

УДК 660:51.001.57+66

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РЕКТИФИКАЦИИ

А.В. Тимошенко[@], д.т.н., профессор

Е.А. Анохина, к.т.н., доцент

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: timoshenko@mitht.ru

Ректификация является одним из наиболее распространенных методов разделения и очистки органических веществ в химической технологии. Этот метод, к сожалению, характеризуется высоким удельным энергопотреблением и низким коэффициентом полезного действия. Математическое моделирование технологических схем ректификации является эффективным методом совершенствования действующих и создания новых промышленных технологий. Одним из направлений совершенствования метода ректификации является разработка технических решений, повышающих КПД за счет приближения процесса к гипотетической термодинамически обратимой ректификации, в частности, путем применения сложных колонн с частично (*Partially Thermally Coupled Distillation Systems, PTCDS*) или полностью (*Fully Thermally Coupled Distillation Systems, FTCDS*) связанными тепловыми и материальными потоками. В работе освещаются вопросы синтеза и оптимизации технологических схем ректификации многотоннажных продуктов органического синтеза с целью снижения энергопотребления. Приведена процедура поэтапного преобразования традиционной схемы ректификации в схему PTCDS. Рассмотрены примеры расчета и оптимизации технологических схем обычной ректификации углеводородов C_4 - C_{6+} , а также экстрактивной ректификации бинарных азеотропных смесей с различными экстрактивными агентами. Показано, что применение систем с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками обеспечивает значительное – до 30% – снижение энергопотребления.

Ключевые слова: математическое моделирование, технологические схемы, ректификация.

SIMULATION AND OPTIMIZATION AS A TOOL FOR THE DEVELOPMENT OF HIGH EFFECTIVE TECHNOLOGICAL SCHEMES OF DISTILLATION

A.V. Timoshenko[@],

E.A. Anokhina

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: timoshenko@mitht.ru

Distillation is the most widely used methods to separate different industrial mixtures into pure components. This method has unfortunately been very energy intensive and requires a lot of heat. Mathematical modeling of the technological schemes of distillation is an effective method to improve existing and to create new industrial technologies. The work deals with the synthesis and optimization of the distillation schemes with the partially thermally coupled flows (PTCDS) to decrease energy consumption. An algorithm is presented of the step-by-step transformation of the technological scheme of conventional distillation into the PTCDS. Examples are given of several solutions for the separation of multicomponent hydrocarbon mixtures by conventional distillation and azeotropic mixtures of organic products by extractive distillation. The data are presented for the optimization algorithms of the PTCDS. A comparison is made of conventional and developed distillation schemes using the energy consumption criterion. It is shown that the systems with partially thermally coupled flows provides a significant up to 30% reduction in energy consumption.

Keywords: mathematical modeling, technological schemes simulation, distillation.

Производство основного органического и нефтехимического синтеза в целом может рассматриваться как функциональная система, представляющая совокупность технологических узлов или объектов (аппаратов, комплексов аппаратов, цехов, заводов), в каждом из которых осуществляется некий типовой химико-технологический процесс или несколько процессов (рис. 1).

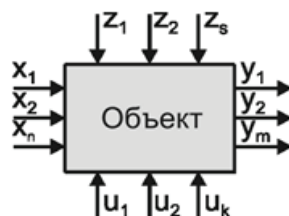


Рис. 1. Структура объекта технологии основного органического и нефтехимического синтеза.

Независимо от сложности узлов или объектов, они находятся под влиянием различных факторов (параметров, переменных). Совокупность параметров, которые воздействуют на объект, делится на:

- входные (входы) – x_1, x_2, \dots, x_n ;
- выходные (выходы) – y_1, y_2, \dots, y_m ;
- управляющие воздействия (управления) – u_1, u_2, \dots, u_k ;
- возмущающие воздействия (возмущения) – z_1, z_2, \dots, z_s .

В качестве таких узлов (объектов) выделяют отдельные повторяющиеся аппараты – реакторы, массообменные аппараты, теплообменники и пр. и их элементы, последовательности аппаратов или комплексы – двухколонные установки для гетероазеотропной осушки, реакционно-ректификационные установки, системы абсорбер-десорбер и многие другие. Технологическая схема, включающая аппараты,

материальные потоки, энергоснабжение и т.д., является изоморфным отображением физической системы. Объекты технологии основного органического и нефтехимического синтеза многообразны по сложности, типам включенных аппаратов и физической природе процессов. При этом они могут состоять из большего или меньшего числа элементов, взаимосвязанных между собой [1]. Такие сложные объекты, как правило, подвергаются декомпозиции.

