

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 / специальности)

Рациональное использование энергетических и сырьевых ресурсов

(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Совершенствование технологии стадии очистки бутадиена-1,3 от ацетиленовых соединений

Обучающийся

К.Р. Глебова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

К.т.н., доцент, П.П. Капустин

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

Тольятти 2024

## **Аннотация**

Выпускная квалификационная работа содержит 49 страниц, 11 рисунков, 5 таблиц, использовано 31 источников.

Цель работы: Снижение потерь бутадиена-1,3 на стадии очистки от ацетиленовых соединений.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены применение и способы получения бутадиена-1,3, его выделение в промышленности методом экстрактивной ректификации, способы очистки бутадиена-1,3 от ацетиленовых углеводородов.

В технологической части проведен анализ существующей установки производства бутадиена на ООО «Тольяттикаучук». Приведен материальный баланс действующей установки.

В расчетной части предложен способ модернизации существующей схемы и приведены расчеты материального баланса проектной установки.

## **Abstract**

The final qualifying work contains 49 pages, 11 figures, 5 tables, 31 sources were used.

Purpose of work: Reducing losses of 1,3 butadiene at the stage of purification from acetylene compounds.

The explanatory note includes three sections.

The theoretical part examines the use and methods of producing butadiene-1,3, its isolation in industry by extractive rectification, methods of purifying butadiene-1,3 from acetylene hydrocarbons.

In the technological part, an analysis of the existing butadiene production plant at «Togliattikauchuk» LLC was carried out. The material balance of the operating installation is given.

The calculation part proposes a method for modernizing the existing scheme and provides calculations of the material balance of the design installation.

## Содержание

Введение .....	5
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Применение бутадиена-1,3.....	6
1.2 Способы получения бутадиена-1,3.....	8
1.3 Очистка бутадиена-1,3 в промышленности .....	11
1.4 Экстрактивная ректификация бутадиена-1,3.....	13
1.5 Очистка бутадиена-1,3 от ацетиленовых углеводородов.....	21
2 Технологическая часть.....	25
2.1 Получение бутадиена-1,3 в ООО «Тольяттикаучук».....	25
2.2 Расчет количественного состава отдувок из теплообменника №79/2.....	32
2.3 Материальный баланс существующего блока.....	35
3 Расчетная часть.....	37
3.1 Расчет количественного состава отдувок из теплообменника №79/2 после модернизации.....	37
3.2 Материальный баланс проектируемого блока.....	45
3.3 Проектируемый блок очистки бутадиена-1,3 от метилацетилена...	46
Заключение .....	47
Список используемой литературы и используемых источников.....	48

## Введение

Бутадиен является основным мономером для производства синтетических каучуков и термоэластопластов. Одним из способов промышленного получения бутадиена является экстрактивная ректификация пиролизной фракции с ацетонитрилом. Сырьём для производства бутадиена является бутилен-бутадиеновая (ББФ), или пиролизная фракция. Основными стадиями в данном технологическом процессе являются: выделение бутадиена из бутилен-бутадиеновой (пиролизной) фракции, очистка от ацетиленовых углеводородов, отмывка от карбонильных соединений и очистка от ацетонитрила, очистка от высококипящих примесей.

Выделение бутадиена из смеси других углеводородов является сложной задачей, так как для производства каучука необходим бутадиен с минимальным содержанием примесей, среди которых карбонильные и ацетиленовые соединения.

Цель работы: снижение потерь бутадиена-1,3 на стадии очистки от ацетиленовых соединений.

Задачи:

- изучить научно-техническую и патентную литературу по процессам очистки бутадиена-1,3 от карбонильных и ацетиленовых углеводородов;
- изучить технологическую схему и технологические режимы процесса выделения бутадиена-1,3 и его очистки на ООО «Тольяттикаучук»;
- провести анализ качественного и количественного состава материальных потоков блока очистки бутадиена-1,3 от карбонильных и ацетиленовых углеводородов;
- провести расчёт ректификационной колонны выделения метилацетилена с целью снижения потерь бутадиена-1,3;
- провести расчёт материальных потоков ректификационной колонны выделения метилацетилена при оптимальном режиме её работы.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Применение бутадиена-1,3

«Бутадиен-1,3 (дивинил)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  - бесцветный газ с характерным неприятным запахом с темп. кип. 268,59 К. Бутадиен - типичный диеновый углеводород с сопряженными двойными связями, легко полимеризуется и сополимеризуется со стиролом, нитрилами или эфирами акриловой или метакриловой кислот, винил- и метилвинилпиридинами, винил- и винилиденхлоридами, изобутиленом, изопреном и др.» [1].

Бутадиен является самым крупнотоннажным мономером промышленности синтетического каучука. Производственные мощности по выпуску бутадиена в мире в 2006 г. составляли почти 10,6 млн т/год (в 1982 г. около 4 млн т/год). Три четверти всего бутадиена в мире расходуется для получения различных видов синтетического каучука (полибутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, хлоропренового). Каучуки и термоэластопласты используются в производстве шин и резинотехнических изделий, резиновой обуви, клеев и технических пластмасс [2].

Небольшое количество бутадиена используется в производстве акрилонитрилбутадиенстирольных пластиков (АБС-пластиков), бутадиенстирольных термоэластопластов и латексов.

«С целью ликвидации сложившегося жесткого дефицита отдельных видов нефтехимической продукции министерством энергетики разработан план развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года, основная идея которого заключается в увеличении производства этилена до 14 миллионов тонн в год (в 7 раз больше, чем производится в России сегодня), а бутадиена - до 4-5 миллионов. Перспектива введения новых мощностей пиролиза является крайне своевременной, т.к. за последние 30 лет в России не введено ни одной мощности по производству бутадиена, а сроки

эксплуатации основных производственных фондов составляют 25 и более лет» [3].

«Синтетические каучуки - это большая группа в нефтехимической продукции, относящаяся к классу эластомеров. То есть, они обладают высокоэластичными свойствами. Основа всех каучуков - это сопряженные диены, самым важным из которых является бутадиен-1,3. С помощью процесса вулканизации из каучука получают резину, при этом отдельные полимерные цепочки каучука как бы сшиваются между собой в поперечном направлении. Вулканизирующим агентом может выступать, например, обычная сера» [4].

«Бутадиен-стирольный каучук является одним из самых распространенных промышленно выпускаемых каучуков общего назначения в широком ассортименте и большом объеме. Его доля в мировом объеме производства синтетических каучуков, с учетом бутадиен-альфа-метилстирольных каучуков, составляет около 35 %» [5].

«Бутадиен-стирольный каучук обладает отличным сочетанием функциональных свойств в различных областях применения. Этот каучук считают лучшим каучуком общего назначения благодаря отличным свойствам: высокой стойкости к истиранию и высокому проценту наполняемости. С увеличением содержания звеньев стирола в сополимере снижается эластичность каучука, ухудшается морозостойкость, но улучшаются прочностные показатели. Характерной особенностью бутадиен-стирольных каучуков является низкое сопротивление разрыву ненаполненных вулканизатов. Эти каучуки имеют более высокую температуру стеклования по сравнению с натуральным каучуком и уступают натуральному каучуку по морозостойкости. Важными преимуществами бутадиен-стирольных каучуков перед натуральным каучуком являются меньшая склонность к образованию трещин, более высокая износостойкость, паро- и водонепроницаемость, лучшее сопротивление тепловому, озонному и световому старению. Хорошие диэлектрические свойства имеют каучуки с

высоким содержанием стирола (количество стирола в смеси мономеров 50 % масс. и выше)» [5].

«Бутадиен-стирольные каучуки широко применяются в производстве протекторов автопокрышек, боковин шин, транспортерных лент, рукавов, шприцованных и формованных изделий, изоляционных материалов, радиационностойких резин, обуви, спортивных изделий, клеев и пр.» [5].

«Хрупкость полностью аморфных пластиков можно устранить добавлением каучуков или внутренней пластификацией при сополимеризации с каучуковыми мономерами. Например, ударопрочный полистирол на самом деле представляет собой сополимер бутадиена и стирола. Особое значение приобрели конструкционные материалы, в которых полимерные цепи представляют собой сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном. Такие сополимеры называют АБС-пластиками. Акрилонитрил – мономер полиакрилонитрила, типичного волокнообразующего полимера – придает пластику дополнительную прочность и жесткость, а бутадиен обеспечивает необходимую упругость и гибкость, компенсируя хрупкость гомополимерного полистирола» [6].

## 1.2 Способы получения бутадиена-1,3

«В 1910 г. С. В. Лебедев предложил синтез 1,3-бутадиена из этилового спирта в присутствии смешанных катализаторов. В 1928 г. руководимый им коллектив химиков стал победителем международного конкурса по разработке промышленного получения синтетического каучука, объявленного Высшим советом народного хозяйства СССР. В 1932 г. в нашей стране уже начали работать первые в мире заводы по производству синтетического каучука из 1,3-бутадиена» [7].

Синтез бутадиена-1,3 осуществляется по формуле:



В качестве катализаторов применяются  $Al_2O_3$  и  $ZnO$ . В качестве побочных продуктов образуется ряд других соединений.

«В настоящее время этот способ целесообразно применять только при использовании в качестве сырья дешевого этилового спирта. Актуальность этого способа может возрасти в связи с возможностью использования возобновляемого растительного сырья для производства спирта (например, клубни картофеля) и истощением мировых запасов нефти» [7].

Основным направлением в современной технологии получения бутадиена является его производство из углеводородов  $C_4$  методом каталитического дегидрирования. Применяемые технологические варианты: дегидрирование бутана в бутены, дегидрирование бутенов и одностадийное дегидрирование бутана в бутадиен. Характерной особенностью таких реакций является ограничение степени превращения условиями равновесия. Т.к. реакции дегидрирования являются эндотермическими, равновесие с увеличением температуры должно сдвинуться в сторону образования ненасыщенных углеводородов. Степень превращения углеводородов возрастает с повышением температуры и уменьшением давления. Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процесса при относительно низкой температуре, когда ещё не осуществлен вклад побочных реакций (изомеризация, крекинг и др.) [1].

«Каталитическое дегидрирование н-бутана и н-бутенов с образованием 1,3-бутадиена — наиболее важный в настоящее время способ его получения. В промышленности осуществляется в двух видах: двухступенчатое дегидрирование н-бутана и одноступенчатое дегидрирование н-бутана и н-бутенов. Сырье — бутановая фракция, выделяемая из продуктов нефтепереработки или попутных газов; н-бутены — из газов деструктивной переработки нефтяного сырья» [7].

Двухступенчатое дегидрирование н-бутана осуществляется по схеме, представленной на рисунке 1 [6].

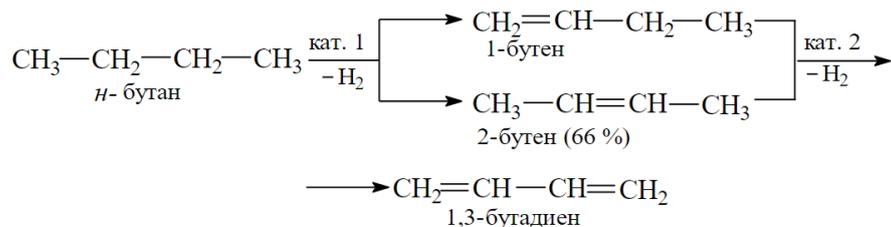


Рисунок 1 — Двухступенчатое дегидрирование н-бутана

Катализатор 1 — оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия; катализатор 2 — оксид железа и хрома.

