

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.04.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Разработка технологии регенерации водного ацетонитрила в производстве бугадиена

Студент

П.А. Тельпуховская
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.х.н., доцент Ю.Н. Орлов
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Оглавление

Перечень сокращений и обозначений.....	4
Введение.....	5
Глава 1 Теоретические основы процесса выделения бутадиена.....	9
1.1 Выделение бутадиена из смесей углеводородов C_4	9
1.2 Экстрактивная ректификация	14
1.2.1 Выбор разделяющих агентов.....	16
1.2.2 Получение ацетонитрила	20
1.2.3 Ингибирование гидролиза экстрагентов	22
1.3 Существующие способы регенерации ацетонитрила.....	24
1.3.1 Регенерация путем контактирования ацетонитрила с пиролизной фракцией и водой.....	24
1.3.2Регенерация путем контактирования ацетонитрила с углеводородами C_5 и выше	26
1.3.3 Регенерация ацетонитрила переиспарением.....	28
Глава 2 Экспериментальная работа по разработке способа регенерация ацетонитрила методом экстракции	32
2.1 Характеристика исходного сырья.....	32
2.2 Проведение процесса экстракции.....	34
2.3 Методы анализа смесей	35
Глава 3 Результаты проведения процесса экстракции в лабораторных условиях	40
3.1 Подбор экстрагента для регенерации ацетонитрила	41
3.2 Обсуждение результатов эксперимента.....	43
3.3Описание принципиальной схемы узлы регенерации ацетонитрила в производстве бутадиена.....	47
Глава 4 Экономическая эффективность.....	53
4.1Описание производства	53
4.2Расчет численности рабочих и фонда оплаты труда	57
4.3Расчет себестоимости продукции.....	65

4.4 Расчет экономической эффективности	70
Заключение	73
Список используемых источников.....	75

Перечень сокращений и обозначений

АН –Ацетонитрил

ББФ – бутилен-бутадиеновая фракция

ББФ-2 – бутановая фракция

БИФ – бутилен-изобутиленовая фракция

БСК – бутадиен-стирольный каучук

ИИАФ – изопентан-изоамиленовая фракция

СКС – синтетический стирольный каучук

СКМС – синтетический каучук метилстирольный

ДССК – дивинил-стирольный каучук

Введение

Бутадиен-1,3 является одним и наиболее востребованных мономеров в химической технологии. В процессе полимеризации бутадиена-1,3 получают различные марки синтетических каучуков, широко используемых при производстве современных продуктов разнообразных сфер потребления. К бутадиеновым каучукам относятся макромолекулы (полимерные соединения), которые имеют такие аббревиатуры, как БСК, СКС, СКМС, ДССК и т.д.

Самыми распространенными и наиболее востребованными являются бутадиеновые каучуки стереорегулярного строения макромолекул, которые получают по каталитическому механизму в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Высокий спрос на бутадиен-1,3 обусловлен наличием в его молекуле двойных связей в цепи. Они реагируют с галогенами, такими как бром и хлор, и кроме того, с веществами, имеющими достаточно свободных атомов. Из вулканизатов бутадиеновых каучуков производят шины, резино-технические изделия, обувные компоненты, изоляцию проводов и кабелей. Некоторые марки бутадиеновых каучуков подходят для производства антифрикционных деталей, напольных покрытий, товаров для дома.

Для выделения бутадиена-1,3 из фракции C_4 в производстве используют процесс экстрактивной ректификации с различными экстрагентами. Метод экстрактивной ректификации играет особую роль в решении задач, выдвигаемых современной химией, в частности, по разделению сложных смесей. Процесс экстрактивной ректификации заключается в разделении смеси на компоненты, осуществляемом в присутствии специально вводимого агента, который избирательно изменяет летучесть разделяемых соединений. Такие селективные агенты называют разделяющим агентом или экстрагентом, которые, зачастую, являются полярными апротонными органическими соединениями с функциональными группами. После проведения процесса экстрактивной ректификации

требуется регенерация разделяющего агента от примесей. В промышленности исходным сырьем для получения бутадиена-1,3 является пиролизная C_4 фракция. Выделение бутадиена из пиролизной C_4 фракции осуществляется методом экстрактивной ректификации с использованием в качестве разделяющего агента ацетонитрила. В промышленности в качестве разделяющего агента кроме ацетонитрила применяются другие экстрагенты, например, диметилформамид. Однако применение ацетонитрила предпочтительнее, так как он отличается от диметилформамида менее высокой температурой кипения, что снижает вероятность самопроизвольного протекания процесса полимеризации бутадиена в системе экстрактивной ректификации.

Проблема регенерации циркулирующего ацетонитрила в производственном процессе выделения бутадиена из пиролизной фракции является актуальной, так как одним из важнейших условий эффективной работы установки экстрактивной ректификации является высокая селективность разделяющего агента.

Целью работы является разработка технологии регенерации ацетонитрила методом экстракции димеров и смол с одновременной отмывкой солей водой, а также подбор оптимальных условий проведения процесса.

В данном исследовании ставятся следующие задачи:

- изучить существующие способы регенерации ацетонитрила и выявить их недостатки;
- разработать альтернативный существующим способ регенерации водного ацетонитрила, основанный на методе экстракции;
- провести подбор оптимальных условий регенерации в лабораторных условиях;
- разработать технологию регенерации водного ацетонитрила с последующим подбором конструкции экстракционной колонны.

Объектом исследования является циркулирующий ацетонитрил, используемый в процессе выделения бутадиена-1,3 из пиролизной фракции. При проведении процесса экстрактивной ректификации разделяющий агент (ацетонитрил) загрязняется солями и смолами. Вследствие этого экстрагенту требуется регенерация с целью возвращения в процесс. Существующие способы регенерации имеют следующие недостатки, которые затрудняют эффективное проведения процесса: загрязнение олигомерами бутадиена; потери ацетонитрила вследствие гидролиза; забивка оборудования смолами и потери товарного продукта; высокие энергозатраты.

К существующим способам регенерации относятся:

- регенерация путем контактирования ацетонитрила с пиролизной (бутилен-бутадиеновой фракцией) и водой;
- регенерация путем контактирования ацетонитрила с углеводородами C_5 и выше;
- регенерация ацетонитрила переиспарением.

Научная новизна

В данной работе представлен альтернативный способ регенерации ацетонитрила, используемого в производстве бутадиена:

- подобран экстрагент – бутилен-изобутиленовая фракция (далее БИФ), используемая в процессе регенерации ацетонитрила впервые;
- в результате лабораторных исследований произведен подбор оптимальных условий экстракции смол и солей, содержащихся в ацетонитриле;
- впервые разработана принципиальная схема регенерации ацетонитрила методом экстракции БИФ и водой.

Практическая значимость. Результаты исследования процесса регенерации ацетонитрила от смол и солей методом экстракции БИФ и водой могут служить основой для проектирования технологического узла регенерации ацетонитрила в производстве бутадиена.

В процессе написания магистерской диссертации опубликована статья на XLII международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования».

Глава 1 Теоретические основы процесса выделения бутадиена

1.1 Выделение бутадиена из смесей углеводородов C₄

Бутадиен-1,3 относится к числу важнейших мономеров в нефтехимической промышленности. Мономер является исходным компонентом для получения синтетических каучуков. При полимеризации бутадиена образуется бутадиеновый каучук различных марок. Марка каучука зависит от условий полимеризации. В настоящее время большой интерес вызывает получение сополимерных видов синтетических каучуков. При добавлении стирола в процесс полимеризации бутадиена получают бутадиен-стирольный каучук. В полученные полимер вводят наполнители, которые позволяют получить каучук, по своим свойствам близкий к натуральному. В промышленности проводится сополимеризация бутадиена с другими соединениями, например, с акрилонитролом. Полученный сополимер обладает ценным свойством, таким как устойчивость к воздействию высоких температур. Ценными свойствами обладает также сополимер, получаемый путем совместной полимеризации бутадиена с изопреном [2, 15].

Исходным сырьем для получения бутадиена-1,3 в промышленности является пиролизная C₄ фракция. Впервые способ получения бутадиена методом пиролиза нефтяных фракций представлен в России В.В. Бызовым в 1916 г. [22]. Бутадиен, получаемый пиролизом «примерно в 1,5-2 раза дешевле бутадиена, полученного дегидрированием н-бутана и н-бутенов» [19].

В процессе пиролиза фракций нефти (преимущественно бензинов) образуется бутадиен как побочный продукт. Количество получаемого мономера зависит от целей проведения процесса и его условий. Если конечными продуктами пиролиза углеводородного сырья являются не только этилен, но и пропилен, то выход бутадиена достигает 5 % мас. в расчете на пропущенное сырье. Во фракции C₄, подвергаемой пиролизу, количество бутадиена может варьироваться в диапазоне 20 – 60 % мас. Например, в C₄-

фракциях пиролиза бензина массовая доля бутадиена-1,3 составляет до 45%, изобутилена – 25-30%, н-бутенов – 20-25%, н-бутана – 4-6%, изобутана – 1,5-3,0%. Обычно первой стадией переработки C_4 фракций пиролиза является выделение бутадиена. Это связано с тем, что бутадиен является наименее стабильным компонентом, склонным к преждевременной полимеризации в процессах разделения [18, 30].

Сложность выделения концентрированного бутадиена, используемого для производства каучука, из пиролизной фракции заключается в том, что он образуется не в виде чистого вещества, а в виде компонента смеси углеводородов, близких друг к другу по летучести. Одним из способов получения бутадиенового каучука является стереоспецифическая полимеризация. Условием протекания процесса является тщательная очистка бутадиена от примесей других диеновых углеводородов и ацетиленовых соединений, а также соединений не углеводородного характера. Для стабильного протекания процесса полимеризации требуется бутадиен высокой степени чистоты, т.е. с концентрацией не ниже 99 % мас., и низким содержанием примесей [22].

«Технологический процесс получения бутадиена включает в себя следующие стадии:

- ректификация пиролизной C_4 фракции (бутилен-бутадиеновой) от высококипящих компонентов;
- разделение бутилен-бутадиеновой фракции (ББФ) методом экстрактивной ректификации;
- очистка полученной бутадиеновой фракции от ацетиленовых углеводородов;
- отмывка бутадиеновой фракции от карбонильных соединений, ацетонитрила;
- очистка бутадиеновой фракции от метилацетилена (пропина);
- очистка бутадиеновой фракции от высококипящих примесей;

- регенерация ацетонитрила;
- отгонка ацетонитрила из промывных вод» [18].

Бутадиен образует следующие азеотропы (в скобках указана молярная доля бутадиена в азеотропе при температуре 40 °С, поддерживаемой обычно по верху колонны): с бутаном (87%), изобутаном (14,0%), изобутиленом (17,0%). Таким образом, выделение ректификацией бутадиена из сложных С₄-фракций, содержащих бутаны и бутены, оказывается невозможным [17].

Основными примесями, которые должны быть удалены из 1,3-бутадиена, являются пропин, бутадиен-1,2 (метилаллен), бутин-1 и бутенин. В целом для очистки бутадиена-1,3 в промышленности используют два варианта схем:

- очистка двухколонной ректификацией;
- очистка, сочетающая экстрактивную ректификацию (для удаления бугинов и бутенина) с двухколонной ректификацией.

Основная сложность ректификационной очистки бутадиена связана с удалением бутенина. Отделение бутадиена от бутенина четкой ректификацией вполне достижимо, однако является весьма трудоемким из-за близости температур кипения компонентов. Значение коэффициентов относительной летучести бутадиена-1,3 и бутенина существенно снижаются при наличии в смеси значительного количества бутанов и бутенов [11].

При ректификации бутадиена бутены-2 концентрируются в кубе колонны и существенно ухудшают условия ректификации бутадиена и бутенина в нижней части колонны. Наличие в бутадиене-сырце 10% бутенов-2 повышает в тех же условиях ректификации остаточное содержание бутенина в 3 раза. Аналогичную отрицательную роль играют пентаны и пентены. Таким образом, неизменным условиям хорошей ректификационной очистки бутадиена-1,3 от бутенина является предварительное четкое отделение бутенов, пентенов и пентанов [17].

Выделение бутадиена является одной из масштабных промышленных проблем, решенных методом экстрактивной ректификации [13].

Заключительную стадию разделения C_4 - фракций нельзя осуществить простой ректификацией из-за близости температур кипения компонентов смеси. Для этого используют метод экстрактивной дистилляции с водным ацетонитрилом. В присутствии данного растворителя относительная летучесть парафинов значительно возрастает по сравнению с олефинами и диенами, и парафины можно отделить в виде головного погона, возвратив на начальную стадию разделения.

Основным критерием для выбора разделяющего агента для выделения бутадиена является высокая растворимость в нем диеновых углеводородов и низкая парафиновых. Следующим критерием является температура кипения экстрагента. Чем выше температура кипения, тем больше вероятность образования термополимера диеновых углеводородов, а также высокая температура кипения повышает возможность протекания побочных реакций, в которые вступают сами разделяющие агенты.

Одним из важнейших условий эффективной работы экстрактивной ректификации при выделении бутадиена из пиролизной фракции является качество циркулирующего ацетонитрила. Вследствие его непрерывной циркуляции в системе происходит постепенное накопление солей (продукты гидролиза ацетонитрила) и смолистых веществ (продукты термополимеризации: димеры бутадиена и тяжелые углеводороды). Для поддержания качества ацетонитрила на необходимом уровне осуществляется регенерация с целью удаления из него накопленных солей и смолистых веществ.

В процессах экстрактивной ректификации разделяющий агент отбирают из куба колонны; после регенерации он содержит примесь «нижнего продукта» (кубовой жидкости). При подаче такого разделяющего агента на орошение колонны для экстрактивной ректификации значительная часть этой примеси попадает в отбираемый дистиллят, ухудшая его качество. Содержание примесей в разделяющем агенте определяется условиями его регенерации, а влияние этих примесей в большей степени зависит от

требований к чистоте получаемых продуктов. В процессе экстрактивной ректификации в систему вводится триэтаноламин (ТЭА) для предотвращения образования продуктов гидролиза ацетонитрила [13].

В работе [33] предлагается способ уменьшения недостатков известного процесса экстрактивной ректификации с помощью ужесточения условий проведения процесса. Предлагается использование двух экстрактивных колонн, первая из которых имеет не менее 150 тарелок, работающих при давлении 3,5-5,5 атмосфер и при температуре куба 110-140 °С, а также при температуре подачи сырья – 30-50 °С. Подача водного ацетонитрила в таком процессе осуществляется в одну или несколько точек колонны между верхней частью колонны и точкой ввода сырья. Вторая колонна оснащена не менее, чем 80 тарелками и работает в тех же условиях, что и первая. Согласно данному изобретению выход бутадиена составляет 96-98 % мас., и подвергается дальнейшей очистке до 99,5 % мас.

Существует способ выделения бутадиена-1,3 методом каталитической экстрактивной ректификации. Сущность метода заключается в том, что в экстрактивном аппарате находится катализатор, который не только эффективно разделяет бутадиен и бутилен, но и позволяет одновременно гидрировать ацетиленовые соединения [36].

Вывод: Бутадиен-1,3 является одним из основных мономеров для производства синтетического каучука. Сырьем для получения бутадиена является пиролизная фракция, сложность разделения которой заключается в близких температурах кипения компонентов. Основным методом разделения таких фракция является экстрактивная ректификация. Добавляемый экстрагент селективно изменяет летучесть разделяемых компонентов. Важным условием эффективной работы экстрактивной ректификации является качество циркулирующего ацетонитрила, в котором накапливаются соли и смолы. Для рециркуляции экстрагента соответствующего качества необходима его регенерация.

