

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В РЕКТИФИКАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ СО СВЯЗАННЫМИ ПОТОКАМИ

**А.В. Тимошенко, профессор, Е.А. Анохина, доцент, Д.Г. Рудаков, аспирант,
В.С. Тимофеев, профессор, Г.И. Тациевская, старший научный сотрудник,
Ю.В. Матюшенкова, студент**

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail: timoshenko@mitht.ru

Представлен обзор современного состояния технологий ректификации основанных на применении комплексов с полностью и частично связанными потоками. Приведены данные по энергоэффективности комплексов.

The current state of distillation technologies based on the use of complexes with fully and partially bound threads is described. Data on the energy efficiency of complexes are presented.

Ключевые слова: ректификация, комплексы, энергосбережение.

Key words: distillation, complexes, energy saving.

Процессы разделения многокомпонентных смесей органических продуктов в нефтехимии и нефтепереработке являются одними из самых сложных и энергоемких в химической и нефтехимической промышленности. Наиболее широко распространенным методом разделения является ректификация, которая характеризуется низким коэффициентом полезного действия и высокими удельными затратами энергии. Процесс ректификации является термодинамически необратимым, что приводит к зависимости затрат энергии и производства энтропии от последовательности выделения фракций, т.е. от пути его проведения. Поэтому структура технологической схемы ректификации предопределяет энергетическую эффективность процесса [1], а задача синтеза оптимальной технологической схемы является одной из важнейших в химической технологии.

Одним из основных направлений энергосбережения при ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу. Такой подход реализуется в виде комплексов с полностью связанными тепловыми и материальными потоками (FTCDS) и был впервые предложен отечественными исследователями [2], однако сложность управления долгое время препятствовала их внедрению в промышленном масштабе. Промежуточными вариантами по термодинамической эффективности между классической ректификацией и FTCDS служат технологические схемы, включающие комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCDS). FTCDS полностью, а PTCDS частично обеспечивают теплоинтеграцию и исключают термодинамически вредные процессы смешения потоков.

Нами к настоящему времени предложены методы синтеза и алгоритмы выбора типа комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками, обеспечивающего

наибольшую энергетическую эффективность [3, 4]. Применение таких PTCDS как элементов технологической схемы ректификации обеспечивает снижение энергозатрат на разделение до 30%.

Обычно комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками находят применение при разделении зеотропных смесей. Однако в последнее время выявлено, что их использование возможно, целесообразно и энергетически выгодно и для разделения близкокипящих и азеотропных смесей методом экстрактивной ректификации.

В работе рассмотрены различные способы снижения энергозатрат на процесс ректификации за счет повышения ее термодинамической эффективности, приведены примеры реализации промышленных процессов в комплексах с полностью или частично связанными тепловыми и материальными потоками.

Причиной термодинамических потерь при обычной ректификации в простой колонне являются необратимые процессы смешения в зонах питания и на каждой тарелке (уровне), а также конечные движущие силы процесса. Наличие конечных движущих сил можно отнести к «полезной» необратимости, поскольку именно за их счет возможно осуществление процесса при конечных размерах колонны и конечном времени. Процессы необратимого смешения, напротив, можно отнести к «вредной» необратимости, которая приводит к увеличению производства энтропии и снижению термодинамической эффективности ректификации. Обратимая ректификация идеальных бинарных смесей была впервые рассмотрена в работе [5] и исследована в [6, 7]. Полностью обратимый процесс многокомпонентной ректификации описан в работах [8–11], а также подробно проанализирован в монографии [12]. Он имеет ряд характерных особенностей, в силу которых не может быть в полной мере реализован на практике:

1. Установление равновесия между фазами в каждом сечении колонны;
2. Бесконечное число ступеней разделения;
3. Бесконечно малая скорость изменения состава и количества контактирующих фаз;
4. Дифференциальный подвод тепла в испаряющей и отвод холода от укрепляющей секции аппарата;
5. Наличие на каждой стадии разделения ($n-2$) распределенных компонентов между кубом и дистиллятом, где n – число компонентов, поступающих на разделение.

Существование множества вариантов технологических схем обусловлено термодинамической необратимостью процесса ректификации. Если осуществить обратимую ректификацию, то все множество технологических схем «схлопывается» в один вариант. Основные идеи обратимой ректификации были использованы при создании ректификационных схем разделения со связанными тепловыми и материальными потоками.

Используя некоторые особенности, реальную ректификацию можно приблизить к обратимому процессу. Например, путем осуществления промежуточного подвода тепла и холода по высоте колонны [3]. Можно также использовать разделение с полностью распределенными между кубом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью. В этом случае имеется ряд вариантов технической организации процесса, обладающего структурными особенностями термодинамически обратимой ректификации [2, 14, 15]. Они характеризуются тем, что в каждой секции испаряется не более одного компонента, и имеют следующие принципиальные особенности:

1. Общее число секций для разделения n -компонентной смеси равно $n(n-1)$ вместо $(2n-1)$ как в обычной схеме;
2. Достаточно иметь только один дефлегматор и один кипятильник независимо от числа разделяемых компонентов;
3. Ключевыми компонентами являются два крайних по летучести компонента;
4. В продуктовой колонне получается n продуктов заданной чистоты.

В термодинамическом отношении рассматриваемый способ разделения характеризуется наличием только «полезных» термодинамических потерь при массопередаче на каждой тарелке. Термодинамические потери при смешении потоков в районе питания и на концах колонн отсутствуют. Таким образом, в реальном процессе можно использовать только две особенности обратимой ректификации:

1. промежуточный подвод и отвод тепла по высоте колонны;
2. разделение с полностью распределен-

ными между кубом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью.

В первом случае требуется переход от классической адиабатической ректификации к неадиабатическому аппарату. Во втором случае для исключения процесса необратимого смешения в зоне питания требуется обеспечить коллинеарность балансовой прямой и ноды жидкость-пар в точке питания. Такой подход приводит к комплексам, которые относятся к классу схем с обратимым смешением потоков. Промежуточное положение между обычными схемами ректификации и комплексами с полностью связанными тепловыми потоками занимают комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCDS). К ним относят колонны с боковыми отпарными или укрепляющими секциями, префракционаторами, а также другие конструктивные решения. Для PTCDS число теплообменных аппаратов J может лежать в интервале $2 \leq J \leq 2(s-1)$, где s – число продуктовых фракций.

