*УДК 66.02, 661.715.3*

# СИНТЕЗ СХЕМ РЕКТИФИКАЦИИ СО СВЯЗАННЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И МАТЕРИАЛЬНЫМИ ПОТОКАМИ

**Е.А. Анохина[@], А.В. Тимошенко**

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия*
*[@] Автор для переписки, e-mail: anokhina.ea@mail.ru*

*Одним из основных направлений энергосбережения при ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу. На практике это реализуется за счет применения комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками (СТМП). Комплексы с СТМП достаточно давно используются для разделения зеотропных смесей и, как следует из анализа литературных данных, обеспечивают экономию энергозатрат до 30%. В последнее время выявлено, что применение таких комплексов возможно, целесообразно и энергетически выгодно и для разделения близкокипящих и азеотропных смесей экстрактивной ректификацией (ЭР). Первый этап выбора оптимальной схемы разделения заключается в генерации полного множества возможных вариантов схем. В статье рассмотрены основные подходы к синтезу схем ректификации, включающих комплексы с СТМП: 1) метод, основанный на построении «суперструктуры»; 2) метод, базирующийся на концепции термодинамически эквивалентных конфигураций; 3) эволюционный алгоритм; 4) метод, основанный на трансформации графов, отображающих схемы ректификации. Анализ литературы показал, что первые три метода достаточно хорошо разработаны только для синтеза схем ректификации с СТМП зеотропных смесей. В зарубежной литературе имеется относительно небольшое число публикаций, в которых рассматривается генерация схем ЭР с СТМП для конкретных бинарных смесей на основе концепции термодинамически эквивалентных конфигураций. Единственным существующим в настоящее время системным подходом к синтезу схем ЭР со связанными тепловыми и материальными потоками для многокомпонентных смесей является графовый метод (алгоритм 4). В настоящее время сделан первый шаг к его реализации в виде компьютерной программы. Таким образом, в статье представлен анализ публикаций за последние 20-25 лет, который отражает современное состояние проблемы синтеза высокоэффективных энергосберегающих технологий ректификации, в том числе с применением экстрактивных агентов.*

***Ключевые слова:*** *ректификация, экстрактивная ректификация, комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками, синтез схем ректификации, графы, суперструктура.*

# SYNTHESIS OF THE THERMALLY COUPLED DISTILLATION SEQUENCES

**E.A. Anokhina[@], A.V. Timoshenko**

*Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia*
*[@] Corresponding author e-mail: anokhina.ea@mail.ru*

*Approaching a hypothetical thermodynamically reversible process is one of the main directions of energy saving in distillation. In practice, this is achieved by the use of systems with coupled thermal and material flows (STMP). Such systems have long been used in the separation of zeotropic mixtures. As follows from the analysis of literature data, they save energy costs by up to 30%. Recently, it has been revealed that the use of such systems is possible, expedient and energetically advantageous for separating the close-boiling and azeotropic mixtures by extractive distillation (ED). The article considers the main approaches to the synthesis of distillation schemes, including systems with STMP:*

*1) a method based on the construction of a "superstructure"; 2) a method based on the concept of thermodynamically equivalent configurations; 3) an evolutionary algorithm; 4) a method based on the transformation of distillation scheme graphs. As the analysis of the literature has shown, the first three methods are sufficiently well developed only for the synthesis of distillation schemes with STMP to separate zeotropic mixtures. There are a relatively small number of publications that consider the generation of ED schemes with STMP based on the concept of thermodynamically equivalent configurations for distillation of specific binary mixtures. The only current system approach to the synthesis of ED schemes with coupled thermal and material flows for multicomponent mixtures is the method of graphs (algorithm 4). At present, the first step has been taken to implement it in the form of a computer program. Thus, the article presents the current state of the problem of synthesizing highly effective, energy-saving distillation technologies, including extractive distillation, based on the analysis of publications over the past 20–25 years.*

***Keywords:*** *distillation, extractive distillation, thermally coupled distillation columns, synthesis of distillation sequences, graph, superstructure.*

Разработка энергосберегающих технологий получения органических веществ – одна из актуальных задач, стоящих перед химиками-технологами. Как известно, до 70% суммарных затрат энергии на производство химического продукта составляют энергозатраты на выделение его из реакционной смеси. Ректификация является наиболее распространенным методом концентрирования и очистки веществ в нефтепереработке, промышленности основного органического и нефтехимического синтеза, производстве мономеров. Поэтому выбор оптимальной схемы ректификации играет важную роль, как при проектировании новых производств, так и при модернизации существующих. Первый этап выбора оптимальной схемы разделения заключается в генерации полного множества возможных вариантов схем. Трудности синтеза схем разделения промышленных смесей связаны с большим числом компонентов, входящих в их состав, а также с наличием в них азеотропов различной компонентности.

Одним из основных направлений энергосбережения при ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу [1]. При обратимой ректификации колонна всегда работает в режиме первого класса фракционирования, отличительной чертой которого является коллинеарность линии материального баланса колонны ноде жидкость–пар на тарелке питания. Предельным режимом первого класса фракционирования является режим, при котором в дистилляте равна нулю концентрация самого тяжелолетучего компонента, а в кубовом продукте полностью отсутствует самый легколетучий компонент. Именно в отношении этих двух крайних по летучести компонентов реализуется четкое разделение, в то время как остальные компоненты оказываются распределенными между дистиллятом и кубовым продуктом. На практике этот режим можно реализовать в комплексах с полностью связанными тепловыми и материальными потоками (ПСТМП), которые впервые были предложены отечественными исследователями [2]. По фамилии одного из авторов идеи создания таких комплексов их часто называют «колоннами Петлюка». Примеры комплексов Петлюка для разделения трех- и четырехкомпонентных зеотропных смесей представлены на рис. 1а, б. Характерными особенностями таких схем является то, что все секции сложной колонны связаны между собой противоположно направленными потоками пара и жидкости (термической или тепловой связью [1]), промежуточные по летучести продукты выделяются во внутренних точках схемы (точках, связанных с двумя различными секциями), ключевыми не обязательно являются крайние по летучести компоненты. Термодинамические преимущества такого способа разделения обусловлены отсутствием термодинамических потерь при смешении потоков в зонах питания и отбора продуктовых фракций, а также термодинамических потерь при подводе и отводе тепла во всех точках вывода промежуточных по летучести продуктов. Вместе с тем комплексы с ПСТМП обладают некоторыми недостатками, которые затрудняют их внедрение в промышленность. К этим недостаткам относятся необходимость поддерживать одно и то же давление во всех колоннах комплекса, увеличение числа ступеней разделения по сравнению со схемами из простых двухсекционных колонн (ПДК), а также усложнение схемы регулирования.

Промежуточными вариантами по термодинамической эффективности между классической ректификацией в ПДК и комплексами с ПСТПМ служат технологические схемы, включающие комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП). Последние, в общем случае, представляют собой колонны с выносными отпарными или укрепляющими секциями (рис. 1в, г). Колонны с боковыми отпарными секциями уже давно используются на нефтеперерабатывающих заводах для первичного фракционирования нефти, разделения продуктов каталитического крекинга и др., а колонны с выносными укрепляющими секциями приме-

няются для разделения воздуха с получением азота, кислорода и аргона.

Существуют и схемы ректификации, которые по способу организации потоков отличаются как от комплексов с ПСТМП, так и от схем с ЧСТМП. Такие технические решения были запатентованы в 1984 году. Достаточно часто их называют по имени автора колонной Кайбеля (Kaibel column) [3]. Характерной особенностью указанного технического решения является то, что для разделения смеси на четыре фракции используется колонна с единственной перегородкой (рис. 1д). При этом уже не соблюдается требование полностью распределенных компонентов с промежуточной относительной летучестью, т.е. линия материального баланса может быть не коллинеарна ноде жидкость–пар в точке питания. Соответственно, термодинамическая эффективность такого способа разделения будет меньше, чем у комплексов с ПСТМП. Однако снижение капитальных затрат и упрощение конструкции колонны может оказаться привлекательным при промышленной реализации таких объектов.

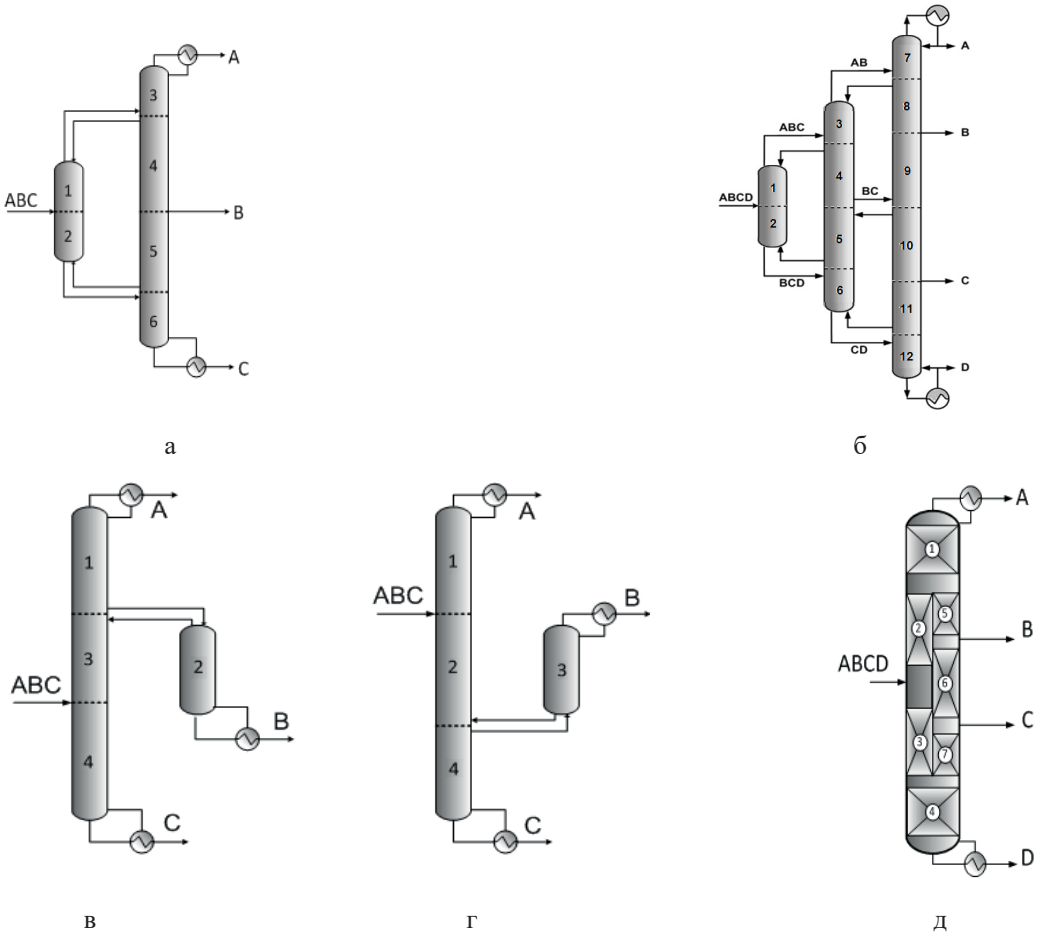


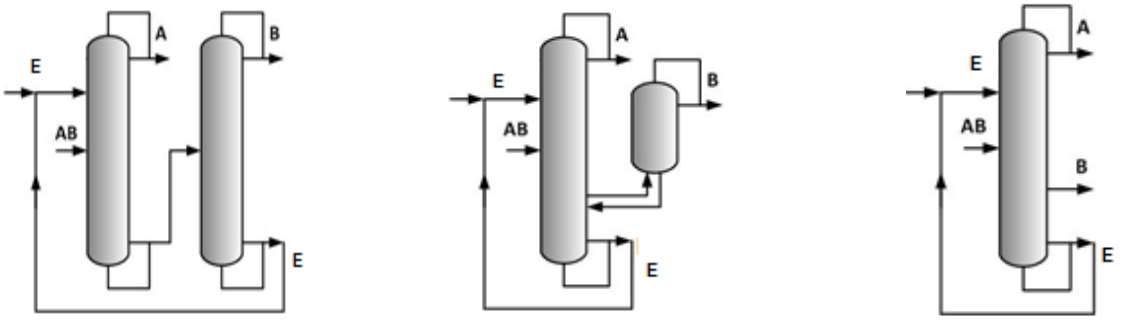

**Рис. 1.** Примеры комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками: колонны Петлюка для разделения трехкомпонентных (а) и четырехкомпонентных (б) смесей; колонны с боковой исчерпывающей (в) и укрепляющей (г) секцией; колонна Кайбеля (д). A, B, C, D – компоненты разделяемой смеси; 1–12 – номера секций колонн.

Обычно комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками (СТМП) находят применение при разделении зеотропных смесей и, как следует из анализа литературных данных, обеспечивают экономию энергозатрат до 30% [4, 5]. Однако в последнее время выявлено, что использование таких комплексов возможно, целесообразно и энергетически выгодно и для разделения близкокипящих и азеотропных смесей экстрактивной ректификацией [6–8]. Экстрактивная ректификация (ЭР) является примером реализации фундаментального принципа перераспределения полей концентраций между областями разделения [9] за счет подачи в колонну отдельным от исходной (базовой) смеси потоком специально подобранного вещества – экстрактивного агента (ЭА), селективно изменяющего относительную летучесть трудноразделимых компонентов базовой смеси.

На рис. 2 представлены варианты разделения бинарных азеотропных смесей экстрактивной ректификацией с тяжелокипящим разделяющим агентом в традиционном двухколонном комплексе, состоящем

из колонн ЭР и регенерации экстрактивного агента (рис. 2а), в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 2б) и в одной сложной колонне с боковым отбором компонента в паровой фазе (рис. 2в).

