

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 кафедры)

18.03.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

18.03.01 «Химия и технология органических и неорганических веществ»

(профиль)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему    Разработка способа очистки альфа-метилстирола – возврата от  
балластных примесей в производстве синтетических бутадиен-  
стирольных каучуков

Обучающийся

А.А. Симонова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, Ю. Н. Орлов

(ученая степень, ученое звание, Инициалы Фамилия)

## **Аннотация**

Название дипломной работы – разработка способа очистки альфа-метилстирола – возврата от балластных примесей в производстве синтетических бутадиен-стирольных каучуков.

Выпускная квалификационная работа содержит 97 страниц, включая приложения, 17 рисунков, 16 таблиц и 24 источника используемой литературы.

Объектом исследования является производство сополимерных бутадиен-стирольных каучуков на ООО «Тольяттикаучук».

Целью выпускной квалификационной работы является повышение эффективности производства сополимерных бутадиен-стирольных каучуков за счёт снижения содержания балластных примесей в возвратном альфа-метилстироле. Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи, связанные с разработкой технологической схемы очистки альфа-метилстирола от примесей.

Работа состоит из трех основных частей. Обзорная часть посвящена изучению физико-химических свойств альфа-метилстирола, способам его получения и выделения из побочных продуктов кумольного метода, а также обоснованию по очистке альфа-метилстирола методом ректификации. Технологическая и расчетная части содержат технологические схемы циркуляции потока альфа-метилстирола – возврата, модернизации узла дистилляции альфа-метилстирола – возврата и расчет колонны ректификации непрерывного действия. Расчет колонны азеотропной ректификации периодического действия представлен в приложении А.

Заключение содержит выводы по работе, в которых отражены достоинства и недостатки разработанных способов очистки альфа-метилстирола – дистиллята от балластных примесей.

## **Abstract**

The title of the graduation work is «Development of a method for purification of alpha-methylstyrene – return from ballast impurities in the production of synthetic styrene butadiene rubbers».

The final qualifying work contains 97 pages, including appendices, 17 figures, 16 tables and 24 sources of literature.

The object of the study is the production of copolymer butadiene-styrene rubber on LLC «Togliattikauchuk».

The aim of the work is to give some information about is to increase the efficiency of the production of copolymer butadiene-styrene rubber by reducing the ballast content of impurities in return alpha-methylstyrene. In order to achieve this goal, it is necessary to solve the tasks related to the development of a technological scheme for the purification of alpha-methylstyrene impurities.

The work consists of three main parts. The review part is devoted to the study of the physico-chemical properties of alpha-methylstyrene, methods for its preparation and isolation from the by-products of the cumulus method, as well as the justification for the purification of alpha-methylstyrene by rectification. The technological and computational parts contain technological schemes for the circulation of the alpha-methylstyrene –return flow, modernization of the alpha-methylstyrene –return distillation unit and calculation of a continuous distillation column. The calculation of the azeotropic distillation column of periodic action is presented in Appendix A.

The conclusion contains conclusions on the work, which reflect the advantages and disadvantages of the developed methods of purification of alpha-methylstyrene distillate from ballast impurities.

## Содержание

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                                           | 6  |
| 1 Литературный обзор .....                                                                                              | 7  |
| 1.1 Физико-химические свойства альфа-метилстирола .....                                                                 | 7  |
| 1.2 Промышленные способы получения альфа-метилстирола .....                                                             | 8  |
| 1.2.1 Получение альфа-метилстирола каталитическим<br>дегидрированием изопропилбензола .....                             | 9  |
| 1.2.2 Получение альфа-метилстирола кумольным методом .....                                                              | 10 |
| 1.2.3 Химизм, физико-химические и кинетические закономерности<br>кумольного метода .....                                | 15 |
| 1.3 Способы разделения и очистки побочных продуктов<br>промышленного получения фенола и ацетона.....                    | 20 |
| 1.4 Патентный поиск.....                                                                                                | 26 |
| 1.5 Обоснование решения по очистке альфа-метилстирола от<br>примесей изопропилбензола методом ректификации.....         | 28 |
| 2 Технологическая часть .....                                                                                           | 32 |
| 2.1 Существующая технологическая схема циркуляции потока<br>альфа-метилстирола дистиллята на ООО «Тольяттикаучук» ..... | 32 |
| 2.1.1 Описание технологической схемы стадии дегазации .....                                                             | 32 |
| 2.1.2 Описание технологической схемы стадии дистилляции .....                                                           | 36 |
| 2.2 Модернизация технологической схемы стадии дистилляции на<br>ООО «Тольяттикаучук» .....                              | 38 |
| 2.2.1 Внедрение в технологическую схему колонны ректификации<br>непрерывного действия .....                             | 38 |
| 2.2.2 Блок-схема очистки альфа-метилстирола азеотропной<br>ректификацией периодического действия.....                   | 40 |
| 3 Расчетная часть.....                                                                                                  | 42 |
| 3.1 Расчёт ректификационной колонны непрерывного действия<br>для разделения бинарной смеси изопропилбензол – альфа-     |    |