Идея создания реальных ректификационных установок, по структуре соответствующих обратимой ректификации, принадлежит Российским ученым, среди которых особо необходимо отметить Ф.Б. Петлюка и Л.А. Серафимова [2, 14, 15]. Основопологающей идеей в таких системах является отказ от традиционных простых двухсекционных колонн и переход к принципиально иной схеме разделения.

Исключение процесса необратимого смешения в зоне питания возможно только при условии полного совпадения концентрационных параметров исходной смеси и состава на тарелке с учетом их агрегатного состояния. Для ректификации многокомпонентных смесей это реализуется только при условии коллинеарности линии материального баланса и ноды жидкость-пар в точке питания. В обычных ректификационных колоннах при четком разделении такого совпадения добиться невозможно. Исключением является случай S-образности траектории ректификации [16]. Решить задачу можно только путем организации процесса нечеткого разделения с полностью распределенными между кубовым продуктом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью.

Термодинамические преимущества такого способа разделения обусловлены отсутствием термодинамических потерь при смешении потоков, а также термодинамических потерь при подводе и отводе тепла во всех точках вывода промежуточных по летучести продуктов. Движущие силы процесса массообмена в этом случае распределены по высоте колонны значительно более равномерно, чем при обычном способе ректификации. Все это приводит к зна-

чительному снижению термодинамической работы разделения и энергозатрат.

Однако комплексы с обратимым смешением потоков имеют существенный недостаток: с увеличением числа разделяемых компонентов резко возрастает число секций. Например, при $n = 5$ число секций равно 20 вместо 8 в обычной

схеме. Комплексы с обратимым смешением потоков являются частным случаем более широкого класса ректификационных комплексов со связанными тепловыми потоками. Основное представление о зонах термического связывания можно получить из рис. 1.

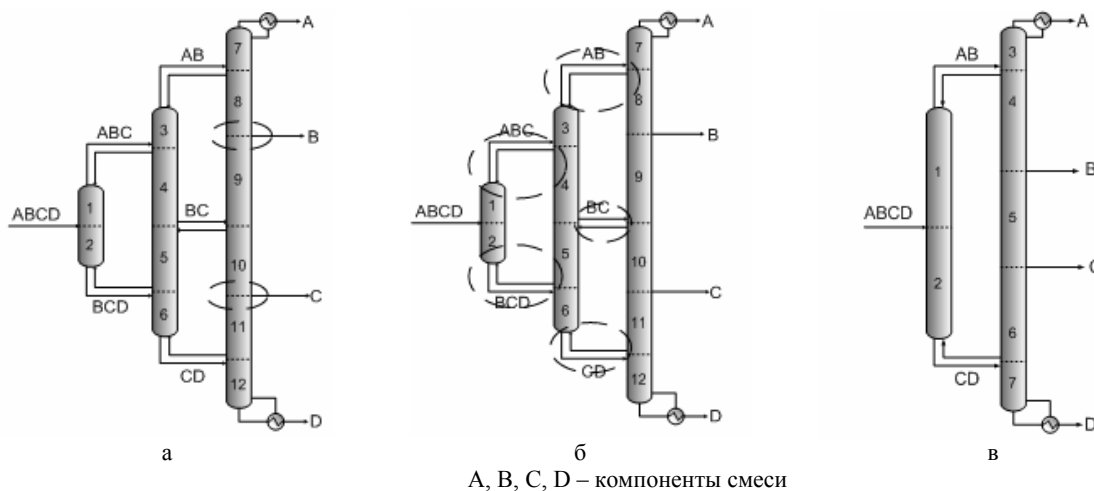


Рис. 1. Зоны теплоинтеграции (а) и термического связывания (б) в комплексе FTCDS, комплекс со связанными тепловыми потоками (в).
A, B, C, D – компоненты смеси

Характерными особенностями таких схем является то, что промежуточные по летучести продукты выделяются во внутренних точках схемы (точках, связанных с двумя различными секциями), и тепловые потоки всех колонн связаны между собой. При этом в каждой двухсекционной колонне ключевыми не обязательно являются крайние по летучести компоненты. Затраты на разделение в этом случае несколько возрастают ввиду термодинамической необратимости при смешении потоков в точках питания, однако уменьшается число ректификационных секций и ступеней разделения. В ряде случаев необратимость в точках питания может оказаться весьма незначительной. Так, если в четырехкомпонентной смеси A, B, C, D компоненты A и B, а также C и D имеют близкие относительные летучести, то схема со связанными тепловыми потоками, изображенная на рисунке 1в (7 секций), в термодинамическом отношении практически не уступает схеме с обратимым смешением потоков (12 секций).

В целом комплексы с обратимым смешением потоков и со связанными тепловыми потоками позволяют существенно снизить энергетические затраты на разделение за счет приближения их к процессу обратимой ректификации. В каждом конкретном случае этот выигрыш зависит от состава разделяемой смеси и соотношения относительных летучестей разделяемых компонентов.

Вместе с тем комплексы с обратимым смешением потоков и со связанными тепловыми потоками обладают недостатками, которые дли-

тельное время тормозили их внедрение в промышленность. К этим недостаткам относятся необходимость поддерживать одно и то же давление во всех колоннах комплекса, увеличение числа ступеней разделения, а также усложнение схемы регулирования.

Создание в конце прошлого века концепции «термодинамически эквивалентных конфигураций» [17] и дальнейшее ее развитие в работах [18–20], позволило предложить более управляемые FTCDS. Вместе с развитием методов контроля и управления технологическими процессами это создало предпосылки для более активного внедрения в промышленную практику таких энергосберегающих решений. Термодинамически эквивалентные конфигурации фактически различаются только распределением секций комплекса между реальными колоннами (рис. 2). Однако, для этого набора технологических схем характерно, что контроль и управление схемами 2 и 4 существенно легче, чем первой и третьей [20].

В рамках идеи термодинамически эквивалентных схем проводится ряд исследований, направленных на сопоставление их по термодинамической и энергетической эффективности. В частности, в работе [21] проведено сопоставление 6 альтернативных FTCDS схем (рис. 3) для разделения трехкомпонентной смеси *n*-пентан(40%)-*n*-гексан(20%)-*n*-гептан (40%). Следует отметить, что действительно полностью эквивалентными FTCDS по структуре потоков пара и жидкости, числу кипяtilльников и конденсаторов, зон обратимого смешения потоков являются только схемы PU-

V и PU-L. Остальные представляют собой некоторые переходные структуры от схем с обратным смешением потоков к комплексам FTCDs. Такой переход показан, в частности, авторами [22]. Ясно, что такого типа системы разделения имеют право на существование, они,

видимо, могут обеспечить лучшую управляемость за счет снижения числа паровых и возвратных потоков между колоннами комплекса [17,23], однако, называть их термодинамически эквивалентными не совсем верно.