Однако необходимо отметить, что осуществление ЭР в комплексе, представленном на рис. 2в, может привести к снижению качества продукта, отбираемого в боковом потоке, что подтверждается данными авторов [10], полученными для случая разделения смеси этанол–вода с этиленгликолем. Поэтому более целесообразно проводить экстрактивную ректификацию не в колонне с боковым отбором, а в колонне с боковой укрепляющей секцией (рис. 2б), которая будет обеспечивать очистку целевого компонента от примесей. Именно такой вариант организации процесса ЭР смеси этанол–вода предложен в [11], что позволило получить продуктовые потоки такого же качества, как в двухколонной схеме.




а б в

**Рис. 2.** Разделение бинарной азеотропной смеси экстрактивной ректификацией с тяжелолетучим агентом по традиционной схеме (а), в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками (б), в сложной колонне с боковым отбором (в).
A, B – компоненты исходной смеси, E – экстрактивный агент.

Как отмечалось выше, первый этап выбора оптимальной схемы разделения заключается в генерации полного множества возможных вариантов схем. При ректификации азеотропных смесей эта задача осложняется наличием термодинамико-топологических ограничений на составы продуктовых потоков. Основы общего подхода к синтезу схем ректификации многокомпонентных неидеальных, в том числе азеотропных, смесей, который базируется на понятии области ректификации, заложены в работах [1, 12].

Существует несколько способов синтеза схем разделения, в числе которых подход, основанный на использовании эвристик, методы динамического программирования, ветвей и границ, информационно-энтропийный, интегрально-гипотетический и эволюционный. Первоначально данные методы применялись для генерации схем из ПДК, а, начиная с 70-ых годов XX века, некоторые из них стали использоваться и для синтеза схем ректификации, включающих комплексы с СТМП. Целью данной работы является анализ современного состояния проблемы синтеза схем ректификации (в том числе экстрактивной) со связанными тепловыми и материальными потоками. Для достижения поставленной цели проведен анализ литературных источников за последние 20–25 лет, в которых рассматриваются вопросы генерации схем ректификации с СТМП.

Наибольшее распространение для синтеза схем ректификации, включающих комплексы с СТМП, получил интегрально-гипотетический метод. В его основе лежит генерация «суперструктуры» или «суперсхемы», которая содержит все возможные варианты схем. Этот подход был впервые предложен авторами [13] в 70-х годах прошлого века как альтернатива комбинаторным методам. В зависимости от способа отображения реального объекта, разными исследователями используются суперструктуры различного типа. Например, в работе [13] рассматривается суперструктура, приведенная на рис. 3. Она представляет собой граф, корневой вершиной которого является исходная смесь, промежуточные вершины соответствуют промежуточным фракциям, образующимся на отдельных стадиях разделения исходной смеси, а конечные вершины отвечают требуемым продуктам. Ребра графа, соединяющие две соседние вершины, эксплицируют секции ректификационной колонны. В принципе, суперструктура включает в себя все возможные варианты схем разделения, содержащие как простые двухсекционные колонны, так и сложные колонны с полностью или частично связанными тепловыми и материальными потоками. Любая частная конфигурация может быть получена путем удаления из суперструктуры некоторых секций колонн, кипятильников, конденсаторов или промежуточных потоков. Схема с полностью связанными тепловыми и материальными потоками, которая отвечает суперструктуре на рис. 3, представлена на рис. 1б.

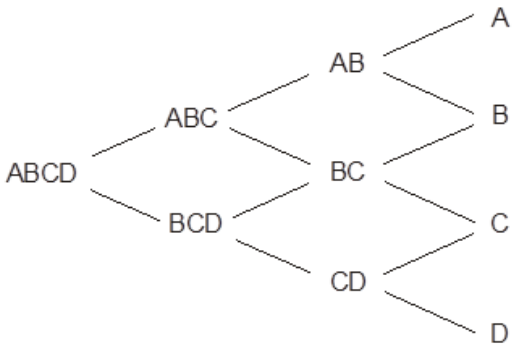



**Рис. 3.** Суперструктура, соответствующая разделению четырехкомпонентной смеси [13].
A, B, C, D – компоненты разделяемой смеси.

Синтез схем ректификации с СТМП для разделения зеотропных смесей на основе суперструктуры, представленной на рис. 3, получил дальнейшее развитие в работах [14–16]. Автором [14] было показано, что суперструктура, изображенная на рис. 3, не включает в явном виде все возможные варианты схем ректификации. Например, это относится к разделению исходной смеси ABCD на фракции A и BCD, так как в суперструктуре отсутствуют ребра, соединяющие между собой вершины ABCD, A и BCD.

Авторы [13] рассматривали структуры схем с СТМП, состоящие только из последовательно расположенных колонн, соединенных друг с другом прямыми и обратными потоками пара и жидкости и работающих в предельном режиме первого класса фракционирования. При этом суммарное число секций в колоннах суперструктуры составляло $n(n–1)$ ($n$ – число компонентов в исходной смеси). В работе [14] предложен систематический алгоритм перечисления всех возможных конфигураций схем со связанными тепловыми и материальными потоками, в которых имеется только один конденсатор и один кипятильник, в том числе и конфигураций с боковыми колоннами. Показано, что при наличии только одного распределенного между кубом и дистиллятом компонента минимально необходимое число секций в конфигурациях с одним кипятильником и одним конденсатором составляет $4n–6$, а не $n(n–1)$, и предложено девять правил, упрощающих задачу синтеза схем с использованием суперструктуры, в частности:

- вверху и внизу основных ветвей обязательно должна быть вершина, отвечающая бинарной смеси;
- фракцию, содержащую более трех компонентов, не следует подвергать четкому разделению на две фракции, содержащие два и более компонентов, так как это потребует использования дополнительных кипятильников и конденсаторов;
- каждая фракция (за исключением потоков питания и продуктов) связана с другими элементами суперструктуры тремя ребрами, одно из которых эксплицирует получение данной фракции из предшествующей, а два других – получение из этой фракции новых промежуточных фракций или конечных продуктов в укрепляющей или исчерпывающей секциях колонны, соответственно. Если число ребер будет больше трех, то число секций в суперструктуре будет больше, чем $4n–6$, и др.

На рис. 4 для четырехкомпонентной смеси приведена суперструктура, полученная в [14] в соответствии с указанными выше правилами, и отвечающие ей схемы с ПСТМП. Как видно, в этих схемах содержится на две секции меньше, чем в схеме на рис. 1б, полученной на основе суперструктуры авторов [13].

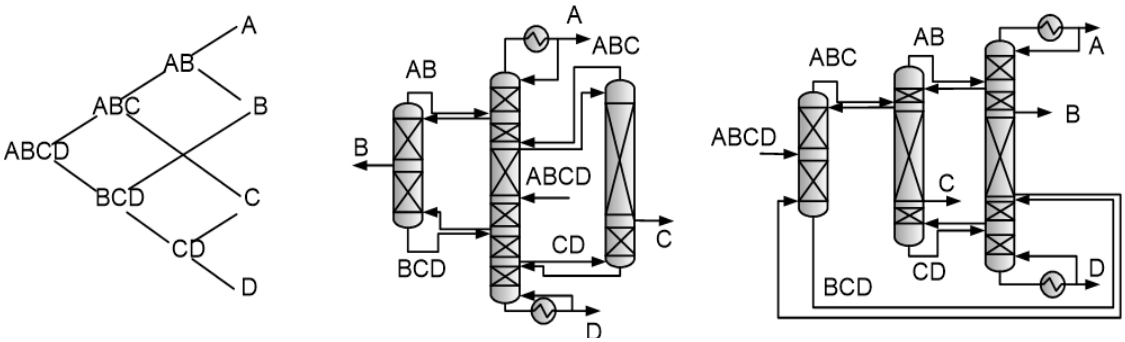



**Рис. 4.** Конфигурации схем со связанными тепловыми и материальными потоками, полученные автором [14].
A, B, C, D – компоненты разделяемой смеси.

Автором [15] предложена процедура генерации всех возможных конфигураций колонн с полностью связанными тепловыми и материальными потоками для разделения *n*-компонентной смеси на *n* чистых компонентов в $n(n–1)$ секциях колонн. Каждая конфигурация имеет только один конденсатор и один кипятильник. Четкое разделение в каждой секции реализуется только для крайних по летучестям компонентов, содержащихся в потоке питания этой секции. Возможные конфигурации схем получаются путем перераспределения секций между аппаратами ректификационного комплекса. Предложена рекуррентная формула для подсчета всех возможных конфигураций колонн с полностью связанными тепловыми и материальными потоками. Расчеты, произведенные по этой формуле, показали, что для четырехкомпонентной смеси число конфигураций составляет 32, а для семикомпонентной смеси – 366 592.

Авторами [17] для синтеза схем разделения близких к идеальным смесям компонентов предложено использовать «суперструктуру» другого вида (рис. 5). Она содержит элементы двух типов: 1) вершины, соответствующие всем возможным фракциям и продуктам, которые можно получить при разделении исходной смеси; 2) простые двухсекционные колонны, в которых осуществляется только четкое разделение соседних по летучестям ключевых компонентов. Корневой вершиной суперструктуры является исходная смесь. Так как рассматриваются только четкие разделения, то априорно известны состав, количество и тепловые характеристики смесей, поступающих в каждую колонну. Это позволяет изначально произвести расчет колонн схемы, используя упрощенные и/или точные модели, а затем с помощью методов смешанного целочисленного линейного программирования (mixed integer linear programming, MILP) осуществить поиск оптимальной схемы.

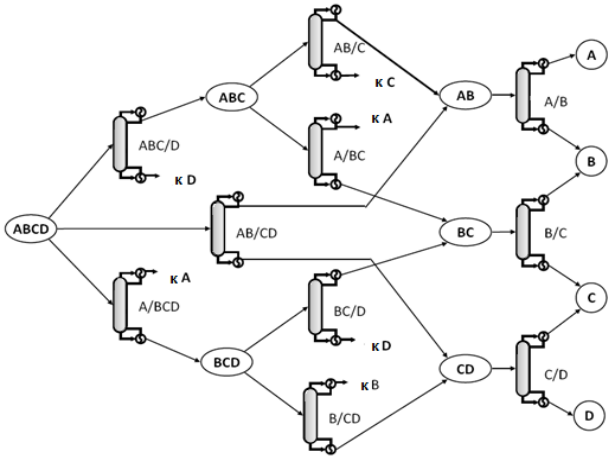



**Рис. 5.** Суперструктура, включающая все возможные схемы разделения четырехкомпонентной смеси, предложенная в работе [17].
A, B, C, D – компоненты разделяемой смеси.

В работе [18] рассмотрен более общий случай применения суперструктур, а именно синтез оптимальных схем получения химических продуктов. Как известно, такие схемы включают разнородные аппараты (реакторы, сепараторы, ректификационные колонны, компрессоры и т.д.). При этом для отображения реальных схем авторы использовали суперструктуры двух типов. Суперструктура первого типа (State Task Network, STN) включает вершины, соответствующие фракциям, и вершины, соответствующие операторам. Вершины соединены ориентированными ребрами. В операторах могут осуществляться процессы конденсации, сепарации, дистилляции, смешения, нагревания или охлаждения, протекать химические реакции и т.д. В случае генерации схем ректификации оператор рассматривается как двухсекционная псевдоколонна. Суперструктура такого типа используется для выявления оптимальной последовательности операций над исходным сырьем, приводящей к получению конечных продуктов. После того, как все фракции и операторы в суперструктуре STN заданы, выбирают оборудование, в котором возможно осуществление той или иной операции, и заменяют им соответствующий оператор.

Суперструктура другого типа (State Equipment Network, SEN) включает вершины, отвечающие фракциям, и конкретные аппараты, в которых реализуются те или иные процессы (ректификационные колонны, компрессоры, теплообменники, реакторы и т.д.). В данном случае возникает задача определения операций, которые могут быть осуществлены в выбранных аппаратах. Генерация суперструктуры SEN несколько более сложная задача по сравнению с генерацией

суперструктуры STN в связи с появлением дополнительных вариантов взаимосвязи между аппаратами. Кроме того, в отличие от суперструктуры STN, при описании какой-либо фракции необходимо учитывать, что свойства потока, выходящего из заданного аппарата, определяются той конкретной операцией, которая в этом аппарате осуществляется. Следовательно, при выборе оптимальной схемы необходимо рассмотреть все возможные комбинации свойств потоков, которые получаются при реализации одной и той же операции в аппаратах разной конструкции.

На рис. 6 представлен пример суперструктуры STN, использованный авторами [18] для отображения ректификации четырехкомпонентной смеси на индивидуальные компоненты, при условии, что во всех колоннах осуществляется четкое разделение. Суперструктура включает вершины, соответствующие исходной смеси, промежуточным фракциям и конечным продуктам; операторы разделения, которые отражают все возможные способы ректификации смесей, содержащих два и более компонентов; а также смесители и делители потоков. Все фракции можно задать либо количественно посредством величин потоков и концентраций компонентов, либо качественно, просто указав компоненты, которые входят в состав фракции. При генерации суперструктуры авторы [18] полагали, что все потоки находятся в жидком агрегатном состоянии и теплообмен между потоками отсутствует.

