Т. И. Маннанов (магистрант), С. К. Чуракова (д.т.н., проф.), Р. А. Шухтуев (магистрант)

РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СНИЖЕНИЮ ЭНЕРГОЗАТРАТ В СИСТЕМЕ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ФЕНОЛА-СЫРЦА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: t.i.mannanov@yandex.ru

T. I. Mannanov, S. K. Churakova, R. A. Shukhtuev

COMPUTATIONAL RESEARCHES ON THE REDUCTION OF ENERGY CONSUMPTION IN THE SYSTEM OF EXTRACTIVE DISTILLATION OF PHENOL RAW

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: t.i.mannanov@yandex.ru

Расчетный анализ вариантов снижения энергозатрат в системе очистки фенола-сырца установкой получения фенола и ацетона кумольным методом показал, что использование перекрестноточных насадок в качестве внутренних контактных устройств позволяет снизить энергозатраты на 21.9%. Замена растворителя диэтиленгликоля на триэтиленгликоль вместе с применением перекрестноточной насадки позволяет снизить суммарные энергозатраты на величину до 24.12%. За счет эффективности нового разделяющего агента и новых контактных устройств возможно снижение рециклового потока разделяющего агента в 1.78 раз, при этом достигается снижение энергозатрат 32.0%.

Ключевые слова: диэтиленгликоль; контактные устройства; кумольный процесс; перекрестноточная насадка; разделяющий агент; ректификация; снижение рециклового потока; снижение энергозатрат; триэтиленгликоль; фенол; экстрактивная ректификация.

The article presents a calculated analysis of the options to reduce energy consumption in the system of purification of raw phenol plant phenol and acetone by the Cumulus method. It is shown that the use of cross-flow nozzles as the internal contact device allows to reduce energy consumption by 21.9%. Replacing the solvent diethylene glycol with triethylene glycol together with the use of a cross-flow nozzle can reduce the total energy consumption by up to 24.12%. Due to the efficiency of the new separating agent and new contact devices, it is possible to reduce the recycling flow of the separating agent by 1.78 times, while reducing the energy consumption by 32.0%.

Key words: contact devices; coumol process; cross-flow pack; diethylene glycol; extractive rectification; rectification; reduction of energy consumption; reduction of recycling flow; separating agent; triethylene glycol; phenol.

Фенол является ценным продуктом нефтехимии. Основным современным способом его производства является кумольный метод. Преимуществом данного метода является получение сразу двух целевых продуктов: фенола и ацетона, который также является важным продуктом нефтехимии и применяется как растворитель.

Кумольный процесс заключается в окислении изопропилбензола (ИПБ) в гидропероксид изопропилбензола (ГП ИПБ) с дальнейшим его разложением на фенол и ацетон. Блок-схема процесса представлена на рис. 1. В результате химических реакций, помимо целе-

вых фенола и ацетона, образуются следующие побочные продукты: окись мезитила (ОМ), α -метилстирол (АМС), ацетофенон (АФ), диметилфенилкарбинол (ДМФК) и др. ¹. После первичного фракционирования содержание примесей в фенольной фракции достигает 10% мас., тогда как, согласно государственным стандартам, приведенным в табл. 1 ², фенол марки «А» должен содержать не более 0.01% мас. органических примесей.

Сложность разделения фенольной фракции заключается в наличии в ее составе азеотропных смесей ³. Для получения фенола требуемой чистоты применяется схема с использо-

Дата поступления 27.03.18

Рис. 1. Блок-схема производства фенола и ацетона кумольным способом

Рис. 2. Схема разделения фенольной фракции: I – фенольная фракция; II – фенол-сырец; III – фенольная смола; IV – дистиллят в колонну фракционирования реакционной массы разложения; V – фенол марки «Б»; VI – разделяющий агент; VII – легкие примеси; VIII – товарный фенол марки «А»; IX – тяжелые примеси

Таблица 1

Некоторые требования
ГОСТ 23519-93 «Фенол синтетический технический. Технические условия»²

Наименование показателя	Значение		
	Марка А	Марка Б	Марка В
Внешний вид	Белое кристаллическое вещество		
Температура кристаллизации, °С, не ниже	40.7	40.6	40.4
Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0.001	0.008	0.01
Массовая доля воды, %, не более	0.03	Не нормируют	
Массовая доля суммы органических примесей, %, не более	0.01	Не нормируют	
в том числе оксида мезитила, %, не более	0.0015	0.004	Не нормируют
суммы α-метилстирола	Не нормируют	0.01	То же
и изопропилбензола (кумола), %, не более			

ванием процессов обычной и экстрактивной ректификации, представленная на рис. 2. Фенольная фракция поступает в блок колонн K-1 и K-2, в которых отводится тяжелая фенольная смола. Легколетучие примеси, например, α-метилстирол и окись мезитила, от полученного фенола-сырца отделяются методом экст-

рактивной ректификации в колонне K-3 с применением в качестве разделяющего агента диэтиленгликоля (ДЭГ), в колонне K-4 после отделения ДЭГ получают фенол марки «Б» (табл. 1). В реакторе с катионитом P-1 и колонне K-5 происходит доочистка фенола от микропримесей до показателей чистоты марки «А».

