

Separarea amestecurilor de propilen glicoli

Rezumat

Doctorand
Ing. Elena – Mirela Fendu

Conducător doctorat
Prof. dr. ing. Florin Oprea

În această teză de doctorat se prezintă studiul procesului de separare a amestecurilor de propilen glicoli și se propune un nou proces industrial de separare a amestecurilor de propilen glicoli. Sinteza și simularea procesului industrial de separare a amestecurilor de propilen glicoli implică cunoașterea: (1) structurilor chimice a tuturor propilen glicolilor (2) proprietățile fizice și de transport ale acestora și (3) datele de echilibru lichid - vapori pentru sistemele binare implicate. Amestecurile de propilen glicoli se obțin la nivel industrial prin procesul de hidroliză a propenoxidului. Toți propilen glicoli au numeroase aplicații.

Unul dintre componenți din amestecurile de propilen glicoli, tetrapropilen glicol (TePG) nu este definit în banca de date a programului de simulare și în literatura de specialitate nu există date privind proprietățile fizico-chimice ale TePG-ului. Datorită acestui ultim considerent, cele mai importante dintre aceste proprietăți s-au determinat în cadrul acestei teze.

Proprietățile fizico - chimice și transport ale TePG-ului și datele de echilibru lichid - vapori pentru sistemele binare implicate sunt determinate experimental. DPG-ul, TPG-ul și TePG-ul, folosiți în aceste determinări, au necesitat, la nivel de laborator, o separare din amestecurile disponibile și o purificare avansată.

Proprietățile fizice și de transport ale TePG-ului determinate experimental și regresate sunt: presiunea de vapori în intervalul 409.85 - 582.15 K, densitatea în fază lichidă în intervalul 298.15 - 443.15 K, viscozitatea dinamică în fază lichidă în intervalul 288.15 - 393.15 K, și tensiunea superficială în intervalul 298.15 - 468.15 K. Datele experimentale obținute pentru TePG au fost regresate folosind corecții din programul de simulare PRO/II. Aceste date au fost publicate în Journal of Chemical & Engineering Data, titlul articolului este Vapor Pressure, Density, Viscosity, and Surface Tension of Tetrapropylene Glycol.

Datele de echilibru lichid-vapori sunt esențiale pentru proiectarea coloanelor de fracționare în vederea separării amestecurilor de propilen glicoli. Sistemele binare, pentru care sunt reportate date ELV, sunt împărțite în două categorii: sistemele binare apă cu fiecare propilen glicol și sistemele binare formate cu propilen glicolii implicați. Datele experimentale ELV pentru sistemele apă – propilen glicoli (apă – MPG, apă – DPG, apă – TPG și apă – TePG) sunt măsurate în intervalul de temperatură 295.15 - 460.15 K și presiuni de până la 34.529 kPa. Aceste date fac subiectul unui articol Vapor-Liquid Equilibria for Water + Propylene Glycols Binary Systems: Experimental Data and Regression publicat în Journal of Chemical & Engineering Data. Datele experimentale ELV pentru sistemele de propilen glicoli (MPG – DPG, MPG – TPG, MPG – TePG, DPG – TPG, DPG - TePG și TPG - TePG) sunt măsurate în intervalul de temperatură 350.15 -

510.15 K și presiuni de până la 34.374 kPa. Determinarea experimentală a datelor de ELV s-a realizat folosind un aparat static construit în laboratorul de cercetare. Singurele date de ELV disponibile în literatura de specialitate sunt pentru sistemele binare apă - MPG și MPG – DPG. Aceste binare au fost utilizate pentru a valida procedura experimentală aplicată.

Datele experimentale ELV de tip $P-T-x$ au fost regresate folosind modelele termodinamice NRTL și UNIQUAC. Modelul NRTL cu 8 parametri a prezentat valorile cele mai mici ale deviațiilor relative privind compoziția în fază lichidă a componentului mai volatil și presiunea pentru toate sistemele binare implicate.

Simularea funcționării sistemului de coloane de fracționare pentru separarea amestecurilor de propilen glicoli s-a realizat cu programul PRO/II folosind corelațiile specifice proprietăților TePG-ului și folosind modelul termodinamic NRTL ce conține parametrii binari de interacțiune pentru amestecurile binare implicate. Două amestecuri de propilen glicoli au fost supuse separării, unul fără apă ce conține MPG, DPG, TPG, TePG, PePG și HePG, și unul ce conține pe lângă propilen glicoli și o cantitate semnificativă de apă. Amestecul de PePG și HePG este considerat reziduu. Pentru separarea amestecurilor de propilen glicoli s-au sintetizat și s-au simulat două variante: directă și propusă.