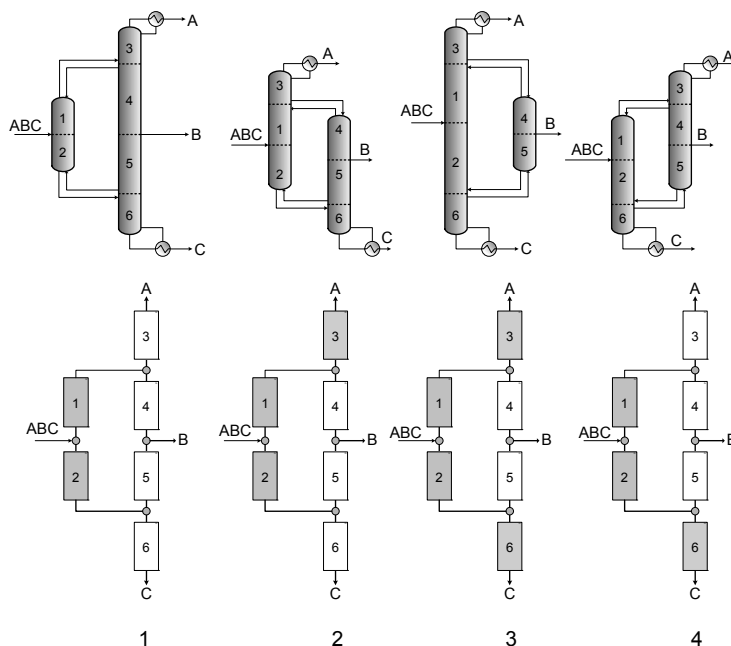


Рис. 2. Термодинамически эквивалентные структуры комплексов FTCDs для ректификации трехкомпонентных смесей.

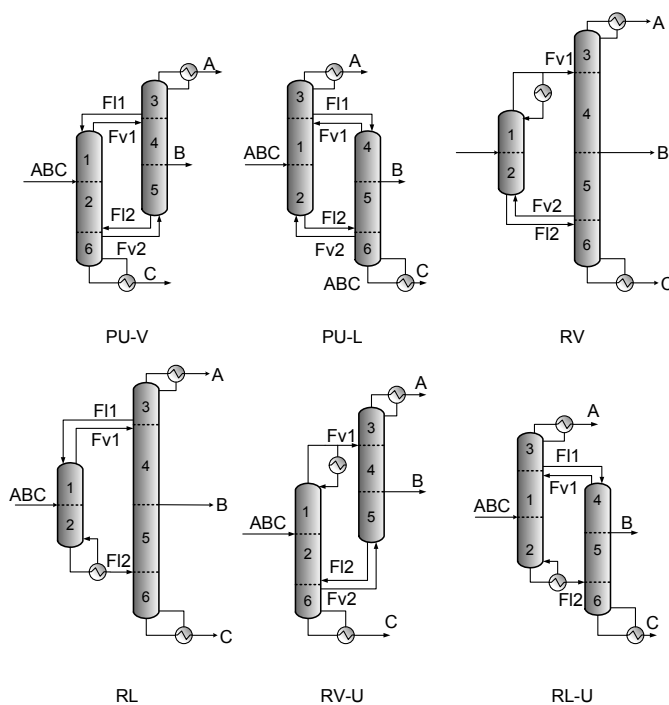


Рис. 3 Технологические схемы со связанными потоками, исследованные в [21].

A – *n*-пентан, B – *n*-гексан, C – *n*-гептан.

Это, собственно, и подтверждается рассматриваемым исследованием [21], как будет видно из дальнейшего анализа работы. В качестве критерия термодинамической эффективности η авторы используют отношение минимальной работы разделения к общей работе разделения. В табл. 1 представлены полученные в работе дан-

ные по энергетической и термодинамической эффективности рассмотренных схем. Видно, что энергозатраты на разделение для промежуточных структур в ряде случаев (PU-V, RV) незначительно отличаются от традиционного комплекса FTCDs (схема 1 на рис. 2). По термодинамической эффективности 5 из 6-ти предло-

женных структур хуже, чем традиционный FTCDS. С одной стороны, полученные авторами результаты подтверждают, тот факт, что повышение термодинамической эффективности не всегда влечет за собой снижение затрат на разделение. Например, схема RL, худшая по термодинамическому критерию, имеет и максимальное энергопотребление, схема FTCDS, имеющая минимальные энергозатраты на разделение, не является лучшей по термодинамическим параметрам, поскольку лучшим показателем обладает схема PU-V. С другой стороны, полученные результаты вызывают некоторые сомнения, поскольку, если варианты PU-V и PU-L полностью идентичны по структуре потоков FTCDS и друг другу, то и термодинамическая эффективность, и паропроизводительность, и энергопотребление должны быть одинаковы.

В работе [24] предлагается с целью улучшения управляемости комплексами ректификации сократить число паровых связей между колоннами. При разделении трехкомпонентных смесей это требует модификации FTCDS добавлением кипятильника или конденсатора (рис. 4). При увеличении числа продуктовых фракций появляется

возможность исключения некоторых паровых связей комплекса не только по дистилляту или кубовому продукту первой колонны комплекса FTCDS, но и по боковым отборам без добавления дополнительного теплообменного оборудования путем исключения из термического связывания ВС парового потока (рис. 5).

Таблица 1. Сопоставительные данные по термодинамической и энергетической эффективности схем, рассмотренных в [21].