Одноступенчатое дегидрирование н-бутана осуществляется по схеме, представленной на рисунке 2 [7].

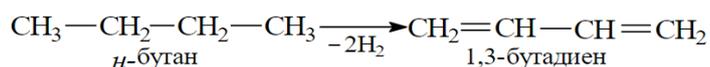


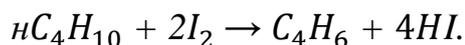
Рисунок 2 — Одноступенчатое дегидрирование н-бутана

«Получение 1,3-бутадиена по одноступенчатой схеме осуществляется по более простой технологии и требует меньших энергетических затрат, чем по двухступенчатой, и поэтому экономически выгоднее. Из бутенов 1,3-бутадиен обычно получают по технологической схеме второй части двухступенчатого метода дегидрирования бутана» [7].

При окислительном дегидрировании бутана и бутиленов равновесие реакции почти полностью смещено вправо. Это позволяет проводить дегидрирование при относительно низких температурах.

«Промышленное значение имеют следующие способы окислительного дегидрирования бутана и изопентана до бутадиена и изопрена: дегидрирование в присутствии иода, кислорода и поглотителей иодида водорода (иодное дегидрирование); каталитическое дегидрирование в присутствии кислорода» [1].

Наибольший интерес представляет процесс иодного дегидрирования н-бутана по уравнению:



«При иодном дегидрировании, т.е. при связывании водорода в виде HI, равновесные выходы бутадиена существенно увеличиваются по сравнению с выходами при обычном дегидрировании, а равновесные выходы бутенов в обоих случаях сопоставимы. Увеличение соотношения  $I_2:C_4H_{10}$  приводит к резкому повышению равновесного выхода бутадиена: при увеличении этого соотношения от 1 до 4 при 823 К выход возрастает с 13 до 77%. Влияние остальных параметров аналогично их влиянию при обычном дегидрировании: равновесные выходы бутадиена увеличиваются с повышением температуры и с уменьшением парциального давления бутана. Окислительное дегидрирование н-бутана можно осуществлять и в присутствии катализаторов, например молибдата кобальта. Однако предложенные на сегодня катализаторы пока недостаточно эффективны» [1].

Получение бутадиена-1,3 дегидратацией гликолей и непредельных спиртов осуществляется по схеме на рисунке 3 [7].

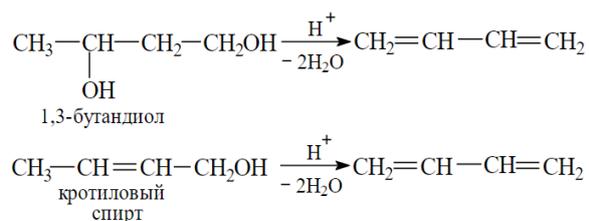


Рисунок 3 — Получение бутадиена-1,3 дегидратацией гликолей и непредельных спиртов

Получение бутадиена-1,3 методом Реппе представлено на рисунке 4 [7].

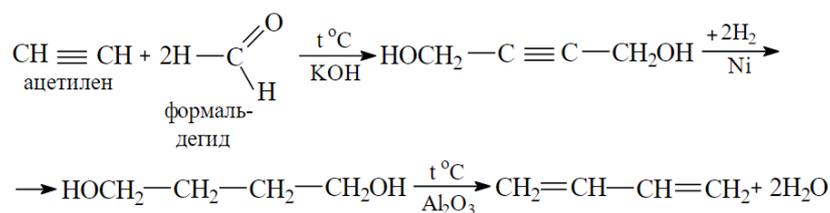


Рисунок 4 — Получение бутадиена-1,3 методом Реппе

### 1.3 Очистка бутадиена-1,3 в промышленности

«Во всех процессах бутадиен-1,3 получается в смеси с другими соединениями, близкими к нему по летучести. Выделение из таких смесей чистого бутадиена является весьма сложной задачей. Для стереоспецифической полимеризации необходим бутадиен, хорошо очищенный от других углеводородов диенового и ацетиленового ряда, а также соединений неуглеводородного характера. В России для этого применяется бутадиен с концентрацией не ниже 99% (масс.) и содержание примесей в нем не должно быть выше (% масс.), чем указано в таблице 1» [1].

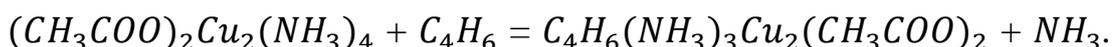
Таблица 1 – Максимальное содержание примесей в бутадиене-1,3, % масс.

Ацетиленовые углеводороды	0,005
Алленовые углеводороды	0,01-0,03
Циклопентадиен	0,001
Карбонильные соединения	0,01
Азотистые соединения (в расчете на азот)	0,001-0,002

Для выделения бутадиена из бутадиенсодержащих фракций в промышленности используют экстрактивную ректификацию с различными

полярными агентами и хемосорбцию медноаммиачноацетатными растворами [1].

Хемосорбция основывается на образовании комплексных соединений ненасыщенных углеводородов (преимущественно диенов) с солями металлов переменной валентности. В промышленности применяется способ с использованием водноаммиачного раствора ацетата одновалентной меди. Происходит образование комплексов по следующей формуле:



«Процесс связывания бутадиена носит характер вытеснения молекулы аммиака из внутренней координационной сферы центрального атома молекулой углеводорода. Технологические схемы установок хемосорбции включают три основные стадии:

- поглощение, на которой бутадиен вместе с небольшим количеством других ненасыщенных углеводородов растворяется в экстрагенте;
- обогащение, при котором бутены удаляются из раствора;
- десорбция, при которой бутадиен практически полностью отгоняется из раствора.

Обогащение бутадиена осуществляется за счет подачи части десорбированного бутадиена противотоком к насыщенному хемосорбенту, в результате чего поглощенные бутилены замещаются в комплексе на бутадиен. Десорбция бутадиена может осуществляться за счет разрушения комплекса нагреванием или уменьшением парциального давления бутадиена в системе путем создания вакуума или продувкой хемосорбента инертным газом или паром» [1].

#### **1.4 Экстрактивная ректификация бутадиена-1,3**

В химической технике широко применяют массообменные процессы: абсорбцию, экстракцию, ректификацию.

«Скорость этих процессов определяется скоростью перехода вещества

из одной фазы в другую (скоростью массопередачи).

В большинстве процессов массопередачи участвуют 3 вещества:

- распределяющее вещество, составляющее первую фазу;
- распределяющее вещество, составляющее вторую фазу;
- распределяемое вещество, переходящее из одной фазы в другую.

Распределяющие вещества не участвуют в процессе массопередачи, а являются носителями распределяемого вещества» [8].

Массообменные процессы обратимы, то есть распределяемое вещество может переходить из одной фазы в другую в зависимости от концентрации этого вещества в обеих фазах и условий равновесия.

«Абсорбция – избирательное поглощение газов или паров жидким поглотителем (абсорбентом). Этот процесс представляет собой переход вещества из газовой или паровой фазы в жидкую. Обратный процесс (выделение поглощенного газа из поглотителя) называется десорбцией» [9].

«В промышленности абсорбция с последующей десорбцией широко применяется для выделения из газовых смесей ценных компонентов, для очистки технологических и горючих газов от вредных примесей, для санитарной очистки газов. В некоторых случаях десорбцию не проводят, если извлекаемый компонент и поглотитель являются дешевыми и отбросными продуктами или если в результате абсорбции получается готовый продукт» [9].

Растворимость газов в жидкостях зависит от свойств газа и жидкости, от температуры и парциального давления растворяющегося газа в газовой смеси.

«Экстракция – извлечение растворенного в одной жидкости вещества другой жидкостью. Этот процесс представляет собой переход вещества из одной жидкой фазы в другую» [8].

Широкое применение в различных отраслях химической технологии получил процесс экстракции: в производстве синтетического каучука, в производстве капролактама и других продуктов органического синтеза, в

процессах нефтепереработки.

«Исходная жидкая смесь обрабатывается экстрагентом, который нерастворим или малорастворим в исходной смеси. В результате взаимодействия экстрагента с исходным раствором образуются: экстракт – раствор извлеченных из исходной смеси компонентов в экстрагенте, и рафинат – жидкая смесь, обедненная извлекаемыми компонентами и обычно содержащая некоторое количество экстрагента.

Разделение жидкой смеси методом экстракции складывается из следующих процессов:

- смешение исходной смеси с экстрагентом для создания между ними тесного контакта;
- разделение двух несмешивающихся жидких фаз (экстракта и рафината);
- регенерация экстрагента, то есть удаление его из экстракта и рафината.

Разделение жидких смесей экстракцией сложнее разделения их ректификацией, иногда эти процессы применяются совместно» [8].

«Ректификация – массообменный процесс разделения жидких смесей на практически чистые компоненты или фракции, различающиеся температурой кипения, путем противоточного взаимодействия жидкости и пара» [10].

Простая перегонка может проводиться при атмосферном давлении или при разрежении. В последнем случае неконденсирующиеся газы отсасываются из приемников дистиллята вакуум-насосом.

«К специальным видам перегонки относятся перегонка с введением дополнительного компонента и молекулярная перегонка. При введении дополнительного компонента повышается давление пара низкокипящего компонента (НК) и тем самым облегчается его выделение из смеси. В качестве дополнительного компонента применяют водяной пар (перегонка с водяным паром) или специальные растворители (экстрактивная и

азеотропная перегонка)» [11].

«Перегонку с водяным паром применяют для выделения из смесей высококипящих веществ, нерастворимых в воде. При этом выделяемое вещество отгоняется в виде азеотропной смеси с водой, температура кипения которой ниже температуры кипения каждого из компонентов. Таким образом, температура кипения смеси всегда будет ниже  $100^{\circ}\text{C}$  и может быть еще более понижена при ведении перегонки в вакууме.

Перегонку с водяным паром применяют также для выделения веществ с низкой температурой кипения.

Экстрактивную и азеотропную перегонки применяют для разделения компонентов с близкими температурами кипения, а также для разделения азеотропных смесей. Для повышения давления пара низкокипящего компонента (НК) применяют растворители избирательного действия, повышающие давление пара НК в большей степени, чем давление пара высококипящего компонента (ВК). Применяемый при экстрактивной перегонке растворитель менее летуч, чем разделяемые компоненты, и удаляется с остатком.

При азеотропной перегонке применяют растворители, образующие с одним из компонентов азеотропную смесь с минимальной температурой кипения. Следовательно, при азеотропной перегонке растворитель удаляется с дистиллятом.

Если растворитель и отогнанный компонент взаиморастворимы, то полученный при азеотропной перегонке дистиллят подвергают перегонке в отдельной колонне. При этом в остатке этой колонны получают компонент, в дистилляте – азеотропную смесь компонента и растворителя, которую возвращают в колонну азеотропной перегонки. Азеотропную перегонку удобно применять при периодическом процессе, когда весь растворитель загружают в куб вместе со смесью. На установках непрерывного действия азеотропную перегонку целесообразно применять при невысоком содержании отгоняемого компонента в смеси, так как в этом случае расход

тепла на испарение растворителя невелик» [11].

