

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭНБ ИЗ ВОЗВРАТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СКЭПТ

Ключевые слова: моделирование, ректификационная колонна, этилиденнонборнена, СКЭПТ

На основе моделирования разработана технологическая схема узла выделения возвратного этилиденнонборнена и определены его режимные и конструктивные параметры, минимизирующие потери этилиденнонборнена в производстве СКЭПТ.

Keywords: modeling, rectification column, etilidennonbornen, EPDM

On the basis of modeling the technological scheme of knot of allocation of returnable etilidennonbornen is developed and its regime and design data minimizing losses of etilidennonbornen in production of EPDM are determined.

Синтетический этиленпропилендиеновый каучук тройной полимеризации (СКЭПТ) на основе этилиденнонборнена (ЭНБ) является продуктом совместной полимеризации этилена, пропилена и ЭНБ. Каучук СКЭПТ благодаря высокой атмосферо-, озono-, термо-, масло- и износостойкости, а также высокой воздухопроницаемости, устойчивости к агрессивным средам, хорошим диэлектрическим свойствам широко используется в автомобильной, резинотехнической, электротехнической и других отраслях промышленности, в строительстве, бытовых приборах, медицине, в композиционных материалах на основе полидиенов для придания последним стойкости к термоокислительному и озонному старению и т.д. [1]. Лидирующие позиции по производству синтетических каучуков, в том числе СКЭПТ, в Российской Федерации занимает ОАО «Нижнекамскнефтехим».

В производстве СКЭПТ на ОАО «Нижнекамскнефтехим» кубовая жидкость ректификационной колонны К-43 цеха 1506 завода синтетических каучуков не может возвращаться в производство вследствие высокого содержания тяжелых компонентов (более 2.7 % мас.). В связи с высокой стоимостью этилиденнонборнена и потерями ЭНБ, не вступившего в реакцию полимеризации, которые составляют 25 %, себестоимость каучука высока. Выделение из кубового продукта ректификационной колонны К-43 ЭНБ высокой чистоты позволит использовать его в качестве дополнительного сырья в производстве СКЭПТ и тем самым снизить себестоимость каучука. Поэтому необходимо модернизировать технологическую схему производства СКЭПТ путем добавления узла выделения возвратного ЭНБ.

С этой целью сформулирована следующая задача: для заданной производительности установки выделения возвратного ЭНБ необходимо определить ее технологическую схему, а также режимные и конструктивные параметры, обеспечивающие получение ЭНБ высокого качества, т.е. с минимальным содержанием тяжелых, а также легких («нефраса») компонентов. Данная задача решалась методом математического моделирования.

Моделирование процесса разделения многокомпонентной смеси углеводородов в проектируемой установке выделения ЭНБ, а также исследование влияния на качество продуктов разделения конструктивных и технологических параметров процесса проведено на базе программного комплекса Chemcad. В качестве теоретической основы математического описания используются законы сохранения и условия термодинамического равновесия [2]. Для расчета термодинамических свойств многокомпонентной смеси углеводородов в модели использовано уравнение состояния Пенга-Робинсона [3]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)},$$

$$\text{где } b = \sum_i x_i b_i, \quad b_i = 0.0778 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}},$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \cdot a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}},$$

$$a_{ij} = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2 \alpha_i(T)}{P_{ci}},$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + d_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2,$$

$$d_i = 0.374464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2,$$

P - давление в системе, x_i - мольная доля компонента в жидкости, V - мольный объем жидкости, T - абсолютная температура, T_c - критическая температура, P_c - критическое давление, ω - фактор ацентричности, m_{ij} - эмпирическая поправка, R - универсальная газовая постоянная.

