

Н. В. Лежнева, В. И. Елизаров, В. В. Гетман

МОДЕЛИРОВАНИЕ УЗЛА АЗЕОТРОПНОЙ ОСУШКИ И РЕКТИФИКАЦИИ ГЕКСАНОВОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА HYSYS

Ключевые слова: моделирование, гексановый растворитель, азеотропная осушка, ректификация, полибутадиеновый каучук.

На основе моделирования разработана технологическая схема узла азеотропной осушки и ректификации гексанового растворителя производства полибутадиенового каучука, определены его режимные и конструктивные параметры, обеспечивающие получение растворителя высокой чистоты.

Keywords: modeling, hexane solvent, azeotropic drying, rectification, polybutadiene rubber.

On the basis of simulation of the developed technological scheme of the node azeotropic drying and distillation hexane solvent production of polybutadiene rubber, defined his regime and design of providing of high purity solvent.

Каучук и изделия из вулканизированного каучука играют большую роль в технике и быту. Крупнейшим производителем синтетических каучуков в России является ОАО «Нижнекамскнефтехим», на долю которого приходится около 45% от общего объема производства каучуков [1]. Ассортимент выпускаемых этим предприятием каучуков разнообразен: изопреновый, бутиловый, дивинилстирольный, этиленпропилендиеновый, галобутиловый, полибутадиеновый. В общей структуре потребления синтетических каучуков доля полибутадиенового составляет 25 %, т.е. он является вторым по объему использования в мире после бутадиенстирольного. Вследствие высокой стойкости к старению, эластичности и морозостойкости, низких гистерезисных потерь, незначительного теплообразования и хорошей сопротивляемости образованию трещин [2] полибутадиеновые каучуки являются весьма ценными синтетическими каучуками, применяемыми в шинной, резинотехнической, кабельной, легкой и других отраслях промышленности. Доля ОАО «Нижнекамскнефтехим» на глобальном рынке по полибутадиеновому каучуку в 2012 году составила 5.7%.

На заводе СК ОАО «Нижнекамскнефтехим» синтез полибутадиенового каучука производится путем растворной полимеризации бутадиена в присутствии катализаторного комплекса. Одним из основных условий стабильной работы растворных полимеризационных процессов является наличие качественного растворителя, поэтому к нему предъявляются высокие требования. Наличие в растворителе различных примесей неблагоприятно влияет на состав полимера и качество получаемого каучука, а, следовательно, его себестоимость. Потребительский рынок диктует ужесточение требований к качеству производимой продукции, что также обуславливает необходимость не только снижения содержания примесей в используемом в процессе полимеризации бутадиена растворителе, но и таких показателей, как количество влаги, а также увеличение содержания нормального гексана.

В связи с наращиванием производства полибутадиенового каучука на заводе СК ОАО

«Нижнекамскнефтехим» (в 2010 году произведено 141.593 тыс. тонн, в 2011 – 167.142 тыс. тонн, в 2012- 170.256 тыс. тонн) [3] актуальна проблема обеспечения этого производства качественным гексановым растворителем полимеризационной чистоты.

С этой целью сформулирована следующая задача: для производства полибутадиенового каучука на заводе СК ОАО «Нижнекамскнефтехим» определить технологическую схему, а также режимные и конструктивные параметры узла получения гексанового растворителя высокой чистоты производительностью по питанию 130000 кг/час, который предназначен для удаления до начала реакции полимеризации влаги, толуола и других легких и тяжелых примесей из гексановой фракции углеводородов.

Данная задача решалась методом математического моделирования. Современный уровень развития компьютерных технологий позволяет эффективно использовать для расчета и проектирования тепломассообменных процессов и аппаратов пакеты моделирующих программ, среди которых одно из лидирующих положений занимает HYSYS. Поэтому моделирование процесса азеотропной осушки и ректификации гексанового растворителя проведено на базе программного комплекса HYSYS.

Состав питания узла, полученный лабораторией хроматографии ОАО «Нижнекамскнефтехим», следующий:

толуол	0.34 % мас.,
метилциклогексан	0.21 % мас.,
вода	0.01 % мас.,
n-гексан	98.4 % мас.,
n-пентан	0.04 % мас.,
i-пентан	0.04 % мас.,
n-бутан	0.14 % мас.,
дивинил	0.82 % мас.

