

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)

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль))

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Совершенствование процесса очистки изопентановой фракции от
циклопентадиена и карбонильных соединений

Обучающийся

М.В. Кузнецова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н. П.П. Капустин

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Аннотация

Выпускная квалификационная работа изложена на 47 листах, включает 16 таблиц, 11 рисунков, список из 29 используемых источников. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых источников.

Тема бакалаврской работы: «Совершенствование процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений».

Цель работы: повышение эффективности очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений с уменьшением расходов на вспомогательные реагенты.

В первом разделе проведен литературный обзор проблемы влияния циклопентадиена на процессы полимеризации и способов очистки изопентановой фракции от циклопентадиена. Был произведен патентный анализ способов очистки углеводородов от циклопентадиена.

Во втором разделе была дана общая характеристика производства, описана принципиальная схема установки химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений. В результате был выбран метод совершенствования процесса химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений на предприятии ООО «Тольяттикаучук», путем добавления высококипящего побочного продукта, образующегося в процессе производства изопрена из изобутилена и формальдегида, в исходную реакционную смесь и повышение температуры процесса до 60 °С.

В третьем разделе были составлены материальный баланс реактора стадии химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и тепловой баланс колонны ректификации стадии химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Abstract

The final qualifying work is presented on 47 sheets, includes 16 tables, 11 figures, a list of 29 sources used. The final qualifying work consists of an introduction, three sections, a conclusion, and a list of sources used.

The topic of the bachelor's thesis: «Improving the process of purification of the isopentane fraction from cyclopentadiene and carbonyl compounds».

Objective: to increase the efficiency of purification of the isopentane fraction from cyclopentadiene and carbonyl compounds with a reduction in the cost of auxiliary reagents.

In the first section, a literary review of the problem of the influence of cyclopentadiene on polymerization processes and methods of purification of the isopentane fraction from cyclopentadiene is carried out. A patent analysis of the methods of purification of hydrocarbons from cyclopentadiene was carried out.

In the second section, a general description of the production was given, a schematic diagram of the installation of chemical purification of the isopentane fraction from cyclopentadiene and carbonyl compounds was described. As a result, a method was chosen to improve the process of chemical purification of the isopentane fraction from cyclopentadiene and carbonyl compounds at the LLC «Togliattikauchuk» enterprise by adding a high-boiling by-product formed during the production of isoprene from isobutylene and formaldehyde to the initial reaction mixture and increasing the process temperature to 60 °C.

In the third section, the material balance of the reactor of the stage of chemical purification of the isopentane fraction from cyclopentadiene and the thermal balance of the rectification column of the stage of chemical purification of the isopentane fraction from cyclopentadiene were compiled.

In conclusion, the main conclusions about the work done are presented.

Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор	7
1.1 Влияние циклопентадиена на процессы полимеризации	7
1.2 Способы очистки от циклопентадиена	8
1.2.1 Гидрирование циклопентадиена	8
1.2.2 Химические методы связывания циклопентадиена с помощью различных реагентов	10
1.2.3 Полимеризационная очистка от циклопентадиена	10
1.3 Химизм реакции взаимодействия циклопентадиена с карбонильными соединениями	12
1.4 Патентный анализ способов очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений	14
2 Технологическая часть	16
2.1 Общая характеристика производства	16
2.2 Принципиальная технологическая схема процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений	16
2.3 Описание технологической схемы процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений	17
2.3.1 Химическая очистка изопентана от циклопентадиена	17
2.3.2 Отмывка изопентана от карбонильных соединений	19
2.4 Характеристика сырья и производимой продукции	20

2.5 Характеристика основного оборудования процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений	21
2.6 Параметры основных этапов процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений	24
2.7 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов ИП-4 очистки изопентановой фракции от микропримесей.....	25
2.8 Выбор и обоснование решения по совершенствованию процесса очистки изопентана от микропримесей.....	26
3 Расчетная часть.....	27
3.1 Материальный баланс процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений по усовершенствованной технологии	27
3.1.1 Схема материальных потоков стадии очистки изопентановой фракции от циклопентадиена	27
3.1.2 Физико-химические свойства индивидуальных веществ, участвующих в процессе.....	28
3.1.3 Исходные данные для расчета.....	28
3.1.4 Расчет количества перерабатываемой в год изопентановой фракции	30
3.1.5 Расчет материального баланса реактора стадии химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена.....	30
3.2 Расчет теплового баланса колонны ректификации стадии химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена	35
Заключение	43
Список используемых источников.....	44

Введение

Поскольку используемые на предприятиях ресурсы занимают важнейшее место в процессе производственной деятельности, задача ресурсосбережения, определяющая оптимальное соотношение ресурсов на предприятии, всегда является актуальной.

Рациональное использование ресурсов на промышленных предприятиях является одним из основных условий снижения потерь, что сказывается на финансовой эффективности производства. Одновременно с этим энергосберегающий путь невозможен без внедрения перспективных технологий, оборудования и материалов, модернизации производства при одновременном улучшении среды и условий жизнедеятельности человека.

На сегодняшний день на ООО «Тольяттикаучук» при получении изопентана-растворителя применяет химическую очистку изопентановой фракции от циклопентадиена. Процесс проходит на установке ИП-4 производства СКИ.

Цель – повышение эффективности очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений с уменьшением расходов на вспомогательные реагенты.

Задачи работы:

- изучить технологическую схему и параметры проведения очистки изопентановой фракции в ООО «Тольяттикаучук»;
- на основе патентной и научно-технической литературы провести анализ существующих методов очистки углеводородов от циклопентадиена и карбонильных соединений;
- предложить и обосновать концепцию совершенствования действующей установки очистки, провести расчет материальных потоков и тепловой расчет ректификационной колонны.

1 Литературный обзор

1.1 Влияние циклопентадиена на процессы полимеризации

«Производство синтетических каучуков одна из ведущих отраслей нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, соответственно всегда актуальна задача по обеспечению производства синтетического каучука необходимыми количествами высококачественного мономера. Одним из основных мономеров для получения синтетических каучуков является изопрен - основная структурная единица натурального каучука. Изопрен используется для получения бутилкаучука путем совместной полимеризации изобутена с небольшой добавкой изопрена. Главное применение изопрен нашел для производства полиизопренового каучука стереорегулярной структуры, получаемого полимеризацией изопрена в присутствии металлоорганических катализаторов» [12].

«В настоящее время промышленностью применяются четыре способа производства изопрена: извлечение изопрена из C5-фракций пиролиза; дегидрирование изопентана; синтез изопрена из изобутилена и формальдегида через 4,4 - диметилдиоксан-1,3 (ДМД); жидкофазный синтез изопрена.» [23]

«В зависимости от метода получения изопрена в нем присутствуют различные примеси. Большинство примесей, сопутствующих изопрену, существенно влияют на кинетику полимеризации и качество конечного продукта. Например, при содержании воды в системе более 0,001% полимеризация протекает с большим индукционным периодом и резко увеличивается содержание геля в полимере. Димеры изопрена влияют главным образом на микроструктуру полимера, а изобутилен снижает скорость полимеризации. Присутствие циклопентадиена в количестве 0,001% резко снижает скорость полимеризации и молекулярную массу полимера, а при содержании 0,1% циклопентадиена происходит полное отравление катализатора» [11].

1.2 Способы очистки от циклопентадиена

Известны различные способы очистки изопентановой фракции от циклопентадиена, которые можно разделить на три группы. «Это гидрирование, химические методы связывания с помощью различных реагентов (диеновый синтез, сульфирование, экстрактивная ректификация) и методы полимеризационной очистки» [13].

1.2.1 Гидрирование циклопентадиена

«Одним из крупнотоннажных процессов нефтехимии и нефтепереработки является каталитическое гидрирование ненасыщенных углеводородов. Процессы гидрирования получили актуальность в силу наличия в олефиновых газовых потоках примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов, удаление которых является важной задачей» [7].

«Для повышения эффективности селективного гидрирования высоконенасыщенных примесей в углеводородных потоках необходим целенаправленный подход к выбору каталитической системы, которая должна удовлетворять определенному комплексу требований: высокая активность катализатора в процессе гидрирования, позволяющая доводить степень превращения примесей практически до 100%, высокая селективность катализатора по алкену, стабильность работы катализатора, нечувствительность катализатора к отравлению продуктами реакции, простота получения, легкость регенерации и низкая себестоимость катализатора» [20].

Реакция гидрирования циклопентадиена может протекать по двум направлениям представлена на рисунке 1.