Схема	Суммарная нагрузка на кипятильники, кВт	Термодинамическая эффективность, $\eta\%$
1*	604.9	31.82
PU-L**	626.3	30.57
PU-V**	607.3	32.31
RL**	702.4	29.24
RV**	607.7	31.55
RL-U**	697.5	29.16
RV-U**	627.8	30.86

* по рис. 2

** по рис. 3

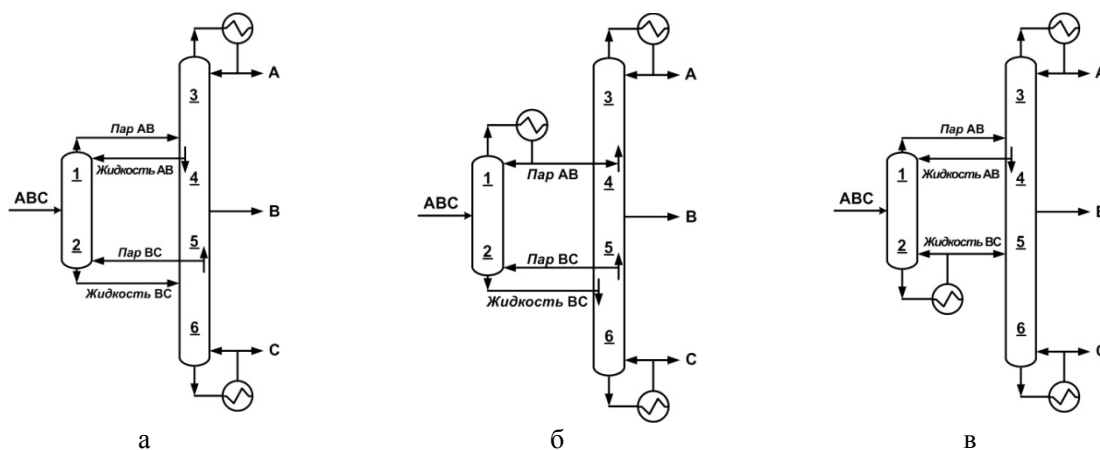


Рис. 4. Комплекс FTCDS для разделения трехкомпонентной смеси (а), и его образ с редуцированной по пару связью (б, в).

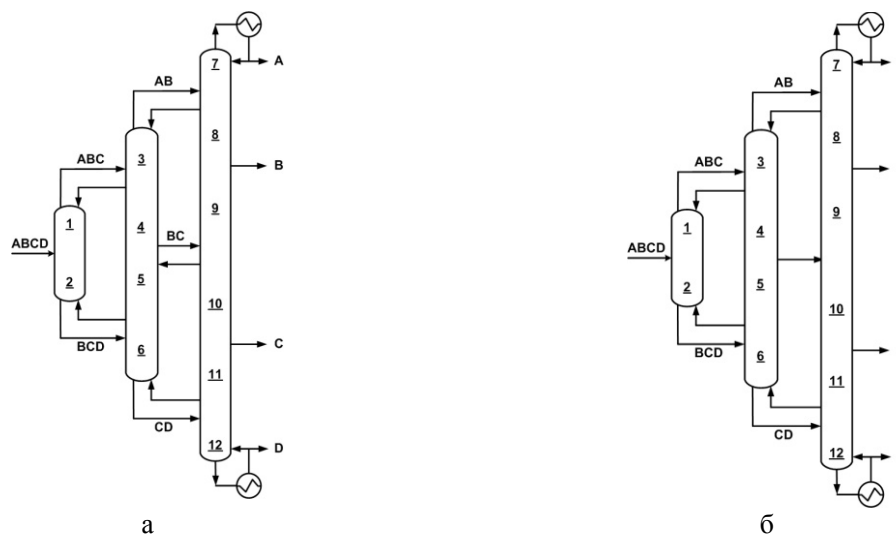


Рис. 5. Комплекс FTCDS для разделения четырехкомпонентной смеси (а) и его образ с редуцированной по пару связью BC (б).

Очевидно, что такой подход может быть реализован только при числе продуктовых фракций не менее четырех, и это существенно сужает область его применения.

Достаточно длительное время для моделирования и оценки экономической и энергетической эффективности FTCDs использовали алгоритмы Фенске-Андервуда, однако в последние годы все активнее исследователей привлекают строгие методы расчета и оптимизации этих комплексов [25]. Это дает возможность более точно оценить практическую значимость того или иного решения и особенно важно для случаев «перераспределения» секций между реальными аппаратами, поскольку приближенные методы не дают возможности оценить разницу в энергопотреблении.

В частности, авторами [26] показано, что при разделении смеси углеводородов этилена (1.28%), пропилена (7.6%), пропана (23.12%), изобутана (14.43%), бутена-1 (26.83%), *n*-бутана (4.09%), изопентана (9.4%), *n*-пентана (10.08%), *n*-гексана (3.17%) мол. системы DWC и FTCDs потребляют на 20%, а система с предфракционатором на 19% меньше, чем система, работающая по первому заданному разделению. Подробное исследование возможности модернизации системы разделения C_4 - C_{6+} фракции углеводородов с небольшой примесью пропана проведено в [27]. Рассмотрено несколько вариантов технических решений, в том числе путем замены системы колонн, работающих по первому заданному разделению, на сочетание депропанизера и комплекса с обратимым смешением потоков или использование для ректификации бутан-пентановой фракции колонны с перегородкой (DWC). Авторы делают вывод о необходимости осторожно подходить к выбору технического решения, делая выбор между DWC и системами со связанными потоками, поскольку в ряде случаев по экономическим параметрам, особенно при реконструкции производств [28] последние могут оказаться более экономически эффективными.

Достаточно интересны результаты исследований авторов [21], которые, пользуясь алгоритмами, разработанными в [29], провели сравнение термодинамически эквивалентных технологических схем FTCDs для разделения трехкомпонентной смеси *n*-пентана (40%), *n*-гексана (20%) и *n*-гептана (40%) по термодинамической и энергетической эффективности. Установлено, что классический комплекс FTCDs потребляет энергии меньше и характеризуется большей термодинамической эффективностью, чем его «термодинамически эквивалентные» аналоги. Более того, некоторые из аналогов потребовали для разделения затрат энергии на 16% больше, несмотря на то, что их термодинамические показатели достаточно близки. Это еще раз под-

тверждает тот факт, что высокая термодинамическая эффективность не всегда обеспечивает значительное энергосбережение. В [30] предлагается использовать комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками в технологиях, связанных с переработкой нефти. В частности, авторы предлагают заменить традиционные схемы из простых ректификационных колонн в процессе выделения ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы) из продуктов риформинга на технологические комплексы, содержащие FTCDs (рис. 6а). В своих расчетах они показали, что энергозатраты при этом снизятся на 13%, а капитальные затраты – на 4%, что немаловажно при высокой производительности таких производств. В [31] авторы продолжили свои исследования, в результате они предложили новый вариант организации процесса разделения бензола, толуола и ксиолов в комплексе со связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 6). Структура комплекса, представленная на рис. 6б, обычно называется «сателлитной» или «распространенной» (extended), а структуры, на рис. 6а – «классическими». Полученная схема обеспечивает до 29% экономии энергии на проведение разделения по сравнению с ранее предложенным вариантом (рис. 6а). Кроме того, авторы предлагают использовать аналогичные комплексы при разделении этана, пропана и бутана. Это позволяет снизить энергозатраты на разделение на 23% по сравнению с традиционной технологической схемой, состоящей из простых колонн. Исследована и возможность применения «сателлитной» структуры с несколько иной организацией потоков для ректификации бензол-толуол-ксилольной фракции и установлено, что при этом достигается требуемая чистота продуктовых потоков и экономия энергии на 9.7% по сравнению с традиционной трехколонной схемой [32].