Подсистема очистки и выделения продуктов химического производства является одной из технологических подсистем, которая в значительной степени определяет экономическую эффективность производства в целом. Как правило, основным компонентом такой подсистемы являются процессы ректификации. Этот процесс, к сожалению, характеризуется низким коэффициентом полезного действия и высокими удельными затратами энергии. Он является термодинамически необратимым, что приводит к зависимости затрат энергии и производства энтропии от последовательности выделения фракций, т.е. от пути процесса. Поэтому структура технологической схемы ректификации предопределяет энергетическую эффективность процесса [2], а задача синтеза оптимальной технологической схемы является одной из важнейших в химической технологии.

Одним из основных направлений энергосбережения при ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу, при этом производство энтропии равно нулю. Реальный процесс можно приблизить к термодинамически обратимому несколькими способами, например, можно использовать схемы типа HIDIc (*Heat Integrated Distillation column*, теплоинтегрированная ректификационная колонна) [3, 4]. Можно использовать и такие черты термодинамически обратимой ректификации, как полное распределение компонентов с промежуточной относительной летучестью между кубовым продуктом и дистиллятом. Такой подход реализуется в виде комплексов с полностью связанными тепловыми и материальными потоками (*Fully Thermally Coupled Distillation Systems*, FTCDS). Впервые он был предложен отечественными исследователями [5], однако сложность управления долгое время препятствовала их внедрению в промышленном масштабе. В настоящее время такие технические решения используются в виде колонн с перегородками (*Dividing Wall Column*, DWC), что позволяет существенно снизить капитальные затраты на создание установки при одновременном снижении эксплуатационных (за счет снижения энергопотребления) затрат, поскольку паровой поток в колонне снижается на 10–50% [6–9].

Промежуточными вариантами по термодинамической эффективности между классической ректификацией и FTCDS служат технологические схемы, включающие комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (*Partially Thermally Coupled Distillation Systems*, PTCDS). FTCDS полностью, а PTCDS частично обеспечивают теплоинтеграцию и исключают термодинамически вредные процессы смешения потоков.

Нами предложены методы синтеза и алгоритмы выбора типа комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками, обеспечивающего наибольшую энергетическую эффективность [10, 11]. Применение таких PTCDS как элементов технологической схемы ректификации обеспечивает снижение энергозатрат на разделение до 30%.

PTCDS могут применяться и для процессов экстрактивной ректификации. Экстрактивная ректификация является одним из примеров использования принципа перераспределения концентраций между областями ректификации за счет введения в систему дополнительного компонента – экстрактивного агента [12]. Для этого случая также разработаны методы синтеза традиционных технологических схем [13] и систем с PTCDS [14–16]. Обзор методов энергосбережения в процессах экстрактивной ректификации представлен в [17].

Разработка оптимального варианта технологической схемы ректификации возможна только с применением методов математического моделирования. В настоящее время для этой цели используется программный комплекс ASPEN ONE®, в структуру которого входят базы данных, программы расчета химико-технологических процессов, экономических параметров технологии и пр. В рамках настоящей работы мы приведем некоторые примеры моделирования технологических схем ректификации, направленного на снижение энергопотребления и, как следствие, повышение экономической эффективности технологического процесса в целом. В качестве критерия оптимизации во всех случаях использован минимум суммарного энергопотребления в колоннах системы.

Математическое моделирование и оптимизация технологических схем ректификации промышленных смесей насыщенных углеводородов [18]. Целью работы явилась разработка технических решений, позволяющих снизить энергопотребление промышленных установок ректификации широкой фракции легких углеводородов на основе моделирования реальной технологической схемы. В качестве объекта для модернизации выбрана подсистема выделения и разделения бутан-гексановой фракции (рис. 2).

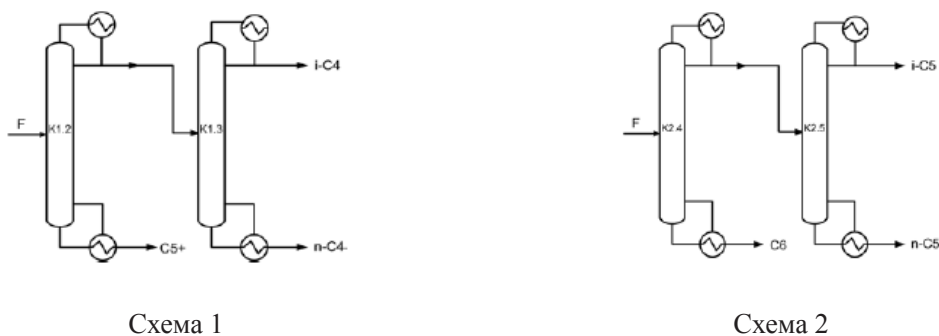


Рис. 2. Узлы выделения и разделения бутановой (схема 1) и пентановой (схема 2) фракций.