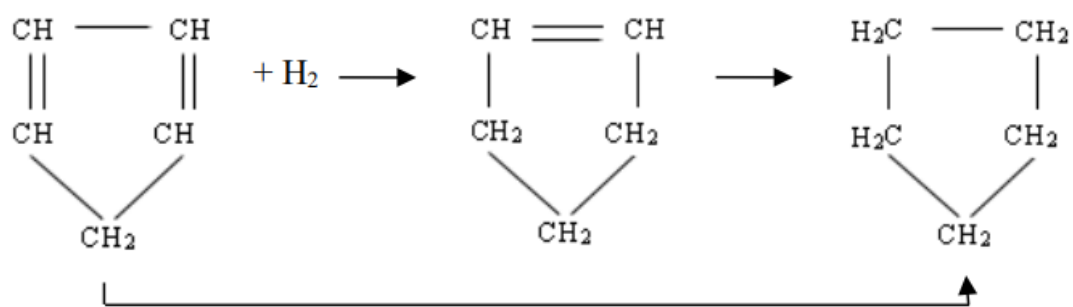


Рисунок 1 – Гидрирование цикlopentadiена

«Согласно классификации механизмов каталитической гидрогенизации, при гидрировании цикlopentadiена реализуется механизм, переходный между II и III. Реакция лимитируется активацией водорода» [28].

При гидрировании цикlopentadiена образуется один промежуточный алкен (циклопентен) (рисунок 2). «Это связано с циклическим строением цикlopentadiена, обуславливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение» [10].

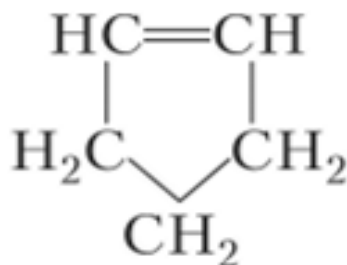


Рисунок 2 – Строение цикlopентена

«Насыщение цикlopentadiена почти полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить с хорошим выходом цикlopентен» [2].

1.2.2 Химические методы связывания цикlopентадиена с помощью различных реагентов

Цикlopентадиен очень легко димеризуется в дициклопентадиен. «Мономер цикlopентадиена устойчив лишь при температуре ниже -80°C .» [1] Процесс димеризации протекает по реакции диенового синтеза (реакции Дильса - Альдера). Эта реакция заключается во взаимодействии соединений, содержащих сопряженную систему двойных связей, с соединениями, которые имеют двойную или тройную связь. Димеризация цикlopентадиена протекает за счет присоединения молекул друг к другу в положениях 1,4 и 1,2 (рисунок 3):

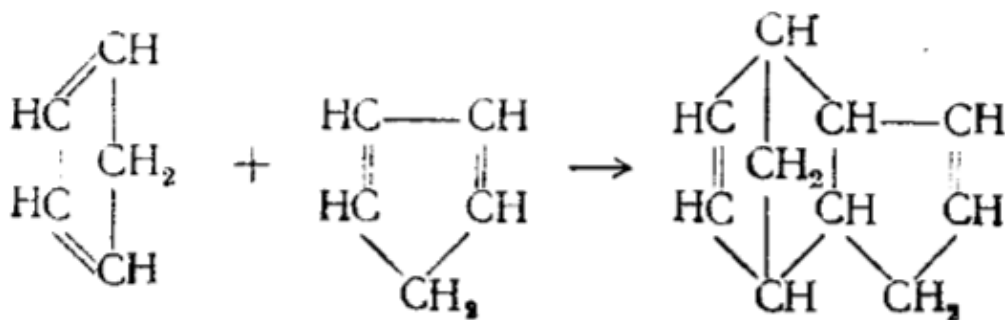


Рисунок 3 – Реакция димеризации цикlopентадиена

«При нагревании этот димер легко распадается, вновь образуя цикlopентадиен» [3].

1.2.3 Полимеризационная очистка от цикlopентадиена

«Цикlopентадиен (ЦПД) является одним из наиболее активных мономеров в катионной полимеризации, приводящим к полимерам с жесткими циклическими звеньями и одной двойной связью в каждой мономерном звене. Полимеры, полученные на основе цикlopентадиена, обладают некоторыми полезными свойствами такими как, высокая температура стеклования, образование стабильных пленок под действием тепла и света» [29]. «Полимеры цикlopентадиена представляют важный как теоретический, так и

практический интерес, поскольку находят применение в разных областях производства» [19].

Во многих литературных источниках отмечается, что «процесс катионной полимеризации цикlopentадиена трудно контролировать из-за низкой стабильности растущих катионов и высокой реакционной способности полимерных двойных связей» [21].

Катионная полимеризация 1,3-ЦПД протекает по схеме, представленной на рисунке 4.

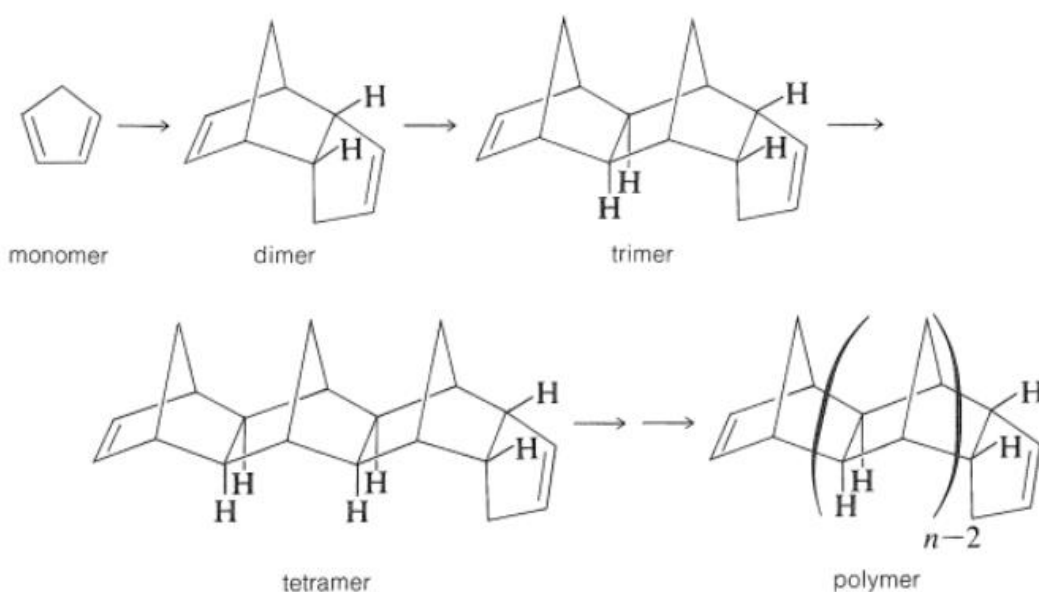


Рисунок 4 - Катионная полимеризация 1,3-ЦПД

«Установлено, что комплексные соли димолибдена $[\text{Mo}_2(\text{MeCN})_8] [\text{BF}_4]_4$ и $[\text{Mo}_2(\mu\text{O}_2\text{SCH}_3)_2(\text{MeCN})_6] [\text{BF}_4]_2$ являются чрезвычайно эффективными катализаторами катионной полимеризации чистого ЦПД, а также растворов мономера в ацетонитриле и дихлорметане» [27].

1.3 Химизм реакции взаимодействия цикlopentadiена с карбонильными соединениями

«Основная реакция процесса химической очистки изопентановой фракции от цикlopentadiена относится к реакциям типа альдольной конденсации» [25].

«Под альдольной конденсацией в широком смысле понимают конденсацию альдегидов и кетонов друг с другом или с веществами, содержащими связанный с углеродным атомом относительно подвижный атом водорода (с псевдокислотами)» [9].

«Одна молекула карбонильного соединения реагирует при этом по карбонильной группе (карбонильная компонента), а вторая – по активированной карбонилем (или другой электроотрицательной группой) α -метиленовой группе (метиленовая компонента)» [6].

