

УДК 66.01-66.04

## ОПТИМИЗАЦИЯ ОДНОКОЛОННЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Леонтьев В.С.

ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург  
e-mail: leontiev@etelecom.spb.ru

**Аннотация.** Рассмотрены эффекты повышения выхода и чистоты целевых продуктов за счет аппаратурно-технологической оптимизации вывода целевых продуктов и примесей в виде боковых погонов, организации циклических отборов дистиллята и кубовой жидкости. Предложен алгоритм оптимизации одноколонных аппаратов, основанный на интегральном использовании эффектов повышения качества товарных продуктов.

**Ключевые слова:** ректификация, оптимизация, эффективность, примеси, боковые отборы, циклические отборы, экстремум концентраций

Ректификация – один из наиболее энергоемких процессов предприятий нефтехимического комплекса, во многом определяющий качество и выход получаемой продукции.

Оптимизация работы одноколонных ректификационных аппаратов непрерывного действия – составная часть задачи повышения ресурсо- и энергосбережения химических и нефтехимических производств. В литературе подробно описаны методы расчета оптимального флегмового числа при заданной степени разделения [1 - 4]. Методом сканирования при использовании мощной вычислительной техники и известных программных комплексов (CHEMCAD, ASPEN+ и др.) можно, перебрав множество вариантов, выбрать приемлемые для практической реализации технологические режимы и эффективность колонны.

Использование алгоритмов поиска оптимума, с анализом и экспертной оценкой получаемых результатов на определенных шагах, резко сокращает количество вычислительных работ.

Учет эффектов повышения выхода и чистоты продуктов:

1. при их отборе из ректификационных колонн в виде боковых погонов с формированием буферной зоны определенной эффективности между точкой отбора целевого продукта и верхом колонны;

2. при удалении промежуточных примесей из зон их концентрационных экстремумов, максимизированных за счет оптимизации технологических режимов и эффективности колонны;

3. при циклических отборах примесей при малых величинах отборов (1... 5 % от подачи питания),

– часто приводит при оптимизации к качественно новым техническим решениям [5 - 11].

На примерах разделения метиламинов, ряда фторорганических продуктов, очистки фурфурола, получения метилового, этилового, пропиловых спиртов, разделения продуктов нефтехимии расчетными методами установлено и экспериментально подтверждено, что при наличии экстремумов концентраций примесей по высоте колонны их величина и положение зависят от эффективности колонны и технологических режимов. Повышение эффективности колонны и флегмовых чисел приводит к росту экстремумов концентраций. Удаление примесей из зоны экстремумов в виде боковых отборов повышает чистоту как кубовых продуктов, так и дистиллятов.

На рис. 1 приведен пример фрагмента процесса выделения пентафторэтана, получаемого фторированием перхлорэтилена. В ходе фторирования образуется цепочка фторзамещенных алканов, включающая в себя, в том числе, 1,1,2,2-тетрафторхлорэтан и 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтан. Эти продукты должны быть возвращены на повторное фторирование. В то же время, в качестве побочного продукта в ходе синтеза образуется 1,1,2,2-тетрафтордихлорэтан, возвращение которого на синтез приводит в конечном итоге к образованию пентафторхлорэтана, образующего с целевым продуктом технологии, пентафторэтаном, азеотропную смесь, что крайне нежелательно. Вследствие этого 1,1,2,2-тетрафтордихлорэтан должен быть удален из смеси продуктов, возвращаемых на синтез.

При традиционном варианте проведения процесса ректификации (см. рис. 1б) разделение необходимо проводить в двух последовательно работающих ректификационных колоннах, выделяя 1,1,2,2-тетрафторхлорэтан в качестве дистиллята первой колонны и 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтан в качестве кубового продукта второй колонны. При этом обеспечиваются следующие показатели качества продуктов: содержание 1,1,2,2-тетрафторхлорэтана (первый целевой продукт) в дистилляте первой колонны – не менее 99,9 %; содержание 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана (второй целевой продукт) в кубе второй колонны – не менее 99,9 %. Потери целевых продуктов с 1,1,2,2-тетрафтордихлорэтаном, отбираемым в качестве дистиллята 2-ой колонны составляют ~ 2 %.