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| метилстирол .....                                                                                                                                                 | 43 |
| 3.1.1 Расчет равновесных составов жидкости и пара для бинарной смеси изопропилбензол – альфа-метилстирол.....                                                     | 43 |
| 3.1.2 Материальный баланс процесса .....                                                                                                                          | 48 |
| 3.1.3 Скорость пара и диаметр колонны .....                                                                                                                       | 50 |
| 3.1.4 Определение высоты колонны.....                                                                                                                             | 55 |
| 3.1.5 Расчет гидравлического сопротивления .....                                                                                                                  | 64 |
| 3.1.6 Расчет теплового баланса процесса .....                                                                                                                     | 67 |
| Заключение .....                                                                                                                                                  | 70 |
| Список используемой литературы и используемых источников.....                                                                                                     | 71 |
| Приложение А Расчет ректификационной колонны периодического действия для отделения азеотропной смеси изопропилбензол – гидроксиацетон от альфа-метилстирола ..... | 75 |

## Введение

Альфа-метилстирол используется в качестве мономера на производстве ООО «Тольяттикаучук» для получения латексов и каучуков товарного назначения. Технологическая схема производства предполагает подачу свежего и циркуляцию возвратного альфа-метилстирола. Поток альфа-метилстирола-ректификата, смешиваясь с альфа-метилстиролом-дистиллятом, накапливает в себе примеси, в большей степени примеси изопропилбензола.

Очистка альфа-метилстирола дистиллята имеет важное технологическое значение, так как примеси, находящиеся в потоке мономера требуют значительных энергетических затрат на циркуляцию их возрастающего количества. Вследствие вышеупомянутых факторов снижается энергоёмкость и эффективность технологической схемы производства.

Целью данной квалификационной работы является повышение эффективности производства сополимерных бутадиен-стирольных каучуков за счёт снижения содержания балластных примесей в возвратном альфа-метилстироле. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить промышленные способы получения альфа-метилстирола и его очистки от примесей, составы и свойства азеотропных смесей изопропилбензола;
- рассчитать равновесные составы жидкости и пара в смесях альфа-метилстирола с изопропилбензолом и компонентом, образующим азеотропную смесь;
- рассчитать колонны ректификации возвратного альфа-метилстирола непрерывного и периодического действия;
- разработать технологическую схему очистки альфа-метилстирола от примесей

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Физико-химические свойства альфа-метилстирола

«Альфа-метилстирол  $C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$  – бесцветная жидкость, кипящая при 161-162°C. Он полимеризуется медленнее стирола, что облегчает его выделение из реакционных смесей и хранение. В производстве синтетических каучуков (сополимеризацией с бутадиеном) альфа-метилстирол применяют наравне со стиролом, но для выработки пластических масс его используют в ограниченном количестве» [8].

Данный углеводород применяется в промышленности для получения сополимерных бутадиен-альфа-метилстирольных каучуков. Он имеет специфичный запах, плохо растворим в воде (не более 0,01%) и хорошо растворим в растворителях органического происхождения. С воздухом он образует горючие смеси, токсичен. «Предельно допустимая концентрация альфа-метилстирола в воздухе производственных помещений не более 5 мг/м<sup>3</sup>» [5]. При хранении на воздухе альфа-метилстирол может окислиться до формальдегида и ацетохинона.

«Альфа-метилстирол используется в производстве акрилонитрил-бутадиен-стирольных смол и сополимеров, которые улучшают ударопрочные и термостойкие свойства полимеров, специальных сортов пластмасс, резины и защитных покрытий. Альфа-метилстирол улучшает прозрачность покрытий и смол. Низкомолекулярные жидкие полимеры используются в качестве пластификаторов в красках, восках, клеях и пластмассах» [21].

«В зависимости от области применения мировой рынок альфа-метилстирола был разделен на смолы, пластификаторы, клеи, воски, покрытия, химические промежуточные продукты и отделочные средства» [20].

Альфа-метилстирол подвергается реакциям радикальной полимеризации, которые имеют практическое значение. Радикальная

полимеризация осуществляется в растворителях или в массе непрерывными методами, а также периодическими методами – в суспензиях и эмульсиях. Предельная температура полимеризации альфа-метилстирола 61°C. Данный мономер легко вступает в реакцию сополимеризации со стиролом, акрилонитрилом, бутадиеном и другими ненасыщенными соединениями. Полимеризация может протекать как по радикальному, так и по ионному механизму, а частности – по анионному, например под действием амида натрия.