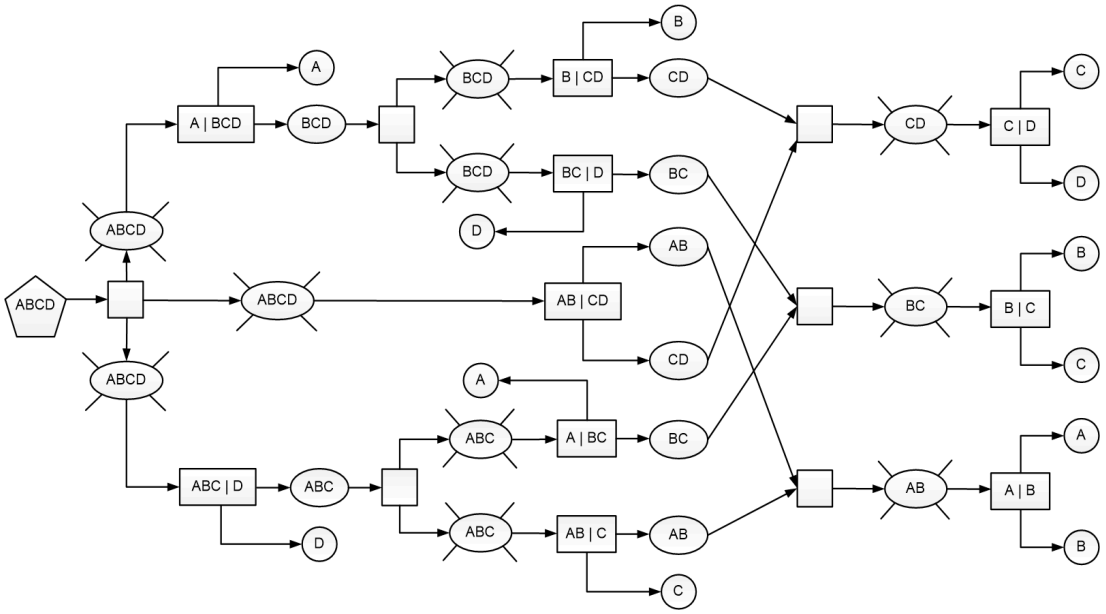



**Рис. 6.** Суперструктура STN, отображающая четкую ректификацию четырехкомпонентной смеси на индивидуальные компоненты [18]:
⬠ – исходная смесь; ○ – продуктовые потоки чистых компонентов; ⋈ – промежуточные продуктовые потоки, поступающие в операторы разделения; ⬭ – промежуточные продуктовые потоки; ▭ – операторы разделения; □ – смесители (делители) потоков; A, B, C, D – компоненты разделяемой смеси.

Суперструктура SEN, отображающая четкую ректификацию четырехкомпонентной смеси на индивидуальные компоненты, приведена на рис. 7. Эта суперструктура включает те же самые фракции, что и суперструктура STN на рис. 6, а также три ректификационные колонны, смесители и делители потоков. Число ректификационных колонн выбрано на основе известного соотношения, что для четкой ректификации зеотропной смеси, содержащей $n$ компонентов, необходима ($n$–1) колонна. В каждой из трех колонн возможно осуществление различных операций разделения. Например, в колонне 1 возможны следующие операции разделения: отделение компонента A от смеси BCD, отделение компонентов AB от CD и ABC от D. Если в первой колонне происходит отделение компонентов AB от CD, то последующее разделение каждой из фракций (A/B и C/D) может быть реализовано как в колонне 2, так и в колонне 3.

На примере четкой ректификации модельных четырех-, пяти- и шестикомпонентных смесей авторами [18] проведено сопоставление эффективности применения суперструктур обоих типов для решения задачи выбора оптимальной схемы. Установлено, что в случае схем ректификации без теплоинтеграции суперструктура SEN более удобна в применении, так как в нее проще добавить информацию о количестве аппаратов и их взаимосвязях друг с другом, что снижает число возможных альтернативных

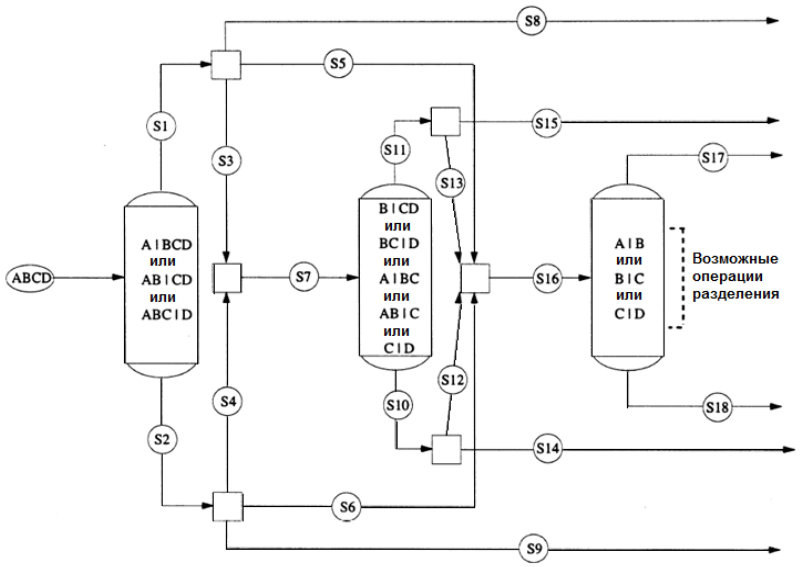



**Рис. 7.** Суперструктура SEN, отображающая четкую ректификацию четырехкомпонентной смеси на индивидуальные компоненты [18]:
⬭ – исходная смесь; ☐ – смесители (делители) потоков; ◯ – промежуточные фракции и продуктовые потоки:
S1 – A, AB, ABC; S2 – BCD, CD, D; S3 – ABC; S4 – BCD, CD; S5 – AB; S6 – CD; S7 – BCD, CD, ABC;
S8 – A; S9 – D; S10 – CD, D, BC, C; S11 – B, BC, A, AB, C; S12 – CD, BC; S13 – BC, AB; S14 – C, D;
S15 – A, B, C; S16 – AB, BC, CD; S17 – A, B, C; S18 – B, C, D.

вариантов для поиска оптимальной схемы. Однако математическая модель процесса при использовании суперструктуры SEN включает больше ограничений и переменных (в том числе двоичных), чем в случае суперструктуры STN, причем с увеличением числа компонентов это различие становится более заметным. Для генерации схем ректификации с теплоинтеграцией между кипятильниками и конденсаторами колонн более эффективно использовать суперструктуру STN, математическая модель которой содержит в 3 раза меньше ограничений и переменных (в том числе двоичных переменных в 3.8 раза меньше), что приводит к получению оптимального решения в 14 раз быстрее, чем при применении суперструктуры SEN. Кроме того, суперструктура SEN применима только для генерации схем ректификации из ПДК, в которых реализуется четкое разделение компонентов, и практически непригодна для генерации схем ректификации, включающих комплексы с СТМП, поскольку в одной сложной колонне может быть реализовано более одной операции разделения. Например, при ректификации трехкомпонентной смеси ABC в комплексе Петлюка (см. рис. 1а) в первой колонне комплекса осуществляется одна операция разделения AB/BC, а во второй колонне – две: A/B и B/C. В этом случае достаточно сложно задать набор операторов для каждой конкретной колонны, поскольку одному и тому же набору операторов, термически связанных посредством пары противоположно направленных потоков пара и жидкости, могут отвечать различные способы их группировки в реальные колонны. Для того, чтобы учесть все возможные варианты схем с СТМП, одни и те же операторы должны быть заданы для более, чем одной колонны, что увеличивает сложность решения комбинаторной части задачи поиска оптимальной схемы ректификации.

Генерация суперструктуры и выбор оптимальной схемы разделения на ее основе связаны с большим объемом расчетов значений целочисленных (характеризующих структуру схемы, число тарелок и номер тарелки питания в колоннах) и непрерывных (режимные параметры колонн: флегмовые числа, температура и т.д.) переменных. Существуют различные подходы к решению этой задачи. Один из них заключается в применении методов целочисленного нелинейного программирования (mixed integer nonlinear programming, MINLP), полностью основанных на алгебраических уравнениях и неравенствах. К методам данного класса относятся метод ветвей и границ, метод обобщенной декомпозиции Бендера, метод внешней аппроксимации. Другой подход заключается в использовании модели обобщенного дизъюнктивного программирования, которая, в отличие от MINLP, позволяет комбинировать алгебраические и логические уравнения, что ускоряет решение дискретных задач. Он был применен авторами [19] для генерации универсальной «суперструктуры», включающей схемы из ПДК, смешанные последовательности, а также комплексы с ПСТМП. Генерацию схем ректификации авторы осуществляли на базе суперструктуры STN, которая представлена на рис. 8. В отличие от суперструктуры авторов [18] (см. рис. 6), в суперструктуре на рис. 8

операторы разделения рассматриваются как псевдоколонны с двумя секциями (укрепляющей и исчерпывающей). Такой подход позволил исключить из суперструктуры смесители и делители потоков и, тем самым, сократить количество двоичных переменных в модели и снизить размерность задачи поиска оптимальной схемы. Кроме того, в суперструктуру на рис. 8 включены не только операторы, в которых осуществляются четкие разделения, но и операторы, в которых реализуются разделения с распределенными между кубом и дистиллятом компонентами, что позволяет использовать данный вид суперструктуры для генерации схем с полностью и частично связанными тепловыми и материальными потоками.

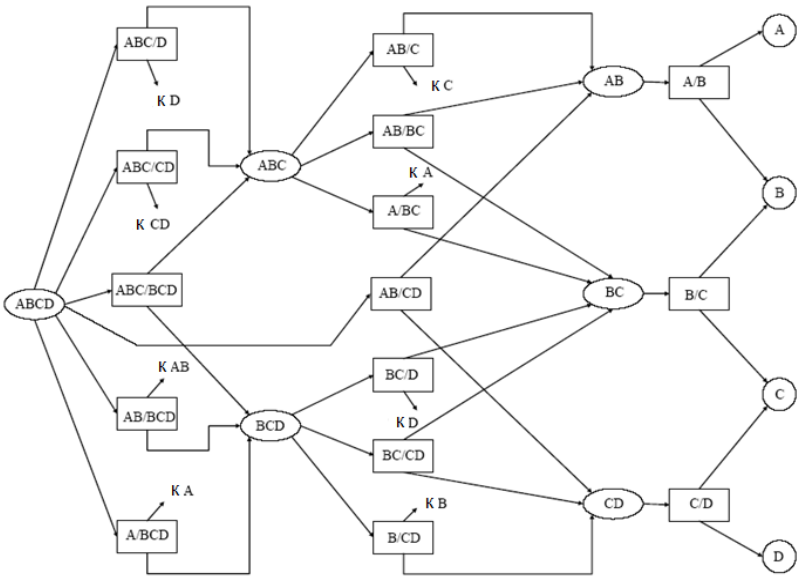



**Рис. 8.** Суперструктура STN, в которой операторы разделения рассматриваются как псевдоколонны [19]: ⬭ – фракции; ▭ – операторы разделения; A, B, C, D – компоненты разделяемой смеси.

Для того, чтобы избежать получения неработоспособных схем, авторы [19] предложили ряд правил. Для *схем с полностью связанными тепловыми и материальными потоками с минимальным числом секций* (в этом случае имеется только один распределенный между кубом и дистиллятом компонент) они состоят в следующем: 1) каждая фракция может быть разделена не более чем одним способом; 2) каждая фракция (кроме конечных продуктов) может быть получена не более, чем одним способом (только в этом случае число секций в схеме минимально); 3) самый легкий и самый тяжелый продукты могут быть получены только одним способом; продукты с промежуточной летучестью могут быть получены в двух секциях – в укрепляющей секции одного оператора и в исчерпывающей секции другого оператора; 4) предполагается свойство связности, т.е. разделение AB | BCD включает в себя разделения A | B, B | CD, BC | CD BC | D; 5) число операторов минимально и равно $(4n–6)/2$, где $n$ – число компонентов разделяемой смеси. К этим правилам добавляется эвристика 2 из работы [14]: фракцию, содержащую более трех компонентов, не следует подвергать четкому разделению на фракции, содержащие два и более компонентов.

Для генерации *схем с частично связанными тепловыми и материальными потоками* используется тот же самый вид суперструктуры (рис. 8). При этом правила 1, 2 и 4, обеспечивающие получение работоспособных конфигураций, остаются без изменения, а правило 3 формулируется следующим образом: самый легкий и самый тяжелый продукты могут быть получены только одним способом, и в суперструктуре в месте их выделения обязательно должен присутствовать теплообменник. Продукты с промежуточной летучестью могут быть получены одним или двумя способами. 3.1) Если продукт с промежуточной летучестью одновременно выделяется в укрепляющей секции одного оператора и в исчерпывающей секции другого оператора, то в суперструктуре не должно быть ни одного теплообменника, связанного с этой фракцией. 3.2) Если продукт с промежуточной летучестью получается только в одном операторе, то в суперструктуру в место выделения данного компонента обязательно должен быть включен теплообменник, с ним связанный. Изменилось и правило 5: число операторов в схемах с ЧСТМП равно $(2n–1–E)$, где $n$ – число компонентов разделяемой смеси; E – число теплообменников, связанных с конечными продуктами. При этом в математическую модель суперструктуры вводятся дополнительные Булевы переменные для идентификации наличия или отсутствия теплообменников. Если теплообменник присутствует в схеме, то термической связи между операторами не существует.

Указанные выше правила были формализованы в виде логических соотношений между элементами суперструктуры и включены в алгоритм ее генерации. Процедура построения «суперструктуры» и синтез вариантов разделения на ее основе реализованы в виде компьютерной программы. С помощью разработанного алгоритма авторы синтезировали все возможные схемы ректификации, в том числе и включающие комплексы с частично и полностью связанными потоками, для смеси бензол–толуол–*о*-ксилол, смеси нормальных углеводородов $C_5$–$C_9$ и смеси *изо*-бутан–1-бутен–*н*-бутан–*транс*-2-бутен–*цис*-2-бутен. Для каждого случая в ходе вычислительного эксперимента выявлен оптимальный по энергозатратам вариант разделения.