«Молекула цикlopentadiена содержит пять атомов углерода, один из которых полностью насыщен и связан с двумя атомами водорода, проявляющими кислотные свойства» [8]. «Цикlopentadiен, обладающий C-H-кислотностью вступает в реакцию альдольно - кротоновой конденсации с альдегидами и кетонами в присутствии оснований - спиртовых растворов алкоголятов щелочных металлов и едких щелочей с образованием фульвенов» [24] по схеме (рисунок 5), играя роль метиленовой компоненты:

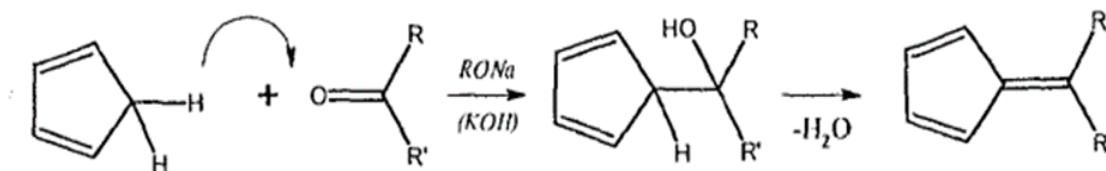


Рисунок 5 - Схема альдольно - кротоновой конденсации цикlopentadiена

Роль основания как катализатора этих реакций состоит в том, что оно переводит метиленовую компоненту в очень реакционно - способный анион

по типичной схеме кислотно - основного равновесия. «Достаточная стабильность аниона достигается благодаря сопряжению с электроотрицательной группой, имеющейся в метиленовой компоненте» [5] (рисунок 6):

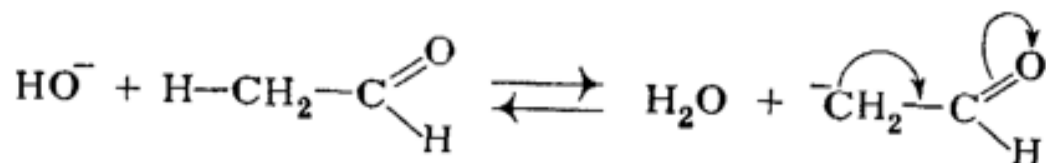


Рисунок 6 - Схема достижения стабильности аниона

«По этой причине реакция всегда протекает по α -атому углерода, смежному с электроотрицательной группировкой. Образовавшийся анион является сильным нуклеофилом и непосредственно взаимодействует с карбонильным углеродным атомом карбонильной компоненты, после чего промежуточный анион с отрицательным зарядом на атоме кислорода превращается в альдоль» [22] (рисунок 7):

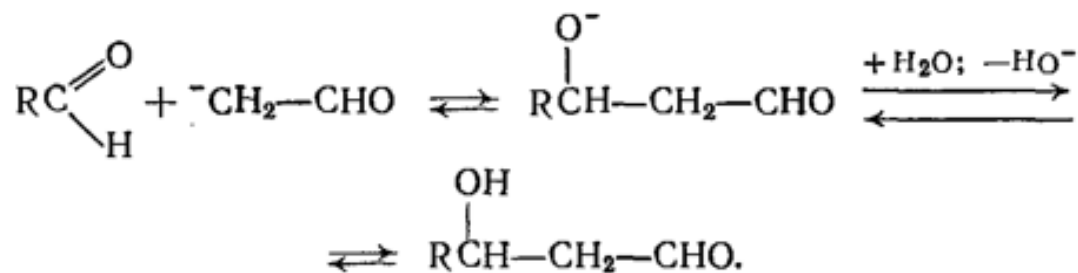


Рисунок 7 – Схема образования альдоля

«Все стадии обратимы, и это обуславливает равновесный характер превращений, типичный для альдольной конденсации» [26].

1.4 Патентный анализ способов очистки изопентановой фракции от цикlopентадиена и карбонильных соединений

Результаты патентного поиска представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Патентный поиск

№ патента	Название	Авторы	Ссылка в списке литературы
SU 1 337 381 A1 от 15.09.1987	Способ очистки изопентана	Хадисова М. М., Балашова В. В., Дорогочинский А. З. и др.	[15]
SU 998455 A1 от 23.02.1983	Способ очистки углеводородов от цикlopентадиена	Сараев Б. А., Павлов С. Ю., Горшков В. А. и др.	[17]
RU 2 266 887 C1 от 27.12.2005	Способ очистки C ₅ -углеводородов	Яфизова В. П., Борейко Н. П., Кабанова Р. З. и др.	[14]
SU 596566 A1 от 01.09.1976	Способ очистки углеводородов C ₄ – C ₇ от примесей цикlopентадиена	Буланов Е. А., Сараев Б. А., Павлов С. Ю. и др.	[16]

В патенте [15] приводится описание способа очистки изопентана от ацетиленовых соединений при помощи адсорбции цеолитом NaX. Упрощение процесса происходит за счет снижения температуры. Данный способ позволяет полностью удалить примеси ацетиленовых углеводородов и других непредельных соединений.

В патенте [17] предлагается способ очистки углеводородов от цикlopентадиена путем их обработки реагентом, в присутствии катализаторов основного характера. Очищенные углеводороды из реакционной массы выделяют ректификацией. В качестве реагента используют фракции высококипящего побочного продукта (ВПП), образующегося в процессе производства изопрена. Данный способ позволяет достичь высокую степень очистки по цикlopентадиену (менее 0,00005 %).

Патент [14] предлагает способ очистки углеводородов C_5 от примесей цикlopentadiена. Очистка осуществляется путем обработки изопрена циклогексаном. Процесс ведется в органическом растворителе (моноалкиловые эфиры алкиленгликолей или их смеси) и присутствии щелочного катализатора (KOH). Далее изопрен отделяется от примесей методом ректификации. Такая технология позволяет добиться полного отсутствия цикlopentadiена в составе изопрена.

В патенте [16] предлагается способ очистки углеводородов $C_4 - C_7$ от примесей цикlopentadiена путем обработки их реагентом в присутствии диметилсульфоксида. С целью упрощения технологии процесса, в качестве реагента используется карбид кальция.

После изучения патентной литературы можно сделать вывод о том, что научное сообщество заинтересовано в исследованиях направленных на выявление новых способов очистки изопентана от микропримесей.

2 Технологическая часть

2.1 Общая характеристика производства

«Установка предназначена для получения изопентана-растворителя путем очистки от микропримесей изопентановой фракции» [18].

«Процесс получения изопентана растворителя состоит из следующих стадий:

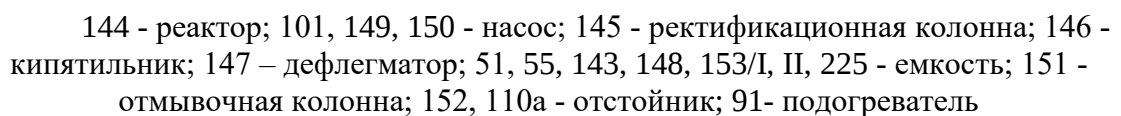
- химическая очистка изопентана от циклопентадиена путем обработки циклогексаноном в присутствии калиевой щелочи в бутиловом спирте;
- отмывка изопентана от карбонильных соединений паровым конденсатом;
- очистка изопентана от ацетиленовых соединений методом гидрирования на катализаторе «Никель на кизельгуре».

Вспомогательные стадии процесса:

- активация катализатора;
 - регенерация катализатора;
 - пассивация (окисление) катализатора;
 - сброс углеводородов с ППК и освобождение оборудования;
- система обогрева маслоспутников» [18].

2.2 Принципиальная технологическая схема процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений

Принципиальная технологическая схема процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений представлена на рисунке 8.



Описание принципиальной технологической схемы процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений представлено ниже.

2.3.1 Химическая очистка изопентана от цикlopентадиена

17

«Циклогексанон избирательно вступает в реакцию с цикlopentадиеном с образованием фульвенов и воды» [18] (рисунок 9).

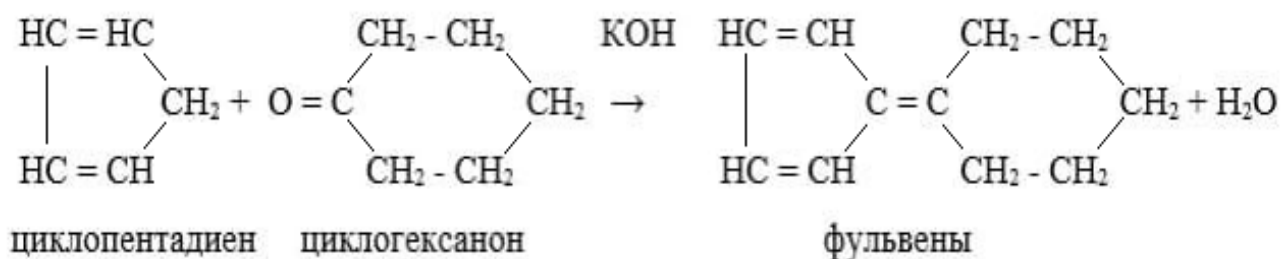


Рисунок 9 – Реакция образования фульвенов и воды

Изопентановая фракция из отделения ИП-20-30 через подогреватель 91, обогреваемый летом паром, зимой – паровым конденсатом, подается в реактор 144.

Циклогексанон из отделения ИП-20-30 принимается в емкость 51. Бутанол из отделения ИП-20-30 принимается в емкость 55.