Путем моделирования на Chemcad установлена, что добавляемый в технологическую

схему производства СКЭПТ узел выделения возвратного ЭНБ из кубовой жидкости К-43 состоит из двух последовательно расположенных ректификационных колонн К-1 и К-2, при этом возвратный ЭНБ будет отводиться с дистиллятом К-2. Ректификационная колонна К-1 предназначена для отделения от кубовой жидкости К-43 «нефраса», т.е. изогексанов, гексана, метилциклопентана, циклогексана, ΣC_7 и других легких компонентов, отбираемых с дистиллятом, а К-2 - для выделения из кубовой жидкости К-1 тяжелых компонентов и ДЦПД, т.е. получения ЭНБ высокой чистоты. Состав питания узла (кубовой жидкости ректификационной колонны К-43), полученный лабораторией хроматографии ОАО «Нижнекамскнефтехим», следующий:

Σ изогексанов	0.0201% мас.,
гексан	0.278 мас.,
метилциклопентан	0.0849 мас.,
циклогексан	0.0043 мас.,
ΣC_7	0.7192 мас.,
$\Sigma C_8 - C_9$	4.6278 мас.,
ЕНБ	71.4535 мас.,
ДЦПД	0.0904 мас.,
Σ тяжелых	2.7218 мас.

На основе созданной в Chemcad стационарной модели процесса ректификации многокомпонентной смеси углеводородов в двухколонной ректификационной установке проведено прогнозирование ее разделительной способности. В качестве управляющих параметров процесса, обеспечивающих максимального содержания ЭНБ в дистилляте К-2 (, т.е. минимальные потери в производстве СКЭПТ), а также минимальное содержание тяжелых компонентов, используются число теоретических тарелок, номер тарелки питания, флегмовое число, давление верха колонны и перепад давления в колонне. Поиск управляющих параметров на Chemcad осуществлялся методом простого перебора. Моделирование узла выделения ЭНБ на Chemcad проведено при следующих значениях режимных и конструктивных параметрах К-1 и К-2: давление верха 200 и 30 мм.рт.ст., расход питания 1000 и 742.657 кг/час, флегмовое число 15 и 10, расход дистиллята 259.343 и 714.535 кг/час, число теоретических тарелок 15 и 14, номер теоретической тарелки питания 1 и 10, перепад давления в колонне 60 и 70 мм.рт.ст.

Результаты моделирования узла на Chemcad свидетельствуют о том, что:

- 1) для минимизации потерь ЭНБ с дистиллятом К-1 питание необходимо подавать на первую теоретическую тарелку (рис. 1), при этом с поднятием тарелки питания снижаются потери гексана, изогексанов с кубовым продуктом, но увеличивается содержание метилциклопентана;
- 2) зависимость содержания ЭНБ в кубовой жидкости К-1 от числа теоретических тарелок имеет экстремальный характер, причем максимум достигается при количестве теоретических тарелок, равном 15, кроме того, с увеличением числа тарелок

уменьшается содержание «нефраса» в нижнем продукте К-1;

Массовый расход ЭНБ в кубовой жидкости, кг/час



Рис.1. Зависимость массового расхода ЭНБ в кубовой жидкости К-1 от номера теоретической тарелки питания

3) зависимость покомпонентного расхода ЭНБ в кубовом продукте К-1 от флегмового числа (рис. 2) носит экстремальный характер с максимумом при флегмовом числе, равном пяти, при этом с увеличением расхода флегмы уменьшается содержание изогексанов, гексана, метилциклопентана, C_7 , но увеличивается содержание $C_8 - C_9$;

Массовый расход ЭНБ в кубовой жидкости, кг/час

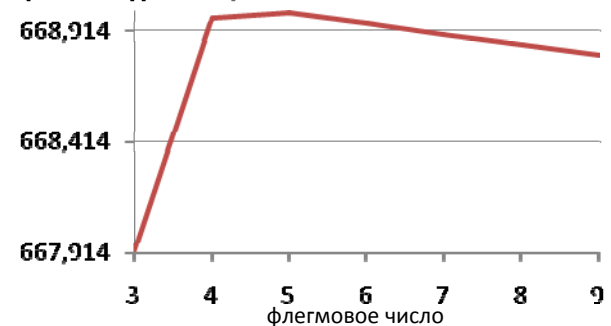


Рис.2. Зависимость массового расхода ЭНБ в кубовой жидкости К-1 от флегмового числа