В то же время профиль концентрации 1,1,2,2-тетрафтордихлорэтана в зоне 23...24 теоретической тарелки (т.т.), считая снизу, имеет максимум (см. рис. 1а). Поэтому побочный продукт необходимо удалять из колонны именно в этой области. Полученные с помощью программного комплекса СНЕМСАД расчетные данные (см. табл. 1) демонстрируют, что в ходе процесса ректификации с боковым отбором удается выделить основные продукты (1,1,2,2-тетрафторхлорэтан и 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтан) требуемой степени чистоты в виде дистиллята и кубового продукта, а побочный продукт (1,1,2,2-тетрафтордихлорэтан), с минимальными потерями целевых продуктов (менее 2 %) – через боковой отбор. Энергетические

затраты на проведение процесса в колонне с боковым отбором в 1,6 раз меньше, чем в варианте двухколонной схемы.

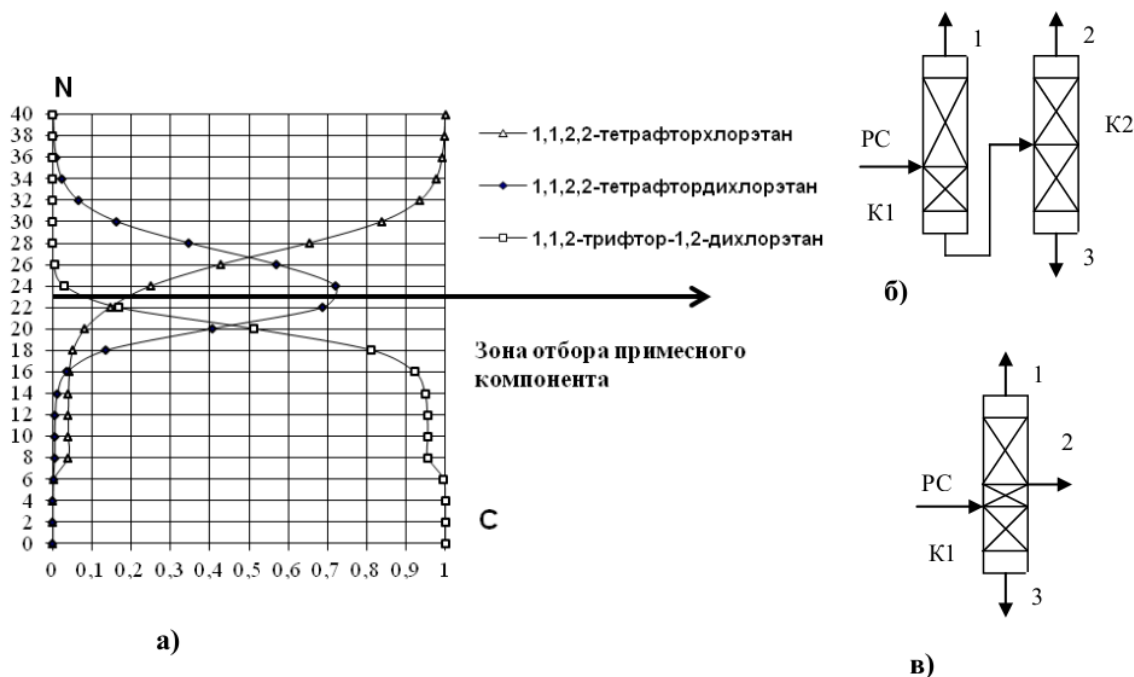


Рис.1. Оптимизация технологии выделения 1,1,2,2-тетрафторхлорэтана (1) и 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана (3) из тройной смеси, содержащей в примесных количествах 1,1,2,2-тетрафтордихлорэтан (2):

- а) профиль концентраций по высоте колонны K1;  
 б) традиционный вариант разделения;  
 в) разделение на колонне с боковым отбором примеси в зоне ее экстремума

Таблица 1. Составы и характеристики потоков при разделении фторорганической смеси на колонне с боковым отбором