«Молекулярную перегонку ведут в глубоком вакууме. При таком вакууме молекулы легко преодолевают силы взаимного притяжения, число ударов молекул друг о друга значительно уменьшается, а длина свободного пробега молекул между соударениями резко возрастает.

Если расстояние между поверхностями испарения и конденсации меньше длины свободного пробега молекул, то отрывающиеся от поверхности испарения молекулы НК непосредственно попадают на поверхность конденсации и улавливаются на ней. Молекулярная перегонка применяется для извлечения легколетучих ценных компонентов, содержащихся в исходной смеси в малых концентрациях и для тонкой очистки от вредных примесей. Путем молекулярной перегонки получают концентраты некоторых витаминов, безводные пластификаторы, ценные компоненты тяжелых нефтяных фракций.

Молекулярной перегонке могут подвергаться только вещества, достаточно устойчивые при температуре кипения, соответствующей глубокому вакууму» [11].

«При атмосферной ректификации атмосферное давление в ректификационной колонне или некоторое превышение применяется в том случае, когда пары дистиллята при данном давлении могут быть сконденсированы при помощи недорогого и доступного хладагента, например воды или воздуха и разделяемая смесь стойка к термическому воздействию.

Процессы ректификации под давлением осуществляются для разделения смесей, которые при атмосферном давлении газообразны. С повышением давления составы равновесных паровой и жидкой фаз сближаются, а температурный интервал равновесного существования данной паро-жидкой системы сдвигается в область более высоких температур. Уменьшение разности концентраций компонентов в равновесных фазах

приводит к увеличению числа контактных ступеней, обеспечивая заданное разделение. С повышением давления в колонне возможно такое возрастание температуры в кипятильнике, при котором насыщенный водяной пар применять нельзя. В этом случае используются высокотемпературные органические теплоносители.

В некоторых случаях ректификацию под давлением применяют для разделения азеотропных смесей. Тогда выбор давления в колонне определяется характером влияния давления на азеотропную концентрацию.

Часто возникает необходимость разделения смеси, вещества которой имеют близкие температуры кипения. В этом случае применяется метод четкой ректификации. Характерным для него является использование колонн с большим числом контактных устройств и достаточно высокой кратностью орошения» [10].

Для очистки бутадиена от ацетиленовых и карбонильных соединений в данном проекте наиболее экономична и хорошо разработана в промышленности экстрактивная ректификация.

На рисунке 5 приведена схема установки для экстрактивной ректификации [12].

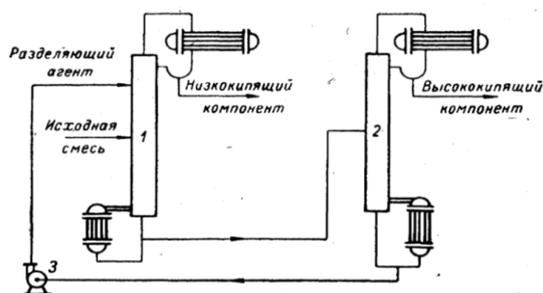


Рис. 1. Схема установки для экстрактивной ректификации:  
1 – экстрактивно-ректификационная колонна; 2 – отгонная колонна;  
3 – насос.

## Рисунок 5 - Схема установки для экстрактивной ректификации

Разделяющие агенты, используемые в процессах экстрактивной и азеотропной ректификации, должны удовлетворять общим требованиям,

важнейшими из которых являются:

«1) изменение относительной летучести компонентов заданной смеси в желательном направлении;

1) легкость регенерации из смесей с компонентами системы, подвергаемой разделению;

2) безопасность в обращении, доступность и дешевизна;

3) инертность по отношению к компонентам заданной смеси, неспособность вызывать коррозию аппаратуры или разлагаться при нагревании» [12].

«Изменение относительной летучести компонентов в исходной смеси при добавлении разделяющего агента возможно лишь в случае, если он образует с ними неидеальную смесь. При этом разделяющий агент должен взаимодействовать с компонентами исходной смеси по-разному, т. е. различным образом влиять на их летучесть. Таким образом, компоненты исходной смеси должны принадлежать к различным классам химических соединений. В наибольшей степени увеличивается летучесть компонента, если он образует с разделяющим агентом смесь с ограниченной растворимостью» [13].

«Растворители, используемые в промышленности для выделения бутадиена-1,3 - ацетонитрил, диметиацетамид, диметилформаид и/или N-метилпирролидон» [14].

«Из-за близких температур кипения компонентов в фракции C<sub>4</sub> обычная дистилляция практически не может быть использована для достижения требуемого разделения и очистки 1,3-бутадиена. Однако разница в растворимости компонентов в полярных апротонных растворителях, таких как N-метил-2-пирролидон (N-МП), диметилформаид (ДМФА) и ацетонитрил (АН), позволяет эффективно отделять бутадиен методом экстрактивной ректификации. Средство различных углеводородов к полярному растворителю напрямую зависит от степени ненасыщенности, при которой высоконенасыщенные углеводороды более растворимы» [15].

«Для обеспечения эффективного контактирования фаз ректификационные колонны снабжаются внутренними устройствами. В зависимости от конструкции этих устройств осуществляется непрерывное (в насадочных колоннах) и ступенчатое (в тарельчатых колоннах) контактирование фаз.

В тарельчатых колоннах контактные устройства монтируют горизонтально внутри колонны. Поверхности всех работающих ректификационных тарелок залиты жидкостью, стекающей вниз по колонне. Это обеспечивается устройством тарелок, при котором «лишнее» количество жидкости стекает с них на нижележащую тарелку» [16].

«Тарелки с капсульными колпачками получили наиболее широкое распространение благодаря своей универсальности и высокой эксплуатационной надежности. Они достаточно эффективны, но металлоемки и сложны в монтаже.

Тарелки, собираемые из S-образных элементов, устанавливаются преимущественно в колоннах больших диаметров. Их производительность на 20–30 % выше, чем у капсульных.

Клапанные тарелки по сравнению с колпачковыми имеют более высокую эффективность и на 20–40 % большую производительность. Они применяются для обработки жидкостей, не склонных к смолообразованию и полимеризации, во избежание прилипания клапана к тарелке.

Ситчатые тарелки имеют достаточно высокую эффективность, низкое сопротивление и малую металлоемкость. Они применяются преимущественно в колоннах для обработки чистых жидкостей при атмосферном давлении и вакууме.

Решетчатые тарелки провального типа имеют производительность в 1,5–2,0 раза большую, чем колпачковые тарелки, низкую металлоемкость. Их эффективность достаточно высока, но в узком диапазоне рабочих скоростей. Эти тарелки рекомендуется применять при больших нагрузках колонны по жидкости» [17].

## 1.5 Очистка бутадиена-1,3 от ацетиленовых углеводородов

Бутадиеновые фракции, полученные в процессе пиролиза, содержат микропримеси, отравляющие каталитические системы полимеризации, в частности это примеси ацетиленовых углеводородов.

«Одним из наиболее эффективных способов очистки бутадиена от ацетиленовых углеводородов является экстрактивная ректификация с применением полярных органических растворителей, например ацетонитрила, диметилформаида, N-метилпирролидона. При этом в качестве разделяющего агента обычно используют такой же растворитель, как на стадии выделения бутадиена из бутан-бутеновых и бутен-бутадиеновых фракций» [18].

«Наиболее близким к описываемому определению по технической сущности является способ очистки бутадиена от ацетиленовых углеводородов экстрактивной ректификацией в присутствии ацетонитрила.

Согласно этому способу бутадиен, выделенный из бутен-бутадиеновых фракций экстрактивной ректификацией, в газовой фазе подают в колонну очистки от ацетиленовых углеводородов экстрактивной ректификацией с ацетонитрилом (АН). Очищенный бутадиен отбирают в дистилляте колонны экстрактивной ректификации, а насыщенный углеводородами экстрагент из куба колонны подают в десорбционную колонну. В десорбционной колонне от насыщенного экстрагента отделяют фракцию ацетиленовых углеводородов, отбираемую боковым погоном. В верхнем продукте десорбционной колонны отбирают бутадиенсодержащую фракцию. Десорбированный экстрагент из куба десорбционной колонны после охлаждения возвращают в верхнюю часть колонны очистки экстрактивной ректификации» [18].

«Согласно этому способу экстрактивную ректификацию с целью предотвращения термополимеризации осуществляют при температуре куба 90°C. Причем эту температуру поддерживают путем рецикла парового

бутадиенсодержащего потока, отбираемого в верхнем продукте десорбционной колонны, в куб колонны экстрактивной ректификации.

Количество бутадиена, возвращаемого в куб колонны экстрактивной ректификации в составе рецикла, является таковым, что концентрация разделяемых компонентов в кубе колонны экстрактивной ректификации составляет 14-15% или, что соответствует содержанию экстрагента в кубовом продукте колонны экстрактивной ректификации, равному 85-86 % мас. Однако в составе рецикла в колонну поступает значительное количество ацетиленовых углеводородов, в несколько раз превосходящее их концентрацию в бутадиене, поступающем на очистку. Это снижает эффективность процесса разделения, а именно для достижения требуемой степени очистки необходимо использование колонн большой эффективности, высоких флегмовых чисел, высокой циркуляции экстрагента и, следовательно, приводит к увеличению энергозатрат» [18].

«Энергозатраты могут быть снижены, если отбирать очищенный бутадиен в дистилляте колонны экстрактивной ректификации и отделять его от кубового продукта последней в десорбционной колонне фракции ацетиленовых углеводородов, отбираемой боковым и парового бутадиенсодержащего потока, отбираемого верхним продуктом и возвращаемого в куб колонны экстрактивной ректификации, согласно которому в верхнем продукте десорбционной колонны отбирают 55-80% мас. бутадиена от количества, подаваемого на очистку, и экстрактивную ректификацию осуществляют при содержании ацетонитрила в кубовом продукте, равном 75-83 % мас. Это позволяет снизить энергозатраты при той же степени очистки за счет уменьшения флегмового числа и циркуляции экстрагента» [18].

«Бутадиен высокой степени чистоты выделяют из  $C_4$  фракции, содержащей бутадиены, бутены, бутаны и ацетилены, которая образуется в установке парового крекинга путем экстрактивной ректификации без или со значительно пониженной рециркуляцией. Этот метод без рециркуляции (или

с минимальным обратным холодильником) обычно применим к любому процессу выделения бутадиена, в котором по меньшей мере одна колонна экстрактивной ректификации используется для отделения бутадиена от других  $C_4$  компонентов смеси. Для процесса с двумя колоннами значительное снижение общих энергетических затрат может быть достигнуто за счет соответствующего снижения количества флегмы в каждой колонне» [19].

Метилацетилен ( $CH_3-C\equiv CH$ ) – бесцветный газ со сладковатым запахом и температурой кипения  $-23,2^\circ C$ . Может образовывать взрывчатую смесь с воздухом, сильно реагирует с окисляющими веществами. Быстро разлагается под действием высокой температуры и/или давления и в присутствии катализатора [20].

«Концентрированный метилацетилен способен к взрывному разложению при давлении выше 4,4 ат. Концентрационные пределы взрываемости метилацетилена в смеси с воздухом 2,2-13 объемн. %. Добавки азота, метана, этана и некоторых других веществ оказывают на метилацетилен флегматизирующее действие. При добавлении, например, 30 объемн. % азота (или 26 объемн. % метана, или 15 объемн. % этана) допустимое безопасное давление возрастает до 7,8 ат. При дальнейшем увеличении количества добавок предельное безопасное давление можно еще больше повысить» [21].