В таблице 1 представлены требуемые характеристики альфа-метилстирола как исходного сырья, используемого на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

Таблица 1 – Характеристики исходного сырья

| Регламентируемые показатели                                          | Значение показателей                                     | Метод испытания                                     |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1. Внешний вид                                                       | Прозрачная/желтоватая жидкость без механических примесей | ТУ 2414-018-47773778-2006, 1 сорт (не менее 99,7 %) |
| 2. Массовая доля альфа-метилстирола, %, не менее                     | 99,7                                                     |                                                     |
| 3. Массовая доля изопропилбензола и стирола, %, не более             | 0,03                                                     |                                                     |
| 4. Цветность по платиново – кобальтовой шкале (по Ханзену), не более | 15                                                       |                                                     |
| 5. Показатель преломления при 20°C                                   | 1,5378-1,5390                                            |                                                     |
| 6. Массовая доля полимера, %, не более                               | 0,001                                                    |                                                     |
| 7. Массовая доля фенола, %, не более                                 | 0,0005                                                   |                                                     |

## 1.2 Промышленные способы получения альфа-метилстирола

В промышленности существует два основных способа получения альфа-метилстирола:

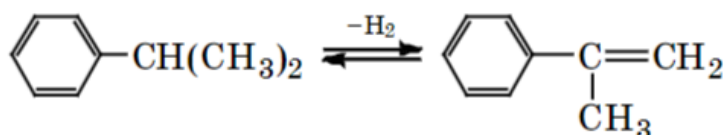


Первый способ получения – каталитическое дегидрирование изопропилбензола.

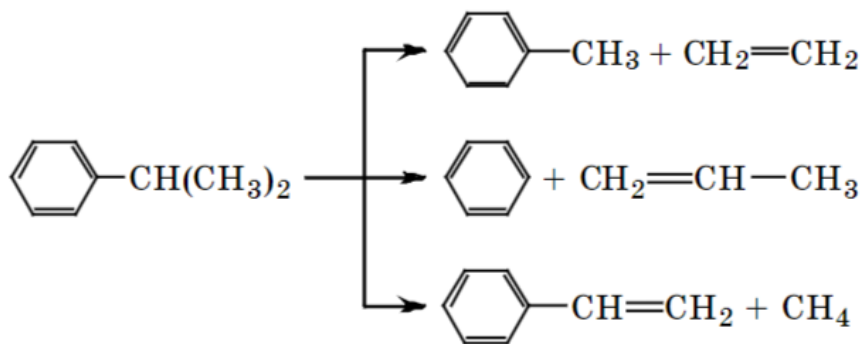
Во втором случае ароматическое соединение является побочным продуктом получения фенола и ацетона кумольным методом.

### 1.2.1 Получение альфа-метилстирола каталитическим дегидрированием изопропилбензола

Реакция дегидрирования изопропилбензола представлена ниже:



Реакция идет с увеличением объема и поглощением тепла. Следовательно, наиболее благоприятными для неё являются повышенная температура и низкие парциальные давления. «Для повышения глубины превращения сырья его разбавляют водяным паром. Одновременно с основной реакцией протекают и побочные – распада и уплотнения» [16]. «В результате образуются метилбензол и стирол, а кроме того, идет образование этилена, пропилена, метана и этана» [16]:



«В процессе дегидрирования этилбензола и изопропилбензола в основном используются катализаторы на основе оксидов железа. В частности, отечественный катализатор К-22 содержит 69–73 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Подаваемый в систему водяной пар газифицирует углистые отложения на катализаторе, благодаря чему срок службы катализатора возрастает до 1,5–2 лет без регенерации. Процесс ведут при температуре 560–580°C. Аппаратурное оформление процесса дегидрирования этилбензола и

изопропилбензола аналогично оформлению процесса дегидрирования бутенов. Чаще всего применяются реакторы адиабатического типа с использованием в качестве теплоносителя перегретого водяного пара» [16].

Продукт дегидрирования, так называемое печное масло, содержит в своем составе целевой альфа-метилстирол и ряд побочных продуктов. Пример состава печного масла приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав печного масла

| Компоненты        | Содержание, масс. % |
|-------------------|---------------------|
| Альфа-метилстирол | 39,5                |
| Изопропилбензол   | 55,5                |
| Бензол            | 1,8                 |
| Толуол            | 3,0                 |
| Смола             | 0,2                 |

Выделение и очистка альфа-метилстирола из печного масла осуществляется посредством ректификации под глубоким вакуумом. В результате ректификации часть изопропилбензола выделяется и подается на производство заново, а другая часть используется в качестве флегмы. Альфа-метилстирол ректификат на выходе имеет следующий состав [5]:

- альфа-метилстирол – 99,7% масс.;
- фенол – не более 0,002 % масс.;
- стирол – не более 0,05 % масс.;
- полимеры – отсутствие.

