

А.В.Макашова,
Л.В.Иванова,
А.В.Тимошенко

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ СХЕМЫ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАН – БЕНЗОЛ – ЭТИЛБЕНЗОЛ – Н-ПРОПИЛБЕНЗОЛ С АНИЛИНОМ В КАЧЕСТВЕ РАЗДЕЛЯЮЩЕГО АГЕНТА. I - КОМПЛЕКСЫ ИЗ ДВУХОТБОРНЫХ КОЛОНН

УДК 536.75.66.01523: 51812

Рассмотрен процесс экстрактивной ректификации смеси циклогексан-бензол-этилбензол-н-пропилбензол в комплексах из двухотборных колонн. Синтезированы возможные работоспособные варианты организации процесса. Каждое из полученных решений подвергнуто параметрической оптимизации по критерию минимальных суммарных затрат энергии в кубах колонн. Получено оптимальное по заданному критерию технологическое решение, имеющее энергозатраты в 2-3 раза меньшие, чем остальные.

Процессы ректификации обладают значительной энергоемкостью. Поэтому разработка и применение оптимальных решений, обеспечивающих энергосбережение, являются актуальными задачами. Сложность задачи создания оптимальных схем разделения определяется, прежде всего, поливариантностью организации процесса. Согласно формуле С.В.Львова [1,2], для разделения зеотропных многокомпонентных смесей число вариантов технологических схем (Z) может быть выражено соотношением (1):

$$Z = \frac{[2(n-1)]!}{n!(n-1)!}, \quad (1)$$

где n – число продуктовых фракций.

Задача синтеза схем разделения становится еще более сложной при ректификации азеотропных смесей. Данный вопрос активно исследуется в настоящее время [3-11].

Для синтеза схем экстрактивной ректификации четырехкомпонентной смеси циклогексан-бензол-этилбензол-н-пропилбензол с экстрактивным агентом (ЭА) анилином использована методика, предложенная в [12]. Согласно этому алгоритму вся процедура синтеза

схем экстрактивной ректификации делится на две части, синтез проводится отдельно для каждой группы схем экстрактивной ректификации (схемы с применением экстрактивного агента на первом этапе разделения и схемы с предварительным фракционированием исходной смеси на зеотропную и азеотропную составляющие). В основе алгоритма лежат графовые трансформации схем ректификации многокомпонентных зеотропных смесей, а также ряд допущений:

- 1) имеется такой экстрактивный агент S , который позволяет обеспечить разделение всей n -компонентной смеси на чистые компоненты;
- 2) применение экстрактивного агента не ведет к инверсии относительных летучестей;
- 3) экстрактивный агент является самым тяжелокипящим компонентом смеси.

В качестве прообразов для синтеза рассматриваются наборы схем ректификации зеотропных смесей из простых двухсекционных колонн. При этом считается, что разделению подвергается $(n+1)$ -компонентная смесь, состоящая из n -компонентной исходной азеотропной смеси и экстрактивного агента. Поскольку применение экстрактивного агента снимает термодинамико-топологические ограничения на составы конечных продуктов, то всю смесь можно рассматривать как зеотропную. Поэтому в нашем случае для разделения пятикомпонентной смеси (циклогексан-бензол-этилбензол-н-пропилбензол-анилин) можно рассматривать 14 различных технологических схем в соответствии с (1) (рис.1).

