

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Е.А. Анохина, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: anokhina.ea@mail.ru

Рассмотрены основные подходы к созданию энергосберегающих схем экстрактивной ректификации: выбор эффективных разделяющих агентов, параметрическая и структурная оптимизация схем, некоторые специальные приемы снижения энергопотребления.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация; теплоинтеграция; комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками; энергосбережение.

Экстрактивная ректификация (ЭР) – один из методов разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с малой относительной летучестью, основанный на применении специально подобранного вещества – экстрактивного агента (ЭА), который увеличивает относительную летучесть компонентов исходной (базовой) смеси и, тем самым, способствует их разделению. Наиболее известными примерами промышленного использования ЭР являются процессы выделения бензола из фракций пиролиза и риформинга [1], а также бутадиена и изопрена из продуктов пиролиза и дегидрирования C_4 – C_5 фракций [2]. Несмотря на то, что ЭР в ряде случаев характеризуется существенно меньшим энергопотреблением, чем азеотропная ректификация [3, 4] и метод разделения, основанный на варьировании давления [5–8], снижение энергетических затрат на ее проведение является актуальной задачей вследствие многотоннажности технологий основного органического и нефтехимического синтеза, где она, главным образом, применяется.

Существует несколько подходов к решению указанной проблемы. Первый из них связан с выбором наиболее эффективного экстрактивного агента для разделения конкретной смеси. Этому вопросу посвящено значительное число публикаций в периодических изданиях [9–20] и специальные монографии [1, 2, 21]. Обзор работ в данном направлении представлен в [22] и [23]. Одним из основных критериев выбора ЭА является его селективность ($S^{ЭА}$), определяемая как: $S^{ЭА} = \alpha_{ij}^{ЭА} / \alpha_{ij}$, где $\alpha_{ij}^{ЭА}$ – относительная летучесть компонентов исходной смеси в присутствии ЭА. Для предварительной оценки селективности достаточно часто используют коэффициенты активности компонентов базовой смеси при их бесконечном разбавлении экстрактивным агентом: $S_{ij}^{\infty} = \gamma_i^{\infty} / \gamma_j^{\infty}$.

Авторами [15] на примере смеси ацетон-метанол исследована взаимосвязь селектив-

ности ЭА и энергетических затрат на ЭР. На основе анализа литературных данных и метода компьютерного молекулярного дизайна было выбрано восемь экстрактивных агентов, которые можно классифицировать на две группы. ЭА 1-й группы – диметилсульфоксид (ДМСО), вода, изопропиловый спирт (ИПС), этанол (ЭС) – увеличивают летучесть ацетона по отношению к метанолу. Таким образом, при их применении в дистилляте экстрактивной колонны будет выделяться ацетон. В порядке возрастания S_{ij}^{∞} перечисленные выше разделяющие агенты образуют следующий ряд (в скобках указано значение S_{ij}^{∞}): ДМСО (2.89) > вода (2.4) > ИПС (1.71) > ЭС (1.65). ЭА 2-й группы – хлорбензол (ХБ), мезитилен (МЗ), *n*-ксилол (*n*-КС), 1,2,3-триметилбензол (ТМБ), – наоборот, увеличивают летучесть метанола по отношению к ацетону, и дистиллятом экстрактивной колонны при их применении будет метанол. По увеличению S_{ij}^{∞} указанные ЭА располагаются в такой последовательности: ХБ (5.84) > МЗ (3.75) > ТМБ (3.59) > *n*-КС (2.32). Авторами [15] был проведен расчет суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн (Q_{Σ}) комплекса ЭР при бесконечном числе тарелок в них и минимальном расходе ЭА. Оказалось, что для разделяющих агентов 1-й группы $Q_{\Sigma}^{ДМСО} < Q_{\Sigma}^{вода} < Q_{\Sigma}^{ЭС} < Q_{\Sigma}^{ИПС}$, а для ЭА 2-й группы $Q_{\Sigma}^{ХБ} < Q_{\Sigma}^{МЗ} < Q_{\Sigma}^{n-КС} < Q_{\Sigma}^{ТМБ}$. Исходя из полученных результатов, был сделан вывод, что не существует взаимно-однозначного соответствия между значениями S_{ij}^{∞} и Q_{Σ} , поскольку, например, энергозатраты на процесс с применением более селективного разделяющего агента – ИПС выше, чем при использовании менее селективного – ЭС. Аналогичная картина наблюдается и в случае ТМБ и *n*-КС. В [15] также была проведена оптимизация комплексов ЭР с применением ДМСО, воды, ХБ,

n-КС и МЗ по экономическому критерию ТАС (total annual cost), в ходе которой варьировали число тарелок в колоннах, положение тарелок питания и расход ЭА. В результате было установлено, что при оптимальных значениях перечисленных выше параметров Q_{Σ} при использовании ДМСО на 31.9% ниже, чем при использовании воды (разница в ТАС составляет 23.4%). Указанные показатели при применении ЭА 2-й группы (ХБ и *n*-КС) равны 21.3 % и 17.9%, соответственно.

Авторами [16] в ходе вычислительного эксперимента показано, что в случае ЭР смеси тетрагидрофуран-вода применение более селективного экстрактивного агента (1,2-пропандиола вместо 1,4-бутандиола) позволяет сократить его расход на 70%, при этом суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн комплекса ЭР снижаются на 43%.

Необходимо отметить, что оценка селективности ЭА по отношению коэффициентов активности компонентов при их бесконечном разбавлении разделяющим агентом является достаточно приблизительной. Как показано в работах [17, 18] для корректного определения этой величины необходим анализ взаимного хода единичных α -многообразий, многообразий складок на поверхности температур кипения и псевдоидеальных многообразий во всем концентрационном симплексе, образованном компонентами исходной смеси и ЭА. Это особенно актуально для биазеотропных смесей, для которых в ряде случаев наблюдается достаточно нетривиальный ход α -линий, не позволяющий обеспечить высокую селективность разделяющего агента, как например, для смеси бутилбутират-масляная кислота (ЭА ацетофенон) [24]. Поэтому, на наш взгляд, авторам [15] следовало бы выявлять взаимосвязь энергозатрат на ЭР не с S_{ij}^{∞} , а с величиной селективности ЭА, оцененной с применением подходов, рассмотренных в [17, 18, 24].

Таким образом, как следует из анализа литературных данных, выбор более эффективного разделяющего агента в ряде случаев позволяет существенно сократить энергозатраты на проведение ЭР.

Второй подход к снижению энергоемкости процессов ЭР заключается в определении оптимальных условий их проведения. Эти вопросы в той или иной степени затрагиваются в значительном количестве публикаций [3–8, 15, 16, 19, 20, 25, 27, 32, 36, 38, 44–47, 53, 55, 63, 65–71, 73, 74].

В качестве критериев оптимизации могут выступать экономические (прибыль, приведенные затраты и др.) [4–8, 15, 25, 27, 29–31, 65], энергетические (например, суммарные тепло-

вые нагрузки на кипятильники колонн) [3, 6, 16, 28, 33–36, 38, 45, 53, 55, 60, 63, 66–71, 73, 74], энтропийный [32] и др. критерии.

В зарубежной литературе чаще всего используют экономический критерий ТАС, который учитывает капитальные затраты на создание установки и текущие расходы на греющий пар, охлаждающую воду, перекачивание потоков и др. Величина данного критерия зависит от ряда параметров, в частности от количества тарелок и флегмовых чисел в колоннах экстрактивной ректификации и регенерации экстрактивного агента, от температуры и расхода ЭА и др. Таким образом, для определения минимального значения ТАС необходимо решать задачу многопараметрической оптимизации, которая является достаточно сложной и трудоемкой. Для ее упрощения некоторыми исследователями проводится последовательный поиск оптимума по одному из параметров при закреплённых значениях других, что не гарантирует нахождения глобального минимума. Кроме того, из числа оптимизационных исключается ряд параметров, в частности, температура подачи ЭА в колонну экстрактивной ректификации. Наиболее полно оптимизация двухколонных комплексов ЭР по критерию ТАС выполнена авторами [4], [8] и [29] для смесей изопропиловый спирт-вода (ЭА – ДМСО), этилацетат-этанол (ЭА – ДМСО), метилаль-метанол (ЭА – диметилформамид), соответственно.

Рядом исследователей [15, 30, 31] поиск оптимума ТАС осуществляется с использованием методов смешанного целочисленного нелинейного программирования (mixed integer nonlinear programming, MINLP).

Третий подход к созданию энергосберегающих процессов ЭР связан с применением некоторых специальных приемов снижения энергопотребления в данном методе разделения. Работ, где рассматриваются такие способы, относительно немного.

В [36] предложен ряд схем, включающих комплекс ЭР, в которых для снижения энергозатрат используется теплообмен между конденсирующимися и испаряющимися потоками различных ректификационных колонн. Этот прием давно известен [37]. Он не влияет на процесс ректификации, но снижает внешние термодинамические потери, связанные с подводом тепла и холода. Авторами [36] разработан алгоритм синтеза схем ректификации азеотропных смесей с таким способом теплоинтеграции, который основан на анализе диаграмм парожидкостного равновесия и температурно-энтальпийных диаграмм. С использованием данного алгоритма получены энергосберегающие технологические решения для

процессов выделения этанола из его разбавленной смеси с водой (ЭА – этиленгликоль) и разделения смеси ацетон-метанол эквимольного состава (ЭА – вода).