Наименование параметров	Питание	Дистиллят	Боковой отбор	Кубовый продукт
Температура, °С	20,0	5,5	19,2	48,1
Давление, бар	2,08	2,0	2,0	2,0
Расход, кг/час	205,0	98,8	6,7	99,5
Состав, кг/час:				
1,1,2,2-тетрафторхлорэтан	100,00	98,72	1,28	0,000
1,1,2,2-тетрафтордихлорэтан	5,00	0,08	4,91	0,004
1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтан	100,00	0,00	0,51	99,495
Состав, % <sub>масс.</sub> :				
1,1,2,2-тетрафторхлорэтан	48,780	99,917	19,110	0,001
1,1,2,2-тетрафтордихлорэтан	2,440	0,083	73,345	0,005
1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтан	48,780	0,000	7,545	99,994

Таким образом, путем применения ректификационной колонны с боковым отбором, когда примесный компонент удаляется из зоны своего концентрационного экстремума, максимизированного за счет оптимизации технологических

режимов и эффективности колонны, удастся снизить количество колонн в технологической схеме без потерь целевых продуктов, не снижая их качества и уменьшить энергетические затраты.

Влияние эффективности колонны и режимов ее работы на экстремум профиля концентраций примесей приведен на рис. 2 на примере товарной колонны выделения этилового спирта.

Повышение эффективности товарной колонны до 55 т.т. приводит к увеличению концентрации промежуточных примесей, выводимых из зон экстремумов, в 4...5 раз (по 1-пропанолу), с одновременным снижением их количества в товарном продукте с 1 мг/л до «0». Качество товарного продукта повышается с марки «Высшая очистка» до марки «Люкс».

Показано, что вывод бензола [6, 7] в виде бокового погона из зоны экстремума его концентрации, максимизированного за счет оптимизации технологических режимов и эффективности колонны разделения нестабильных катализаторов риформинга (эффективность колонны увеличена с 24 до 40 т.т.), снижает содержание бензола в целевой фракции с 3...6 % до 0,3...0,8 % с одновременным повышением октанового числа с 92...93 до 95...96, что гарантированно обеспечивает показатели качества ЕВРО-4.