Авторами [33, 34] было показано, что существуют термодинамически эквивалентные варианты организации процесса, обладающие теми же свойствами, но имеющие отличную структуру от классических схем FTCDs. Это объясняется наличием в этих комплексах термических связей между колоннами (т.е. связей, включающих прямые и обратные потоки). Если же «разрезать» ректификационную колонну на уровне ввода питания, получатся две секции (рис. 6в), которые будут соединяться между собой потоками жидкости и пара, аналогичными термическим связям между колоннами в комплексе со связанными тепловыми и материальными потоками. Исходя из этого, у комплекса появляются структурные степени свободы, число которых равно числу термических связей, т.е. $2(n-2)$. Общее число термодинамически эквивалентных вариантов становится рав-

ным $2^{2(n-2)}$. Чтобы получить все возможные варианты, авторы предлагают разбить колонны комплекса на секции. Тогда в схеме появляются «подвижные» секции – части колонны,

имеющие термические связи с другими колоннами. Таким образом, перебирая положение таких секций можно получить все возможные варианты технологических схем.

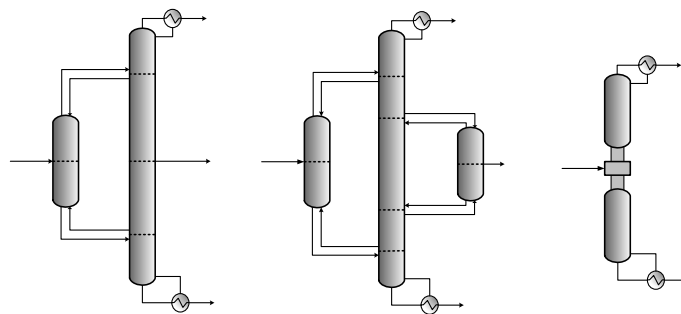


Рис. 6. Комплексы для разделения смеси бензол-толуол-ксилолы (а, б) и ректификационная колонна, разбитая на секции (в).

Колонны с перегородками (Dividing-Wall columns) являются одним из примеров реализации внутренней теплоинтеграции и представляют собой аппараты, которые по структуре потоков близки к схемам с полностью связанными тепловыми и материальными потоками. Впервые колонны с перегородкой (DWC) были предложены для снижения энергопотребления при ректификации еще в 1949 году [35]. При этом теоретическое обоснование снижения энергозатрат на разделение отсутствовало. Только с разработкой теории обратимой ректификации и выявлением структуры комплексов FTCDS стало ясно, что эти два варианта организации разделения многокомпонентных смесей представляют собой практически идентичные с точки зрения термодинамики, но конструктивно различающиеся технические решения.

Авторы [36], проведя подробное исследование истории создания DWC, подчеркивают, что сама идея расположения вертикальной перегородки в колонне с целью снижения затрат на разделение была предложена еще раньше. Уже в 1936 году в Голландии, а затем и в США были запатентованы такие решения. Однако эквивалентной FTCDS структуре потоков и тепла соответствует только патент 1949 года [35].

Таким образом, рассматривая DWC, нужно всегда обращать внимание на структуру потоков в этих сложных колоннах. В зависимости от требований они могут соответствовать как комплексам FTDCS, так и сложным колоннам с частично связанными тепловыми и материальными потоками, а то и выполнять совершенно иные функции. Например, получение одного продукта разного качества можно добиться, располагая перегородку в верхней части укрепляющей или в нижней части исчерпывающей секции колонны. Соответственно, в отличие систем с теплоинтеграцией потоков эти технические решения будут иметь больше теплообменного оборудования, чем простая колонна.

В настоящее время DWC являются уже достаточно распространенными техническими решениями, и все больше и больше привлекают внимание промышленных корпораций. Первая колонна с перегородкой, работающая как FTCDS, была пущена в эксплуатацию в Людвигшафене, Германия, фирмой BASF. Самые крупные колонны имеют диаметр 5.2м и высоту до 100м. Наиболее успешным опытом реализации таких технических решений обладает фирма BASF. К 2004 году только этой компанией использовалось 30 установок, имеющих в своем составе DWC [37]. В 2009 году – уже 70 установок DWC [38], а общее число их в мире превысило 100 [39]. Значительных успехов также добилась компания Linde AG, разрабатывающая к настоящему времени DWC для разделения продуктов синтеза Фишера-Троппша с оценочной высотой до 107 м и диаметром 5.2 м для фирмы Sasol [40]. Следует отметить, что колонна фирмы Linde AG была первым аппаратом тарельчатого типа среди DWC, до этого все технические решения предусматривали применение регулярной насадки. Использование тарельчатых массообменных устройств в DWC позволило рассматривать их и как аппараты, пригодные для эксплуатации там, где применение насадок неэффективно или нецелесообразно по технологическим требованиям [41–46]. К настоящему времени фирма BASF уже не является единственным разработчиком колонн DWC. Очень активно в этой области работают Linde AG, Unde, UOP, а массообменные устройства разрабатывает уже не только J.Montz GmbH, но и такие известные фирмы как Sultzer Chemtech и Koch-Glitsch.

Применение DWC приводит за счет внутренней теплоинтеграции к снижению парового потока на 10–50% по сравнению с традиционными схемами ректификации [46–48]. Кроме того, можно ожидать и некоторого снижения капитальных затрат при применении DWC,

поскольку также как и FTCDs эти системы при максимальной теплоинтеграции имеют только один кипятильник и один конденсатор. Отметим, что, применение DWC эквивалентной FTCDs, требует увеличения числа ступеней разделения, что ведет к увеличению капитальных затрат. Таким образом, эти два фактора действуют разнонаправлено, и требуется экономическая оценка.