Смеси ацетилена с метаном имеют более высокие давления стабильности, чем у азота или водорода. Флегматизирующее влияние посторонних газов возрастает в порядке  $H_2 < N_2 < CO_2 < NH_3$ , что соответствует теплоемкости этих газов. Для  $C_2H_2$  – Смеси  $C_2H_4$  давление устойчивости возрастает с увеличением доли этилена. Однако существенный эффект можно наблюдать только при содержании  $C_2H_2 < 50\%$  [22].

«Существует способ отдельного и/или совместного получения метилацетилена и аллена, который включает смешение  $C_3$  - углеводородной фракции с ацетонитрилом и отделение на первой стадии процесса в режиме

экстрактивной ректификации при повышенном давлении пропан-пропиленовой фракции до остаточного содержания в C<sub>3</sub>-фракции пропана и пропилена 0,1-0,35 масс. процентов, обеспечивающего флегматизацию дистиллятных фракций и последующее разделение кубового продукта при более низком давлении с получением аллена или аллена совместно с метилацетиленом и кубового продукта - экстракта метилацетилена или метилацетилен-алленовой фракции в ацетонитриле, из которого отделяют метилацетилен или метилацетилен-алленовую фракцию, причем четкость отбора всех дистиллятных фракций регулируют подачей растворителя и/или флегмы, и последующее разделение кубового продукта экстрактивной ректификации проводят в присутствии ацетонитрила; и ацетонитрил регенерируют осушкой и/или ректификацией. В данном способе достигается повышение производительности за счет увеличения степени извлечения при одновременном уменьшении уноса целевых продуктов при их выделении из исходного сырья, а также за счет получения дополнительного товарного продукта - пропан-пропиленовой фракции» [23].

## 2 Технологическая часть

### 2.1 Получение бутадиена-1,3 в ООО «Тольяттикаучук»

Процесс выделения бутилен-бутадиеновой фракции в ООО «Тольяттикаучук» осуществляется методом экстрактивной ректификации с использованием технического ацетонитрила в качестве экстрагента [24,25].

#### 2.1.1 Принципиальная технологическая схема установки

Принципиальная схема установки Д-4 для получения бутадиена-1,3 в ООО «Тольяттикаучук» изображена на рисунке 6.



Рисунок 6 – Принципиальная схема установки Д-4

## 2.1.2 Технология выделения бутадиена-1,3 в ООО «Тольяттикаучук»

Выделение бутадиена из бутилен-бутадиеновой (пиролизной) фракции происходит на блоке №2, работающем индивидуально или параллельно с резервным блоком экстрактивной ректификации (РБЭР).

Блок состоит из ректификационных колонн №11/1 и №11/2 и десорбционной колонны №18/2.

Пиролизная фракция из отделения Д-12 поступает в испаритель №10/2, откуда поступает в куб колонны №11/1, куда также подаются пары с верха колонны №11/2.

Ацетонитрил из емкости №23/2 подаётся в теплообменник №26, где охлаждается, и далее в колонну №11/1. Насыщенный углеводородами ацетонитрил подаётся в верхнюю часть колонны №11/2.

Пары бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ) с верха колонны №11/1 конденсируются в дефлегматорах №12 и сливаются в сборник №13/2. Оттуда БИФ подаётся частично в виде флегмы в верхнюю часть колонны №11/1, а избыток - на отмывку от ацетонитрила в колонну №28.

В куб колонны №11/2 поступает бутадиеновая фракция с верха колонны №18/2.

Ацетонитрил, насыщенный бутадиеном, из куба колонны №11/2 подаётся в верхнюю часть колонны №18/2 для десорбции из него бутадиена.

Десорбированный ацетонитрил с «глухой» тарелки колонны №18/2 поступает в кипятильники №16 и №22, которые обогревают колонну, и далее поступает под «глухую» тарелку. Далее он из куба колонны №18/2 подаётся через кипятильник №16 и испаритель №10/2 в ёмкость №23/2.

Пары бутадиеновой фракции из колонны №18/2 поступают в дефлегматор №19, откуда сливаются в сборник №20. Далее бутадиеновая фракция подаётся на очистку от ацетиленовых углеводородов на блок №3.

При работе резервного блока пиролизная фракция из отделения Д-12 подаётся в испаритель №210, откуда поступает в куб колонны №211, куда также подаются пары с верха колонны №218.

Ацетонитрил из емкости №223 подаётся в теплообменник №225, где охлаждается, и далее в колонну №211. Колонны №211 и №218 работают в паре, как одна колонна.

Пары БИФ с верха колонны №211 поступают в конденсаторы №212 и далее сливаются в сборник №213. Оттуда БИФ подаётся частично в виде флегмы в верхнюю часть колонны №211, а избыток - на отмывку от ацетонитрила в колонну №28.

Ацетонитрил, насыщенный бутадиеном, из куба колонны №211 подаётся в верхнюю часть колонны №218 для десорбции из него бутадиена.

Колонна №218 разделена «глухой» тарелкой на десорбционную (ниже «глухой» тарелки) и ректификационную (выше «глухой» тарелки) части.

В куб колонны №218 подаётся водный ацетонитрил.

Ацетонитрил, насыщенный углеводородами, с «глухой» тарелки колонны №218 поступает в рекуператор №216, где нагревается, и возвращается в десорбционную часть колонны под «глухую» тарелку. Далее он подаётся в емкость №223.

Бутадиеновая фракция из десорбционной части колонны №218 подаётся на очистку от ацетиленовых углеводородов на блок №3.

Бутадиеновая фракция из емкости №20 блока №2 подаётся в испаритель №10/3 блока №3 и далее в куб колонны №11/1. При работе резервного блока газообразная бутадиеновая фракция подаётся из колонны №218 в колонну №11/1.

Ацетонитрил из емкости №23/3 подаётся в теплообменник №25 и далее в колонну №11/1.

Пары бутадиеновой фракции с верха колонны №11/1 конденсируются в дефлегматорах №12 и №19 и сливаются в сборник №13/3. Оттуда

бутадиеновая фракция подаётся в виде флегмы в колонну 11/1 и в колонну №32 блока №4 на отмывку от карбонильных соединений и ацетонитрила.

Ацетонитрил, насыщенный углеводородами, из куба колонны №11/1 подаётся в верхнюю часть колонны №18/3. Оттуда он с «глухой» тарелки поступает в рекуператор №16 и возвращается в десорбционную часть колонны №18/3 под «глухую» тарелку.

Газообразный бутадиен из верхней части колонны №18/3 возвращается в куб колонны №11/1.

Ацетиленовые углеводороды, десорбированные из ацетонитрила, из колонны №18/3 поступают в сепаратор №17 для отделения капель унесённого ацетонитрила и далее поступают в колонну №110 (№70).

Десорбированный ацетонитрил из куба колонны 18/3 поступает в емкость №23/3 через рекуператор №16 и испаритель №10/3.

Бутадиеновая фракция из сборника №13/3 блока №3 поступает в нижнюю часть колонны №32 для отмывки от карбонильных соединений фузельной водой. Отмытая бутадиеновая фракция из колонны №32 поступает в отстойник №33 для отделения её от унесённой воды.

Далее бутадиеновая фракция поступает в сборник №44, из которого подается в колонны №107 и №78 для очистки от пропина.

Пары бутадиеновой фракции из верхней части колонны №107 поступают в нижнюю часть колонны №78. Бутадиеновая фракция из куба колонны №78 подаётся в верхнюю часть колонны №107.

Пары бутадиеновой фракции из верхней части колонны №78 поступают в теплообменники №79/1,3 и №79/4, где конденсируются оборотной водой. Сконденсированная бутадиеновая фракция из теплообменников сливается в сборник №80 и далее подаётся в колонну №78 в виде флегмы.

Метилацетиленовая фракция и несконденсированные углеводороды из теплообменников №79 через сепаратор №112 подаются на установку Д-6 на

сжигание вместе с разбавленными природным газом ацетиленовыми углеводородами с блока №3.

В колоннах №90 и №102 происходит очистка бутадиеновой фракции от тяжелых углеводородов.

Бутадиеновая фракция из куба колонны №107 по отдельному трубопроводу подаётся в колонну №90.

Пары бутадиена из колонны №90 поступают в теплообменники №91, где конденсируются и сливаются в сборник №92, откуда подаются в колонну №90 в виде флегмы, а остальная часть бутадиеновой фракции откачивается в отделение Д-12.

Бутадиеновая фракция по отдельному трубопроводу подаётся в колонну №102.

Пары бутадиена из колонны №102 подаются в теплообменники №104, где конденсируются и сливаются в сборник №105, откуда подаются в колонну №102 в виде флегмы, а остальная часть откачивается в отделение Д-12.

Тяжёлые углеводороды из колонн №90 и №102 подаются на установку Д-3.

В колоннах №90 и №102 производится выпуск товарного бутадиена [22,23].

### **2.1.3 Сокращенная блок-схема установки**

На рисунке 7 изображена блок-схема получения бутадиена-1,3 на ООО «Тольяттикаучук».

Для совершенствования технологии выделения бутадиена-1,3 был выбран блок №4, на котором происходит отмывка бутадиеновой фракции от карбонильных соединений и ацетонитрила и очистка от метилацетилена.

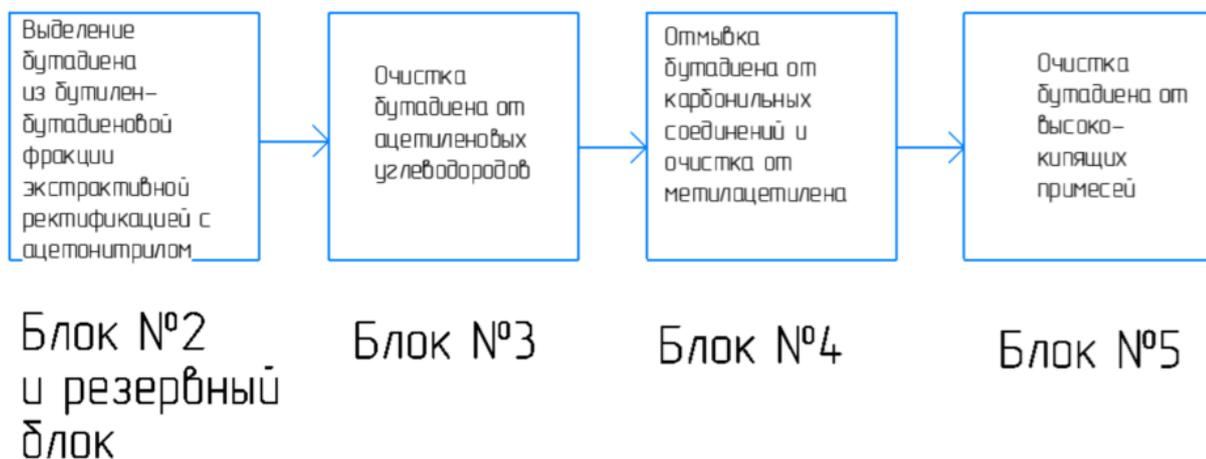


Рисунок 7 – Блок-схема получения бутадиена-1,3 на ООО «Тольяттикаучук»

#### 2.1.4 Принципиальная схема существующей установки

На рисунке 8 приведена принципиальная схема блока отмывки от карбонильных соединений и очистки от метилацетилена (пропина).