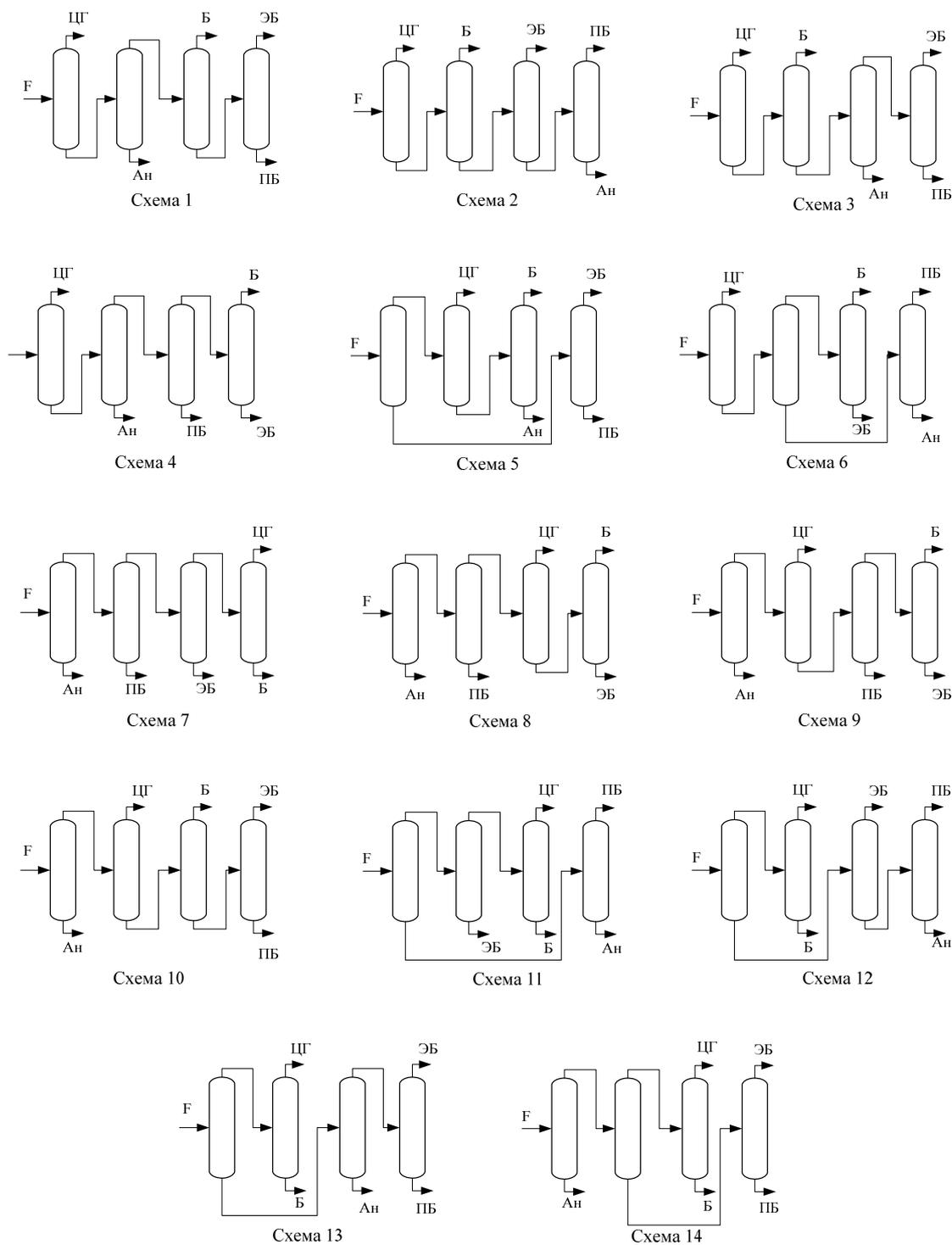


Рис. 1. Схемы-прообразы разделения четырехкомпонентной зеотропной смеси бензол – циклогексан – этилбензол – н-пропилбензол в присутствии разделяющего агента анилина

Рассмотрим алгоритм синтеза схем экстрактивной ректификации [12]. Представим схемы (рис.1) в виде ориентированных графов с вершинами-колоннами и фракциями, ребрами - потоковыми связями между ними (рис.2). Вершины-фракции пометим соответствующими буквами. Так, например, граф схемы 1

(рис. 1) будет иметь вид, представленный на рис.2.

Следующим этапом синтеза является расщепление потока F (n+1)-компонентной смеси на два индивидуальных потока – n-компонентную смесь F_n и поток экстрактивного агента А_n (рис. 3) и организация цикла по экстрактивному агенту (рис.4).