В случае ЭР смеси этанол-вода рассмотрено применение теплоинтеграции для двух базовых схем. Первая базовая схема состояла из трех колонн (колонны предварительного концентрирования этанола, колонны экстрактивной ректификации и колонны регенерации этиленгликоля), работающих при атмосферном давлении. В полученном оптимальном варианте теплоинтеграции данной схемы обогрев куба колонны предварительного концентрирования осуществляется за счет конденсирующихся паровых потоков колонн ЭР и регенерации ЭГ, при этом колонна предварительного концентрирования работает при давлении 1 атм, а колонны экстрактивной ректификации и регенерации – при давлениях 3.2 и 1.5 атм, соответственно. Снижение энергопотребления по сравнению с базовым вариантом составляет 46%, при этом ТАС возрастают на 11%.

Вторая базовая схема состояла из четырех колонн и, помимо колонн ЭР и регенерации, включала две колонны предварительного концентрирования этанола. Оптимальным вариантом теплоинтеграции в данном случае является схема, в которой первая колонна предварительного концентрирования (Т-1) работает при атмосферном давлении, а вторая (Т-2) – при давлении 3.2 атм, и ее конденсатор является кипятильником колонны Т-1. В колонне экстрактивной ректификации (Т-3) поддерживается давление 9.2 атм, и ее конденсатор является кипятильником второй колонны предварительного концентрирования (Т-2). Колонна регенерации этиленгликоля работает при атмосферном давлении, и ее кубовый поток используется для подогрева исходной смеси, поступающей в колонну ЭР. Проведенные авторами расчеты показали, что энергозатраты в такой схеме на 65% ниже по сравнению с базовым вариантом, при этом ТАС возрастают на 17%.

При экстрактивной ректификации смеси ацетон-метанол в качестве базового варианта рассмотрен двухколонный комплекс ЭР, в котором каждая колонна работает под атмосферным давлением. В схеме с теплоинтеграцией давление в колонне регенерации увеличено до 2.25 атм, что позволило использовать ее конденсатор в качестве кипятильника экстрактивной колонны. Кроме того, за счет охлаждения потока ЭА, выделяемого в кубе колонны регенерации, осуществляется подогрев питания данной колонны. При этом снижение энергопотребления за счет теплоинтеграции составляет ~ 40%, а приведенные затраты практически не изменяются.

В [7] для данного процесса предложен аналогичный вариант теплоинтеграции, отличающийся от схемы авторов [36] тем, что поток ЭА не используется для подогрева питания колонны регенерации, и давление в колонне регенерации равно 5, а не 2.25 атм. Расчеты авторов [7] показали, что в данном случае требуется установка дополнительного кипятильника для колонны ЭР, поскольку теплоты, выделяемой за счет конденсации паров дистиллята колонны регенерации, недостаточно для обогрева куба экстрактивной колонны. Тем не менее, схема с рекуперацией тепла обладает меньшими энергетическими (на 27%), капитальными (~ на 1%) и приведенными (на 20%) затратами. Расхождение данных [7] и [36], возможно, связано с разным мольным соотношением потоков ЭА и питания: в [36] оно составляло 0.55:1 и 1:1, а в [7] – 2:1, а также с разными значениями флегмовых чисел в колоннах.

Авторы [38] для снижения энергопотребления в кипятильнике экстрактивной колонны разработали схему, сочетающую два широко известных способа рекуперации тепла: метод «теплого насоса» и ступенчатый подвод тепла и холода по высоте колонны [37]. Оригинальность решения заключается в том, что тепло, отводимое с тарелок укрепляющей и экстрактивной секций колонны, подводится на определенные тарелки исчерпывающей секции. При этом необходимая разность температур обеспечивается за счет создания разности давлений между секциями колонны. На примере экстрактивной ректификации двух смесей этанол-вода (ЭА – этиленгликоль) и ацетон-метанол (ЭА – вода) в [38] проведено сопоставление по энергозатратам традиционного и предлагаемого варианта. Расчеты показали, что при одинаковом качестве продуктов, флегмовом числе и удельном расходе ЭА снижение энергозатрат (с учетом затрат на компрессию) при разделении смеси этанол-вода составляет ~ 50%, а для смеси ацетон-метанол ~ 56%. При этом перепад давления между экстрактивной и укрепляющей секциями в первом случае составлял 90.17 кПа, а во втором – 103.34 кПа.

Четвертое направление в создании энергосберегающих технологий ЭР связано с выбором оптимальной структуры схемы разделения. Как показано в [39–42] на примерах зеотропных смесей, такой подход обеспечивает существенное (до 30–50%) снижение энергозатрат на ректификацию.

Для бинарной смеси поливариантность схем ЭР определяется типом применяемого экстрактивного агента (он может быть легко-, средне- или тяжелолетучим, вызывать инверсию относительных летучестей компонентов

исходной смеси), способом подачи ЭА и исходной смеси в колонну ЭР (разновысотная или одним потоком), а также наличием или отсутствием флегмы в экстрактивной колонне. На практике наиболее часто используются тяжелокипящие ЭА. Классические комплексы экст-

рактивной ректификации бинарной смеси представлены на рис. 1. Они состоят из двух колонн – экстрактивной и регенерации ЭА – и обеспечивают выделение практически чистых компонентов базовой смеси в виде верхних или кубовых продуктов соответствующих колонн.

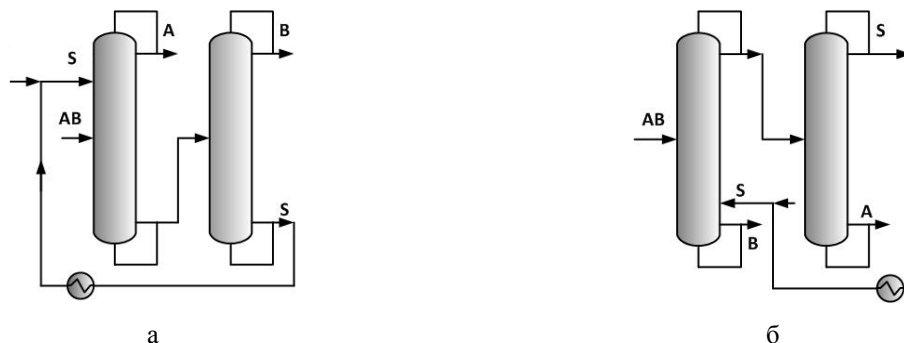


Рис. 1. Комплексы ЭР бинарной смеси с тяжелокипящим (а) и легкокипящим (б) разделяющими агентами: А, В – компоненты исходной смеси, S – экстрактивный агент.

В случае, когда состав исходной бинарной смеси существенно отличается от азеотропного, двухколонным комплексам, представленным на рис. 1, может предшествовать колонна, в которой осуществляется выделение смеси азеотропного (или близкого к нему) состава. Ряд таких схем рассмотрен, например, в [36].

Авторы [43] для выбора оптимальной последовательности разделения бинарной азеотропной смеси в присутствии легко-, средне- и тяжелокипящих разделяющих агентов предложили 3 эвристики:

1) Легкокипящий экстрактивный агент всегда выделяется с дистиллятом, а тяжелокипящий – с кубовым потоком экстрактивной колонны. В случае среднекипящего ЭА возможно его выделение как в верхнем, так и в нижнем продуктах колонны ЭР.

2) Использование колонны предварительного концентрирования исходной смеси оправдано в том случае, если при этом обеспечивается снижение удельного расхода ЭА и сокращение рецикловых потоков в комплексе ЭР. При этом следует выбирать схему с наименьшим числом колонн.

3) Среднекипящий агент следует выделять с верхним продуктом экстрактивной колонны.

Для 4-х типов фазовых диаграмм i - j -ЭА (i , j – компоненты исходной азеотропной смеси) без разделяющих многообразий авторы предложили оптимальные, в зависимости от состава исходной смеси, структуры схем разделения с использованием комплекса экстрактивной ректификации.

Однако полученные в [43] результаты вызывают сомнение. Некоторые из синтезированных схем не работоспособны. Складывается впечатление, что авторы не понимают (или не знают) основных положений термодинамико-топологического анализа. В част-

ности, выделение азеотропа с минимальной температурой кипения в кубе колонны предварительного концентрирования невозможно ни при каких составах исходной смеси. Кроме того, в работе отсутствуют какие-либо данные вычислительного или натурного экспериментов, подтверждающие предсказательную способность предлагаемых эвристик.

Авторами [44] предложена трехколонная схема ЭР смеси этанол-вода (ЭА – этиленгликоль), где в дистилляте первой (экстрактивной) колонны выделяется этанол, а в кубе – смесь этилового спирта (3% мол.), воды (12.6% мол.) и ЭГ (84.2% мол.), которая делится во второй колонне на практически чистый ЭГ и смесь этанола (20% мол.) и воды (80% мол.). Последняя поступает на разделение в третью колонну, где в дистилляте отбирают этанол с концентрацией 83.3% мол., который возвращается в первую колонну, а кубе – практически чистую воду. Аналогичная схема рассмотрена и в работе [45]. Авторы [44] отмечают, что трехколонная схема характеризуется существенно большими суммарными энергозатратами в кипятильниках колонн, чем двухколонная схема ЭР данной смеси, рассмотренная в [3], но обеспечивает получение этанола более высокого качества (99.95% мол. против 99.5% мол.). При этом вопрос о возможности выделения этанола с концентрацией 99.95% мол. в двухколонной схеме не рассматривался. Авторам [44] следовало бы сравнить энергопотребление схем при одинаковом качестве продуктов, и тогда, возможно, результат был бы иным.

