

УДК 660:51.001.57+66

## ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И УРОВНЯ БОКОВОГО ОТБОРА НА РАСХОД ЭКСТРАКТИВНОГО АГЕНТА В КОМПЛЕКСАХ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ С ЧАСТИЧНО СВЯЗАННЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И МАТЕРИАЛЬНЫМИ ПОТОКАМИ

© 2023 г. Е. А. Анохина<sup>а</sup>, \*, А. В. Тимошенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

\*e-mail: anokhina.ea@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Рассмотрена экстрактивная ректификация трех бинарных смесей (ацетон–хлороформ, ацетон–метанол, аллиловый спирт–аллилацетат) в традиционных двухколонных схемах и в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Определены оптимальные по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн параметры схем. Показано, что применение комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками обеспечивает экономию энергозатрат по сравнению с традиционной схемой на 4.4–29.2%. Выявлено, что при экстрактивной ректификации смеси аллиловый спирт–аллилацетат оптимальное значение расхода экстрактивного агента для двухколонной схемы и комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками совпадает; оптимальный расход экстрактивного агента в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками при разделении смеси ацетон–хлороформ в 1.28 раза ниже, а при разделении смеси ацетон–метанол – в 1.27 раза выше, чем в двухколонной схеме. Установлены причины этого различия.

**Ключевые слова:** экстрактивная ректификация, энергосбережение, комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками

**DOI:** 10.31857/S0040357123010013, **EDN:** QEEFYE

### ВВЕДЕНИЕ

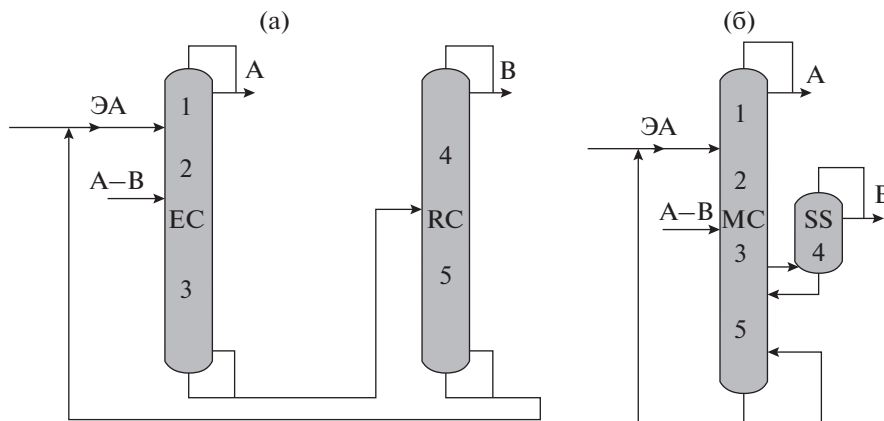
Экстрактивная ректификация (ЭР) – один из методов разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с относительной летучестью  $\alpha \rightarrow 1$ . ЭР используется в промышленности для выделения 1,3-бутадиена и изопрена из продуктов пиролиза и дегидрирования  $C_4$ – $C_5$  фракций [1–3]; разделения алкан-алкен-диеновых фракций, образующихся при дегидрировании алканов и пиролизе углеводородного сырья [1, 4]; выделения ароматических углеводородов из фракций пиролиза и риформинга и жидких продуктов коксования каменного угля [5–7]; выделения стирола из фракции  $C_8$  пиролиза [8]; очистки ароматических углеводородов от тиофена и его гомологов [9–12].

Снижение ресурсо- и энергопотребления в технологиях ЭР является актуальной задачей ввиду многотоннажности технологий и достигается за счет выбора наиболее эффективного экстрактивного агента (ЭА) для разделения конкретной смеси [13–15]; параметрической и структурной

оптимизации схем [16–18]; проведения процесса в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП) [18–20]; применения методов внешней теплоинтеграции колонн, в частности, тепловых насосов [21, 22] и неадиабатической ректификации [23].

Традиционная схема ЭР для разделения бинарных смесей (рис. 1а) включает две колонны: экстрактивную колонну (ЕС) и колонну регенерации экстрактивного агента (РС). Комплекс ЭР с ЧСТМП при разделении бинарных смесей с тяжелокипящим экстрактивным агентом представляет собой одну сложную колонну, которая состоит из основной колонны (МС) и боковой укрепляющей секции (SS) (рис. 1б).

Как отмечалось выше, параметрическая оптимизация схем ЭР – один из эффективных способов снижения энергопотребления и полных годовых затрат на проведение данного процесса. После выбора эффективного экстрактивного агента оптимизируемыми параметрами для традиционной двухколонной схемы ЭР, как правило, явля-



**Рис. 1.** Схемы ЭР бинарной смеси с тяжелокопящим экстрактивным агентом: (а) – традиционная двухколонная, (б) – комплекс с ЧСТМП. ЭА – экстрактивный агент, А и В – компоненты разделяемой смеси, EC – экстрактивная колонна, RC – колонна регенерации, MC – основная колонна, SS – боковая секция, 1–5 – секции колонн.

ются: число тарелок в экстрактивной колонне ( $N_{total, EC}$ ) и колонне регенерации ЭА ( $N_{total, RC}$ ), положение тарелок подачи питания ( $N_{F, EC}$  и  $N_{F, RC}$ ) и экстрактивного агента ( $N_{E, EC}$ ), температура ( $t_E$ ) и расход ЭА, флегмовые числа в колоннах. При проведении ЭР в комплексах с ЧСТМП параметрами оптимизации являются: число тарелок в основной колонне ( $N_{total, MC}$ ) и в боковой секции ( $N_{total, SS}$ ), положение тарелок подачи экстрактивного агента и питания в основную колонну ( $N_E$ ,  $N_F$ ), положение тарелки отбора потока в боковую секцию ( $N_S$ ), количество потока, отбираемого в SS, температура и расход ЭА, флегмовые числа в MC и SS.