### **1.2.2 Получение альфа-метилстирола кумольным методом**

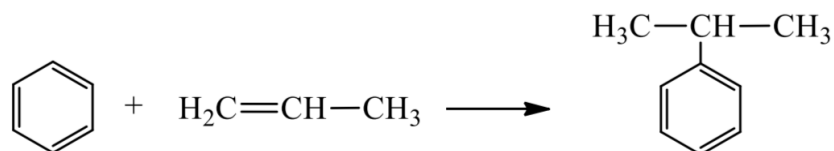
«Как таковой фенол практически не используется. Но благодаря тому, что его молекула включает два умеренно реакционноспособных фрагмента (ароматическое кольцо и ОН-группа), каждый из которых может быть вовлечен в дальнейшие превращения, фенол является основой для синтеза многих важных химических продуктов» [6].

«Технология получения фенола и ацетона окислением изопропилбензола была разработана на основе исследований П.Г. Сергеева,

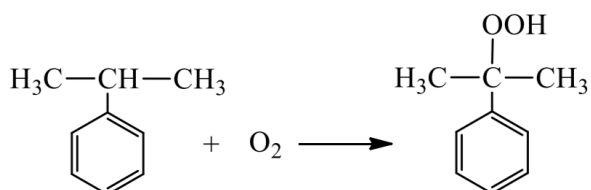
Б.Д. Кружалова, Р.Ю. Удриса и М.С. Немцова, первый завод был введен в строй в 1949 г. в СССР. Реакция была открыта в 1942 г. Р.Ю. Удрисом» [9].

Процесс состоит из трех стадий, в общем случае их можно представить в следующем виде:

«На первой стадии алкилированием бензола пропиленом получают изопропилбензол» [10]:

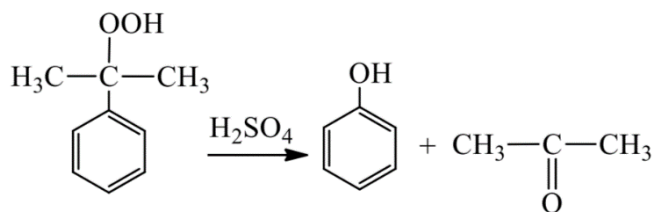


На второй стадии происходит окисление изопропилбензола кислородом воздуха, в результате продуктом реакции является гидропероксид изопропилбензола:



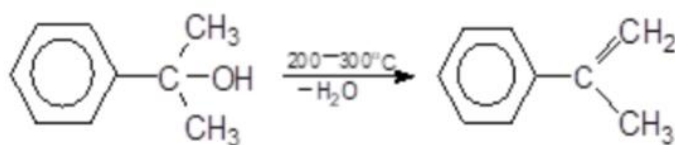
«Около 98% изопропилбензола используется в производстве фенола и его побочного продукта, ацетона, с использованием гидропероксида изопропилбензола в качестве химического промежуточного продукта» [23].

На завершающей стадии гидропероксид подвергается разложению в присутствии серной кислоты, продуктами реакции являются целевые фенол и ацетон:



На данном этапе побочным продуктом является альфа-метилстирол. Компоненты, содержащиеся в получаемом гидропероксиде изопропилбензола, вступают в побочные реакции на стадии его разложения. Одним из таких компонентов является диметилфенилкарбинол, который разлагается до альфа-метилстирола.

Реакция дегидрирования диметилфенилкарбинола представлена ниже:



Как и большинство других процессов дегидратации спиртов данное превращение осуществляется под влиянием окиси алюминия при температуре 200-320°C.

Кумольный метод неидеален, несмотря на длительную эксплуатацию. Множество стадий метода требуют значительных капитальных затрат, а также из-за многостадийности выход фенола становится труднодостижимым.

Алкилирование бензола в изопропилбензол производится пропиленом в присутствии безводного хлорида алюминия –  $\text{AlCl}_3$ . «В качестве катализаторов алкилирования, кроме  $\text{AlCl}_3$ , можно использовать  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , безводную  $\text{HF}$ ,  $\text{BF}_3$ , фосфорную кислоту на носителях, алюмосиликаты и цеолиты. В зависимости от применяемого катализатора процесс алкилирования протекает в гомогенной или гетерогенной системе, в паровой или жидкой фазах. Процесс с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  проводят в жидкой фазе при 10-40°C и 0,1-1,0 МПа; концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 90-98%, мольные соотношения бензол:пропилен = 6:1, объемное соотношение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к углеводородной фазе 1:1. Процесс с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  осуществляется в газовой фазе при 225-275°C и 2-6 МПа, соотношении бензол:пропилен = 3:1. С алюмосиликатами или цеолитами – в жидкой или газовой фазе при 200-400 °C под давлением, с  $\text{HF}$  – в жидкой фазе при 10-40°C» [9].