Для многокомпонентных азеотропных смесей количество вариантов схем ЭР существенно возрастает. Здесь появляется возможность разделения исходной смеси на фракции с меньшим числом компонентов, не содержащих термо-

динамических ограничений. Ряд таких схем приведен в [22, 46, 47]. В частности, автором [46] предложена схема разделения смеси растворителей ацетон-толуол-бутанол-диметилформамид (ДМФА), применяемых при производстве термостабилизатора стабилана-9. Данная смесь содержит азеотроп с минимальной температурой кипения в бинарной составляющей толуол-бутанол. Схема состоит из 4-х колонн, где в дистилляте первой выделяется ацетон, а в кубе второй – ДМФА. Последние две колонны представляют собой комплекс экстрактивной ректификации, в котором осуществляется разделение азеотропной смеси толуол-бутанол с применением ДМФА. В работе [47] в результате вычислительного эксперимента показано, что данный вариант разделения рассматриваемой смеси является менее энергоемким по сравнению с четырехколонной схемой, где в кубе первой колонны выделяется ДМФА, а в дистилляте второй – ацетон (на 10%), а также по сравнению с трехколонной схемой, где в первой колонне реализуется автоэкстрактивная ректификация с ДМФА с выделением в дистилляте азеотропной смеси ацетон-толуол, которая затем делится во второй колонне, а в третьей колонне осуществляется регенерация ДМФА из его смеси с бутанолом (на 36.2%).

Возможность практической реализации конкретного варианта разделения зависит от природы исходной смеси и применяемого экстрактивного агента, в частности, от степени различия летучестей исходных компонентов относительно ЭА ($\alpha_{i-ЭА}, \alpha_{j-ЭА}, \alpha_{k-ЭА}$) и относительно друг друга в присутствии экстрактивного агента ($\alpha_{ij}^{ЭА}, \alpha_{jk}^{ЭА}, \alpha_{ik}^{ЭА}$). Исследования по выявлению взаимосвязи указанных характеристик со структурой принципиальных схем разделения и режимными параметрами экстрактивной колонны показали, что конкретный режим ЭР трудноразделимой пары $i-j$ (или $j-k, i-k$) реализуется при значениях $\alpha_{ij}^{ЭА}, \alpha_{jk}^{ЭА}, \alpha_{ik}^{ЭА} > 2$ и селективности ЭА не менее 2–2.5. При этом в дистилляте колонны ЭР выделяется компонент (компоненты), для которого $\alpha_{i-ЭА} > 10$ [47–49]. Схемы разделения многокомпонентных смесей с применением экстрактивной ректификации можно классифицировать на две группы [22]. К первой группе относятся схемы, в которых экстрактивный агент используется уже на первом этапе разделения и, соответственно, снимаются термодинамико-топологические ограничения на составы продуктовых фракций. Вторая группа характеризуется предварительным фракционированием исходной многоком-

понентной смеси вплоть до выделения фракции азеотропообразующих компонентов, которую затем делят экстрактивной ректификацией.

В целом, эти два класса схем охватывают все возможные варианты разделения многокомпонентных смесей с применением ЭР. При этом схемы из первого класса для ректификации смесей с низкой размерностью концентрационного пространства могут быть использованы как элементы схем второй группы для смесей более высокой размерности.

В работе [50] предложен алгоритм синтеза технологических схем ЭР многокомпонентных азеотропных смесей, который является дальнейшим развитием методов графометрии, разработанных авторами [51] для синтеза полного множества схем ректификации азеотропных смесей. В данном подходе используется представление схем в виде графов, которые можно преобразовывать по определенным правилам. При этом схемы, на основе которых синтезируют новые технологические решения, называют прообразами, а полученные в результате – образами. В алгоритме [50] в качестве прообразов схем ЭР используются схемы ректификации азеотропных смесей, состоящие из простых двухсекционных колонн. Для отображения схем в [50] применяются ориентированные графы, вершины которых соответствуют колоннам и фракциями, а дуги – потоковым связям между ними. Синтезированные по алгоритму [50] схемы ЭР являются работоспособными при соблюдении двух условий: 1) наличие в орграфе цикла, который имеет в своем составе, по крайней мере, две вершины, эксплицирующие колонны (под циклом подразумевается возможность последовательного обхода ряда вершин графа с возвращением в исходную вершину с учетом направленности дуг); 2) в колонну, где происходит разделение азеотропной пары компонентов, обеспечивается ввод экстрактивного агента.

Авторами [50] синтезировано пять схем ЭР (рис. 2) и проведена оценка их работоспособности для всех типов диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных азеотропных смесей в соответствии с классификацией Л.А. Серафимова [52].

Энергетическая эффективность работоспособных схем для заданного типа фазовой диаграммы зависит от физико-химических свойств конкретной смеси и применяемого ЭА, а также от состава исходного питания. Автором [53] на примере ЭР смеси циклогексан-бензол-этилбензол (фазовый портрет типа 3.1.0 т1а с прямой ориентацией дистилляционных линий) с анилином выявлены области оптимальности работоспособных схем (схемы 1, 2 и 5 на рис.2.)

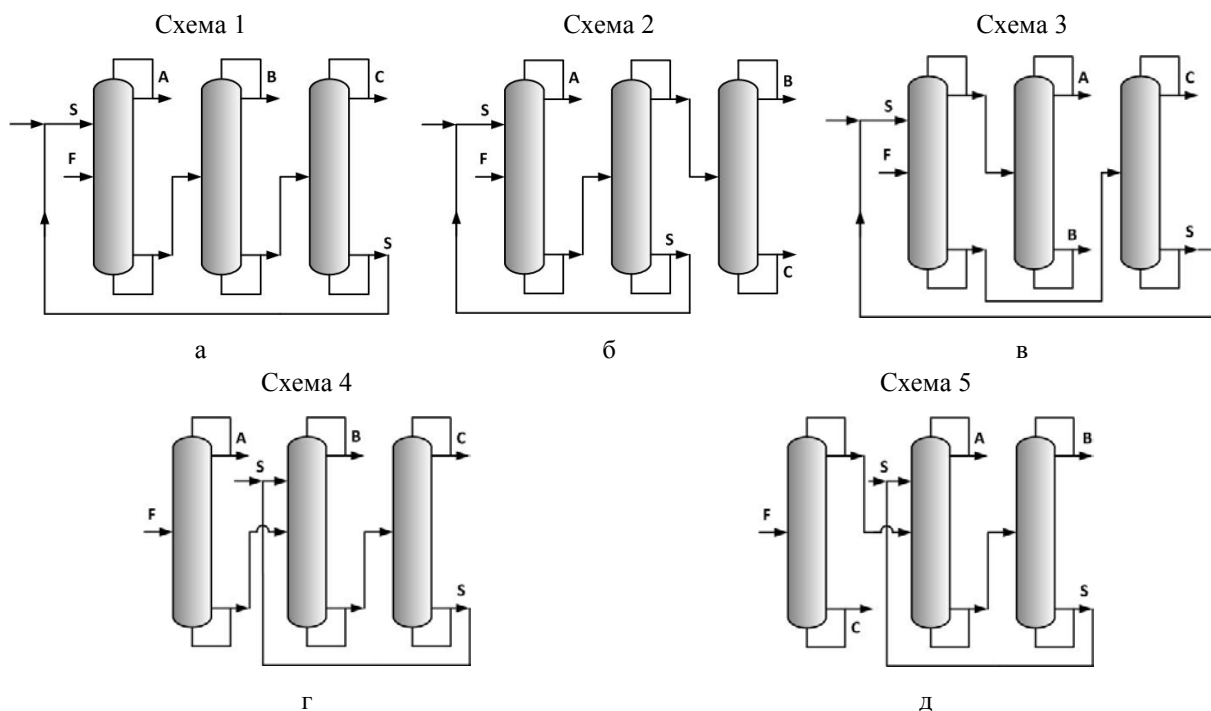


Рис. 2. Схемы ЭР, полученные с применением алгоритма [50] для трехкомпонентных азеотропных смесей: а–в – схемы ЭР первой группы; г, д – схемы ЭР второй группы.

в симплексе исходных составов питания. Показано, что в данном случае, как и для схем ректификации зеотропных смесей из простых двухсекционных колонн, число таких областей равно количеству схем. При этом большую часть концентрационного симплекса занимает область оптимальности схемы с предварительным фракционированием азеотропной составляющей (схема 5 на рис. 2). Максимальная разница в энергозатратах между оптимальной и наиболее энергоемкой схемами достигает 48%, что говорит о возможности значительной экономии энергоресурсов за счет правильного выбора структуры схемы разделения.

Все рассмотренные выше схемы ЭР включали только двухотборные колонны. Вместе с тем элементами таких схем могут быть и комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП). В общем случае такие комплексы представляют собой колонны с выносными отпарными или укрепляющими секциями. 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 применяются для разделения воздуха с получением азота, кислорода и аргона.

Применение комплексов с ЧСТМП в данных технологиях не случайно и обусловлено, с одной стороны, их более высокой термодинамической эффективностью по сравне-

нию с простыми двухсекционными колоннами (это особенно важно в связи с крупнотоннажностью и высокой энергоемкостью рассматриваемых процессов), а с другой, – относительно низкими требованиями к четкости разделения.

В [51, 54] разработан алгоритм синтеза схем ректификации зеотропных смесей, включающих комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками, который основан на трансформации по определенным правилам графов схем ректификации, состоящих из простых двухсекционных колонн. Впоследствии данный подход был применен для синтеза схем ЭР, включающих комплексы с ЧСТМП [55–57]. В последнем случае в качестве объектов трансформации (схем-прообразов) выступали схемы ЭР из двухотборных колонн. В алгоритмах [51, 54–57] используется представление схем в виде графов, в которых вершины соответствуют сечениям, разделяющим секции колонн, а дуги – потокам пара и жидкости внутри колонны и потоковым связям между колоннами. Преобразование графов осуществляется операцией стягивания двух смежных вершин. Для обеспечения работоспособности получаемых схем ЭР с ЧСТМП алгоритм [51, 54] 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.