Процессы фракционирования в ректификационных колоннах являются одними из наиболее энергозатратных в нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессах⁴. В связи с этим целесообразно исследовать пути снижения энергозатрат именно в этой области. В данной работе рассмотрены способы снижения энергозатрат в последующих колоннах *K-3*, *K-4* узла экстрактивной ректификации.

Расчетная часть

В работе представлены результаты расчетного анализа и способов снижения энергозатрат в системе экстрактивной ректификации блока выделения товарного фенола (*K-3*, *K-4*). Моделирование проводилось в расчетной среде Unisim Design с применением термодинамического уравнения активности NRTL и модели расчета пара Virial⁵. Моделирование системы разделения по данным уравнениям позволило получить математическую модель, адекватно описывающую исследуемый процесс. Результаты моделирования колонн фракционирования фенола-сырца приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты моделирования колонн фракционирования фенола-сырца

Параметр	Действующая система колонн	Модель системы колонн
1 Температура, °C		
- верха <i>K-3</i>	108	107.9
- низа <i>K-3</i>	163	164.2
- верха <i>K-4</i>	90	88.9
- низа <i>K-4</i>	162	161.1
2 Остаточное давление, мм рт. ст.		
- верха <i>K-3</i>	83	83
- низа <i>K-3</i>	197	197
- перепад по колонне <i>K-3</i>	114	114
- верха <i>K-4</i>	18	18
- низа <i>K-4</i>	90	90
- перепад по колонне <i>K-4</i>	72	72
3 Расход, т/ч		
- сырья	12.5	12.5
- рецикл разделяющего агента (РА)	28.5	28.5
- дистиллят <i>K-3</i>	2.5	2.5
- остаток <i>K-3</i> (фенол + РА)	38.5	38.5
- дистиллят <i>K-4</i> (фенол марки Б)	10.0	10.0
- орошение <i>K-3</i>	3.4	3.4
- орошение <i>K-4</i>	16.0	16.0
4 Состав дистиллята <i>K-4</i> , % мас.		
- фенол	99.97	99.975
- окись мезитила	0.00	0.000
- альфа – метилстирол	0.01	0.010
- ацетофенон	0.01	0.005
- диметилфенилкарбинол	0.01	0.010

С целью снижения энергозатрат в системе разделения нами были проведены расчетные исследования по следующим направлениям:

1) замена внутренних контактных устройств (ВКУ) колонн на более эффективную перекрестноточную насадку (ПТН) (результаты расчетов приведены в табл. 3);

2) выбор разделяющего агента в системе экстрактивной ректификации (результаты расчетов приведены в табл. 4);

3) исследование возможности снижения расхода рециклового потока разделяющего агента в системе (результаты приведены в табл. 5).

При выборе альтернативного разделяющего агента нами был рассмотрен гомолог ДЭГ – триэтиленгликоль (ТЭГ). Вариант с применением моноэтиленгликоля (МЭГ) в качестве разделяющего агента не рассматривался, так как фенол и МЭГ в условиях вакуума имеют очень близкие температуры кипения и не могут быть разделены методом ректификации. С точки зрения выбора эффективных контактных устройств с низким гидравлическим сопротивлением хорошо себя зарекомендовали перекрестноточные насадки, которые успешно применяются в ректификационных колоннах нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, в процессах газотракционирования^{6–8}. Особенно эффективны насадочные устройства в процессах вакуумной ректификации, к которым относится в том числе исследуемый процесс выделения товарного фенола. После решения проблемы эффективности фракционирования нами была оценена возможность снижения рециклового потока разделяющего агента и уменьшения энергозатрат на процесс фракционирования за счет этого.

Результаты и обсуждение

Результаты расчетных исследований по замене контактных устройств приведены в табл. 3. Вариант 1 получен путем замены действующих ситчатых и решетчатых тарельчатых контактных устройств на ПТН, вариант 2 – снижением рециклового потока разделяющего агента за счет увеличения эффективности разделения, полученного в результате применения ПТН.

