

1. DeFusco A.A., Jr., Nielsen A.T., Atkins R.L. // US Patent 4,434,304 (1984)
2. Straessler N.A. // US Patent 7,737,308 B1 (2010)
3. Bellamy A.J., Golding P., Ward S.J. // GB Patent 2,355,713 (2001)

4. Bellamy A.J., Golding P., Ward S.J. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2002. – Vol.27. – P. 49 – 58.

МЕТОДЫ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А.В. Тимошенко, Е.А. Анохина

Проведен обзор 114 литературных источников по проблеме энергосбережения при ректификации, способам и методам применения теплоинтеграции, дана оценка эффективности предлагаемых технических решений за период 1999-2009гг., выявлены наиболее эффективные подходы к решению проблемы энергосбережения при ректификации многокомпонентных смесей за счет структурной оптимизации и теплоинтеграции.

Ключевые слова: ректификация, теплоинтеграция, комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками, энергосбережение

Процессы разделения многокомпонентных смесей органических веществ являются одними из самых сложных и энергоемких в химической и нефтехимической промышленности. Наиболее часто разделение осуществляется ректификацией, которая характеризуется низким коэффициентом полезного действия и высокими удельными затратами энергии.

Процесс ректификации, как известно, является термодинамически необратимым, что приводит к зависимости затрат энергии и производства энтропии от пути его проведения. Наиболее полно путь процесса отражает его траектория. Отображением траектории ректификации на множество аппаратов разделения является технологическая схема [1], структура которой и предопределяет энергетическую эффективность процесса.

В рамках данной работы нами проведен критический анализ литературных данных с целью выявления наиболее эффективных методов энергосбережения при ректификации.

Нами исследовано 114 литературных источников, в том числе 70 опубликованных в 1999-2010 гг. и в результате было установлено, что одним из направлений энергосбережения при ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу.

К сожалению, на практике могут быть реализованы только некоторые особенности гипотетического процесса обратимой ректификации. К таким особенностям, в частности, относится распределенный подвод тепла к

исчерпывающей и отвод тепла от укрепляющей частей колонны. Анализ литературы показал, что в настоящее время этот подход разрабатывается, в основном, теоретически в рамках исследований по повышению термодинамической эффективности разделения, главным образом, бинарных смесей с близкими относительными летучестями [2–5]. Также ряд исследователей рассматривает возможность реализации данного метода энергосбережения в виде колонн с внутренней теплоинтеграцией типа HiDiC. Системы HiDiC были предложены еще в середине 70-х годов прошлого века и с тех пор постоянно привлекают внимание исследователей. Эти системы, комбинируя в себе принцип теплового насоса и неадиабатической ректификации, позволяют максимально снизить затраты энергии на разделение. По оценкам, проведенным в техническом университете Дельфта (Нидерланды), снижение энергопотребления при использовании классического теплового насоса может достигать 50%, а при использовании HiDiC от 60 до 90% [6]. Японским исследователям [7] удалось разработать и реализовать в полупромышленном масштабе ректификационную колонну типа HiDiC для выделения из продуктов пиролиза сырого циклопентана. Достаточно интересны расчеты авторов [8], в которых показана возможность реконструкции существующей пропан-пропиленовой колонны на принципах HiDiC с сохранением ее обечайки.

Тем не менее, до настоящего времени системы HiDiC, в отличие от более традиционных методов теплоинтеграции, не находят применения в промышленной практике из-за сложности конструирования и управления, а также из-за отсутствия четких экспериментальных данных по энергоэффективности,

полученных на опытных или полупромышленных установках.

Для реализации другой особенности обратимой ректификации, а именно, разделения по первому классу фракционирования с полностью распределенными между кубом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью, отечественными исследователями в работе [9] были предложены комплексы с полностью связанными тепловыми и материальными потоками (FTCDS), однако только в последнее десятилетие появились сообщения о реализации таких технологий в промышленном масштабе [10]. В ряде работ [11, 12, 13] предлагается использовать комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками в технологиях, связанных с переработкой нефти, в частности, в процессе выделения ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы) из продуктов риформинга. Расчеты авторов показали, что энергозатраты при этом могут снизиться на 13 - 23%.