При ЭР бинарных азеотропных смесей с тяжелокипящим разделяющим агентом схема-

прообраз (рис. 3а) состоит из двух колонн – колонны ЭР и колонны регенерации экстрактивного агента. Этой схеме соответствует граф, представленный на рис. 4а. В результате элементарного стягивания $\bar{u}$ по ориентированному ребру BS в графе (рис. 4а), получается граф (рис. 4б), которому соответствует сложная ко-

лонна с боковой укрепляющей секцией (рис. 3б). Проводя над графом (рис. 4б) операцию стягивания по неориентированному ребру u , получим граф (рис. 4в), отвечающий сложной колонне с боковым отбором продукта в паровой фазе ниже зоны питания (рис. 3в).

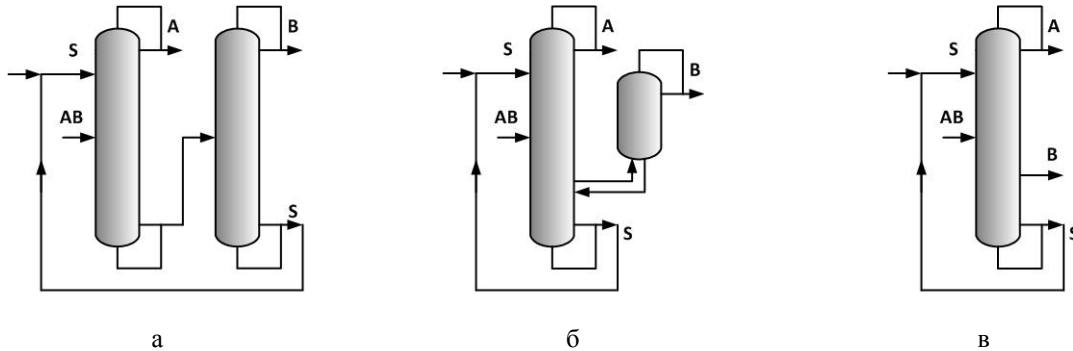


Рис. 3. Разделение бинарной азеотропной смеси экстрактивной ректификацией с тяжелолетучим агентом по традиционной схеме (а), в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками (б), в сложной колонне с боковым отбором (в). А, В – компоненты исходной смеси, S – экстрактивный агент, В – боковой отбор в паровой фазе.

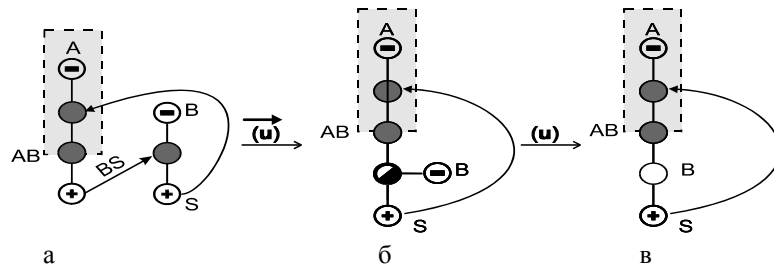


Рис. 4. Графы схем (рис. 1) прообраза (а) и образов (б, в) при ЭР с тяжелокипящим разделяющим агентом; $\bullet$ — питание (вход); $\ominus$ — отбор (выход) с отводом тепла; $\oplus$ — отбор (выход) с подводом тепла; $\circ$ — отбор (выход) без подвода или отвода тепла; $\bullet$ — вершина, не обладающая свойством входа или выхода.

Аналогичными преобразованиями могут быть получены и комплексы ЭР при использовании легколетучего ЭА.

Авторами [56, 57] с применением данного алгоритма были синтезированы схемы ЭР, включающие сложные колонны с боковыми секциями и отборами, для трехкомпонентных азеотропных смесей с различными портретами парожидкостного равновесия.

На основе предложенных в [51–57] алгоритмов синтеза схем ректификации был разработан формализованный метод генерации последних как для n -компонентных зеотропных смесей [58], так и для многокомпонентных смесей с одним бинарным азеотропом [59]. Данные методы базируются на применении специальных матричных представлений схем ректификации и ориентированы на последующую разработку соответствующих компьютерных программ.

Первые публикации, касающиеся применения комплексов с ЧСТМП в процессах ЭР, появились в начале 2000-х гг. Несколько раньше в [60] была рассмотрена экстрактивная

ректификация смеси этанол-вода с этиленгликолем (ЭГ) в одной сложной колонне с боковым отбором (рис. 3в), где в дистилляте отбирается этанол, в качестве кубового потока – ЭГ, а вода отводится в виде бокового потока в паровой фазе. Расчеты авторов [60] показали, что энергозатраты в кубе такой колонны на 9% ниже по сравнению с суммарным энергопотреблением колонн классической двухколонной схемы ЭР (рис. 3 а.), однако качество продуктовых потоков при этом снизилось (этанол – с 99.94 до 99.71% мол., воды – с 99.7 до 99.27% мол.). Кроме того, в рассматриваемом случае, соотношение потоков исходная смесь:ЭА относительно невелико и составляет 1:0.6, что редко встречается в промышленной практике. При больших удельных расходах ЭА содержание его в продукте, отбираемом в виде бокового потока, увеличится. Поэтому более целесообразно проводить экстрактивную ректификацию не в колонне с боковым отбором, а в колонне с боковой укрепляющей секцией (рис. 3б), которая будет обеспечивать очистку целевого компонента от примесей ЭА.

Именно такой вариант организации процесса ЭР смеси этанол-вода предложен нами в [61], что позволило получить продуктовые потоки такого же качества, как в двухколонной схеме, рассмотренной в работе [60]. При этом энергопотребление в кубе комплекса с ЧСТМП на 20.1% ниже по сравнению с энергетическими затратами в кипятильнике сложной колонны с боковым отбором, рассмотренной авторами [60], при одинаковых количестве и составе исходной смеси и удельном расходе ЭГ.

Ранее, в 2002 г., аналогичный способ проведения процесса ЭР был рекомендован нами для смеси ацетон-хлороформ (ЭА – диметилформамид) [62], что обеспечило снижение энергозатрат на разделение по сравнению с двухколонной схемой на 28.5% при одинаковом качестве продуктов и удельном расходе ДМФА.

В [63] рассмотрено применение сложной колонны с боковой секцией в процессе выделения 1,3-бутадиена из смеси, образующейся при дегидрировании C_4 фракции и содержащей бутан, бутен-1, 1,3-бутадиен и винилацетилен. Используемая в настоящее время двухступенчатая схема ЭР этой смеси, представлена на рис. 5а. Авторы [63] предложили исключить из нее колонну регенерации 2, поскольку ацетонитрил вновь применяется в экстрактивной колонне 3 и, по их мнению, нет необходимости его выделять и при этом затрачивать энергию

на испарение и конденсацию 1,3-бутадиена. В схеме, приведенной на рис. 5б, бутан-бутеновая фракция выделяется в дистилляте экстрактивной колонны 1, а 1,3-бутадиен – в дистилляте экстрактивной колонны 2, которая «термически» связана потоками жидкости SL_1 и SL_2 с боковой колонной 3, где в качестве верхнего продукта отбирают винилацетилен. Ацетонитрил, выделяемый в кубе колонны 2, после охлаждения возвращают на орошение колонн 1 и 2. Однако оказалось, что в такой схеме существенно возрастает поток жидкости в нижней части экстрактивной колонны 2, что отрицательно влияет на эффективность работы массообменных устройств и снижает производительность по 1,3-бутадиену. Для решения этой проблемы авторами [63] было предложено не возвращать поток жидкости SL_2 из боковой колонны 3 в экстрактивную колонну 2, а отбирать его снизу боковой колонны и возвращать в рецикл, поскольку данный поток содержит, в основном, ацетонитрил (схема на рисунке 5в). В данной схеме отсутствует термическое связывание аппаратов 2 и 3, что существенно упрощает управление установкой. Как показали расчеты авторов [63], энергопотребление схем, представленных на рисунках 5б и 5в, примерно на 17% меньше энергопотребления традиционной схемы экстрактивной ректификации 1,3-бутадиена (рис. 5а).

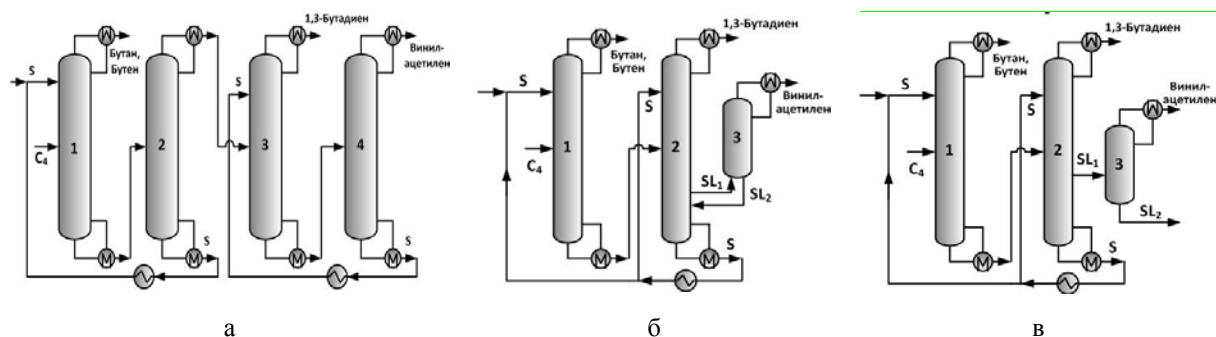


Рис. 5. Схемы выделения 1,3-бутадиена экстрактивной ректификацией с ацетонитрилом [63].

