyerőszer alkalmazásakor a(z egyszerűsített) megvalósíthatósági vizsgálat eredményeként kapott alkalmas tartományok kevésbé megbízhatók, mint a nehéz (a többenél kevésbé illékony) és közbenső illékonyaságú kinyerőszer esetében, az üstösszetétel általában nem tartható a tervezett egyenes mentén.

1. Táblázat: Azeotrop elegyek szakaszos extraktív desztillációs szétválasztásának fő lépései

		A [#]	B [#]	C	D	E ^{##}	F ^{##}
Azeotrop:		Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Kinyerőszer:		Nehéz		Közbenső		Könnyű	
Lépés	Előkeverés	nem kell	nem kell	nem kell	kell	kell	kell
	Felfűtés	$R = \infty F = 0$	$R = \infty F = 0$	$R = \infty F = 0$	$R = \infty F = 0$	$R = \infty F = 0$	$R = \infty F = 0$
	Felfűttetés	$R = \infty F > 0$	$R = \infty F > 0$	$R = \infty F > 0$			
	1. termék	$R < \infty F > 0$ A	$R < \infty F > 0$ A	$R < \infty F > 0$ A	$R < \infty F > 0$ AE	$R < \infty F > 0$ EA	$R < \infty F > 0$ EA
	2. termék	$R < \infty F = 0$ B	$R < \infty F = 0$ B	$R < \infty F = 0$ E	$R < \infty F = 0$ E	$R < \infty F = 0$ E	$R < \infty F = 0$ E
	3. termék	Maradék: E	Maradék: E	Maradék: B	Maradék: B	Maradék: B	Maradék: B
Visszatöltés				load AE	Load EA	Load EA	
4. termék				$R < \infty F = 0$ A	$R < \infty F = 0$ E	$R < \infty F = 0$ E	
5. termék				Maradék: E	Maradék: A	Maradék: A	
Fő szennyező A mellett		B	B	E	E	E	E
Forráspont-sorrend		AB , A, B, E	A, B, AB , E	AB , A, E, B	A, E, B, AB	E, AB , A, B	E, A, B, AB

[#] ugyanezek a lépések alkalmazhatók a közeli forráspontú komponensek elegyének nehéz kinyerőszerrel történő szétválasztásakor ^{##} ugyanezek a lépések alkalmazhatók a közeli forráspontú komponensek elegyének könnyű kinyerőszerrel történő szétválasztásakor

4. **Összehasonlítottuk a szakaszos dúsító berendezésben**, eredeti (vagyis nem fordított) betáplálással megvalósítható **szakaszos extraktív és oldószerrel segített szétválasztó eljárásokat** a megvalósíthatósági vizsgálatok eredményei alapján. Megállapítottuk, hogy a komponensek illékonyági sorrendje alapján két nagy csoportba oszthatók az eljárások, ezeket az 1. táblázat foglalja össze. A két fő csoport a korlátozó paraméterek alapján is elkülönül, az ide vonatkozó eredményeket a 2. Táblázat foglalja össze.

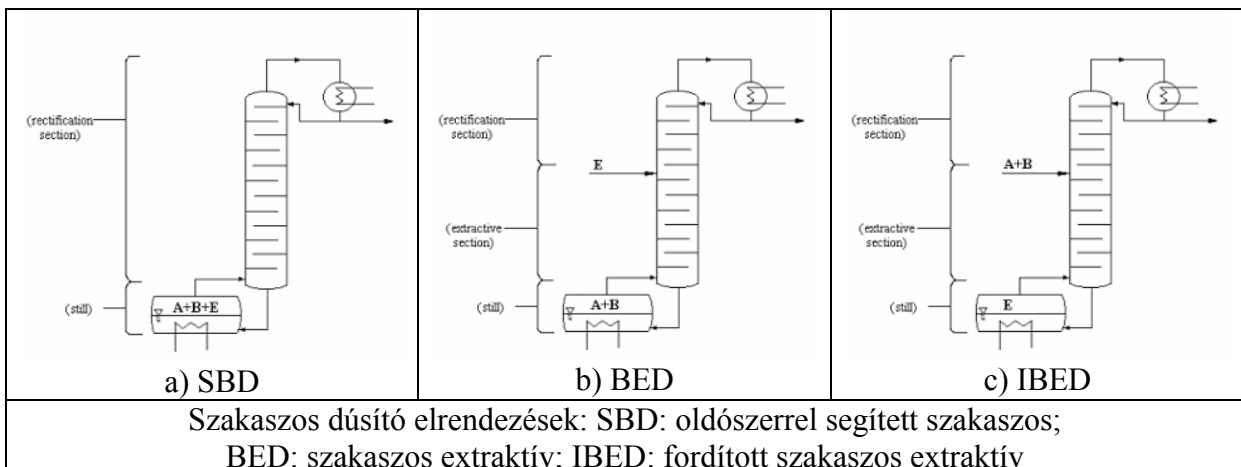
2. Táblázat: Azeotrop elegyek szakaszos extraktív desztillációs szétválasztásának korlátozó paraméterei és tartományhatárai