Далее полученный изопропилбензол подвергается окислению до гидропероксида. «Окисление изопропилбензола проводится в реакторах тарельчатого типа, в которых жидкость перетекает сверху вниз, а воздух движется противотоком – снизу вверх. Над каждой тарелкой расположены холодильные элементы, которые поддерживают заданную температуру: 120 °C – на верхней тарелке и до 100 °C – в кубе» [9].

Концентрированный до  $\approx 90\%$  гидропероксид изопропилбензола имеет в своем составе примеси различных продуктов окисления изопропилбензола. В таблице 3 [11] приведен пример состава гидропероксида, полученного при окислении изопропилбензола:

Таблица 3 – Сырье, используемое для разложения

| Компоненты                     | Содержание, масс. % |
|--------------------------------|---------------------|
| Гидропероксид изопропилбензола | 82,55               |
| Изопропилбензол                | 11,88               |
| Диметилфенилкарбинол (ДМФК)    | 3,97                |
| Ацетофенон                     | 0,61                |
| Вода                           | 0,06                |
| Дикумилпероксид (ДКП)          | 0,62                |
| Фенол                          | 0,02                |
| Неидентифицируемые             | 0,29                |
| Сумма                          | 100                 |

Далее полученный гидропероксид изопропилбензола подвергается разложению под действием кислоты на фенол и ацетон при температуре примерно  $60^{\circ}\text{C}$ .

«Технология разложения ГПИПБ на фенол и ацетон состоит из следующих основных стадий: приготовление катализаторного раствора в виде 3 % раствора серной кислоты в ацетоне, разложение ГПИПБ, ректификация с выделением ацетона и фенола» [9].

Кислотное разложение происходит при повышенной скорости и большим экзотермическим эффектом ( $2080 \text{ кДж/кг}$  ГПИПБ), поэтому возникает необходимость интенсивного отвода тепла. Тепло реакции отводится за счет испарения ацетона.

Побочные продукты окисления гидропероксида изопропилбензола также вступают в реакцию кислотного разложения, образующиеся компоненты отгоняются путем ректификации. В таблице 4 отражен пример [11] состава смеси полученных продуктов разложения.

Таблица 4 – Состав реакционной массы разложения ГПИПБ

| Компоненты                  | Содержание, масс.% |
|-----------------------------|--------------------|
| Фенол                       | 40,75              |
| Ацетон                      | 44,56              |
| Дикумилпероксид (ДКП)       | 0,14               |
| Диметилфенилкарбинол (ДМФК) | 0,07               |
| Кумилфенолы                 | 0,18               |
| Сумма димеров АМС           | 0,12               |
| Ацетофенон                  | 0,51               |
| АМС                         | 2,58               |
| Изопропилбензол             | 9,69               |
| Гидроксиацетон              | 0,04               |
| Оксид мезитила              | 0,01               |
| Неидентифицируемые          | 0,46               |
| Вода                        | 0,89               |
| Сумма                       | 100                |

Важным критерием селективности процесса разложения является выход побочного продукта – альфа-метилстирола, который имеет технологическую ценность. Альфа-метилстирол после ректификации либо гидрируется в изопропилбензол и отправляется на рецикл, либо же выделяется как целевой товарный продукт. «Подходы к увеличению значения выхода альфа-метилстирола в основном основываются на изменении соотношения фенол – ацетон – вода – изопропилбензол – серная кислота» [1]. «В случае изменения состава реакционной среды (до 20 масс.% изопропилбензола при мольном соотношении ацетон–фенол до 1,5:1) в сочетании с применяемыми в процессе реакторами смешения и вытеснения достигается выход АМС 80%» [1]. Альфа-метилстирол, выделенный в качестве целевого продукта в технологии кумольного метода имеет следующий состав, отраженный в таблице 5:

Таблица 5 – Состав АМС ректификата, (масс.%)

| Состав АМС ректификата, (масс.%) |       |
|----------------------------------|-------|
| Альфа-метилстирол                | 99,9  |
| Бутадиен                         | 0,015 |
| Изопропилбензол                  | 0,022 |
| Стирол                           | 0,061 |