Бутанол из емкости 55 поступает в емкость 143, в которую загружена калиевая щелочь. Загрузка твердой калиевой щелочи в емкость 143 производится вручную. Бутанол насосом 101 циркулирует до полного растворения калиевой щелочи, после чего в емкости 143 смешивается с циклогексаноном, поступающим из емкости 51. Смесь циклогексанона с бутанолом из емкости 143 насосом 101 по распоряжению начальника установки подается в реактор 144.

В реакторе 144 происходит реакция взаимодействия цикlopentадиена, содержащегося в изопентане, с циклогексаноном в присутствии раствора калиевой щелочи в бутиловом спирте.

Реакционная смесь из реактора 144 поступает в колонну 145 для ректификации изопентана от продуктов реакции – фульвенов и не прореагировавших химреагентов.

Обогрев колонны 145 производится паром низкого давления через выносные кипятильники 146.

Пары изопентана с верха колонны 145 поступают в дефлегматор 147, охлаждаемый обратной водой, откуда углеводородный конденсат стекает в емкость 148.

Углеводородный конденсат из емкости 148 насосом 149 подается на орошение колонны 145, в качестве флегмы, а избыток углеводородного конденсата поступает в колонну 151 на отмывку от карбонильных соединений.

Кубовая жидкость колонны 145, смесь изопентана, бутанола, циклогексанона и продуктов реакции в качестве рецикла насосом 150 подается в реактор 144.

Вывод кубовой жидкости колонны 145 выполняется по распоряжению начальника установки, по мере накопления в ней тяжелых углеводородов.

2.3.2 Отмывка изопентана от карбонильных соединений

Изопентан после химической очистки от циклопентадиена из емкости 148 насосом 149 подается в нижнюю часть насадочной колонны 151 для отмывки от карбонильных соединений.

Отмывка производится паровым конденсатом в соотношении конденсат: изопентан не менее 1:1 (по весу) при температуре конденсата не выше 25 °С.

Конденсат подается в верхнюю часть колонны 151.

Промывная вода из куба колонны 151 непрерывно сливается в емкость 225. Из емкости 225 промывная вода подается в емкость 110а и далее в ХЗК. В емкости 110а происходит отстой воды с целью снижения химического потребления кислорода (ХПК) стоков, сбрасываемых в ХЗК.

Отмытый изопентан с верха колонны 151 поступает в емкость 152, где отстаивается от воды.

С верха отстойника изопентан самотеком направляется в емкости 153/I, II.

Далее изопентан из емкостей 153/I, II идет на гидрирование от ацетиленовых соединений. Изопентан, очищенный от ацетиленовых соединений, подается на установки БК-5.

2.4 Характеристика сырья и производимой продукции

«Фракция изопентановая должна соответствовать требованиям ТУ 0272028-00151638-99 с изменениями 1-11» [18] представленными в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика изопентановой фракции

Наименование показателя	Норма по маркам ТУ 0272-028-00151638-99	
	А	Б
Массовая доля компонентов,%:	-	-
- сумма углеводородов C ₂ -C ₄ , не более	1,5	6,0
- изопентан, не менее	97,5	80,0
- пентан, не более	2,5	18,0
- сумма углеводородов C ₆ и выше, не более	0,3	1,0
- сумма непредельных углеводородов, не более	0,5	1,0
- массовая доля серы, %, не более	0,003	0,01
- содержание щелочи	Отсутствие	

«Получаемый на установке изопентан-растворитель должен соответствовать требованиям ТУ 0272-043-48158319-2007» [18] представленными в таблице 3.

Таблица 3 - Характеристика изопентана-растворителя

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Углеводородный состав, % масс:	-
- сумма углеводородов C ₂ -C ₄ , не более	2,0
- изопентана, не менее	96,5
- нормального пентана, не более	2,0
- «тяжелого» остатка (углеводородов C ₆ и выше)	Отсутствие
Массовая доля циклопентадиена, %, не более	0,0001

Продолжение таблицы 3

Наименование показателей	Норма
Массовая доля α -ацетиленовых углеводородов, %, не более	0,00025
Массовая доля карбонильных соединений, %, не более	0,0003
Бромное число, г брома/100г:	-
- для производства полиизопрена, не более	0,2
- для производства полиизопрена, не более	0,05
Массовая доля влаги, %, не более	0,008

«Изопентан при нормальных условиях – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом.

Физические свойства:

- плотность при 20 °С – 0,62 г/см³;
- температура кипения - 27,85 °С;
- в воде практически нерастворим;
- пары изопентана в 2 раза тяжелее воздуха;

Изопентан – растворитель применяется в качестве растворителя для производства полиизопрена и бутылкаучука и при производстве каталитического комплекса» [18].

2.5 Характеристика основного оборудования процесса очистки изопентановой фракции от цикlopentадиена и карбонильных соединений

Характеристика основного оборудования процесса очистки изопентановой фракции от цикlopentадиена и карбонильных соединений представлена в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристика основного оборудования

Номер по схеме	Наименование оборудования	Техническая характеристика	
51	Емкость для приема циклогексана	Объем Диаметр Длина цилиндрической части Расчетное давление	- 25 м ³ - 2400 мм - 4500 мм - 2 кгс/см ²
55	Емкость для приема спирта бутилового	Объем Диаметр Высота цилиндрической части Расчетное давление Расчетная температура	- 8 м ³ - 2000 мм - 1800 мм - 10 кгс/см ² - 25÷40 °С
91	Подогреватель для подогрева изопентановой фракции	Поверхность теплообмена Диаметр Количество трубок Размер трубок Расчетное давление в трубном и межтрубном пространствах	- 20 м ² - 273 мм - 48 шт - 25х2х5130 мм - 6,0 кгс/см ²
110а	Емкость для сбора и отстоя промывной воды из емкости 225	Объем Диаметр Высота цилиндрической части	- 37,7 м ³ - 2000 мм - 11580 мм
143	Емкость для загрузки щелочью	Объем Диаметр Высота цилиндрической части Расчетное давление Расчетная температура	- 0,53 м ³ - 800 мм - 1090 мм - 6 кгс/см ² - 200 °С
144	Реактор для проведения реакции взаимодействия циклогексана с ЦПД в щелочной среде	Объем Диаметр Длина цилиндрической части Расчетное давление Расчетная температура	- 12 м ³ - 1000 мм - 14430 мм - 6 кгс/см ² - 100 °С
145	Колонна для отгонки изопентана из реакционной смеси	Диаметр Общая высота Число колпачковых тарелок Расстояние между тарелками Расчетное давление Расчетная температура	- 1000 мм - 13020 мм - 26 шт - 400 мм - 2,5кгс/см ² - 80 °С

Продолжение таблицы 4

Номер по схеме	Наименование оборудования	Техническая характеристика	
146	Кипятильник для обогрева кубовой жидкости колонны 145	Поверхность теплообмена Диаметр Высота цилиндрической части Количество трубок Диаметр трубок Расчетное давление: - в трубном пространстве - в межтрубном пространстве Расчетная температура: - в трубном пространстве - в межтрубном пространстве	- 83 м ² - 1000 мм - 2006 мм - 361 шт. - 38x2 мм - 2,5 кгс/см ² - 4,0 кгс/см ² - 135 °C - 90 °C
147	Дефлегматор для конденсации паров изопентана, поступающих с верха колонны 145	Поверхность теплообмена Диаметр Количество трубок Размер трубок Расчетное давление в трубном и межтрубном пространстве Расчетная температура трубного и межтрубного пространства	- 500 м ² - 1200 мм - 996 шт. - 25x2,5x6000 мм - 6,0 кгс/см ² - 200 °C
148	Емкость для сбора углеводородного конденсата из дефлегматора 147	Объем Диаметр Длина цилиндрической части Расчетное давление Расчетная температура	- 4 м ³ - 1200 мм - 3000 мм - 6 кгс/см ² - (-)30÷300 °C
151	Колонна для отмывки изопентана от карбонильных соединений	Высота колонны Диаметр Высота куба Высота насадки Расчетное давление Расчетная температура	- 8500 мм - 600 мм - 1000 мм - 6000 мм - 4 кгс/см ² - 100 °C
152	Емкость для отстоя изопентана от воды после отмывки	Объем Длина цилиндрической части Диаметр Расчетное давление Расчетная температура	- 10 м ³ - 4500 мм - 1600 мм - 8,8 кгс/см ² - (-)20÷(+300 °C
153/I, II	Емкости для приема изопентана после отмывки	Объем Диаметр Длина цилиндрической части Расчетное давление Расчетная температура	- 12,5 м ³ - 1800 мм - 4200 мм - 6 кгс/см ² - (-)30÷(+200 °C