Если до 1996 года использовали фиксированные сварные перегородки, то в настоящее время в результате применения нефиксированных перегородок (расположение разделяющей перегородки может варьироваться от тарелки к тарелке или от секции к секции) удалось значительно расширить спектр применения DWC и увеличить их выпуск. В настоящее время ежегодно в строй вводятся около 5 DWC. По-прежнему лидерами в этой области является фирма BASF. Например, недавно совместно с J.Montz GmbH создана установка, позволяющая разделять в условиях глубокого вакуума смесь на 4 чистых компонента в одной колонне высотой 34м с внутренним диаметром 3.6м и одной «нефиксированной» перегородкой [38, 48, 49]. Структура такой колонны представлена на рис. 8. Применение единственной перегородки для ректификации четырехкомпонентной смеси является оправданным с точки зрения упрощения конструкции и улучшения управляемости. Но с другой стороны, такой вариант не обеспечивает реализацию структуры потоков FTCDs, и по термодинамической эффективности такой процесс будет проигрывать классическому FTCDs. Поэтому расширение такого подхода на разделение смесей с числом компонентов более четырех требует дополнительной проработки.

Исследование, проведенное авторами [42], показало, что применение DWC позволяет снизить операционные затраты на 35%, инвестиции на 25%, а установка будет занимать на 40% меньше площади по сравнению с традиционными технологиями ректификации. Последнее связано с уменьшением числа вспомогательного оборудования и, в частности, кипятильников, конденсаторов, промежуточных емкостей. Автор [50] приводит несколько иные данные по снижению капитальных затрат и энергопотребления установок, которые, по его оценкам, могут лежать в интервале 10–30%.

Также определенный интерес представляют и такие внеэкономические оценки DWC установок, как риск неисправностей, уровень неопределенности знаний о процессе, уровень влияния на окружающую среду. Считается, что во всех этих случаях имеется низкий уровень, что позволяет относить DWC установки к высококонкурентным технологическим решениям и по внеэкономическим критериям [50].

Основными проблемами, препятствующими реализации DWC в широкой промышленной практике, считались сложность управления и отсутствие опыта проектирования [44]. Эти соображения в полной мере относятся не только к DWC, но и к FTCDs, поскольку в условиях отсутствия теплообмена через перегородку данные комплексы полностью идентичны как термодинамически, так и с точки зрения величин потоков тепла, пара и жидкости.

Авторами [51] проводится сопоставление энергетической эффективности и капитальных затрат для ректификации четырехкомпонентной смеси *n*-алканов. В результате установлено, что применение как FTCDs, так и DWC нецелесообразно, если сложная колонна синтезируется путем объединения аппаратов, работающих при значительной разности давлений. Для всех случаев, когда в исходной последовательности простых колонн происходит последовательное снижение давления в аппаратах, оказалось целесообразно на первом этапе использовать простую колонну, а затем FTCDs или DWC для разделения трехкомпонентной смеси. Наибольшая экономия при переходе к FTCDs или DWC реализуется при эквимолярном составе исходной смеси. Интерес также представляют и данные по соотношению капитальных затрат на создание FTCDs и DWC. Приведенные данные свидетельствуют об относительно небольшой разнице в пользу DWC, лежащей в интервале от 0 до 10% [51].

Колонны с перегородкой могут по своей структуре соответствовать не только FTCDs процессу, но и схемам с частично связанными тепловыми и материальными потоками PTCDs. К ним относят колонны с выносными отпарными или выносными укрепляющими секциями (стриппинг-секциями). На одной колонне может устанавливаться несколько боковых секций. Такие колонны более сложны в управлении по сравнению с простыми, однако позволяют существенно снизить энергозатраты, поэтому они получили широкое применения в процессах переработки нефти. В меньшей степени такие комплексы реализуются в химической и нефтехимической промышленности.

В работе [52] было показано, что множество технологических схем из простых двухсекционных колонн 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 [4, 53] предложена стратегия синтеза множества схем, состоящих из колонн с разным числом секций, основанная на трансформации графов структур

схем из простых двухсекционных колонн.

Существенным отличием предложенных авторами [3, 4, 53] подходов к синтезу схем ректификации от традиционных комбинаторных методов является то, что структуры в различных классах эквивалентности можно рассматривать как образы и прообразы. Следовательно, такой метод синтеза может предсказывать энергетическую эффективность схем и ее преимущество при переходе от одних классов к другим. Высказано предположение, что если структура оптимальной технологической схемы, представленная в том или другом виде, сохраняет все или основные свои связи при операциях преобразования, то она порождает оптимальные решения в других классах эквивалентности [3, 4, 53]. Такая закономерность действительно наблюдается [54–56].

Другие подходы к синтезу технологических схем ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками развиваются в работах [57–60].

Очевидно, что и процесс PTCDs можно осуществить и в колонне с перегородкой. При этом DWC будет иметь число кипятильников и дефлегматоров меньшее, чем при обычной ректификации, но больше 2. Примеры таких технологических решений приведены в работе [61]. Можно использовать и схемы организации потоков, которые не являются ни аналогами FTCDs, ни PTCDs. Такие технические решения были запатентованы в 1984 году [62, 63]. Достаточно часто по имени автора такие колонны

теперь называют колонной Кайбеля (Kaibel column). Характерной особенностью такого технического решения, является то, что для разделения смеси на четыре фракции используется колонна с единственной перегородкой (рис. 7а). Они не эквивалентны FTCDs и являются некоторой комбинацией PTCDs систем с боковыми отборами продуктов. Однако, снижение капитальных затрат и упрощение конструкции колонны оказывается привлекательным при промышленной реализации таких объектов. Именно такая колонна была пущена в эксплуатацию в 2008 г. Она имеет диаметр 3.6 м и высоту 34 м. В соответствии с данными [38] такой аппарат имеет структуру расположения пакетов с регулярной насадкой, представленную на рис. 7б. Видно, что реальная конструкция несколько отлична от теоретической (рис. 7а). Несколько иной подход к реализации процесса ректификации четырехкомпонентных смесей в колонне с одной перегородкой предложен в работе [64]. В данном случае конструкция дополнена горизонтальной перегородкой, разделяющей секции 5 и 6 (рис. 7в). При этом авторы предполагают, что, исключив таким способом необратимое смещение потоков, удастся повысить термодинамическую эффективность за счет теплообмена между нижней частью секции 5 и верхней частью секции 6. Очевидно, что и эта структура DWC не отвечает схеме FTCDs, поскольку для этого требуется расположить в колонне 12 секций, разделенных, по крайней мере, двумя вертикальными перегородками.