Альфа-метилстирол с содержанием основного вещества 99,7-99,9% используется в качестве мономера в технологических процессах полимеризации. В частности на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

### **1.2.3 Химизм, физико-химические и кинетические закономерности кумольного метода**

Так как ценным побочным продуктом данного метода является альфа-метилстирол, то далее были рассмотрены две из трех стадий процесса, благодаря которым он получается, а именно:

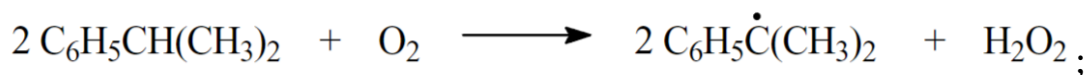
- окисление изопропилбензола в гидропероксид изопропилбензола;
- сернокислородное разложение гидропероксида до целевых фенола и ацетона.

«Окисление изопропилбензола проводится в жидкой фазе при температуре 110-130 °С и под давлением 0,3-0,5 МПа, кислородом воздуха или техническим кислородом. Окислению чистого изопропилбензола предшествует индукционный период около 1,5 ч. Для сокращения индукционного периода к изопропилбензолу добавляют небольшое количество готового гидропероксида изопропилбензола. Значительное уменьшение периода индукции достигается также при проведении процесса в присутствии меди или солей Na, K, Mg» [9].

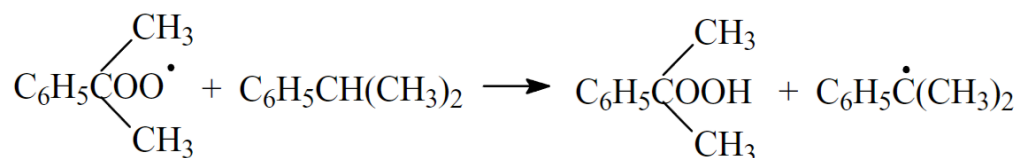
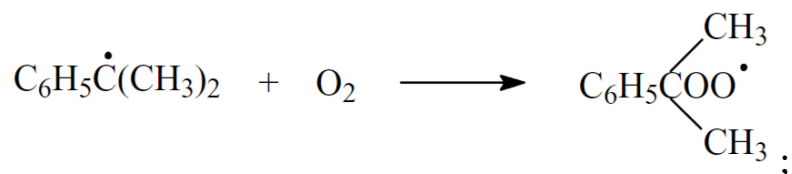
«Ингибиторы (фенол, олефины, серосодержащие соединения) сильно тормозят процесс, приводя к появлению индукционного периода, поэтому исходные углеводороды должны быть тщательно очищены от нежелательных примесей» [8]. Поэтому изопропилбензол, полученный в присутствии твердого фосфорно-кислотного катализатора, не подходит для окисления.

«Процесс идет по радикально-цепному механизму (выше 100 °С приобретает вырожденно-разветвленный характер) через следующие стадии:» [9].

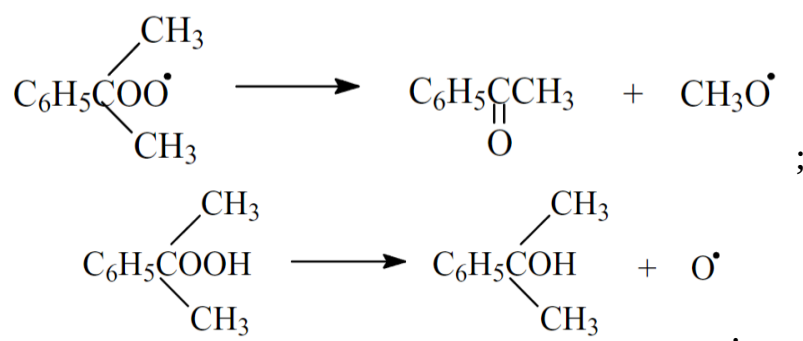
- инициирование (зарождение цепи) – тримолекулярное инициирование (энергия связи  $D_{C-H} \ll 376$  кДж/моль):



– продолжение цепи:



«Пероксирадикал и гидропероксид могут распадаться с образованием ацетофенона и диметилфенилкарбинола соответственно:» [9]



Образование побочных продуктов при получении гидропероксидов невозможно исключить. «Причем спирт – диметилфенилкарбинол является последовательным продуктом превращения гидропероксида, а кетон образуется параллельно с ним из пероксидного радикала» [8]. Данная закономерность отражена в характере кинетических кривых, изображенных на рисунке 1 [8].