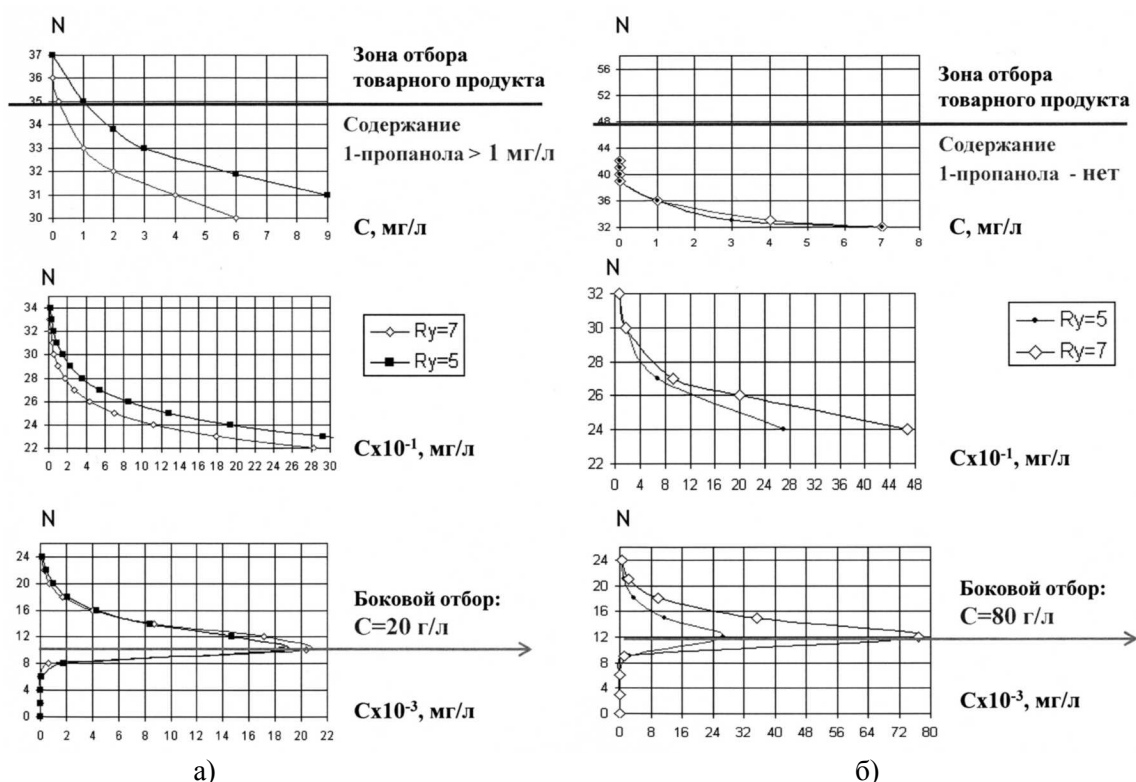


Рис. 2. Влияние эффективности ректификационной колонны и режимов ее работы на экстремум профиля концентраций примесей (на примере товарной колонны выделения этилового спирта):

- а) профиль концентраций 1-пропанола в типовой колонне  $N=37$  т.т.;  
 б) профиль концентраций 1-пропанола в модернизированной колонне  $N=55$  т.т.

Установлено, что при отборе целевых продуктов в виде боковых погонов из верхней части колонны с выводом легколетучих примесей в виде дистиллята, чистота продуктов мало зависит от общей эффективности колонны и существенно повышается с увеличением эффективности буферной зоны (числа т.т. от верхней части колонны до точки отбора продукта). Это подтверждено многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями в процессах выделения тетрагидрофурана (ТГФ), перекиси водорода (ПВ), получения этилового спирта, разделения продуктов специальной химии. Оптимальная величина буферной зоны (зоны пастеризации) определяется аппаратурно-технологической оптимизацией всего узла. Например, при увеличении зоны пастеризации в товарной колонне этилового спирта с 2...5 т.т. до 11 т.т. содержание метанола в этиловом спирте снижается более чем в 2 раза. В производстве ПВ, получаемой окислением 2-пропанола, на стадии очистки ацетона от легколетучих примесей отбор товарного ацетона в виде бокового погона исключает дополнительную колонну и дает экономии греющего пара на данном узле ~ 45 % или до 10 % на всю технологию.

При выделении химических продуктов из реакционных смесей и их очистке, когда доля отбора мала (для легколетучих и промежуточных примесей менее 1 %, для высококипящих примесей, отбираемых в виде кубовой жидкости – менее 5 %), использование циклических отборов при равных энергозатратах приводит к более высокой степени разделения, обеспечивает запас технологической устойчивости и более высокое качество продуктов, чем при постоянном отборе [8 - 10]. Частота и скважность отборов определяются на основе алгоритмов расчета переходных процессов в ректификационных колоннах. Типичными примерами эффективности циклических отборов являются колонны выделения легколетучих примесей (фурана и др.) и 1-бутанола в производстве ТГФ из фурфурола, колонна отделения легколетучих примесей при очистке ацетона в производстве ПВ, товарная колонна и колонна концентрирования метанола в производстве этилового спирта.

Алгоритм оптимизации одноколонных аппаратов, основанный на интегральном использовании установленных эффектов, приведен на рис. 3, где  $R$  – флегмовое число;  $e$  – доля отбора дистиллята, кмоль/кмоль;  $E$  – энергия, затрачиваемая на проведение процесса, кДж;  $P$  – давление в колонне, МПа;  $N$  – эффективность ректификационной колонны (число теоретических тарелок);  $N_f$  – номер теоретической тарелки колонны (считая снизу), на которую подается питание.

Оптимальные характеристики (эффективность колонны ( $N_{\text{опт}}$ ), точки ввода питания ( $Nf_{\text{опт}}$ ), точки и величины боковых отборов продуктов ( $N_{\text{б0}}$ ,  $e_{\text{б0}}$ ), флегмовое число ( $R_{\text{опт}}$ ), доля отбора дистиллята ( $e_{\text{опт}}$ ), давление процесса ( $P_{\text{опт}}$ ) определяются с помощью построения и анализа семейства «кривых качества». Под «кривыми качества» понимаются зависимости  $E_{\text{отн}} = f(N, N/N_f)$  или  $N = f(E_{\text{отн}}, N/N_f)$ ,  $E_{\text{отн}} = f(N_f)$ ,  $E_{\text{отн}} = f(P)$ , каждая точка которых характеризует совокупность конст-

руктивных и технологических параметров, обеспечивающих требуемые показатели качества товарного продукта, являющиеся постоянной величиной для всего множества точек. Параметр  $E_{отн} = (R+1) \cdot e$  косвенно характеризует величину энергозатрат (E) на ректификацию.