Как показали результаты наших исследований [19], оптимальное положение тарелок питания в экстрактивной колонне традиционной схемы и в основной колонне комплекса с ЧСТМП практически совпадает, флегмовые числа в экстрактивной колонне и в основной колонне имеют близкие значения. При этом флегмовые числа в боковой секции комплекса с ЧСТМП, 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 > 70 мас. %). Оптимальный расход ЭА в комплексах экстрактивной ректификации (двухколонном и с ЧСТМП) для большинства исследованных смесей отличается не более чем на 10%. Однако имеются и некоторые исключения. Например, при ЭР ацетон–хлороформ (разделяющий агент – диметилформамид) азеотропного состава оптимальный расход диметилформамида (DMF) в традиционной двухколонной схеме и в комплексе с ЧСТМП совпа-

дает [19], а при разделении этой смеси других составов оптимальное значение расхода DMF в комплексе с ЧСТМП на 20–30% ниже, чем в двухколонной схеме [24]. В случае ЭР смеси ацетон–метанол (разделяющий агент – вода) ситуация обратная: оптимальный расход воды в комплексе с ЧСТМП ~ на 20–27% выше, чем в двухколонной схеме [25]. Возникает вопрос: с чем это может быть связано? Оптимальный расход экстрактивного агента в колонне ЭР традиционной схемы при фиксированных числе тарелок в колонне и температуре ЭА зависит, главным образом, от положения тарелок подачи экстрактивного агента и питания. Можно предположить, что в комплексе с ЧСТМП оптимальный расход ЭА зависит не только от указанных параметров, но и от положения тарелки отбора потока в боковую секцию ( $N_S$ ) и количества потока, отбираемого в боковую секцию (FS), причем характер этой зависимости для смесей разной природы неодинаковый.

Цель работы – исследовать влияние положения тарелки отбора потока в боковую секцию и количества потока, отбираемого в боковую секцию, на величину оптимального расхода экстрактивного агента в комплексе с ЧСТМП в зависимости от свойств разделяемой смеси и экстрактивного агента.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели рассмотрена ЭР трех смесей (табл. 1) в традиционной двухколонной схеме и в комплексе с ЧСТМП, определены оптимальные по критерию энергетических затрат параметры указанных схем. Расчеты проводили в программном комплексе PRO-II.

Расчеты всех схем проводились на 1000 кг/ч исходной смеси эквимассового состава, поступа-

**Таблица 1.** Некоторые характеристики объектов исследования при давлении 101.3 кПа

№ смеси	Смесь	Параметры азеотропов			ЭА	Компонент, выделяемый в дистилляте	
		$t_{AZ}, ^\circ\text{C}$	$x_1^{AZ}$ , мас. %	тип		ЕС или МС	РС или SS
I	Ацетон (1)–хлороформ (2)	64.5	22.0	Гомогенный с максимумом $t_{кип}$	DMF	Ацетон	Хлороформ
II	Ацетон (1)–метанол (2)	55.6	86.3	Гомогенный с минимумом $t_{кип}$	Вода	Ацетон	Метанол
III	Аллиловый спирт (1)–аллилацетат (2)	95.1	62.9	Гомогенный с минимумом $t_{кип}$	Этиленгликоль (EG)	Аллилацетат	Аллиловый спирт

**Таблица 2.** Исходные данные для моделирования схем

Параметр	Смесь I	Смесь II	Смесь III
Число теоретических тарелок в ЕС	22	35	24
Число теоретических тарелок в РС	22	14	9
Число теоретических тарелок в МС	34	40	28
Число теоретических тарелок в SS	10	9	5
Температура ЭА, $^\circ\text{C}$	60	70	80
Концентрация основного компонента в потоке ЭА, мас. %	99.90	99.90	99.90
Концентрация основного компонента в потоке дистиллята ЕС или МС, мас. %	99.50	99.50	99.50
Концентрация основного компонента в потоке дистиллята РС или SS, мас. %	99.90	99.50	99.50
Концентрация основного компонента в кубовом потоке РС или МС, мас. %	99.90	99.90	99.90

ющей в колонну при температуре кипения. Число теоретических тарелок в колоннах и температуру подачи экстрактивного агента в колонну ЭР задавали в соответствии с данными работ [19, 26]. Они приведены в табл. 2. Для моделирования ректификационных колонн использовали имеющийся в программном комплексе PRO-II алгоритм Inside-Out, в основе которого лежит строгая модель теоретической тарелки, учитывающая тепловой баланс на каждой тарелке. Данный алгоритм предполагает совместное решение уравнений материального и теплового балансов и уравнений, описывающих равновесие жидкость-пар. Все колонны в схемах работают при давлении 101.3 кПа. Для моделирования парожидкостного равновесия применяли уравнение локальных составов NRTL с параметрами, опубликованными в работе [19]. Расчет колонн проводили в проектно-поворотном варианте, задавая концентрации основного компонента в продуктовых потоках в соответствии с данными, представленными в табл. 2.

**Определение оптимальных рабочих параметров двухколонных схем ЭР.** Оптимизацию двухколонных схем проводили по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн ( $Q_{\Sigma\text{реб}}$ ). Параметрами оптимизации являлись: расход экстрактивного агента (FE), а также положение тарелок подачи потоков ЭА и питания в ко-

лонны ( $N_E, N_{F, \text{ЕС}}, N_{F, \text{РС}}$ ). Ограничения на оптимизацию – качество продуктов разделения. Оптимизацию проводили в соответствии с алгоритмом, описанным автором [27]. Результаты представлены в табл. 3.

**Определение оптимальных рабочих параметров комплексов ЭР с ЧСТМП.** Оптимизацию комплексов ЭР с ЧСТМП проводили по критерию минимума энергетических затрат в кипятильнике основной колонны ( $Q_{\text{чстмп}}$ ). Параметры оптимизации: расход экстрактивного агента (FE), величина потока пара, отбираемого из основной колонны в боковую секцию (FS), положение тарелок подачи ЭА ( $N_E$ ) и исходной смеси ( $N_F$ ), а также тарелки отбора в боковую секцию ( $N_S$ ). Ограничения на оптимизацию – качество продуктов разделения. Давление в колоннах, температуру, количество и состав питания, качество продуктовых потоков задавали такими же, как и для традиционных двухколонных схем. Оптимизацию проводили в соответствии с алгоритмом, описанным автором [27]. Результаты представлены в табл. 4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из табл. 4 видно, что проведение ЭР смесями I и II в комплексах с ЧСТМП обеспечивает суще-