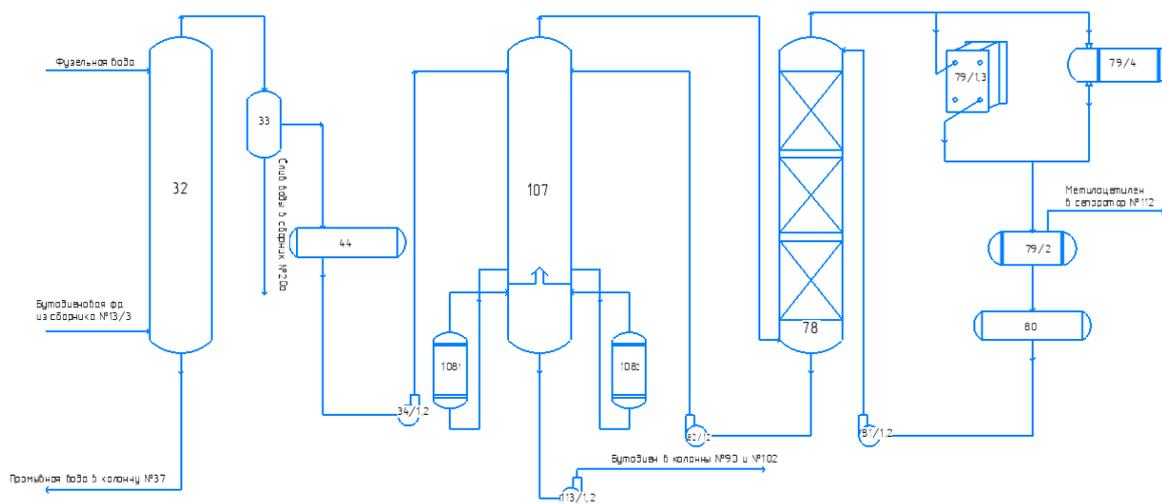


Рисунок 8 – Принципиальная схема блока отмывки от карбонильных соединений и очистки от метилацетилена (пропина)

### 2.1.5 Описание существующей установки

Бутадиеновая фракция с блока №3 очистки от ацетиленовых соединений поступает в нижнюю часть колонны №32 диаметром 1600 мм и 39 колпачковыми тарелками для отмывки от карбонильных соединений фузельной водой. Давление в колонне 3,6 кгс/см<sup>2</sup>. В верхнюю часть колонны №32 подаётся фузельная вода температурой 30-50°С в соотношении к бутадиену (1-3)/1 т/т. Отмытая бутадиеновая фракция из колонны №32 поступает в отстойник №33 для отделения её от унесённой воды. Нижний слой из сборника №33 периодически сливается в сборник №20а.

Далее бутадиеновая фракция поступает в сборник №44, из которого подается в верхнюю часть колонны №107 для очистки от метилацетилена. Очистка от метилацетилена производится в колонне №78 и колонне №107, работающих как одна колонна.

Диаметр колонны №107 1800 мм, в ней 36 ситчатых тарелок. Подвод тепла в колонну №107 производится через выносной кипятильник №108/1,2, в межтрубное пространство которого подается горячая вода из установки Д-б.

Пары бутадиеновой фракции из верхней части колонны №107 поступают в нижнюю часть колонны №78. Её диаметр 1400 мм, в ней установлена насадка АВР. В колонне №78 2 ввода питания: 1 ввод - в куб колонны (с опуском), 2 ввод - между нижними пакетами насадок. Температура верха колонны 30-50 °С, давление верха 2,0-4,4 кгс/см<sup>2</sup>.

Бутадиеновая фракция из куба колонны №78 подаётся в верхнюю часть колонны №107.

Пары бутадиеновой фракции из верхней части колонны №78 поступают в горячие контуры теплообменников №79/1,3 и трубное пространство теплообменника №79/4, работающих параллельно, где конденсируются оборотной водой, циркулирующей противотоком в холодных контурах теплообменников №79/1,3 и межтрубном пространстве теплообменника №79/4. Несконденсированные пары бутадиена из

теплообменников №79/1,3,4 поступают в межтрубное пространство теплообменника №79/2, в котором бутадиен конденсируется оборотной водой, циркулирующей в трубном пространстве. Сконденсированная бутадиеновая фракция из теплообменников сливается в сборник №80 и далее подаётся в колонну №78 в виде флегмы.

Бутадиеновая фракция из куба колонны №107 поступает в колонны №90 и №102 блока №5 для очистки от тяжелых углеводородов.

Метилацетиленовая фракция и несконденсированные углеводороды из теплообменников №79 через сепаратор №112, где отделяются от тяжелых углеводородов и унесенной влаги, подаются на установку Д-6 на сжигание.

## **2.2 Расчет количественного состава отдувок из теплообменника №79/2**

Как видно из представленных данных, основные потери бутадиена на блоке связаны с отдувками из теплообменника №79/2, из которого несконденсированные пары бутадиена подаются на сжигание вместе с газообразным метилацетиленом. Рассчитаем массовый расход бутадиена-1,3 и метилацетилена в отдувках.

Исходные данные из технического регламента установки и данных аналитического контроля состава отдувок: давление верха колонны №78  $P = 3,8 \text{ кгс/см}^2$ , температура  $T = 43 \text{ }^\circ\text{C} = 316,15 \text{ K}$ ; объём отдувок  $V = 16,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ ; содержание бутадиена 73,0 % масс., метилацетилена 27,0 % масс.

Рассчитаем абсолютное давление в колонне по формуле 1:

$$P_{\text{абс}} = P_{\text{изб}} + P_{\text{атм}}, \quad (1)$$

где  $P_{\text{изб}}$  — избыточное давление,  $\text{кгс/см}^2$ ;

$P_{\text{атм}}$  — атмосферное давление,  $\text{кгс/см}^2$ .

$$P_{\text{абс}} = 3,8 + 1 = 4,8 \text{ кгс/см}^2.$$

При переводе кгс/см<sup>2</sup> в кПа получим  $P = 470,7$  кПа.

По уравнению 2 Менделеева-Клапейрона найдем объемный расход отдувок при нормальных условиях, м<sup>3</sup>/ч:

$$P_n V_n = nRT_n, \quad (2)$$

где  $P_n$  — давление при нормальных условиях, мм рт.ст;

$V_n$  — объем отдувок при нормальных условиях, м<sup>3</sup>/ч;

$n$  — количество отдувок, кмоль/ч;

$R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;

$T_n$  — температура отдувок при нормальных условиях, К.

В условиях колонны:  $P_1 V_1 = nRT_1$ , где  $P_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$  — давление, объем и температура в колонне соответственно.

Разделив левую и правую части уравнений друг на друга и выразив  $V_n$ , получим уравнение 3 и найдем объемный расход отдувок при нормальных условиях:

$$V_n = \frac{P_1 V_1 T_n}{T_1 P_n} \quad (3)$$

$$V_n = \frac{470,7 \text{ кПа} \cdot 16 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 273,15 \text{ К}}{316,15 \text{ К} \cdot 101,3 \text{ кПа}} = 64,234 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

По формуле 4 для молярного объема газа найдем количественный расход отдувок при нормальных условиях:

$$n = \frac{V}{V_M}, \quad (4)$$

где  $V_M$  — молярный объем газов, равный  $22,4$  м<sup>3</sup>/кмоль.

$$n = \frac{64,234 \text{ м}^3/\text{ч}}{22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}} = 2,868 \text{ кмоль}/\text{ч}.$$

Ниже приведена формула 5 для нахождения количества вещества:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (5)$$

где  $m$  — масса вещества, кг;

$M$  — молярная масса вещества, кг/кмоль.

Формула 6 используется для нахождения массовой доли вещества в смеси:

$$\omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{смеси})} \cdot 100 \% \quad (6)$$

$$m(\text{вещества}) = \frac{\omega \cdot m(\text{смеси})}{100 \%}.$$

Для смеси бутадиена (БД) с метилацетиленом (МАЦ) при заданных массовых долях уравнение 5 примет следующий вид:

$$n = \frac{\frac{\omega \cdot m(\text{смеси})}{100 \%}}{M_{\text{БД}}} + \frac{\frac{\omega \cdot m(\text{смеси})}{100 \%}}{M_{\text{МАЦ}}} \quad (7)$$

$$2,868 \text{ кмоль} = \frac{\frac{73 \% \cdot m(\text{смеси})}{100 \%}}{54,092 \text{ кг/кмоль}} + \frac{\frac{27 \% \cdot m(\text{смеси})}{100 \%}}{40,065 \text{ кг/кмоль}}.$$

Отсюда  $m = 141,7376$  кг.

Находим массовый расход бутадиена и метилацетилена:

$$m_{\text{БД}} = 141,7376 \cdot \frac{73 \%}{100 \%} = 103,4684 = 103,5 \text{ кг/ч},$$

$$m_{\text{МАЦ}} = 141,7376 - 103,4684 = 38,2675 = 38,3 \text{ кг/ч}.$$

## 2.3 Материальный баланс существующего блока

На рисунке 9 приведена схема материальных потоков блока.

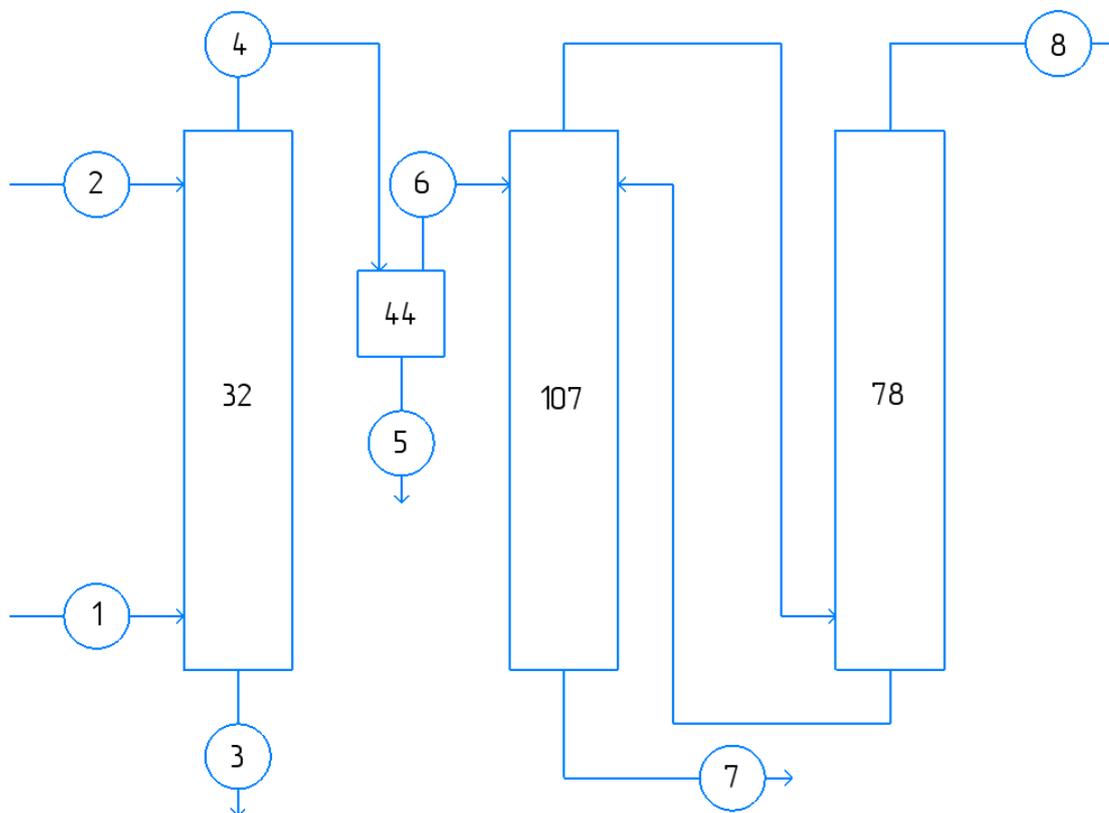


Рисунок 9 – Схема материальных потоков узла очистки бутадиена-1,3 от примесей

Исходные данные для расчета:

На отмывку в нижнюю часть колонны №32 от насоса №14/5,6,5н,6н подается 11200,0 кг/ч бутадиеновой фракции с блока №3. Расход бутадиеновой фракции регистрируется прибором поз. 5013. Согласно данным о производственном контроле установки, содержание компонентов в бутадиеновой фракции, % масс.: метилацетилен - 0,34; транс-бутен - 0,43; цис-бутен - 4,44; бутатадиен-1,3 - 93,56; бутадие-1,2 - 0,23; карбонильные соединения - 0,2; ацетонитрил - 0,8. Состав отдувок из теплообменника №79/2, % масс.: метилацетилен - 27,00; бутадие-1,3 - 73,00.

В верхнюю часть колонны №32 подается 8000 кг/ч фузельной воды в соотношении к бутадиену (1-3)/1 т/т, согласно производственной инструкции. Из отстойника №33 сливается в сборник №20а 5 кг/ч унесенной воды.

Массовая доля компонента рассчитывается по формуле 8:

$$W_i = \frac{G_i}{G_{\text{поток}}} \cdot 100 \%, \quad (8)$$

где  $W_i$  — массовая доля вещества, %;

$G_{\text{поток}}$  — массовый расход исходной смеси, кг/ч.

Материальный баланс существующего блока приведен в таблице 2.1.

Таблица 2 – Материальные потоки узла очистки бутадиена-1,3 от метилацетилена

Наименование компонентов	1		2		3		4	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
Метилацетилен	38,3	0,34	-	-	-	-	38,3	0,35
Транс-бутен	48,2	0,43	-	-	-	-	48,2	0,43
Цис-бутен	497,0	4,44	-	-	-	-	497,0	4,48
1,3-бутадиен	10478,7	93,56	-	-	-	-	10478,7	94,46
1,2-бутадиен	25,8	0,23	-	-	-	-	25,8	0,23
Карбонильные соединения	22,4	0,20	-	-	22,4	0,28	-	-
Ацетонитрил	89,6	0,80	-	-	89,6	1,10	-	-
Вода	-	-	8000,0	100,00	7995,0	98,62	5,0	0,05
Итого	11200,0	100,00	8000,0	100,00	8107,0	100,00	11093,0	100,00

5		6		7		8	
кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
-	-	38,3	0,34	-	-	38,3	27,00
-	-	48,2	0,44	48,2	0,44	-	-
-	-	497,0	4,49	497,0	4,54	-	-
-	-	10478,7	94,50	10375,2	94,78	103,5	73,00
-	-	25,8	0,23	25,8	0,24	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
5,0	100,00	-	-	-	-	-	-
5,0	100,00	11088,0	100,00	10946,2	100,00	141,8	100,00

### 3 Расчетная часть

#### 3.1 Расчет количественного состава отдувок из теплообменника №79/2 после модернизации

Предлагаем вывод газообразной фазы после теплообменников №79/1,3,4 проводить из емкости №80 в теплообменник №79/2 для охлаждения до 10-20 °С. При этом происходит полная конденсация паров, содержащих 27,0 % масс. метилацетилена и 73,0 % масс. бутадиена-1,3. Над полученной жидкостью данного состава образуются пары метилацетилена и бутадиена-1,3, парциальные давления которых рассчитаем по формуле 9:

$$P_i = P_i^0 \cdot N_i, \quad (9)$$

где  $P_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента над раствором, кПа;

$P_i^0$  — давление паров  $i$ -го компонента над чистой жидкостью при заданной температуре, кПа;

$N_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента в жидкой фазе.

В таблицах 3 и 4 приведены давления насыщенных паров бутадиена-1,3 и метилацетилена при разных температурах [31].

Таблица 3 – давление насыщенных паров бутадиена-1,3 при разных температурах

t, °С	-100	-70	-50	-40	-30	-20	-15	-10	-5
P, мм рт. ст.	1,5	21,8	83,8	148	248	396	493	608	742
t, °С	0	5	10	15	20	25	30	35	40
P, бар	1,20	1,44	1,72	2,04	2,40	2,81	3,26	3,78	4,34
t, °С	45	50	55	60	65	70	75	80	85
P, бар	4,98	5,68	6,45	7,30	8,22	9,24	10,33	11,53	12,81

Продолжение таблицы 3

t, °C	90	95	100	105	110	115	120	125	130
P, бар	14,20	15,71	17,33	19,06	20,93	22,93	25,08	27,39	29,84
t, °C	131,12	132,23	133,34	134,45	135,57	136,68	137,79	138,90	140,01
P, бар	30,40	31,02	31,64	32,19	32,81	33,43	34,05	34,74	35,36
t, °C	141,12					142,23			
P, бар	36,05					36,74			

Таблица 4 – давление насыщенных паров метилацетилена при разных температурах

t, °C	-100	-90	-80	-70	-60	-50	-40	-30
P, мм рт. ст.	4,1	10,9	25,7	54,7	107,2	196	338	553
t, °C	-20	-10	0	10	20	30	40	50
P, бар	1,17	1,84	2,79	4,05	5,77	6,79	8,00	10,84
t, °C	60					70		
P, бар	14,38					18,64		

На рисунке 10 изображены графики зависимости давления насыщенного пара от температуры для бутадиена и для метилацетилена.

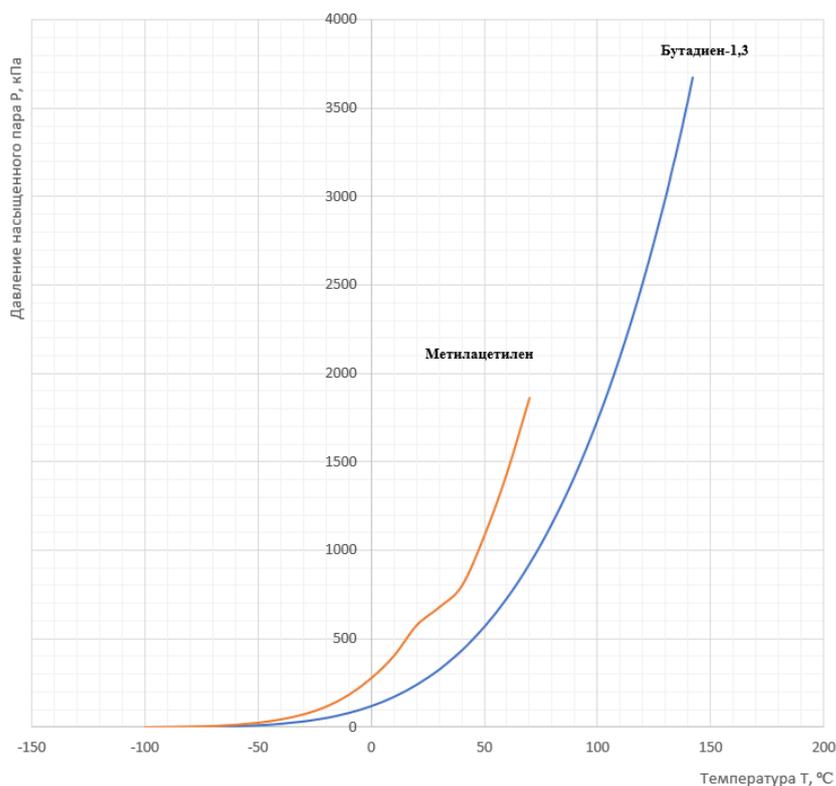


Рисунок 10 – Графики зависимости давления насыщенного пара от температуры бутадиена и метилацетилена

По формуле 5 найдем количества бутадиена и метилацетилена:

$$n_{\text{БД}} = \frac{103,5 \text{ кг}}{54,092 \text{ кг/кмоль}} = 1,913 \text{ кмоль};$$

$$n_{\text{МАЦ}} = \frac{38,3 \text{ кг}}{40,065 \text{ кг/кмоль}} = 0,956 \text{ кмоль}.$$

По формуле 10 найдем мольную долю каждого компонента:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n}, \quad (10)$$

где  $n_i$  — количество  $i$ -го компонента в смеси, кмоль;

$\sum n$  — общее число кмольей всех компонентов.

$$N_{\text{БД}} = \frac{1,913 \text{ кмоль}}{1,913 \text{ кмоль} + 0,956 \text{ кмоль}} = 0,667;$$

$$N_{\text{МАЦ}} = \frac{0,956 \text{ кмоль}}{1,913 \text{ кмоль} + 0,956 \text{ кмоль}} = 0,333.$$

Давление паров над чистой жидкостью для бутадиена при 20 °С равно 240 кПа, а для метилацетилена — 577 кПа. По формуле 3.1 рассчитаем парциальные давления компонентов:

$$P_{\text{БД}} = 240 \text{ кПа} \cdot 0,667 = 160,1 \text{ кПа};$$

$$P_{\text{МАЦ}} = 577 \text{ кПа} \cdot 0,333 = 192,1 \text{ кПа}.$$

В паровой фазе отношение парциальных давлений пропорционально их мольному соотношению, найдем это соотношение по формуле 11:

$$\frac{P_{\text{МАЦ}}}{P_{\text{БД}}} = \frac{n_{\text{МАЦ}}}{n_{\text{БД}}}, \quad (11)$$

где  $P_{\text{МАЦ}}$  и  $P_{\text{БД}}$  — давление метилацетилена и бутадиена соответственно, кПа;

$n_{\text{МАЦ}}$  и  $n_{\text{БД}}$  — количество метилацетилена и бутадиена соответственно, КМОЛЬ.

$$\frac{P_{\text{МАЦ}}}{P_{\text{БД}}} = \frac{n_{\text{МАЦ}}}{n_{\text{БД}}} = \frac{192,1 \text{ кПа}}{160,1 \text{ кПа}} = 1,200;$$

$$n_{\text{МАЦ}} = 1,2 \cdot n_{\text{БД}}.$$

Найдем массовые доли метилацетилена и бутадиена-1,3:

$$\omega_{\text{МАЦ}} = \frac{1,2n \cdot M_{\text{МАЦ}}}{1,2n \cdot M_{\text{МАЦ}} + n \cdot M_{\text{БД}}} = \frac{1,2 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль}}{1,2 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль} + 1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль}} \cdot 100 \% = 47,06 \% \text{ масс.}$$

$$\omega_{\text{БД}} = \frac{n \cdot M_{\text{БД}}}{1,2n \cdot M_{\text{МАЦ}} + n \cdot M_{\text{БД}}} = \frac{1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль}}{1,2 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль} + 1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль}} \cdot 100 \% = 52,94 \% \text{ масс.}$$

Поскольку концентрация метилацетилена должна быть менее 40,0 % масс., предлагаем в теплообменник №79/2 подавать азот в количестве, обеспечивающем давление паровой фазы  $4,8 \text{ кгс/см}^2 = 470,7 \text{ кПа}$  (давление верха колонны №78, теплообменников №79/1,3,4 и емкости №80).