1.2 Экстрактивная ректификация

В современной промышленности для разделения жидких смесей активно используется метод ректификации, основанный на массообмене между паром и жидкостью. В различии относительной летучести компонентов взаимодействующих фаз заключается движущая сила процесса. На величину движущей силы влияют два фактора:

- равновесие между паром и жидкостью в системе, подвергаемой разделению;
- технологический режим процесса (соотношение парового и жидкостного потоков).

При изменении соотношения парового и жидкостного потоков возможно влиять на движущую силу процесса ректификации, однако это влияние ограничено технико-экономическими показателями процесса. Следовательно, организация процесса разделения смесей методом простой ректификации возможна благодаря следующим действиям:

- применение высокоинтенсивных аппаратов;
- организация оптимального ведения технологического процесса разделения с помощью обеспечения рациональной последовательности выделения компонентов или фракций из исходной смеси).

С появлением метода экстрактивной ректификации изменились возможности ректификации трудноразделимых многокомпонентных смесей [28]. Интенсификация данного процесса происходит за счет воздействия на равновесие между жидкостью и паром, которое достигается с помощью специально вводимых агентов, называемых разделяющими агентами или экстрагентами.

Процессы экстрактивной ректификации специфичны по условиям массообмена. Экстрактивная ректификация отличается от простой тем, что расход жидкости, зачастую, значительно превышает расход пара в колонне за

счет добавления большого количества экстрагента, который отличается от компонентов исходной смеси по своим свойствам. Разделяющий агент обуславливает уменьшение концентрации компонентов смеси и резко изменяет их физические свойства. В некоторых случаях в колонне могут образоваться две жидкие фазы. Указанные факторы должны оказывать влияние на эффективность массообмена [24].

В промышленности для проведения процесса экстрактивной ректификации наибольшее применение получили тарельчатые колонны.

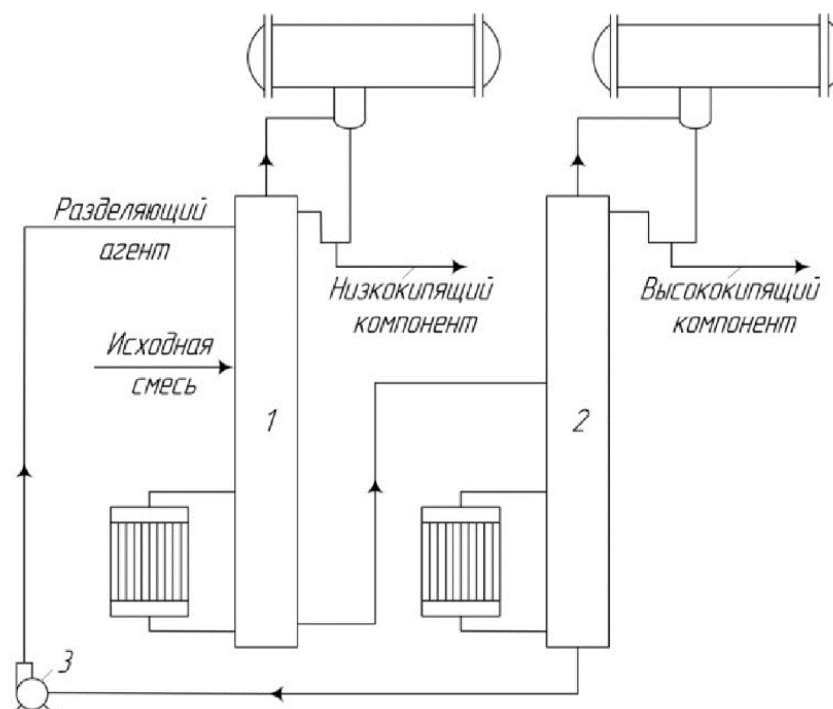
Суть метода экстрактивной ректификации состоит в добавлении экстрагентов, которые имеют меньшую летучесть относительно компонентов разделяемой смеси или практически нелетучих экстрагентов.

Удаление разделяющего агента из колонны экстрактивной ректификации происходит вместе с кубовой жидкостью, однако экстрагент попадает в дистиллят в незначительных количествах, в результате чего происходят потери разделяющего агента. Как правило, подача экстрагента осуществляется в верхнюю часть колонны ректификации, откуда он стекает вместе с флегмой. При выборе экстрагента желательно избегать образования азеотропных смесей разделяющим агентом с компонентами разделяемой смеси во избежание загрязнения дистиллята экстрагентом [13].

Установка экстрактивной ректификации (рисунок 1) состоит из экстрактивно-ректификационной колонны 1, в которой происходит процесс разделения основных компонентов, и отгонной колонны 2, в которой регенерируется экстрагент, возвращаемый в виде флегмы в колонну 1.

В разные части колонны 1 подается исходная смесь, разделяющий агент и флегма. Одна часть легкокипящего компонента выводится с установки в качестве основного компонента, а вторая часть подается в колонну на орошение. В виде кубовой части, которая направляется в отгонную колонну 2, отбирается экстрагент с тяжелокипящими компонентами. В качестве дистиллята отгонной колонны 2 отбирается второй основной компонент разделяемой смеси, а в виде кубовой жидкости –

разделяющий агент, возвращаемый на орошение колонны 1. В некоторых случаях для повышения селективности экстрагента добавляют 5-15% воды.



Наименование аппаратов: 1 – экстрактивно-ректификационная колонна; 2 – отгонная колонна; 3 – насос

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки экстрактивной ректификации

1.2.1 Выбор разделяющих агентов

«Важнейшими требованиями к разделяющим агентам, используемым в процессе экстрактивной ректификации, являются:

- возможность воздействия в требуемом направлении на относительную летучесть компонентов смеси;
- простота разделения экстрагента и компонентов исходной смеси;
- безопасность в использовании;
- невысокая стоимость и доступность экстрагента;

- отсутствие химического взаимодействия с компонентами разделяемой смеси;
- неспособность вызывать коррозию аппаратуры или разлагаться при нагревании.

Селективность экстрагента прямо пропорциональна полярности его молекул. Ключевую роль играет температура кипения разделяющего агента, так как недостаточно высокий температурный показатель может стать причиной уноса экстрагента с парами легкокипящих углеводородов, а также десорбции поглощённых углеводородов в результате повышенного давления. При выборе разделяющего агента следует учитывать его температуру кипения, так как данный показатель в значительной степени способствует самопроизвольной полимеризации диеновых углеводородов, а также протеканию побочных реакций с участием самих экстрагентов» [13].

Существующие методы выбора экстрагентов можно разделить на две основные группы:

- методы, базирующиеся на применении информации о свойствах растворов, которые образуются компонентами разделяемой смеси и предполагаемыми экстрагентами;
- методы, которые используют данные о свойствах компонентов.

При выборе экстрагирующих веществ для процессов экстрактивной ректификации часто приходится сталкиваться с тем, что испытуемые вещества ограниченно смешиваются с одним или несколькими компонентами заданной смеси.

В некоторых случаях ограниченная взаимная растворимость компонентов заданной смеси и разделяющего агента является следствием добавления к последнему вещества, плохо смешивающегося с компонентами исходной смеси. Например, для разделения смесей углеводородов с помощью экстрактивной ректификации в качестве разделяющих агентов используются смеси полярных органических веществ с водой.

Среди разделяющих агентов для экстрактивной ректификации предпочтения заслуживают наиболее селективные – ацетонитрил (АН), диметилформаид и N-метилпирролидон [4, 14].

Для процесса с использованием в качестве экстрагента ацетонитрила характерны наибольшая технологическая надежность, сравнительное легкое решение проблемы термополимеризации мономера и отсутствие компрессоров. N-метилпирролидон привлекает наименьшей токсичностью среди известных промышленных экстрагентов. Однако, температура кипения N-метилпирролидона высока и составляет 202 °С.

Процесс выделения бутадиена с фурфуролом следует считать морально устаревшим из-за неудовлетворительной селективности экстрагента.

Отличительной чертой ацетонитрила является невысокая температура кипения плюс 81 °С. Для сравнения, температура кипения диметилформаида 153 °С. В связи с низкой температурой кипения ацетонитрила, самопроизвольная полимеризации в процессе экстрактивной ректификации протекает гораздо медленнее. Минусом применения ацетонитрила является то, что он образует азеотропы с бутанами и некоторыми бутенами. Содержание ацетонитрила в них невелико (0-3 % мас. при 40°С). Извлечение ацетонитрила из углеводородов C₄ производится отмывкой водой с последующей отгонкой ацетонитрила из водного раствора.

Диметилформаид не образует азеотропов с углеводородами C₄. Однако подавление термополимеризации бутадиена в нем затруднено. В процессе десорбции целевых продуктов и экстрагентов с высокой температурой кипения недопустимо высокое давление, из чего следует, затруднение конденсации десорбированных углеводородов.

В процессе экстрактивной ректификации экстрагент накапливает примеси, поэтому периодически из контура выводят небольшое количество разделяющего агента для очистки его от примесей.

Очистка ацетонитрила может быть совмещена с его рекуперацией из отходящих углеводородов. В процессе с диметилформамидом используется специальный узел очистки экстрагента.

Максимально возможная очистка ацетонитрила достигается за счет повышения эффективности его отмывки водой, затем отгонки примесей из воды в узле рекуперации ацетонитрила, либо с помощью дополнительной отмывки.

Современные процессы выделения и очистки бутадиена-1,3 с использованием двухступенчатой экстрактивной ректификации с наиболее селективными экстрагентами – ацетонитрилом, N,N-диметилформамидом и N-метилпирролидоном обладают практически одинаковыми показателями, что видно из таблицы 1.

Таблица 1 – Показатели процессов выделения и очистки 1,3-бутадиена из C₄ – фракций пиролиза на основе экстрактивной ректификации [5]

Показатель	Разделяющий агент		
	Ацетонитрил	N,N-диметилформамид	N-метилпирролидон
Содержание 1,3-бутадиена, %			
- в сырье	45	45	45
- в товарном продукте	99,5	99,5	99,5
Степень извлечения, %	98	98	98

Наиболее доступен ацетонитрил. Он получается в значительных количествах в качестве побочного продукта при производстве нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом пропилена (около 5-8% от выхода нитрила акриловой кислоты).

1.2.1.1 Растворяющая способность экстрагентов

Взаимная растворимость компонентов тем ниже, чем больше плотность энергии взаимодействия одноименных молекул в растворе превосходит плотности энергии взаимодействия разноимённых молекул. Именно такая

зависимость характерна для растворов алканов в высокополярных экстрагентах. Поэтому растворимость алканов в большинстве полярных экстрагентов является ограниченной.

С увеличением температуры взаимная растворимость возрастает. Полная растворимость бутанов в наиболее селективных экстрагентах (ацетонитрил, диметилформамид) наступает при температуре выше 60-65 °С. Растворимость в полярных экстрагентах возрастает в ряду:

алканы < алкены < алкадиены и алкины-2 < алкины-1 < алкен-1-ины [7].

Ненасыщенные углеводороды C₄ неограниченно смешиваются с большинством апротонных полярных экстрагентов. В ряду апротонных экстрагентов растворяющая способность резко уменьшается с увеличением полярности экстрагента [17, 20].

Существенным преимуществом использования ацетонитрила в качестве экстрагента является отсутствие в технологической схеме компрессоров и более эффективное подавление самопроизвольной полимеризации бутадиена-1,3 за счет свойств самого экстрагента и его хорошей совместимости с наиболее эффективными ингибиторами термополимеризации [9].

1.2.2 Получение ацетонитрила

«Ацетонитрил (нитрил уксусной кислоты, метилцианид, этаннитрил) – химическое вещество с брутто-формулой CH₃CN. Бесцветная, токсичная и легковоспламеняющаяся жидкость. Температура кипения – 81,6 °С; в 1 см³ ацетонитрила растворяется 63,4 см³ газообразного бутадиена. Ацетонитрил неограниченно растворим в воде и не образует с ней легкокипящих азеотропов.

Ацетонитрил можно смешивать не только с водой, но и с органическими растворителями, например, этиловым спиртом, ацетоном, диэтиловым эфиром и другими. Полученные смеси на основе ацетонитрила могут растворять масла, жиры, лаки, эфиры целлюлозы и синтетические полимеры, а также неорганические соли» [13].

Ацетонитрил токсичен, способен проникать через кожу, опасен при попадании в глаза, летуч и горюч, воспламеняется при температуре 3°C, температура самовоспламенения ацетонитрила 450°C и выше. Возможно скопление паров ацетонитрила в зонах, приближенных к поверхности. Смесь ацетонитрила с воздухом взрывоопасна при концентрации от 4 до 16 % мас. ПДК – 10 мг/м³ воздуха.

«Ацетонитрил способен вызывать покраснение кожи, проникая даже через неповрежденную ткань. При высоких концентрациях в течение длительного времени может вызвать затруднение дыхания, судороги, боли в горле, рвоту. Все свойства ацетонитрила полностью соответствуют обычным свойствам нитрилов, правда он менее токсичен, чем другие нитрилы. Технический ацетонитрил более опасен, чем химически чистый (ХЧ) и квалификации чистый для анализа (ЧДА). В организме ацетонитрил превращается в аммиак, муравьиную кислоту и роданиды, способен вызвать серьезные отравления» [13].

В промышленности ацетонитрил получают следующими способами:

- взаимодействие уксусной кислоты с аммиаком в небольшом избытке. Температурный режим проведения процесса – 300-400 °С, катализатора – оксид алюминия. Выход ацетонитрила составляет 90-95 % [26];
- в качестве побочного продукта в процессе окислительного аммонолиза пропилена. Основным продуктом является акрилонитрил;
- путем аммонолиза различных алифатических углеводородов (тоже в присутствии катализаторов) или дегидратацией ацетамида под действием оксида фосфора (V).

Ацетонитрил, применяемый в качестве экстрагента, содержит 2-10% воды [1].

1.2.3 Ингибирование гидролиза экстрагентов

Проблема ингибирования гидролиза экстрагента очень важна в химической промышленности. Кислоты, образующиеся при гидролизе экстрагентов, часто взаимодействуют с ингибиторами термополимеризации мономеров и могут вызвать их разложение и дезактивацию [12].

В основе эффекта ингибирования гидролиза экстрагентов лежит предотвращение автокатализа реакций гидролиза экстрагента продуктами его гидролиза – образующимися кислотами. В отсутствие ингибиторов кислоты могут накапливаться в экстрагенте, катализируя гидролиз экстрагента и вызывая коррозию оборудования. Негативным последствием гидролиза может также служить образование солей указанных кислот с ионами металлов. Эти соли обладают низкой растворимостью и могут выпадать из растворов, забивая оборудование.

Для предотвращения гидролиза необходимо нейтрализовать образующиеся кислоты или разрушить их. С этой целью предложено вводить в состав ингибирующих систем карбонильные или азотсодержащие соединения.

Содержание ингибитора в экстрагенте обычно поддерживают на довольно низком уровне. Важно избежать избыточной дозировки ингибитора. Необходимо учитывать сильный высаливающий эффект углеводов. Ингибитор, введенный в большом количестве в десорбированный экстрагент, может быть вытеснен при смешении с углеводами в колонне экстрактивной ректификации, что в свою очередь может приводить к забиванию оборудования солями [17].

В процессе разделения фракций углеводов методом экстрактивной ректификации, высокая температура проведения процесса и присутствие воды способствует гидролизу циркулирующего ацетонитрила при этом образуется уксусная кислота, которая накапливается в системе, что приводит к коррозии технологического оборудования. Дополнительное влияние на гидролиз ацетонитрила оказывает присутствие на стенках аппарата

продуктов коррозии. Каталитическое влияние железа в окисленной форме повышается при содержании уксусной кислоты около 0,1 % мас. и воды 8 % мас. и более.