В работе [20] данный подход был распространен на синтез схем ректификации со связанными тепловыми и материальными потоками с учетом термодинамически эквивалентных конфигураций. Две схемы являются термодинамически эквивалентными, если возможно преобразовать одну из них в другую за счет перемещения секций колонн. Возможность получения термодинамически эквивалентных конфигураций для схем с СТМП обусловлена наличием в них термических связей между колоннами (т.е. связей за счет двух противоположно направленных потоков пара и жидкости). У комплекса с СТМП появляются структурные степени свободы, число которых равно числу термических связей, т.е. ($n$–2), где $n$ – число компонентов в смеси. При этом общее число термодинамически эквивалентных вариантов равно $2^{(n-2)}$. Таким образом, перебирая различные варианты взаимного расположения таких секций, можно получить все возможные термодинамически эквивалентные конфигурации технологических схем. Достаточно подробно генерация термодинамически эквивалентных вариантов схем ректификации зеотропных смесей с разным числом компонентов обсуждается в работах [21–24]. Необходимо отметить, что все термодинамически эквивалентные конфигурации обладают разными конструктивными характеристиками и разной управляемостью. Это предоставляет проектировщику дополнительные возможности при выборе конкретного варианта аппаратурного оформления той или иной схемы. Некоторые примеры термодинамически эквивалентных конфигураций для схем ректификации трехкомпонентных смесей представлены на рис. 9.

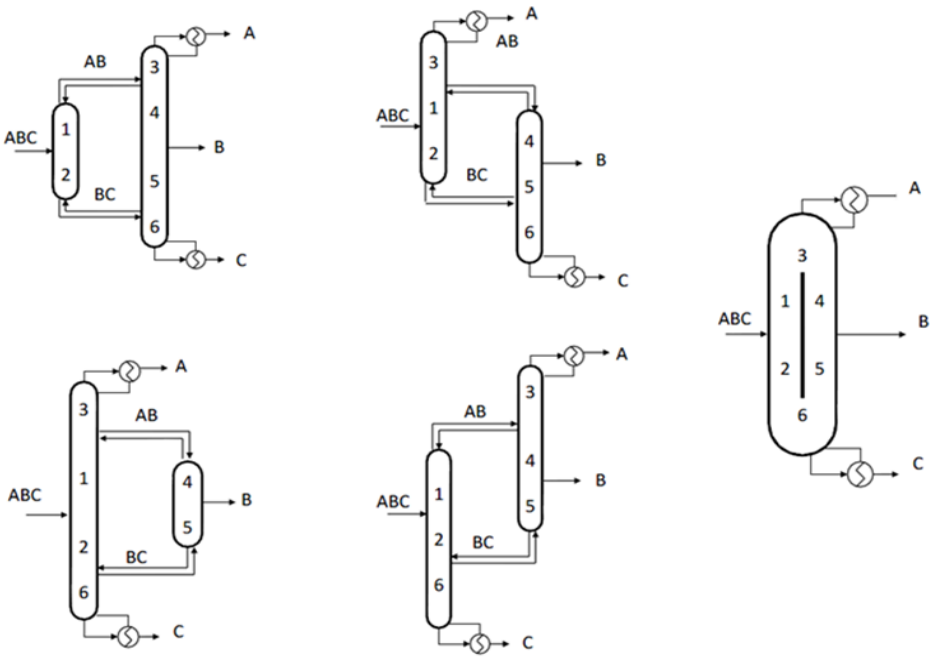



**Рис. 9.** Некоторые примеры термодинамически эквивалентных конфигураций для схем ректификации трехкомпонентных смесей:
A, B, C – компоненты разделяемой смеси; 1–6 – секции колонн.

Задача выбора оптимальной схемы ректификации зеотропных смесей с учетом наличия термодинамически эквивалентных конфигураций решается в работе [20] с применением суперструктуры STN, в которую помимо операторов разделения включены теплообменники (рис. 10). Наличие или отсутствие термического связывания между колоннами определяется присутствием или отсутствием в суперструктуре внутреннего теплообменника, расположенного на ребре, связывающем фракцию с оператором, в котором она выделяется. Если теплообменник отсутствует, то имеет место термическое связывание колонн за счет противоположно направленных потоков пара и жидкости между ними.

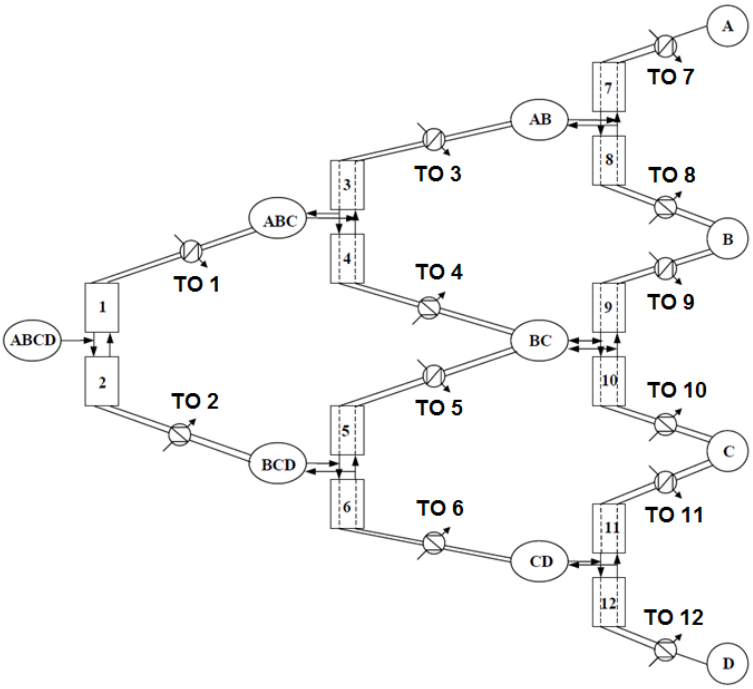



**Рис. 10.** Суперструктура STN, в которую помимо операторов разделения включены теплообменники [20]: ⬭ – фракции; 1–12 – секции колонн; ТО1–ТО12 – теплообменники; A, B, C, D – компоненты разделяемой смеси.

Поиск оптимальной схемы в [20] осуществляется в два этапа. На первом этапе определяется оптимальная последовательность операторов разделения при фиксированном числе внутренних теплообменников. Как правило, первоначально рассматривается случай, когда в схеме отсутствуют все внутренние теплообменники. Затем в выбранной оптимальной последовательности операторов начинают изменять число внутренних теплообменников и в результате получают оптимальную структуру схемы со связанными тепловыми и материальными потоками. На втором этапе все операторы разделения группируют в реальные колонны и выбирают оптимальную схему среди всех термодинамически эквивалентных конфигураций. Предлагаемый алгоритм позволяет выбирать степень термического связывания колонн в схеме и, следовательно, генерировать как последовательности с ПСТМП, в которых присутствуют только один конденсатор и один кипятильник, так и схемы с ЧСТМП, которые могут содержать различное число теплообменников (кипятильников и конденсаторов). При генерации схем с термическим связыванием существует и возможность выбора, будут ли эти схемы иметь минимальное число секций или нет. Генерация колонн Кайбеля [3], колонн с перегородкой, а также теплоинтеграция между кипятильниками и конденсаторами разных колонн не рассматриваются. Авторы [20] отмечают, что предлагаемый алгоритм не гарантирует достижения глобального оптимума. Однако расчеты, выполненные ими для ряда модельных пятикомпонентных смесей (смесь нормальных алканов *н*-$C_6$–*н*-$C_{10}$; смесь ароматических углеводородов; смесь алифатических спиртов), показали, что можно получить оптимальное или близкое к нему решение. Также было установлено, что наличие или отсутствие в схемах внутренних теплообменников оказывает меньшее влияние на величину суммарных приведенных затрат (критерий оптимизации), чем присутствие или отсутствие теплообменников, связанных с конечными продуктами.

В работах [25, 26] комбинаторный метод получения термодинамически эквивалентных конфигураций [21–24] был использован для генерации термодинамически эквивалентных структур схем экстрактивной ректификации смеси этанол–вода (ЭА – этиленгликоль). В качестве базовой схемы для получения схем со связанными тепловыми и материальными потоками авторами [25] была выбрана трехколонная схема выделения этанола из его разбавленного раствора с водой, получаемого при ферментативном брожении органического сырья (рис. 11). Колонны предварительного концентрирования этанола и регенерации экстрактивного агента в данной схеме оборудованы парциальными конденсаторами. Необходимо отметить, что секции 1* и 3* на самом деле разделяются поступающими в них рецикловыми потоками на две секции, поэтому и были обозначены в [25] символом «*». Непонятно, что помешало авторам пронумеровать каждую секцию отдельно?

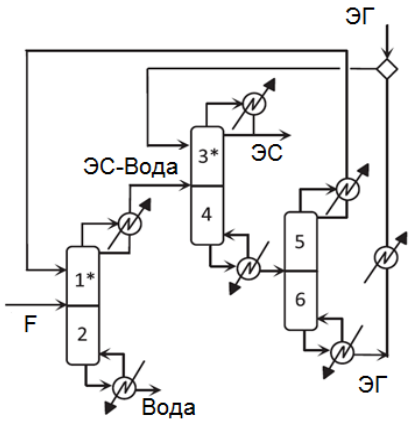



**Рис. 11.** Базовая схема, использованная авторами [25] для получения схем со связанными тепловыми и материальными потоками: 1 – 6 – секции колонн, ЭС – этиловый спирт, ЭГ – этиленгликоль.

На базе этой схемы за счет удаления конденсатора первой колонны или/и кипятильника второй колонны и замены их термическими связями между колоннами в виде двух противоположно направленных потоков пара и жидкости были получены три схемы с СТМП (рис. 12). При этом, как указали сами авторы, в схемах на рис. 12а,в поток жидкости, поступающий из второй колонны в первую для обеспечения флегмы, содержит тяжелокипящий экстрактивный агент, что будет препятствовать получению в кубе первой колонны воды высокой степени чистоты. Тем не менее, в дальнейшем они получили термодинамически эквивалентные конфигурации для всех трех схем (рис. 13), отмечая, однако, что данная проблема сохраняется и в этих конфигурациях. Для каждой из схем на рис. 12а,б существует единственная термодинамически эквивалентная конфигурация (рис. 13а,б), так как в них присутствует только одна термическая связь между колонами. В схеме на рис. 12в таких связей – две, поэтому для этой схемы возможны три термодинамически эквивалентные конфигурации (рис. 13в–д).

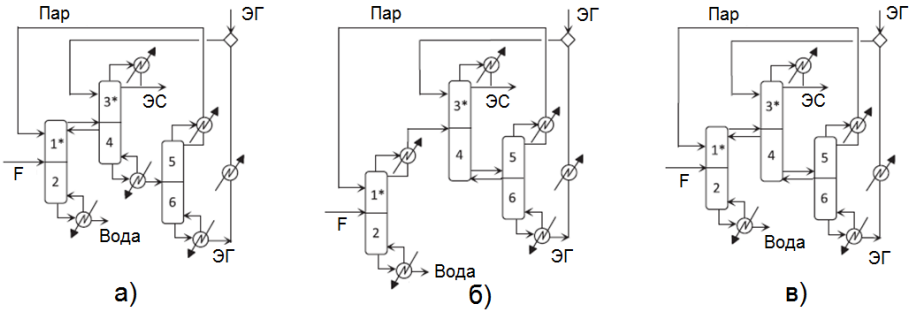



**Рис. 12.** Схемы ЭР со связанными тепловыми и материальными потоками, полученные авторами [25]: 1–6 – секции колонн (пояснения в тексте).

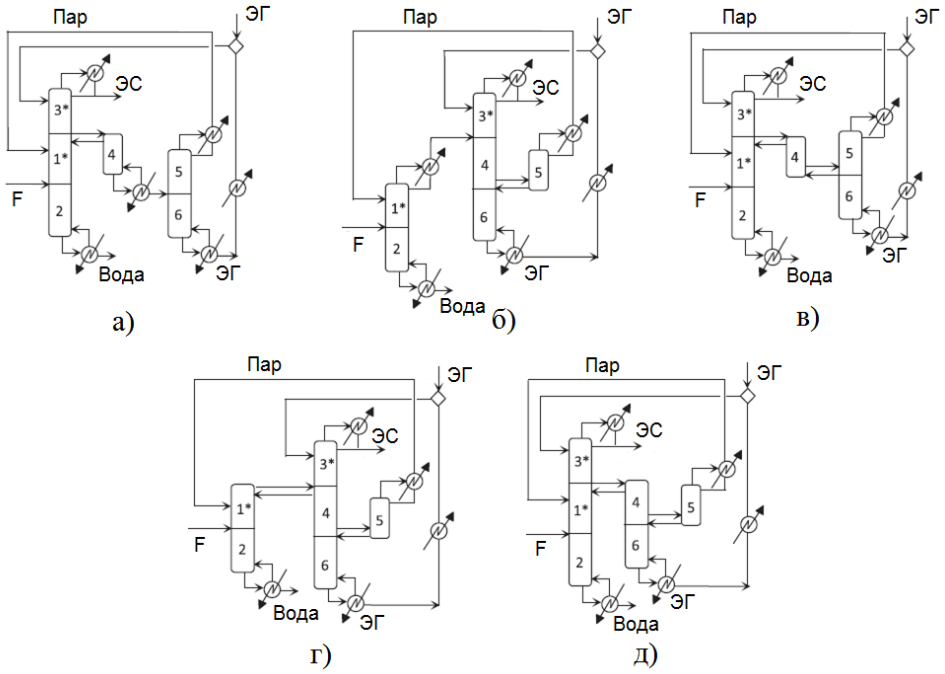



**Рис. 13.** Термодинамически эквивалентные конфигурации для схем на рис. 12 [25]: 1–6 – секции колонн (пояснения в тексте).

В результате удаления боковых секций из схем на рис. 13 и замены их боковым отбором парового потока (в случае схемы 13в боковая секция замещена противоположно направленными потоками жидкости и пара) были синтезированы схемы, представленные на рис. 14. Для схем на рис. 14а, в–д существуют те же проблемы с выделением в кубе чистой воды, что и для исходных схем, из которых эти конфигурации получены. Кроме того, аналогичные сложности могут возникнуть и в схеме на рис. 14б, так как паровой поток, поступающий из колонны регенерации ЭА в первую колонну схемы, будет содержать некоторое количество экстрактивного агента и от того, насколько оно будет значительно, зависит возможность получения воды заданного качества в кубе первой колонны.