К сожалению, FTCDS обладают рядом недостатков, которые осложняют их применение в технологиях разделения углеводородных газов, в частности, это требование одинакового давления во всех элементах комплекса.

Другой проблемой, которая возникает при практической реализации комплексов с полностью связанными тепловыми и материальными потоками, является стабильность их работы и управляемость. Анализ литературы показал, что эти показатели являются функцией структуры FTCDS, т.е. функцией распределения отдельных секций комплекса между реальными колоннами. Одним из направлений повышения устойчивости и управляемости FTCDS является уменьшение числа связывающих аппараты паровых потоков.

Как следует из литературных данных, системы с полностью связанными тепловыми и материальными потоками реализуются на практике, в основном, как одна сложная колонна с перегородкой (Dividing-Wall column, DWC), причем, значительный толчок развитию этого направления дала разработка конструкции аппарата с «нефиксированной» перегородкой.

DWC по структуре потоков близки к схемам с полностью связанными тепловыми и материальными потоками. Впервые колонны с перегородкой были предложены для снижения энергопотребления при ректификации еще в 1949 году [14]. 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 представ-

ляют собой практически идентичные с точки зрения термодинамики, но конструктивно различающиеся технические решения.

В настоящее время DWC являются уже достаточно распространенными техническими решениями, и все больше и больше привлекают внимание промышленных корпораций. Самые крупные колонны имеют диаметр до 6 м и высоту до 100 м. Наиболее успешным опытом реализации таких технических решений обладает фирма BASF. К 2004 году только этой компанией использовалось 30 установок, имеющих в своем составе DWC [15]. К 2009 году только фирмой BASF эксплуатировалось 70 установок DWC [16], а общее число их в мире превысило 100 [17]. Значительных успехов также добилась компания Linde AG, разработавшая к настоящему времени DWC с оценочной высотой до 107 м и диаметром 5 м для фирмы Sasol.

Применение DWC приводит за счет внутренней теплоинтеграции к снижению парового потока на 10–50% по сравнению с традиционными схемами ректификации [18, 19]. 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. Однако, с другой стороны, применение DWC, как и FTCDS, требует увеличения числа ступеней разделения, что ведет к увеличению капитальных затрат. Таким образом, эти два фактора действуют разнонаправлено, и требуется экономическая оценка.

Промежуточное положение, как по термодинамической, так и по энергетической эффективности, между технологиями классической ректификации и комплексами с полностью связанными тепловыми и материальными потоками занимают комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCDS). По схеме разделения — это колонны с выносными отпарными или укрепляющими секциями. В первом случае эти схемы имеют один общий дефлегматор и несколько кипятильников, а во втором — один общий кипятильник и несколько дефлегматоров. Традиционной областью применения колонн с отпарными секциями является нефтепереработка (установки первичной перегонки нефти, каталитического крекинга, разделения ароматических углеводородов, первичной перегонки бензинов). Колонны с выносными укрепляющими секциями используются для разделения воздуха с получением азота, кислорода и аргона. В последнее время появились примеры использования сложных колонн с боковыми секциями и отборами в технологиях экстрактивной ректификации бинарных [20-22] и многокомпонентных смесей [23–25]. Применение PTCDS как элемен-

тов технологической схемы ректификации обеспечивает снижение энергозатрат на разделение до 30%.

Комплексы PTCDS могут быть также реализованы в виде колонн с перегородками. Следует отметить, что при фиксированном числе ступеней разделения FTCDS могут проигрывать PTCDS по суммарным экономическим затратам.

Нами к настоящему времени предложены методы синтеза и алгоритмы выбора типа комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками, обеспечивающего наибольшую энергетическую эффективность [26, 27].