Для поддержания гидролитической стабильности разделяющего агента выдерживают значение водородного показателя в пределах требуемых норм ($\text{pH}=7,5\div 10,5$), применяют ингибиторы гидролиза. При этом, присутствие в исходном сырье непредельных углеводов приводит к образованию олигомеров (смол) и термополимера, загрязняющих технологическое оборудование, что снижает срок его работы. Для торможения самопроизвольной полимеризации применяется классический ингибитор – нитрит натрия. Эффективность ингибирования побочных процессов в большей степени зависит правильности подобранных ингибиторов и от их соотношения в ингибирующей композиции и оптимального количества активных компонентов в циркулирующем ацетонитриле, которое зависит от количества воды, содержащейся в нем.

При высокой температуре проведения процесса диеновые углеводороды частично олигомеризуются, образуя отложения смол и термополимера на стенках оборудования. Водный ацетонитрил склонен к гидролизу, в результате которого образуется коррозионно-активная уксусная кислота, разрушающая оборудование. В отсутствие ингибиторов гидролиз ацетонитрила протекает по реакции типа $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CH}_3\text{COOH}+\text{NH}_3$.

В процессе гидролиза ацетонитрила на первой стадии образуется ацетамид, превращающийся в уксусную кислоту и аммиак в присутствии воды. Кислоты накапливаются в образующемся аммиаке и катализируют гидролиз экстрагента, тем самым вызывая коррозию оборудования. Уксусная кислота соединяется с амино- и оксигруппами ингибиторов, что приводит к их дезактивации, и далее к забивке оборудования [16].

Возможно присутствие небольшого количества воды в экстрагенте. Предполагается, что в присутствии небольшого количества воды в экстрагенте улучшается процесс экстракции. Концентрация воды ограничена

ее растворимостью в смеси экстрагента с углеводородами. Когда концентрация воды становится слишком высокой, могут образовываться две жидкие фазы, что негативно влияет на процесс выделения бутадиена. Предпочтительный диапазон концентрации воды в ацетонитриле составляет от 7 до 8 весовых процентов [32].

Разделение смеси ацетонитрил-вода, образующей азеотроп, является сложной задачей. Для решения данной проблемы предлагается три варианта:

- экстрактивная ректификация;
- дистилляция с переменным давлением, которая позволяет смещать давление влево и вправо, что улучшает селективность процесса и оптимизирует температурный режим проведения процесса;
- азеотропная ректификация.

В работе [35] демонстрируются трехкомпонентные фазовые диаграммы для различных растворителей, подходящих для извлечения ацетонитрила из промывных вод. Показано, что бензол является наиболее эффективным растворителем в процессе азеотропной ректификации. Последовательность разделения и рабочие параметры процесса оптимизируются с помощью различных итерационных процедур, основанных на минимальных общих затратах. Дополнительно в работе показано, что представленный метод извлечения ацетонитрила с помощью азеотропной ректификации наиболее привлекателен с экономической и экологической точек зрения.

1.3 Существующие способы регенерации ацетонитрила

1.3.1 Регенерация путем контактирования ацетонитрила с пиролизной фракцией и водой

Согласно данному методу регенерации олигомеры экстрагируются бутиленовым потоком, а ацетонитрил и соли, содержащиеся в нем, выводятся из процесса экстракции с водой (рисунок 2). Выделение ацетонитрила из промывных вод производится методом азеотропной перегонки. Конечный

продукт получается в виде азеотропа ацетонитрил-вода, используемый в процессе очистки углеводородных фракций [5].

Загрязненный ацетонитрил поступают в колонну 1 на регенерацию. В куб колонны подается пиролизная фракция для удаления из ацетонитрила смолистых веществ, а в верхнюю часть колонны поступает фузельная вода (с ингибитором гидролиза) для растворения в ней солей. Кубовая часть колонны возвращается в процесс на блок ректификации бутилен-бутадиеновой (пиролизной) фракции от высококипящих компонентов. Пары ацетонитрила с водой с верха колонны направляются в конденсатор 2. Затем смесь через емкость 3 поступает на разделение ацетонитрила и воды ректификацией.

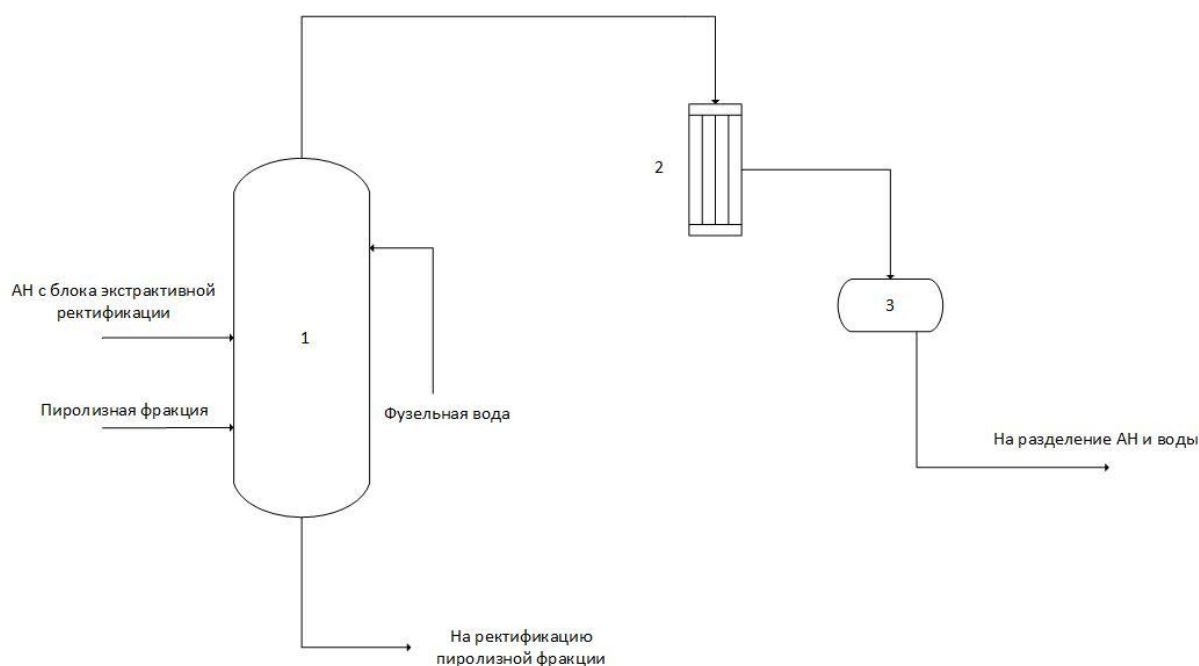


Рисунок 2 – Регенерация ацетонитрила путем контактирования с пиролизной фракцией и водой

Недостатками данного способа являются:

- использование одного из основных компонентов пиролизной фракции в качестве экстрагента олигомеров из ацетонитрила, и, следовательно,

происходит загрязнение бутиленов олигомерами, что требует дополнительной очистки бутиленов;

– применение большого количества воды, требующегося во избежание потерь бутиленов. Это приводит к увеличению энергозатрат на выделение ацетонитрила из промывных вод, которые должны содержать не более 10 вес. % ацетонитрила во избежание растворения в них бутиленов.

1.3.2 Регенерация путем контактирования ацетонитрила с углеводородами C_5 и выше

Для регенерации ацетонитрила, применяемого при разделении пиролизной C_4 фракции от примесей олигомеров, кислородсодержащих соединений и солей предлагается использование углеводородов, молекулы которых содержат не менее, чем на один углеродный атом больше, чем компоненты разделяемого сырья (углеводороды $C_5 - C_{20}$), а извлечение из водного ацетонитрила осуществлять методом экстракции углеводородной фракцией C_4 [5] (рисунок 3).

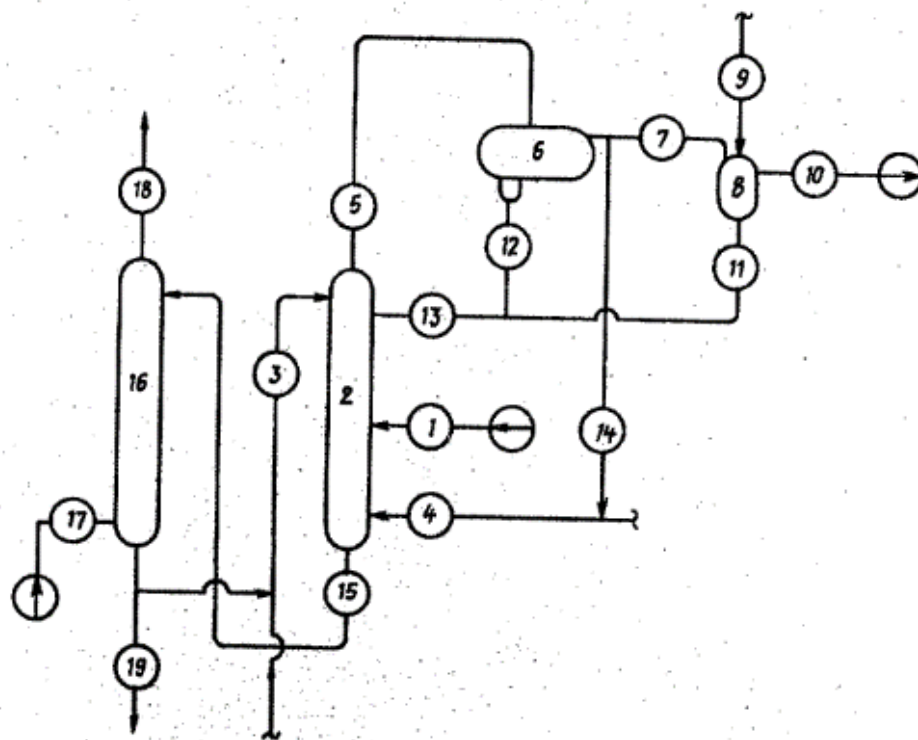


Рисунок 3 – Регенерация ацетонитрила путем контактирования с углеводородами C_5 и выше

В качестве растворителя для регенерации ацетонитрила предлагается использовать не только индивидуальные углеводороды C_5 - C_{20} , но и продукты переработки нефти: бензин, керосин, дизельные и соляровые масла.

«Ацетонитрил, содержащий смолы, кислородсодержащие соединения, соли и другие нежелательные примеси, по линии 1 подается в колонну 2. Подача водного растворителя осуществляется по линии 3, а углеводородного – по линии 4. Углеводородный растворитель выводится из колонны по линии 5 и собирается в отстойнике 6. Частично углеводородный слой направляется на дополнительную отмывку по линии 7 в емкость 8, в которую подается вода по линии 9. Отмытые углеводороды, включающие в себя извлеченные из ацетонитрила смолы, кислородсодержащие соединения и другие малорастворимые в воде примеси выводятся из системы по линии 10. Водный слой из емкости 8 и отстойника 6 по линиям 11 и 12 соответственно направляется в колонну 2. Часть рафината из отстойника 6 по линии 14 подается в качестве рецикла в нижнюю часть колонны 2. Промывные воды по линии 15 направляют в экстрактор 16, куда по линии 17 подают поток разделяемых углеводородов C_4 или C_5 . Углеводородный поток, содержащий основную часть ацетонитрила, по линии 18 направляют из экстрактора 16 в систему экстрактивной ректификации, а воду из куба колонны направляют или в колонну 2 по линии 3, или выводят на извлечение остаточного количества ацетонитрила по линии 19» [34].

Преимуществом данного способа является использование углеводородов C_5 и выше, которые не являются исходным сырьем для производства бутадиена, а также в значительном уменьшении энергозатрат (более чем в 5 раз). Экономический эффект составляет около 300 тыс. руб. для типовой установки мощностью 100 тысяч тонн бутадиена в год.

В связи с невозможностью получения ацетонитрила 100 % чистоты недостатком способа является попадание небольшой части углеводородов C_5 и выше в процесс экстрактивной ректификации [34].

1.3.3 Регенерация ацетонитрила переиспарением

Очистка циркулирующего ацетонитрила от смол и солей производится переиспарением. С целью более полного исчерпывания ацетонитрила из кубового остатка и предотвращения выпадения солей и смол, необходимо подавать высококипящий продукт. В качестве такого продукта может использоваться флотореагент-оксаль (оксаль). Он обладает свойством растворять смолы, соли, не образует азеотроп с водой и ацетонитрилом. Температура застывания оксаля зависит от содержания в нем солей и смол. С увеличением содержания смол и солей температура застывания повышается [3].

Переиспарение ацетонитрила может осуществляться двумя способами:

- в колонне,
- в каскаде теплообменников.

Из рисунка 4 видно, что ацетонитрил поступает на регенерацию в аппарат 1 с блока экстрактивной ректификации. В аппарате находится высококипящий компонент. Происходит постепенный нагрев смеси в теплообменнике 3 до достижения температуры в аппарате 93-102 °С. Пары из аппарата 1 поступают в систему конденсации паров ацетонитрила, отгоняемых из промывных вод. Промывная вода выводится из колонны 5, а очищенный ацетонитрил поступает в емкость 6, откуда возвращается в процесс на блок экстрактивной ректификации.

На рисунке 5 представлена схема регенерации ацетонитрила переиспарением. Регенерация циркулирующего ацетонитрила от смол и солей производится его переиспарением в среде флотореагента-оксаля (далее по тексту оксаль). Оксаль обладает свойством растворять смолы и соли, не образуя азеотроп с водой и ацетонитрилом. Часть циркулирующего ацетонитрила с узла экстрактивной ректификации насосом 1 подается в нижнюю часть емкости № 2 через барботер. Оксаль принимается в линию всасывания насоса № 3.

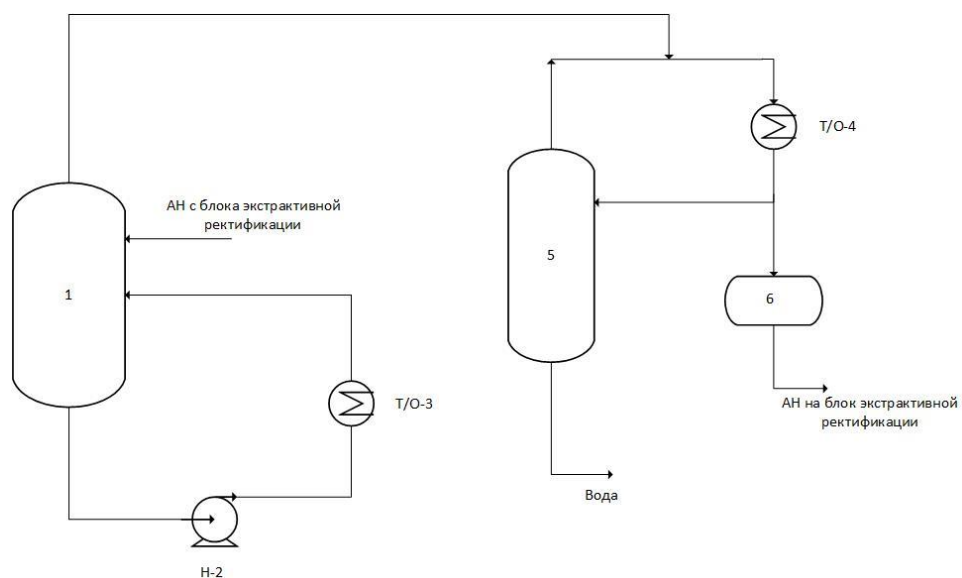


Рисунок 4 – Регенерация ацетонитрила переиспарением в колонне

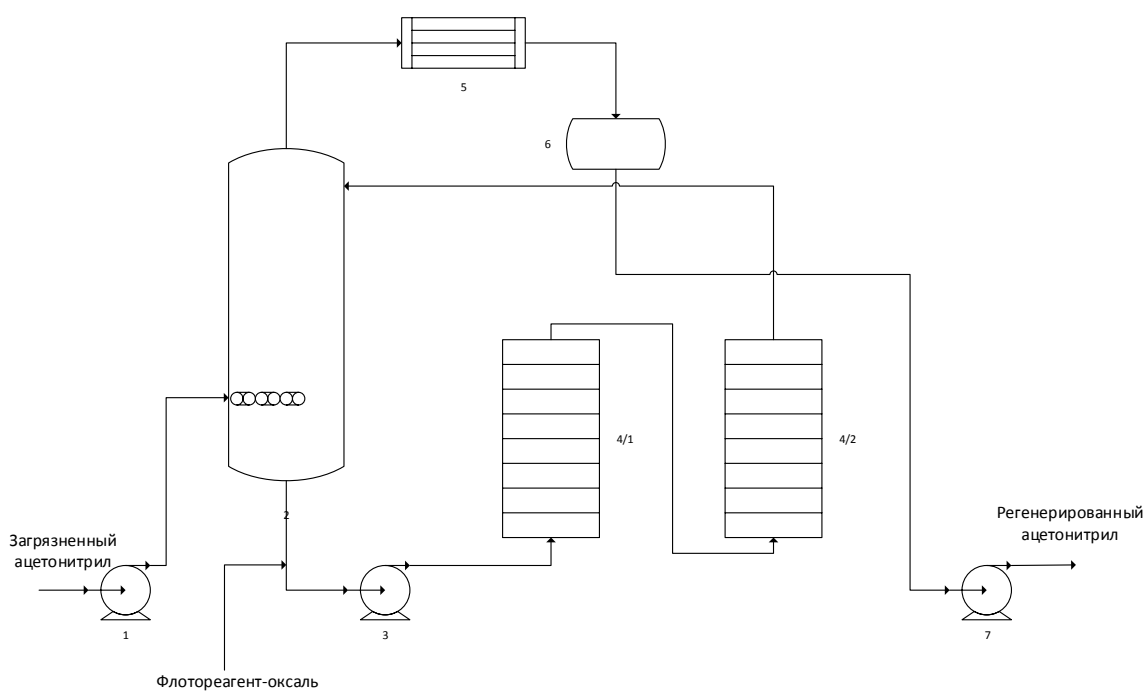


Рисунок 5 – Регенерация ацетонитрила переиспарением в каскаде теплообменников

Из нижней части емкости № 2 оксаль с ацетонитрилом насосом № 3 подается в трубное пространство теплообменников № 4/1,2 и проводится циркуляция по схеме: Емкость № 2 – насос № 3 – теплообменник № 4/1,2 –