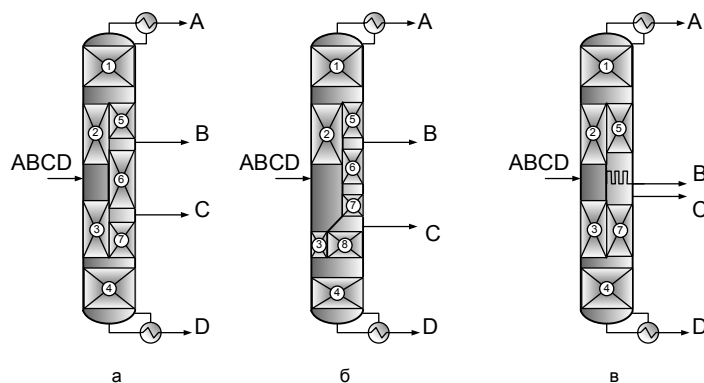


Рис. 7. Примеры структуры DWC с одной перегородкой для разделения четырехкомпонентных смесей. «Колонна Кайбеля» – (а), схема практически реализованной «колонны Кайбеля» – (б), схема колонны с вертикальной и горизонтальной перегородками – (в).

Наиболее полный обзор по современному состоянию и истории развития DWC представлен в работе [65].

Таким образом, к настоящему времени разработана методология синтеза схем с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками, накоплен достаточный опыт их эксплуатации. Это создает благо-

приятные предпосылки к более широкой реализации таких комплексов в нефтехимическом и основном органическом синтезе.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», проект № 02.740.11.0478.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Буев Д.Л. Применение графов траекторий ректификации для синтеза технологических схем разделения // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 2.

С. 172–175.

2. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский Д.М. Термодинамически оптимальный способ разделения многокомпонентных смесей // Хим. пром. 1965. № 3. С. 206–211.

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

4. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А., Паткина О.Д. Синтез оптимальных схем ректификации, состоящих из колонн с различным числом секций // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 5. С. 485–491.

5. Hausen H. Verlustfreie Zerlegung. Von Gasgemischen durch umkehrbare. Rectifikation // Z. tech. Physik. 1932. Bd. 13. № 6. S. 271–277.

6. Benedict W. Multistage separation processes // Chem. Eng. Progr. 1947. V. 43. № 2. P. 41–60.

7. Haselden G. An approach to minimum power consumption in low temperature gas separation // Trans. Instn. Chem. Engrs. London. 1958. V. 36. № 3. P. 123–132.

8. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Кирсанов И.В. Расчет оптимальных ректификационных каскадов // Хим. пром. 1964. № 6. С. 445–453.

9. Петлюк Ф.Б. Некоторые задачи оптимизации ректификационных процессов и установок: дис. ... канд. техн. наук. М., 1965. 183 с.

10. Grunberg J. The reversible separation of multicomponent mixtures / In: Advances in cryogenic engineering: Proceed. of the 1957 Cryogenic Engineering conference. – New York, 1960. V. 2. P. 27–38.

11. Scofield H. The reversible separation of multicomponent mixtures / In: Advances in cryogenic engineering: Proceed. of the 1957 Cryogenic Engineering conference. – New York, 1960. V. 3. P. 47–57.

12. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация, теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.

13. Andresen B., Salamon P. Optimal distillation using thermodynamic geometry / In: Thermodynamics of energy conservation and transport / Eds. A. DeVos, S. Sieniutycz. – Springer Verlag, 2000. P. 319–331.

14. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. – М.: Химия, 1965. 368 с.

15. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Аветьян В.С. Оптимальные схемы ректификации многокомпонентных смесей // Хим. пром. 1966. № 11. С. 65–69.

16. Серафимов Л.А., Львов С.В. К вопросу состава на тарелке питания при ректификации многокомпонентных смесей // Химия и технология топлив и масел. 1961. № 11. С. 32–34.

17. Agrawal R., Fidkowski Z.T. More operable arrangements of fully thermally coupled distillation columns // AIChE J. 1998. V. 44. P. 2565.

18. 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.

19. Caballero J.A., Grossmann I.E. Thermodynamically equivalent configurations for thermally coupled distillation // AIChE J. 2003. V. 49. № 11. P. 2864–2884.

20. Caballero J.A., Grossman I.E. Design of distillation sequences: From conventional to fully thermally coupled distillation system // Comp. & Chem. Eng. 2004. V. 28. P. 2307.

21. Hernandez S., Segovia-Hernandez J.G., Rico-Ramirez V. Thermodynamically equivalent distillation schemes to the Petlyuk column for ternary mixtures // Energy. 2006. V. 31. № 12. P. 2176–2183.

22. Тимошенко А.В. Синтез технологических схем ректификации с полностью связанными тепловыми и материальными потоками на основе графового подхода // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 3. С. 269–272.

23. Agrawal R., Fidkowski Z. New thermally coupled schemes for ternary distillation // AIChE J. 1999. V. 45. P. 485–496.

24. Agrawal R. Thermally coupled distillation with reduced number of intercolumn vapor transfers // AIChE J. 2000. V. 46. № 11. P. 2198.

25. Grossmann I.E., Aguirre P.A., Bartfeld M. Optimal synthesis of complex distillation columns using rigorous models // Comp. & Chem. Eng. 2005. V. 29. P. 1203–1215.

26. Aminudin K. A., Smith R., Thong D.Y.-C., Towler G.P. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns. Part 1: Preliminary design and optimization methodology // Trans IChemE. 2001. V. 79A. № 10. P. 701–715.

27. Aminudin K.A., Smith R. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns. Part 2: Application of dividing wall columns in retrofit // Trans IChemE. 2001. V. 79A. № 10. P. 716.