În varianta directă se separă succesiv componentii cei mai volatili ca produse de vârf, conform regulilor euristice, astfel se evită impurificarea produselor finale cu componenți ce au temperaturii de fierbere mai ridicate. Chiar dacă coloanele de fracționare sunt echipate cu umplutură Sulzer ce prezintă o eficacitate ridicată și o cădere de presiune mică, dezavantajul variantei directe este operarea la temperaturi ridicate în baza coloanelor, de aproximativ 250 °C, temperaturi la care stabilitatea componenților este scăzută. Varianta propusă de separare a amestecurilor de propilen glicoli are drept scop eliminarea dezavantajului variantei directe.

În varianta propusă se separă în prima coloană din trenul de separare componenții cu temperaturile de fierbere cele mai ridicate, PePG și HePG, ca produs de bază. Produsul de vârf al acestei coloane ce conține MPG, DPG, TPG și TePG (și apă) reprezintă alimentare pentru cea de-a doua coloană unde se separă ca produs de bază TePG. Amestecul ce rezultă la vârful coloanei a doua este separat în continuare, în scopul obținerii componenților din aceste amestecuri ca produse, în ordinea volatilităților acestora. Varianta propusă de separare a amestecurilor de propilen glicoli face obiectul unei cereri de brevet. Procedeu ce stă la baza acestei instalații ține seama de efectul asemănător gazului inert pe care îl au apa și glicolii cu masă molară mai mică din amestec asupra temperaturii din baza coloanei. Alimentarea primei coloane se realizează direct în rețierbător, unde glicoli inferiori acționează asemănător unui gaz inert asupra vaporizării TePG-ului; astfel se evită operarea la temperaturi ridicate în bază. Conform rezultatelor simulării varianta propusă de separare a amestecului de propilen glicoli ce conține și apă prezintă o temperatură în baza primei coloane

mai mică cu aproximativ 15 °C față de varianta directă. Rezultatele obținute prin simularea unui număr mare de variante demonstrează că varianta propusă reprezintă cea mai convenabilă variantă de separare a amestecurilor de propilen glicoli.

Direcțiile ulterioare de cercetare ale acestei teme sunt separarea amestecurilor de propilen glicoli folosind parametri binari de interacțiune rezultați din această teză utilizând coloanele de fracționare cu perete divizant și utilizarea TPG și TePG ca solvenți în extracția lichid - lichid și în fracționarea extractivă a compușilor aromatici.

Cuvinte cheie: monopropilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, tetrapropilen glicol, proprietăți fizice, proprietăți de transport, echilibru lichid-vapori, NRTL, fracționarea amestecurilor multicomponente.

Cuprins

1 Introducere	1
1.1 Obținerea și utilizările propilen glicolilor	2
1.2 Proprietățile fizico - chimice ale propilen glicolilor	7
Concluzii	10
Bibliografie	11
2 Obținerea componentelor puri pentru determinările experimentale	13
2.1 Determinarea curbelor punctelor reale de fierbere pentru amestecurile de propilen glicoli disponibile	14
2.2 Purificarea componentelor din amestecurile de propilen glicoli	20
Concluzii	22
Bibliografie	22
3 Proprietățile fizice ale tetrapropilenglicolului	20
3.1 Determinări experimentale privind proprietățile fizice ale tetrapropilen glicolului	24
3.2 Regresia datelor experimentale privind proprietățile fizice ale tetrapropilen glicolului	32
Concluzii	43
Bibliografie	44
4 Echilibrul lichid - vapori în sistemele implicate	45
4.1 Termodinamica echilibrului lichid - vapori	47
4.2 Descrierea aparatelor de echilibru lichid - vapori	55
4.3 Modele de calcul al coeficienților de activitate	67
4.3.1 Modelul NRTL	67
4.3.2 Modelul UNIQUAC	71
4.3.3 Modelul UNIFAC	76
4.4 Echilibrul lichid-vapori pentru sistemele binare apă-propilen glicoli	81
4.4.1 Determinări experimentale ale echilibrul lichid-vapori pentru sistemele binare apă-propilenglicoli	82
4.4.2 Regresia datelor experimentale de echilibru lichid-vapori pentru sistemele binare apă-propilenglicoli	88
4.5 Echilibrul lichid-vapori pentru sistemele binare de propilenglicoli	103