Рис. 3. Алгоритм оптимизации одноколонных аппаратов непрерывного действия

Проиллюстрируем работу алгоритма на примере оптимизации ректификационной колонны выделения товарного тетрагидрофурана (ТГФ) в производстве ТГФ из фурфурола.

На рис. 4 представлены кривые качества в координатах  $N = f(E_{отн})$  при различных значениях  $N/N_f$ .

В нашем примере содержание н-бутанола в товарном ТГФ не должно превышать 0,01 %. Анализ кривых качества в совокупности с конструктивными ограничениями (высота колонны и высота здания для ее размещения), позволяет сузить диапазон эффективностей для дальнейшей оптимизации процесса. Чем выше эффективность колонны, тем меньше энергетические затраты на проведение процесса. Однако тарельчатую колонну эффективностью 40 т.т. трудно разместить в производственном здании. В нашем примере при использовании тарельчатой колонны (при межтарельчатом расстоянии 400 мм) и ограничении высоты здания (24 м) максимальная практическая эффективность принята 25 т.т. Минимальная эффективность (15 т.т.) выбрана из энергетических соображений.

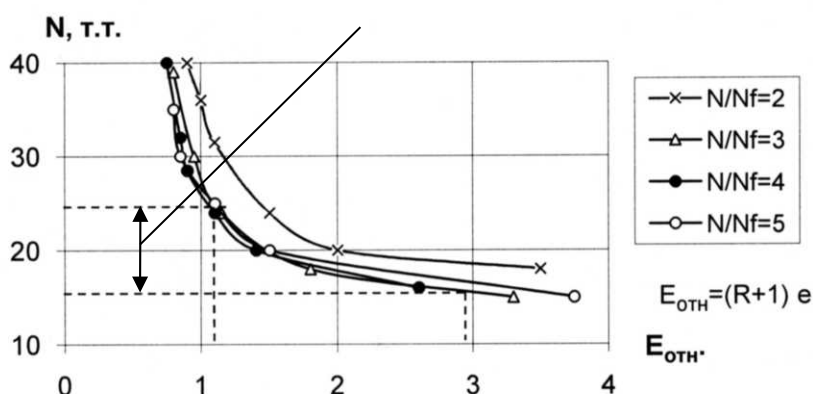


Рис. 4. Кривые качества товарного продукта в координатах  $N = f(E_{отн})$

На следующем шаге анализируется влияние точки ввода питания на проведение процесса. Для этого в выбранном диапазоне эффективностей строятся кривые качества в координатах  $E_{отн} = f(N_f)$ . Пример таких зависимостей приведен на рис. 5. Их анализ показывает, что чем меньше эффективность колонны, тем она чувствительнее к точности выбора точки питания. Ошибка при подаче питания в реальном процессе может повлечь за собой резкое увеличение энергетики для обеспечения требуемого качества продукта. Для дальнейших расчетов выбирается колонна эффективностью 22...25 т.т.