Один из широко известных промышленных процессов экстрактивной ректификации – выделение ароматических углеводородов из фракций риформинга и пиролиза с применением *n*-формилморфолина. Традиционная схема включает две колонны – колонну ЭР, дистиллятом которой являются неароматические углеводороды, а кубовым продуктом – смесь ароматических углеводородов и экстрактивного агента, и отпарную колонну, в которой происходит отделение ароматики от растворителя. Немецкой компанией Uhde [64] предложено проводить данный процесс в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками, который конструктивно представляет собой колонну с перегородкой

(рис. 6). В этой колонне ароматические углеводороды извлекаются из газообразного сырья *n*-формилморфолином во 2-ом слое насадки. Остаточные неароматические углеводороды отпариваются парами ароматических углеводородов в 3-ем слое. В 1-ом слое насадки следы ЭА за счет флегмирования отмываются от неароматических углеводородов, а в 4-ом слое – от ароматических. Между 3-им и 4-ым слоями насадки расположена перегородка, разделяющая эту секцию колонны на две камеры, камера 4-го слоя насадки закрыта сверху. Смесь ароматики и ЭА, покидающая эти две камеры, поступает в 5-ый слой насадки, где происходит ее разделение. Регенерированный *n*-формилморфолин подается обратно в верхнюю часть колонны.

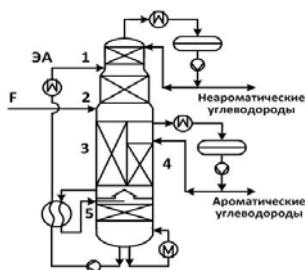


Рис. 6. Одноколонный процесс MorphyLane компании Uhde [64].

В октябре 2004 г. в Гельзенкирхене (Германия) на заводе компании «ARAL Aromatics GmbH» была пущена в эксплуатацию одноколонная установка выделения толуола с чистотой более 99.99% мас. из фракции глубоко гидрированного сырого бензола. Производительность установки по толуолу 30000 т/год, колонна отличается простотой обслуживания даже в условиях изменения состава сырья и качества получаемого продукта.

В [45] предложены схемы ЭР смеси этанол-вода с этиленгликолем, включающие комплексы с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 7б, в), и проведено их сопоставление по критерию энергетических затрат со схемой из двухотборных колонн, представленной на рис. 7а.

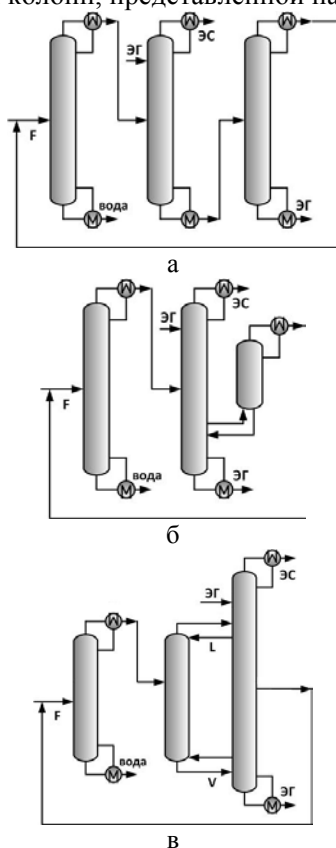


Рис. 7. Схемы экстрактивной ректификации смеси этанол-вода с ЭГ, предложенные в [45].

Первая колонна во всех трех схемах одинакова и предназначена для выделения в дистилляте смеси этанол-вода азеотропного

состава, а в кубе – практически чистой воды. В колонне ЭР в схеме на рис. 7а в виде дистиллята отбирается этанол с концентрацией 99.5% мас., а в виде нижнего продукта – трехкомпонентная смесь этанол-вода-ЭГ, разделяемая в третьей колонне на ЭГ и фракцию этанол-вода, которая возвращается в первую колонну. В схеме на рис. 7б этанол выделяется в дистилляте основной колонны комплекса с ЧСТМП, а ЭГ – в кубовом потоке. Дистиллят боковой секции, представляющий собой смесь этанола и воды, возвращается в первую колонну схемы. В схеме на рис. 7в выделение этанола и ЭГ заданного качества осуществляется, соответственно, в дистилляте и в кубе третьей колонны, которая термически связана потоками жидкости и пара со второй колонной. Смесь этанола и воды отбирается в виде бокового потока из третьей колонны и рецикл направляется в первую. Расчеты авторов [45], выполненные на 100 кмоль/ч смеси этанол-вода с содержанием спирта 10% мол., показали, что энергозатраты в кипятильниках колонн для схемы на рис. 7б на 7.87% выше, а для схемы на рис. 7в на 24.22% ниже по сравнению со схемой из двухотборных колонн (рис. 7а). Расход ЭГ во всех трех схемах составлял 20 кмоль/ч. Для комплексов с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками проводилась оптимизация количества парового потока, отбираемого в боковую секцию (в первом случае), и количеств потоков пара и жидкости, связывающих колонны 2 и 3 в схеме на рис. 7в. При этом не ясно, выполнялась ли оптимизация схемы из двухотборных колонн, какова эффективность колонн в рассматриваемых схемах? Также в работе [45] отсутствует сопоставление предлагаемых вариантов разделения с традиционным двухколонным комплексом ЭР, поэтому вопрос о целесообразности их практической реализации остается открытым.

В [65] проведено сопоставление традиционного двухколонного комплекса ЭР (рис. 3а) и комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 3б) для трех бинарных смесей: тетрагидрофуран-вода (ЭА 1,2-пропандиол), ацетон-метанол (ЭА диметилсульфоксид), *n*-гептан-толуол (ЭА анилин). В качестве критериев сравнения авторы использовали суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн, экономический критерий ТАС, термодинамическую эффективность и количество выбросов CO_2 в атмосферу. Расчеты показали, что по всем рассматриваемым критериям комплексы с ЧСТМП превосходят двухколонные схемы ЭР исследуемых смесей и обеспечивают снижение энергозатрат на 20–30% и выбросов CO_2 на 24–30%. Следует отметить, что при моделировании комплексов ЭР

смеси ацетон-метанол авторы [65] задавали давление в колоннах экстрактивной ректификации, регенерации и в сложной колонне с боковой секцией 1.36, 1 и 1.36 атм, соответственно, при этом температура в кипятильниках колонн превышала 150°C. Как известно, в этих условиях происходит термическое разложение ДМСО, поэтому полученные результаты, на наш взгляд, не вполне корректны.

В работе [8] экстрактивную ректификацию смеси этилацетат (ЭАц) – этанол (ЭС) с диметилсульфоксидом (ДМСО) предложено проводить в комплексе с ЧСТМП, структура которого представлена на рис. 8. В этом комплексе некоторое количество парового потока из колонны регенерации подается в нижнюю часть экстрактивной колонны, из которой в обратном направлении возвращается поток жидкости. Как было показано, в [66] по структуре потоков он полностью идентичен сложной колонне с боковой укрепляющей секцией (рис. 3б).

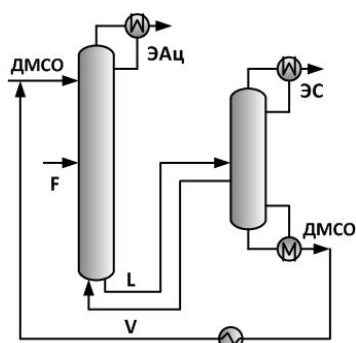


Рис. 8. Комплекс с частично связанными потоками для ЭР смеси этилацетат-этанол с ДМСО [8].

Авторами [8] по экономическому критерию ТАС проведена оптимизация комплекса с ЧСТМП и классической двухколонной схемы ЭР, в результате которой было определено число тарелок в колоннах, положение тарелок подачи питания и экстрактивного агента, расход ЭА, соотношение потоков пара и жидкости, связывающих колонны ЭР и регенерации в комплексе с ЧСТМП. Выявлено, что энергозатраты в кубе комплекса со связанными потоками на 4.7% меньше, чем суммарное энергопотребление в кипятильниках колонн традиционной схемы, однако ТАС при этом возрастают на 2.4%. Необходимо отметить, что авторы [8] совершили такую же ошибку, что и авторы [65], т.е. выполняли расчет колонн комплексов экстрактивной ректификации с ДМСО при нормальном атмосферном давлении, при этом температуры в кипятильниках экстрактивной колонны и колонны регенерации составляли 138.2 и 188.8°C, соответственно.

Мы провели сопоставление энергопотребления двухколонной схемы ЭР данной

смеси и комплекса с ЧСТМП при давлении 30 кПа [67]. В этом случае температура в кубах колонн не превышает 150°C, а в конденсаторах — не опускается ниже 40°C, что позволит использовать для конденсации оборотную воду. Сопоставление схем осуществлялось при оптимальных для каждой из них значениях рабочих параметров. Критерий оптимизации — минимум энергозатрат в кипятильниках колонн. Оптимизируемыми параметрами являлись: удельный расход экстрактивного агента, положение тарелок подачи питания и экстрактивного агента. Для комплекса с ЧСТМП дополнительно оптимизировали положение тарелки отбора в боковую секцию и его количество. Кроме того, для двухколонного комплекса было определено оптимальное число тарелок в колоннах ЭР и регенерации, которое составило 30 и 10 теоретических тарелок, соответственно. Эффективность основной колонны комплекса с ЧСТМП приняли равной 34 теоретических тарелок, а боковой секции — 6 теоретических тарелок. Качество продуктов задавали равным для ЭАц — 99.5% мас., для этанола — 99.99% мас., для ДМСО — 99.9% мас. Расчеты показали, что при давлении 30 кПа энергопотребление комплекса с ЧСТМП на 2.4% меньше по сравнению с двухколонной схемой. Таким образом, при пониженном давлении разница между энергоемкостью разделения в двухколонном комплексе и в комплексе с ЧСТМП становится еще менее ощутимой, чем при давлении 101.3 кПа. Возможно, это связано с тем, что при давлении 30 кПа существенно облегчается разделение как исходной азеотропной смеси ЭАц-ЭС, так и смеси ЭС-ДМСО.