Поскольку существующая технология предусматривает разделение бутановой и пентановой фракций по второму заданному типу (рис. 2), то в качестве альтернативы нами были рассмотрены и варианты, работающие по первому заданному разделению (схемы 3 и 4, рис. 3). В дальнейшем, в соответствии с алгоритмом, разработанным в [10, 11], проведено преобразование схем 1–4 в комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (схемы 5–8, рис. 3). Отметим, что схема 5 является PTCDS-образом схемы 1, схема 7 – схемы 2, схема 6 – схемы 3, схема 8 – схемы 4. Комплексы FTCDS, представленные схемами 9, 10, имеют традиционную для них структуру (схемы 9, 10, рис. 3).

Для расчета парожидкостного равновесия в системе использовали модель Соава-Редлиха-Квонга (SRK). Средняя относительная погрешность описания состава

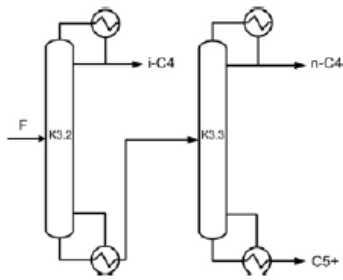


Схема 3

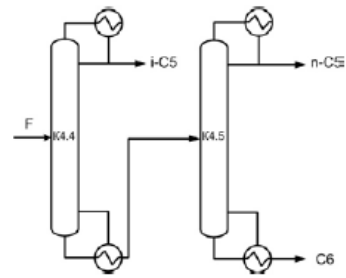


Схема 4

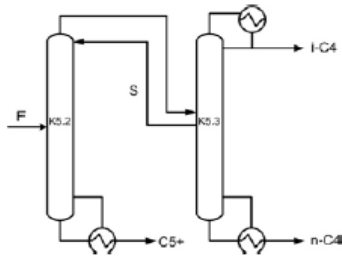


Схема 5

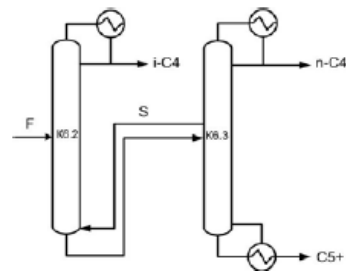


Схема 6

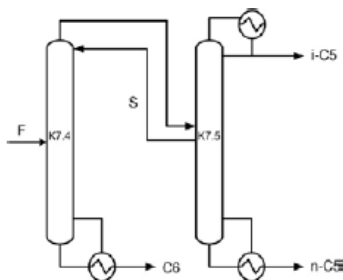


Схема 7

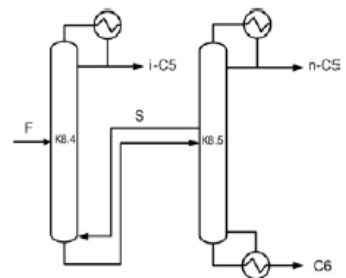


Схема 8

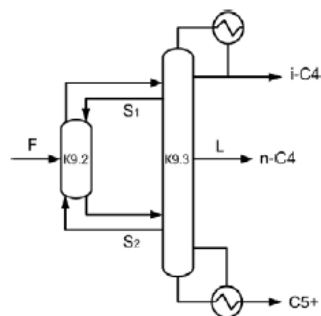


Схема 9

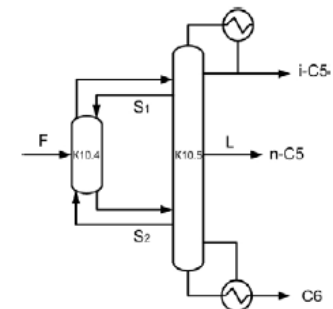


Схема 10

Рис. 3. Альтернативные варианты выделения и разделения бутановой (схемы 3, 5, 6, 9) и пентановой (схемы 4, 7, 8, 10) фракций.