4.5.1 Determinări experimentale ale echilibrul lichid-vapori pentru sistemele binare de propilenglicoli	104
4.5.2 Regresia datelor experimentale de echilibru lichid-vapori pentru sistemele binare de propilenglicoli	111
Concluzii	124
Bibliografie	125
5 Sinteza și simularea sistemului de coloane de fracționare pentru separarea amestecurilor de propilen glicoli	129
5.1 Separarea prin fracționare a amestecurilor multicomponente	130
5.1.1 Variante de separare a amestecurilor multicomponente	130
5.1.2 Algoritmi de calcul pentru fracționarea amestecurilor multicomponente	132
5.2 Analiza sistemului de fracționare pentru separarea amestecurilor de propilen glicoli	142
5.3 Separarea amestecurilor de propilen glicoli prin varianta directă	147
5.3.1 Sinteza variantei directe	147
5.3.2 Simularea variantei directe	150
5.3.3 Rezultatele simulărilor pentru varianta directă	152
5.4 Separarea amestecurilor de propilen glicoli prin varianta propusă	167
5.4.1 Sinteza variantei propuse	167
5.4.2 Simularea variantei propuse	171
5.4.3 Rezultatele simulărilor pentru varianta propusă	172
5.5 Analiza comparativă a variantelor simulate	193
5.5.1 Influența conținutului de apă din amestecurile de propilen glicoli asupra temperaturii din baza coloanelor de fracționare	195
5.5.2 Influența tipului de umplutură asupra presiunii din baza coloanelor de fracționare	196
Concluzii	198
Bibliografie	199
6 Concluzii generale	201
Lista abrevierilor și simbolurilor	207

Separation of propylene glycols mixtures

Abstract

PhD Candidate
Ing. Elena – Mirela Fendu

PhD Coordinator
Prof. dr. ing. Florin Oprea

This thesis presents the study of the propylene glycols mixtures separation and a proposal for a new industrial process for the separation of these mixtures. For synthesis and simulation of this new process is necessary to have (1) the components defined as chemical structures, (2) the physical and transport properties of the components, and (3) vapor - liquid equilibrium data for the components of the mixtures. The propylene glycols mixtures are obtained via the hydrolysis of 1,2-epoxy propane. All propylene glycols have numerous applications.

One of the component of the propylene glycols mixture, tetrapropylene glycol (TePG), is not defined in the data base of the simulation program and there are no properties data of this component in literature. The physical and transport properties of TePG and the vapor - liquid equilibrium data of binary systems involved are experimentally determined. Dipropylene glycol (DPG), tripropylene glycol (TPG) and TePG used in these determinations have required a separation from the available mixtures and an advanced purification.

The properties of TePG were measured as a function of temperature: vapor pressure (409.85 to 582.15) K, density (298.15 to 443.15) K, viscosity (288.15 to 393.15) K and surface tension (298.15 to 468.15) K. The obtained data for TePG were regressed using correlations from simulation software. These data are published. (Fendu, E. M. Oprea, F. Vapor Pressure, Density, Viscosity, and Surface Tension of Tetrapropylene Glycol, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2898-2903).

The vapor - liquid equilibrium (VLE) data are essential for the design of distillation columns to separate propylene glycols mixtures. The binary systems, for which VLE data are reported, are divided into two categories: water - propylene glycols systems and propylene glycols systems. VLE data have been measured for water - propylene glycols systems in the temperature range (295.15 to 460.15) K and pressure up to 34.529 kPa for the following binary: water + 1,2-propanediol (monopropylene glycol, MPG), water + DPG, water + TPG and water + TePG. These data are the subject of an article (Fendu, E. M. Oprea F. Vapor - Liquid Equilibria for Water + Propylene Glycols Binary Systems: Experimental Data and Regression *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 792-801). VLE data are reported for five binary systems involving propylene glycols (MPG + DPG, MPG + TPG, MPG + TePG, DPG + TPG, DPG + TePG and TPG + TePG) in the temperature range of 350.15 K to 510.15 K and pressure up to 34.374 kPa. The equipment used to determine these VLE data was a static apparatus build in our laboratory. The study of water - MPG and MPG - DPG systems, for which there are data, validated our entire procedure to determine vapor- liquid equilibrium data.

The VLE experimental data were correlated with NRTL and UNIQUAC models. The NRTL model with 8 parameters presents the lowest values of relative deviations for the liquid phase composition and for the pressure.