Как видно из приведенных выше примеров, энергоэффективность комплексов с ЧСТМП в процессах экстрактивной ректификации различных смесей существенно отличается: снижение энергозатрат на разделение может быть небольшим (~2.4%), как при ЭР смеси этилацетат-этанол с ДМСО, а может достигать 20–30%, как при разделении смеси ацетон-хлороформ с ДМФА и др. Нами были проведены систематические исследования с целью выявления причин столь значительного диапазона изменения данного показателя, в ходе которых изучалось влияние на его величину состава исходной смеси, типа азеотропа и применяемого экстрактивного агента. К настоящему времени проведена оценка эффективности применения комплексов с ЧСТМП в процессах экстрактивной ректификации семи бинарных смесей, две из которых имеют азеотроп с максимумом температуры кипения, а пять — с минимумом (см. табл. 1). Следует отметить, что во всех приведенных в табл. 1 примерах сопоставление традиционного двухколонного комп-

лекса ЭР и комплекса с ЧСТМП осуществлялось по критерию энергозатрат в кипя-

тильниках колонн при оптимальных для каждого из них значениях рабочих параметров.

Таблица 1. Энергетическая эффективность применения комплексов с ЧСТМП в процессах ЭР бинарных смесей

№	Смесь	Тип азеотропа	ЭА	Основные результаты
1	Ацетон-хлороформ	отрицательный	ДМФА	Рассмотрена ЭР смеси 5 составов с концентрацией ацетона 22, 40, 50, 60, 82.9% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 25.9–32.2% [33].
2	Ацетон-метанол	положительный	ДМФА	Рассмотрена ЭР смеси 5 составов с концентрацией ацетона 20, 40, 50, 60, 86.3% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 9.8–16.0% [34].
3	Ацетон-метанол	положительный	вода	Рассмотрена ЭР смеси 5 составов с концентрацией ацетона 20, 40, 50, 60, 86.3% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 11.2–19.6% [68].
4	Аллиловый спирт (АС)-аллилацетат	положительный	ЭГ	Рассмотрена ЭР смеси 5 составов с концентрацией АС 20, 30, 50, 62.9, 80% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 3.8–7.1% [69].
5	Изобутиловый спирт (ИБС)-изобутилацетат	положительный	БП*	Рассмотрена ЭР смеси 4-х составов с концентрацией ИБС 20, 41, 60, 78.3% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 10.6–24.4% [35].
6	Изобутиловый спирт-изобутилацетат	положительный	ДМФА	Для смеси с концентрацией ИБС 41% мас. снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 29.2% [70].
7	Метилацетат (МАц)-метанол	положительный	ЭГ	Для смеси с концентрацией МАц 77.9% мас. снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 1.4% [67].
8	Этилацетат-этанол	положительный	ДМСО, ПГ**	Для смеси с концентрацией ЭАц 77.8% мас. снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 2.4 и 2.7% при ЭР с ДМСО и ПГ, соответственно [67].
9	Метилацетат-хлороформ	отрицательный	ДМФА, ЭГ, ДМСО	Для смеси азеотропного состава снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 32.1%, 11.7% и 1.0% при ЭР с ДМФА, ЭГ и ДМСО, соответственно [71].

*БП – бутилпропионат, ПГ** – пропиленгликоль.

Исходя из полученных результатов, нами был сделан вывод, что эффективность применения комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в процессах экстрактивной ректификации зависит от величины флегмового числа (R) в колонне регенерации традиционной схемы ЭР [67, 71]. Если R в указанном аппарате имеет небольшое значение, то и энергосбережение за счет проведения ЭР в комплексе с ЧСТМП будет незначительным. Например, при ЭР смесей метилацетат-хлороформ с ДМСО, метилацетат-метанол с ЭГ, этилацетат-этанол с ДМСО и ПГ, флегмовые числа в колонне регенерации имеют

значения 0.12, 0.18, 0.19, 0.40, соответственно. При этом снижение энергозатрат за счет применения комплекса с ЧСТМП составляет 1.0, 1.4, 2.4 и 2.7%, соответственно. При ЭР смесей ацетон-хлороформ с ДМФА, метилацетат-хлороформ с ДМФА и ацетон-метанол с водой R в колонне регенерации существенно выше (для азеотропного состава 3.6, 5.0 и 6.1, соответственно), и энергосбережение за счет комплекса с ЧСТМП достаточно ощутимо – 32.2, 32.1 и 19.6%, соответственно.

Анализ результатов оптимизации комплексов ЭР смесей, представленных в табл. 1, показал, что оптимальное положение тарелок

питания в экстрактивной колонне традиционной схемы и в основной колонне комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками практически совпадает, флегмовые числа в экстрактивной колонне и в основной колонне имеют близкие значения. При этом R в боковой секции, существенно ниже, чем в колонне регенерации экстрактивного агента традиционной схемы. Очевидно, это связано с тем, что в боковую секцию поступает поток с высокой концентрацией целевого компонента (~80–90% мас.), а в колонну регенерации – его сильно разбавленная смесь с экстрактивным агентом (концентрация ЭА > 80% мас.). Оптимальный удельный расход ЭА для комплексов ЭР (двухколонного и с ЧСТМП) имеет практически равные значения для всех приведенных в табл. 1 примеров за исключением смеси ацетон-хлороформ. В последнем случае получение продуктов заданного качества возможно при меньшем (~ на 25%) расходе ДМФА, чем в двухколонной схеме. Снижение величины оптимального удельного расхода ЭА происходит за счет увеличения количества отбора в боковую секцию. Нами [55, 33] было высказано предположение, что это связано с тем, что, увеличивая отбор пара в боковую секцию, мы тем самым увеличиваем и поток жидкости, который возвращается из нее в основную колонну и играет роль дополнительной флегмы. Поскольку верхним продуктом основной колонны является ацетон, которому на фазовой диаграмме трехкомпонентной смеси ацетон-хлороформ-ДМФА соответствует особая точка типа неустойчивый узел, то, как было показано в работах [46, 48, 72], увеличение флегмового числа в этом случае повышает содержание целевого компонента в дистилляте и позволяет получать продукты заданного качества при меньшем расходе экстрактивного агента. Нами также было установлено, что зависимость энергозатрат в кубе экстрактивной колонны и в кубе сложной

колонны с боковой секцией от температуры ЭА имеет одинаковый характер (например, для смесей 1, 3, 9 из табл.1 с ростом температуры разделяющего агента тепловая нагрузка в кипятильниках уменьшается, для смеси 4 зависимость с минимумом, а для смесей 2, 5, 6–8 зависимости от температуры практически нет). Температурные профили в укрепляющих и экстрактивных секциях данных колонн практически совпадают. Полученные результаты закономерны, поскольку, как отмечалось выше, алгоритм трансформации схем ЭР из двухотборных колонн в схемы, содержащие комплексы с ЧСТМП, предполагает сохранение в неизменном виде экстрактивной секции при переходе от схемы-прообраза к схеме-образу. Таким образом, результаты параметрической оптимизации экстрактивной колонны традиционной схемы могут служить хорошим начальным приближением при подборе оптимальных параметров работы сложной колонны с боковой секцией, что позволит существенно сократить объем и время проведения расчетов.

Практически все приведенные выше примеры использования комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками касались процессов ЭР бинарных смесей. В относительно небольшом числе работ проведена оценка их энергоэффективности в экстрактивной ректификации многокомпонентных смесей. В частности, нами [55] рассмотрена ЭР смеси ацетон-гексан-этанол с диметилсульфоксидом в трехколонной схеме из двухотборных колонн и в двухколонной схеме, включающей комплекс с ЧСТМП (рис. 9). Методом вычислительного эксперимента показано, что в рассматриваемом случае интеграция тепловых и материальных потоков обеспечивает относительно небольшое (на 4.0%) снижение энергетических затрат на разделение по сравнению со схемой из двухотборных колонн.

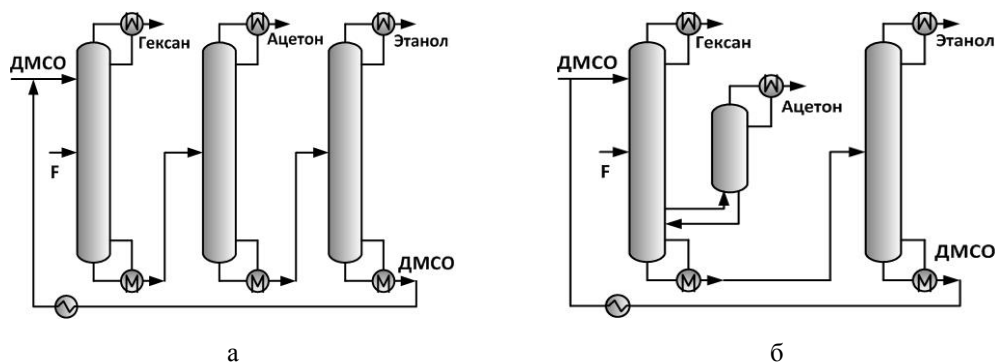


Рис. 9. ЭР смеси ацетон-гексан-этанол с диметилсульфоксидом в трехколонной схеме из двухотборных колонн (а) и в двухколонной схеме, включающей комплекс с ЧСТМП (б).