паровой фазы по отношению к имеющимся экспериментальным данным составляет 3.1%. Для расчетов использовали программный комплекс GIBBS®. Процедура оптимизации для схем 1–4 включала в себя определение положения оптимальной

тарелки питания; для схем 5–8 – положения оптимальных тарелок питания и величины обратного потока (S); для схем 9–10 – положения оптимальных тарелок питания и отбора, величины обратных потоков (S1, S2) и величины отбора (L). Показано, что:

- схемы со связанными тепловыми и материальными потоками экономически более выгодны, чем схемы обычной ректификации;
- для выделения и разделения бутановой фракции оптимальной как с экономической точки зрения, так и с точки зрения минимума энергозатрат в кипятильниках колонн, является схема 5, комплекс с частично связанными тепловыми и материальными колоннами. При этом удается снизить суммарные затраты на 28.9% (32.41 млн. руб./год), и энергозатраты на 30.9% по сравнению с исходной схемой 1;
- для выделения и разделения пентановой фракции оптимальной является схема 10: экономия составляет 27.9% (8.2 млн. руб./год), энергозатраты снижаются на 35.5% по сравнению с исходной схемой 2;
- предложенные оптимальные схемы выделения и разделения бутанов и пентанов для установки газофракционирования в целом обеспечивают снижение энергозатрат на разделение до 32%, снижение экономических затрат до 29%.

Как уже отмечалось ранее, в комплексах с полностью связанными тепловыми и материальными потоками одной из основных проблем является распределение потоков пара между секциями аппарата. Одно из решений этой проблемы предложено в работе [19] и заключается в удалении из технологической схемы ряда паровых потоков. К сожалению, в указанной работе не приведены данные о работоспособности и энергетической эффективности предлагаемых технических решений.

Авторы [20] выполнили анализ энергопотребления вышеуказанных технологических схем. Выявлено, что в зависимости от редуцируемого потока пара между колоннами может происходить как незначительное снижение энергозатрат, так и существенное их повышение.

Моделирование технологических схем типа 9 и 10 – достаточно сложная проблема, поскольку она требует решения задачи с внешним рециклом. Поэтому использование классической схемы с полностью связанными тепловыми и материальными потоками для анализа энергетической эффективности в качестве прообраза для получения FTCDs с редуцированными потоками затруднено. В [20] для моделирования предложено в качестве прообраза использовать технологическую схему с обратимым смешением потоков (рис. 4, схема 11). При этом первоначально производится расчет аппаратов, не имеющих обратных связей, а затем в эту схему включаются дополнительные потоки пара. Один из примеров приведен на рис. 4, схема 12.

Вводя в схему 11 поток пара, исследователи затем увеличивали его, одновременно увеличивая и противоположный поток жидкости [20]. При этом происходит снижение нагрузки на кипятильник K4 и возрастает нагрузка на кипятильник K5 (рис. 5).

При достижении требуемого качества продуктов и минимальной величине критерия оптимизации сопоставлены 6 технологических схем, две из которых соответствуют схемам 9 и 10, а в остальных исключен один из обратных паровых потоков. Установлено, что:

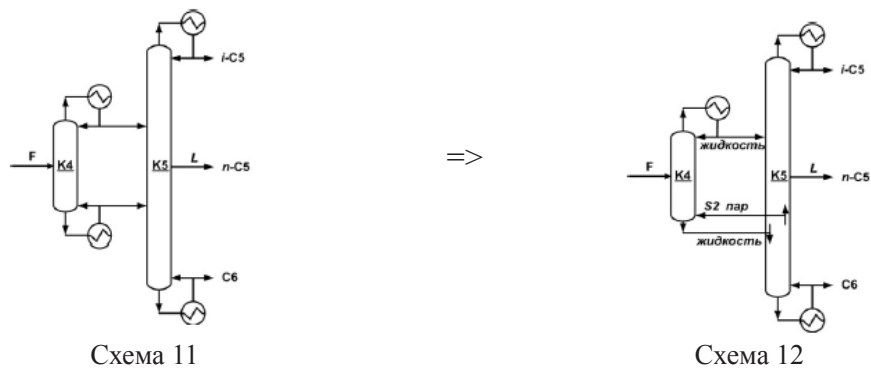


Рис. 4. Схема 11 с обратимым смешением потоков и схема 12 – FTCDS с редуцированным потоком пара по дистилляту колонны K4.