4) с увеличением давления в ректификационной колонне К-1 несущественно снижаются потери ЭНБ с дистиллятом, но при этом возрастают содержание «нефраса» в кубовом продукте и температура в колонне, а, следовательно, расход пара в кипятильник колонны (при давлении верха колонны 200 мм.рт.ст. температура куба составляет 92.6 °С, содержание гексана в кубовой жидкости $3.44 \cdot 10^{-8}$ кг/час, изогексанов $8.65 \cdot 10^{-13}$ кг/час, а при 750 мм.рт.ст. - 130 °С, $4.4 \cdot 10^{-6}$ кг/час, $2.2 \cdot 10^{-10}$ кг/час соответственно);

5) перепад давления в К-1 несущественно влияет на качество разделения;

6) зависимость компонентного расхода ЭНБ в дистилляте К-2 от числа теоретических тарелок колонны носит экстремальный характер с максимумом при числе тарелок, равном 14, при этом с увеличением числа тарелок уменьшается содержание ДЦПД и тяжелых компонентов в возвратном ЭНБ;

7) для максимального извлечения ЭНБ с проектируемого узла питание необходимо подавать

на десятую теоретическую тарелку К-2 (рис. 3), при этом, чем ниже тарелка питания, тем меньше содержание тяжелых компонентов в дистилляте К-2, но больше ДЦПД;

Массовый расход ЭНБ в дистилляте, кг/час



Рис.3. Зависимость массового расхода ЭНБ в дистилляте К-2 от номера теоретической тарелки питания

8) максимальное извлечение возвратного ЭНБ достигается при флегмовом числе, равном 10, и давлении верха ректификационной колонны К-2, равном 30 мм.рт.ст., при этом с повышением давления в колонне снижается содержание ДЦПД, но возрастают температура куба и несущественно содержание тяжелых компонентов в дистилляте колонны;

9) с уменьшением перепада давления в К-2 снижается содержание тяжелых компонентов в возвратном ЭНБ, но увеличивается содержание ДЦПД, а на содержание ЭНБ перепад давления практически не влияет.

Результаты проведенного в Chemcad гидравлического расчета тарелок К-1 (ситчатые) и К-2 (клапанные) при расстоянии между тарелками 0.4 и 0.5 м, числе потоков 1 (К-1 и К-2) и 2 (К-2), высоте сливной планки 50 мм приведено в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты гидравлического расчета К-1 и К-2

Наименование параметра	Значение параметра	
	К-1	К-2
Диаметр колонны, м	0.61 - 0.762	2.134 - 2.286 (укрепл. секция), 1.676 - 1.829 (отпарная секция)
Перепад давления в колонне, мм.рт.ст	36.8 - 46.3	47.68 - 53.05
Максимальное орошение (захлеб-е), %	80.38	79.66
Рабочая площадь тарелки, м ²	0.21-0.341	2.134 - 3.976 (укрепл. секция), 1.676 - 2.498 (отпарная секция)

Принимая диаметры К-1 с ситчатыми тарелками и К-2 с клапанными двухпоточными тарелками, равными 0.8 и 2.2 м соответственно, из пособия по проектированию [4] определили конструктивные параметры этих колонн: свободное сечение колонны 0.51 и 3.8 м², рабочее сечение тарелки 0.41 и 2.51 м², относительное свободное сечение тарелки 13.9-4.3 и 9.12 %, сечение перелива 0.046 и 0.53 м²,

периметр слива 0.67 и 3.02 м, шаг между отверстиями 10-18 и 50 мм, диаметр отверстия (К-1) 5 мм, число клапанов (К-2) 276, число рядов клапанов на поток(К-2) 8.

В результате математического моделирования получены следующие параметры К-1 и К-2, минимизирующие потери возвратного ЭНБ: число теоретических тарелок 15 и 14 шт., флегмовое число 5 и 10, номер теоретической тарелки питания 1 и 10, расход питания 1000 и 742.6529 кг/час, давление верха колонны 200 и 30 мм.рт.ст., перепад давления в колонне 40 и 50 мм.рт.ст., температура верха колонны 36.3 и 39.4 °С, температура куба колонны 92.6 и 140.1 °С, тепловая нагрузка кипятильника 526.2 и 2681.3 МДж/час, тепловая нагрузка конденсатора 588.6 и 2761.9 МДж/час, диаметр колонны 0.8 и 2.2 м.