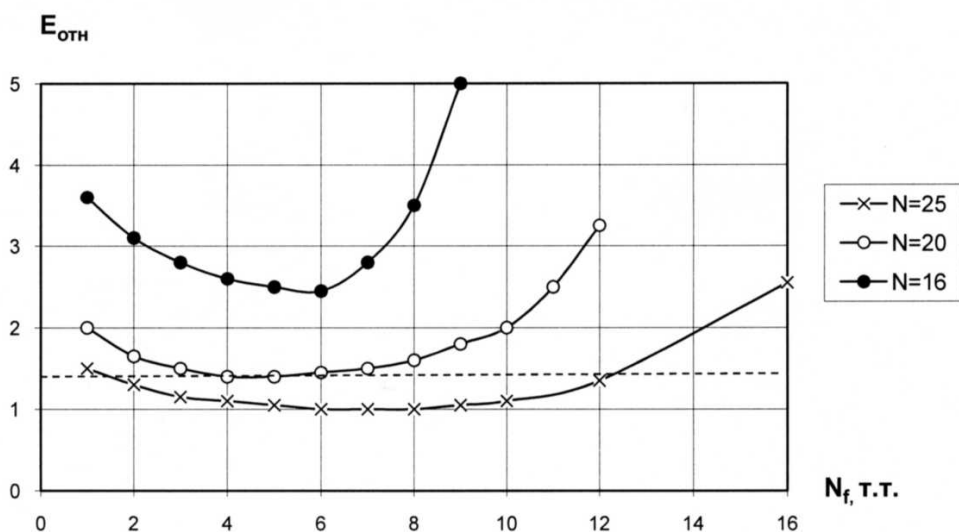


Рис. 5. Кривые качества товарного продукта в координатах  $E_{отн} = f(N_f)$

Затем оценивается влияние давления на энергетику процесса и температуру верха и низа колонны (см. рис. 6, 7). Эта информация позволяет принять решение (с учетом технологических ограничений: давления греющего пара, температуры охлаждающей воды и т. д.) по конкретизации давления процесса. Далее расчет

либо повторяется, либо проводится оценка целесообразности использования циклических режимов отбора дистиллята и кубовой жидкости.

Для нашего примера  $(R_{\text{отг}} + 1) \cdot e_{\text{отг}} = 1$ ,  $N_{\text{отг}} = 25$  т.т.,  $N_{\text{фотг}} = 7$  т.т.  $P_{\text{отг}} = 0,1$  МПа. Отбор дистиллята проводится непрерывно, кубовой жидкости – циклически.

На основе разработанного алгоритма проведены практические расчеты стадий ректификации в производстве политетраметилэтиленгликоля, выделения метиламинов, ряда процессов нефтепереработки, в частности, выделения циклопентана из катализата, получения химически чистого гексана из нефтяных фракций и др.

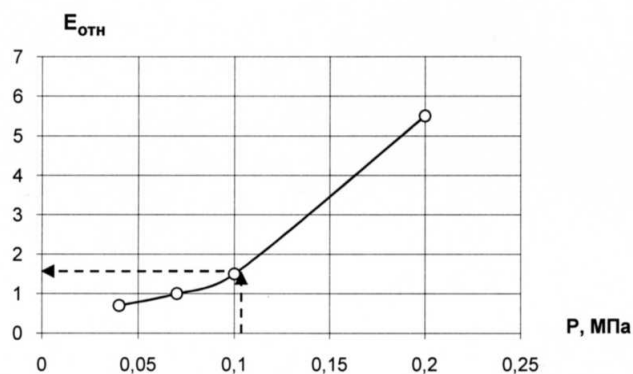


Рис. 6. Зависимость энергетических затрат от давления

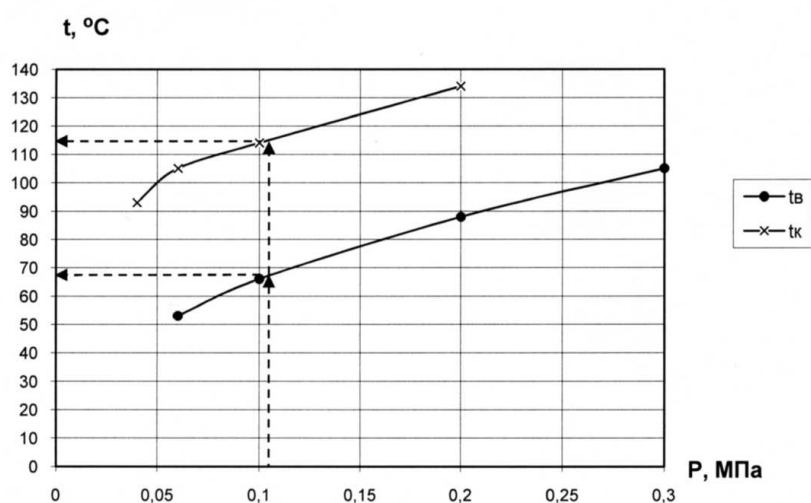


Рис. 7. Зависимость температуры верха и куба колонны от давления:

$t_v$  – температура верха,  $t_k$  – температура куба

Разработанный алгоритм может использоваться в научно-исследовательских, проектных и учебных организациях для разработки новых энергетически оптимальных технологий и модернизации существующих, с целью снижения удельных энергозатрат, увеличения выхода продуктов и повышения их качества, при организации учебного процесса по курсам процессы и аппараты и машины и аппараты процессов нефтегазопереработки.