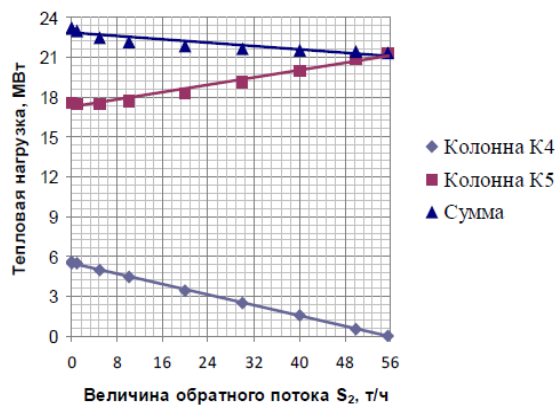


Рис. 5. Зависимость энергозатрат на разделение схемы 12 от величины обратного парового потока.

- профили температур по высоте основной колонны практически не изменяются, некоторое повышение температуры наблюдается для укрепляющей части сателлитной колонны, а снижение температуры – для ее исчерпывающей части;
- концентрационные профили также остаются практически неизменными для основной колонны и существенно изменяются для сателлитной;
- несмотря на относительно небольшие изменения по концентрационным и температурным параметрам, имеются большие отличия в потоках пара и жидкости: так, в комплексах с редуцированными паровыми потоками значительно (до 40%) снижаются потоки жидкости и пара в колонне K2 (схема 9, рис. 3); потоки пара и жидкости в колонне K3 (схема 9, рис. 3) несколько выравниваются по высоте аппарата. Например, паровой поток в K3 FTCDS отличается для различных секций колонны более чем в 2 раза, а для комплекса с редуцированными потоками – не более чем в 1.2 раза;
- энергопотребление лучших вариантов организации процесса с редуцированными паровыми потоками находится практически на уровне традиционных FTCDS.

Таким образом, проведенное математическое моделирование технологических схем ректификации с редуцированными паровыми потоками показало, что использование таких сложных колонн за счет снижения величины потоков пара и жидкости по высоте аппаратов приводит к упрощению их конструкции, снижению диаметров и, соответственно, к снижению капитальных затрат.

Система разделения газов каталитического крекинга. Еще одним промышленным объектом, в котором можно применить ректификационные системы с полностью или частично связанными тепловыми и материальными потоками, является система разделения газов каталитического крекинга. Эти установки имеют практически одинаковую структуру на всех нефтеперерабатывающих заводах и включают в себя масляный абсорбер и три ректификационные колонны.

Проведено моделирование реальной промышленной установки [21]. Далее в структуру установки включены дополнительные обратные потоки пара или жидкости, ректификационные колонны попарно заменены на FTCDs, в том числе с редуцированными потоками по пару и жидкости (в соответствии с [10, 11]). Расчет проводили с использованием модели парожидкостного равновесия Peng-Robinson в программном комплексе PRO-II®. Определение величины критерия оптимизации выполняли для оптимальных условий работы каждой из полученных технологических схем. Поскольку требуется проводить оптимизацию по непрерывным и по дискретным параметрам, то можно использовать различные методы, например, анализ чувствительности [22], последовательные итерационные процедуры [23, 24], смешанно-интегрированное нелинейное программирование [25, 26], встроенные в программные комплексы оптимизаторы [27–31] и т.п. Здесь же [21] предложены и подробно описаны оптимизационные алгоритмы для каждого класса схем.

В результате математического моделирования и оптимизации установлено:

- значительное различие в рабочих давлениях отдельных колонн не дает возможности провести интеграцию всех аппаратов, возможна интеграция только двух или трех аппаратов;
- впервые рассмотрен вопрос о возможности интеграции масляного абсорбера с ректификационной колонной, что дает относительно небольшое снижение энергопотребления из-за значительного потока абсорбента, но не дает возможности избежать необратимого смешения в верхней части аппарата. Однако применение теплоинтеграции по кубу масляного абсорбера одновременно с теплоинтеграцией по дистилляту колонны депропанизера дает значительный эффект (10.9%), который превышает величину аддитивного эффекта при проведении попарной теплоинтеграции (3.5 и 3.9%);
- минимальные энергозатраты (до 13.1% экономии энергозатрат) имеют схемы с классическим типом FTCDs, лучшая схема FTCDs с редуцированными паровыми связями позволяет снизить энергопотребление только на 12.7%.

Экстрактивная ректификация. Значительный интерес представляет применение теплоинтеграции в процессе экстрактивной ректификации. Экстрактивная ректификация является методом разделения неидеальных, близкокипящих и азеотропных смесей. Она часто применяется в промышленности для разделения близкокипящих углеводородов [32, 33], выделения ароматики из продуктов крекинга, пиролиза и риформинга [34–37], а также для осушки спиртов [22, 23, 38, 45].