Содержание влаги в сыром гексановом растворителе (питание моделируемого узла) достигает 0.01 % масс. Согласно технологическим требованиям содержание влаги в осушенном растворителе высокой чистоты (продукт узла), поступающем на узел полимеризации, не должно превышать 0.0005 % мас. На основе проведенного анализа состава сырого гексанового растворителя

выявлено, что вследствие наличия в нем дивинила осушку целесообразно осуществлять методом азеотропной ректификации, т.е. для эффективной осушки необходимо создать условия, при которых образуется бинарный азеотроп «дивинил-вода». Установлено, что процесс осушки гексанового растворителя и удаление из него примесей можно осуществлять в одной ректификационной колонне, в которой пары гетерогенного азеотропа вместе с легкими примесями растворителя необходимо отводить с верха, поэтому в флегмовой емкости колонны должно происходить расслоение конденсата на углеводородный слой (легкие примеси) и воду. Нижний водный слой следует отводить из флегмовой емкости, осушенный гексан высокой чистоты – боковым отбором, легкие углеводородные примеси – с дистиллятом, а тяжелые примеси (толуол, метилциклогексан) с кубовой жидкостью.

В качестве теоретической основы математического описания используются законы сохранения и условия термодинамического равновесия [4, 5]. Для расчета термодинамических свойств многокомпонентной смеси углеводородов в модели использовано уравнение состояния Пенга-Робинсона [6]:

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

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

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

$$a_{ij} = \left(1 - k_{ij} \right) \sqrt{a_i a_j}, \quad a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{c_i}^2 \alpha_i(T)}{P_{c_i}},$$

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

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

P - давление в системе, x_i - мольная доля компонента в жидкости, V - мольный объем жидкости, T - абсолютная температура, T_c -

критическая температура, k_{ij} - коэффициенты парного взаимодействия, P_c - критическое давление,

ω - фактор ацентричности, m_{ij} - эмпирическая

поправка, R - универсальная газовая постоянная.

На основе созданной в HYSYS стационарной модели процесса азеотропной осушки и ректификации сырого гексанового растворителя проведено прогнозирование разделительной способности узла. Моделирование узла на HYSYS

проведено при следующих значениях режимных и конструктивных параметрах:

давление верха 1500 мм.рт.ст.,

перепад давления в колонне 100 мм.рт.ст.,

расход питания 130000 кг/час,

расход флегмы 200000 кг/час,

расход дистиллята 1352 кг/час,

расход бокового отбора 127920 кг/час,

расход кубовой жидкости 715 кг/час,

число теоретических тарелок 38,

номер теоретической тарелки питания 20,

номер теоретической тарелки бокового отбора 7.

На основе моделирования на HYSYS узла азеотропной осушки и ректификации сырого гексанового растворителя проведено исследование влияния на качество осушенного растворителя следующих конструктивных и технологических параметров: число теоретических тарелок, номера тарелки питания и тарелки бокового отбора, расход флегмы, тип фазы бокового отбора, давление верха колонны и перепад давления в колонне. Поиск параметров, обеспечивающих получение гексанового растворителя полимеризационной чистоты, на HYSYS осуществлялся методом простого перебора.

Результаты моделирования узла на HYSYS свидетельствуют о том, что:

1) с увеличением числа теоретических тарелок колонны вплоть до 38 существенно улучшается качество разделения по н-гексану, тяжелым примесям: толуолу и метилциклогексану и незначительно по воде и легким компонентам, при этом при числе теоретических тарелок, большем 38, качество отбираемого боковым погоном осушенного гексанового растворителя практически не возрастает;

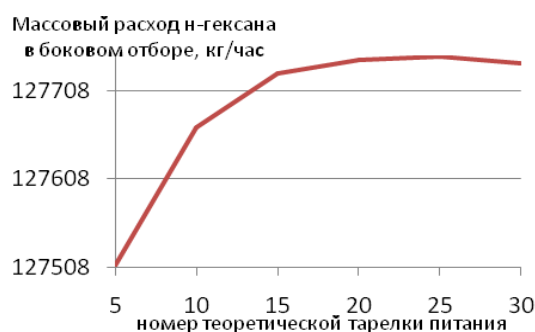


Рис. 1 - Зависимость массового расхода н-гексана в боковом отборе от номера тарелки питания