Из табл. 3 видно, что наиболее значительный эффект при применении ПТН, с точки зрения снижения энергозатрат, наблюдается в колонне отделения фенола от ДЭГ *K-4*, также достаточно заметно снижение теплоподвода и в колонну *K-3*. Суммарный теплоотвод снижен на 21.9%, суммарный теплоподвод снижен на 21.1%. Снижение энергозатрат обусловлено снижением температуры низа за счет более низкого перепада давления на насадке, а также повышением эффективности работы контактных устройств. В варианте 2, благодаря большей эффективности насадок, удалось также

Результаты расчетов по снижению энергозатрат за счет применения ПТН и сокращения рециклового потока в системе экстрактивной ректификации фенола-сырца

Параметр	Действующая установка	Вариант 1 ПТН	Вариант 2 Сниж. рец.
1 Температура, °С			
- верха К-3	107.9	113.7	113.7
- низа К-3	164.2	149.4	147.9
- верха К-4	88.9	88.8	88.8
- низа К-4	161.1	143.1	142.2
2 Остаточное давление, мм рт. ст.			
- верха К-3	83	83	83
- низа К-3	197	119	119
- перепад по колонне К-3	114	36	36
- верха К-4	18	18	18
- низа К-4	90	58	58
- перепад по колонне К-4	72	40	40
3 Расход, т/ч			
- сырья	12.5	12.5	12.5
- рецикл разделяющего агента	28.5	28.5	24.5
- дистиллят К-3	2.5	2.5	2.5
- остаток К-3 (фенол + РА)	38.5	38.5	34.5
- дистиллят К-4 (фенол марки Б)	10.0	10.0	10.0
- орошение К-3	3.4	3.0	2.98
- орошение К-4	16.0	9.47	9.11
4 Теплоотвод в К-3/К-4, Мкал/ч	989/3414	931/2556	928/2510
5 Суммарный теплоотвод, Мкал/ч	4403	3487	3438
6 Теплоподвод в К-3/К-4, Мкал/ч	1666/2894	1469/2176	1430/2167
7 Суммарный теплоподвод, Мкал/ч	4560	3645	3597
8 КПД	0.4	0.4	0.7
9 Кратность орошения			
- в К-3	1.36	1.20	1.19
- в К-4	1.60	0.95	0.91

добиться снижения расхода рециклового потока на 4 т/ч (14%), что привело не только к дополнительному снижению энергозатрат, но также к снижению затрат на перекачку рециклового потока.

На следующем этапе наших исследований были проведены расчетные исследования по замене разделяющего агента ДЭГ на ТЭГ (вариант 3), а также комбинированного варианта с одновременной заменой разделяющего агента и используемых тарельчатых контактных устройств на ПТН (вариант 4). Полученные данные представлены в табл. 4. Как видно из таблицы, замена разделяющего агента ДЭГ на ТЭГ значительно меняет картину с точки зрения энергозатрат: происходит уменьшение теплоотвода на 14.3% и увеличение теплоподвода на 7.4%. Таким образом, суммарная экономия энергозатрат составляет 6.9%. Теплоподвод и теплоотвод сильно увеличивается в колонне экстрактивной ректификации К-3. Однако в колонне отделения фенола от разделяющего агента К-4 энергозатраты существенно снижаются вследствие большей разницы температур кипения фенола и ТЭГ (56.2 °С в условиях вакуума) по сравнению с разницей температур

фенола и ДЭГ (20.3 °С). Как показали расчетные исследования, замена контактных устройств на ПТН совместно с применением в качестве разделяющего агента ТЭГ за счет снижения гидравлического сопротивления и повышения эффективности работы контактных устройств обеспечит снижение суммарного теплоподвода на 24.12% и суммарного теплоотвода на 24.11% по сравнению с действующим вариантом (вариант 4).

Далее в ходе работы исследована возможность снижения рециклового потока разделяющего агента ТЭГ. Расчетный анализ показал, что при снижении расхода рециклового потока снижается его чистота, увеличивается содержание примесей, и, в первую очередь, ацетофенона. На рис. 3 представлена зависимость содержания примесей от расхода рециклового потока.

Наиболее оптимальным является вариант с расходом рециклового потока 16 т/ч (в 1.78 раза). В этом варианте количество примесей является близким к минимальному, а энергозатраты минимальны. В табл. 5 приведено сравнение данного варианта 5 с действующим вариантом и с вариантом 4.

