

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., н-гексан 98.4 % мас., н-пентан 0.04 % мас., i-пентан 0.04 % мас., н-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 частоты (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]: где , P - давление в системе, - мольная доля компонента в жидкости, V - мольный объем жидкости, T - абсолютная температура, - критическая температура, - коэффициенты парного взаимодействия, - критическое давление, ω - фактор ацентричности, - 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

НYSYS узла азеотропной осушки и ректификации сырого гексанового растворителя проведено исследование влияние 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 НYSYS осуществлялся методом простого перебора. Результаты моделирования узла на НYSYS 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 несущественно 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 (8.4 10⁷ кДж/час при жидком отборе и 1.28 10⁸ 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	
Метилцикло-гексан	2.78	0.06	6.55	0.22	
Вода	0.1177	4.24	n-гексан	127742.5	
n-пентан	127396.3	34.06	35.66	i-пентан	20.73
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 0С, 130 0С; - 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 бутадиен; Hexane - осушенный гексановый растворитель, отбираемый с узла боковым погоном; 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 10⁻⁵ % масс., а содержание толуола - 7 10⁻⁴ % мас. Таблица 2 - Расчетные составы продуктов

Компо-нент	Расчетный состав, кг/час бокового отбора	дистиллята	куб. продукта	Толуол
Метилциклогексан	4.3355	- 268.6845	Вода	0.1087
n-гексан	127765.5	149.0234	5.4351	n-пентан
i-пентан	14.8688	37.1311	n-бутан	17.7658
Дивинил	90.4085	975.5908		