Продолжение таблицы 4

Номер по схеме	Наименование оборудования	Техническая характеристика	
225	Емкость для приема промывной воды, поступающей из куба колонны 151	Объем Диаметр Высота цилиндрической части Расчетное давление Расчетная температура	- 3,2 м ³ - 1400 мм - 2000 мм - 0,1 кгс/см ² - 30 °С
101	Насос центробежный для подачи смеси циклогексана, бутилового спирта и калиевой щелочи из емкости 143 в реактор 144	Марка насоса Производительность Напор Электродвигатель типа Мощность Число оборотов Исполнение	- 2АЦС-3х3 - 2÷6 м ³ /час - 65÷40 м. вод.ст. - КОМ-31-2 - 4,5 кВт - 2900 в минуту - ВЗГ
149	Насос для подачи изопентана из емкости 148 на флегму в колонну 145 и на отмывку в колонну 151	Марка Производительность Напор Тип электродвигателя Мощность электродвигателя Число оборотов Исполнение	- 40NEA-175 - 13,0м ³ /час - 40 м. ст. жид. - М3202-02 - 4 кВт - 2870 в минуту - ВЗГ
150	Насос для циркуляции кубовой жидкости колонны 145 через реактор 144	Марка Производительность Напор Электродвигатель типа Мощность Число оборотов Исполнение	ЦГ 12,5/50А-К—2-У2 - 3,5-18 м ³ /ч - 48-40 ст.жид -встроенный - 4 кВт - 3000 в мин. -1Exdsll BT4X

Характеристика основного оборудования процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений была взята из постоянного технологического регламента очистки изопентановой фракции: ТР-ИП-4-24-17 [18].

2.6 Параметры основных этапов процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений

Параметры основных этапов процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Параметры основных этапов процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений

Наименование параметра	Значение параметра
Химическая очистка изопентана от циклопентадиена	
Температура в реакторе 144	40-60 °С
Давление верха реактора 144	1,0-2,0 кгс/см ²
Давление колонны 145	0,2-1,0 кгс/см ²
Флегмовое число колонны 145	1,7-2,3
Температура в кубе колонны 145	Не более 80 °С
Отмывка изопентана от карбонильных соединений	
Массовое отношение подачи конденсата к изопентану	1:1 т/т (по весу)
Температура конденсата, подаваемого на отмывку изопентана	Не выше 25 °С

К основным параметрам процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений относятся температуры стадий процессов, давление аппаратов, флегмовое число и массовое соотношение подачи конденсата к изопентану.

2.7 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов ИП-4 очистки изопентановой фракции от микропримесей

Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов ИП-4 очистки изопентановой фракции от микропримесей приведены в таблице 6. Данные нормы рассчитаны на 100% основного вещества.

Таблица 6 – Норма расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода		
	Единица измерения	По проекту	Достигнутые на момент составления регламента
Фракция изопентановая	кг/т	1050	1036
Спирт бутиловый	кг/т	0,8	0,08
Циклогексанон	кг/т	0,4	0,04
Калия гидрат окиси	кг/т	0,05	0,03

Продолжение таблицы 6

Электроэнергия	кВт.ч/т	100	98
Пар	Гкал/т	0,8	0,4
Вода оборотная	м ³ /т	350	350

Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов ИП-4 очистки изопентановой фракции от микропримесей были взяты из постоянного технологического регламента очистки изопентановой фракции: ТР-ИП-4-24-17 [18].

2.8 Выбор и обоснование решения по совершенствованию процесса очистки изопентана от микропримесей

В качестве совершенствования существующей схемы очистки изопентана от микропримесей выбрано добавление высококипящей побочной продукции (ВПП), образующейся в процессе производства изопрена из изобутилена и формальдегида, в исходную реакционную смесь и повышение температуры процесса до 60°C. В составе ВПП имеются вещества с карбонильной группой, по которой и будет протекать основная реакция процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена.

Недостатком нынешней технологии является высокий расход циклогексанона за счет реакций самоконденсации в присутствии катализаторов основного характера и высокий расход бутанола. Кроме того, используемый кетон (циклогексанон) является дорогостоящим сырьем. Использование ВПП в качестве реагента позволяет сократить потребность в дорогостоящем реагенте. Также при использовании ВПП можно добиться большей степени очистки изопентана от циклопентадиена (содержанием менее 0,00005 %).

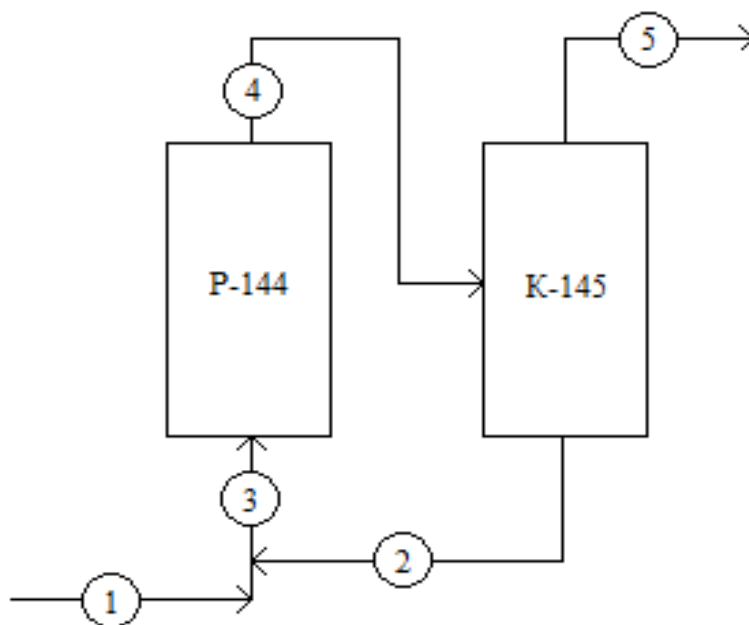
После реакции химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена высококипящий побочный продукт будет возвращаться на производства изопрена из изобутилена и формальдегида, где впоследствии будет утилизирован.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс процесса очистки изопентановой фракции от циклопентадиена и карбонильных соединений по усовершенствованной технологии

3.1.1 Схема материальных потоков стадии очистки изопентановой фракции от циклопентадиена

Схема материальных потоков стадии очистки изопентановой фракции от циклопентадиена представлена на рисунке 10.



1- исходный поток изопентана; 2- рецикл из куба колонны 145; 3-поток на входе в реактор 144; 4-поток на выходе из реактора 144; 5- поток очищенного изопентана

Рисунок 10 - Схема материальных потоков стадии очистки изопентановой фракции от циклопентадиена

Всего схема имеет 5 основных материальных потоков, расчет которых произведён ниже.

3.1.2 Физико-химические свойства индивидуальных веществ, участвующих в процессе

Физико-химические свойства индивидуальных веществ, участвующих в процессе представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Физико-химические свойства индивидуальных веществ, участвующих в процессе

Вещество	Физико-химические свойства	
Изопентан	Молярная масса	72,146 г/моль
	Температура кипения	27,85 °С
	Температура плавления	-159,9 °С
	Удельная теплоемкость (25 °С)	119582,6 Дж/г·град
	Теплота парообразования (40°С)	5720 кал/моль
Бутанол	Молярная масса	74,1 г/моль
	Плотность	0,81 г/см ³
	Температура кипения	117,4 °С
	Температура плавления	-90,2 °С
	Удельная теплоемкость (20 °С)	2325,45 Дж/г·град
Калиевая щелочь	Молярная масса	56,11 г/моль
	Плотность	2,044 г/см ³
	Температура кипения	1325 °С
	Температура плавления	405 °С
	Удельная теплоемкость (25 °С)	3,6 Дж/г·град
Циклогексанон	Молярная масса	98,143 г/моль
	Плотность	0,948 г/см ³
	Температура кипения	155,6 °С
	Температура плавления	40,2 °С
	Удельная теплоемкость (20 °С)	1,8 Дж/г·К
Циклопентадиен	Молярная масса	66,104 г/моль
	Плотность	0,802 г/см ³
	Удельная теплоемкость (25 °С)	115,3 Дж/г·К

Основными физико-химическими свойствами индивидуальных веществ являются их молярная масса, температура кипения и плавления, удельная теплоемкость и теплота парообразования. Данные для таблицы были взяты в справочнике по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. [4]

3.1.3 Исходные данные для расчета

Производительность установки по исходной изопентановой фракции составляет 1000 кг/ч.