**Результаты расчетов по применению ТЭГ
в системе экстрактивной ректификации фенола-сырца**

Параметр	Действующая установка	Вариант 3 ТЭГ	Вариант 4 ТЭГ + ПТН
1 Температура, °С			
- верха К-3	107.9	99.2	106.5
- низа К-3	164.2	150.3	136.3
- верха К-4	88.9	82.8	82.8
- низа К-4	161.1	147.3	127.5
2 Остаточное давление, мм рт. ст.			
- верха К-3	83	83	83
- низа К-3	197	197	119
- перепад по колонне К-3	114	114	36
- верха К-4	18	18	18
- низа К-4	90	90	58
- перепад по колонне К-4	72	72	40
3 Расход, т/ч			
- сырья	12.5	12.5	12.5
- рецикл разделяющего агента	28.5	28.5	28.5
- дистиллят К-3	2.5	2.5	2.5
- остаток К-3 (фенол + РА)	38.5	38.5	38.5
- дистиллят К-4 (фенол марки Б)	10.0	10.0	10.0
- орошение К-3	3.4	7.11	5.66
- орошение К-4	16.0	6.32	4.73
4 Теплоотвод в К-3/К-4, Мкал/ч	989/3414	1615/2158	1392/1949
5 Суммарный теплоотвод, Мкал/ч	4403	3773	3341
6 Теплоподвод в К-3/К-4, Мкал/ч	1666/2894	3216/1680	1865/1595
7 Суммарный теплоподвод, Мкал/ч	4560	4896	3460
8 КПД	0.4	0.4	0.7
9 Кратность орошения			
- в К-3	1.36	2.84	2.26
- в К-4	1.60	0.63	0.47

Рис. 3. Зависимость содержания примесей от расхода рециклового потока ТЭГ

**Результаты расчетов по снижению рецикла ТЭГ
в системе экстрактивной ректификации фенола-сырца**

Параметр	Действующая установка	Вариант 4 ТЭГ + ПТН	Вариант 5 Сниж. рец.
1 Температура, °С			
- верха К-3	107.9	106.5	107.0
- низа К-3	164.2	136.3	133.1
- верха К-4	88.9	82.8	82.8
- низа К-4	161.1	127.5	122.4
2 Остаточное давление, мм рт. ст.			
- верха К-3	83	83	83
- низа К-3	197	119	119
- перепад по колонне К-3	114	36	36
- верха К-4	18	18	18
- низа К-4	90	58	58
- перепад по колонне К-4	72	40	40
3 Расход, т/ч			
- сырья	12.5	12.5	12.5
- рецикл разделяющего агента	28.5	28.5	16.0
- дистиллят К-3	2.5	2.5	2.5
- остаток К-3 (фенол + РА)	38.5	38.5	26.0
- дистиллят К-4 (фенол марки Б)	10.0	10.0	10.0
- орошение К-3	3.4	5.66	3.61
- орошение К-4	16.0	4.73	4.73
4 Теплоотвод в К-3/К-4, Мкал/ч	989/3414	1392/1949	1043/1949
5 Суммарный теплоотвод, Мкал/ч	4403	3341	2992
6 Теплоподвод в К-3/К-4, Мкал/ч	1666/2894	1865/1595	1416/1689
7 Суммарный теплоподвод, Мкал/ч	4560	3460	3105
8 КПД	0.4	0.7	0.7
9 Кратность орошения			
- в К-3	1.36	2.26	1.44
- в К-4	1.60	0.47	0.47

Таким образом, расчетами показано, что в результате замены разделяющего агента, замены тарелок на ПТН и оптимизации расхода рециклового потока общая экономия энергозатрат может достигнуть 32.0% по сравнению с базовым вариантом.

В результате расчетного анализа по снижению энергозатрат в системе экстрактивной ректификации фенола-сырца были получены следующие выводы:

- замена разделяющего агента ДЭГ на ТЭГ в системе экстрактивной ректификации позволит снизить суммарные энергозатраты на 6.9%;

- замена внутренних контактных устройств колонн К-3 и К-4 при сохранении в качестве разделяющего агента ДЭГ позволит

снизить суммарный теплоподвод на 21.1%, суммарный теплоотвод на 21.9%, а также снизить расход рециклового потока на 14%;

- замена разделяющего агента ДЭГ на ТЭГ при замене ВКУ на ПТН позволит добиться снижения энергозатрат на 24.12%;

- комплексный подход к совершенствованию процесса экстрактивной ректификации, заключающийся в: замене разделяющего агента ДЭГ на ТЭГ; применении более эффективных контактных устройств с низким гидравлическим сопротивлением; снижении рециклового потока разделяющего агента в 1.78 раза позволит добиться максимального снижения энергозатрат на 32.0%.