**Таблица 3.** Результаты оптимизации двухколонных схем ЭР

Параметр	Смесь I	Смесь II	Смесь III
Экстрактивная колонна			
$N_{total,EC}$	22	35	24
$N_E/N_{F,EC}$	4/10	15/25	5/15
FE, кг/ч	3200	1100	3800
$RR_{EC}$	1.4	4.5	1.2
$Q_{cond,EC}$ , кВт	-167.5	-390.2	-108.3
$Q_{reb,EC}$ , кВт	339.3	414.2	320.9
Колонна регенерации			
$N_{total,RC}$	22	14	9
$N_{F,RC}$	6	9	5
$RR_{RC}$	5.3	2.6	0.5
$Q_{cond,RC}$ , кВт	-215.8	-545.6	-141.1
$Q_{reb,RC}$ , кВт	228.0	562.1	286.9
$Q_{\Sigma reb}$ , кВт	567.3	976.3	607.8

**Таблица 4.** Результаты оптимизации комплексов ЭР с ЧСТМП

Параметр	Смесь I	Смесь II	Смесь III
$N_{total,MC}$	34	40	28
$N_{total,SS}$	10	9	5
$N_E/N_F/N_S$	4/11/25	15/24/34	5/15/25
$RR_{MC}$	1.1	4.5	1.2
$RR_{SS}$	2.1	1.7	0.2
FE, кг/ч	2500	1400	3800
FS, кг/ч	1250	1100	560
$Q_{condMC}$ , кВт	-148.2	-392.6	-107.3
$Q_{condSS}$ , кВт	-107.5	-415.8	-115.5
$Q_{ЧСТМП}$ , кВт	401.9	859.4	581.3
Снижение энергозатрат относительно $Q_{\Sigma reb}$ ( $\Delta Q$ , %)	29.2	12.0	4.4

ственное снижение энергозатрат в кипятильни-ках колонн по сравнению с традиционной схемой, а в случае ЭР смеси III применение комплекса с ЧСТМП малоэффективно. Полученные результаты подтверждают критерий оценки энергоэффективности применения комплексов с ЧСТМП в ЭР бинарной смеси, сформулированный нами ранее [19]: если флегмовое число в колонне регенерации ЭА двухколонной схемы-прообраза существенно меньше 1, то экономия энергии за счет использования комплексов ЭР с ЧСТМП будет относительно невелика (менее 10%). Как видно из табл. 3, при ЭР смесей I и II флегмовые числа в RC равны 5.3 и 2.6, соответственно, и снижение энергозатрат за счет применения комплексов с ЧСТМП составляет 29.2 и

12.0%, соответственно. В случае ЭР смеси аллиловый спирт-аллилацетат  $RR_{RC} = 0.5$  и  $\Delta Q$  составляет всего 4.4%.

Из табл. 3 и 4 видно, что оптимальное положение тарелок подачи питания и ЭА в колонну ЭР традиционной схемы и в основную колонну комплекса с ЧСТМП практически совпадает. Флегмовые числа в указанных аппаратах также имеют близкие значения, при этом флегмовые числа в боковой секции существенно ниже, чем в колонне регенерации ЭА традиционной схемы.

При ЭР смеси аллиловый спирт-аллилацетат оптимальное значение расхода EG для двухколонной схемы и комплекса с ЧСТМП совпадает. В случае ЭР смеси ацетон-хлороформ оптималь-