емкость № 2. Для нагрева циркулирующего продукта в межтрубное пространство теплообменников № 4/1,2 подается пар давлением 9 кгс/см² из коллектора. Циркулирующий продукт из теплообменников № 4/1,2 направляется в верхнюю часть емкости № 2, где происходит испарение ацетонитрила из нагретого циркулирующего продукта. Температура в емкости выдерживается 80-100 °С.

С верхней части емкости пары ацетонитрила поступают в межтрубное пространство конденсатора № 5, охлаждаемого оборотной водой. Сконденсированный ацетонитрил стекает в емкость № 6, откуда насосом № 7 подается в линию технического ацетонитрила.

После регенерации заданного количества ацетонитрила, его прием в емкость № 2 прекращается и проводится выпаривание ацетонитрила их циркулирующего продукта в течение 1-2 часов при непрерывной его циркуляции насосом № 3. Температура в емкости № 3 в конце цикла отпарки ацетонитрила составляет от 80 до 125 °С. Стабилизация уровня в емкости свидетельствует об окончании процесса выпаривания ацетонитрила из циркулирующего продукта.

Основным недостатком процесса регенерации ацетонитрила переиспарением является то, что в процессе регенерации происходит насыщение циркулирующего продукта (оксаль + ацетонитрил) примесями, что увеличивает его вязкость. Это затрудняет вывод отработанного продукта. Возможно выпадение солей в осадок, застывание продукта в трубопроводах, и, следовательно, непроходимость трубопроводов. Для снижения вязкости отработанного продукта принимается дополнительный объем оксаля (3 м³) для промывки системы регенерации, проводится циркуляция оставшегося после выпаривания продукта со свежепринятым оксалем.

Вывод: Экстрактивная ректификация является одним из ключевых методов разделения смесей с близкими температурами кипения компонентов. Равновесие между паром и жидкостью в таком процессе достигается с помощью экстрагентов. Селективность экстрагента прямо пропорциональна

полярности его молекул. Основными требованиями к разделяющим агентам являются возможность воздействия в желаемом направлении на компоненты разделяемой смеси и простота выделения экстрагента из компонентов разделяемой смеси.

Наиболее подходящим и перспективным экстрагентом для выделения бутадиена из углеводородной фракции C_4 является ацетонитрил, так как у него наименьшая температура кипения среди известных разделяющих агентов, что облегчает проведение процесса, а именно снижает скорость образования термополимера диенового углеводорода, тем самым предотвращая забивку оборудования.

Ацетонитрил токсичен, способен оказывать нежелательное влияние на организм человека. Основным способом его получения в промышленности является взаимодействие уксусной кислоты с аммиаком.

Однако, ацетонитрил в присутствии воды способен к гидролизу с образованием уксусной кислоты, которая вызывает коррозию оборудования. Для снижения гидролиза экстрагента в промышленности применяются ингибиторы гидролиза, которые предотвращают автокатализ реакций гидролиза.

В настоящее время существует несколько способов регенерации ацетонитрила в том числе методом экстракции. Однако все способы имеют свои недостатки, а именно: высокие энергозатраты, забивка оборудования, использование в качестве экстрагента ценного компонента

Глава 2 Экспериментальная работа по разработке способа регенерация ацетонитрила методом экстракции

2.1 Характеристика исходного сырья

В таблице 2 приведены технические характеристики циркулирующего ацетонитрила, в таблице 3 – рассмотрены характеристики исходного сырья.

Таблица 2 – Технические характеристики ацетонитрила

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Прозрачная, легкоподвижная жидкость, от бесцветного до желтого цвета, возможно помутнение
Массовая доля компонентов, %:	
– Сумма углеводородов C ₄ ;	0,04
– Ацетон;	0,01
– Метанол;	0,009
– Этанол;	0,02
– Винилциклогексанон;	0,002
– Ацетонитрил;	85,48
– Вода;	14,6
– X	0,38
Содержание солей, % мас, не более	0,028
Содержание солей по сухому остатку при 105 °С, не более	0,09

Таблица 3 – Характеристика исходного сырья

Наименование исходных веществ	Наименование показателей	Нормируемые показатели
Бутилен-бутадиеновая фракция	Массовая доля легколетучих углеводородов до C ₃ включительно, %, не более	0,5
	Массовая доля углеводородов C ₄ , %, не менее	98
	Массовая доля бутадиена-1,3, %, не менее	40
	Массовая доля тяжелого остатка, %, не более	0,7
	Массовая доля ингибитора ДСИ (или др.), %, не менее	0,005
	Содержание нерастворимой влаги	Отс

Продолжение таблицы 3

Наименование исходных веществ	Наименование показателей	Нормируемые показатели	
		А	Б
Бутилен-изобутиленовая фракция (БИФ)	Массовая доля компонентов, %:		
	– Углеводородов C ₃ , не более;	1,0	2,0
	– Сумма бутиленов, не менее в том числе изобутилена	70,0	60,0
	– Углеводородов C ₅ и выше, не более	Не норм.	Не норм.
	– Бутадиен-1,3, не более	1,0	2,0
	– Бутадиен-1,3, не более	0,5	1,0
Содержание сероводорода и меркаптановой серы, % мас., не более		0,02	0,02
	Содержание свободной воды и щелочи	Отс.	Отс.
Бутановая фракция	Углеводородный состав, % мас.:		
	– Сумма бутанов, не менее		50,0
	– Сумма бутиленов, не более		43,0
	– Сумма углеводородов C ₅ , не более		1,0
Содержание свободной воды		Отс.	
КубК-90	Массовая доля компонентов, %:		
	– Бутилены		35÷50
	– Бутадиен, не более		75
– Тяжелый остаток		1,0÷2,2	
Изопентан-изоамиленовая фракция (ИИАФ)	Углеводородный состав % мас.:		
	– Изопентан, не более		50,0
	– Н-пентан, не более		3,0
	– Изопрен, не более		20,0
	– Изоамилены, не менее		40,0
	– Тяжелый остаток, не более		6,0
Массовая доля хлорсодержащих соединений изопрена, не более		0,005	
Содержание свободной воды		Отс.	
Ацетонитрил циркулирующий (десорбированный)	Углеводородный состав, % мас.:		
	– Углеводородов C ₄ , не более		0,05
	– Ацетонитрил		Не норм.
	– Ацетон		Не норм.
	– Метанол+этанол		Не норм.
	Вода, % мас.		5-15
	Нитрит натрия, % мас.		0,01-0,03
	pH		7,0-9,5
	Соли уксусной кислоты, % мас., не более		0,15
Смолы, % мас., не более		2	

2.2 Проведение процесса экстракции

Для экстракции смол из циркулирующего ацетонитрила использованы фракции БИФ и ИИАФ. Отмывка производилась дистиллированной водой по ГОСТ 58144-2018.

Опыт проводился в стеклянном реакторе, закрытом металлическим запирающим устройством, проверенном на герметичность и испытанном на расчетное выдерживаемое давление.

При проведении эксперимента рассматривалось соотношение ацетонитрил : экстрагент : вода = 1:1:5 – 1:3:5 по массе соответственно. В процессе эксперимента варьировалось содержание воды.

Для проведения эксперимента готовилась смесь из компонентов АН : экстрагент : вода в заданном соотношении. Затем углеводородную фракцию загружали в реактор наливом, соблюдая соотношение и учитывая плотность экстрагента при температуре охлаждения. Далее смесь охлаждалась до температуры (-5) – (-7) °С. Охлаждающая баня – вода – лед.

Далее реактор со смесью помещали в чехол и, не перемешивая, нагревали до температуры 20-25°С в течение 1,5-2 часов. После нагревания реактор помещали в гильзу термостата, нагревали до температуры 25-40°С и перемешивали (теплоноситель в термостате вода) в течение 10 минут.

В процессе эксперимента проверялись следующие условия опыта:

- температура 25-40 °С;
- время перемешивание смеси 5-20 минут.

После проведения опыта смесь немедленно расслаивали на водный и углеводородный слои. Водный слой, в который перешли растворимые соли и часть ацетонитрила, сливали из реактора через иглу и анализировали состав хроматографическим методом. Аналогично определяли состав углеводородного слоя, в который перенесли смолы, нерастворимые соли и частично АН непосредственно из реактора. Степень очистки ацетонитрила определяли по остаточному содержанию в нём смол и солей.

2.3 Методы анализа смесей

Содержание ацетонитрила в углеводородном слое и массовой доли компонентов (смол) в исходном ацетонитриле определяли хроматографическим методом. Определение основано на разделении компонентов на хроматографе с детектором по теплопроводности и насадочной колонкой. Определение массовой доли компонентов происходило методом внутренней нормализации с учетом поправочных коэффициентов чувствительности.

Хроматограф газовый с детектором по теплопроводности и колонкой длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполненной сорбентом 10 % ПЭГ-400 на диатомитовом носителе (полихром).

Режим работы хроматографа:

- температура термостата колонки – 80-90 °С;
- температура испарителя – 120 °С;
- температура детектора – 100 °С;
- расход газа-носителя – 20-35 см³/мин.

Колонку, заполненную сорбентом, помещают в термостат хроматографа, не подсоединяя выходной конец колонки к детектору во избежание его загрязнения, и продувают газом-носителем не менее 2-3 часов с повышением температуры от 50 до 80 °С. Затем повышают температуру до 95 °С и выдерживают не более 10 минут.

После этого колонку подсоединяют к детектору и задают режим работы. К измерениям приступают после стабилизации параметров рабочего режима хроматографа и нулевой линии на чувствительном масштабе.

Отбор пробы производят микрошприцем, проверенным на герметичность, в количестве 1-2 см³ и вводят в дозатор хроматографа, затем выписывают две хроматограммы.

Идентификацию компонентов проводят по относительным временам удерживания. Количественный расчет производят методом внутренней нормализации с учетом поправочных коэффициентов чувствительности.

Для двух параллельных измерений получают два значения, рассчитывают среднее арифметическое значение, вычисляют расхождение между параллельными измерениями.

Если расхождение между параллельными измерениями не превышает допустимого, полученное среднее арифметическое округляют до второго значащего знака и принимают за результат измерений.

Массовая доля ацетонитрила в водном слое определялась на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Расчет хроматограмм проводился методом внутреннего стандарта с учетом поправочных коэффициентов чувствительности.

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали длиной 4 м, диаметром 3 мм, заполненная сорбентом: 15 % ПЭГ-2000 на диатомитовом кирпиче.

Режим работы хроматографа:

- температура термостата колонки – 80 °С;
- температура испарителя – 150 °С;
- температура детектора – 140 °С;
- расход газа-носителя – 20-30 см³/мин.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя выходной конец колонки к детектору во избежание его загрязнения. Колонку продувают газом-носителем при постепенном повышении температуры от 50 °С до 120 °С по 20 °С через каждые 30 минут.

При достижении температуры 120 °С продувают колонку в течение 6 часов. После окончания кондиционирования термостат охлаждают до комнатной температуры, колонку подсоединяют к детектору и задают режим работы. К измерениям приступают после стабилизации параметров рабочего режима хроматографа и нулевой линии на чувствительном масштабе.

Во взвешенную с точностью до 0,0002 г колбу вносят 50 см³ пробы и снова взвешивают, вводят 10 см³ *n*-бутанола, тщательно перемешивают смесь. Чистым микрошприцем вводят 1 см³ полученной смеси в испаритель хроматографа. Полученные пики выписывают на соответствующей чувствительности делителя сигнала.

n-Бутанол используют для расчета калибровочного коэффициента. Для этого определяют массу 10 см³ *n*-бутанола следующим образом: набирают в микрошприц 10 см³ *n*-бутанола, вытирают фильтровальной бумагой иглу, на конец иглы накалывают пробку, взвешивают с точностью до 0,0002 г. Затем выталкивают поршнем из шприца *n*-бутанол, на конец иглы накалывают пробку и взвешивают шприц. По разности массы шприца с *n*-бутанолом и массы пустого шприца находят массу *n*-бутанола. Такое взвешивание проводят 2-3 раза и определяют среднее значение массы 10 см³ *n*-бутанола.

Идентификацию компонентов проводят по относительным временам удерживания. Количественный расчет проводят методом внутреннего стандарта с учетом поправочных коэффициентов.

Для двух параллельных измерений получают два значения, рассчитывают среднее арифметическое, вычисляют расхождение между параллельными измерениями. Если расхождение между параллельными измерениями не превышает допустимого, то полученное среднее арифметическое значение округляют до второго значащего знака и принимают за результат измерений.

Измерение массовой доли суммы солей в циркулирующем ацетонитриле проводилось потенциометрическим титрованием пробы спиртовыми растворами. Расчет массовой доли солей производился с учетом рН анализируемой пробы.

Методика предназначена для измерения массовой концентрации кислых солей и массовой концентрации основных солей в ацетонитриле не менее 0,0005 г·экв/дм³ и расчета массовой доли суммы солей.

В основе метода лежит двойное потенциометрическое титрование пробы ацетонитрила в среде этанола спиртовыми растворами хлорной кислоты и гидроокиси калия.

В ячейку для титрования приливают 25 см³ этилового спирта, вносят пипеткой 5-10 см³ пробы. Раствор перемешивают на магнитной мешалке, затем в раствор погружают подготовленные электроды.

Производят замер начального потенциала в милливольтках. Далее, в зависимости от концентрации примесей, пробу титруют спиртовым раствором гидроокиси калия молярной концентрации 0,05 моль/дм³ порциями по 0,1 см³ или 0,05 см³.

Значение потенциала системы (мВ) производят после добавления каждой новой порции титранта и перемешивания. После достижения максимального значения потенциала приливают еще 2-3 порции титранта.