Литература

1. Закошанский В. М. Кумольный процесс получения фенола и ацетона // Нефтехимия.— 2007.— Т.47, №4.— С.303-313.
2. ГОСТ 23519-93 Фенол синтетический. Технические условия.— М.: Стандартинформ, 1996.— 22 с.
3. Закошанский В.М. Фенол и ацетон: Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций.— СПб.: Химиздат, 2009.— 608 с.
4. Чуракова С.К. Разработка энергосберегающих технологий нефтегазопереработки на основе перекрестноточных насадочных контактных устройств: Автореф. ... докт. тех. наук.— Уфа, 2014.— 48 с.
5. Романова Н.А., Леонтьев В.С. Структурно-энергетическая оптимизация технологии выделения фенола и ацетона с использованием компонентов реакционной смеси в качестве разделяющих агентов // Нефтехимия. — 2017.— Т.57, №3.— С.319-324.
6. Чуракова С.К., Сидоров Г.М., Резяпов Р.Н., Богатых К.Ф. Модернизация ректификационного оборудования с использованием перекрестноточных насадочных контактных устройств // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.— 2013.— №11.— С. 29-34.
7. Чуракова С.К. Варианты интенсификации работы действующего массообменного оборудования в процессах нефтегазопереработки и нефтехимии. // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2013.— №5.— С.48-53.
8. Нестеров И.Д., Чуракова С.К., Богатых К.Ф. Увеличение выработки пропан-бутановой фракции на оренбургском гпз за счет замены клапанных тарелок на перекрестноточную насадку в колоннах 374C02 и 374C03 установки 2У-370 // Баш. хим. ж.— 2009.— Т.16, №3.— С.67-70.

References

1. Zakoshanskii V. M. *Kumol'nyi protsess polucheniya fenola i acetona* [Cumene process for production of phenol and acetone]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2007, vol.47, no.4, pp.303-313.
2. GOST 23519-93 *Fenol sinteticheskii tekhnicheskii. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 23519-93 Phenol synthetic technical. Technical conditions]. Moscow, Standart Publ., 1996, 22 p.
3. Zakoshanskii V.M. *Fenol i atseton: Analiz tekhnologii, kinetiki i mekhanizma osnovnykh reaktcii* [Phenol and acetone: an Analysis of technologies, kinetics and mechanism of the main reactions], Saint-Petersburg, Khimizdat Publ., 2009, 608 p.
4. Churakova S.K. *Razrabotka energosberegayuschikh tekhnologii neftegazopererabotki na osnove perekryostnotochnykh nasadochnykh kontaktnykh ustroistv: Avtoref. diss. dokt. tekhn. nauk* [Development of energy saving technologies of oil and gas processing on the basis of a cross-flow packed contact devices: Dr. eng. sci. diss. abstract], Ufa, USPTU Publ., 2014, 48 p.
5. Romanova N.A., Leont'ev V.S. *Strukturno-energeticheskaya optimizatsiya tekhnologii vydeleniya fenola i atsetona s ispol'zovaniem komponentov reaktivnoi smesi v kachestve razdelyayuschikh agentov* [Structural-energy optimization of a phenol and acetone with the use of components of the reaction mixture as the separating agents]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2017, vol.57, no.3, pp.319-324.
6. Churakova S.K., Sidorov G.M., Rezapov R.N., Bogatykh K.F. *Modernizatsiya rektifikatsionnogo oborudovaniya s ispol'zovaniem perekryostnotochnykh nasadochnykh kontaktnykh ustroistv* [Modernization of distillation equipment using cross-flow packed contact devices]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii* [The world of oil products. Bulletin of oil companies], 2013, no.11, pp.29-34.
7. Churakova S.K. *Varianty intensifikatsii raboty deistvuyushchego massoobmennogo oborudovaniya v processakh neftegazopererabotki i neftekhimii* [Variants of intensification of the functioning of the existing mass transfer equipment in the processes of oil and gas processing and petrochemistry]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2013, no.5, pp.48-53.
8. Nesterov I.D., Churakova S.K., Bogatykh K.F. *Uvelichenie vyrabotki propan-butanovoi fraktsii na Orenburgskom GPZ za schet zameny klapannykh tarelok na perekrestnotochnuyu nasadku v kolonnakh 374S02 i 374S03 ustanovki 2U-370* [Increase the production of propane-butane fraction at the Orenburg gas processing plant by replacing the valve plate in cross-flow pack in the columns 374C02 and 374C03 installation 2U-370]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2009, vol.16, no.3, pp.67-70.