Таким образом, существует множество подходов к повышению термодинамической и энергетической эффективности процесса ректификации. К настоящему времени наиболее отработаны подходы по применению колонн с перегородками в виде комплексов с частично или полностью связанными тепловыми и материальными потоками, и именно такие технологии целесообразно рекомендовать для реализации в промышленном масштабе.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, государственный контракт № П540.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Буев Д.Л. // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. №2. С. 172-175.
2. Salamon P., Nulton J. D. // Europhysics Letters. 1998. V.42 P. 571-576.
3. Jimenez E.S., Salamon P., Rivero R., Rendon C., Hoffman K.H., Schaller M., Andersen B. // Conference Proceedings of ECOS, 2003. P.215.
4. Andresen T.R., Siragusa G., Andresen B., Salamon P., Joergensen S.B. // in Proceedings of ESCAPE, 2000, edited by Sauro Pierucci, published as part of series in Computer-Aided Chemical Engineering, Elsevier, Pisa, 2000. P.112.
5. Jimenez E.S, Salomon P, Rivero R., Rendon C, Hoffmann KH, Schaller M, et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V.43. №23. P. 7566–7571.
6. Jansens J., Olujic Z. // Final report of EET Project. Delft University of Technology. 2006. 28p.
7. Horiuchi, K., Yanagimoto, K., Kataoka, K., Nakaiwa, M., Iwakabe, K. and Matsuda, K. // Journal of Chemical Engineering of Japan. 2008. V. 41. P. 771–778.
8. Z. Olujic, L. Sun, A. de Rijke, P.J. Jansens. // Energy. 2006. V. 31. P. 3083–3096.
9. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский Д.М. // Химическая промышленность. 1965. №3. С.206-211.
10. Kaibel G., Schoenmakers H. // Eur. Symp. on Comp. Aided Eng. Amsterdam. 2002. P. 9-22.
11. Ju Yeong Lee, Young Han Kim, Kyu Suk Hwang // Chemical Engineering and Processing. 2004. V. 43. № 4. P. 495-501.
12. Young Han Kim // Chemical Engineering and Processing. 2006. V. 45. № 4. P. 254-263.
13. Kim Y.H., Choi D.W., Hwang K.-S // Korean. J. Chem. Eng. 2003. V. 20. №4. P. 755-761.
14. Patent No. 2,471,134 U.S. Wright, R.O. Fractionation Apparatus. 1949.
15. Adrian, T., Schoenmakers, H. and Boll, M. // Chem Eng Process. 2004. V.43. P. 347–355.
16. Z. Olujic, M. Judecke, A. Shilkin, G. Schuch, B. Kaibel // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2009. V. 48. P. 1089–1104.
17. Parkinson G. // Chem. Eng. Process. 2007. V.46. P. 8–11.
18. Triantafyllou, C. and Smith, R. // Trans IChemE. 1992. V.70, Part A. P.118–132.
19. Agrawal, R. and Fidkowski, Z.T. // Ind Eng Chem Res. 1998. V. 37.P. 3444–3454.
20. Brito R.R., Maciel M.R.W., Meirelles A.A. // The First European Congress on Chemical Engineering. Florence, Italy. May 4-7. 1997. V. 2. P. 1333.
21. Пат. 2207896 Российская Федерация, МПК⁷ В 01 D 3/16, 3/40, С 07 С 19/04, 49/08. / Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Тимофеев В.С. Оpubл.10.07.2003, Бюл. № 19. – 4 с.
22. Анохина Е.А., Тимошенко А.В. В сб. IV международной научно-практической конференции «Участие молодых ученых, инженеров и педагогов в разработке и реализации инновационных технологий». Москва, 2003. С.91–93.
23. Анохина Е.А., Тимошенко А.В. В сб. «Наукоемкие химические технологии», тезисы докладов X международной научной конференции, РПК «Политехник», Волгоград, 2004. С.102-105
24. Иванова Л.В., Прохоренкова Н.М., Суркова Е.А., Моргунов А.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С. // ТОХТ. 2006.Т.40. №6. С. 621-627.
25. Lei Z.G., Zhou R.Q., Duan Z.T. // Chem. Eng. J. 2002. V. 85. P. 379.
26. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. // Химическая технология. 2001. №6. С.36-43.
27. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А., Паткина О.Д. // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т.35. №5. С.485-491.