Состав исходной изопентановой фракции представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Состав исходной изопентановой фракции

Компонент	Концентрация, $C^{исх}$, % масс
C_2 и C_4	0,7
Изопентан	99,011
н-Пентан	0,13
Циклопентадиен	0,00883
Карбонильные соединения	0,00017
Непредельные у/в	0,15

Состав изопентановой фракции после химической очистки от циклопентадиена представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Состав изопентановой фракции после химической очистки от циклопентадиена

Компонент	Концентрация, C^k , % масс
$C_2 - C_4$	0,7
Изопентан	99,011
н-Пентан	0,13
Циклопентадиен	0,00005
Карбонильные соединения	0,00017
Непредельные у/в	0,15

Состав рецикла из куба колонны 145 представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Состав рецикла из куба колонны 145

Компонент	Концентрация, C , % масс
ВПП	6,25
Циклогексанон	1,25
Бутанол	3,75
Калиевая щелочь	0,62
Фульвены	28,13
Изопентан	60
Итого	100

Количество рецикла составляет 200 кг/ч кубового продукта на 1 тонну изопентановой фракции.

3.1.4 Расчет количества перерабатываемой в год изопентановой фракции

Количество изопентановой фракции перерабатываемой в год найдем по формуле (1):

$$G_{\Gamma} = G_{\text{ч}} \cdot 24 \cdot t_{\text{эф}} \quad (1)$$

где G_{Γ} – годовая производительность установки, кг/год;

$G_{\text{ч}}$ – часовая производительность установки, кг/год;

$t_{\text{эф}}$ – эффективное время работы, сут.

Результаты расчета по формуле (1):

$$G_{\Gamma} = 1000 \cdot 24 \cdot 335 = 8040000 \text{ кг/год} = 8040 \text{ т/год}$$

Годовая производительность установки по изопентановой фракции составляет 8040 т/год.

3.1.5 Расчет материального баланса реактора стадии химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена

Материальный баланс проводим на основе реакции взаимодействия циклопентадиена с карбонильной группой циклогексанона (рис.2).

Рассчитаем количество циклопентадиена в исходной и очищенной изопентановой фракции по формуле (2):

$$G = \frac{G_{\text{ч}} \cdot C}{100} \quad (2)$$

где G – количество вещества, кг/ч;

$G_{\text{ч}}$ - часовая производительность установки, кг/год;

C – концентрация вещества, % масс.

Результаты расчета по формуле (2):

$$G_{\text{исх}} = \frac{1000 \cdot 0,00883}{100} = 0,0883 \text{ кг/ч} = 88,3 \text{ г/ч}$$

$$G_{\text{к}} = \frac{1000 \cdot 0,00005}{100} = 0,0005 \text{ кг/ч} = 0,5 \text{ г/ч}$$

Аналогично по формуле (2) рассчитаем остальные компоненты исходной и очищенной изопентановой фракции. Результаты расчета представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Массовый состав исходной и очищенной изопентановой фракции

Компонент	Количество, $G_{\text{исх}}$, кг/ч	Количество, $G_{\text{к}}$, кг/ч
C ₂ - C ₄	7	7
Изопентан	990,11	990,11
н-Пентан	1,3	1,3
Циклопентадиен	0,0883	0,0005
Карбонильные соединения	0,0017	0,0017
Непредельные у/в	1,5	1,5
Итого	1000	999,9122

Рассчитаем степень превращения циклопентадиена по формуле (3):

$$X = \frac{G_{\text{исх}} - G_{\text{к}}}{G_{\text{исх}}} \cdot 100 \quad (3)$$

где X – степень превращения циклопентадиена, %;

$G_{\text{исх}}$ – количество циклопентадиена в исходной изопентановой фракции, кг/ч;

$G_{\text{к}}$ – количество циклопентадиена в очищенной изопентановой фракции, кг/ч.

Результаты расчета по формуле (3):

$$X = \frac{0,0883 - 0,0005}{0,0883} \cdot 100 = 99,4 \%$$

Рассчитаем количество прореагировавшего циклопентадиена в граммах и молях по формулам (4) и (5):

$$\Delta G = \frac{G_{\text{исх}} \cdot X}{100} \quad (4)$$

где ΔG – количество прореагировавшего циклопентадиена, г/ч;

$G_{\text{исх}}$ – количество циклопентадиена в исходной изопентановой фракции, г/ч;

X – степень превращения циклопентадиена, %.

$$n = \frac{\Delta G}{M} \quad (5)$$

где n – количество прореагировавшего циклопентадиена, моль/ч;

ΔG – количество прореагировавшего циклопентадиена, г;

M – молярная масса циклопентадиена = 66,104 г/моль.

Результаты расчета по формулам (4), (5):

$$\Delta G = \frac{88,3 \cdot 99,4}{100} = 87,8 \text{ г/ч}$$

$$n = \frac{87,8}{66,104} = 1,33 \text{ моль/ч}$$

По реакции (рисунок 2) 1 моль циклопентадиена реагирует с 1 молем циклогексанона с получением 1 моля фульвенов и 1 моля воды. Исходя из расчетов за час 1,33 моля циклопентадиена реагирует с 1,33 молем циклогексанона с получением 1,33 моля фульвенов и 1,33 моля воды.

Рассчитаем количество циклогексанона, фульвенов и воды по формуле (6):

$$G = n \cdot M \quad (6)$$

где n – количество вещества, моль/ч;

G – количество вещества, г/ч;

M – молярная масса вещества (циклогексанона = 98,143 г/моль; фульвенов = 146,234 г/моль; воды = 18,015 г/моль).

Результаты расчета по формуле (6):

$$\begin{aligned} G_{\text{ЦГН}} &= 1,33 \cdot 98,143 = 130,53 \text{ г/ч} \\ G_{\text{фульвенов}} &= 1,33 \cdot 146,234 = 194,49 \text{ г/ч} \\ G_{\text{воды}} &= 1,33 \cdot 18,015 = 23,96 \text{ г/ч} \end{aligned}$$

В реактор подается 1000 кг/ч исходного изопентана, в котором содержится 0,0883 кг циклопентадиена, и 200 кг/ч рецикла массовый состав, которого представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Массовый состав рецикла колонны 145

Компонент	Количество, G , кг/ч
ВПП	12,5
Циклогексанон	2,5
Бутанол	7,5
Калиевая щелочь	1,24
Фульвены	56,26
Изопентан	120
Итого	200

В таблице 13 представлен материальный баланс стадии очистки изопентановой фракции от циклопентадиена.

Таблица 13 – Материальный баланс стадии очистки изопентановой фракции от циклопентадиена

Наименование компонентов	1		2		3		4		5	
	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
Непредельные у/в	1,5	0,15	-	-	1,5	0,125	1,5	0,125	1,5	0,15
C2 - C4	7	0,7	-	-	7	0,58	7	0,58	7	0,7
Изопентан	990,11	99,011	120	60	1110,11	92,51	1110,11	92,51	990,11	99,011
н-Пентан	1,3	0,13	-	-	1,3	0,108	1,3	0,108	1,3	0,13
Циклопентадиен	0,0883	0,00883	-	-	0,0883	0,0074	0,0005	0,000042	0,0005	0,00005
Карбонильные соединения	0,0017	0,00017	-	-	0,0017	0,00014	0,0017	0,00014	0,0017	0,00017
ВПП	-	-	12,5	6,25	12,5	1,04	12,5	1,04	-	-
Циклогексанон	-	-	2,5	1,25	2,5	0,21046	2,3647	0,197818	-	-
Бутанол	-	-	7,5	3,75	7,5	0,625	7,5	0,625	-	-
Калиевая щелочь	-	-	1,24	0,62	1,24	0,104	1,24	0,104	-	-
Фульвены	-	-	56,26	28,13	56,26	4,69	56,45904	4,708	0,06384	0,006384
Вода	-	-	-	-	-	-	0,02396	0,002	0,02396	0,002396
Итого	1000	100	200	100	1200	100	1200	100	1000	100

Из таблицы 13 видно, что масса сырья на входе и продукта на выходе стадии очистки изопентановой фракции от циклопентадиена имеет равные значения, это подтверждает правильность расчета материального баланса.

3.2 Расчет теплового баланса колонны ректификации стадии химической очистки изопентановой фракции от циклопентадиена

В ректификационной колонне К-145 выделяют изопентан из реакционной смеси реактора Р-144.

Из материального баланса можно определить содержание основных компонентов углеводородного потока на входе в колонну К-145.

Количество непредельных углеводородов в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 1,5 кг/час.

Количество C_2-C_4 в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 7 кг/час.

Количество изопентана в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 1110,11 кг/час.

Количество н-пентана в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 1,3 кг/час.

Количество циклопентадиена в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 0,0005 кг/час.

Количество карбонильных соединений в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 0,0017 кг/час.

Количество ВПП в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 12,5 кг/час.

Количество циклогексанона в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 2,3647 кг/час.

Количество бутанола в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 7,5 кг/час.

Количество калиевой щелочи в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 1,24 кг/час.

Количество фульвенов в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 56,45904 кг/час.

Количество воды в реакционной смеси рассчитали в материальном балансе равное 0,02396 кг/час.