Несмотря на то, что экстрактивная ректификация считается одним из наиболее совершенных методов разделения вышеуказанных смесей, она характеризуется высоким энергопотреблением. Относительно недавно появились сведения о возможности использования в экстрактивной ректификации теплоинтеграции для снижения энер-

гопотребления промышленных установок [24, 27, 41–43]. Разработка строгого метода синтеза технологических схем экстрактивной ректификации долго оставалась вне поля зрения исследователей, и, как правило, для этих целей использовались разного рода эвристики. Только в 2005 г. появилась первая статья, предлагающая алгоритм синтеза всего множества схем экстрактивной ректификации в случае применения двухотборных колонн [13]. Удалось получить весьма важный результат: выявлено относительно небольшое множество возможных технических решений, например, для всех возможных диаграмм парожидкостного равновесия трехкомпонентных смесей [44] имеется всего 5 схем разделения. В дальнейшем алгоритмы [13] и [10, 11] были объединены с целью получения принципиально новых технологических схем экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 6).

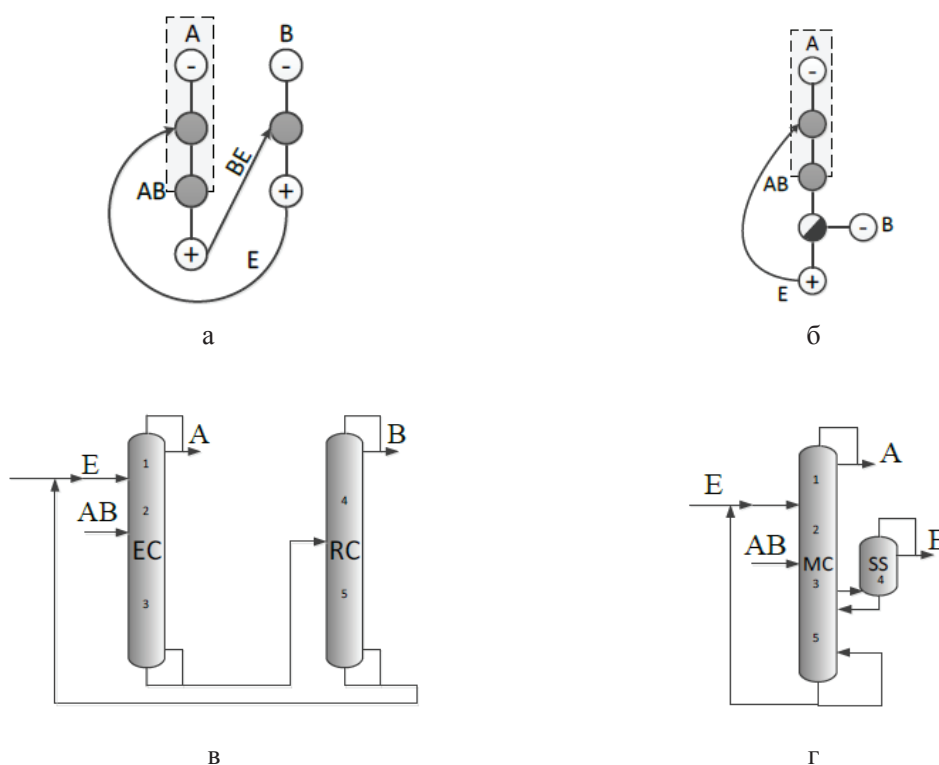


Рис. 6. Граф (а) и традиционная схема экстрактивной ректификации (в), граф (б) и схема экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками (г). А, В – компоненты исходной смеси; Е – экстрактивный агент; ЕС, RC, MC, SS – колонны экстрактивной ректификации, регенерации экстрактивного агента, основная колонна и боковая секция, соответственно.

Первым, достаточно интересным результатом оказалось обеспечение за счет таких систем значительной экономии энергоресурсов – более 30% [41]. Продолжение этих исследований выявило, что не во всех случаях экономия энергоресурсов оказывается настолько значительной. С целью выявления факторов, влияющих на энергетическую эффективность схем экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками (*Partially Thermally Coupled Extractive Distillation Systems, PTCEDS*), проведено моделирование и оптимизация процесса разделения семи азеотропных смесей с различными экстрактивными агентами:

- 1) ацетон – хлороформ с диметилформаидом (ДМФА);
- 2) ацетон – метанол с ДМФА и водой;
- 3) аллиловый спирт – аллилацетат с этиленгликолем (ЭГ);
- 4) изобутиловый спирт – изобутилацетат с бутилпропионатом и ДМФА;
- 5) метилацетат – метанол с ЭГ;
- 6) этилацетат – этанол с диметилсульфоксидом (ДМСО) и пропиленгликолем;
- 7) метилацетат – хлороформ с ДМФА, ЭГ, ДМСО.