Azeotrop:	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Kinyerőszer:	Nehéz		Közbenső		Könnyű	
R_{min}	i	i	i	i	i	i
$N_{min, rect}$	i	i	i	i	i	i
$N_{min, extr}$	i	i	i	n	n	n
$E_{pre-mix, min}$	n	n	n	i	i	i
$F/V_{min} (R = \infty)$	i	i	i	+	n	n
$N_{max, rect}$	i	n	i	n	i	i
Tartományhatár	Az extraktív profilok szeparatrixa		A kijelölt dúsító profil és a megfelelő extraktív profil		A dúsító profilok burkolója (Ezt kissé kiterjeszthetik az extraktív profilok.)	

#jelölések:

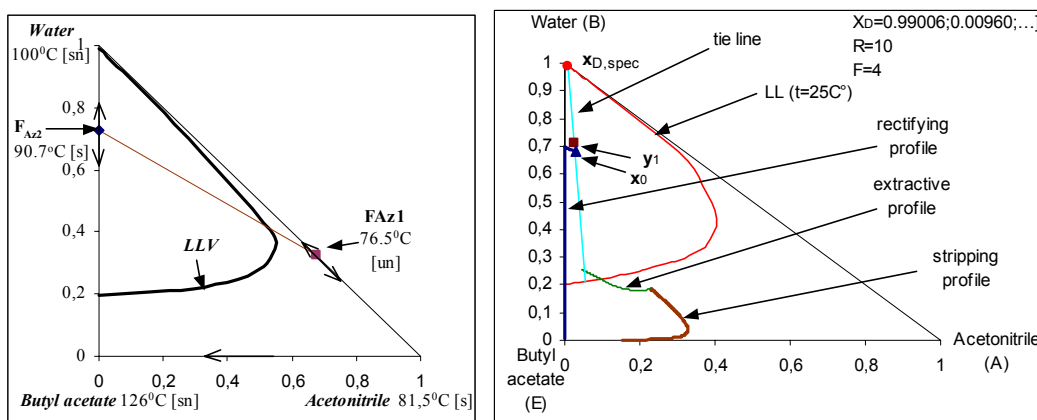
- n Nem, nincs ilyen korlát.
 - i Igen, van ilyen korlát.
 - +
- Az érték nullánál nagyobb (pozitív).

5. Megvizsgáltuk, hogyan lehet *maximális forráspontú azeotropot* képző elegyet szétválasztani szakaszos extraktív desztilláló műveletben, *közbenső illékonyágú oldószerrel*, **fordított betáplálással**. A fordított betáplálás újfajta elrendezés, melynek lényege, hogy a kinyerőszert egy adagban előre az üstbe helyezzük, és a szétválasztandó elegyet tápláljuk a művelet közben folyamatosan az oszlopba, míg a kinyerőszer hatása ki nem merül. Módszert dolgoztunk ki a folyamat megvalósíthatóságának vizsgálatára, a korlátozó műveleti és tervezési paraméterek (minimális és maximális refluxarány, táparány, tényérszámok) meghatározására, és az alkalmas műveleti paraméterek becslésére.



Megállapítottuk, hogy a szétválasztás ezzel módszerrel is megvalósítható, és az eredeti betáplálású elrendezéshez viszonyítva jelentős kinyerőszer-megtakarítás érhető el. A vizsgált rendszer *kloroform* és *metilacetát* elegye és *2-klórbután* kinyerőszer volt, ebben az esetben a kinyerőszer megtakarítása kb. 20%.

6. Elméleti úton és modellezéssel vizsgáltuk a **folyamatos heterogén extraktív desztillálás** megvalósíthatóságát. A vizsgált rendszer a minimális forráspontú azeotrópot képező *acetonitril* és *víz* elegy volt *butilacetát* kinyerőszerrel. Ennek érdekessége, hogy a butilacetát és víz között fellépő minimális forráspontú heterogén azeotróp a terner rendszernek nem a legkönnyebb pontja, hanem a legillékonyabb összetétel az eredeti acetonitril/víz azeotróp. Ezért a két kulcskomponens hagyományos azeotróp desztillációval nem választható szét. A heterogén extraktív desztilláció esetén a kinyerőszer a fő tápnál lényegesen följebb levő ponton tápláljuk be, vagyis extraktív oszlopszakaszt is alkalmazunk.