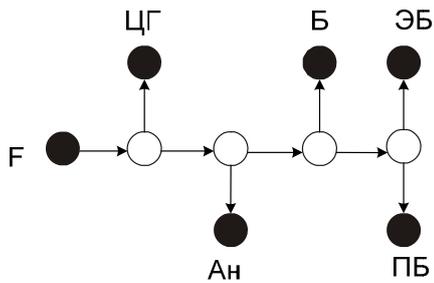


Рис.2. Представление схемы ректификации в виде орграфа O_1 : \circ – вершины–колонны; \bullet – вершины–фракции.

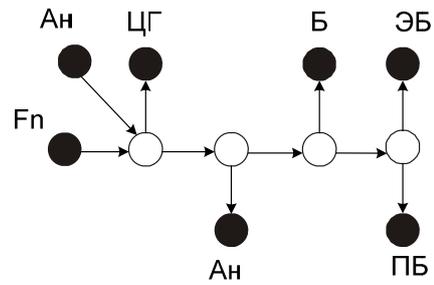


Рис.3. Орграф O_2 , полученный расщеплением вершины F графа O_1 .

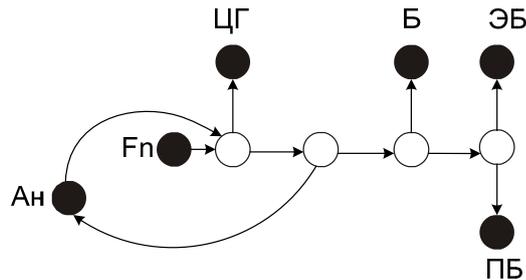


Рис.4. Орграф O_3 , полученный отождествлением одноименных вершин – фракций (Ан) орграфа O_2 .

Для всех схем, представленных на рис.1, были проведены такие операции. В результате получены орграфы схем экстрактивной ректификации (рис.5).

Одним из условий работоспособности синтезированных по предложенному алгоритму схем является наличие в орграфе цикла. Под этим термином подразумевается возможность обхода ряда вершин графа с возвращением в исходную вершину с учетом направленности ребер. При этом цикл должен иметь в своем составе, по крайней мере, две вершины, эксплицирующих (отображающих) колонны. Вторым условием работоспособности предложенных схем является ввод экстрактивного агента в колонну разделения азеотропной пары компонентов [12]. Перечисленным условиям работоспособности отвечают графы схем 1 – 6, которые представлены на рис. 6.

Отметим, что схемы 1-4, 6 относятся к первому классу схем экстрактивной ректификации, который характеризуется подачей экстрактивного агента в первую колонну комплекса. Схема 5 относится ко второму классу, в котором первоначально смесь подвергается фракционированию с выделением азеотропной составляющей

[13]. Каждую из полученных схем подвергли параметрической оптимизации по критерию минимума суммарных энергозатрат в кубах колонн. Рассмотрим процедуру оптимизации на примере схемы 5.

Исходная смесь, содержащая циклогексан, бензол, этилбензол, н-пропилбензол, поступает на разделение в колонну 1, где происходит отделение азеотропной и азеотропной составляющих друг от друга. Верхним продуктом колонны 1 является фракция азеотропообразующих компонентов – циклогексан-бензол, а кубовым продуктом – смесь этилбензола и н-пропилбензола, которая далее разделяется в простой двухсекционной колонне 4. Разделение смеси циклогексан – бензол происходит с применением традиционного комплекса экстрактивной ректификации с тяжелолетучим разделяющим агентом (анилин). Азеотропную смесь подают в середину колонны 2, а экстрактивный агент – в верхнюю её часть.

Таким образом, происходит выделение циклогексана в качестве дистиллята колонны 2. Оставшуюся смесь бензола и анилина разделяют в колонне регенерации 3, бензол отбирают с верха колонны, а экстрактивный агент – с низа и направляют на рецикл в колонну 2.