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов (формула 12):

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n \quad (12)$$

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{МАЦ}} + P_{\text{БД}} + P_{N_2} = 470,7 \text{ кПа};$$

$$P_{N_2} = 470,7 - P_{\text{МАЦ}} - P_{\text{БД}} = 470,7 - 192,1 - 160,1 = 118,5 \text{ кПа}.$$

Мольное соотношение метилацетилена и азота пропорционально их соотношению парциальных давлений. Найдем количество азота:

$$\frac{P_{\text{МАЦ}}}{P_{N_2}} = \frac{192,1 \text{ кПа}}{118,5 \text{ кПа}} = \frac{1,2 \text{ кмоль}}{n_{N_2}};$$

$$n_{N_2} = \frac{118,5 \cdot 1,2}{192,1} = 0,740 \text{ кмоль}.$$

Состав газовой фазы рассчитаем аналогично расчету смеси метилацетилена и бутадиена-1,3.

$$\begin{aligned} \omega_{\text{МАЦ}} &= \frac{1,2n \cdot M_{\text{МАЦ}}}{1,2n \cdot M_{\text{МАЦ}} + n \cdot M_{\text{БД}} + 0,74n \cdot M_{N_2}} = \\ &= \frac{1,2 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль}}{1,2 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль} + 1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль} + 0,74 \text{ кмоль} \cdot 28,014 \text{ кг/кмоль}} \cdot \\ &\times 100 \% = 39,12 \% \text{ масс}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_{\text{БД}} &= \frac{n \cdot M_{\text{БД}}}{1,2n \cdot M_{\text{МАЦ}} + n \cdot M_{\text{БД}} + 0,74n \cdot M_{N_2}} = \\ &= \frac{1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль}}{1,2 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль} + 1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль} + 0,74 \text{ кмоль} \cdot 28,014 \text{ кг/кмоль}} \cdot \\ &\times 100 \% = 44,01 \% \text{ масс}; \end{aligned}$$

$$\omega_{N_2} = 100 - 39,12 - 44,01 = 16,87 \% \text{ масс}.$$

При нормальных условиях 1 кмоль газовой фазы данного состава занимает объем 22,4 м<sup>3</sup>. Найдем массу 22,4 м<sup>3</sup> газа данного состава:

$$\frac{m \cdot \frac{39,12}{100}}{40,065} + \frac{m \cdot \frac{44,01}{100}}{54,092} + \frac{m \cdot \frac{16,87}{100}}{28,014} = 1 \text{ кмоль}.$$

$$m = 41,802 \text{ кг}.$$

При нормальных условиях в 22,4 м<sup>3</sup> газовой фазы содержится следующее количество метилацетилена:

$$m_{\text{МАЦ}} = 41,802 \text{ кг} \cdot \frac{39,12 \%}{100 \%} = 16,353 \text{ кг}.$$

Для удаления всего количества метилацетилена необходимо вывести при нормальных условиях следующий объем газа:

$$V_n = \frac{38,3 \text{ кг}}{16,353 \text{ кг}} \cdot 22,4 \text{ м}^3 = 52,46 \text{ м}^3.$$

Рассчитаем выводимый объем газа при давлении 470,7 кПа и температуре 20 °С по формуле 3:

$$V_1 = \frac{V_n T_1 P_n}{P_1 T_n} = \frac{52,46 \text{ м}^3 \cdot 293,15 \text{ К} \cdot 101,3 \text{ кПа}}{470,7 \text{ кПа} \cdot 273,15 \text{ К}} = 12,1 \text{ м}^3.$$

По формуле 9 найдем мольную долю азота в смеси:

$$N_{N_2} = \frac{0,74}{0,74 + 1,2 + 1} = 0,252.$$

Объем подаваемого азота при нормальных условиях составит:

$$V_{N_2} = 52,46 \text{ м}^3 \cdot 0,252 = 13,2 \text{ м}^3.$$

Потери бутадиена-1,3 составят:

$$m_{\text{БД}} = \frac{52,46 \text{ м}^3}{22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}} \cdot 41,802 \text{ кг} \cdot \frac{44,01 \%}{100 \%} = 43,085 = 43,1 \text{ кг}.$$

Аналогично рассчитаем состав отдувок при охлаждении до 10 °С.

Давление паров над чистой жидкостью для бутадиена при 10 °С равно 172 кПа, а для метилацетилена — 405 кПа. Парциальные давления компонентов:

$$P_{\text{БД}} = 172 \text{ кПа} \cdot 0,667 = 114,7 \text{ кПа};$$

$$P_{\text{МАЦ}} = 405 \text{ кПа} \cdot 0,333 = 134,9 \text{ кПа}.$$

Отношение парциальных давлений метилацетилена и бутадиена:

$$\frac{P_{\text{МАЦ}}}{P_{\text{БД}}} = \frac{n_{\text{МАЦ}}}{n_{\text{БД}}} = \frac{134,9 \text{ кПа}}{114,7 \text{ кПа}} = 1,176;$$

$$n_{\text{МАЦ}} = 1,176 \cdot n_{\text{БД}}.$$

Найдем массовые доли метилацетилена и бутадиена-1,3:

$$\omega_{\text{МАЦ}} = \frac{1,176n \cdot M_{\text{МАЦ}}}{1,176n \cdot M_{\text{МАЦ}} + n \cdot M_{\text{БД}}} =$$

$$= \frac{1,176 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль}}{1,176 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль} + 1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль}} \cdot 100 \% = 46,55 \% \text{ масс.}$$

$$\omega_{\text{БД}} = \frac{n \cdot M_{\text{БД}}}{1,176n \cdot M_{\text{МАЦ}} + n \cdot M_{\text{БД}}} =$$

$$\frac{1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль}}{1,176 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль} + 1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль}} \times 100 \% = 53,45 \% \text{ масс.}$$

Найдем парциальное давление азота в смеси:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{МАЦ}} + P_{\text{БД}} + P_{N_2} = 470,7 \text{ кПа};$$

$$P_{N_2} = 470,7 - P_{\text{МАЦ}} - P_{\text{БД}} = 470,7 - 134,9 - 114,7 = 221,1 \text{ кПа.}$$

Мольное соотношение метилацетилена и азота пропорционально их соотношению парциальных давлений. Найдем количество азота:

$$\frac{P_{\text{МАЦ}}}{P_{N_2}} = \frac{134,9 \text{ кПа}}{221,1 \text{ кПа}} = \frac{1,176 \text{ кмоль}}{n_{N_2}};$$

$$n_{N_2} = \frac{221,1 \cdot 1,176}{134,9} = 1,927 \text{ кмоль.}$$

Состав газовой фазы рассчитаем аналогично расчету смеси метилацетилена и бутадиена-1,3.

$$\begin{aligned} \omega_{\text{МАЦ}} &= \frac{1,176n \cdot M_{\text{МАЦ}}}{1,176n \cdot M_{\text{МАЦ}} + n \cdot M_{\text{БД}} + 1,927n \cdot M_{N_2}} = \\ &= \frac{1,176 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль}}{1,176 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль} + 1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль} + 1,927 \text{ кмоль} \cdot 28,014 \text{ кг/кмоль}} \cdot \\ &\times 100 \% = 30,36 \% \text{ масс}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_{\text{БД}} &= \frac{n \cdot M_{\text{БД}}}{1,176n \cdot M_{\text{МАЦ}} + n \cdot M_{\text{БД}} + 1,927n \cdot M_{N_2}} = \\ &= \frac{1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль}}{1,176 \text{ кмоль} \cdot 40,065 \text{ кг/кмоль} + 1 \text{ кмоль} \cdot 54,092 \text{ кг/кмоль} + 1,927 \text{ кмоль} \cdot 28,014 \text{ кг/кмоль}} \cdot \\ &\times 100 \% = 34,86 \% \text{ масс}; \end{aligned}$$

$$\omega_{N_2} = 100 - 30,36 - 34,86 = 34,78 \% \text{ масс.}$$

При нормальных условиях 1 кмоль газовой фазы данного состава занимает объем 22,4 м<sup>3</sup>. Найдем массу 22,4 м<sup>3</sup> газа данного состава:

$$\frac{m \cdot \frac{30,36}{100}}{40,065} + \frac{m \cdot \frac{34,86}{100}}{54,092} + \frac{m \cdot \frac{34,78}{100}}{28,014} = 1 \text{ кмоль.}$$

$$m = 37,825 \text{ кг.}$$

При нормальных условиях в 22,4 м<sup>3</sup> газовой фазы содержится следующее количество метилацетилена:

$$m_{\text{МАЦ}} = 37,825 \text{ кг} \cdot \frac{30,36 \%}{100 \%} = 11,484 \text{ кг.}$$

Для удаления всего количества метилацетилена необходимо вывести при нормальных условиях следующий объем газа:

$$V_{\text{н}} = \frac{38,3 \text{ кг}}{11,484 \text{ кг}} \cdot 22,4 \text{ м}^3 = 74,71 \text{ м}^3.$$

Рассчитаем выводимый объем газа при давлении 470,7 кПа и температуре 10 °С по формуле 3:

$$V_1 = \frac{V_H T_1 P_H}{P_1 T_H} = \frac{74,71 \text{ м}^3 \cdot 283,15 \text{ К} \cdot 101,3 \text{ кПа}}{470,7 \text{ кПа} \cdot 273,15 \text{ К}} = 16,7 \text{ м}^3.$$

По формуле 9 найдем мольную долю азота в смеси:

$$N_{N_2} = \frac{1,927}{1,927 + 1,176 + 1} = 0,470.$$

Объем подаваемого азота при нормальных условиях составит:

$$V_{N_2} = 74,71 \text{ м}^3 \cdot 0,470 = 35,1 \text{ м}^3.$$

Потери бутадиена-1,3 составят:

$$m_{\text{БД}} = \frac{74,71 \text{ м}^3}{22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}} \cdot 37,825 \text{ кг} \cdot \frac{34,86 \%}{100 \%} = 43,978 = 44,0 \text{ кг}.$$

### 3.2 Материальный баланс проектируемого блока

Найдем массу азота, подаваемого при давлении 470,7 кПа и температуре 20 °С:

$$m_{N_2} = \frac{52,46 \text{ м}^3}{22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}} \cdot 41,802 \text{ кг/кмоль} \cdot \frac{16,87 \%}{100 \%} = 16,516 = 16,5 \text{ кг}.$$

Масса бутадиена-1,3 в отдувках равна 43,1 кг.