Аналогично проводят титрование раствором хлорной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм³.

Рассчитывают объем спиртового раствора гидроокиси калия (хлорной кислоты), пошедшей на титрование. Определяют массовую концентрацию основных солей и общую массовую концентрацию кислых солей. Рассчитывают массовую долю и массовую концентрацию компонента. Анализируют рН пробы и рассчитывают массовую долю суммы солей в ацетонитриле в зависимости от рН анализируемой пробы.

Для двух параллельных измерений получают два значения и вычисляют расхождение между параллельными измерениями.

Если расхождение между параллельными измерениями удовлетворяет условию приемлемости, рассчитывают среднее арифметическое значение, которое округляют до двух значащих цифр и принимают за результат измерения.

Определение тяжелокипящих компонентов (смола) в углеводородном и водном слоях проводилось на хроматографе с детектором по теплопроводности и системой обратной продувки для элюирования

тяжелокипящих компонентов. Расчет хроматограмм проводился методом внутренней нормализации с учетом поправочных коэффициентов чувствительности.

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполненная сорбентом: 15% триэтилендибутиратом на диатомите.

Режим работы хроматографа:

- температура термостата колонки – 35-40°C;
- температура испарителя – 100°C;
- температура детектора – 100°C;
- расход газа-носителя – 25-30 см³/мин.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя выходной конец колонки к детектору во избежание его загрязнения. После окончания кондиционирования термостата хроматограф с колонкой охлаждают до комнатной температуры, колонку подсоединяют к детектору и задают режим работы. К измерениям приступают после стабилизации параметров рабочего режима хроматографа и нулевой линии на чувствительном масштабе.

Анализируемую пробу, охлажденную в твердой углекислоте, набирают в медицинский шприц следующим образом: иглу шприца погружают в жидкость и медленно, оттягивая поршень, испаряют пробу таким образом, чтобы жидкость не попала в шприц.

Затем отбирают пробу объемом 0,5-1,0 см³ и вводят в испаритель хроматографа. Выписывают 2-3 хроматограммы.

Идентификацию компонентов проводят по относительным временам удерживания или по типовым хроматограммам. Количественный расчет проводят методом внутренней нормализации с учетом поправочных коэффициентов чувствительности.

Для двух параллельных измерений получают два значения и вычисляют величину абсолютной разности. Если рассчитанное значение не

превышает допустимого, то оба анализа признаются приемлемыми, и в качестве результата используют их среднее арифметическое значение.

Вывод: Экстракция смол и солей из циркулирующего ацетонитрила в лабораторных условиях проводилась в стеклянном реакторе с металлическим запирающим устройством. Предварительно реактор проверен на герметичность.

При проведении эксперимента рассматривалось соотношение ацетонитрил : экстрагент : вода = 1:1:5 – 1:3:5 по массе соответственно. В процессе эксперимента варьировалось содержание воды.

При разработке технологии регенерации ацетонитрила методом экстракции димеров и смол с одновременной отмывкой солей, содержащихся в ацетонитриле, водой, преимущественно использовались потенциометрический и хроматографический методы анализа.

Глава 3 Результаты проведения процесса экстракции в лабораторных условиях

3.1 Подбор экстрагента для регенерации ацетонитрила

В качестве экстрагентов для извлечения смол и димеров из циркулирующего АН использовали следующие фракции:

- изопентан-изомиленовая фракция (ИИАФ);
- бутилен-бутадиеновая(пиролизная) фракция (ББФ);
- бутилен-изобутиленовая фракция (БИФ);
- кубовый продукт ректификации бутадиена;
- бутановая фракция (ББФ-2).

Критерии в выборе экстрагента:

- минимальный коэффициент распределения ацетонитрила в системе углеводорода – вода;
- максимально возможная экстракция смол и димеров из АН;
- четкая граница раздела фаз.

При подборе углеводородной фракции для процесса экстракции ацетонитрила рассчитаны коэффициенты распределения АН между двумя жидкими фазами (углеводородным и водным слоями) по формуле 1:

$$m = \frac{C_{\text{у.в.слой}}}{C_{\text{вод.слой}}}, \quad (1)$$

где m – коэффициент распределения ацетонитрила между водной и углеводородной фазой;

$C_{\text{у.в. слой}}$ – концентрация ацетонитрила в углеводородном слое, г/г углеводородов;

$C_{\text{вод.слой}}$ – концентрация ацетонитрила в водном слое, г/г воды.

В таблице 4 представлены данные по коэффициенту распределения АН в системе углеводород – вода. Как видно из приведенных данных, при

температуре 25 °С коэффициент распределения ацетонитрила в ИИАФ, БИФ и ББФ-2 – 0,3, а в остальных продуктах значительно выше (~ 1,0). При повышении температуры до 40 °С коэффициент распределения в БИФ не изменяется, а в ИИАФ увеличивается незначительно до ~ 0,4, в пиролизной фракции и кубовом продукте данный показатель возрастает до 1,2-1,4.

Таблица 4 – Коэффициенты распределения ацетонитрила между углеводородной и водной фазами при различных температурах

Углеводородная среда	Коэффициент распределения при температуре	
	25 °С	40 °С
Изопентан-изомиленовая фракция (ИИАФ)	0,3	0,4
Бутилен-изобутиленовая фракция (БИФ)	0,3	0,3
Кубовый продукт ректификации бугадиена	1,1	1,2
Пиролизная фракция (ББФ)	1,0	1,4
Бугановая фракция (ББФ-2)	0,3	0,5; 0,6
Условия: соотношение АН : углеводород : вода = 1:2:5 (масс). Время: 5-10 минут.		

Для проведения процесса экстракции в качестве экстрагента выбрана бутилен-изобутиленовая фракция, так как у продукта наименьший коэффициент распределения ацетонитрила. Так как коэффициент распределения ацетонитрила для бутилен-изобутиленовой и изопентан-изоамиленовой фракций практически одинаковый, то для дальнейших исследований использовали ИИАФ. Для изучения процесса экстракции в лабораторных условиях использовалась ИИАФ, предварительно отмытая водой от хлорпроизводных соединений до рН=7-8. В ходе работы были изучены:

- соотношение ацетонитрил : углеводород : вода;
- время экстракции;
- температура экстракции.

3.2 Обсуждение результатов эксперимента

При проведении регенерации ацетонитрила в лабораторных условиях подобраны условия проведения процесса. Результатами эксперимента показано, что наиболее оптимальное соотношение компонентов в смеси АН : экстрагент : вода = 1:2:5. Результаты приведены в таблицах 5 и 6.

Данными, представленными в таблице 5, показано, что при соотношении АН : БИФ : вода = 1:3:5 содержание ацетонитрила в углеводородном слое определено на высоком уровне – 6,2 % мас. Наименьшее содержание ацетонитрила определено при соотношении 1:0,5:5, однако образовывается эмульсия. Наиболее оптимальным является соотношение АН : БИФ : вода = 1:2:5 при температуре 25 °С и времени экстракции 10 минут – массовая доля ацетонитрила – 2,02 % мас.

Из таблицы 6 видно, что при экстракции смол из циркулирующего ацетонитрила изопентан-изоамиленовой фракцией, наименьше содержание ацетонитрила в углеводородном слое наблюдается при соотношении АН : ИИАФ : вода = 1:2:5 и 1:3:5, температуре 25 °С и времени экстракции 5 минут, а также при времени экстракции 10 минут. При этом массовая доля ацетонитрила в водном слое определена на одном уровне – 13,13÷13,29 %. Наибольшее содержание ацетонитрила в водном слое наблюдается при температуре 60 °С – 16,77 % мас., однако при такой температуре возможны потери ацетонитрила (температура кипения АН – 82 °С).

В таблице 7 представлены данные по содержанию АН в зависимости от количества взятой воды. Степень отмывки от солей в обоих случаях 100%, а степень экстракции смол при соотношении 1:2:4 меньше, чем при 1:2:5. Количество ацетонитрила в углеводородном слое в первом случае больше, чем во втором и составляло приблизительно 5 % мас.

Таблица 5 – Экстракция смол из циркулирующего АН бутан-изобутиленовой фракцией (БИФ) в водной среде

Соотношение реагентов АН:БИФ:Вода (мас.)	Температура, °С	Содержание АН в у\в (водном) слоях, % мас.			
		Время экстракции, мин.			
		1	5	10	15
1:0,5:5	25	Малое содержание экстрагента			
1:1:5	25		1,63 (13,75 эмульсия)		
1:2:5	10		3,65 (13,15) (эмульсия)		
	15		4,35; 4,85 (12,83;13,50)		
	25	2,48; (13,22) пленка		5,53; 2,02 (13,74, 12,86) Четкая граница раздела фаз	3,10 (12,77) Эмульсия, пленка
	40		1,69 (14,6) Четкая границы раздела фаз	2,79;5,86; 8,03 (12,94, 13,38, 13,11) Четкая граница раздела фаз	
1:3:5	25			5,87 (12,21) Четкая граница раздела фаз	
	40		6,16 (14,13) Мутный водный слой	6,20 (13,04) Мутный водный слой	

Таблица 6 – Экстракция смол из циркулирующего АН изопетан-изоамиленовой фракцией (ИИАФ) в водной среде

Соотношение реагентов АН:ИИАФ:Вода (мас.)	Температура, °С	Содержание АН в у\в (водном) слоях, % мас.			
		Время экстракции, мин.			
		1	5	10	15
1:0,5:5	25		4,48 (15,99) Четкая граница раздела фаз		
1:1:5	25		4,42 (14,21) Водный слой мутный, с осадком		
1:2:5	25		4,09; 3,95 (13,26, 13,13) Водный слой мутный, образование пленки на стенках реактора	4,13 (13,29) Осадок в углеводородном слое	4,34 (14,57)
	40	4,18; (12,48)	4,74 (13,22) Четкая граница раздела фаз	4,9 (13,09) Четкая граница раздела фаз	
	60		5,2 (13,23) Четкая граница раздела фаз		
1:2:4	25		5,07 (16,77) Четкая граница раздела фаз		
1:3:5	25		3,96 (13,15) Водный слой мутный		

Таблица 7 – Содержание ацетонитрила и зависимость от количества воды для отмывки после экстракции

Соотношение АН:ИИАФ:вода (мас.)	АН до экстракции и отмывки				После экстракции и отмывки								Степень экстракции смола (у\в слой) %	Степень отмывки от солей (вод.слой) %
	Содержание смола		Содержание солей		Углеводородный слой				Водный слой					
					Содержание смола		Содержание АН		Содержание солей		Содержание АН			
	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г		
1:2:4	0,79	0,13	0,10	0,02	0,28	0,08	5,07	1,52	0,021	0,02	16,77	13,08	62	100
1:2:5	0,79	0,13	0,10	0,02	0,30	0,10	4,09	1,34	0,014	0,02	13,22	12,88	77	100

Условия: температура – 25 °С. Время – 5 минут. Экстрагент – ИИАФ.

При соотношении 1:2:5 содержание ацетонитрила в водном слое составило 13,3% мас., при 1:2:4 – 16,8% мас. При соотношении 1:2:5 количество ацетонитрила в углеводородном слое меньше и степень извлечения больше. Степень экстракции продуктов гидролиза ацетонитрила водой в рассмотренных условиях была одинакова и составляла 100 %.

При изучении влияния времени на процесс экстракции наблюдались следующие внешние сходства: четкая граница раздела фаз, прозрачный углеводородный слой и мутный водный.

В таблице 8 представлены результаты изучения влияния времени на эффективность процесса экстракции. При увеличении продолжительности экстракции от 5 до 15 минут количество ацетонитрила и олигомеров бутадиена в водных слоях незначительно возрастает, при этом сохраняется 100% извлечение продуктов гидролиза ацетонитрила водой.

В таблице 9 приведены результаты определения содержания ацетонитрила и примесей в обеих фазах в зависимости от температуры экстракции. По данным видно, что с увеличением температуры в интервале 25÷60 °С степень экстракции олигомеров и содержание ацетонитрила в углеводородном слое несколько возрастает, а содержание ацетонитрила в водном слое остается на одном уровне. Температура не оказывает влияния на полноту извлечения продуктов гидролиза ацетонитрила водой, которая во всех случаях составляет 100%.

3.3 Описание принципиальной схемы узлы регенерации ацетонитрила в производстве бутадиена

В циркулирующем ацетонитриле происходит постепенное накопление солей (продукты гидролиза ацетонитрила) и смол (димеры бутадиена и тяжелые углеводороды). Очистка ацетонитрила от смол производится экстракцией углеводородами с одновременным извлечением солей водой. Экстрагентом для извлечения смол, содержащихся в циркулирующем

Таблица 8 – Распределение ацетонитрила, продуктов его гидролиза и олигомеров бутадиена между изопентан-изоамиленовой фракцией и водой в зависимости от продолжительности экстракции

Время, мин.	Результаты экстракции					Коэффициент распределения ацетонитрила	Коэффициент распределения олигомеров бутадиена
	Углеводородный слой		Водный слой				
	Содержание ацетонитрила % мас.	Содержание олигомеров бутадиена, % мас.	Содержание ацетонитрила % мас.	Содержание олигомеров бутадиена, % мас.	Содержание продуктов гидролиза, % мас.		
5	4,09	0,3	13,26	0,03	0,02	0,29	10,0
10	4,13	0,3	13,29	0,05	0,02	0,28	6,02
15	4,34	0,32	14,57	0,06	0,02	0,27	5,35

Условия: соотношение 1:2:5 (мас.), температура – 25 °С

Таблица 9 – Степень экстракции олигомеров бутадиена и продуктов гидролиза ацетонитрила в зависимости от температуры экстракции

Температура экстракции, °С	АН до экстракции и отмывки				После экстракции и отмывки								Степень экстракции смола (у\в слой) %	Степень отмывки от солей (вод.слой) %
	Содержание смола		Содержание солей		Углеводородный слой				Водный слой					
					Содержание смола		Содержание АН		Содержание солей		Содержание АН			
	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г		
25	0,79	0,13	0,10	0,02	0,30	0,10	4,09	1,34	0,014	0,02	13,26	22,88	77	100
40	0,79	0,25	0,10	0,03	0,31	0,20	4,74	2,99	0,02	0,03	13,22	25,04	78	100
60	0,79	0,25	0,10	0,03	0,32	0,20	5,18	3,23	0,02	0,03	13,23	24,46	80	100

Условия: массовое соотношение ацетонитрил : изопентан-изоамиленовая фракция : вода – 1:2:5. Время экстракции – 10 минут

ацетонитриле, является бутилен-изобутиленовая фракция. Принципиальная схема узла регенерации ацетонитрила в производстве бутадиена представлена на рисунке 6.

Загрязненный смолами и солями ацетонитрил подается в среднюю часть колонны 1, экстрагент в кубовую часть колонны. В верх колонны экстракции подается фузельная вода для удаления солей из ацетонитрила.

Бутилен-изобутиленовая фракция направляется сверху вниз, диспергируется через отверстия в тарелках, барботируется через загрязненный ацетонитрил, экстрагируя смолы и выводится с верха колонны 1. С верха колонны БИФ отводится в сепаратор 2, где происходит расслоение на водный и углеводородный слой. Водный слой возвращается на стадию экстракции, а углеводородный направляется в емкость 3. Из емкости 3 одна часть БИФ направляется на рецикл насосом 4, а другая отправляется на факел. По мере загрязнения БИФ смолами происходит подпитка свежей фракцией.