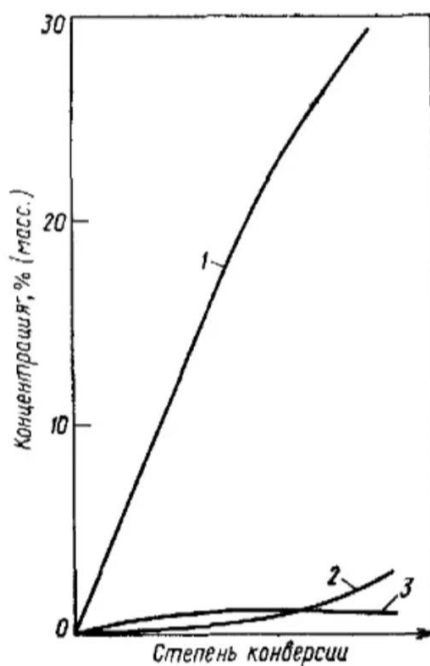
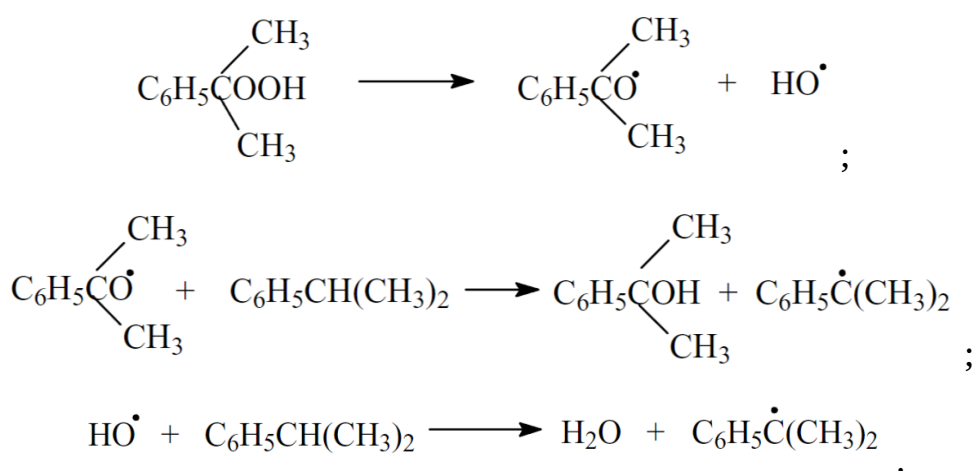


Рисунок 1 – Зависимость накопления продуктов окисления  
изопропилбензола от степени конверсии:

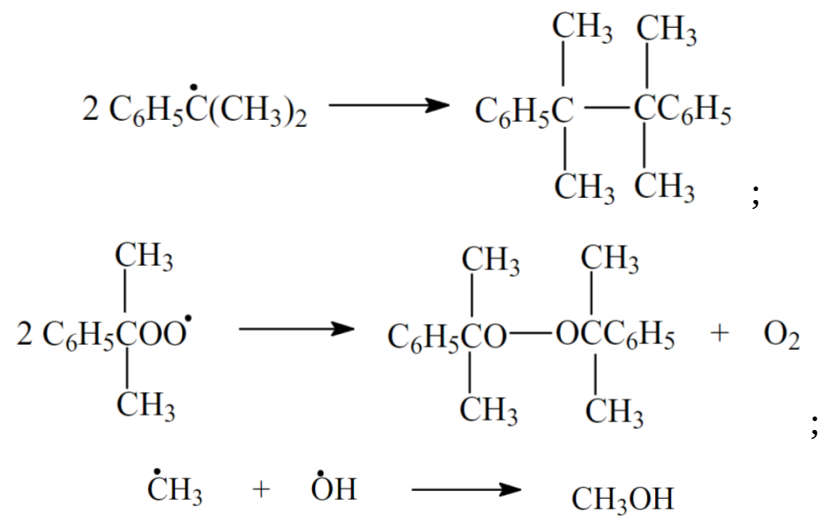
1 – гидропероксид изопропилбензол; 2 – диметилфенилкарбинол; 3 –  
ацетофенон.

«Вырожденное разветвление цепи происходит за счет термического  
разложения гидропероксида:» [9]