На рисунке 11 приведена схема поступающего и выходящего из колонны К-145 теплу с физическими потоками.

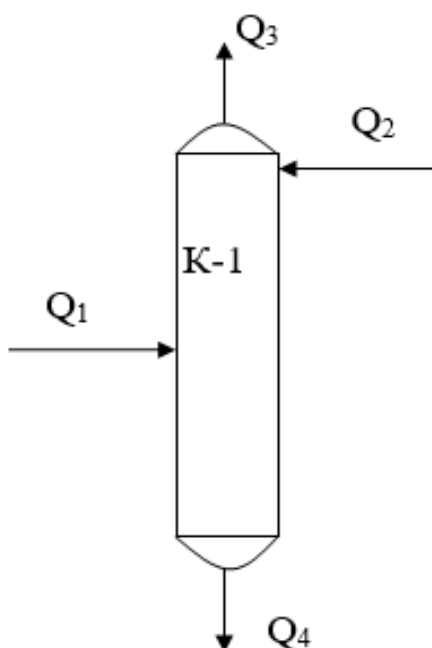


Рисунок 11 - Схема поступающего и выходящего из колонны К-145 теплу с физическими потоками

Разность между выходящим и поступающим теплом с физическими потоками составляет внешний тепловой поток, подводимый в кипятильник формула (7).

$$Q_{\text{кип}} = Q_3 + Q_4 - (Q_1 + Q_2), \quad (7)$$

где Q_1 – тепло, поступающее с потоком реакционной смеси из реактора

P-144, кДж/час;

Q_2 – тепло, поступающее с флегмой, кДж/час;

Q_3 – тепло, выходящее с отгоном паров, кДж/час;

Q_4 – тепло, выходящее с кубовой жидкостью, кДж/час.

Технологические параметры работы колонны К-145 представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Технологические параметры работы колонны К-145

Параметр	Значение
Темпера отгоняемых паров	40°C
Температура кубовой жидкости	80°C
Температура флегмы	38°C
Температура питания	60°C
Давление верха	0,245 МПа
Флегмовое число	2,0

Запишем тепловые потоки прихода формула (8) и расхода формула (9).

$$Q_{\text{пр.}} = Q_1 + Q_2 \quad (8)$$

$$Q_{\text{расх.}} = Q_3 + Q_4 \quad (9)$$

При расчете тепловых потоков количество непредельных углеводородов, C_2 - C_4 , н-пентана, ЦПД, карбонильных соединений прибавляем к изопентану, так как их содержание очень мало и разность теплоемкости этих примесей от теплоемкости изопентана незначительна. А количество циклогексанона, ВПП, калиевой щелочи и воды прибавляем к бутанолу, потому что разность их теплоемкостей невелика.

Количество тепла, поступающее в ректификационную колонну с потоком реакционной смеси из реактора, рассчитывается по формуле (10):

$$Q_1 = (m_{\text{изопентана}} \cdot C_{\text{р изопентана}} + m_{\text{бут.}} \cdot C_{\text{р бут.}} + m_{\text{фульв.}} \cdot C_{\text{р фульв.}}) \cdot t_{\text{пит}} \quad (10)$$

Количество тепла, поступающее в ректификационную колонну с флегмой, рассчитывается по формуле (11):

$$Q_2 = (m_{\text{изопентана}} \cdot C_{\text{р изопентана}}) \cdot t_{\text{фл}} \quad (11)$$

Количество тепла, выходящее из ректификационной колонны с отгоном паров изопентана рассчитывается по формуле (12):

$$Q_3 = m_{\text{изопентана}} \cdot (C_{\text{р изопентана}} \cdot t_{\text{пара}} + r_{\text{изопентана}}) \quad (12)$$

Количество тепла, выходящее из ректификационной колонны с кубовой жидкостью, рассчитывается по формуле (13):

$$Q_4 = (m_{\text{изопентана}} \cdot C_{\text{р изопентана}} + m_{\text{бут.}} \cdot C_{\text{р бут.}} + m_{\text{фульв.}} \cdot C_{\text{р фульв.}}) \cdot t_{\text{куб}} \quad (13)$$

Рассчитаем количество тепла, поступающее в ректификационную колонну с потоком реакционной смеси из реактора по формуле (10):

$$\begin{aligned} Q_1 &= (1119,9122 \cdot 2,4466 + 23,62866 \cdot 2,7654 + 56,45904 \cdot 1,5578) \cdot 60 \\ &= 173596,306 \text{ кДж/час} \end{aligned}$$

Рассчитаем количество тепла, поступающее в ректификационную колонну с флегмой по формуле (11):

$$Q_2 = (2000 \cdot 2,3484) \cdot 38 = 178478,4 \text{ кДж/час}$$

Рассчитаем количество тепла, выходящее из ректификационной колонны с отгоном паров изопентана по формуле (12):

$$Q_3 = 3000 \cdot (1,7146 \cdot 40 + 331,88) = 1201392 \text{ кДж/час}$$

Рассчитаем количество тепла, выходящее из ректификационной колонны с кубовой жидкостью по формуле (13):

$$\begin{aligned} Q_4 &= (120 \cdot 2,536 + 23,74 \cdot 2,9833 + 56,26 \cdot 1,6139) \cdot 80 \\ &= 37275,324 \text{ кДж/час} \end{aligned}$$

Рассчитаем общее количество пришедшего в колонну тепла по формуле (8):

$$Q_{\text{пр.}} = 173596,306 + 178478,4 = 352074,706 \text{ кДж/час}$$

Рассчитаем общее количество вышедшего из колонны тепла по формуле (9):

$$Q_{\text{расх.}} = 1201392 + 37275,324 = 1238667,324 \text{ кДж/час}$$

Рассчитаем количество тепла, подаваемого в кипятильник по формуле (14):

$$Q_{\text{кип}} = Q_{\text{расх.}} - Q_{\text{пр.}} \quad (14)$$

Результаты расчета по формуле (14):

$$Q_{\text{кип}} = 1238667,324 - 352074,706 = 886592,618 \text{ кДж/час}$$

Количество подаваемого в кипятильник пара найдем по формуле (15):

$$m_{\text{пар}} = \frac{Q_{\text{кип}}}{r_{\text{в}}} \quad (15)$$

где $Q_{\text{кип}}$ — количество теплоты кипятильника, кДж/час;

r_v – теплота парообразования воды, кДж/кг.

Результаты расчета по формуле (15):

$$m_{\text{пар}} = \frac{886592,618}{2014} = 440,215 \text{ кг/ч}$$

Полученные данные приведены в таблице 15:

Таблица 15 - Тепловой баланс колонны ректификации (флегмовое число – 2)

Наименование потоков	Тепловой поток, кДж/час	
	Приход	Расход
Питание колонны	173596,306	
Флегма	178478,4	
Отгоняемые пары		1201392
Кубовая жидкость		37275,324
Тепло кипятильника	886592,618	
Итого	1238667,324	1238667,324

Из таблицы 15 видно, что тепловые потоки прихода и расхода совпадают, это подтверждает правильность теплового баланса.

Сократим флегмовое число по аналогии с процессом разделения реакционной смеси МТБЭ до 0,5.

Произведем перерасчет тепловых потоков.

Рассчитаем количество тепла, поступающее в ректификационную колонну с потоком реакционной смеси из реактора по формуле (10):

$$\begin{aligned} Q_1 &= (1119,9122 \cdot 2,4466 + 23,62866 \cdot 2,7654 + 56,45904 \cdot 1,5578) \cdot 60 \\ &= 173596,306 \text{ кДж/час} \end{aligned}$$

Рассчитаем количество тепла, поступающее в ректификационную колонну с флегмой по формуле (11):

$$Q_2 = (500 \cdot 2,3484) \cdot 38 = 44619,6 \text{ кДж/час}$$

Рассчитаем количество тепла, выходящее из ректификационной колонны с отгоном паров изопентана по формуле (12):

$$Q_3 = 1500 \cdot (1,7146 \cdot 40 + 331,88) = 600696 \text{ кДж/час}$$

Рассчитаем количество тепла, выходящее из ректификационной колонны с кубовой жидкостью по формуле (13):

$$\begin{aligned} Q_4 &= (120 \cdot 2,536 + 23,74 \cdot 2,9833 + 56,26 \cdot 1,6139) \cdot 80 \\ &= 37275,324 \text{ кДж/час} \end{aligned}$$

Рассчитаем общее количество пришедшего в колонну тепла по формуле (8):

$$Q_{\text{пр.}} = 173596,306 + 44619,6 = 218215,906 \text{ кДж/час}$$

Рассчитаем общее количество вышедшего из колонны тепла по формуле (9):

$$Q_{\text{расх.}} = 600696 + 37275,324 = 637971,324 \text{ кДж/час}$$

Рассчитаем количество тепла, подаваемого в кипятильник по формуле (14):

$$Q_{\text{кип}} = 637971,324 - 218215,906 = 419755,418 \text{ кДж/час}$$

Найдем количество подаваемого в кипятильник пара по формуле (15):

$$m_{\text{пар}} = \frac{419755,418}{2014} = 208 \text{ кг/ч}$$

Полученные данные приведены в таблице 16:

Таблица 16 - Тепловой баланс колонны ректификации (флегмовое число – 0,5)

Наименование потоков	Тепловой поток, кДж/час	
	Приход	Расход
Питание колонны	173596,306	
Флегма	44619,6	
Отгоняемые пары		600696
Кубовая жидкость		37275,324
Тепло кипятильника	419755,418	
Итого	637971,324	637971,324

Благодаря уменьшению флегмового числа сократилось количество подаваемого пара на 232,215 кг/ч.