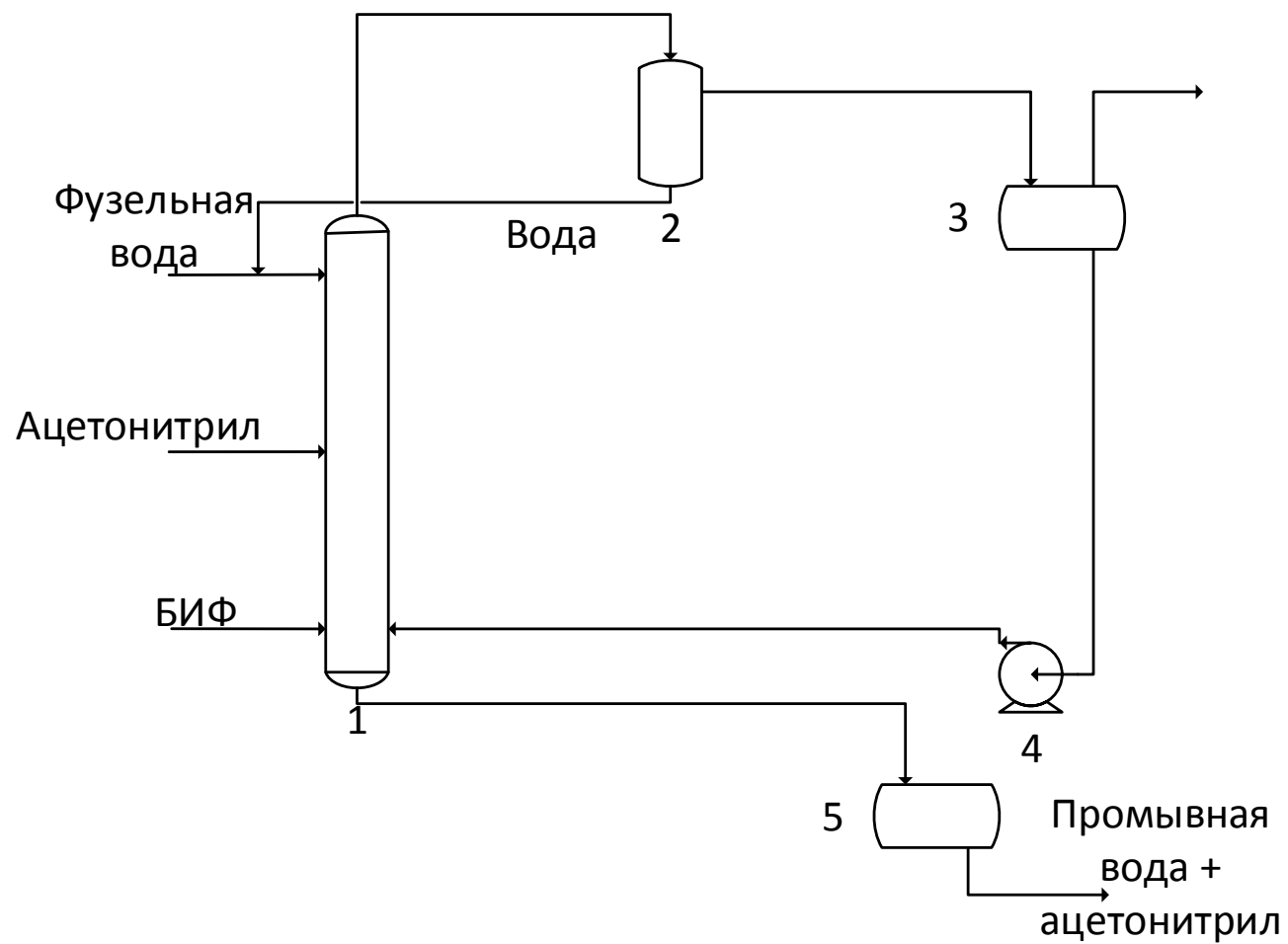
Кубовая жидкость колонны – промывная вода, содержащая ацетонитрил, отводится в емкость 5, откуда направляется на узел отгонки ацетонитрила из промывных вод.

Экстрактор представляет собой колонну с ситчатыми тарелками (рисунок 7).

Достоинствами применения такого аппарата являются:

- простота конструкции;
- минимальные энергозатраты в связи с отсутствием применения механического воздействия;
- хороший контакт между фазами за счет диспергирования капель бутилен-изобутиленовой фракции [10, 23, 31].

В производстве, как правило, необходима высокая производительность аппаратов, но «требуется умеренное число единиц переноса для разделения смеси» [21, 27], поэтому наиболее эффективными являются экстракторы колонного типа. Использование вертикальных аппаратов позволяет снизить требуемую производственную площадь для установки аппарата.



Наименования аппаратов: 1 – экстрактор, 2 – сепаратор, 3,5 – емкость, 4 – насос

Рисунок 6 – Принципиальная схема регенерации ацетонитрила

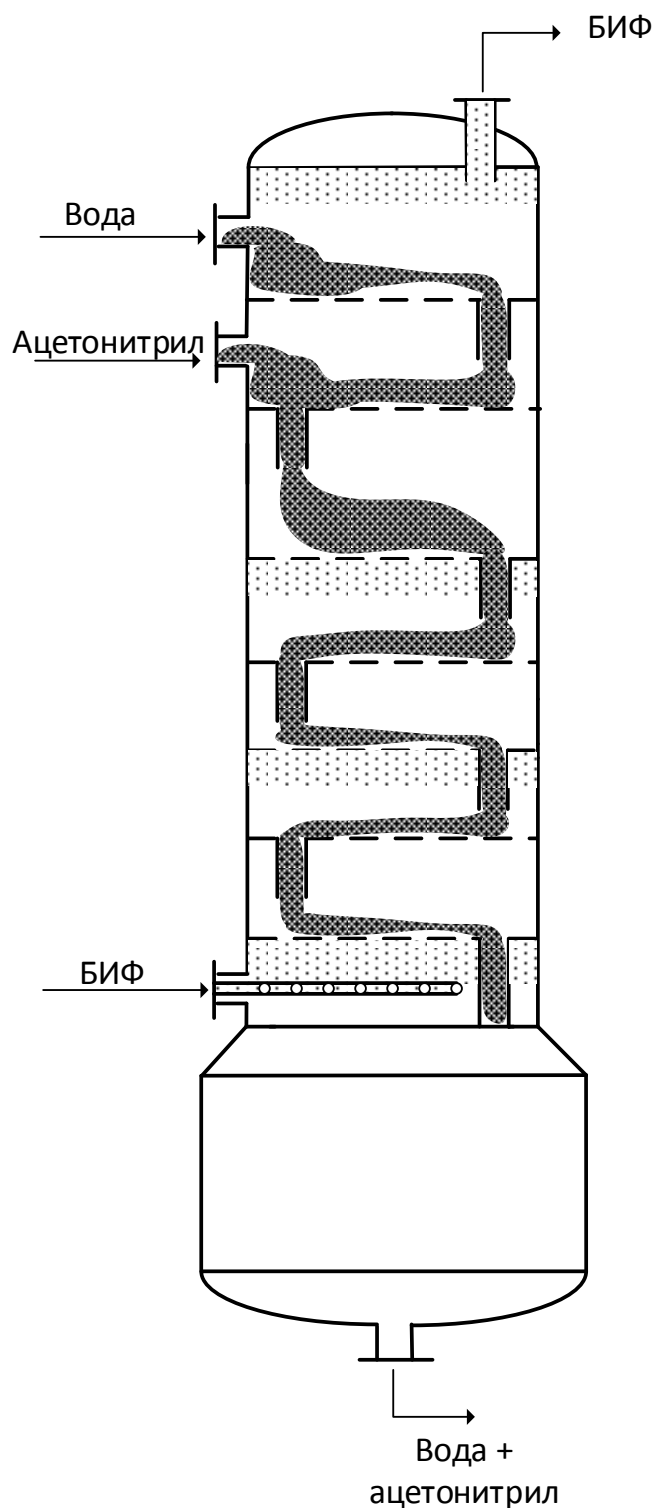


Рисунок 7 – Схема потоков в экстракторе

Наиболее распространенным недостатком для экстракторов с перемешивающими устройствами является затрудненность их эксплуатации [29]. Недостатками центробежных аппаратов являются не только большие расходы при эксплуатации, но и высокая стоимость аппарата [8].

При оптимальном режиме работы экстрактора наблюдается эффективная работа ситчатых тарелок.

При одинаковом расстоянии между тарелками и равных скоростях потока паров унос капелек жидкости в экстракторах с ситчатыми тарелками в 3 раза меньше, чем с колпачковыми [6].

Как правило, диаметр ситчатых тарелок варьируется в пределах 3-9 мм (с шагом 12-20 мм), а скорость движения дисперсной фазы через отверстия тарелок принимается равной 0,15-0,3 м/с [27].

Ацетонитрил подается в среднюю часть колонны и смешивается с водой, поступающей с верха колонны. Сплошная фаза перетекает с тарелки на тарелку по переливным патрубкам или карманам. Бутилен-изобутиленовая фракция подается в нижнюю часть колонну через барботер и диспергируется, проходя через отверстия ситчатых тарелок, в следствие чего происходит многократное дробление БИФ на капли и струйки, которые в свою очередь распадаются на капли в межтарелочном пространстве.

При взаимодействии ацетонитрила с бутилен-изобутиленовой фракцией последняя насыщается смолами из ацетонитрила, а вода экстрагирует соли.

Ацетонитрил, смешанный с водой, после экстракции сливается через патрубки в отстойную зону, предназначением которой является предотвращения уноса бутилен-изобутиленовой фракции с водным ацетонитрилом. Затем ацетонитрил с водой направляется на узел отгонки АН из промывных вод.

Вывод: Для проведения процесса экстракции в лабораторных условиях выбраны следующие параметры процесса:

- экстрагент смол – бутилен-изобутиленовая фракция;
- массовое соотношение ацетонитрил : БИФ : вода = 1 : 2 : 5;
- температура экстракции – 25 °С;
- время экстракции – 5-10 минут.

Глава 4 Экономическая эффективность

4.1 Описание производства

В настоящее время регенерацию ацетонитрила проводят переиспарением с флотореагентом-оксалем в теплообменниках. Процесс является недостаточно эффективным, так как требуется дополнительная промывка оборудования от смол и солей после каждой регенерации. Предлагается способ регенерации ацетонитрила методом экстракции двумя экстрагентами. Краткая характеристика существующего и предлагаемого вариантов представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Краткая характеристика базового и проектного вариантов

Базовый вариант	Проектный вариант
Используется флотореагент-оксаль. При проведении процесса оксаль становится вязким и не выводится из оборудования самостоятельно, что вызывает технологические трудности при его откачке в абсорбент. В следствие этого требуется дополнительная промывка оборудования.	Предлагается способ регенерации ацетонитрила методом экстракции двумя экстрагентами (смолы экстрагируются бутилен-изобутиленовой фракцией, а соли – водой). Предлагаемый способ позволит снизить расход пара на подогрев теплообменников.

4.1.1 Расчет годовой производственной мощности

Расчет производственной мощности производится по формуле 2:

$$M = Q_{\text{ч}} \cdot \Phi_{\text{эф}}, \quad (2)$$

где $Q_{\text{ч}}$ – часовая производительность аппарата, т/час;

$\Phi_{\text{эф}}$ – эффективный фонд рабочего времени работы оборудования в год, час.

Примем часовую производительность аппарата из потребности производства: $\sim 1,7$ т/час ацетонитрила поступает на регенерацию.

Работа предприятий химической промышленности является круглосуточной. Останов оборудования «производится только для осуществления планового ремонта» [25] (20 дней). Поэтому эффективный фонд времени работы оборудования определяется по формуле 3:

$$\Phi_{\text{эф}} = (D_{\text{к}} - D_{\text{рем}}) \cdot 24, \quad (3)$$

где $D_{\text{к}}$ – календарная продолжительность года, сут;

$D_{\text{рем}}$ – простой оборудования согласно плана капитального ремонта, сут.

$$\Phi_{\text{эф}} = (365 - 20) \cdot 24 = 8280 \text{ ч}$$

Тогда производственная мощность по формуле 2:

$$M = 1,7 \cdot 8280 = 14076 \text{ т/год}$$

Однако, регенерация ацетонитрила осуществляется не ежедневно, а периодически, поэтому разделим полученную производственную мощность на два. Таким образом, производственная мощность равна 7038 т/год.

Результаты расчетов по базовому и проектному варианту представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Расчет годовой производственной мощности основного оборудования.

Показатели	Значение	
	Базовое	Проектное
Годовая длительность производственного цикла, сут	345	345
Часовой срок работы оборудования, час.	8280	8280
Часовая производительность оборудования, т/час.	1,7	1,7
Годовая производственная мощность, т/год.	14076	14076

4.1.2 Расчет капитальных вложений (инвестиций)

В представленном разделе «рассчитаны все капитальные затраты, связанные с внедрением предлагаемого проекта:

- расходы на приобретение и монтаж нового оборудования;
- расходы на демонтаж действующего оборудования» [25].

4.1.3 Расчет капитальных затрат на оборудование

«Капитальные затраты на оборудование рассчитываются как сумма прямых затрат на приобретение оборудования и сопутствующих затрат» [25].

$$K_{\text{п.об}} = K_{\text{об}} + K_{\text{соп}}, \quad (4)$$

где $K_{\text{п.об}}$ – капитальные затраты на оборудование;

$K_{\text{об}}$ – прямые затраты на приобретение или изготовление оборудования;

$K_{\text{соп}}$ – сопутствующие затраты на оборудование.

«Прямые капитальные вложения в основное оборудование – это затраты, которые понесет предприятие непосредственно на приобретение оборудования» [25]. Результаты расчета приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Прямые капитальные вложения в основное оборудование

Наименование оборудования	Количество	Себестоимость оборудования, руб	
		за единицу	суммарно
Экстрактор	1	2000000	2000000
Сепаратор	1	300000	300000
Насос	1	55194	55194
Емкость	2	132250	264500
ИТОГО	5	2487444	2619694

Рассчитываются сопутствующие производственные вложения, которые «складываются из затрат на проектирование нового оборудования; затрат на доставку приобретенного оборудования, его монтаж, обвязку

трубопроводами, оснащение контрольно-измерительными приборами (КИП), пуско-наладочные работы» [25].

Затраты на проектирование определяются по формуле 5:

$$K_{\text{пр}} = T_{\text{пр}} \cdot Z_{\text{Кчас}}, \quad (5)$$

где $T_{\text{пр}}$ – трудоёмкость проектирования оборудования, часов;

$Z_{\text{Кчас}}$ – часовая заработная плата конструктора, руб.

Примем трудоёмкость проектирования оборудования равной минимальной длительности выполнения магистерской работы, что составляет 640 часов.

«Для инженерно-технических работников, как правило, устанавливается месячный оклад» [25]. Следовательно, для определения часовой заработной платы разработчика требуется разделить размер оклада на среднее рабочее время за месяц по представленной формуле 6:

$$Z_{\text{Кчас}} = \frac{O_{\text{к}}}{168} = \frac{30000}{168} = 178,57 \text{ руб.} \quad (6)$$

Тогда затраты на проектирование равны:

$$K_{\text{пр}} = 640 \cdot 178,57 = 114284,8 \text{ руб.}$$

«Затраты на доставку и монтаж (демонтаж) оборудования, обвязку трубопроводами, оснащение КИП принимаются в процентах от стоимости оборудования:

- доставка – 2 % ($K_{\text{дост}}$);
- монтаж оборудования – 10 % ($K_{\text{монт}}$);
- обвязка трубопроводами – 8 % ($K_{\text{труб}}$);

- оснащение КИП – 3 % ($K_{кип}$);
- пуско-наладочные работы – 2 % ($K_{пн}$);
- демонтаж устаревшего оборудования – 8% от его первоначальной стоимости» [25].