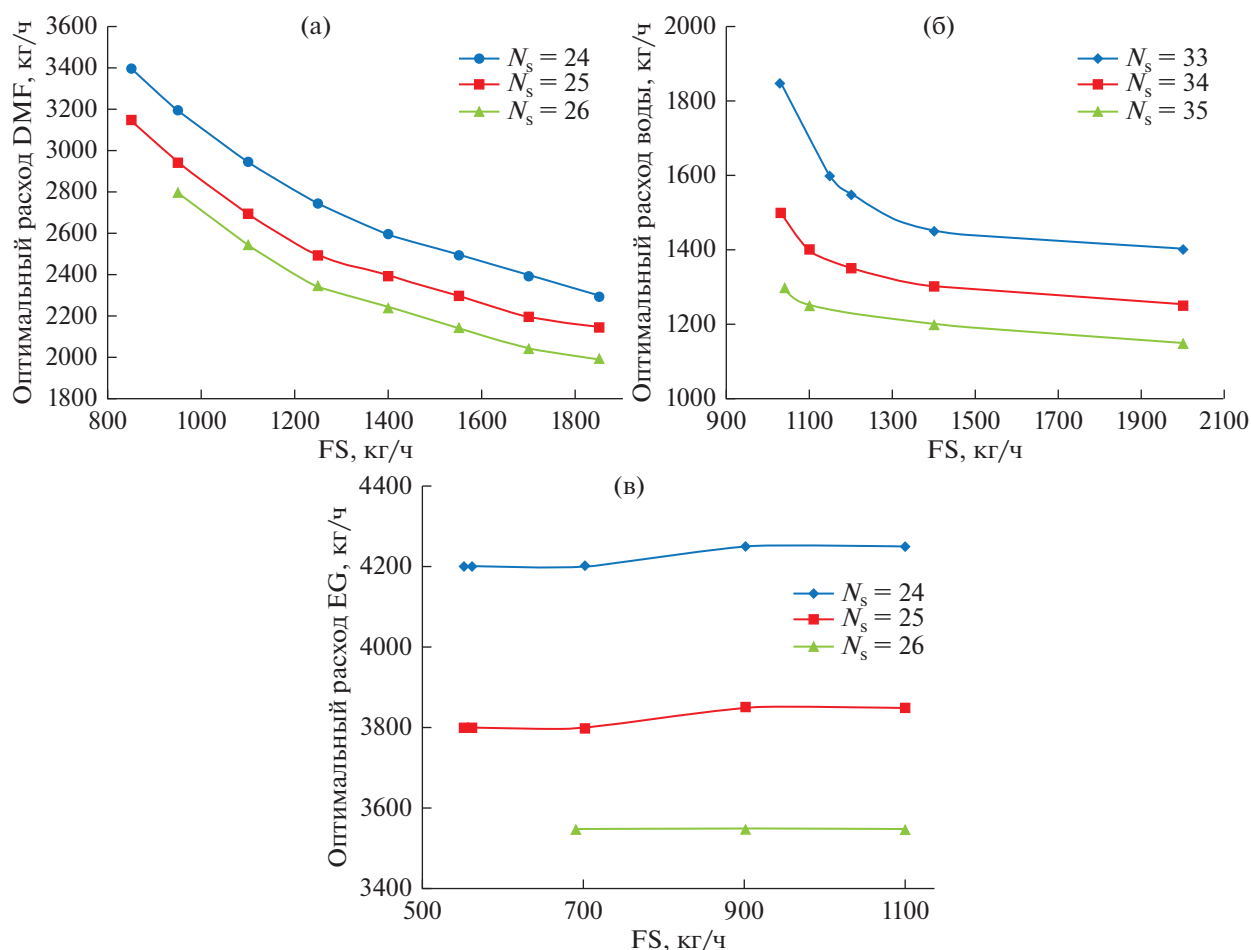


Рис. 2. Зависимость оптимального расхода ЭА от количества бокового отбора при различном положении тарелок отбора в боковую секцию: (а) – при ЭР смеси I, (б) – при ЭР смеси II, (в) – при ЭР смеси III.

ный расход DMF в комплексе с ЧСТМП в 1.28 раза ниже, чем в традиционной схеме, а в случае ЭР смеси ацетон–метанол, наоборот, оптимальный расход воды в комплексе с ЧСТМП в 1.27 раза выше, чем в двухколонной схеме. Поскольку число тарелок в экстрактивной секции колонны ЭР традиционной схемы и основной колонны комплекса с ЧСТМП практически совпадает, то для объяснения этих фактов мы исследовали влияние положения тарелки отбора в боковую секцию и количества потока, отбираемого в SS, на величину оптимального расхода ЭА в комплексах с ЧСТМП.

На рис. 2 представлены зависимости величины оптимального расхода ЭА от количества бокового отбора при различном положении тарелок отбора в боковую секцию.

Видно, что при снижении уровня отбора потока в боковую секцию величина оптимального расхода ЭА незначительно снижается (в 1.15–1.2 раза) в исследованном интервале изменения  $N_s$ . Это связано с тем, что при понижении уровня отбора пото-

ка в SS в экстрактивной секции колонны уменьшается концентрация компонента, выделяемого в дистилляте боковой секции, поэтому получение продуктов заданного качества становится возможным при меньшем расходе ЭА.

Как видно из рис. 2а при ЭР смеси ацетон–хлороформ величина оптимального расхода DMF снижается с увеличением количества бокового отбора. По-видимому, это связано с тем, что при увеличении FS в боковом потоке снижается концентрация DMF и увеличивается концентрация хлороформа (рис. 3). При этом концентрация хлороформа на тарелках укрепляющей и экстрактивной секций основной колонны снижается, а концентрация DMF в жидкой фазе в экстрактивной секции возрастает. Следовательно, чем больше FS, тем при более низком расходе DMF возможно получение продуктовых потоков заданного качества. Например, при осуществлении отбора в боковую секцию с 25 т.т. минимальный расход DMF, при котором еще возможно получение продуктов заданного качества, при FS = 850,

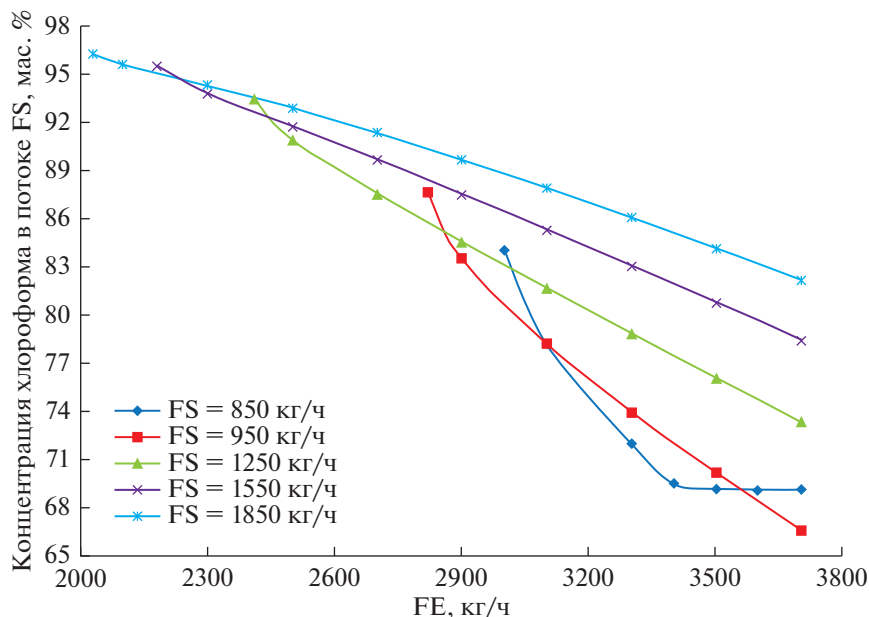


Рис. 3. Зависимость концентрации хлороформа в потоке,бираемом в боковую секцию, от количества бокового отбора при  $N_s = 25$  т. т.

1250 и 1850 кг/ч равен 3000, 2410 и 2030 кг/ч, соответственно. Также с ростом FS концентрация хлороформа в паровой фазе на верхних тарелках секции 3 существенно снижается, а концентрация хлороформа в зоне отбора парового потока из основной колонны в боковую секцию возрастает.

При фиксированном FS при снижении расхода DMF концентрация хлороформа в боковом потоке увеличивается (рис. 3). Однако при этом снижается концентрация DMF на тарелках экстрактивной секции основной колонны. Таким образом, как увеличение FS, так и снижение расхода DMF способствует увеличению концентрации хлороформа в зоне отбора парового потока в боковую секцию.