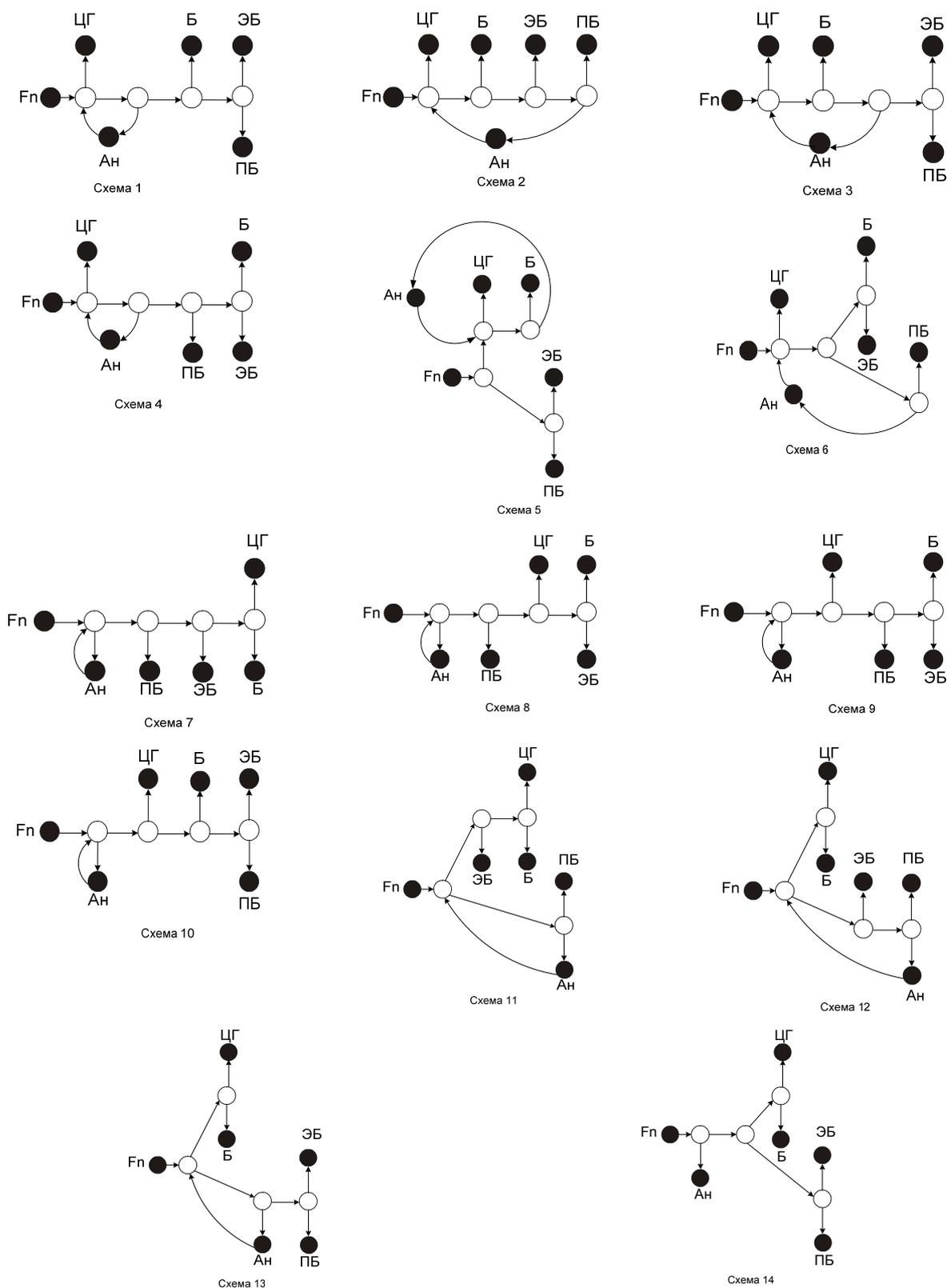


Рис.5. Орграфы схем экстрактивной ректификации из двухотборных колонн для разделения смеси циклогексан–бензол–этилбензол–н-пропилбензол с экстрактивным агентом анилином.