Сопутствующие капитальные затраты на оборудование рассчитываются по формуле 7:

$$K_{con} = K_{np} + K_{об} \frac{K_{дост} + K_{монт} + K_{труб} + K_{кип} + K_{пн}}{100\%} - K_{ост} = 1715690 \text{ руб} \quad (7)$$

В представленной формуле учитывается «возможность реализации не востребованного оборудования по остаточной стоимости ($K_{ост}$)» [25]. Остаточная стоимость ($K_{ост}$) рассчитывается следующим образом:

$$K_{ост} = 114284,8 + 2619694 \cdot \frac{2 + 10 + 8 + 3 + 2 + 8}{100} = 200732,92 \text{ руб.}$$

Тогда капитальные затраты на оборудование составят:

$$K_{п.об} = 2619694 + 1715690 = 4335384 \text{ руб.}$$

4.2 Расчет численности рабочих и фонда оплаты труда

«Штаты рабочих определяются в соответствии с принятыми формами оплаты труда с применением тарифных ставок отдельно по каждой из следующих групп:

- производственные рабочие;
- дежурный персонал;
- ремонтный персонал.

Производственные рабочие – это сотрудники, которые имеют прямое отношение к изготовлению товарной продукции предприятия, а именно ведут производственный процесс. Дежурный персонал – рабочие, осуществляющие ремонт оборудования в случае аварии. Ремонтный персонал отвечает за плановый ремонт оборудования в соответствии с календарным графиком капитального ремонта» [25].

Таблица 13 – График сменности производственных рабочих («+» – рабочее время)

Смен а	Часы	Дни месяца														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
А	7 ⁰⁰ - 19 ⁰⁰	+				+				+				+		
	19 ⁰⁰ - 7 ⁰⁰		+				+				+				+	
Б	7 ⁰⁰ - 19 ⁰⁰				+				+				+			
	19 ⁰⁰ - 7 ⁰⁰	+				+				+				+		
В	7 ⁰⁰ - 19 ⁰⁰		+				+				+				+	
	19 ⁰⁰ - 7 ⁰⁰			+				+				+				+
Г	7 ⁰⁰ - 19 ⁰⁰			+					+				+			+
	19 ⁰⁰ - 7 ⁰⁰				+					+			+			
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
А	7 ⁰⁰ - 19 ⁰⁰		+				+				+				+	
	19 ⁰⁰ - 7 ⁰⁰			+				+				+				+
Б	7 ⁰⁰ - 19 ⁰⁰	+				+				+				+		
	19 ⁰⁰ - 7 ⁰⁰		+				+				+				+	
В	7 ⁰⁰ - 19 ⁰⁰			+				+				+				+
	19 ⁰⁰ - 7 ⁰⁰				+				+				+			
Г	7 ⁰⁰ - 19 ⁰⁰			+				+				+				
	19 ⁰⁰ - 7 ⁰⁰	+			+				+				+			

«Нахождение производственных работников и дежурного персонала на рабочем месте в круглосуточном режиме обусловлено непрерывной работой химического предприятия. Для такого персонала принимается двенадцатичасовой рабочий день и четырёх бригадный принцип комплектования рабочих кадров» [25].

Присутствие ремонтного персонала в круглосуточном режиме не требуется, так как такие сотрудники осуществляют плановую работу, поэтому представленная группа сотрудников работает восьмичасовой рабочий день при пятидневной рабочей неделе (при однобригадном принципе комплектования)

«Положения законодательства о труде определяют в качестве базы для расчётов 40 часовую рабочую неделю для расчёта номинального фонда рабочего времени одного рабочего» [25]. Номинальный годовой фонд времени одного рабочего определяется по следующей формуле 8:

$$\Phi_{\text{нр}} = (D_{\text{к}} - D_{\text{пр}} - D_{\text{вых}}) \cdot T_{\text{см}} - D_{\text{пред}} \cdot T_{\text{сок}}, \quad (8)$$

где $D_{\text{к}}$ – количество календарных дней в году (определяется по календарю);

$D_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней (определяется по календарю);

$D_{\text{вых}}$ – количество выходных дней (суббота, воскресенье – определяется по календарю);

$D_{\text{пред}}$ – количество предпраздничных дней (определяется по календарю);

$T_{\text{см}}$ – продолжительность рабочей смены, (8 часов);

$T_{\text{сок}}$ – время, на которое сокращается предпраздничный день (1 час).

$$\Phi_{\text{нр}} = (365 - 14 - 99) \cdot 8 - 3 \cdot 1 = 2013 \text{ ч}$$

«Для расчёта действительного фонда рабочего времени одного рабочего (ФДР) следует пользоваться графиком сменности» [25] (табл. 13), из которого видно, что половина дней месяца и года являются рабочими.

$$\Phi_{др2022} = \frac{D_k}{2} \cdot T_{дсм} = \frac{352}{2} \cdot 12 = 2190 \text{ ч}, \quad (9)$$

где $T_{дсм}$ – действительная продолжительность смены (12 часов).

Количество часов переработки сверх нормы рабочего времени:

$$\Phi_{пер2022} = \Phi_{др} - \Phi_{нр} = 2190 - 2013 = 177 \text{ ч}. \quad (10)$$

«За работу сверх нормы рабочего времени, в соответствии с КЗоТ РФ или с коллективным договором предприятия, выплачивается доплата к основному тарифу» [25].

Действительный эффективный фонд времени одного рабочего:

$$\Phi_{эдр} = \Phi_{др} \cdot \left(1 - \frac{B_o}{100}\right) = 2190 \cdot \left(1 - \frac{10}{100}\right) = 1971, \quad (11)$$

где, B_o – планируемый процент времени на отпуск рабочих, болезни и т.д. (10...12 %).

«Списочная численность рабочих в бригаде рассчитывается с учётом коэффициента подмены определяется следующим образом:

$$Ч_{сп} = K_{подм} \cdot Ч_я, \quad (12)$$

$$Ч_{сп} = 1,12 \cdot 2 \approx 2,$$

$$K_{подм} = \frac{\Phi_{эдр}}{\Phi_{др}}, \quad (13)$$

где $Ч_{сп}$ – списочная численность рабочих в бригаде, чел.;

$Ч_я$ – явочное число рабочих в смену, чел.;

$K_{подм}$ – коэффициент подмены ($K_{подм} = 1,12 \dots 1,14$)» [25].

Расчетные штаты рабочих цена определяются при помощи таблицы 9.

Таблица 14 – Штат рабочих цеха

Состав бригады	К _з	Явочное число рабочих в смену	Тариф		Количество смен (бригад)	Списочная численность рабочих в бригадах
			час	сред		
1. Производственные рабочие 1.1) аппаратчик Всего	1	1	-	-	4	$\Sigma Ч_{СП} = 4$
2. Ремонтный персонал 2.1) слесарь Всего	0,3	1	-	-	1	$\Sigma Ч_{СП} = 1$

$$K_3 = \frac{\Phi_y}{\Phi_{ЭДР}}, \quad (14)$$

где Φ_y – время, затрачиваемое на обслуживание проектируемого участка.

4.2.1 Расчет заработной платы рабочих

До начала расчета требуется для каждой группы рабочих определить систему оплаты труда, а также показатели и условия премирования. Расчет производится для каждой группы рабочих.

1. «Для расчёта заработной платы используется средневзвешенная тарифная ставка» [25]. Часовые тарифы для разрядов рабочих определяются по данным базового предприятия.

$$Z_{cp} = \frac{Z_5 \cdot Ч_5 + Z_6 \cdot Ч_6}{\Sigma Ч_{СП}} = \frac{258,38 \cdot 4 + 301,29 \cdot 1}{5} = 266,96 \text{ руб.}, \quad (15)$$

где Z_{CP} – средневзвешенная тарифная ставка, руб.;

Z_5 – тарифная ставка рабочих 5-го разряда, руб.;

$Ч_5$ – численность рабочих 5-го разряда;

Z_6 – тарифная ставка рабочих 6-го разряда, руб.;

$Ч_6$ – численность рабочих 6-го разряда.

2. Фонды заработной платы определяются для каждой группы рабочих.

Годовой фонд заработной платы определяется по формуле 16:

$$Z_{\text{год}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (16)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основной фонд заработной платы;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительный фонд заработной платы.

Определим основной фонд заработной платы по формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{тар.}} + Z_{\text{прем}} + Z_{\text{празд}} + Z_{\text{ночн}} + Z_{\text{св.н.}}, \quad (17)$$

где $Z_{\text{тар}}$ – оплата по тарифу;

$Z_{\text{прем}}$ – премия (коэффициент премирования 0,3);

$Z_{\text{празд}}$ – доплата за работу в праздничные дни;

$Z_{\text{ночн}}$ – доплата за работу в ночное время;

$Z_{\text{св.н}}$ – доплата за работу сверх нормы рабочего времени.

Рассчитаем премию по формуле 18:

$$Z_{\text{прем}} = Z_{\text{тар}} \cdot K_{\text{пр}}, \quad (18)$$

где $K_{\text{пр}}$ - коэффициент премирования ($K_{\text{пр}} = 0,3$).

Размер доплат доплату за работу в праздничные дни определим по формуле 20:

$$Z_{\text{празд}} = Z_{\text{ср}} \cdot t_{\text{см}} \cdot n_{\text{см}} \cdot Ч_{\text{я}} \cdot D_{\text{пр}} \cdot K_{\text{з}}, \quad (20)$$

где $t_{\text{см}}$ - продолжительность смены (12 часов);

$n_{\text{см}}$ - число смен в сутки (1).

Размер доплат за работу сверх нормы рабочего времени определим по уравнению 21:

$$Z_{\text{св.н.}} = Z_{\text{ср}} \cdot \Phi_{\text{пер}} \cdot Ч_{\text{сп}} \cdot K_{\text{св.н.}} \cdot K_{\text{з}}, \quad (21)$$

где $K_{\text{св.н.}} = 0,5$.

«Доплата за работу в ночное время принимается равным 40 % от среднечасовой тарифной ставки» [25]. Расчет приведен в таблице 15.

Определим основной фонд заработной платы:

$$Z_{\text{осн}} = 2946620 + 589324 + 883985,9 + 251157,8 + 99465,77 = 4770553 \text{ руб.}$$

Таблица 15 – Доплаты за работу рабочим

Группа рабочих	Премия, руб.	Доплата за работу в праздничные дни, руб.	Доплата за работу в ночное время, руб.	Доплата за работу сверх нормы рабочего времени, руб.
Производственные рабочие	684454,8	194467,1	456303,2	91466,52
Ремонтный персонал	199531,1	56690,7	133020,7	7999,25
Итого	883985,9	251157,8	589324	99465,77

Размер оплаты дней отпуска определим по формуле 22:

$$Z_{\text{отп}} = \frac{Z_{\text{осн}} \cdot (\Phi_{\text{др}} - \Phi_{\text{эдр}})}{\Phi_{\text{эдр}}} = 530061 \text{ руб.} \quad (22)$$

Дополнительный фонд заработной платы определим по формуле 23:

$$Z_{\text{доп}} = Z_{\text{отп}} + Z_{\text{уч}} + Z_{\text{гос}}, \quad (23)$$

где $Z_{\text{отп}}$ - оплата дней отпуска;

$Z_{\text{уч}}$ - оплата ученических отпусков;

$Z_{\text{гос}}$ - оплата дней за выполнение государственных обязанностей.

Так как $Z_{\text{уч}} = 0$ и $Z_{\text{гос}} = 0$, то

$$Z_{\text{доп}} = Z_{\text{отп}} = 530061 \text{ руб.}$$

Годовой фонд заработной платы:

$$З_{\text{год}} = 530061 + 4770553 = 5300614 \text{ руб.}$$

Расчет единого социального налога произведем по формуле 24:

$$ЕСН = З_{\text{год}} \cdot K_c = 1388760,9 \text{ руб.}, \quad (24)$$

где K_c - единый социальный налог ($K_c = 0,262$).

4.2.2 Организация управления производством

В представленном разделе производится «расчёт численности руководителей, специалистов и служащих цеха, их фонда заработной платы» [25]. Расчёт годового фонда заработной платы ИТР и служащих производится по формуле 25:

$$З_{\text{год.ИТР}} = T_{\text{ок}} \cdot 12 \cdot Ч_{\text{сп.ИТР}}, \quad (25)$$

где $T_{\text{ок}}$ – размер месячного оклада;

12 – количество месяцев в году.

Таблица 16 – Выплаты за работу ИТР

Группа рабочих	Оклад, руб	Премия, руб.	Годовой фонд заработной платы, руб	Единый социальный налог, руб.
Начальник производства	300000	150000	3600000	943200
Технолог производства	150000	75000	1800000	471600
Инженер-технолог	70000	35000	840000	220080
Начальник установки	50000	25000	600000	157200
Итого	570000	285000	6840000	1792080

«Доплаты за работу в праздничные дни, ночную смену и сверх нормы рабочего времени рассчитываются по формулам, аналогичным представленным для расчета доплат рабочих. Премии для ИТР и

руководителей устанавливаются положением предприятия: $K_{\text{пр-ИТР}} = 0,5$ » [25].

Таблица 17 – Основная и дополнительная заработная плата

Группа рабочих	Основная заработная плата, руб	Дополнительная заработная плата, руб
Начальник производства	4200000	466666,7
Технолог производства	2100000	233333,3
Инженер-технолог	980000	108888,9
Начальник установки	700000	77777,78
Итого	7980000	886667

4.3 Расчет себестоимости продукции

«Основой для расчёта являются: калькуляция себестоимости продукции базового предприятия, данные технической части магистерской диссертации и результаты расчётов по организации труда и заработной платы рабочих, специалистов, служащих и руководителей. Расчёт ведётся по базовому и проектному варианту по каждой статье калькуляции.

Для начала определяются расходы на сырье и вспомогательные материалы. Предлагаемый проект предусматривает изменение технологического процесса, следовательно, расходные нормы отличаются от базового» [25]. Расход на сырье и материалы представлены в таблице 13.

Годовой расход сырья, материалов и полуфабрикатов определяется по формуле 26:

$$P_{\text{с.год}} = P_{\text{час}} \cdot \Phi_{\text{эф}}, \quad (26)$$

где $P_{\text{год}}$ – годовой расход сырья и полуфабрикатов;

$P_{\text{час}}$ – часовой расход сырья и полуфабрикатов.

Таблица 18 – Расход сырья на одну тонну продукции

Вид сырья, материалов, полуфабрикатов	Ед. изм.	Расход на одну тонну продукции		Цена за единицу измерения (руб.)	Сумма, руб.	
		базовый	проектный		базовый	проект
Флотореагент-оксаль	тн	0,45	-	23355,29	11677,65	-
Бутилен-изобутиленовая фракция	тн	-	0,3	29662,52	-	8898,76
Паровой конденсат	тн	-	2	122,62	-	245,24
Итого	-	-	-	103359,5	11677,65	9144,0

Годовой расход электроэнергии определяется по уравнению 27:

$$P_{\text{Э.год}} = \frac{\sum N_{\text{дв}} \cdot K_{\text{зв}} \cdot K_{\text{зN}} \cdot \Phi_{\text{эф}}}{\eta_{\text{дв}} \cdot \eta_{\text{с}}}, \quad (27)$$

где $\sum N_{\text{дв}}$ – суммарная мощность электродвигателей, кВт;

$K_{\text{зв}}$ – коэффициент загрузки электродвигателей по времени (0,5);

$K_{\text{зN}}$ – коэффициент загрузки электродвигателей по мощности (0,7 - базовый вариант; 0,5 - проектный вариант);

$\eta_{\text{дв}}$ – КПД электродвигателей (0,9);

$\eta_{\text{с}}$ – КПД электросети завода (0,93).

$$P_{\text{Э.год.баз}} = \frac{75 \cdot 0,5 \cdot 0,7 \cdot 8280}{0,9 \cdot 0,93} = 259677,4 \text{ кВт},$$

$$P_{\text{Э.год.проект}} = \frac{75 \cdot 0,5 \cdot 0,6 \cdot 8280}{0,9 \cdot 0,93} = 222580,6 \text{ кВт},$$

Расход электроэнергии на одну тонну продукции:

$$P_{\text{Э.уд}} = \frac{P_{\text{Э.зод}}}{M}, \quad (28)$$

$$P_{\text{Э.уд.баз}} = \frac{259677,4}{14076} = 18,4 \text{ кВт},$$

$$P_{\text{Э.уд.пркт.}} = \frac{222580,6}{14076} = 15,8 \text{ кВт},$$

Результаты расчета представлены в таблице 19.