При указанных параметрах расчетные составы продуктов К-1 и К-2 приведены в таблице 2. Как свидетельствуют результаты расчета на Chemcad, содержание тяжелых компонентов в отбираемом с узла возвратном ЭНБ не более 7 · 10⁻¹⁴ % мас., а ДЦПД 0.057 % мас.

Таблица 2 - Расчетные составы продуктов разделения К-1 и К-2

Компонент	Состав продуктов К-1, кг/час		Состав продуктов К-2, кг/час	
	дистил.	куб. прод-а	дистил.	куб. прод-а
Σ изогексанов	0.201	3.1 · 10 ⁻¹¹	3.1 · 10 ⁻¹¹	-
Гексан	202.78	1.27 · 10 ⁻⁶	1.27 · 10 ⁻⁶	4 · 10 ⁻¹⁷
Метилциклопентан	0.8435	5.5 · 10 ⁻³	5.5 · 10 ⁻³	3.5 · 10 ⁻¹¹
Циклогексан	0.043	1.2 · 10 ⁻⁸	1.17 · 10 ⁻⁸	1.7 · 10 ⁻¹⁸
Σ С7	7.15	0.04	0.04	2 · 10 ⁻¹⁰
Σ С8 – С9	0.7513	45.528	45.08	0.44
Этилиденнорборнен	45.543	668.992	668.99	6.1 · 10 ⁻⁴
ДЦПД	0.0107	0.893	0.4103	0.483
Σ тяжелых	0.0229	27.2	5.1 · 10 ⁻¹³	27.2

В результате проведенного расчета эффективности ситчатых тарелок К-1 и клапанных тарелок К-2 установлено, что средний КПД ступеней разделения К-1 составляет 0.5, тарелок верхней (укрепляющей) секции К-2 0.53, а нижней (отпарной) секции К-2 – 0.54. Следовательно, число действительных тарелок К-1 и К-2 составляет: 15/ 0.5 = 30 шт. и 9/ 0.53 + 5/ 0.54= 26 шт.

Таким образом, в результате моделирования на Chemcad узла выделения возвратного ЭНБ предложена двухколонная схема установки, представленная на рис.4, где Е-1 – емкость для сбора кубовой жидкости К-43 и подачи питания в К-1; Т-1 - дефлегматор К-1, предназначенный для конденсации паров “нефраса”; Т-2 - кипятильник К-

1, предназначенный для испарения ЭНБ, ДЦПД и тяжелых компонентов; E-1 – флегмовая емкость ректификационной колонны K-1; H-1 – центробежный насос для подачи “нефраса” из емкости E-2 в K-1 в виде флегмы и откачки “нефраса” в блок гидрирования; H-2 – центробежный насос для подачи кубовой жидкости колонны K-1 в ректификационную колонну K-2 в качестве питания; T-3 – кипятильник K-2, предназначенный для испарения ДЦПД и тяжелых компонентов; T-4 – дефлегматор колонны K-2, предназначенный для конденсации паров ЭНБ; E-3 – флегмовая емкость K-2; H-3 – центробежный насос для подачи ЭНБ из емкости E-3 в ректификационную колонну K-2 в виде флегмы и возвращения ЭНБ в производство СКЭПТ; H-4 –

центробежный насос для откачки кубовой жидкости K-2.

Добавление в технологическую схему производства СКЭПТ узла выделения возвратного ЭНБ позволит сократить потери ЭНБ более, чем на 60%. Если потери этилиденнонборнена в производстве СКЭПТ составляют 1000 кг/сутки, то при их сокращении на 60% путем модернизации технологической схемы количество возвращаемого в производство ЭНБ составит более $1 \cdot 365 \cdot 0.6 = 219$ т/год. Годовой экономический эффект от выделения возвратного ЭНБ при стоимости ЭНБ 100 тыс рублей / тонну составит: $219 \cdot 100000 = 21.9$ млн. рублей.