Заключение

В представленной дипломной работе рассмотрены и обоснованы доступные и вполне реализуемые технические решения по совершенствованию процесса очистки изопентана от цикlopентадиена и карбонильных соединений, направленные на повышение степени очистки, снижение материальных и энергетических затрат.

Очищенный изопентан используют в ООО «Тольяттикаучук» в качестве растворителя в полимеризационных процессах получения бутилового и изопренового каучуков, качество которых, а также технико-экономические показатели получения товарного продукта существенным образом зависят от содержания микропримесей в исходной шихте. В связи с вышесказанным тема работы является актуальной.

На основе анализа патентной и научно-технической литературы предложено проводить химическую очистку изопентана от цикlopентадиена с использованием побочных продуктов получения изопрена, которые имеются в ООО «Тольяттикаучук» в большом ассортименте и количестве, что ведет к повышению степени очистки и снижению расхода дорогостоящего циклогексанона.

Проведена оптимизация блока ректификации изопентана от тяжелых продуктов с целью снижения энергозатрат.

Проведены расчеты материальных потоков установки очистки изопентановой фракции от цикlopентадиена и тепловые расчеты ректификационной колонны.

Список используемых источников

1. Асилова, Н. Ю. Непредельные соединения: алкины и алкадиены : учебно-методическое пособие / Н. Ю. Асилова. — Москва: РТУ МИРЭА, 2020. — 72 с.
2. Ахметвалеев, Р. Р. Синтез карбоаналогов простадицина на основе [2+2]-аддуктов дихлоркетена с производными циклопентадиена: специальность 02.00.03 "Органическая химия": автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Ахметвалеев Ринат Рауфович. — Уфа, 2018. — 25 с.
3. Аюбов, И. Г. Полимеры на основе циклопентадиена синтез, свойства и области применения / И. Г. Аюбов // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. — 2021. — № 1(58). — С. 5-13.
4. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука, 1972. — 720 с.
5. Влияние растворителей на скорость димеризации циклопентадиена / Н. М. Карпьяк, Р. Г. Макитра, Г. А. Маршалок [и др.] // Журнал общей химии. — 2018. — Т. 75, № 11. — С. 1794-1798.
6. Влияние растворителей на скорость димеризации циклопентадиена // РЖ 19Б-3. Физическая химия (Химическая термодинамика. Физико-химический анализ. Растворы. Электрохимия). — 2019. — № 11.
7. Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж., Суймбаева С.М., Ермолдина Э.Т. Жидкофазное гидрирование циклопентадиена на модифицированных скелетных никелевых катализаторах // ХЖК. 2021. №1 (73).
8. Закирова, Л. Ю. Химия и физика полимеров: учебное пособие / Л. Ю. Закирова, Ю. Н. Хакимуллин. — Казань: КНИТУ, [б. г.]. — Часть 1: Химия — 2018.

9. Кинетика каталитической димеризации циклопентадиена в присутствии тетрахлорида титана / В. Г. Бондалетов, А. А. Троян, Н. О. Кухленкова и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 57, № 11. – С. 68-71.
10. Клешнина, И. И. Моделирование узла химической очистки изопрена от циклопентадиена / И. И. Клешнина // Инновационная наука. – 2018. – Т. 1, № 5. – С. 31-36.
11. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. – М. Химия, 1988. – 592 с.
12. Мамедов, Э. Г. Асимметрическая реакция Дильса-Альдера на основе циклопентадиена в синтезе хиральных производных нор-борнена / Э. Г. Мамедов, Е. И. Клабуновский // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 44, № 8. – С. 1113-1135.
13. Очистка пентан-изопренициклопентадиеновой фракции от непредельных соединений / И.Р. Хасанов, А.М. Кирюхин, Д.Н. Мунасыпов, З.Д. Федорова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». - 2018. - № 3. - С. 273-291.
14. Патент RU 2 266 887 C1 Способ очистки C5-углеводородов / Яфизова В. П., Борейко Н. П., Кабанова Р. З. и др., от 27.12.2005
15. Патент SU 1 337 381 A1 Способ очистки изопентана / Хадисова М. М., Балашова В. В., Дорогочинский А. З. и др., от 15.09.1987
16. Патент SU 596566 A1 СССР, МПК C07C 7/01. Способ очистки углеводородов с4-с7 от примесей циклопентадиена, Е. А. Буланов, Б. А. Сараев, С. Ю. Павлов и др., от 05.03.1978.
17. Патент SU 998455 A1 Способ очистки углеводородов от циклопентадиена / Сараев Б. А., Павлов С. Ю., Горшков В. А. и др., от 23.02.1983.
18. Постоянный технологический регламент очистки изопентановой фракции: ТР-ИП-4-24-17.

19. Содимеризация норборнена и 1,3-циклопентадиена: квантово-химическое и экспериментальное исследование / В. Р. Флид, С. А. Дураков, Т. А. Морозова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – № 8. – С. 1335-1339.
20. Соколова, Е. В. Определение микропримесей в изопрене методом капиллярной хроматографии / Е. В. Соколова, А. Р. Шангареева, Т. И. Ахметова // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 20, № 14. – С. 57-61.
21. Филоненко, С. Ю. Особенности конденсации циклопентадиена с формальдегидом / С. Ю. Филоненко, И. В. Чеников, Ю. П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018. – № 6. – С. 32-34.
22. Фторсодержащие 4-этилиден-2,4-дигидропиразол-3-оны в реакции Дильса-Альдера с цианаминами и циклопентадиеном / В. Б. Соколов, А. Ю. Аксиненко, Т. А. Епишина, Т. В. Горева // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 82, № 10. – С. 1724-1726.
23. Шамарданова, Г. Ф. Автоматизированная система управления технологическим процессом очистки изопрена от циклопентадиена / Г. Ф. Шамарданова, Р. Р. Галямов, А. Ю. Шарифуллина // Научный аспект. – 2019. – Т. 13, № 2. – С. 1567-1571.
24. Юганова, Е. А. Оптимизация технологического процесса промышленной установки очистки изопентан-изоамиленовой фракции / Е. А. Юганова, Э. Р. Галеев, В. В. Елизаров // Вестник Казанского технологического университета. – 2019. – № 15. – С. 286-291.
25. Chemical kinetics of hydroxyl reactions with cyclopentadiene and indene / H. Jin, D. Liu, J. Hao [et al.] // Combustion and Flame. – 2020. – Vol. 217. – P. 48-56. – DOI 10.1016/j.combustflame.2020.03.016. – EDN AKVMMU.
26. Karthikeyan, S. Computational note on theoretical investigation of the molecular structure and vibrational spectra of 2,4-cyclopentadiene-1-one, 2,4-cyclopentadiene-1-thione and 2,4-cyclopentadiene-1-selenone / S. Karthikeyan //

Computational and Theoretical Chemistry. – 2007. – Vol. 813, No. 1-3. – P. 29-32.
– DOI 10.1016/j.theochem.2019.02.015.

27. Mccann M. $[\text{Mo}_2(\text{MeCN})_8]$ $[\text{BF}_4]_4$ and $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{MeCN})_6]$ $[\text{BF}_4]_2$ as catalysts for the cationic polymerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene / M.Mccann, E.Coda // Journal of Molecular Catalysis A-chemical. – 2018. - N 6. - P. 1381-1387

28. Methylation of cyclopentadiene on solid base catalysts with different surface acid-base properties / D. Lan, L. Ma, Y. Chun [et al.] // Journal of Catalysis. – 2019. – Vol. 275, No. 2. – P. 257-269.

29. Radchenko A. V. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -coinitiated cationic polymerization of cyclopentadiene in the presence of water at room temperature / A. V. Radchenko, S. V. Kostjuk, L. V. Gaponik // Polymer bulletin. – 2011. – T. 67. – №. 8. – C. 1413-1424.