### Выводы

1. Выход и чистота целевых продуктов повышаются при их отборе из ректификационных колонн в виде боковых погонов с формированием буферной зоны определенной эффективности между точкой отбора целевого продукта и верхом колонны.

2. Выход и чистота целевых продуктов повышаются при удалении промежуточных примесей из зон их концентрационных экстремумов, максимизированных за счет оптимизации технологических режимов и эффективности колонны

3. Циклические отборы примесей при малых величинах отборов (1...5 % от подачи питания) повышают выход и качество целевых продуктов.

4. Боковой отбор целевых или промежуточных продуктов в колоннах непрерывного действия в ряде случаев позволяет сократить количество колонн в технологической схеме.

5. При анализе работы одноколонных аппаратов целесообразно использовать кривые качества, каждая точка которых характеризует совокупность конструктивных и технологических параметров, обеспечивающих требуемые показатели качества товарного продукта, и являющиеся постоянной величиной для всего множества точек.

### Литература

1. Анисимов И.В., Бодров В.И., Покровский В.Б. Математическое моделирование и оптимизация ректификационных установок. М.: Химия, 1975. 216 с.

2. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия. 1975. 575 с.

3. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.

4. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия 1985. 468 с.

5. Леонтьев В.С. Разработка оптимальных систем разделения химических продуктов // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции "Химия для топливно-энергетического комплекса России". С.-Пб., 2000. С. 92 - 93.

6. Леонтьев В.С., Шариков Ю.В., Седов В.М. Подход к модернизации и техническому перевооружению ректификационных комплексов в нефтехимической промышленности // Материалы отраслевого совещания главных механиков нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий России и СНГ. г. Кириши, 12-22 ноября 2002 г., с. 110-117.

7. Леонтьев В.С., Роденко В.В. Стратегия модернизации технологий выделения продуктов из катализаторов на предприятиях нефтехимического комплекса //

Сборник материалов. Международный форум "Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты". С.-Пб., 2002. С. 143 - 145.

8. Леонтьев В.С., Никифоров Б.Л. Оптимизация работы одноколонных ректификационных установок периодического действия // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Том 2. Материалы и нанотехнологии. Казань, 2003. С. 245.

9. Леонтьев В.С. Разработка алгоритмов энергетической оптимизации ректификационных комплексов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Т. 2. Материалы и нанотехнологии. Казань, 2003. С. 246.

10. Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. Часть 1. Современные направления развития технологии и аппаратурного оформления процессов ректификации в спиртовых производствах. Под редакцией Леонтьева В.С. С-Пб.: Теза, 2004, 184 с.

11. Леонтьев В.С., Фаустов Л.С., Тимуринов Н.И. Повышение эффективности производства с минимальными затратами. Использование колонн с регулярной насадкой для производства пищевого этилового спирта в Республике Казахстан // Ликероводочное производство и виноделие. 2009. № 10. С. 6 - 8.

## OPTIMIZATION OF SINGLE-TOWER RECTIFICATION UNITS FOR CHEMICAL TECHNOLOGIES AND OIL PROCESSING

V.S. Leontiev

*Russian Scientific Center "Applied Chemistry", Saint-Petersburg, Russia  
e-mail: leontiev@etelecom.spb.ru*

**Abstract.** *Effects of installation and process optimization of tower performance on increase of output and purity of end products are discussed, such as side-cut and cyclic extraction of distillate and residue. Algorithm of optimization of single-tower units is proposed which is based on integration of effects that improve quality of commercial products.*

**Keywords:** *rectification, optimization, efficiency, impurities, side extraction, cyclic extraction, concentration extreme point*