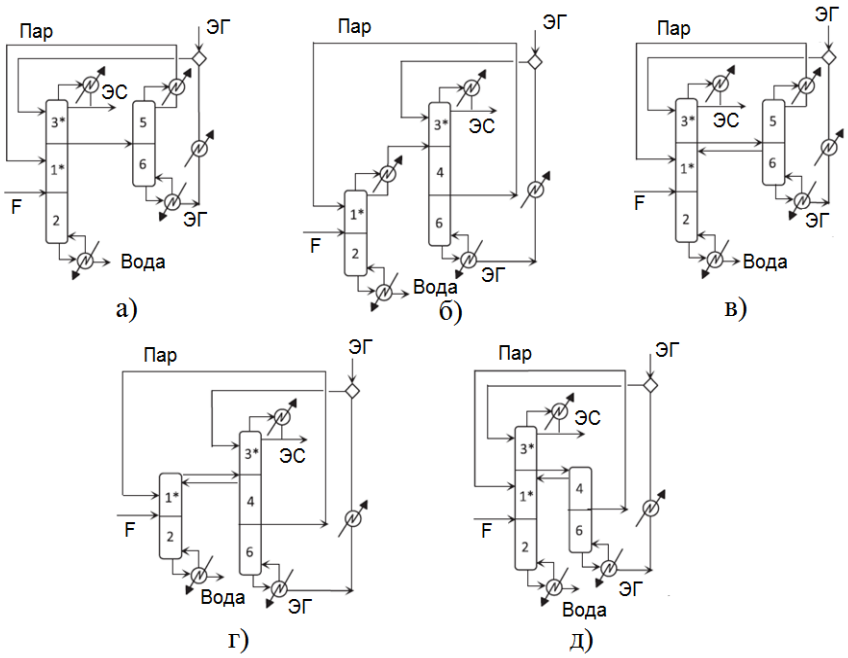



**Рис. 14.** Схемы ЭР, включающие колонны с боковыми отборами [25]:
1–6 – секции колонн (пояснения в тексте).

В работе [26] в дополнение к схемам ЭР смеси этанол–вода, приведенным на рис. 12б, 13б и 14б, получена схема, в которой боковая секция заключена в одну оболочку с основной колонной и, таким образом, колонна ЭР представляет собой колонну с перегородкой (рис. 15). При этом авторы рассматривают две разновидности указанных выше схем, отличающихся типом конденсатора в последней колонне: в схемах одной подгруппы последняя колонна имеет полный конденсатор, а в схемах другой подгруппы – парциальный. Необходимо отметить, что в данном случае авторы, в отличие от своей предыдущей работы [25], используют корректную нумерацию секций, поэтому число секций в колоннах на рис. 15 на две больше, чем на рис. 12–14.

Авторы [26] провели сопоставление различных конфигураций схем ЭР со связанными потоками с базовой схемой (рис. 11) по капитальным и энергетическим затратам и установили, что практически для всех вариантов эти показатели мало отличаются. Схема на рис. 14б обладает на 19% меньшими капитальными затратами по сравнению с базовой схемой, однако потери ЭГ с потоком воды в кубе первой колонны для нее больше, чем в базовом варианте. Экономический анализ указанных схем с учетом стоимости ЭГ показал, что применение схемы 14б нецелесообразно. Вместе с тем, при использовании в качестве ЭА глицерола эта схема становится экономически выгодной, так как эффект от снижения капитальных затрат больше, нежели затраты на восполнение потерь ЭА. Применение колонн с перегородкой не оказывает существенного влияния на энергозатраты, но приводит к снижению капитальных затрат на 23%.

Снижение энергозатрат на ректификацию возможно не только за счет применения комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками, но и за счет организации теплообмена между конденсирующимися и испаряющимися потоками разных колонн, когда обогрев куба одной колонны осуществляется за счет конденсирующегося парового потока другой. Оба этих способа могут применяться одновременно. Авторами [27] разработан алгоритм генерации таких схем, который является дальнейшим развитием подхода, предложенного ими ранее в [19, 20]. Как и в работе [20], задача поиска оптимальной схемы решается в два этапа: на первом этапе выявляют оптимальную схему без теплоинтеграции между кипятильниками и конденса-

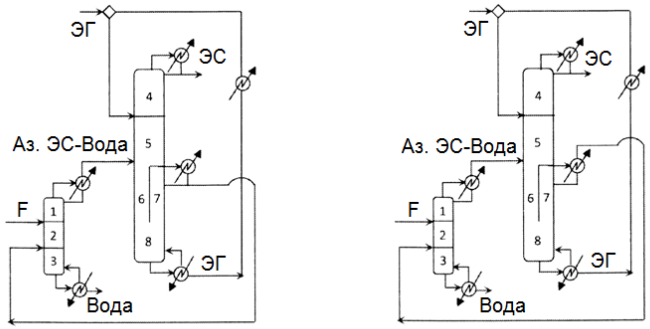



**Рис. 15.** Схемы разделения смеси этанол–вода, включающие колонну с перегородкой [26]: а) секция 7 с полным конденсатором; б) секция 7 с парциальным конденсатором; 1–8 – секции колонн.

торами различных колонн, а затем на ее основе определяют оптимальный вариант с теплоинтеграцией. Генерация схем без теплоинтеграции осуществляется с применением суперструктуры такого же типа, как в [20] (см. рис. 10). Для получения работоспособных схем авторы [27] руководствовались правилами, предложенными ими ранее в [19], и дополнительным правилом, учитывающим наличие внутренних теплообменников, связанных с промежуточными фракциями: если теплообменник, связанный с какой-либо фракцией, включен в схему, то оператор, который производит эту фракцию, также должен входить в состав схемы. Кроме того, алгоритм, предложенный в работе [27], позволяет генерировать схемы, число секций в которых не обязательно будет минимальным. Для этого правило 2 из [19] было модифицировано следующим образом: каждая фракция может быть получена не более, чем двумя способами (один раз – в укрепляющей секции одного оператора и один раз – в исчерпывающей секции другого). Генерация структурно различных конфигураций схем (т.е. конфигураций, отличающихся набором промежуточных фракций) начинается с суперструктуры, отвечающей схеме с ПСТМП и содержащей максимальное число фракций (базовая суперструктура). Затем из базовой суперструктуры удаляют одну из промежуточных фракций и проверяют работоспособность получаемой при этом схемы. Если схема работоспособна, то ее включают в список реализуемых последовательностей. Затем из базовой суперструктуры удаляют другую промежуточную фракцию и повторяют процедуру до тех пор, пока все возможные варианты не будут исчерпаны. После этого аналогичные действия осуществляют при удалении из суперструктуры одновременно двух промежуточных фракций, трех промежуточных фракций и т.д. Процедура останавливается, когда число промежуточных фракций в суперструктуре становится меньше, чем ($n$–2), где $n$ – число компонентов в смеси. Получаемые последовательности будут работоспособными только в том случае, если каждая фракция имеет фракцию-предшественника, и в схеме существует оператор, обеспечивающий разделение заданной фракции на фракции определенного качественного состава. Например, если в состав какой-либо структуры схемы ректификации пятикомпонентной смеси ABCDE входит фракция BC, то ей должна предшествовать, по крайней мере, одна из фракций: ABC, BCDE или BCD. В противном случае фракция BC не может быть получена.

На этапе генерации структурно различных конфигураций не имел значения тип теплообменников, входящих в суперструктуру. На следующем этапе при генерации схем с теплоинтеграцией каждый теплообменник должен быть идентифицирован как конденсатор или кипятильник. Авторы [27] предлагают делать это на основе следующего логического соотношения: если оператор разделения производит фракцию в укрепляющей секции и эта фракция имеет связанный с ней теплообменник, то этот теплообменник должен быть конденсатором. Если фракция выделяется в исчерпывающей секции оператора, то теплообменник должен быть кипятильником. Чтобы сократить число возможных вариантов схем с теплоинтеграцией, можно использовать некоторые ограничения, связанные, например, с безопасностью эксплуатации оборудования. Также можно ограничить максимальное число кипятильников (конденсаторов), с которыми возможна теплоинтеграция заданного теплообменника; например, считать, что в одной колонне либо кипятильник, либо конденсатор участвует в теплоинтеграции с другими теплообменниками, но не оба сразу. В случае генерации схем, включающих как термическое связывание, так и теплоинтеграцию между колоннами, возникает проблема выбора рабочего давления в колоннах: с одной стороны, разница давлений в колоннах должна быть достаточной для обеспечения теплоинтеграции между ними, а с другой стороны – термическая связь возможна только между колоннами, работающими при одинаковом давлении. Авторы отмечают, что предлагаемый алгоритм генерации схем с термическими связями и теплоинтеграцией колонн не

гарантирует нахождения глобального оптимума, но позволяет выявить близкие к нему решения и сократить время расчетов. На примерах ректификации тех же пятикомпонентных смесей, которые были рассмотрены в [20], авторами [27] было установлено, что оптимальные структуры схем, в которых одновременно присутствуют и термическое связывание, и теплоинтеграция колонн, подобны оптимальным структурам схем без теплоинтеграции.

Комплексы с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками конструктивно могут быть выполнены в виде колонн с перегородками (DWC). Алгоритм синтеза схем, включающих такие колонны, представлен в [28]. При этом авторами рассматриваются колонны только с одной перегородкой, которые в случае разделения трехкомпонентных смесей термодинамически эквивалентны системе колонн с полностью связанными тепловыми и материальными потоками, образованной тремя операторами разделения (например, схеме Петлюка, см. рис. 1а). Генерация схем, включающих колонны с перегородкой, основана на суперструктуре STN, представленной на рис. 10. Различные варианты DWC могут быть получены в результате объединения в один модуль трех операторов разделения или четырех фракций – исходной фракции, которая поступает в оператор, двух продуктовых фракций крайних по летучестям компонентов, получаемых в данном операторе, и фракции (продукта) с промежуточной температурой кипения.

Для того, чтобы в явном виде включить в модель генерации суперструктуры колонны с перегородками, авторы [28] дополнили набор логических правил, предложенных ими в [19, 20, 27], еще тремя. Поиск оптимальной схемы ректификации, как и в своих предыдущих работах [20, 27], авторы [28] осуществляли поэтапно:

1) фиксировали количество внутренних теплообменников в схеме (на первой итерации его принимали равным нулю); 2) с использованием метода ветвей и границ генерировали все возможные последовательности операторов, в том числе и соответствующие различным конфигурациям DWC, и выявляли среди них оптимальную; 3) для выбранной на этапе 2 последовательности операторов определяли оптимальное расположение внутренних теплообменников в схеме. Величину приведенных затрат (критерий оптимальности) для полученного решения использовали в дальнейшем в качестве верхней оценки величины критерия оптимальности; 4) повторяли процедуру, начиная с п. 1, до тех пор, пока изменение величины верхней оценки критерия оптимальности не становилось меньше заданной погрешности его расчета.

Модель суперструктуры, содержащей колонны с СТМП, имеет в своем составе сильно нелинейные и невыпуклые функции, которые включают целочисленные и непрерывные переменные. Поэтому задача поиска оптимальной схемы является достаточно сложной и, в большинстве случаев, решается методами целочисленного нелинейного программирования (MINLP). Как отмечалось выше, если рассматривать схемы, состоящие только из простых двухсекционных колонн, в которых осуществляется четкое разделение соседних по летучести ключевых компонентов, то возможно до расчета схемы в целом определить оптимальные параметры каждой колонны, а затем с помощью методов целочисленного линейного программирования (MILP) выявить оптимальную схему ректификации. Такой подход был использован, например, в работе [17]. Непосредственное применение данного метода для схем, включающих колонны с СТМП, невозможно по нескольким причинам. Во-первых, невозможно изначально определить количество и состав потоков пара и жидкости, термически связывающих колонны. Во-вторых, величина внутренних потоков пара и жидкости в колоннах, которые в ходе решения задачи выбора оптимальной схемы будут объединены в комплекс с СТМП, может сильно отличаться, и заранее неизвестно, в какой из колонн она будет больше. Если задать в комплексе с СТМП одни и те же значения потоков пара и жидкости для всех колонн, входящих в его состав, исходя из максимальных значений, полученных для одной из колонн, то другие колонны будут работать в неоптимальных режимах и иметь завышенные диаметры. В-третьих, вследствие наличия в потоках дистиллята и кубового продукта распределенных неключевых компонентов, нельзя заранее определить состав любой из промежуточных фракций, так как изначально неизвестно оптимальное распределение неключевых компонентов между продуктовыми потоками на предшествующих получению этой фракции этапах разделения.

Способы преодоления этих проблем были рассмотрены в работе [29]. В модели суперструктуры термическую связь между укрепляющей секцией какого-либо оператора разделения и следующей колонной было предложено описывать потоком насыщенного пара и тепловым потоком, соответствующим нагреву насыщенного пара до состояния перегретого пара. Соответственно, термическая связь между исчерпывающей секцией какого-либо оператора разделения и следующей колонной описывается потоком насыщенной жидкости и тепловым потоком, соответствующим охлаждению жидкостного потока до состояния переохлажденной жидкости.

Как отмечалось выше, вторая проблема с применением алгоритмов MILP для генерации суперструктуры, включающей схемы с термическим связыванием, обусловлена разной величиной потоков пара и жидкости в колоннах, объединяемых в комплекс с СТМП. Для ее преодоления авторы [29] предложили

в месте стыковки колонн установить теплообменник. Если поток пара больше для верхней колонны, то этот теплообменник будет кипятильником, в котором часть потока жидкости, стекающей в нижнюю колонну, будет испаряться и обеспечивать необходимый поток пара в верхней колонне. В противном случае теплообменник будет конденсатором, в котором избыточная часть потока пара, поднимающегося из нижней колонны в верхнюю, будет конденсироваться. Таким образом, как считают авторы, каждая колонна, входящая в состав комплекса с СТМП, будет работать при своей оптимальной нагрузке по пару. При этом они не обсуждают вопрос, как отразится на параметрах работы колонны изменение потоков жидкости, вызванное присутствием нового теплообменника.