«Затраты на заработную плату определяются, исходя из рассчитанного фонда заработной платы всех групп работников: основных производственных рабочих, ремонтного персонала, дежурного персонала, вспомогательных рабочих, инженерно-технических работников, служащих и руководителей» [25].

Таблица 19 – расчет топлива и электроэнергии на одну тонну продукции

Вид топлива, энергии	Ед. изм.	Расход на одну тонну продукции, $P_{\text{Э.уд}}$		Цена за единицу измерения, руб.	Сумма, руб.	
		базовый	проектный		базовый	проектный
Электроэнергия	тыс. квт.ч	18,4	15,8	3,79	69,74	59,88
Пар	Гкал	1,25	1,0	1045,38	1306,73	1045,38
Итого	-	-	-	1737,38	1376,47	1105,26

Основная заработная плата на одну тонну продукции:

$$Z_{\text{Осн.уд}} = \frac{Z_{\text{осн}}}{M} \quad (29)$$

Дополнительная заработная плата на одну тонну продукции:

$$З_{Доп.уд} = \frac{З_{доп}}{М} \quad (30)$$

Единый социальный налог

$$ECH_{уд} = \frac{ECH}{М} \quad (31)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Расчеты по заработной плате

Группа работников	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Единый социальный налог, руб.
Рабочие	338,9	37,7	98,7
ИТР	566,9	63,0	127,3
Итого	905,8	100,7	226,0

4.3.1 Расчет расходов на содержание и эксплуатацию

«По данной статье учитываются следующие затраты:

- амортизация оборудования (принимается 2%);
- текущий ремонт и содержание оборудования (затраты на запасные части, накладные расходы) – 30% от амортизации оборудования;
- износ и восстановление инструментов и приспособлений – 5% от амортизации оборудования;
- прочие расходы – 1% от амортизации оборудования.
- затраты на научно-исследовательские, опытно-конструкторские работы и рационализацию - 2% от общей заработной платы всех работников;
- затраты на охрану труда – 5% от зарплаты всех работающих» [25].

Затраты на одну тонну продукции:

$$P_{об.уд} = \frac{P_{об}}{М} \quad (32)$$

Расчет расходов на содержание и эксплуатацию оборудования базового и проектного варианта отображен в таблице 21.

Таблица 21 - Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования

Наименование статей	Сумма, руб., $P_{об}$	
	базовый	проектный
1. Амортизация оборудования	92758,32	86707,68
2. Текущий ремонт и содержание оборудования	26012,3	26012,3
3. Износ и восстановление инструментов	4637,9	4335,38
4. Прочие расходы	927,6	867,1
5. Затраты на научно-исследовательские, опытно-конструкторские работы	25501,1	25501,1
6. Затраты на охрану труда	63752,8	63752,8
Итого:	215405,22	207176,4
Затраты на одну тонну	15,3	14,7

4.3.2 Сравнительный анализ себестоимости одной тонны продукции базового и проектного вариантов

В таблице 22 отображен сравнительный анализ себестоимости одной тонны продукции базового и проектного вариантов.

Таблица 22 – Сравнительный анализ себестоимости

Наименование статей	Значение, руб.	
	Базовый вариант	Проектный вариант
Сырьё и материалы	11677,65	9144,0
Топливо и энергия	1376,47	1105,26
Основная заработная плата	905,8	905,8
Дополнительная заработная плата	100,7	100,7
Единый социальный налог	226,0	226,0
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	15,3	14,7
Цеховая себестоимость:	14301,92	11496,46
Общезаводские расходы:	2264,5	2264,5
Производственная себестоимость	16566,42	13760,96
Внепроизводственные расходы:	828,32	688,05
Полная себестоимость:	17394,74	14449,01

4.4 Расчет экономической эффективности

Определим ожидаемую прибыль $Pr_{ож}$ (условно-годовую экономию) от снижения себестоимости продукции по формуле 33:

$$Pr_{ож} = (C_{п.баз} - C_{п.пр}) \cdot M_{пр}, \quad (33)$$

$$Pr_{ож} = (17394,74 - 14449,01) \cdot 7038 = 20732048 \text{ руб.},$$

где $C_{п.баз}$ – себестоимость одной тонны продукции по базовому варианту, руб.;

$C_{п.пр}$ – себестоимость одной тонны продукции по проекту, руб.

Определим налог на прибыль:

$$H_{пр} = \frac{Pr_{ож} \cdot K_{нал}}{100} = \frac{20732048 \cdot 20}{100} = 4146409 \text{ руб.}, \quad (34)$$

где $K_{нал}$ – ставка налога на прибыль (20%).

Определим чистую ожидаемую прибыль

$$Pr_{чист} = Pr_{ож} - H_{пр} = 20732048 - 4146409 = 16565638 \text{ руб.} \quad (35)$$

Расчётный срок окупаемости капитальных вложений (инвестиций), необходимых для осуществления проектируемого варианта:

$$T_{ок} = \frac{K_{общ}}{Pr_{чист}} = \frac{4335384}{16565638} = 0,26 \text{ года}, \quad (36)$$

где $T_{ок}$ – срок окупаемости капитальных вложений.

«Общая текущая стоимость доходов (чистой дисконтированной прибыли) в течение принятого горизонта расчета» [25] определяется по формуле 37:

$$D_{\text{ОБЩ.ДИСК}} = \sum_{t=1}^{T_r} Pr_{\text{чист}} \cdot \frac{1}{(1+E)^t}, = \sum_1^5 16565638 \cdot \frac{1}{(1+0,3)^t} = 12742799 \text{ руб.}, \quad (37)$$

где T_r – принятый горизонт расчета, лет;

E – процентная ставка на капитал ($E=0,3$);

t – первый, второй, третий и т.д. год получения прибыли в пределах принятого горизонта расчета.

Интегральный экономический эффект (чистый дисконтированный доход) определяется по формуле 38:

$$\mathcal{E}_{\text{ИНТ}} = \mathcal{ЧДД} = D_{\text{ОБЩ.ДИСК}} - K_{\text{общ}}, \quad (38)$$

$$\mathcal{E}_{\text{ИНТ}} = \mathcal{ЧДД} = 12742799 - 4335384 = 8407415 \text{ руб.}$$

«Если общая стоимость доходов ($D_{\text{общ.диск}}$) больше текущей стоимости затрат ($K_{\text{общ}}$), то есть $\mathcal{E}_{\text{инт}}$ ($\mathcal{ЧДД}$) > 0 , то проект эффективен. Вложенные в проект инвестиции начнут окупаться, как только общий дисконтированный доход, сравнивается с размером общих капитальных вложений, т.е. когда $\mathcal{E}_{\text{инт}}$ ($\mathcal{ЧДД}$) $= K_{\text{общ}}$ » [25]. При эффективном проекте определяется индекс доходности:

$$ИД = \frac{D_{\text{ОБЩ.ДИСК}}}{K_{\text{общ}}} = \frac{12742798,61}{4335384} = 2,94 \text{ руб.} \quad (39)$$

Индекс доходности показывает прибыль на каждый вложенный рубль.

Результаты расчёта экономической эффективности предлагаемого процесса приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Показатели экономической эффективности

Наименование показателя	Значение
Ожидаемая прибыль, руб.	20732048
Налог на прибыль, руб.	4146409
Чистая прибыль, руб.	16565638
Расчётный срок окупаемости капитальных вложений, лет	0,5
Общая текущая стоимость доходов, руб.	12742799
Чистый дисконтированный доход, руб.	8407415
Индекс доходности, руб.	2,9

Вывод: Замена существующего узла регенерации ацетонитрила на предлагаемый способ экстракции смол и солей двумя экстрагентами выгодна, так как окупается за 0,5 года, приносит ежегодную чистую прибыль 16565638 руб. и не увеличивает себестоимость продукции.

Заключение

Бутадиен-1,3 относится к числу важнейших мономеров в нефтехимии и является одним из основных мономеров для получения синтетических каучуков. Сложность выделения концентрированного бутадиена, используемого для производства каучука, из пиролизной фракции заключается в том, что он образуется не в виде чистого вещества, а в виде компонента смеси углеводородов, близких друг к другу по летучести.

В промышленности выделение бутадиена из пиролизной C_4 фракции осуществляется методом экстрактивной ректификации с использованием в качестве разделяющего агента ацетонитрила. Одним из важнейших условий эффективной работы установки экстрактивной ректификации является высокая селективность разделяющего агента.

Ацетонитрил в процессе экстрактивной ректификации загрязняется олигомерами бутадиена (смолами) и солями. В связи с этим требуется регенерация экстрагента с целью возвращения его в процесс экстрактивной ректификации бутадиена.

В настоящей работе представлен обзор существующих способов регенерации ацетонитрила от смол и солей:

- регенерация путем контактирования ацетонитрила с пиролизной фракцией и водой;
- регенерация путем контактирования ацетонитрила с углеводородами C_5 и выше;
- регенерация ацетонитрила переиспарением.

В представленной работе предложен способ регенерации ацетонитрила в производстве бутадиена двумя экстрагентами. Подобран экстрагент для извлечения смол (бутилен-изобутиленовая фракция) с одновременной отмывкой солей водой.

Для проведения процесса экстракции в лабораторных условиях подобраны следующие параметры процесса:

- экстрагент смол – бутилен-изобутиленовая фракция;
- массовое соотношение ацетонитрил : БИФ : вода = 1 : 2 : 5;
- температура экстракции – 25 °С;
- время экстракции – 5-10 минут.

Разработана принципиальная схема узла регенерации ацетонитрила двумя экстрагентами, включающая в себя экстрактивную колонну, сепаратор, две емкости и насос. Предложена принципиальная конструкция экстрактора для проведения процесса регенерации – колонна с ситчатыми тарелками. Подача ацетонитрила осуществляется в среднюю часть экстрактора, воды – в верхнюю, бутилен-изобутиленовой фракции в нижнюю часть через барботер. Предусмотрена отстойная зона для предотвращения попадания БИФ в водный ацетонитрил, направляемый на дальнейшее разделение.

В разделе экономическая эффективность показано, что внедрение узла регенерации ацетонитрила двумя экстрагентами выгодно, так как окупается за 0,5 года, приносит ежегодную чистую прибыль 16565638 руб. и не увеличивает себестоимость продукции.

Список используемых источников

1. Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Технология синтетических каучуков: Учебник для техникумов, 2-е изд., перераб. Л. : Химия, 1987. 360 с.
2. Белов П. С. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. Учебник для вузов. М. : «Химия», 1991. 256 с.
3. Богомолов А. И., Гайлеле А. И. Громова А. А. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов; под ред. В.А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. 2-е изд., перераб. Л. : Химия, 1989. 424 с.
4. Бушина Д. А. Особенности диаграмм фазового равновесия жидкость-пар и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических веществ: дис. канд. техн. наук. М., 2008. 214 с.
5. Горшков В. А. и др. Способ регенерации ацетонитрила // База патентов СССР. 1977. URL: <https://patents.su/4-594109-sposob-regeneracii-acetonitrila.html> (дата обращения: 11.10.2019)
6. Гуревич И. Л. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. М. : «Химия», 1972. 300 с.
7. Жаров В. Т. Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л. : Химия, 1975. 240 с.
8. Калишук Д. Г. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. метод. пособие для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-480102 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-480104 «Технология электрохимических производств», 1-480201 «Биотехнология». Минск : БГТУ, 2011. 426 с.
9. Каракулева Г. И., Виноградова И. В., Беляева В. А. Ингибирование полимеризации диолефинов в процессах их выделения и хранения. М. : ЦНИИТЭ-нефтехим, 1974. 69 с.
10. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. М. : ООО ИД «Альянс», 2008. 753 с.

11. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л.Н. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука; 2-е изд. перераб. Л. : Химия, 1986. 224 с.
12. Кирпичников П. А. Лиакумович А. Г., Победимский Д. Г., Попова Л. М. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков: Учебное пособие для вузов. Л. : Химия, 1981. 264 с.
13. Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация ; изд. 2-е с доп. и пер. Л. : Химия, 1971. 432 с.
14. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. М. : Химия, 1972. 528 с.
15. Мухленов И. П. Авербух А. Я., Кузнецов Д. А., Тумаркина Е. С., Фурмер И. Э. Общая химическая технология: Учеб. для химико-техн. спец. вузов ; В 2-х т ; Т. 2. Важнейшие химические производства; под ред. И. П. Мухленова ; 4-е изд. перераб. и доп. М. : Высш. шк., 1984. 263 с.
16. Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л. : Химия, 1973. 224 с.
17. Павлов С. Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 232 с.
18. Павлов С. Ю., Бушин А. Н., Степанова В. А. Процессы выделения и очистки бутадиена. М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 78 с.
19. Паушкин Я. М. Технология нефтехимического синтеза. Ч.1. Углеродородное сырье и продукты его окисления. М. : «Химия», 1973. 445 с.
20. Пирог Л. А. Оценка эффективности агентов при разделении неидеальных смесей экстрактивной ректификацией: дисс. канд. техн. наук. М. : МИТХТ, 1987.
21. Плановский А. Н. Рамм В. М., Каган С. З. Процессы и аппараты химической технологии. Изд. 5-е. М. : «Химия», 1968. 848 с.
22. Платэ Н. А. Сливинский Н. А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие. М.:«Наука/Интерпериодика», 2002. 696 с.

23. Поникаров И. И. Перелыгин О. А., Доронин В. Н. Гайнуллин М. Г. Машины и аппараты химических производств: Учебник для вузов по специальности «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов». М. : Машиностроение, 1989. 368 с.

24. Розен, А. М. Массопередача при экстракции и моделирование экстракционных аппаратов: сб. науч. тр. / Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М. : Химия, 1966. С. 99-122

25. Сергеев А. В. Методические указания к выпускной квалификационной работе (экономическое обоснование проекта) для студентов всех форм обучения специальностей 240801 «Машины и аппараты химических производств», 240401 «Химическая технология органических веществ». Тольятти. : Тольяттинский государственный университет, 2007. 29 с.

26. Сидорова О. И., Галанов С. И., Филимонов В. Д. Процесс каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака на γ - Al_2O_3 // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т.310. №1. С. 158-161.

27. Скобло А. И. Молоканов Ю. К., Владимиров А. И., Щелкунов В. А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов ; 3-е изд., перераб. и доп. М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. 677 с.

28. Холланд Ч. Д. Многокомпонентная ректификация ; пер. с англ. М. : Химия, 1969. 348 с.

29. Чернобыльский И. И. Бондаренко А. Г., Гаевский Б. А. Машины и аппараты химических производств. Под ред. И.И. Чернобыльского ; Изд. 3-е, перераб. и доп. М. : «Машиностроение», 1975. 454 с.

30. Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М. : «Химия», 1973. 264 с.

31. Ягодин, Г.А. Каган С. З., Тарасов В. В. Основы жидкостной экстракции. М. : Химия, 1981. 199 с.

32. Colin S. Howart. Acetylenes removal diolefin streams by extractive distillation // United States Patent. – 2015.

33. Diego Barba, Candio D'Agostini, Aldo Pasquinelli. Process for the separation of butadiene by plural stage extractive distillation // United States Patent. 2015.

34. Hans-Walther Brandt. Purification of solvents containing C₅ dimers by azeotropic distillation with water. Claims priority, application Germany. 1963.

35. Qi J. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and energy-saving extractive distillation for separating the acetonitrile-water mixtures // Separation and purification technology. 2020.

36. Tamotsu Imai. 1,3-butadiene separation from a crude C₄ stream using catalytic extractive distillation // United States Patent. 2016.