2) зависимости содержания н-гексана (рис.1) и метилциклогексана в боковом отборе от номера теоретической тарелки питания носят экстремальный характер, причем максимум для нормального гексана и минимум для метилциклогексана наблюдается при подаче питания на 25 теоретическую тарелку. Для минимизации содержания в боковом погоне таких легких примесей, как н-бутан и дивинил питание следует подавать на четвертую теоретическую тарелку. Положение тарелки питания при условии, что она расположена выше седьмой, существенно влияет на содержание влаги в осушенном

растворителе (рис.2), а при подаче питания на седьмую или нижерасположенную теоретическую тарелку содержание влаги, а также легких примесей в осушенном растворителе практически не зависит от ее положения. Кроме того, чем ниже тарелка питания, тем меньше содержание толуола в осушенном растворителе;

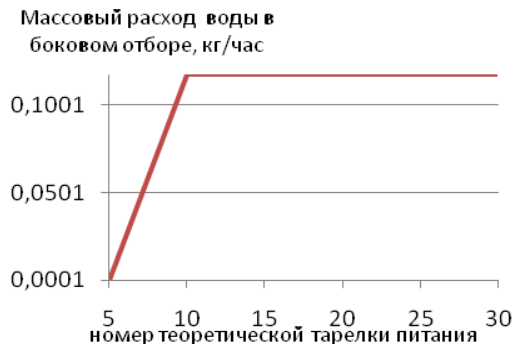


Рис. 2 - Зависимость массового расхода воды в боковом отборе от номера тарелки питания

3) положение тарелка бокового отбора двойственно влияет на состав осушенного гексанового растворителя: чем ниже тарелка бокового отбора, тем выше содержание н-гексана и меньше легких примесей, но одновременно и выше содержание тяжелых примесей (рис. 3) и незначительно выше количество влаги в боковом погоне;

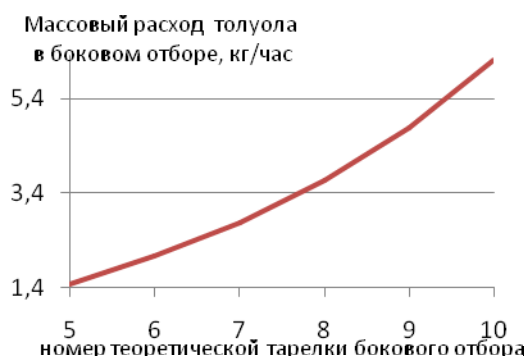


Рис. 3 - Зависимость массового расхода толуола в боковом отборе от номера тарелки бокового отбора

4) с увеличением расхода флегмы улучшается качество разделения по всем компонентам, кроме н-пентана: снижается содержание тяжелых и легких примесей, а также воды и увеличивается содержание н-гексана, но несущественно возрастает содержание н-пентана;
5) с увеличением давления верха и перепада давления в колонне азеотропной осушки и ректификации гексанового растворителя производства полибутадиенового каучука ухудшается качество разделения по всем компонентам, а также повышается температура в колонне, а, следовательно, и расход пара в кипятильник колонны (при давлении верха колонны 1500 мм.рт.ст. температура куба составляет 137.7 °С, а при 1350 мм.рт.ст. - 129.7 °С);

6) исследование на HYSYS влияние вида фазы бокового отбора показало, что осушенный гексановый растворитель высокой чистоты целесообразно отбирать в жидком, а не паровом виде (табл. 1), т.к. при этом уменьшается тепловая нагрузка кипятильника ($8.4 \cdot 10^7$ кДж/час при жидком отборе и $1.28 \cdot 10^8$ кДж/час при паровом отборе), содержание влаги и легких примесей, а также увеличивается содержание нормального гексана, однако при этом увеличивается количество тяжелых примесей.