В работе [73] рассмотрено применение комплексов с ЧСТМП в схемах разделения смеси ацетон-хлороформ-*n*-бутанол-диметил-

формамид автоэкстрактивной ректификацией (АЭР) с последним. С использованием алгоритмов [50, 55–57] авторами синтезировано

6 схем АЭР данной смеси, состоящих из двухотборных колонн, и 6 схем, включающих сложные колонны с боковой секцией. Сравнение вариантов разделения по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн показало, что применение комплексов с ЧСТМП позволяет сократить энергопотребление на 9–15% по отношению к соответствующей схеме-прообразу из двухотборных колонн.

В [55, 73] рассмотрены схемы ЭР с ЧСТМП, в которых теплоинтеграцией охвачены только две колонны исходной схемы-прообраза. Вместе с тем, для трехкомпонентных смесей с применением алгоритмов [55–57] возможно получить структуры, в которых тепловыми и материальными потоками связаны три колонны. В этом случае комплекс с ЧСТМП представляет собой колонну с двумя боковыми секциями. Ряд таких схем получен авторами [53, 66, 74] для ЭР

смесей бензол-циклогексан-этилбензол (ЭА анилин), бензол-циклогексан-2,4-диметилпентан и бензол-циклогексан-толуол (ЭА анилин), метанол-*n*-пропилацетат-толуол (ЭА анилин), ацетон-хлороформ-*n*-бутанол (ЭА диметилформамид) и бензол-*n*-бутанол-этилбензол (ЭА анилин). Как следует из данных [53, 66, 74] в большинстве случаев именно такие комплексы характеризуются минимальными энергозатратами на разделение среди всего множества схем. Например, для смеси бензол-циклогексан-2,4-диметилпентан энергопотребление в кубе комплекса с ЧСТМП, представленного на рис. 10б, на 20.4% ниже по сравнению со схемой на рис.10а, которая обладает наименьшим энергопотреблением среди схем из двухотборных колонн [74]. Следует отметить, что схема на рис.10б с двухзональной подачей ЭА в комплекс ЭР с ЧСТМП является достаточно нетривиальным технологическим решением.

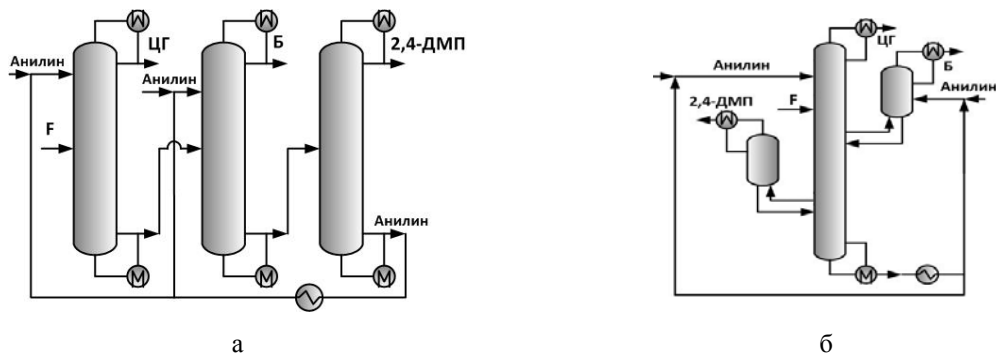


Рис. 10. ЭР смеси бензол (Б) – циклогексан (ЦГ) – 2,4-диметилпентан (2,4-ДМП) в схеме из двухотборных колонн (а) и в одной сложной колонне с двумя боковыми секциями (б) [74].

Значительный интерес представляет вопрос энергетической эффективности схем ректификации разных классов в зависимости от состава разделяемой смеси. Ранее для зеотропных смесей было показано, что в концентрационном симплексе исходных составов существуют области, в каждой из которых оптимальной по заданному критерию является единственная технологическая схема, причем при ректификации в простых двухсекционных колоннах число таких областей совпадает с числом схем [75, 76]. Как отмечалось выше, автором [53] показано, что это положение справедливо и для схем ЭР смеси циклогексан-бензол-этилбензол (ЭА анилин), состоящих из двухотборных колонн.

Как следует из данных [33–35, 68, 69], при ЭР бинарных смесей комплекс с ЧСТМП характеризуется меньшим энергопотреблением по сравнению с классической двухколонной схемой во всей области исходных составов.

Автором [66] проведены исследования по выявлению закономерностей, касающихся геометрии и топологии областей оптимальности схем ЭР разных классов в симплексе исходных

составов питания для трех трехкомпонентных смесей: метанол-*n*-пропилацетат-толуол (ЭА анилин), ацетон-хлороформ-*n*-бутанол (ЭА диметилформамид) и бензол-*n*-бутанол-этилбензол (ЭА анилин). Было установлено, что не все схемы имеют области оптимальности в концентрационном симплексе, причем это касается как схем из двухотборных колонн, так и схем, включающих комплексы с ЧСТМП. При этом возможна ситуация, когда для схемы-прообраза область оптимальности отсутствует, а для ее образов – существует. По мере увеличения степени теплоинтеграции области оптимальности части схем могут исчезать, что приводит к изменению размеров областей оптимальности оставшихся схем. Вместе с тем, если в симплексе исходных составов питания присутствуют области оптимальности как схемы-образа, так и ее прообраза, то отмечается преобладание в их размерах и локализации. Для всех исследованных смесей наименьшими энергозатратами характеризуются комплексы ЭР с максимальной степенью теплоинтеграции (одна сложная колонна с двумя боковыми секциями). Снижение энергопотребления составляет 14–

36.6% по сравнению со схемами из двухотборных колонн.

Таким образом, рассмотрены основные подходы к созданию энергосберегающих схем ЭР. Ряд из них – выбор эффективных разделяющих агентов, параметрическая и структурная оптимизация схем из двухотборных колонн – используются достаточно давно и успешно. Специальные приемы снижения энергопотребления (теплообмен между конденсирующимися и испаряющимися потоками различных ректификационных колонн; методы, соче-

тающие принцип «теплового насоса» и ступенчатый подвод тепла и холода по высоте колоны) применяются редко. Относительно новое направление энергосбережения в ЭР – проведение процесса в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками, что в ряде случаев позволяет сократить энергозатраты на разделение до 30% по сравнению со схемами из двухотборных колонн. По всей видимости, максимальную экономию энергоресурсов обеспечит комплексное применение всех рассмотренных подходов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. – СПб.: Химиздат, 2012. 376 с.
2. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. – Л.: Химия, 1987. 232 с.
3. Meirelles A., Weiss S., Herfurth, H. Ethanol dehydration by extractive distillation // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1992. V. 53. P. 181–188.
4. Arifin Saiful, Chien I-Lung. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 3. P. 790–803.
5. Luyben W.L. Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation methods for methanol-recovery systems in the TAME reactive-distillation process // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 15. P. 5715–5725.
6. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization // Separation & Purification Technology. 2006. V. 50. P. 175–183.
7. Luyben W.L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone-methanol separation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 8. P. 2696–2707.
8. San-Jang Wang, Hsiao-Ping Huang, Cheng-Ching Yu. Plantwide design of transesterification reactive distillation to co-generate ethyl acetate and *n*-butanol // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 2. P. 750–760.
9. Инютин С.М., Комарова Л.Ф., Гарбер Ю.Н. Автоматизированная система поиска разделяющего агента // Теор. основы хим. технологии. 1984. Т. 18. № 1. С. 102–104.
10. Алиев А.М. Выбор растворителей для разделения азеотропных систем и смесей близкокипящих веществ // Теор. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. № 5. С. 678–682.
11. Пирог Л.А., Павленко Т.Г., Фролова А.К., Розенкевич С.Л., Тимофеев В.С. Оценка взаимосвязи селективности растворителей со свойствами индивидуальных компонентов / Деп. В ОНИИТЭХИМ 20.08.87, № 871-ХП-87. 25 с.
12. Пирог Л.А., Фролова А.К., Павленко Т.Г., Тимофеев В.С. Использование теплот смешения жидкостей для выбора и оценки селективности разделяющих агентов / Деп. В ОНИИТЭХИМ 20.08.87, № 869-ХП-87. 10 с.
13. Gmehling J., Möllmann C. Synthesis of distillation process using thermodynamic models and the Dortmund data bank // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 8. P. 3112–3123.
14. Lladosa E., Monton J.B., Burguet M.C., Muñoz R. Phase equilibria involved in extractive distillation of dipropyl ether+1-propyl alcohol using 2-ethoxyethanol as entrainer // Fluid Phase Equilibria. 2007. V. 255. P. 62–69.
15. Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W. A systematic synthesis framework for extractive distillation processes // Chem. Eng. Res. & Design. 2008. V. 86. P. 781–792.
16. Songlin Xu, Huiyuan Wang. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran-water azeotropic mixture by extractive distillation // Chem. Eng. & Processing. 2006. V. 45. № 11. P. 954–958.
17. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 2. № 5. С. 521–530.
18. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 648–657.

19. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролкова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан–бензол // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 43–53.
20. Раева В.М., Сазонова А.Ю., Себякин А.Ю., Кудрявцева Д.Ю. Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 7. № 4. С. 20–27.
21. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 439 с.
22. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
23. Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaohua Chen. Extractive distillation: A review // Separation & Purification Rev. 2003. V. 32. № 2. P. 121–213.
24. Челюскина Т.В. Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2011. 48 с.
25. Knight W., Doherty M.F. Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V.28. № 5. P. 564–572.
26. Hilal N., Yousef G., Langston P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation // Chem. Eng. & Processing. 2001. V. 41. P. 673–679.
27. Langston P., Hilal N., Shingfield S., Webb S. Simulation and optimization of extractive distillation with water as solvent // Chem. Eng. & Processing. 2005. V. 44. P. 345–351.
28. Gil I.D., Botia D.C., Ortiz P., Sanchez O.F. Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 4858–4865.
29. Wang Q., Yu B., Xu Ch. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 1: Extractive distillation using DMF as an entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 1281–1292.
30. Emhamed A.M., Czuczai B., Rev E., Lelkes Z. Analysis of extractive distillation with mathematical programming // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 9983–9995.
31. Garcia-Herreros P., Gomez J.M., Gil I.D., Rodrigues G. Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V.50. P. 3977–3985.
32. Фролкова А.К., Хахин Л.А. Энтропийная оценка ректификации бинарных смесей при различных вариантах расчета процесса // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 53–61.
33. Анохина Е.А., Долматов Б.Б., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ в сложной колонне с боковой секцией // Хим. технология. 2008. № 8. С. 402–407.
34. Анохина Е.А., Панкова И.А., Тимошенко А.В. Исследование эффективности применения сложных колонн с боковой укрепляющей секцией для экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол различного исходного состава // Хим. промышленность сегодня. 2009. № 3. С. 44–49.
35. Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат в зависимости от состава питания // Хим. технология. 2010. № 9. С. 549–556.
36. Knapp J.P., Doherty M.F. Thermal integration of homogeneous azeotropic distillation sequences // AIChE J. 1990. V. 36. № 7. P. 969–984.
37. Петлюк В.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 303 с.
38. Batista E., Meirelles A. Simulation and thermal integration SRV in extractive distillation column // J. Chem. Eng. Jpn. 1997. V. 30. № 1. P. 45–51.
39. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Аветьян В.С. Оптимальные схемы ректификации многокомпонентных смесей // Хим. промышленность. 1966. № 11. С. 65–69.
40. Тимошенко А.В., Тимофеев В.С., Паткина О.Д. Оптимальные по энергозатратам схемы ректификации смесей бензола и алкилбензолов // Хим. промышленность. 1998. № 4. С. 41–44.
41. Буев Д.Л., Тимошенко А.В. Оптимальные схемы разделения синтетических жирных кислот C₅–C₂₀ // Хим. промышленность. 2000. № 5. С. 24–27.
42. Тимошенко А.В., Глушаченкова Е.А., Осипова Т.А. Выбор оптимальной структуры блока разделения C₄–C₆ углеводородов газодифракционирующих установок // Хим. промышленность. 1999. № 2. С. 49–52.
43. Manan Z.A., Banares-Alcantara R. A new catalog of the most promising separation sequences for homogeneous azeotropic mixtures. I. Systems without boundary crossing // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 5795–5809.
44. Guanghong Li, Peng Bai. New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation // Ind. & Chem. Eng. Res. 2012. V. 51. P. 2723–2729.

45. Hernández S. Analysis of energy-efficient complex distillation options to purify bioethanol // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. № 4. P. 597–603.
46. Пирог Л.А. Оценка эффективности агентов при разделении неидеальных смесей экстрактивной ректификацией : дис. ... канд. техн. наук. – М., 1987. 204 с.
47. Бенюнес Хассиба. Закономерности разделения азеотропных смесей в присутствии селективных разделяющих агентов : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2002. 185 с.
48. Фролкова А.К. Разработка технологических схем разделения полиазеотропных смесей с использованием автоэкстрактивной ректификацией : дис. ... канд. техн. наук. – М., 1980.
49. Бенюнес Хассиба, Раева В.М., Фролкова А.К. Особенности разделения многокомпонентных смесей в присутствии селективных растворителей / Сб. тезисов докладов VII Междунар. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2001» – 2-я школа молодых ученых. Ярославль, 2001. С. 35–37.
50. Иванова Л.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 19–26.
51. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза множества схем необратимой ректификации зеотропных смесей. // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 6. С. 603–609.
52. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.
53. Иванова Л.В. Разработка термодинамически эффективных схем ректификации многокомпонентных промышленных смесей : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2005. 166 с.
54. Тимошенко А.В., Паткина О.Д., Серафимов Л.А. Синтез технологических схем ректификации, включающих сложные колонны // Хим. технология. 2001. № 6. С. 36–43.
55. Анохина Е.А. Разработка энергосберегающих технологий экстрактивной ректификации, включающих сложные колонны с боковой секцией : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2004. 317 с.
56. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Иванова Л.В. Комплексы экстрактивной ректификации, включающие сложные колонны с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 5. С. 491–498.
57. Тимошенко А.В., Моргунов А.В., Анохина Е.А. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей в комплексах колонн с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 6. С. 649–654.
58. Скворцова М.И., Тимошенко А.В., Рудаков Д.Г. Синтез технологических схем ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками: зеотропные смеси // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 1. С. 98–107.
59. Скворцова М.И., Тимошенко А.В., Рудаков Д.Г. Синтез технологических схем экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 653–668.
60. Brito R.R., Maciel M.R.W., Meirelles A.A. New extractive distillation configuration for separating binary azeotropic mixtures / Materials of the First European Congress on Chemical Engineering. – Florence, Italy. May 4–7, 1997. V. 2. P. 1333–1336.
61. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Григорьева А.А. Способ обезвоживания этанола экстрактивной ректификацией с этиленгликолем : пат. 2454261 Российская Федерация. № 2009118124; заявл. 14.05.2009; опубл. 27.06.2012, Бюл. № 18, 5 с.
62. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Тимофеев В.С. Способ разделения смеси ацетон хлороформ азеотропного состава экстрактивной ректификацией : пат. 2207896 Российская Федерация. № 2002107039; заявл. 21.03.2002; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19. 4 с.
63. Lei Z.G., Zhou R.Q., Duan Z.T. Process improvement on separating C4 by extractive distillation // Chem. Eng. J. 2002. V. 85. P. 379–386.
64. www.uhde.biz.
65. Gutiérrez-Guerra R., Segovia Hernández J.G., Hernández S. Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation // Chem. Eng. Res. & Design. 2009. V. 87. P. 145–152.
66. Долматов Б.Б. Области оптимальности исходных составов при экстрактивной ректификации : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. 205 с.
67. Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 163–171.
68. Анохина Е.А., Сидорова Ю.И., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси ацетон – метанол с водой в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 118–124.
69. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Новикова Е.Н. Влияние состава исходной смеси на

энергетическую эффективность комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси аллиловый спирт–аллилацетат / Материалы конф. РХТУ им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». Москва, 2006. С. 41–42.

70. Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат с диметилформамидом // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 10. С. 627–633.

71. 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.

72. Павленко Т.Г., Фролова А.К., Ханина Е.П., Перфильева А.С., Тимофеев В.С. О роли флегмы в процессах экстрактивной и автоэкстрактивной ректификации // В сб. «Основной органический синтез и нефтехимия». – Ярославль: ЯПИ. Вып. 19. 1983. С. 76.

73. Иванова Л.В., Прохоренкова Н.М., Суркова Е.А., Моргунов А.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С. Энергосберегающие технологии автоэкстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ–*n*-бутанол–диметилформамид // Теор. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 6. С. 621–627.

74. Моргунов А.В. Разработка энергосберегающих схем экстрактивной ректификации, содержащих комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. 191 с.

75. Береговых В.В., Корабельников М.М., Серафимов Л.А. Выбор оптимальной технологической схемы ректификации тройных зеотропных смесей // Хим.-фарм. журн. 1984. № 3. С. 350–354.

76. Береговых В.В., Корабельников М.М., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза и анализа технологических схем ректификации // Хим.-фарм. журн. 1985. № 3. С. 202–206.

ENERGY SAVING IN EXTRACTIVE DISTILLATION

E.A. Anokhina[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: anokhina.ea@mail.ru

The basic approaches are considered to the creation of energy efficient flowsheets for extractive distillation (ED). A brief analysis of works dedicated to the choice of effective entrainer, of optimal ED flowsheets parameters and the use of certain special methods to reduce ED power consumption (heat exchange between the condensing and evaporating streams of various distillation columns, combination of the principle of heat pump and heat and cold supply stepped by the height of column). The focus is the development of energy-saving technologies on the base of the optimal structure of the schema partition identification. The classic ED flowsheets and ED flowsheets with partly coupled thermally and material flows (PTCDS). Algorithms are described for synthesis of flowsheets manifold based on the graph theory. ED flowsheets with PTCDS to separate mixtures of a number of industrial products are demonstrated such as C4 fraction of dehydrogenation ED with acetonitrile, aromatic separation from the reforming and vapor cracking fractions with N-formylmorpholine, ethanol-water mixture with ethylene glycol. Analysis of the literature and the author's research showed that the energy efficiency of the PTCDS extractive distillation of various mixtures is quite different: energy consumption reducing in PTCDS can be small (~ 1.5%), such as ED mixtures of ethyl acetate-ethanol with dimethylsulfoxide, and may increase up to 20-30%, as at ED of the mixture acetone-chloroform with N,N-dimethylformamide. At the paper you will find original author's hypothesis about the causes of various energy efficiency of the PTCDS for various mixtures separation by ED.

Key words: extractive distillation, energy saving, partially thermally coupled flow sheets.