Во всех случаях при оптимальных параметрах работы сравнивали традиционную схему и PTCEDS. Используемые модели и процедуры оптимизации приведены в [39, 40, 46–50]. Показано, что системы с PTCEDS целесообразно применять при относительно высоком (> 1) значении флегмового числа в колонне-регенераторе [51]. Следует отметить, что к настоящему времени выявлены все возможные структуры и установлена область применения в зависимости от диаграммы парожидкостного равновесия технологических схем с PTCEDS для разделения трехкомпонентных азеотропных смесей всех классов [52] в соответствии с классификацией Л.А. Серафимова [44].

Таким образом, математическое моделирование, основанное на содержательных моделях фазового равновесия и строгих методах расчета процесса, является эффективным инструментом разработки новых и оптимизации существующих технологий ректификации.

Литература:

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
2. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Буев Д.Л. Применение графов траекторий ректификации для синтеза технологических схем разделения // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 2. С. 172–175.
3. Olujic Z., Sun L., de Rijke A., Jansens P.J. Conceptual design of an internally heat integrated propylene-propane splitter // Energy. 2006. V. 31. № 15. P. 3083–3096.
4. Gadalla M., Jimenez L., Olujic Z., Jansens P.J. A thermo-hydraulic approach to conceptual design of an internally heat-integrated distillation column (i-HiDiC) // Comput. Chem. Eng. 2007. V. 31. № 10. P. 1346–1354.
5. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский Д.М. Термодинамически оптимальный способ разделения многокомпонентных смесей // Хим. пром. 1965. № 3. С. 206–211.
6. Adrian T., Schoenmakers H., Boll M. Model predictive control of integrated unit operations: Control of a divided wall column // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. P. 347–355.
7. Olujic Z., Judecke M., Shilkin A., Schuch G., Kaibel B. Equipment improvement trends in distillation // Chem. Eng. Process.: Process Intensification. 2009. V. 48. P. 1089–1104.
8. Parkinson G. Dividing-wall columns find greater appeal // Chem. Eng. Process. 2007. V. 46. P. 8–11.
9. Becker H., Godorr S., Kreis H., Vaughan J. Partitioned distillation columns – why, when & how // Chem. Eng. 2001. V.108. № 1. P. 68–74.
10. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза множества схем ректи-

фикации зеотропных смесей // Хим. технология. 2001. № 6. С. 36–43.

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

12. Serafimov L.A., Frolkova A.K. Fundamental principle of concentration-field redistribution between separation regions as a basis for the design of technological systems // Theor. Found. Chem. Eng. 1997. V. 31. № 2. P. 159–166.

13. Иванова Л.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 19–26.

14. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Иванова Л.В. Комплексы экстрактивной ректификации, включающие сложные колонны с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 5. С. 491–498.

15. Тимошенко А.В., Моргунов А.В., Анохина Е.А. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей в комплексах колонн с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 6. С. 649–654.

16. Скворцова М.И., Тимошенко А.В., Рудаков Д.Г. Синтез технологических схем экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 653–668.

17. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 3–19.

18. Тимошенко А.В., Ахапкина О.А., Матюшенкова Ю.В. Анализ эффективности использования комплексов с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками в ЦГФУ нефтехимических предприятий // Хим. пром. сегодня. 2011. № 10. С. 43–51.

19. Agrawal R. Thermally coupled distillation with reduced number of intercolumn vapor transfers // AIChE Journal. 2000. V. 46. № 11. P. 2198–2210.

20. Тимошенко А.В., Ахапкина О.А., Анохина Е.А., Аристович Ю.В. Энергосберегающие подсистемы ректификации бутанов и пентанов // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 11. С. 681–687.

21. Timoshenko A., Anokhina E., Akhapkina O. Energy-saving hydrocarbons distillation with the coupled heat and material flows // Chem. Eng. & Technol. 2016. V. 39. № 12. P. 2251–2264.

22. Li G., Bai P. New operation strategy for separation of ethanol–water by extractive distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 6. P. 2723–2729.

23. Arifin S., Chien I-L. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 3. P. 790–803.

24. Wang S.-J., Huang H.-P., Yu Ch-Ch. Plantwide Design of Transesterification Reactive Distillation to Co-generate Ethyl Acetate and n-Butanol // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 2. P. 750–760.