Задача оптимизации состоит в определении температуры и расхода экстрактивного агента, уровней ввода исходной смеси и разделяющего агента, обеспечивающих при фиксированных

количестве, составе и температуре исходной смеси и заданном качестве продуктовых потоков, минимальное значение критерия оптимизации.

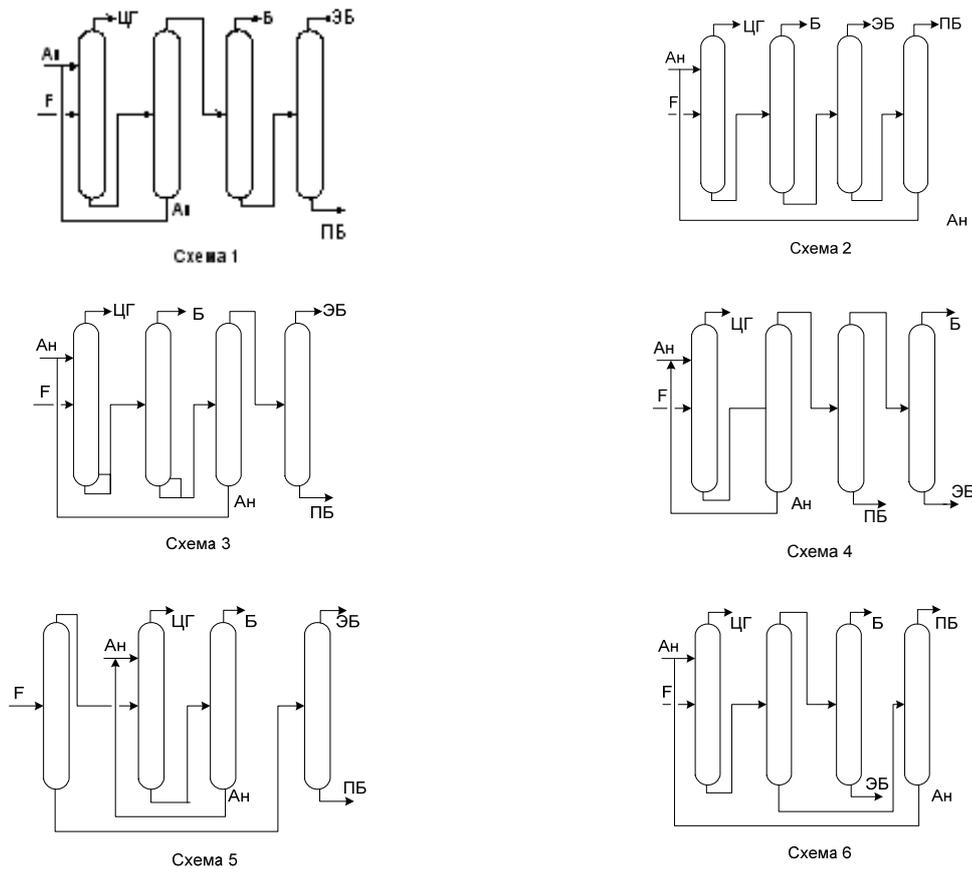


Рис.6. Работоспособные технологические схемы экстрактивной ректификации смеси циклогексан–бензол–этилбензол–н-пропилбензол с экстрактивным агентом анилином.

Все расчеты проводили на 100 кмоль/ч четырехкомпонентной смеси эквимолярного состава. Качество продуктовых фракций задавали равным 99% мол. целевого компонента, экстрактивного агента – 99,9% мол. Разделяемую смесь подавали в колонну при температуре кипения.

Расчеты проводили в программно-ориентированном комплексе PRO-II.

На первом этапе параметрической оптимизации исследовали влияние на энергозатраты температуры подачи в колонну ЭА при фиксированном соотношении исходная смесь: ЭА=1:1 (табл.1).