28. Bravo J.L. Select structured packings or trays? // Chem. Eng. Prog. 1997. July. P. 36–40.
29. Jimenes A., Ramirez N., Castro A., Hernandez S. Design and energy performance of alternative schemes for Petlyuk distillation system // Trans IChemE. 2003. V. 81. P. 518–524.
30. Lee J.Y., Kim Y.H., Hwang K.-S. [Application of a fully thermally coupled distillation column for fractionation process in naphtha reforming plant](#) // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. № 4. P. 495–501.
31. Kim Y.H. [A new fully thermally coupled distillation column with postfractionator](#) // Chem. Eng. Process. 2006. V. 45. № 4. P. 254–263.
32. Kim Y.H., Choi D.W., Hwang K.-S. Industrial application of an extended fully thermally coupled distillation column to BTX separation in a naphtha reforming plant // Korean J. Chem. Eng. 2003. V. 20. № 4. P. 755–761.
33. Rong B.-G., Turunen I. New heat integrated distillation configurations for Petlyuk arrangement // Chem. Eng. Res. & Des. 2006. V. 84. № A12. P. 1117–1133.
34. 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.
35. Wright R.O. Fractionation apparatus: pat. 2,471,134 U.S. 1949.
36. Stupin W.J., Lockhart F.J. Thermally coupled distillation: A case history // Chem. Eng. Progr. 1972. V. 88. № 7. P. 1–72.
37. Adrian T., Schoenmakers H., Boll M. Model predictive control of integrated unit operations: Control of a divided wall column // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. P. 347–355.
38. Olujic Z., Judecke M., Shilkin A., Schuch G., Kaibel B. Equipment improvement trends in distillation // Chem. Eng. Process.: Process Intensification. 2009. V. 48. P. 1089–1104.
39. Parkinson G. Dividing-wall columns find greater appeal // Chem. Eng. Process. 2007. V. 46. P. 8–11.
40. Becker H., Godorr S., Kreis H., Vaughan J. Partitioned distillation columns – why, when & how // Chem. Eng. 2001. V. 108. № 1. P. 68–74.
41. Ennenbach F., Kolbe B., Ranke U. Divided-wall columns – a novel distillation concept // Process Technol. Q. 2000 (Autumn). P. 97–103.
42. Kolbe B., Wenzel S. Novel distillation concepts using one-shell columns // Chem. Eng. Process. 2003. V. 43. P. 339–346.
43. Heida B., Bohner G., Kindler K. Consider divided-wall technology for butadiene extraction // Hydrocarbon Process. 2002. V. 81. 50-B-D.
44. Schultz M.A., Stewart D.G., Harris J.M., Rosenblum S.P., Shakur M.S., O'Brien D.E. Reduce costs with dividing-wall columns // Chem. Eng. Progr. 2002. V. 98. P. 64–71.
45. Spencer G., Plana Ruiz F.J. Consider dividing wall distillation to separate solvents // Hydrocarbon Process. 2005. V. 84. 50-B-D.
46. Agrawal R., Fidkowski Z.T. Are thermally coupled distillation columns always thermodynamically more efficient for ternary distillation? // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3444–3454.
47. Triantafyllou C., Smith R. The design and optimization of fully thermally coupled distillation columns // Trans IChemE. 1992. V. 70A. P. 118–132.
48. Kaibel B. Dividing wall columns, under II/Distillation / In: Encyclopaedia of Separation Sciences, Online Update 1 / Eds. I. Wilson, C. Poole, M. Cooke. – Elsevier, 2007. P. 125–133.
49. Kaibel B., Jansen H., Rietfort T., Zich E., Olujic Z. Unfixed wall: The key to a breakthrough in dividing wall column technology / In: Proceed. of the Topical Distillation Conference / Eds. H. Kister, M. Pritchard. – Washington DC: AIChE, 2007. P. 29–41.
50. Harmsen J. Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation // Chem. Eng. Process. 2010. V. 49. P. 70–73.
51. Errico M., Tola G., Rong B.-G., Demurtas D., Turunen I. Energy saving and capital cost evaluation in distillation column sequences with a divided wall column // Chem. Eng. Res. & Des. 2009. V. 87. P. 1649–1657.
52. Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.Б. Определение числа вариантов технологических схем ректификации n-компонентных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 3. С. 292–299.
53. 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.
54. Тимошенко А.В., Глушаченкова Е.А., Осипова Т.А. Выбор оптимальной структуры блока разделения C4-C6 углеводородов газодиффузионных установок // Хим. пром. 1999. № 2. С. 49–52.
55. Кузина О.Д. Разработка энергосберегающих технологических схем ректификации многокомпонентных зеотропных смесей органических продуктов: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2000. 155 с.

56. Бувев Д.Л. Разработка энергосберегающих схем ректификации, содержащих сложные колонны: автореферат дис. ... канд. техн. наук. – М., 2002. 24 с.
57. Rong B.-G., Kraslawski A., Turunen I. Synthesis of partially thermally coupled column configuration for multicomponent distillations // *Proceed. of the Eur. Symp. on Computer Aided Process Engineering-13*. 2003. P. 275.
58. Kefeng W., Yu Q., Yi Y., Pingjing Y. Synthesis and optimization of heat integrated distillation systems using an improved genetic algorithm // *Comp. & Chem. Eng.* 1998. V. 23. P. 125–136.
59. Henrich F., Bouvy C., Kausch C., Lucas K., Preuß M., Rudolph G., Roosen P. Economic optimization of non-sharp separation sequences by means of evolutionary algorithms // *Comp. & Chem. Eng.* 2008. V. 32. № 7. P. 1411–1432.
60. Wei-Zhong A., Xi-Gang Y. A simulated annealing-based approach to the optimal synthesis of heat-integrated distillation sequences // *Comp. & Chem. Eng.* 2009. V. 33. № 1. P. 199–212.
61. Agrawal R. Multicomponent Distillation Columns with Partitions and Multiple Reboilers and Condensers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 4258–4266.
62. Kaibel G. A distillation column, for separation of a multicomponent feed mixture into pure fractions, to obtain a top and a bottom product as well as one, two or more side products: EP 0 122 367 A2, 1984 ; priority data DE 3302525 (1983) (BASF AG).
63. Kaibel G. Distillation columns with vertical partitions // *Chem. Eng. Technol.* 1987. V. 10. P. 92–98.
64. Christiansen A.C., Skogestad S., Lien K. Partitioned Petlyuk arrangements for quaternary separations // *Ichem Symp. Ser.* 1997. V. 142. P. 745–756.
65. Dejanovic I., Matijasevic, Olujic Z. Dividing wall column – A breakthrough towards sustainable distilling // *Chem. Eng. Process.* 2003. V. 43. P. 339–346.