Для того, чтобы можно было заранее определить состав любой из промежуточных фракций и, таким образом, применить для генерации суперструктуры алгоритмы MILP, авторы [29] предложили в дополнение к базовой суперструктуре STN (рис. 8) использовать расширенное дерево, в котором фракции, имеющие один и тот же качественный состав, но отличающиеся концентрацией компонентов и тепловыми характеристиками, соединяют ребрами с разными операторами разделения. Пример такого расширенного дерева для фрагмента базовой суперструктуры представлен на рис. 16. Очевидно, что в расширенном дереве количество операторов существенно больше, чем в базовой суперструктуре, и время на его генерацию для многокомпонентных смесей будет значительным.

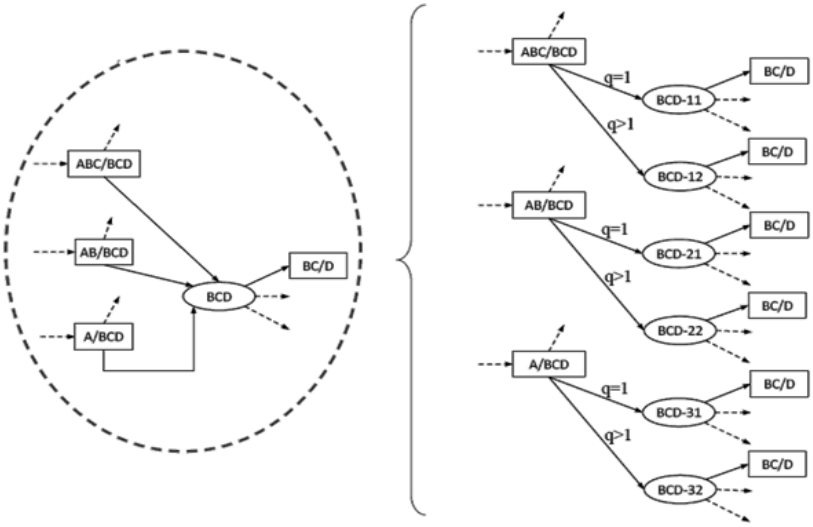



**Рис. 16.** Пример расширенного дерева для фрагмента базовой суперструктуры [29]:
⬭ – фракции; ▭ – операторы разделения; A, B, C, D – компоненты разделяемой смеси;
q – параметр, характеризующий агрегатное состояние потока: q = 1 – кипящая жидкость,
q > 1 – переохлажденная жидкость, q < 1 – перегретый пар.

Предлагаемый авторами [29] алгоритм поиска оптимальной схемы включает несколько этапов. Сначала генерируют базовую суперструктуру, которая включает все базисные последовательности операторов разделения и все возможные теплообменники, а затем на ее основе создают расширенное дерево. Далее определяют оптимальные конструктивные и рабочие параметры для каждого из операторов в расширенном дереве, в том числе, количество тарелок; положение тарелки питания; потоки пара и жидкости; диаметры секций колонн; затраты тепла в кипятильниках и конденсаторах; потоки, эквивалентные термической связи между колоннами (если она существует); поверхности теплообмена кипятильников и конденсаторов; капитальные и текущие затраты. На последнем этапе выявляют оптимальную последовательность операторов в расширенном дереве, которой в базовой суперструктуре также соответствует единственная работоспособная последовательность. Такое взаимно однозначное соответствие обеспечивается набором предложенных авторами логических соотношений, связывающих базовую суперструктуру STN с расширенным деревом. Применение данного подхода было проиллюстрировано на примере схем ректификации двух пятикомпонентных смесей – смеси алифатических спиртов $C_2$–$C_4$ и смеси нормальных алканов $C_5$–$C_9$. В обоих случаях авторы [29] получили те же оптимальные схемы, что и ранее в [28] с применением MINLP, при этом время расчета существенно сократилось.

Таким образом, анализ работ, посвященных генерации схем, включающих комплексы с СТМП,

на основе построения суперструктуры показывает, что в настоящее время данный подход достаточно хорошо разработан только для зеотропных смесей. Сложность выбора оптимальной схемы на его основе обусловлена как высокой размерностью модели, которая включает целочисленные и непрерывные переменные, так и сильной нелинейностью и невыпуклостью входящих в ее состав функций, что не всегда позволяет получить глобальный оптимум. Поэтому большинство исследований в этой области связано с разработкой упрощенных способов генерации суперструктур, особенно включающих комплексы со связанными потоками. К ним относятся, в частности, двухуровневые алгоритмы, рассмотренные в [20, 27, 28], а также применение для генерации суперструктуры вместо алгоритмов целочисленного нелинейного программирования (MINLP) алгоритмов целочисленного линейного программирования (MILP) [29]. Также в целях упрощения задачи поиска оптимума большинство исследователей для расчета параметров колонн используют приближенные методы, в частности, определяют флегмовое число по уравнению Андревуда, минимальное число тарелок – по уравнению Фенске, а реальное число тарелок – по методу Джиллиленда. Однако необходимо отметить, что в последних работах наметилась тенденция к использованию не приближенных, а строгих моделей расчета колонн, имеющихся в современных программных комплексах.

Альтернативный способ выявления оптимальных схем ректификации, в том числе и включающих комплексы с СТМП, – метод генетического программирования – предложен авторами [30]. Он относится к стохастическим алгоритмам оптимизации и не связан с генерацией суперструктуры. Алгоритм поиска оптимального технологического решения в данном методе базируется на операциях, аналогичных процессам, протекающим при эволюции биологических систем. В [30] использовано отображение реальных схем в виде графов-деревьев. Эти графы содержат вершины двух видов: вершины-колонны ($C_i$) и вершины, характеризующие тип потока, связывающего колонны. Вершина H соответствует случаю, когда колонны связаны между собой одним потоком, а вершина P обозначает наличие термической связи между колоннами посредством противоположно направленных потоков пара и жидкости (рис. 17а). От каждой вершины-колонны отходит по два ребра, которые соответствуют продуктовым потокам ректификационной колонны. Правое ребро отвечает дистилляту, а левое – кубовому продукту.

Необходимо отметить, что авторы [30] использовали для отображения сложных колонн со связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 17в) термодинамически эквивалентные им последовательности из простых двухсекционных колонн (рис. 17б).

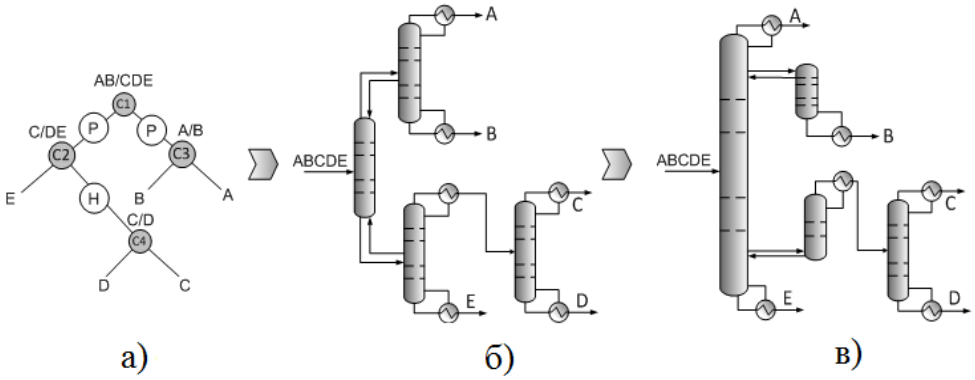



**Рис. 17.** Граф-дерево для разделения пятикомпонентной смеси (а) (расшифровка обозначений – в тексте), соответствующий ему комплекс из простых двухсекционных колонн (б), и комплекс, содержащий сложную колонну (в) [30]:
A, B, C, D, E – компоненты разделяемой смеси.

Поиск оптимальной схемы ректификации *n*-компонентной смеси авторы [30] осуществляли среди схем, включающих как простые двухсекционные, так и сложные колонны, с учетом различных вариантов теплоинтеграции между кипятильниками и конденсаторами разных колонн. При разработке алгоритма генетического программирования они полагали, что компоненты в любом потоке расположены в порядке увеличения их относительной летучести; продуктовые потоки каждой из колонн являются кипящей жидкостью; в простых двухсекционных колоннах осуществляются только четкие разделения, а в комплексах с СТМП возможно наличие не более двух распределенных между дистиллятом и кубом компонентов. В качестве критерия оптимальности авторы использовали приведенные затраты (total annual cost – TAC).

Поиск оптимальной схемы включает следующие этапы.

1. Сначала случайным образом происходит генерация некоторого начального множества схем (начальной популяции). Эта операция осуществляется с использованием отображения схем посредством

графов-деревьев. В графе задают корневую вершину-колонну, для которой случайным образом выбирают границу деления исходной смеси на фракции. На основе этой информации от корневой вершины рисуют два ребра, соответствующие продуктовым потокам этой колонны. Затем случайным образом выбирают тип потока (Н или Р), которым данная колонна будет связана со следующей колонной, включают в граф-дерево вершину соответствующего типа (Н или Р) и соединяют ее со следующей вершиной-колонной. Для новой вершины-колонны, исходя из случайным образом выбранной границы деления поступающей в нее смеси, генерируют два новых ребра, и т.д. Одновременно для каждой вершины-колонны случайным образом выбирают рабочее давление из предварительно заданного интервала и случайным образом задают варианты теплоинтеграции между кипятильниками и конденсаторами разных колонн. Эту информацию записывают для каждой вершины-колонны как свойство вершины. К свойствам вершин-колонн также относятся сведения о потоке питания и о границе деления этого потока. Информация о потоке питания описывается двумя целыми числами, соответствующими номерам самого легкого и самого тяжелого компонентов. Генерация графа-дерева останавливается на ребрах, отвечающих чистым компонентам.

2. Осуществляют переход от графов-деревьев к реальным схемам (см. рис. 17), определяют конструктивные и рабочие параметры каждого аппарата и для каждой схемы рассчитывают величину критерия оптимальности (в данном случае ТАС). Наименьшее значение ТАС используется в качестве критерия оценки пригодности схем из рассматриваемого множества для генерации нового множества схем.

3. Затем выполняют операции репродукции (размножения), скрещивания и мутации, в результате которых получают новый набор графов-деревьев. Для осуществления размножения отбирают 10% схем из рассматриваемого множества и реализуют операции скрещивания и мутации. Операции скрещивания могут применяться как к вершинам-колоннам (в операции участвуют обе вершины, их свойства и принадлежащие им ребра графа), так и к отдельным свойствам вершин-колонн (при этом сами колонны остаются в неизменном виде). Выбор типа скрещивания осуществляется случайным образом (стохастически). При этом вершина-колонна может скрещиваться только с другой вершиной-колонной, а вершины, отображающие тип потока (Р или Н), могут скрещиваться только друг с другом, но не с вершинами-колоннами. Необходимо отметить, что скрещивание двух вершин-колонн возможно только в том случае, если потоки питания этих колонн имеют одинаковый состав. Например, операция скрещивания может быть применена к двум вершинам-колоннам, выделенным на рис. 18а и 18б пунктиром, так как в них поступает смесь, состоящая из одних и тех же компонентов – А, В и С. При этом свойства этих вершин-колонн скрещиваются тоже. В результате получается два новых графа-дерева и две соответствующие им новые схемы (рис. 18 в, г).

Операции мутации могут осуществляться как для вершин, отображающих тип потока (Р или Н), так и для вершин-колонн. Как и при скрещивании, вершина Р (или Н) может быть заменена на вершину Н (или Р), но не на вершину-колонну. В случае мутации вершин-колонн считается, что сами колонны не изменяются, а изменяется только некоторая информация для них. Например, в ходе мутации нельзя изменить информацию о потоке питания колонны, но можно менять информацию о границе деления этого потока, давлении в колонне и теплоинтеграции данной колонны с другими колоннами.

4. Повторяют п. 2 и 3 до тех пор, пока разница в значениях критерия оптимальности, полученных на двух последних итерациях, не будет меньше заданной точности его расчета или пока не будет исчерпано заданное максимальное число генераций новых популяций (множеств схем).

Работоспособность данного алгоритма была проиллюстрирована в [30] на примере выявления оптимальных схем ректификации пятикомпонентной смеси спиртов и восьмикомпонентной смеси углеводородов. В первом случае оптимальное решение было получено за 160 секунд на 10-й генерации, а во втором – за 300 секунд на 18-й генерации.