25. Caballero J.A., Grossmann I.E., Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation systems // Comput. Chem. Eng. 2004. V. 28. № 11. P. 2307–2329.

26. Caballero J.A., Grossmann I.E., Optimal synthesis of thermally coupled distillation sequences using a novel MILP approach // *Comput. Chem. Eng.* 2014. V. 61. P. 118–135.
27. Errico M., Rong B.-G., Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 96. № 21. P. 58–67.
28. Bravo-Bravo C., Segovia-Hernández J. G., Gutierrez-Antonio C., Duran A. L., Bonilla-Petriciolet A., Briones-Ramirez A. Extractive dividing wall column: Design and optimization // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. № 8. P. 3672–3688.
29. Kiss A.A., Suszwalak D. J.-P.C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 86. P. 70–78.
30. Errico M., Rong B.-G., Tola G., Spano M. Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. Part 2. Extractive distillation with complex columns // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 4. P. 1620–1626.
31. Wang Z., Xu Q., Ho Th., Smith D.F. optimal retrofit design of crude distillation units for processing shale gas/natural gas condensate oil // *Chem. Eng. Tech.* 2015. V. 39. № 6. P. 1099–1110.
32. Lei Z., Zhoua R., Duana Z. Process improvement on separation C4 by extractive distillation // *Chem. Eng. J.* 2002. V. 85. № 2-3. P. 379–386.
33. Wentink A.E., Kuipers N.J.M., de Haan A.B., Scholtz J., Mulder H. Olefin isomer separation by reactive extractive distillation: Modeling of vapour-liquid equilibria and conceptual design for 1-hexene purification // *Chem. Eng. Process.* 2007. V. 46. № 9. P. 800–809.
34. Berg L. Separation of benzene and toluene from close boiling nonaromatics by extractive distillation // *AIChE Journal.* 1983. V. 29. № 6. P. 961–966.
35. Chen B., Lei Z., Li J. Separation of aromatics and non-aromatics by extractive distillation with NMP // *Chem. Eng. Jpn.* 2003. V. 36. № 1. P. 20–24.
36. Steltenpohl P., Chlebovec M., Graczova E. Simulation of toluene extractive distillation from a mixture with heptane // *Chem. Pap.* 2005. V. 59. № 6a. P. 421–427.
37. Ghaee A., Sotudeh-Gharebagh R., Mostoufi N. Dynamic optimization of the benzene extractive distillation unit // *Braz. J. Chem. Eng.* 2008. V. 25. № 4. P. 765–776.
38. Meirelles A., Weiss S., Herfurth H. Ethanol dehydration by extractive distillation // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1992. V. 53. № 2. P. 181–188.
39. Анохина Е.А., Долматов Б.Б., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ в сложной колонне с боковой секцией // *Хим. технология.* 2008. № 8. С. 402–407.
40. Анохина Е.А., Панкова И.А., Тимошенко А.В. Исследование эффективности применения сложных колонн с боковой укрепляющей секцией для экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол различного исходного состава // *Хим. пром. сегодня.* 2009. № 3. С. 44–49.
41. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Тимофеев В.С. Способ разделения смеси ацетон–хлороформ азеотропного состава экстрактивной ректификацией : пат. 2207896 Российская Федерация. № 2002107039; заявл. 21.03.2002; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19. 4 с.
42. Hernández S. Analysis of energy-efficient complex distillation options to purify bioethanol // *Chem. Eng. Technol.* 2008. V. 31. № 4. P. 597–603.
43. Gutiérrez-Guerra R., Segovia-Hernández J.G., Hernández S., Reducing energy

consumption and CO₂ emissions in extractive distillation // Chem. Eng. Res. Des. 2009. V. 87. № 2. P. 145–152.

44. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.

45. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Григорьева А.А. Способ обезвоживания этанола экстрактивной ректификацией с этиленгликолем: пат. № 2454261 Российская Федерация.

46. 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. 118–124.

47. 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 конф. РХТУ им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». Москва, 2006. С. 41–42.

48. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization // Sep. Purif. Technol. 2006. V. 50. P. 175–183.

49. Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 163–171.

50. Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ в зависимости от применяемого экстрактивного агента // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 18–25.

51. Anokhina E., Timoshenko A. Criterion of the energy effectiveness of extractive distillation in the partially thermally coupled columns // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 99. P. 165–175.

52. Timoshenko A., Anokhina E., Morgunov A., Rudakov D. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 104. P. 139–155.