### References

1. Anisimov I.V., Bodrov V.I., Pokrovskii V.B. *Matematicheskoe modelirovanie i optimizatsiya rektifikatsionnykh ustanovok* (Mathematical modeling and optimization of distillation plants). Moscow, Khimiya, 1975. 216 p.
2. Boyarinov A.I., Kafarov V.V. *Metody optimizatsii v khimicheskoi tekhnologii* (Optimization methods in chemical technology). Moscow, Khimiya, 1975. 575 p.
3. Petlyuk F.B., Serafimov L.A. *Mnogokomponentnaya rektifikatsiya. Teoriya i praktika* (Multicomponent rectification. Theory and Practice). Moscow: Khimiya, 1983. 304 p.
4. Kafarov V.V. *Metody kibernetiki v khimii i khimicheskoi tekhnologii* (Methods of cybernetics in chemistry and chemical technology). Moscow, Khimiya, 1985. 468 p.
5. Leontiev V.S. *Razrabotka optimal'nykh sistem razdeleniya khimicheskikh produktov* (The development of optimal systems for separation of the chemical products) in *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii "Khimiya dlya toplivno-energeticheskogo kompleksa Rossii"* (Abstracts of the International sci.-pract. conference "Chemistry for fuel and energy complex of Russia") SPb., 2000. PP. 92 - 93.
6. Leontiev V.S., Sharikov Yu.V., Sedov V.M. *Podkhod k modernizatsii i tekhnicheskomu perevooruzheniyu rektifikatsionnykh kompleksov v neftekhimicheskoi promyshlennosti* (Approach to modernization and technical upgrading of distillation systems in the petrochemical industry) in *Materialy otraslevogo soveshchaniya glavnykh mekhanikov neftepererabatyvayushchikh i neftekhimicheskikh predpriyatii Rossii i SNG* (Proceedings of industry meeting of mechanical supervisors of refineries and petrochemical enterprises in Russia and CIS). Kirishi, 2002. PP. 110 - 117.

7. Leont'ev V.S., Rodenko V.V. Strategiya modernizatsii tekhnologii vydeleniya produktov iz katalizatorov na predpriyatiyakh neftekhimicheskogo kompleksa (The strategy of modernization of technology selection of products from catalyzates at the enterprises of petrochemical complex) in *Sbornik materialov. Mezhdunarodnyi forum "Toplivno-energeticheskii kompleks Rossii: regional'nye aspekty"* (Proceedings of the International forum "Fuel and energy complex of Russia: Regional aspects"). SPb., 2002. PP. 143 - 145.

8. Leont'ev V.S., Nikiforov B.L. Optimizatsiya raboty odnokolonnykh rektifikatsionnykh ustanovok periodicheskogo deistviya (Optimization of single-tower periodic action rectification units) in *XVII Mendeleevskii s"ezd po obshchei i prikladnoi khimii. Tezisy dokladov. Tom 2. Materialy i nanotekhnologii (XVII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts. Vol. 2. Materials and Nanotechnology)*. Kazan, 2003. P. 245.

9. Leontiev V.S. Razrabotka algoritmov energeticheskoi optimizatsii rektifikatsionnykh kompleksov (Development of algorithms for energy optimization of rectifying systems) in *VII Mendeleevskii s"ezd po obshchei i prikladnoi khimii. Tezisy dokladov. T. 2. Materialy i nanotekhnologii (XVII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts. Vol. 2. Materials and Nanotechnology)*. Kazan, 21-26 September 2003. P. 246.

10. Leontiev V.S., Shchegolev V.V., Pimkin V.G. et al. Energo- i resursoberegayushchie protsessy v khimicheskoi tekhnologii, neftekhimii i biotekhnologii. Chast' 1. Sovremennye napravleniya razvitiya tekhnologii i apparaturnogo oformleniya protsessov rektifikatsii v spirtovykh proizvodstvakh (Energy and resource saving processes in chemical engineering, petrochemical, and biotechnology. Part 1. Modern trends in technology development and hardware design processes of rectification in alcohol production). Ed.: V.S. Leontiev. SPb., Thesa, 2004, 184 p.

11. Leontiev V.S., Faustov L.S., Timurin N.I. Povyshenie effektivnosti proizvodstva s minimal'nymi zatratami. Ispol'zovanie kolonn s regul'arnoi nasadkoi dlya proizvodstva pishchevogo etilovogo spirta v Respublike Kazakhstan (Improving the efficiency of production with minimal costs. The use of columns with a regular nozzle to produce food ethyl alcohol in the Republic of Kazakhstan). *Likerovodochnoe proizvodstvo i vinodelie - Liquor & Wine Production*, 2009, Issue 10, pp. 6 - 8.