Вместе с тем, изменение количества FS и расхода ЭА оказывает неоднозначное влияние на величину энергозатрат в кипятильнике комплекса с ЧСТМП. При закрепленном расходе ЭА с увеличением FS возрастают флегмовое число и тепловая нагрузка на конденсатор боковой секции ( $Q_{\text{condSS}}$ ). При этом флегмовое число и тепловая нагрузка на конденсатор основной колонны ( $Q_{\text{condMC}}$ ) снижаются из-за того, что в укрепляющей и экстрактивной секциях основной колонны снижается концентрация хлороформа. Увеличение  $Q_{\text{condSS}}$  способствует росту  $Q_{\text{чСТМП}}$ , а снижение  $Q_{\text{condMC}}$  способствует снижению  $Q_{\text{чСТМП}}$ . С одной стороны, при фиксированном количестве FS с уменьшением расхода ЭА, уменьшается количество тепла ( $Q_E$ ), которое ЭА приносит в колонну, и это способствует росту  $Q_{\text{чСТМП}}$ . С другой стороны, уменьшается количество тепла, ко-

торое ЭА уносит с собой из колонны ( $Q_W$ ), а также снижается  $Q_{\text{condSS}}$ , поскольку в боковом отборе снижается концентрация DMF; эти два фактора способствуют снижению  $Q_{\text{чСТМП}}$ . С уменьшением расхода DMF при фиксированном значении количества бокового отбора  $Q_{\text{condMC}}$  увеличивается вследствие роста флегмового числа в основной колонне. Очевидно, что увеличение  $Q_{\text{condMC}}$  способствует росту  $Q_{\text{чСТМП}}$ . Необходимо отметить, что изменение значений  $Q_E$  и  $Q_W$ , приходящееся на каждые 10 кг/ч изменения расхода ЭА, не зависит от величины FS. Обозначим суммарное изменение факторов, приводящих к росту  $Q_{\text{чСТМП}}$ , как  $\Delta Q_+$ , а суммарное изменение факторов, приводящих к снижению  $Q_{\text{чСТМП}}$ , как  $\Delta Q_-$ . При увеличении FS от минимального до оптимального значения и одновременном снижении расхода DMF до оптимальных для каждого FS значений  $\Delta Q_- > \Delta Q_+$ , а при дальнейшем увеличении FS сверх оптимального значения ситуация меняется на противоположную.

Таким образом, при ЭР смеси ацетон-хлороформ исследованного состава с увеличением потока FS от минимального до оптимального значения одновременно происходит как снижение оптимального расхода DMF, так и уменьшение энергозатрат в кипятильнике комплекса с ЧСТМП. При дальнейшем увеличении потока FS величина оптимального расхода DMF будет также снижаться, но  $Q_{\text{чСТМП}}$  начнут возрастать. Как показано автором [27], при ЭР смеси ацетон-хлороформ азеотропного состава увеличение отбора

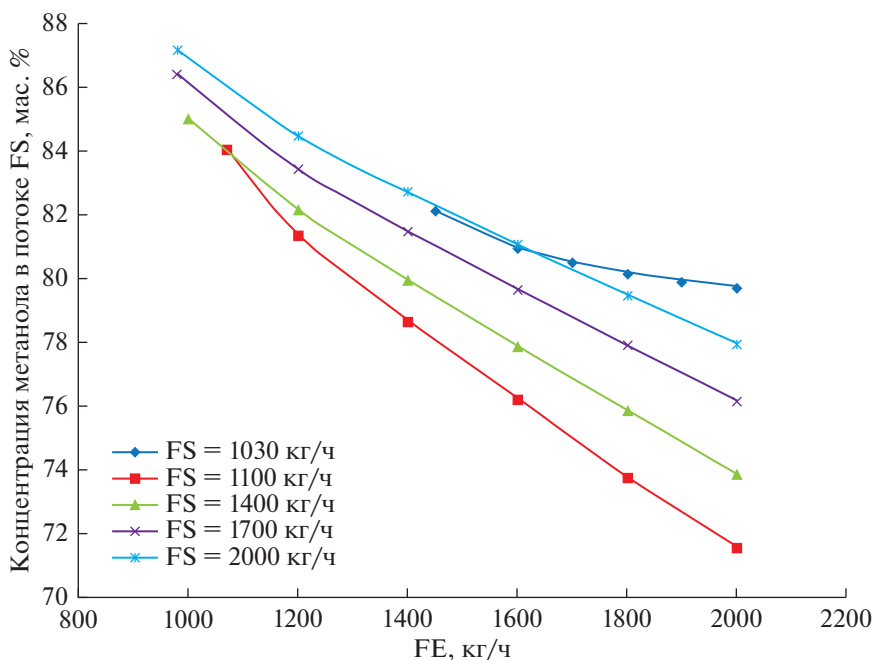


Рис. 4. Зависимость концентрации метанола в потоке,бираемом в боковую секцию, от количества бокового отбора при  $N_s = 34$  т. т.

в боковую секцию также способствует снижению оптимального расхода DMF, однако, это сопровождается ростом  $Q_{\text{ЧСТМП}}$ , поскольку при увеличении количества FS и снижении расхода ЭА во всей исследованной области варьирования данных параметров  $\Delta Q_+ > \Delta Q_-$ . Вероятно, это связано с тем, что в данном случае  $Q_{\text{condSS}}$  больше  $Q_{\text{condMC}}$  даже при минимальном значении бокового отбора, и при увеличении FS дальнейший рост  $Q_{\text{condSS}}$  превалирует над снижением  $Q_{\text{condMC}}$ . Таким образом, при ЭР смеси ацетон–хлороформ азеотропного состава глобальный минимум  $Q_{\text{ЧСТМП}}$  достигается при минимальной величине FS и расходе DMF, равном его оптимальному значению для двухколонного комплекса ЭР [27].

Анализ профилей концентраций компонентов по высоте колонны в жидкой фазе для экстрактивной колонны традиционной схемы и основной колонны комплекса с ЧСТМП показал, что при одинаковом расходе DMF концентрация хлороформа в экстрактивной секции комплекса с ЧСТМП даже при минимальном значении FS = 850 кг/ч ниже, чем концентрация хлороформа в экстрактивной секции колонны ЭР. Как отмечалось выше, с увеличением FS концентрация хлороформа в экстрактивной секции комплекса с ЧСТМП снижается, поэтому в комплексе с ЧСТМП получение продуктовых потоков заданного качества возможно при более низком расходе DMF, чем в традиционной схеме.