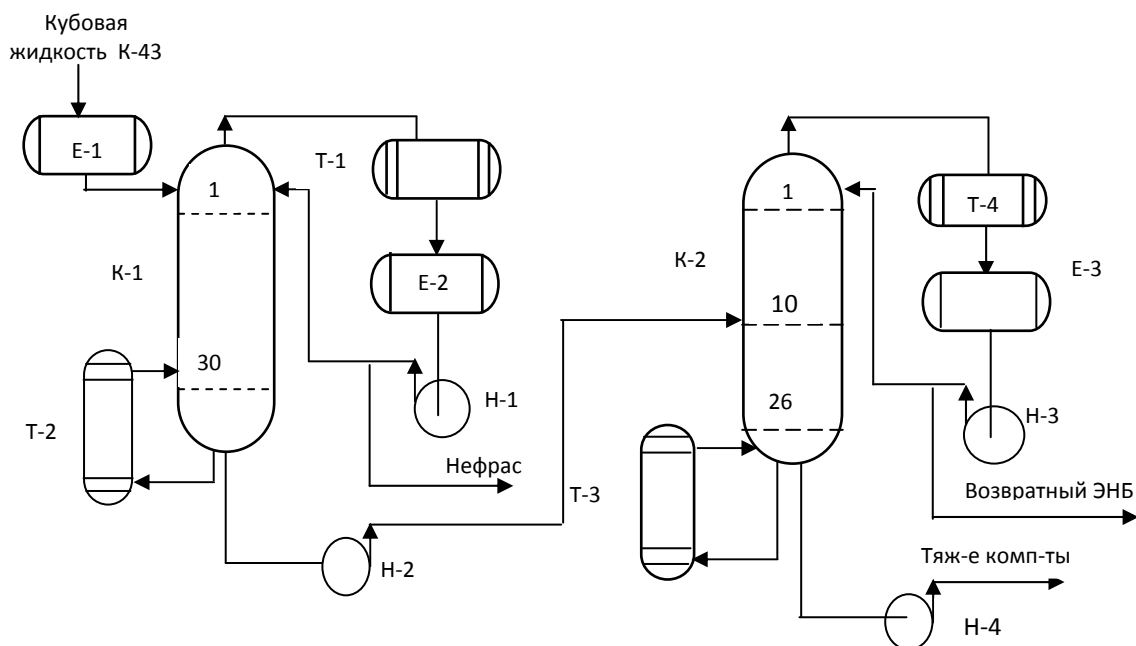


Рис.4. Технологическая схема узла выделения возвратного ЭНБ.

Литература

1. Каучуки синтетические [Электронный ресурс]: <http://www.petrochemicals.com/ru/products/supply.rubber/synthetic> (доступ бесплатный)
2. Лежнева Н.В. Моделирование на Chemcad узла ректификации бензола и смолоотделения с целью увеличения выработки бензола и снижения энергозатрат //

- Вестник Казан. технол. кн-та / Н.В. Лежнева, В.И. Елизаров В.В., Гетман. -2012. - №17. –с. 162-166.
3. Mukhopadhyay M. // Ind. Eng. Chem. Res. / M. Mukhopadhyay, RadhuranRao G.V. -1993. – No 32. – p. 922.
4. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию/ Под ред. Ю.И.Дытнерского. –М.: Химия, 1983. – 272 с.

© Н.В. Лежнева – канд. техн. наук, доц. каф. автоматизации технологических процессов и производств ФГБОУ ВПО «КНИТУ», nlegneva@list.ru; В.И. Елизаров – д-р техн. наук, профессор, зав. каф. автоматизации технологических процессов и производств ФГБОУ ВПО «КНИТУ», профессор, nchti@nchti.ru; В.В. Гетман – канд. техн. наук, доц. каф. автоматизации технологических процессов и производств ФГБОУ ВПО «КНИТУ», lera151@yandex.