Другой подход к синтезу схем ректификации, предложенный в 1970-ых годах Серафимовым Л.А., Петлюком Ф.Б, Островским Г.М. и впоследствии развитый на кафедре ХТООС МИТХТ им. М.В. Ломоносова Тимошенко А.В., получил название «графометрия технологических схем ректификации». В работе [31] было показано, что множество технологических схем из простых двухсекционных колонн (ПДК) содержит в себе все возможные варианты организации деления исходной смеси и, соответственно, все возможные взаимосвязи секций разделительных аппаратов. Поэтому такие последовательности могут служить основой для синтеза других множеств технологических схем необратимой ректификации зеотропных смесей. На основе этих данных авторами [32, 33] предложена стратегия синтеза множества схем, состоящих из колонн с разным числом секций, основанная на трансформации графов структур схем из ПДК. В данном методе для отображения схем ректификации используются ориентированные графы. Вершины в них эксплицируют входы и выходы из колонн, а ориентированные ребра – потоковые связи между колоннами (одно ребро) или потоки пара

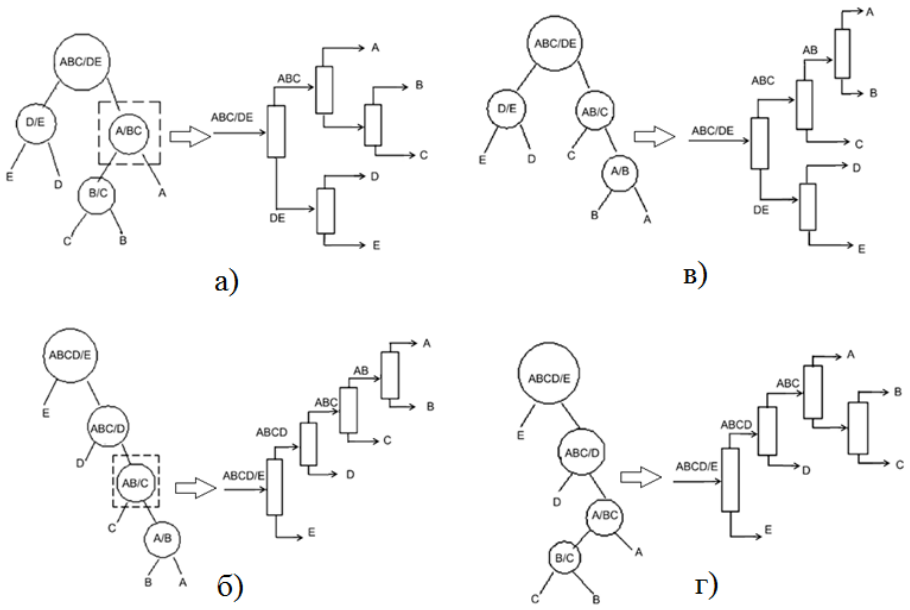



**Рис. 18.** Генерация новых схем в результате операции скрещивания двух вершин-колонн [30]:
а) исходная схема 1 и соответствующий ей граф-дерево; б) исходная схема 2 и соответствующий ей граф-дерево;
в) новая схема 1н и соответствующий ей граф-дерево;
г) новая схема 2н и соответствующий ей граф-дерево;
A, B, C, D, E – компоненты разделяемой смеси.

и жидкости в секциях колонн (разнонаправленные ребра). На рис. 19 представлена схема ректификации (рис. 19а) и ее отображение в виде ориентированного мультиграфа с кратными разнонаправленными ребрами – образ секции колонны и одинарными ориентированными ребрами – образ потоковых связей между колоннами (рис. 19б). Для упрощения структуры данного графа каждую кратную пару ребер было предложено заменить одним неориентированным ребром (рис. 19в).

Используя такую операцию перехода от иконографического изображения схемы к графовому, авторы [32–34] представили схемы разделения трехкомпонентной смеси в виде графов G1 и G4 (рис. 20). Каждый из них имеет по две идентичные по свойствам вершины (BC), соответствующие кубовому или дистиллятному продукту первой (выход) и питанию (вход) второй колонны. Объединением этих двух вершин и удалением из графа ориентированного ребра получаются графы G2 и G5, которые являются отображением сложной колонны с боковой секцией. Вершина (BC) (граф G2) соответствует входу жидкой фазы из боковой секции и выходу паровой фазы в боковую секцию. Граф G3, соответствующий сложной колонне с боковым отбором, можно получить из G2 объединением вершин (BC) и (B). Аналогичным образом осуществляются и операции перехода G4 → G5 → G6.

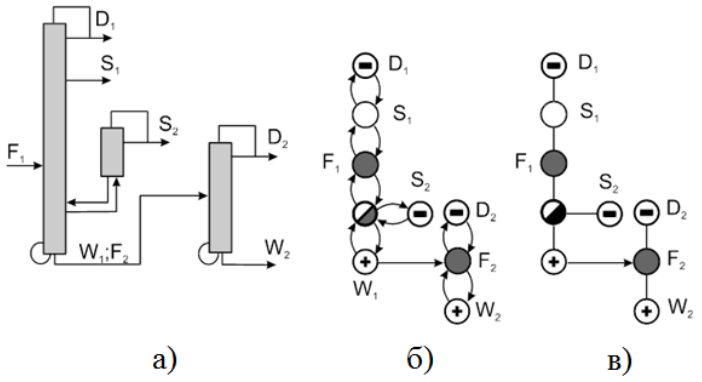



**Рис. 19.** Представление технологической схемы ректификации в иконографическом виде (а),
в виде ориентированного мультиграфа (б), в виде ориентированного графа (в):
● – питание (вход); ⊖ – отбор (выход) с отводом тепла; ⊕ – отбор (выход) с подводом тепла;
○ – отбор (выход) без подвода или отвода тепла; ◍ – вершина, не обладающая свойством входа или выхода.

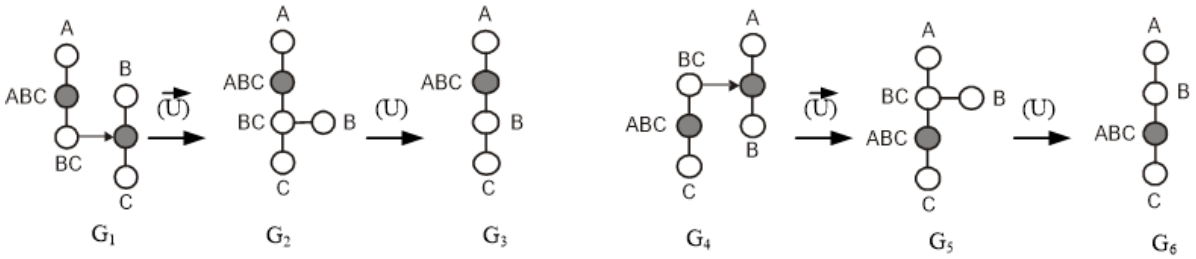



**Рис. 20.** Преобразование графов, соответствующих схемам из простых колонн (G1, G4), в графы, соответствующие сложным колоннам с боковыми секциями (G2, G5) и с боковыми отборами (G3, G6).

Технологические схемы, соответствующие исходным графам (G1 и G4), называют схемами-прообразами, а все схемы, соответствующие графам, полученным путем их трансформации, – схемами-образами. При этом полученные графы имеют на одно ребро и на одну вершину меньше, чем их прообраз. Эта операция названа авторами [32, 34] операцией стягивания (u). При этом, если стягивание проводится по ориентированному ребру, ее обозначают ($\vec{u}$). В целом рассмотренные преобразования представляют собой отображения одного множества графов на другое (одного множества схем на другое). Если обозначить множество схем из простых двухсекционных колонн как **П**, множество схем из одной сложной колонны с боковыми секциями как **Ф**, множество схем из одной сложной колонны с боковыми отборами как **I**, то математически трансформацию схем одного множества в другое можно записать следующим образом: $\vec{u}: П \to Ф;\ u: Ф \to I;\ \vec{u}u: П \to I$. Эти множества схем иными словами можно определить как классы эквивалентности схем.

Таким образом, метод трансформации структур графов схем-прообразов предоставляет собой строгий алгоритм синтеза всех возможных вариантов схем разделения, включающих, в том числе, и сложные колонны. Существенным отличием предложенных авторами [32–34] подходов к синтезу схем ректификации от традиционных комбинаторных методов является то, что структуры схем в различных классах эквивалентности можно рассматривать как образы и прообразы. Следовательно, такой графовый метод синтеза позволяет предсказывать энергетическую эффективность схем-образов на основе информации об энергопотреблении схем-прообразов и проследить ее преемственность при переходе от одних классов структур к другим. Необходимо отметить, что концепция метода термодинамически эквивалентных конфигураций, предложенного авторами [21–23] для решения задачи синтеза схем ректификации с ЧСТМП, близка к подходу, предложенному в работах [32–34], однако алгоритм [21–23] был опубликован несколько позже, чем [32–34].

Впоследствии описанный выше алгоритм [32–34] был применен для синтеза схем ЭР, включающих комплексы с ЧСТМП [35, 36]. При этом в качестве объектов трансформации (схем-прообразов) выступали схемы ЭР из двухотборных колонн. Для обеспечения работоспособности получаемых схем ЭР с ЧСТМП алгоритм [32–34] был дополнен требованием на сохранение в неизменном виде экстрактивной секции колонны ЭР схемы-прообраза и запретом на операцию стягивания по ориентированному ребру, эксплицирующему рецикл ЭА.

В случае ЭР бинарных азеотропных смесей с тяжелокипящим разделяющим агентом схема-прообраз (см. рис. 2а) состоит из двух колонн – колонны ЭР и колонны регенерации экстрактивного агента. Этой схеме соответствует граф, представленный на рис. 21а. В результате элементарного стягивания по ориентированному ребру BE в графе (рис. 21а) получается граф (рис. 21б), которому соответствует сложная колонна с боковой укрепляющей секцией (см. рис. 2б). Проводя над графом (рис. 21б) операцию стягивания по неориентированному ребру u, получим граф (рис. 21в), отвечающий сложной колонне с боковым отбором продукта в паровой фазе ниже зоны питания (см. рис. 2в). Аналогичными преобразованиями могут быть получены комплексы ЭР при использовании легколетучего ЭА.

В работах [35, 36] с применением данного алгоритма синтезированы схемы ЭР, включающие комплексы с ЧСТМП, для трехкомпонентных азеотропных смесей. При этом в качестве прообразов были использованы трехколонные схемы ЭР, состоящие из двухотборных колонн, которые получены в [37] и обозначены как **П**. При трансформации графов схем-прообразов **П** в соответствии с алгоритмом [35, 36] нами были синтезированы схемы-образы двух классов **Θ** и **Ф**. Схемы подмножества **Θ** включают двухотборную колонну и комплекс с ЧСТМП. Последний представляет собой сложную колонну с одной боковой секцией (или с одной боковой колонной, состоящей из нескольких секций), которая связана тепловыми и материальными потоками с основной колонной комплекса. Из каждой схемы подмножества **П** было получено по две схемы-образа подмножества **Θ**. Схемы подмножества **Ф** состоят из одной сложной колонны с двумя боковыми секциями (или

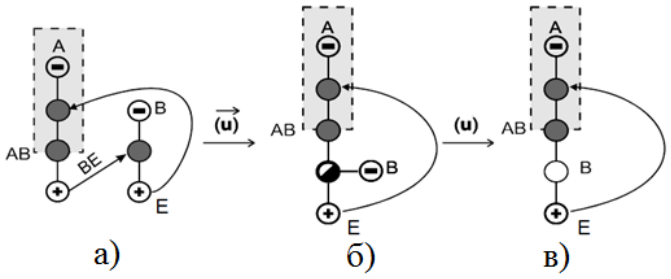



**Рис. 21.** Графы схем, изображенных на рис. 2: прообраза (а) и образов (б, в) при ЭР с тяжелокипящим разделяющим агентом (обозначения вершин графов см. рис. 19).

с одной боковой секцией и одной боковой колонной) и были синтезированы в результате трансформации схем подмножества **Θ**. В дальнейшем нами [38] был проведен анализ принципиальной применимости схем экстрактивной ректификации с ЧСТМП для разделения трехкомпонентных азеотропных смесей с различным типом диаграмм парожидкостного равновесия в соответствии с классификацией Л.А. Серафимова [39]. Полученные данные позволяют снизить число схем, среди которых в дальнейшем следует осуществлять поиск оптимального варианта разделения.

На основе предложенных в [32–36] алгоритмов синтеза схем ректификации с ЧСТМП был разработан формализованный метод генерации последних как для *n*-компонентных зеотропных смесей [40], так и для многокомпонентных смесей с одним бинарным азеотропом [41]. Данные методы базируются на применении специальных матричных представлений схем ректификации и ориентированы на последующую разработку соответствующих компьютерных программ.

Таким образом, в статье представлен анализ публикаций российских и зарубежных исследователей за последние 20–25 лет, отражающий современное состояние проблемы синтеза высокоэффективных энергосберегающих технологий ректификации, в том числе с применением экстрактивных агентов.

Анализ литературы показал, что для синтеза схем ректификации, включающих комплексы с СТМП, используется, в основном, интегрально-гипотетический метод, основанный на построении некоторой всеобъемлющей глобальной схемы, или «суперструктуры», которая содержит все возможные варианты схем. Трудности с применением этого подхода обусловлены высокой размерностью модели, которая включает целочисленные и непрерывные переменные, и сильной нелинейностью и невыпуклостью входящих в ее состав функций. Другую, относительно большую группу, составляют работы, в которых генерация схем ректификации со связанными тепловыми и материальными потоками основана на концепции термодинамически эквивалентных конфигураций. Относительно немного работ посвящено применению для синтеза схем с СТМП эволюционных алгоритмов, которые являются альтернативой построению «суперструктуры» и относятся к стохастическим методам оптимизации. К настоящему времени все указанные выше методы достаточно хорошо разработаны только для зеотропных смесей.

Что касается синтеза схем экстрактивной ректификации, включающих комплексы с СТМП, то в зарубежных источниках представлено относительно небольшое число публикаций, посвященных вопросам генерации таких схем для конкретных бинарных смесей на основе концепции термодинамически эквивалентных конфигураций. Единственным существующим в настоящее время системным подходом к синтезу схем экстрактивной ректификации со связанными тепловыми и материальными потоками для многокомпонентных смесей является алгоритм, предложенный авторами [35, 36] и основанный на трансформации графов, отображающих схемы ректификации. С применением данного алгоритма были получены все возможные варианты схем экстрактивной ректификации с ЧСТМП для трехкомпонентных азеотропных смесей. На основе работ [32–36] был создан формализованный алгоритм генерации схем ректификации, базирующийся на применении специальных матричных представлений схем [40, 41] и являющийся важным шагом к реализации графового метода синтеза схем ЭР с ЧСТМП в виде компьютерной программы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 17-03-00347.*

**Список литературы:**

1. Петлюк В.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 303 с.

2. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский

**References:**

1. Petlyuk F.B., Serafimov L.A. Multicomponent distillation. Theory and calculation. Moscow: Khimya Publ., 1983. 303 p. (in Russ.).

2. Petlyuk F.B., Platonov B.M., Slavinsky D.M.

Д.М. Термодинамически оптимальный способ разделения многокомпонентных смесей // Химическая промышленность. 1965. № 3. С. 206–211.