При ЭР смеси ацетон–метанол при увеличении FS от минимального значения до 1200 кг/ч оптимальный расход воды снижается на 3.8–16.2% (в зависимости от положения тарелки отбора в боковую секцию), а затем оптимальная величина FE практически не меняется в исследованном диапазоне варьирования количества бокового отбора (рис. 26).

Как видно из рис. 4, концентрация метанола в боковом отборе при высоких расходах воды имеет максимальные значения при минимальной величине FS. При увеличении FS на 7% от минимального значения (с 1030 до 1100 кг/ч) концентрация метанола в боковом отборе снижается, причем наиболее заметно в области высоких расходов ЭА (~ на 6–8 мас. %), а концентрация воды в боковом отборе при этом возрастает. Вероятно, это связано с тем, что вода имеет низкую температуру кипения и высокие значения коэффициента распределения (~0.5) в зоне отбора парового потока в боковую секцию. Также необходимо отметить, что тарелка отбора в SS расположена достаточно близко к кубу колонны. При дальнейшем увеличении FS концентрация метанола в боковом потоке начинает постепенно возрастать (рис. 4).

Анализ концентрационных профилей показал, что при увеличении FS концентрация метанола в экстрактивной секции снижается, а концентрация воды в жидкой фазе в экстрактивной секции возрастает. Увеличение концентрации воды в экстрактивной секции связано с тем, что с ростом FS, с одной стороны, возрастает количе-



ство воды, которое поступает в боковую секцию с паровым потоком из основной колонны, а с другой стороны, возрастает количество воды, которое возвращается в основную колонну из боковой секции с потоком жидкости. Концентрации метанола и воды наиболее заметно изменяются при увеличении FS от минимального значения до 1100 кг/ч. Именно в этом интервале изменения FS наблюдается наиболее заметное снижение величины оптимального расхода воды (рис. 2б).

При фиксированном FS при снижении расхода воды концентрация метанола в боковом потоке увеличивается (рис. 4). Однако при этом снижается концентрация воды на тарелках экстрактивной секции основной колонны. При фиксированном FS уменьшение расхода воды приводит к незначительному снижению  $RR_{SS}$  и  $Q_{condSS}$ . При минимальном и близких к нему значениях FS расход воды оказывает существенное влияние на флегмовое число в основной колонне ( $RR_{MC}$ ) и  $Q_{condMC}$ , при этом на зависимостях  $RR_{MC}$  и  $Q_{condMC}$  от расхода ЭА наблюдается минимум при оптимальном для заданного FS расходе воды. С уменьшением расхода воды концентрация метанола в укрепляющей и экстрактивной секциях незначительно снижается, а концентрация ацетона возрастает. При этом с уменьшением расхода воды концентрация метанола в зоне отбора в боковую секцию увеличивается, а концентрация воды в экстрактивной секции практически не меняется и только при минимальном ее расходе снижается ~ на 5 мас. %. При значениях  $FS \geq 1100$  кг/ч снижение расхода воды приводит к росту  $RR_{MC}$  и  $Q_{condMC}$  во всем исследованном интервале изменения расхода ЭА вследствие увеличения концентрации метанола в укрепляющей и экстрактивной секциях основной колонны и снижения концентрации воды в экстрактивной секции.

При закреплённом значении расхода воды увеличение FS, с одной стороны, приводит к росту  $RR_{SS}$  и  $Q_{condSS}$ , а, с другой, — к уменьшению  $RR_{MC}$  и  $Q_{condMC}$  вследствие существенного снижения концентрации метанола на тарелках укрепляющей и экстрактивной секций основной колонны и увеличения концентрации воды в экстрактивной секции. Необходимо отметить, что наиболее заметное изменение концентраций указанных компонентов наблюдается в интервале изменения  $FS = 1030–1100$  кг/ч, а затем при увеличении FS они остаются практически постоянными. При этом количество бокового отбора оказывает более сильное влияние на  $RR_{MC}$  и  $Q_{condMC}$ , чем на  $RR_{SS}$  и  $Q_{condSS}$ . Например, при расходе воды 2000 кг/ч увеличение FS на 7% от минимального (с 1030 до 1100 кг/ч) приводит к росту  $RR_{SS}$  и  $Q_{condSS}$  на 27% и снижению  $RR_{MC}$  и  $Q_{condMC}$  на 60%. Однако при значениях  $FS > 1100$  кг/ч увеличение бокового потока мало влияет на  $RR_{MC}$  и  $Q_{condMC}$ .

При минимальном значении FS боковой поток содержит минимальное количество ЭА, и при высоких расходах воды флегмовое число в основной колонне имеет достаточно высокие значения (10–11). При снижении расхода ЭА до значений, близких к минимальному,  $RR_{MC}$  уменьшается до 8.7, поэтому при минимальном FS минимум  $Q_{чстмп}$  достигается при расходе воды, близком к минимальному. При значениях FS, отличных от минимального, флегмовое число в основной колонне имеет более низкие значения (4.0–4.3) даже в области высоких расходов воды, при этом наиболее заметное снижение  $RR_{MC}$  и  $Q_{condMC}$  происходит при увеличении FS с 1030 до 1100 кг/ч. Как отмечалось выше, именно в этом диапазоне изменения FS существенно снижается концентрация метанола в укрепляющей и экстрактивной секциях колонны и увеличивается концентрация воды в боковом потоке. При значениях  $FS \geq 1100$  кг/ч снижение расхода воды приводит к росту  $RR_{MC}$  и  $Q_{condMC}$  во всем исследованном интервале изменения расхода ЭА. При этом за счет роста FS также увеличивается и  $Q_{condSS}$ , что приводит к росту  $Q_{чстмп}$ . Таким образом, глобальный минимум  $Q_{чстмп}$  достигается при  $FS = 1100$  кг/ч.