Módszert dolgoztunk ki a folyamat megvalósíthatóságának vizsgálatára, a korlátozó műveleti és tervezési paraméterek (minimális és maximális refluxarány, táparány, tányérszámok) meghatározására, és az alkalmas műveleti paraméterek becslésére. Megállapítottuk, hogy mind a refluxarány, mind a táparány szerint van minimális és maximális megvalósíthatósági korlát, valamint két közbenső átmeneti érték. Ezekről függően a művelet 1, 2, vagy 3 oszlopszekcióval valósítható meg (csak extraktív/avagy kiforraló/ szakasz, extraktív és kiforraló szakasz, illetve dúsító, extraktív, és kiforraló szakasz). Kritériumokat adtunk arra nézve, hogy milyen esetekben melyik változat valósítható meg.

7. A folytonos heterogén extrakció vizsgálatában elért eredmények alapján a **szakaszos heterogén extraktív desztillálás** megvalósíthatóságát is megvizsgáltuk. Itt is megállapítottuk, hogy mind a refluxarány, mind a táparány szerint van minimális és maximális megvalósíthatósági korlát, valamint két közbenső átmeneti érték. Ezekről függően a művelet más szakasz-kombinációkkal és lépésekkel valósítható meg. Eljárást adtunk a határoló értékek meghatározására. Az eredményeket még nem publikáltuk.

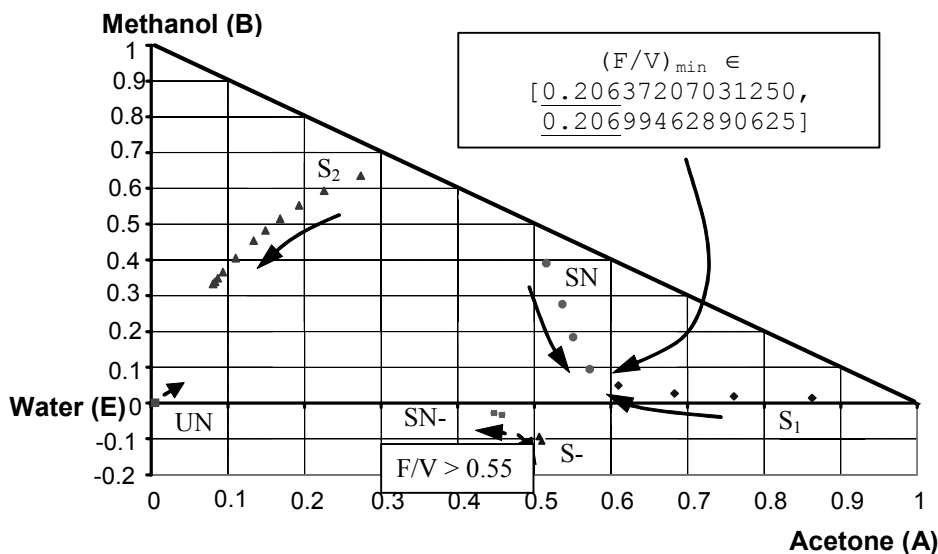
8. Vizsgáltuk azeotrópot képező elegyek szétválasztását **szakaszos kiforraló berendezésben**. A következő rendszereket számoltuk: maximális forráspontú azeotrópot képező *kloroform* és *etilacetát*, közbenső illékonyágú *2-klór-bután* kinyerőszerrel, minimális forráspontú *etanol* és *víz* elegy, a könnyű *metanol* kinyerőszerrel, minimális forráspontú *metanol* és *toluol* elegy, a könnyű *triethylamin* kinyerőszerrel. A

megvalósíthatósági vizsgálat bonyolultabb, mint a szakaszos dúsító esetében, mert több szinguláris pont és szeparatrix lép fel. Részletes számítások szerint a szétválasztások megvalósíthatók. Az eredményeket még nem publikáltuk.

9. Az azeotrop elegyek szétválasztására alkalmas **desztilláló-membrán hibrid** rendszer optimális kialakítására alkalmas MINLP modellt készítettünk, és a matematikai programozás keretmodelljéül szolgáló alkalmasabb szuperstruktúrát fejlesztettünk ki, mellyel nagyobb méretű feladatok is megoldhatók. A megoldható feladat mérete a binárisan minimális reprezentációval növelhető lényegesen.