The simulation of the distillation columns system to separate propylene glycols mixtures was performed with the program PRO/II using the specific correlations for the TePG properties and using NRTL thermodynamic model that contain the resulted binary interaction parameters for the binary mixtures involved. Two mixtures were subjected to separation, one containing only propylene glycols (MPG, DPG, TPG, TePG, PePG and HePG), and another containing in addition a significant amount of water. PePG and HePG mixture is considered residue. For the separation process of these mixtures, two alternatives were synthesized and simulated: the direct and the new one. In the direct sequence, the more volatile components are successively separated as overhead products. This avoids contamination of the final products with components that have the higher boiling temperature. Even if the distillation columns are equipped with Sulzer packing which has a high efficiency and low pressure drop, the disadvantage of the direct scheme is that operated at higher temperatures in the bottom of the columns, about 250 °C, the temperature at which the stability of the components is low. The proposed alternative of propylene glycols mixtures separation aims to eliminate the disadvantage of the direct one. The components with higher boiling temperatures, PePG and HePG, are separated in the first column as bottom product. The overhead product of this column containing the MGP, DPG, TPG and TePG (water) is the feed of the second column where the TePG is separated as a bottom product. The overhead mixture resulting from the second column is further separated into components in order of their volatility. The proposed alternative of propylene glycols mixtures separation is the object of a Romanian patent application. The proposed process takes into account the near effect of inert gas that water and glycols with lower molar mass have on the separation mixture. The feed is introduced directly in the reboiler of the first column where lower glycols and water act as an inert gas on the TePG vaporization. This avoids the high temperatures on the bottom of the column.

According to the simulation results, the proposed alternative of the separation of the propylene glycols mixture that contains water has a reboiler temperature which is approximately 15 °C lower, compared with the direct sequence.

Future researches of this theme are: separation of propylene glycols mixtures using dividing wall distillation columns and the use of the TPG and TePG as solvents in liquid - liquid extraction and extractive distillation of aromatics.

Keywords: monopropylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetrapropylene glycol, physical properties, transport properties, vapor-liquid equilibrium, NRTL, multicomponent mixtures distillation.

Contents

1 Introduction	1
1.1 The obtaining and using of propylene glycols	2
1.2 The physics - chemical properties of propylene glycols	7
Conclusions	10
Bibliography	11
2 The obtaining of pure components for the experimental determination	13
2.1 The determination of the real boiling points curves for the available propylene glycols mixtures	14
2.2 The purification of the components from the mixtures propylene glycols	20
Conclusions	22
Bibliography	22
3 Physics properties of tetrapropylene glycol	20
3.1 Experimental determinations regarding the physics properties of tetrapropylene glycol	24
3.2 The regression of experimental data regarding the physics properties of tetrapropylene glycol	32
Conclusions	43
Bibliography	44
4 The vapour-liquid equilibrium for the involved systems	45
4.1 The thermodynamics of the	47
4.2 Description of the vapour – liquid equilibrium apparatus	55
4.3 Calculation models for the activity coefficients	67
4.3.1 NRTL model	67
4.3.2 UNIQUAC model	71
4.3.3 UNIFAC modelul	76
4.4 Vapour – liquid equilibrium for the water – propylene glycols binary systems	81
4.4.1 Experimental determinations of the vapour – liquid equilibrium for the water – propylene glycols binary systems	82

4.4.2 The regression of the vapour – liquid equilibrium experimental data for the water – propylene glycols binary systems	88
4.5 Vapour – liquid equilibrium for the propylene glycols binary systems	103
4.5.1 Experimental determinations of the vapour – liquid equilibrium for the propylene glycols binary systems	104
4.5.2 The regression of the vapour – liquid equilibrium experimental data for the propylene glycols binary systems	111
Conclusions	124
Bibliography	125
5 Synthesis and simulation of the distillation columns for the separation of the propylene glycols mixtures	129
5.1 The separation by distillation of the multicomponent mixtures	130
5.1.1 Variants for separation of the multicomponent mixtures	130
5.1.2 Calculation algorithms for the multicomponent mixtures distillation	132
5.2 The analyze of distillation system for the separation of the propylene glycols mixtures	142
5.3 The separation of the propylene glycols mixtures by direct variant	147
5.3.1 Synthesis of direct variant	147
5.3.2 Simulation of direct variant	150
5.3.3 The simulation results for the direct variant	152
5.4 The separation of the propylene glycols mixtures by proposed variant	167
5.4.1 Synthesis of proposed variant	167
5.4.2 Simulation of proposed variant	171
5.4.3 The simulation results for the proposed variant	172
5.5 Comparative analysis of simulated variants	193
5.5.1 The influence of water content in propylene glycols mixtures on the bottom column temperature	195
5.5.2 The influence of packing type on the bottom pressure of the distillation columns	196
Conclusions	198
Bibliography	199
6 General conclusions	201
Abbreviations and symbols	207