3. Kaibel B. Distillation – dividing wall columns. Encyclopaedia of Separation Sciences. Oxford: Elsevier Publ., 2007. P. 125–137.

4. Ivanova L.V., Timoshenko A.V. Use of columns with coupled heat and material flows in separation of multicomponent zeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 3. P. 246–249.

5. Тимошенко А.В., Ахапкина О.А., Матюшенкова Ю.В. Анализ эффективности использования комплексов с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками в цгфу нефтехимических предприятий // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 10. С. 43–51.

6. Анохина Е.А., Долматов Б.Б., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон-хлороформ в сложной колонне с боковой секцией // Химическая технология. 2008. № 8. С. 402–407.

7. Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат в зависимости от состава питания // Химическая технология. 2010. № 9. С. 549–556.

8. Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ в зависимости от применяемого экстрактивного агента // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 18–25.

9. Serafimov L.A., Frolkova A.K. Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems // Theor. Found. Chem. Eng. 1997. V. 31. № 2. P. 159–166.

10. Brito R.R., Maciel M.R.W., Meirelles A.A. New extractive distillation configuration for separating binary azeotropic mixtures // The First European Congress on Chemical Engineering. Florence, Italy. May 4–7, 1997. V. 2. P. 1333–1336.

11. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Григорьева А.А. Способ обезвоживания этанола экстрактивной ректификацией с этиленгликолем: пат. 2454261 Рос. Федерация. № 2009118124; заявл. 14.05.2009; опубл. 27.06.2012, Бюл. № 18. 5 с.

12. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

13. Sargent R.W.H, Gaminibandara K. Optimum Design of Plate Distillation Columns. Optimization in Action. London: Dixon, L.W.C., Ed.; Academic Press, 1976. P. 267–273.

The thermodynamic optimal methods of separation of multicomponent mixtures// Khimicheskaya promyshlennost' (Chemical Industry). 1965. № 3. P. 206–211. (in Russ.).

3. Distillation – dividing wall columns. Encyclopaedia of Separation Sciences. Oxford: Elsevier Publ., 2007. P. 125–137.

4. Ivanova L.V., Timoshenko A.V. Use of columns with coupled heat and material flows in separation of multicomponent zeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 3. P. 246–249.

5. Timoshenko A.V., Akhapkina O.A., Matyushenkova Yu.V. Efficiency analysis of the sequences with partly and fully coupled heat and material flows in petrochemical plants // Khimicheskaya promyshlennost' segodnya (Chemical Industry Today). 2011. № 10. P. 43–51. (in Russ.).

6. Anokhina E.A., Dolmatov B.B., Timoshenko A.V. The energy efficiency of the extractive distillation acetone-chloroform mixture in a complex column with a side section // Khimicheskaya technologiya (Chemical Engineering). 2008. V. 9. № 8. P. 402–407. (in Russ.).

7. Anokhina E.A., Rudakov D.G., Timoshenko A.V. Energy efficiency of the extractive distillation of the isobutyl alcohol-isobutyl acetate mixture depending on the feed composition// Khimicheskaya technologiya (Chemical Engineering). 2010. V. 11. № 9. P. 549–556. (in Russ.).

8. Anokhina E.A., Shleynikova E.L., Timoshenko A.V. Energy efficiency of complexes with partially coupled thermally and material flows for extractive distillation of methyl acetate - chloroform mixture depending on entrainer // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2013. V. 8. № 2. P. 18–25. (in Russ.).

9. Serafimov L.A., Frolkova A.K. Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems // Theor. Found. Chem. Eng. 1997. V. 31. № 2. P. 159–166.

10. Brito R.R., Maciel M.R.W., Meirelles A.A. New extractive distillation configuration for separating binary azeotropic mixtures // The First European Congress on Chemical Engineering. Florence, Italy. May 4–7, 1997. V. 2. P. 1333–1336.

11. Anokhina E.A., Timoshenko A.V., Grigorieva A.A. The method of ethanol dehydration by extractive rectification with ethylene glycol: Pat. 2454261 Russian Federation. № 2009118124; declared 14.05.2009; publ. 27.06.2012, Bull № 18. 5 p. (in Russ.).

12. Zharov V.T., Serafimov L.A. Physicochemical basis of distillation and rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 240 p. (in Russ.).

13. Sargent R.W.H, Gaminibandara K. Optimum Design of Plate Distillation Columns. Optimization in Action. London: Dixon, L.W.C., Ed.; Academic Press, 1976. P. 267–273.

14. Agrawal R. Synthesis of distillation column

14. Agrawal R. Synthesis of distillation column configurations for a multicomponent separation // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 1059–1071.

15. Agrawal R. A method to draw fully thermally coupled distillation column configuration for multicomponent distillation // Chem. Eng. Res. Des. 2000. V. 78. № A3. P. 454–464.

16. Giridhar A., Agrawal R. Synthesis of distillation configurations. II: A search formulation for basic configurations // Comp. Chem. Eng. 2010. V. 34. P. 84–95.

17. Andrecovich M.J., Westerberg A.W. An MILP formulation for heat-integrated distillation sequence synthesis // AIChE Journal. 1985. V. 31. P. 1461–1474.

18. Yeomans H., Grossmann I.E. A systematic modeling framework of superstructure optimization in process synthesis // Comput. Chem. Eng. 1999. V. 23. P. 709–731.

19. Caballero J.A., Grossmann I.E. Generalized disjunctive programming model for the optimal synthesis of thermally linked distillation columns // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 2260–2274.

20. Caballero J.A., Grossmann I.E. Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems // Comp. Chem. Eng. 2004. V. 28. P. 2307–2329.

21. Rong B.-G., Kraslawski A., Turunen I. Synthesis and optimal design of thermodynamically equivalent thermally coupled distillation systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 5904–5915.

22. Rong B.-G., Turunen I. A new method for synthesis of thermodynamically equivalent structures for Petlyuk arrangement // Chem. Eng. Res. Des. 2006. V. 84. № A12. P. 1095–1116.

23. Rong B.-G., Turunen I. New heat integrated distillation configurations for Petlyuk arrangement // Chem. Eng. Res. Des. 2006. V. 84. № A12. P. 1117–1133.

24. Alcantara-Avila J.R., Cabrera-Ruiz J., Segovia-Hernandez J.G., Hernandez S., Rong B.-G. Controllability analysis of thermodynamically equivalent thermally coupled arrangements for quaternary distillations // Chem. Eng. Res. Des. 2008. V. 86. P. 23–37.

25. Errico M., Rong B.-G. Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 96. P. 58–67.

26. Errico M., Rong B.-G., Tola G., Spano M., Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. Part 2. Extractive distillation with complex columns // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 1620–1626.

27. Caballero J.A., Grossmann I.E. Structural considerations and modeling in the synthesis of heat integrated – thermally coupled distillation sequences // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 8454–8474.

28. Caballero J.A., Grossmann I.E. Synthesis of complex thermally coupled distillation systems including

configurations for a multicomponent separation // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 1059–1071.

15. Agrawal R. A method to draw fully thermally coupled distillation column configuration for multicomponent distillation // Chem. Eng. Res. Des. 2000. V. 78. № A3. P. 454–464.

16. Giridhar A., Agrawal R. Synthesis of distillation configurations. II: A search formulation for basic configurations // Comp. Chem. Eng. 2010. V. 34. P. 84–95.

17. Andrecovich M.J., Westerberg A.W. An MILP formulation for heat-integrated distillation sequence synthesis // AIChE Journal. 1985. V. 31. P. 1461–1474.

18. Yeomans H., Grossmann I.E. A systematic modeling framework of superstructure optimization in process synthesis // Comput. Chem. Eng. 1999. V. 23. P. 709–731.

19. Caballero J.A., Grossmann I.E. Generalized disjunctive programming model for the optimal synthesis of thermally linked distillation columns // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 2260–2274.

20. Caballero J.A., Grossmann I.E. Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems // Comp. Chem. Eng. 2004. V. 28. P. 2307–2329.

21. Rong B.-G., Kraslawski A., Turunen I. Synthesis and optimal design of thermodynamically equivalent thermally coupled distillation systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 5904–5915.

22. Rong B.-G., Turunen I. A new method for synthesis of thermodynamically equivalent structures for Petlyuk arrangement // Chem. Eng. Res. Des. 2006. V. 84. № A12. P. 1095–1116.

23. Rong B.-G., Turunen I. New heat integrated distillation configurations for Petlyuk arrangement // Chem. Eng. Res. Des. 2006. V. 84. № A12. P. 1117–1133.

24. Alcantara-Avila J.R., Cabrera-Ruiz J., Segovia-Hernandez J.G., Hernandez S., Rong B.-G. Controllability analysis of thermodynamically equivalent thermally coupled arrangements for quaternary distillations // Chem. Eng. Res. Des. 2008. V. 86. P. 23–37.

25. Errico M., Rong B.-G. Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 96. P. 58–67.

26. Errico M., Rong B.-G., Tola G., Spano M., Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. Part 2. Extractive distillation with complex columns // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 1620–1626.

27. Caballero J.A., Grossmann I.E. Structural considerations and modeling in the synthesis of heat integrated – thermally coupled distillation sequences // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 8454–8474.

28. Caballero J.A., Grossmann I.E. Synthesis of complex thermally coupled distillation systems including divided wall columns // AIChE Journal. 2013. V. 59.

divided wall columns // AIChE Journal. 2013. V. 59. № 4. P. 1139–1159.

29. Caballero J.A., Grossmann I.E. Optimal synthesis of thermally coupled distillation sequences using a novel MILP approach // Comp. Chem. Eng. 2014. V. 61. P. 118–135.

30. Wang X.-H., Li Yu-G., Hu Ya.-D., Wang Yu.-L. Synthesis of heat-integrated complex distillation systems via genetic programming // Comput. Chem. Eng. 2008. V. 32. P.1908–1917.

31. Serafimov L.A., Mozzhukhin A.S., Naumenkova L.B. Determination of the number of variants of flow sheets for the rectification of n-component zeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 1993. V. 27. № 3. P. 292–295.

32. Timoshenko A.V., Serafimov L.A. Flowsheet synthesis strategy for irreversible zeotropic distillation // Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. № 6. P. 567–572.

33. Timoshenko A.V., Patkina O.D., Serafimov L.A. Synthesis of optimal distillation flowsheets consisting of columns with various numbers of sections// Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. № 5. P. 458–464.

34. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза множества схем ректификации зеотропных смесей // Химическая технология. 2001. № 6. С. 36–43.

35. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Ivanova L.V. Extractive distillation systems involving complex columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 5. P. 463–470.

36. Timoshenko A.V., Morgunov A.V., Anokhina E.A. Flowsheet synthesis for the extractive distillation of azeotropic mixtures in systems consisting of columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 6. P. 845–850.

37. Ivanova L.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S. Synthesis of flowsheets for extractive distillation of azeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 1. P. 16–23.

38. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 104. P. 139–155.

39. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of multicomponent mixtures // Russian Journal of Physical Chemistry. 2002. V. 76. № 8. P. 1211–1224.

40. Skvortsova M.I., Timoshenko A.V., Rudakov D.G. Synthesis of partially thermally coupled distillation flowsheets: zeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 1. P. 99–107.

41. Skvortsova M.I., Timoshenko A.V., Rudakov D.G. Synthesis of partially thermally coupled extractive distillation flowsheets // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 6. P. 842–857.

№ 4. P. 1139–1159.

29. Caballero J.A., Grossmann I.E. Optimal synthesis of thermally coupled distillation sequences using a novel MILP approach // Comp. Chem. Eng. 2014. V. 61. P. 118–135.

30. Wang X.-H., Li Yu-G., Hu Ya.-D., Wang Yu.-L. Synthesis of heat-integrated complex distillation systems via genetic programming // Comput. Chem. Eng. 2008. V. 32. P.1908–1917.

31. Serafimov L.A., Mozzhukhin A.S., Naumenkova L.B. Determination of the number of variants of flow sheets for the rectification of n-component zeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 1993. V. 27. № 3. P. 292–295.

32. Timoshenko A.V., Serafimov L.A. Flowsheet synthesis strategy for irreversible zeotropic distillation // Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. № 6. P. 567–572.

33. Timoshenko A.V., Patkina O.D., Serafimov L.A. Synthesis of optimal distillation flowsheets consisting of columns with various numbers of sections// Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. № 5. P. 458–464.

34. Timoshenko A.V., Serafimov L.A. Synthesis strategy of the manifold of zeotropic mixtures distillation schemes // Khimicheskaya tekhnologiya (Chemical Engineering). 2001. № 6. P. 36–43. (in Russ.).

35. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Ivanova L.V. Extractive distillation systems involving complex columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 5. P. 463–470.

36. Timoshenko A.V., Morgunov A.V., Anokhina E.A. Flowsheet synthesis for the extractive distillation of azeotropic mixtures in systems consisting of columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 6. P. 845–850.

37. Ivanova L.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S. Synthesis of flowsheets for extractive distillation of azeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 1. P. 16–23.

38. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., and Rudakov D.G. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 104. P. 139–155.

39. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of multicomponent mixtures // Russian Journal of Physical Chemistry. 2002. V. 76. № 8. P. 1211–1224.

40. Skvortsova M.I., Timoshenko A.V., Rudakov D.G. Synthesis of partially thermally coupled distillation flowsheets: zeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 1. P. 99–107.

41. Skvortsova M.I., Timoshenko A.V., Rudakov D.G. Synthesis of partially thermally coupled extractive distillation flowsheets // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 6. P. 842–857.

***Об авторах:***

***Анохина Елена Анатольевна,*** кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

***Тимошенко Андрей Всеволодович,*** доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

***About authors:***

***Elena A. Anokhina,*** Ph.D. (Engineering), Associate Professor, Chair of Chemistry and Technology of General Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

***Andrey V. Timoshenko,*** Dr.Sc. (Engineering), Professor, Chair of Chemistry and Technology of General Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).