10. A matematikai programozás rendelkezésre álló eszközeivel megoldható olyan matematikai formulázást (**MILP**) és tervezési módszertant fejlesztettünk ki, mellyel meghatározhatók a minimális forrásponthú azeotrop elegy nehéz oldószerrel segített **szakaszos extraktív desztillálásának limitáló és optimális tervezési adatai** (minimális és optimális tányérszám, refluxarány, oldószerarány).

11. Megállapítottuk, hogy a szakaszos extraktív desztilláció korlátozó paramétereinek meghatározására és optimális tervezésének megállapítására szolgáló MINLP modellek elvben alkalmasak a kérdéses adatok meghatározására, valamint sok esetben helyes eredményre vezetnek, azonban a rendelkezésre álló MINLP megoldó algoritmusok nem mindig szolgáltatják a megfelelő eredményt, mert (a) nem garantálják a globális szélsőérték megtalálását, (b) nem alkalmasak tetszőleges, illetve az összes lokális szélsőérték, illetve zéruspont-keresés esetén az összes zéruspont felderítésére, hanem a keresési módszertől függően stabil és instabil zéruspontok léteznek. Ezért az **intervallum-aritmetikán** alapuló megbízható, többszörös **optimumkereső** eljárást installáltunk, és sikerrel alkalmaztuk az összes keresett pont, valamint egyes limitáló paraméterek (pl. minimális refluxarány) meghatározására.



A szinguláris pontok mozgása $R=4$ refluxarány mellett, az F/V táparány függvényében

12. Megállapítottuk, hogy a minimális forrásponthú azeotrópot és nehéz kinyerőszert tartalmazó rendszerek esetén a gyakorlatban fontos véges refluxarány tartományban az *extraktív profilok stabil csomópontja nem jut el a könnyű komponens és a kinyerőszer binér rendszeréhez*, hanem a minimális táparánynál a terner rendszer belsejében a stabil

csomópont és a könnyű komponensből induló nyeregpont találkozik, és bifurkáció következik be. Ennek következtében a minimális táparány meghatározására nem alkalmas a teljes refluxhoz megállapított kritérium, mely szerint a stabil csomópont a minimális táparánynál éri el a könnyű komponens és a kinyerőszer binér elegyét. Ehelyett **a limitáló paraméter meghatározását a bifurkációs pont kritériumaira** vezettük vissza. A bifurkációs pont kritériumában szereplő deriváltak kiszámításához az implicit függvény tételt kell felhasználni, mert a forrásponti hőmérséklet nem ismert a moltörtek explicit függvényeként. Az új, **intervallum-aritmetikán** alapuló módszerrel megbízhatóan meg tudjuk keresni a minimális táparányt.

3. Táblázat. Az extraktív profiltérkép keresett bifurkációs pontja két refluxarány mellett

	$R=4$	$R=10$
F/V	$\frac{0.2063720703125000}{0.2069946289062501}$	$\frac{0.1578170891437115}{0.1585855111005144}$
x_{acetone}	$\frac{0.5877075195312502}{0.5881469726562504}$	$\frac{0.7042266845703127}{0.7047851562500003}$
x_{metanol}	$\frac{0.0673706054687500}{0.0677490234375001}$	$\frac{0.0400826140894999}{0.0404432357242396}$
$T [K]$	$\frac{333.9262008666992187}{333.9355468750000001}$	$\frac{332.6806640624999999}{332.6953125000000001}$

13. Egyszerűsített módszert dolgoztunk ki kémiai egyensúllyal meghatározott szakaszos **extraktív-reaktív desztilláló** rendszerek megvalósíthatóságának vizsgálatára dúsító, kiforraló, és **középtartályos berendezésekben**. A folyadékfázisú reakciók esetében, és feltételezve, hogy a középső tartály mindig reaktív, 63 változat vizsgálható a módszerrel annak függvényében, hogy az egyes oszlopszakaszokban (a dúsító vagy a kiforraló részben található dúsító, kiforraló, és/vagy extraktív szakaszokban) reakció is lejátszódik, vagy csak fázisegyensúlyi szétválasztás. Észterezési és átészterezési reakciókat vizsgáltunk.

14. A vegyipari folyamattervezésben alkalmazható olyan szupergráf reprezentációt és belőle származtatható MILP és MINLP formulázást fejlesztettünk ki, mellyel a folyamattervezést nagy mértékben hátráltató struktúrális multiplicitások és egyéb redundanciák jó része elkerülhető, és ezáltal a vizsgált jelöltek közül az optimális struktúra kiválasztható. A kidolgozott módszertan nem csak a kutatás szorosan vett témáihoz, hanem általánosabb érvényű cserehálózatok és más vegyipari folyamatok tervezésére is felhasználható.