Анализ профилей концентраций компонентов в жидкой фазе в экстрактивной колонне традиционной схемы и в основной колонне комплекса с ЧСТМП показал, что при расходе воды 1100 кг/ч (оптимальное значение FE для традиционной схемы) концентрация воды в жидкой фазе на тарелках экстрактивной секции колонны ЭР традиционной схемы составляет 45–57 мас. %, при этом концентрация воды в экстрактивной секции комплекса с ЧСТМП существенно ниже (40–48 мас. %) из-за того, что значительное количество воды попадает в боковую секцию с боковым потоком. Поэтому оптимальный расход воды в комплексе с ЧСТМП выше, чем в традиционной схеме и составляет 1400 кг/ч. При расходе воды 1400 кг/ч концентрация воды в экстрактивной секции комплекса с ЧСТМП становится примерно равной концентрации воды в экстрактивной секции колонны ЭР традиционной схемы при расходе воды 1100 кг/ч.

При ЭР смеси аллиловый спирт-аллилацетат величина оптимального расхода EG практически не зависит от количества потока, отбираемого в боковую секцию (рис. 2в). В данном случае поток бокового отбора содержит в основном аллиловый спирт, выделяемый в дистилляте боковой секции, и состав этого потока мало меняется при изменении количества FS и расхода EG (рис. 5). Высокая концентрация аллилового спирта в боковом отборе обусловлена тем, что EG имеет достаточно высокую температуру кипения (197.3°C) и коэффициент распределения EG в зоне отбора



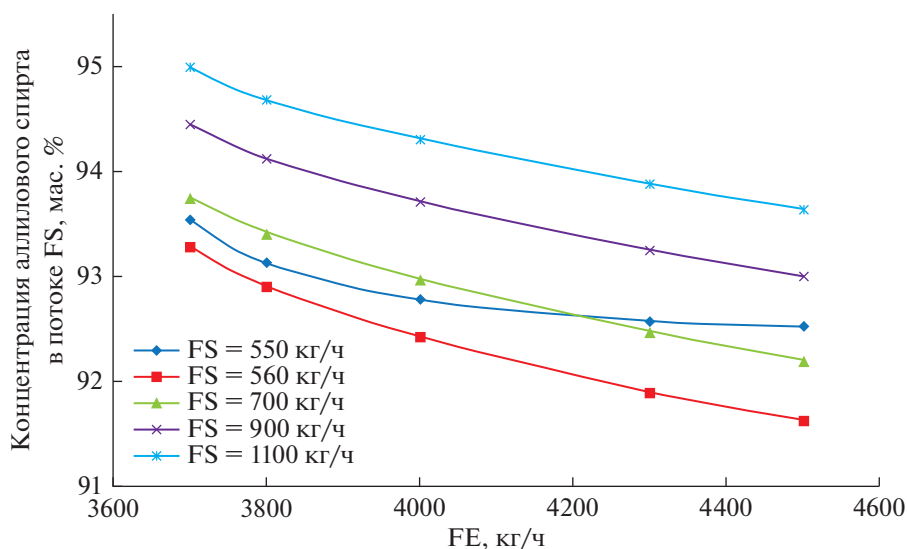


Рис. 5. Зависимость концентрации аллилового спирта в потоке,бираемом в боковую секцию, от количества бокового отбора при  $N_s = 25$  т.

в боковую секцию имеет низкие значения и равен 0.04–0.06.

При увеличении FS от 550 кг/ч (минимальное значение) до 560 кг/ч наблюдается незначительное (на 0.1–0.9 мас. %) снижение концентрации аллилового спирта, а при дальнейшем увеличении FS концентрация аллилового спирта немного возрастает. Однако необходимо отметить, что в отличие от ЭР смеси I этот рост существенно ниже: при увеличении FS в 2 раза от минимального значения концентрация аллилового спирта в боковом потоке возрастает всего на 1.2–1.5 мас. %. При фиксированном FS при уменьшении расхода EG концентрация аллилового спирта в боковом отборе также возрастает незначительно (на 1–1.5 мас. %).

При фиксированном FS при уменьшении расхода EG флегмовое число в основной колонне и  $Q_{\text{condMC}}$  увеличиваются, а флегмовое число в боковой секции и  $Q_{\text{condSS}}$  снижаются незначительно. Вместе с тем, увеличение FS приводит к росту  $Q_{\text{condSS}}$  и, соответственно, к росту  $Q_{\text{чстмп}}$ , поэтому глобальный минимум энергозатрат в кубе основной колонны комплекса с ЧСТМП достигается при величине бокового отбора, близкой к минимальному значению FS, и расходе EG, совпадающему с оптимальным расходом этиленгликоля в традиционной схеме ЭР.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере ЭР трех бинарных азеотропных смесей выполнено исследование влияния положения тарелки отбора потока в боковую секцию и количества потока, отбираемого в боковую сек-

цию, на величину оптимального расхода экстрактивного агента в комплексе с ЧСТМП. Установлено, что при снижении уровня отбора потока в боковую секцию величина оптимального расхода ЭА незначительно снижается (в 1.15–1.2 раза) в исследованном интервале изменения положения тарелки отбора. Выявлено, что при ЭР смеси ацетон-хлороформ исследованного состава питания с ростом количества потока, отбираемого в боковую секцию, величина оптимального расхода ЭА снижается. Вследствие этого оптимальный расход ЭА в комплексе с ЧСТМП в 1.28 раза ниже, чем в традиционной двухколонной схеме. Аналогичные результаты получены автором [27] при ЭР данной смеси других составов и при ЭР смеси метилацетат–хлороформ. При ЭР смеси ацетон–метанол на начальном участке увеличения количества бокового отбора от минимального значения оптимальный расход воды снижается, а затем практически не меняется в исследованном диапазоне варьирования количества бокового отбора. В данном случае ЭА имеет достаточно низкую температуру кипения и высокие значения коэффициента распределения в зоне отбора парового потока в боковую секцию, вследствие этого значительное количество ЭА попадает в боковую секцию с боковым потоком, поэтому оптимальный расход воды в комплексе с ЧСТМП выше, чем в традиционной схеме. При ЭР смеси аллиловый спирт–аллилацетат количество бокового отбора практически не влияет на величину оптимального расхода этиленгликоля, и оптимальные значения расхода ЭА в традиционной схеме и в комплексе с ЧСТМП совпадают. Аналогичные результаты получены автором [27] для ряда других смесей с положительным азеотропом, для

разделения которых используются высококипящие экстрактивные агенты.