Таблица 1. Влияние температуры подачи ЭА (100 кмоль/час) на параметры работы комплекса.

Т _{ЭА} , °С	N _{ЭА} /N _F	R ₂	Энергозатраты, ГДж/час	
			Q ₂	Q ₅
60	4/11	0,282	1,741	11,302
70	5/13	0,406	1,688	11,247
80	5/13	0,607	1,685	11,243
90	4/13	0,822	1,681	11,241
100	4/13	1,054	1,680	11,239

Практически критерий оптимизации оказался малочувствителен к этому параметру. При этом, однако, существенно изменяется значение флегмового числа. По-видимому, с ростом температуры экстрактивного агента снижается его эффективность, что компенсируется увеличением количества флегмы. Дополнительный подвод тепла, требующийся

для увеличения флегмового числа, практически полностью компенсируется за счет повышения теплосодержания потока ЭА. Далее определяли зависимость энергозатрат на разделение от расхода ЭА (рис. 7). Видно, что существует оптимальное количество подаваемого разделяющего агента. Для температуры 100°С оно составляет 45 кмоль/час.

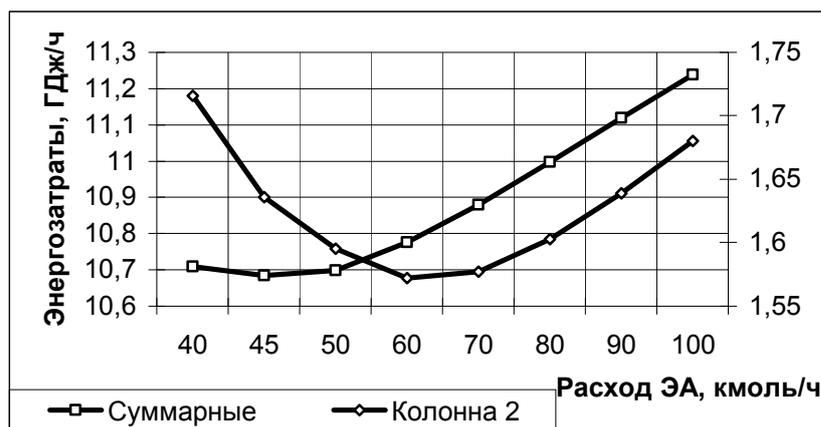


Рис. 7. Зависимость энергозатрат на разделение от расхода ЭА при температуре его подачи 100°C. Уровни подачи $N_{ЭА}/N_F = 4/13$.

Появление минимума на зависимости суммарных энергозатрат от расхода ЭА можно легко объяснить, если рассмотреть изменение численного соотношения величин $Q_{ЭА}$, Q_W и $Q_{конд}$ в уравнении теплового баланса, представленного в виде:

$$Q_{кип} = Q_D + Q_W + Q_{конд} - Q_F - Q_{ЭА} \quad (2)$$

С уменьшением расхода анилина от 70 до 40 кмоль/ч увеличивается флегмовое число и, соответственно, энергозатраты на конденсацию. Наряду с этим уменьшается количество тепла, приносимое в колонну

с потоком экстрактивного агента. Это приводит к росту $Q_{кип}$. С другой стороны, за счет уменьшения кубового потока происходит снижение Q_W , а следовательно и $Q_{кип}$. При уменьшении расхода от 100 до 70 кмоль/ч происходит уменьшение флегмового числа. При фиксированном значении расхода ЭА на уровне 45 кмоль/час увеличение температуры ЭА не приводит к изменению значения критерия оптимизации, но влечет за собой изменение флегмового числа (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость энергозатрат на разделение от $T_{ЭА}$ и расхода ЭА, $N_{ЭА}/N_F=4/13$.

