

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]: где , P - давление в системе, y_i - мольная доля компонента в жидкости, V_i - мольный объем жидкости, T - абсолютная температура, T_c - критическая температура, P_c - критическое давление, ω - фактор ацентричности, P^* - 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, 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: S изогексанов 0.0201% мас., гексан 0.278 мас., метилциклопентан 0.0849 мас., циклогексан 0.0043 мас., S C7 0.7192 мас., S C8 – C9 4.6278 мас., ЭНБ 71.4535 мас., ДЦПД 0.0904 мас., S 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; 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, С7, но увеличивается содержание С8- С9; флегмовое число 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 10⁻⁸ кг/час, изогексанов 8.65 10⁻¹³ кг/час, а при 750 мм.рт.ст. - 130 °С, 4.4 10⁻⁶ кг/час, 2.2 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 питания 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; номер теоретической тарелки питания 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
С изогек-санов	0.201	3.1	10-11 3.1 10-11 - Гексан 202.78 1.27
Метилци-клопентан	0.8435	5.5	10-3 5.5 10-3 3.5 10-11
Циклогек-сан	0.043	1.2	10-8 1.17 10-8 1.7 10-18
С С7	7.15	0.04	0.04 2 10-10
С С8 - С9	0.7513	45.528	45.08 0.44
Этилиден-норборнен	45.543	668.992	668.99 6.1 10-4
ДЦПД	0.0107	0.893	0.4103 0.483
С 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; Е-1 - флегмовая емкость ректификационной колонны К-1; Н-1 центробежный насос для подачи "нефраса" из емкости Е-2 в К-1 в виде флегмы и откачки "нефраса" в блок гидрирования; Н-2 - центробежный насос для подачи кубовой жидкости колонны К-1 в ректификационную колонну К-2 в качестве питания; Т-3 - кипятильник К-2, предназначенный для испарения ДЦПД и тяжелых компонентов; Т-4 - дефлегматор колонны К-2, предназначенный для конденсации паров ЭНБ; Е-3 флегмовая емкость К-2; Н-3- центробежный насос для подачи ЭНБ из емкости Е-3 в ректификационную колонну К-2 в виде флегмы и возвращения ЭНБ в производство СКЭПТ; Н-4- центробежный насос для откачки кубовой жидкости К-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 т/год. Годовой экономический эффект от выделения возвратного ЭНБ при стоимости ЭНБ 100 тыс рублей / тонну составит: млн. рублей. Н-3 Тяж-е комп-ты ко Н-4 Н-1 Нефрас Н-2 30 Е-1 Кубовая жидкость К-43 Т-2 Е-2 12 10 26 Т-4 Возвратный ЭНБ Т-3 Е-3 К-1 К-2 Т-1 1 Рис.4. Технологическая схема узла выделения возвратного ЭНБ.