Таблица 1 - Состав бокового отбора

Компонент	Расчетный состав бокового отбора, кг/час	
	жидкий боковой отбор	паровой боковой отбор
Толуол	2.78	0.06
Метилцикло-гексан	6.55	0.22
Вода	0.1177	4.24
n-гексан	127742.5	127396.3
n-пентан	34.06	35.66
i-пентан	20.73	28.1
n-бутан	18.69	67.48
Дивинил	94.52	387.31

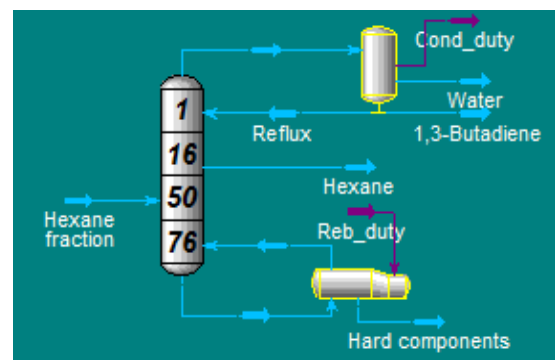


Рис. 4 - Схема узла азеотропной осушки и ректификации гексанового растворителя на HYSYS

На основе моделирования узла азеотропной осушки и ректификации гексанового растворителя на программной системе HYSYS определена технологическая схема узла (рис.4) и его оптимальные режимные и конструктивные параметры:

- тип тарелки - клапанная двухпоточная;
- диаметр колонны – 4 м;
- расстояние между тарелками – 0.5 м;
- высота водослива – 50 мм;
- давление верха – 1350 мм.рт.ст.;
- температура верха и низа колонны – 31.9 °С, 130 °С;
- расход флегмы - 200000 кг/час;
- расход дистиллята - 1352 кг/час;
- расход бокового отбора - 127920 кг/час;
- расход кубового остатка - 715.2 кг/час;
- расход отбираемой из флегмовой емкости воды - 12.8 кг/час,
- число тарелок колонны – 76 шт;

- номер тарелки питания – 50;
- номер тарелки бокового отбора – 16.

Внешние материальные и энергетические потоки технологической схемы, представленной на рисунке 4, следующие: Hexane fraction – сырой гексановый растворитель; 1,3-Butadiene – дистиллят, содержащий легкие примеси растворителя и бутadiens; Hexane – осушенный гексановый растворитель, отбираемый с узла боковым погонном; Hard components – кубовый остаток, содержащий толуол и метилциклогексан; Cond_duty, Reb_duty- тепловые потоки конденсатора и кипятильника.

Спроектированная на HYSYS ректификационная установка позволяет осуществлять процесс азеотропной осушки и ректификации гексанового растворителя и добиться требуемого качества разделения (таблица 2) в случае обеспечения оптимального технологического режима функционирования разработанной установки: содержание влаги в получаемом с узла гексане составит $8,5 \cdot 10^{-5}$ % масс., а содержание толуола – $7 \cdot 10^{-4}$ % мас.

Таблица 2 - Расчетные составы продуктов

Компонент	Расчетный состав, кг/час		
	бокового отбора	дистиллята	куб. продукта
Толуол	0.8927	-	441.076
Метилциклогексан	4.3355	-	268.6845
Вода	0.1087	0.0931	-
n-гексан	127765.5	149.0234	5.4351
n-пентан	26.066	25.934	-
i-пентан	14.8688	37.1311	-
n-бутан	17.7658	164.2341	-
Дивинил	90.4085	975.5908	-

Литература

1. Ф. М. Садриева. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казанский гос. технологический ун-т, Казань, 2005. 18 с.
2. А.В. Салтыков, Основы современной технологии автомобильных шин. Химия, Москва, 1974. 472 с.
3. Годовой отчет ОАО «Нижекамскнефтехим» [Электронный ресурс]: http://www.oldsite.nknh.ru/yeag_rep.asp (доступ бесплатный)
4. Лежнева Н.В. Моделирование на Chemcad узла ректификации бензола и смолоотделения с целью увеличения выработки бензола и снижения энергозатрат // Вестник Казан. технол. ун-та / Н.В. Лежнева, В.И. Елизаров В.В., Гетман. -2012. - №17. –с. 162-166.
5. Лежнева Н.В. Ускоренное отделение технологии выделения ЭНБ из возвратного растворителя производства СКЭПТ // Вестник Казан. технол. ун-та / Н.В. Лежнева, В.И. Елизаров В.В., Гетман. -2013. - №12. –с. 108-111.
6. Mukhopadhyay M. // Ind. Eng. Chem. Res. / M. Mukhopadhyay, Radhuran Rao G.V. -1993. – No 32. – p. 922.

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