Состав исходной смеси представлен в таблице 2. Рассчитаем материальный баланс проектируемого блока. Данные расчета представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Материальные потоки узла очистки бутадиена-1,3 от метилацетилену

Наименование компонентов	1		2		3		4	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
Метилацетилен	38,3	0,34	-	-	-	-	38,3	0,35
Транс-бутен	48,2	0,43	-	-	-	-	48,2	0,43
Цис-бутен	497,0	4,44	-	-	-	-	497,0	4,48
1,3-бутадиен	10478,7	93,56	-	-	-	-	10478,7	94,46
1,2-бутадиен	25,8	0,23	-	-	-	-	25,8	0,23
Карбонильные соединения	22,4	0,20	-	-	22,4	0,28	-	-
Ацетонитрил	89,6	0,80	-	-	89,6	1,10	-	-
Вода	-	-	8000,0	100,00	7995,0	98,62	5,0	0,05
Азот	-	-	-	-	-	-	-	-
Итого	11200,0	100,00	8000,0	100,00	8107,0	100,00	11093,0	100,00

Продолжение таблицы 5

5		6		7		8	
кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
-	-	38,3	0,34	-	-	38,3	39,12
-	-	48,2	0,44	48,2	0,44	-	-
-	-	497,0	4,49	497,0	4,52	-	-
-	-	10478,7	94,50	10435,6	94,82	43,1	44,03
-	-	25,8	0,23	25,8	0,22	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
5,0	100,00	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	16,5	16,85
5,0	100,00	11088,0	100,00	11006,6	100,00	97,9	100,00

### 3.3 Проектируемый блок очистки бутадиена-1,3 от метилацетилена

На рисунке 11 приведена принципиальная схема проектируемого блока.

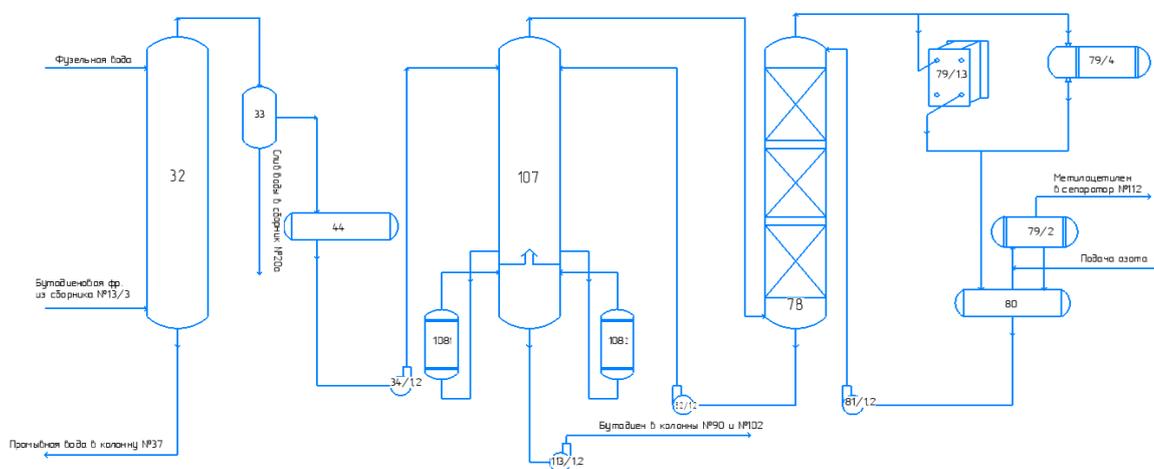


Рисунок 11 – Принципиальная схема проектируемого блока отмывки от карбонильных соединений и очистки от метилацетилена (пропина)

Потери бутадиена-1,3 в отдувках из теплообменника №79/2 можно уменьшить при охлаждении теплообменника №79/2 захлажденной водой до 20 °С и подаче азота объемом 13,2 м<sup>3</sup>. При этом содержание метилацетилена будет составлять 36,41 % масс., что меньше 40 % и соответствует требованиям

безопасности. По сравнению с исходной установкой потери бутадиена-1,3 будут меньше на  $103,5 - 43,1 = 60,4$  кг/ч. Рассчитаем количество сэкономленного бутадиена в год:

$$60,4 \text{ кг/ч} \cdot 8256 \text{ ч/год} = 498662 \text{ кг/год} = 498,7 \text{ т/год.}$$

Процент сэкономленного бутадиена:

$$\frac{498,7 \text{ т/год}}{854,5 \text{ т/год}} \cdot 100 \% = 58,36 \%$$

Таким образом предлагаемое решение помогает существенно снизить потери бутадиена-1,3.

## Заключение

В результате анализа технологической схемы производства бутадиена-1,3 на предприятии ООО «Тольяттикаучук» было выявлено, что на блоке №4 отмывки от карбонильных соединений и очистки от метилацетилена происходит потеря бутадиена из отдувок теплообменника №79/2, из которого бутадиен-1,3 отправляется вместе с метилацетиленом на сжигание.

Была рассчитана масса бутадиена в отдувках. Для снижения потерь бутадиена-1,3 было предложено подавать в теплообменник №79/2 азот при снижении температуры оборотной воды в теплообменнике для охлаждения температуры бутадиена и метилацетилена до 20-25°C. Азот предложено подавать в количестве, которое обеспечит необходимое давление в колонне №78. Это приведет к замещению углеводородной части метилацетиленовой фракции азотом и тем самым будут сокращены потери бутадиена-1,3. Была рассчитана масса бутадиена-1,3 в смеси с метилацетиленом и азотом.

Основными выводами и результатами данной работы являются:

1. Изучен процесс получения бутадиена-1,3 и очистки бутадиена-1,3 на предприятии ООО «Тольяттикаучук» в целом и более подробно стадия очистки от метилацетилена.

2. Проведен расчет материальных потоков стадии очистки бутадиена-1,3 от метилацетилена, показано, что потери бутадиена на этой стадии составляют 103,5 кг/ч или 854,5 т/год.

3. Для снижения потерь бутадиена предложено выводить содержащую метилацетилен газовую фазу из емкости №80 и охлаждать в теплообменнике №79/2 до 20-25 °С для снижения концентрации метилацетилена менее 40 % масс., перед теплообменником №79/2 подавать азот в количестве 13-20 м<sup>3</sup> при нормальных условиях.

4. Проведен расчет материального баланса потоков по новой схеме и показано, что потери бутадиена сокращаются на 60,4 кг/ч или 498,7 т/год. Это составляет 58,36 % от исходных потерь.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Платэ Н. А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. – 122 с.
2. Карпов К. А. Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса : учебник / К. А. Карпов. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 322 с.
3. Угрюмова А.С. Современное состояние и перспективы рынка бутадиена-1,3 / Материалы XI Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум».
4. Костин А. А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов / А. А. Костин — М. : Ломоносовъ, 2013. — 80 с.
5. Кучменко Т. А. Современная химия и химическая безопасность (теория и практика) : учебное пособие / Т. А. Кучменко. — Воронеж : ВГУИТ, 2019. — 53 с.
6. Уханов С. Е. Химия и технология полимерных материалов : учебное пособие : в 2 частях / С. Е. Уханов, А. Н. Чудинов. — Пермь : ПНИПУ, 2020 — Часть 1 : Химия полимерных материалов — 2020. — 155 с.
7. Нечаев А. П., Болотов В. М., Комарова Е. В., Саввин П. Н. Органическая химия — Санкт-Петербург : Лань, 2024. — 107 с.
8. Общие сведения о массообменных процесса. <https://cyberpedia.su/3x9efe.html?ysclid=lw2inbsp9y510324591> (дата обращения: 11.05.2024).
9. Процесс абсорбции. <https://studfile.net/preview/7829447/page:31/> (дата обращения: 11.05.2024).
10. Ректификация. <https://bigenc.ru/c/rektifikatsiia-bcbe0c?ysclid=lw2idd5kj9144160492> (дата обращения: 11.05.2024).
11. Специальные виды перегонки. <https://www.chem21.info/info/1471531/> (дата обращения: 11.05.2024).

12. Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В. Б. Коган. – Л.:Химия, 1971. – 432 с.
13. Разинов А. И. Процессы и аппараты химической технологии / А. И. Разинов, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2023. — 688 с.
14. Extraction of butadiene — Big chemical encyclopedia. [https://chempedia.info/info/extraction\\_of\\_butadiene/#:~:text=Separation%20of%20butadiene%20from%20other,1998%2C%207%2C483%2C000%20metric%20tons%20](https://chempedia.info/info/extraction_of_butadiene/#:~:text=Separation%20of%20butadiene%20from%20other,1998%2C%207%2C483%2C000%20metric%20tons%20) (дата обращения: 11.05.2024).
15. Jeremy Mantingh, Anton A. Kiss. Enhanced process for energy efficient extraction of 1,3-butadiene from a crude C<sub>4</sub> cut / Jeremy Mantingh, Anton A. Kiss — 2021.
16. Кириллов А.В. Расчет контактных устройств тарельчатых колонных аппаратов : учеб. пособие / А. В. Кириллов. — Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КНАГТУ», 2014. — 70 с.
17. Воронин В.М., Игнатова Е.В. Расчет ректификационной колонны с различными контактными устройствами : учеб. пособие по курсовому проектированию / В. М. Воронин, Е. В. Игнатова ; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2021. – 90 с.
18. Способ очистки бутадиена от ацетиленовых углеводородов. Патент SU №1032726, МПК: А1 (кл. С07С 7/08, С07С 1/167), опубл. 1996.09.20.
19. Extractive distillation process for recovering butadiene from C<sub>4</sub> hydrocarbon mixtures. Patent US 8,252,150, B1. Date of Patent: Aug.28, 2012.
20. ГОСТ 32421-2013 «Классификация химической продукции, опасность которой обусловлена физико-химическими свойствами. Методы испытаний взрывчатой химической продукции».
21. Производство ацетилена / В.Н. Антонов, А.С. Лapidус. – Издательство «Химия», Москва, 1970. – 418 с.

22. "Acetylene," in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. [https://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema\\_3/acetileno\\_a01\\_097.pdf](https://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_3/acetileno_a01_097.pdf).

23. Способ раздельного и/или совместного получения метилацетилена и аллена. Патент РФ №: 2120932, МПК: С1 (кл. С07С 7/08, 11/14, 11/22), опубл. 27.10.1998.

24. Технический отдел ООО «Тольяттикаучук». Технический регламент Д-4.

25. Технический отдел ООО «Тольяттикаучук». Инструкции ТК-ИОТ-01-20-Д-4 аппаратчика экстрагирования 6 разряда ред. 2.

26. Технический отдел ООО «Тольяттикаучук». Спецификация основного технологического оборудования и технических устройств.

27. Способ получения чистого 1,3-бутадиена. Патент РФ №: 2754823, МПК С2 (кл. С07С 7/04, В01Д 3/14, С07С 7/08, С07С 11/167), опубл. 07.09.2021.

28. Избирательная экстракция олефинов. Патент РФ №: 2617692 С2 (кл. С07С 7/08, С07С 9/10, С07С 7/08, С07С 11/08, В01Д 3/34), опубл. 26.04.2017.

29. Simplified process for isolating pure 1,3-butadiene. Patent US 10,968,152 B2. Date of Patent: Apr.6, 2021.

30. Method for obtaining pure 1,3-butadiene. Patent US 11,034,631 B2. Date of Patent: Jun.15, 2021.

31. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей// Н. Б. Варгафтик – М.: «Наука», 1972, 301 с.