$T_{ЭА}$, °C	Опт. расход ЭА, кмоль/ч	R_2	Энергозатраты, ГДж/час	
			Q_2	Q_{Σ}
60	45	1,133	1,626	10,675
70	45	1,027	1,627	10,676
80	45	0,929	1,627	10,676
90	45	0,837	1,627	10,677
100	45	0,753	1,627	10,677

Зависимость энергозатрат на разделение от расхода и уровней подачи ЭА и смеси исследовалась в интервалах подачи ЭА 3-5 тарелки, исходной смеси 12-15 тарелки. В табл.3 представлены данные по полученным локальным оптимумам. При снижении температуры ЭА расположение тарелок подачи ЭА и питания не изменяется ($N_{ЭА}/N_F = 4/13$), оптимальный расход равен 45 кмоль/час. Минимальное значение критерия оптимизации достигается при температуре 100°C, хотя критерий оптимизации, как уже отмечалось выше, оказался мало чувствителен к этим параметрам.

Аналогичная процедура проводилась и для всех остальных колонн комплекса.

В целом, технологическая схема 5

имеет минимальное энергопотребление при следующих рабочих параметрах: температура подачи ЭА 100 °C; расход ЭА 45 кмоль/ч ($F:ЭА = 1:0,45$); $N_{ЭА}/N_F = 4/13$; тарелка питания колонны регенерации – 8; тарелка питания колонны разделения азеотропной и зеотропной составляющих – 13; тарелка питания колонны разделения этилбензола и н-пропилбензола – 11.

Сводные данные по параметрической оптимизации технологических схем экстрактивной ректификации приведены ниже в табл. 4.

Таким образом, минимальным энергопотреблением обладает схема 5, относящаяся ко второму классу. Отметим, что энергопотребление этой технологической схемы в 2-3 раза меньше, чем у остальных.

Таблица 3. Зависимость величины минимального и оптимального расхода ЭА от его температуры и положения тарелок подачи ЭА и питания.

$N_{ЭА}/N_F$	Расход ЭА, кмоль/час		Энергозатраты, ГДж/ч	
	оптимальный	минимальный	при опт. расходе	при мин. расходе
$T_{ЭА}=100^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,675	10,675
$T_{ЭА}=90^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,676	10,676
$T_{ЭА}=80^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,676	10,676
$T_{ЭА}=70^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,677	10,677
$T_{ЭА}=60^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,677	10,677

Таблица 4. Результаты параметрической оптимизации схем экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол – этилбензол – н-пропилбензол – анилин.

Схема	1	2	3	4	5	6
Энергозатраты ГДж/час на 100 кмоль	29,30	18,60	26,46	28,37	10,66	20,06

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. //ТОХТ, 1999, т.33, №1, с.47-53.
2. Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.Б. //ТОХТ, 1993, т.27, №3, с.292-299.
3. Bauer M. H., Stichlmair W. //Comp. Chem. Eng., 1998, 22(9), p. 1271–1286.
4. Gangyi Feng, L.T. Fan, F.Friedler. //Waste Management, 2000, 20, p. 639-643.
5. Bertok B., Friedler F., Feng G., L.T. //European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2001, 11, p. 351–356.
6. Feng G., Fan L.T., Seib P.A., Bertok B., Kaloti L., Friedler F. //Ind. Eng. Res., 2003, 42, p. 3602–3611.
7. S. Novaki, Bertok B., Friedler F., Fan L. T., Feng G. //Chemical Engineering Transactions 2003, 3, p. 1123-1127.
8. Thong D. Y.-C., Jobson M. //Chem. Eng. Sci., 2001, 56, p. 4417–4432.
9. Thong D. Y.-C., Liu G., Jobson M., Smith R. //Chem. Eng. Pross., 2004, 43, p. 239–250.
10. Thong D. Y.-C., Jobson M. //Chem. Eng. Sci., 56, 2001, p. 4369–4391.
11. Thong D. Y.-C. //Thesis, University of Manchester institute of science and technology, UK, 2000.
12. Иванова Л.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С. //ТОХТ, 2005, т.39, №1, с. 19-26.
13. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов – Дисс. на соискание ученой степени д.т.н., Москва, МИТХТ, 2000.