Таким образом, установлены причины различия значений оптимального расхода экстрактивного агента в традиционной схеме ЭР и комплексе с ЧСТМП. Показано, что при ЭР смесей с отрицательным азеотропом возможно, увеличивая отбор в боковую секцию, целенаправленно снижать расход экстрактивного агента, что особенно важно в случае высокой стоимости последнего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания РТУ МИРЭА, тема № 0706-2020-0020.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

DMF	диметилформамид
EG	этиленгликоль
FE	расход экстрактивного агента
FS	количества потока, отбираемого в боковую секцию
$N$	номер тарелки
$N_{\text{total}}$	число тарелок в колонне
$Q$	тепловая нагрузка
RR	флегмовое число
$t$	температура

### ИНДЕКСЫ

cond	конденсатор
E	экстрактивный агент
F	питание
geb	кипятильник
S	боковой отбор
W	кубовый поток

### АББРЕВИАТУРЫ

EC	экстрактивная колонна
MC	основная колонна
RC	колонна регенерации
SS	боковая секция
ЧСТМП	частично связанные тепловые и материальные потоки
ЭА	экстрактивный агент
ЭР	экстрактивная ректификация

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987.
2. Lei Z.G., Zhou R.Q., Duan Z.T. Process improvement on separating  $C_4$  by extractive distillation // Chem. Eng. J. 2002. V.85. P. 379.
3. Мазурин О.А., Волков А.Н., Курбатов В.А., Зиятдинов Н.Н. Способ разделения смесей углеводородов изопентан–изоамилен–изопренсодержащей фракции или бутан–бутилен–дивинильной фракции: пат. 2406717 Российская Федерация. № 2008144948/04; заявл. 12.11.2008; опубл. 20.12.2010, Бюл. №35. 5 с.
4. Павлов О.С., Павлов С.Ю. Способ разделения алкан-алкеновых фракций: пат. 2379277 Российская Федерация. № 2008126571/04; заявл. 30.06.2008; опубл. 20.01.2012, Бюл. №2. 14 с.
5. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. СПб.: Химиздат, 2012.
6. Гайле А.А., Сомов В.Е. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2014.
7. Li W., Xu B., Lei Zh., Dai Ch. Separation of benzene and cyclohexane by extractive distillation intensified with ionic liquid // Chem. Eng. Proc.: Process Intensification. 2018. V. 126. P. 81.
8. Дин Ч., Джин В., Чимпяну А., Сили Э. Способы и системы выделения стирола из стиролсодержащего сырья: пат. 2546124 Российская Федерация. № 2012105431/04; заявл. 22.05.2012; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. 17 с.
9. Зарецкий М.И. Очистка коксохимического бензола от тиофена. Получение чистого тиофена из тиофеновой фракции методом экстрактивной ректификации. Расчет промышленной установки // Кокс и химия. 2004. №6. С. 20.
10. Han J., Lei Zh., Dong Y., Dai Ch., Chen B. Process intensification on the separation of benzene and thiophene by extractive distillation // AIChE J. 2015. V. 61. № 12. P. 4470.
11. Anokhina E.A., Timoshenko A.V., Akishin A.Yu., Remizova A.V. Benzene purification from thiophene using dimethylformamide as an entrainer in thermally coupled extractive distillation columns // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 146. P. 391.
12. Анохина Е.А., Якутин Р.И., Тимошенко А.В. Очистка бензола от тиофена экстрактивной ректификацией с применением колонн с боковым отбором в паровой фазе // Теорет. основы хим. технол. 2021. Т. 55. № 5. С. 578.
13. Shen W., Dong L., Wei S., Li J., Benyounes H., You X., Gerbaud V. Systematic Design of an Extractive Distillation for Maximum-Boiling Azeotropes with Heavy Entrainers // AIChE J. 2015. V. 61. № 11. P. 3898.
14. Sprakel L.M.J., Kamphuis P., Nikolova A.L., Keijspe'r D.J., Schuur B. Solvent selection for extractive distillation processes to separate close-boiling polar systems // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 144, P. 123.
15. Жучков В.И., Раева В.М., Фролкова А.К. Выбор селективных агентов для экстрактивной ректификации методом газожидкостной хроматографии // Теорет. основы хим. технол. 2017. Т. 51. № 6. С. 704.
16. You X.Q., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Improved design and efficiency of the extractive distillation process

- for acetone-methanol with water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 491.
17. *De Figueirêdo M.F., Brito K.D., Wagner B.R., Vasconcelos L.G.S., Brito R.P.* Optimization of the design and operation of extractive distillation process // *Sep. Sci. Technol.* 2015. V. 50. P. 2238.
18. *Timoshenko A. V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G.* Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 104. P. 139.
19. *Anokhina Elena, Timoshenko Andrey.* Criterion of the energy effectiveness of extractive distillation in the partially thermally coupled columns // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 99. P. 165.
20. *Xiaojing Shi, Xiaoxiao Zhao, Zhishan Zhang, Min Li, Jun Gao.* Energy-saving quaternary extractive distillation processes with single- or double-dividing-wall column for separation of acetone/methanol/butanone/tert-butyl alcohol // *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2020. V. 153. P. 1.
21. *Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.* Optimal modes of side-section flow in heat-pump-assisted extractive distillation systems for separating allyl alcohol – allyl acetate mixtures with butyl propionate // *Fine Chemical Technologies.* 2021. V. 16. № 3. P. 213.
22. *Yinggui Xu, Jinlong Li, Qing Ye, Yudong Li.* Energy efficient extractive distillation process assisted with heat pump and heat integration to separate acetonitrile/1,4-dioxane/water // *Process Safety and Environmental Protection.* 2021. V. 156. P. 144.
23. *Nova-Rincón A., Ramos M.A., Gómez J.M.* Simultaneous optimal design and operation of a diabatic extractive distillation column based on exergy analysis // *International J. Energy.* 2015. V. 17. № 3. P. 287.
24. *Анохина Е.А., Долматов Б.Б., Тимошенко А.В.* Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон-хлороформ в сложной колонне с боковой секцией // *Хим. технол.* 2008. № 8. С. 402.
25. *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.
26. *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 конференции РХТУ им. Д.И. Менделеева “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности”.* Москва, 2006. С. 41.
27. *Анохина Е.А.* Экстрактивная ректификация в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Дис. ... докт. техн. наук. М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2020.