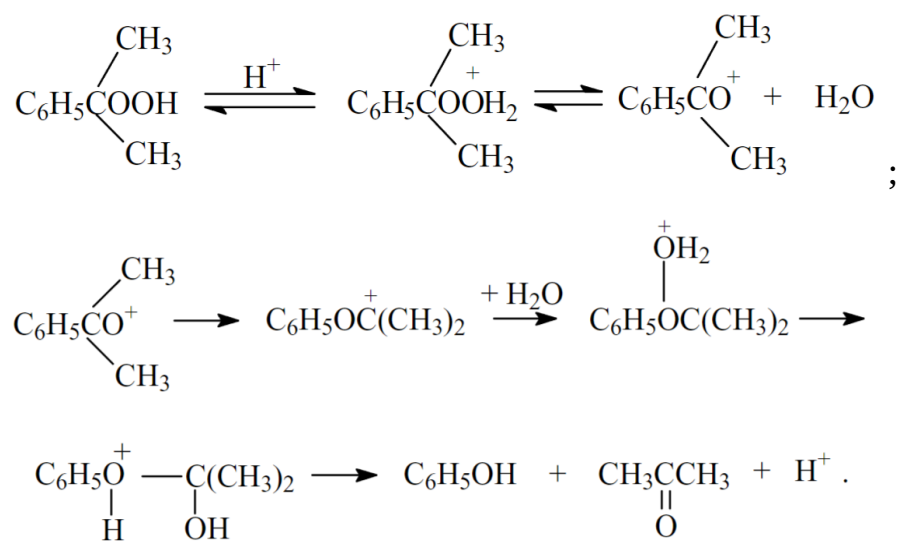


Чтобы избежать превращений радикалов в ряд побочных продуктов,  
например в диметилфенилкарбинол, степень конверсии изопропилбензола  
поддерживают в пределах 30%.

Обрыв цепи:

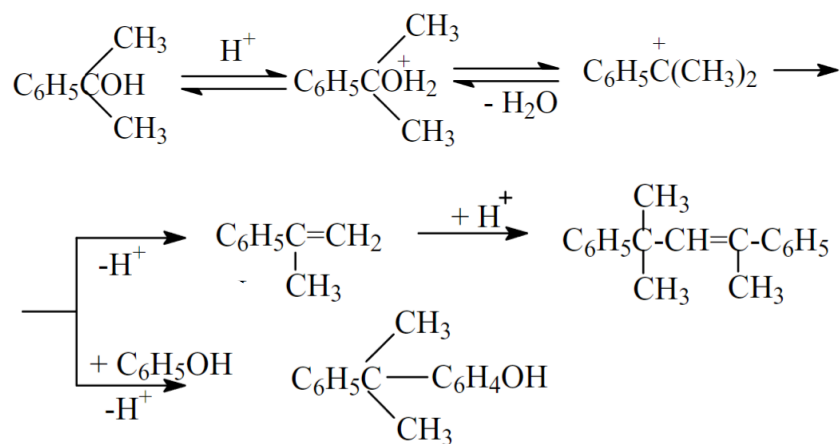


«Разложение гидропероксида на фенол и ацетон происходит под действием серной кислоты (0,1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Реакция протекает по ионному механизму с промежуточным образованием катионов. В свою очередь, перегруппировка катиона с миграцией фенильной группы к кислородному атому и взаимодействие его с водой, приводит впоследствии к образованию фенола и ацетона:» [9]

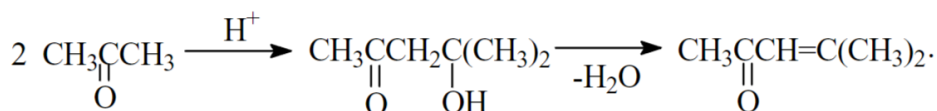


«Технический гидропероксид изопропилбензола содержит в своем составе количества ацетофенона и диметилфенилкарбинола. Посредством

дегидратации из диметилфенилкарбинола, который является наиболее реакционноспособным побочным продуктом, образуется альфа-метилстирол и его димеры, а также кумилфенол и смолистые вещества:» [9]



«При повышении концентрации кислоты и температуры возможны реакции альдольной конденсации ацетофенона и ацетона с образованием, в случае последнего, оксида мезитила:» [9]



«В кинетическом отношении кислотное разложение характеризуется очень высокой скоростью, причем практически полное превращение в присутствии 0,05-0,1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в расчете на гидропероксид) при 50-60°C достигается за 2-3 минуты. Реакция тормозится водой и ускоряется образующимся фенолом, имея первые порядки по кислотному катализатору и гидропероксиду» [9].

«Ввиду высокой скорости процесса при его промышленной реализации очень важен эффективный отвод большого количества выделяющегося тепла: 2080 кДж на 1 кг гидропероксида» [8]. Для реализации этой цели прежде всего применяют продукты реакции или ацетон в качестве разбавителей.

### **1.3 Способы разделения и очистки побочных продуктов промышленного получения фенола и ацетона**

Способы разделения побочных продуктов получения фенола и ацетона относятся к производству фенола высокой степени чистоты, а также к выделению ценных побочных продуктов, впоследствии определяющихся как товарные. К примесям, ухудшающим свойства товарных продуктов, можно отнести «алкилароматические, непредельные, карбонильные соединения, в частности изопропилбензол, альфа-метилстирол (АМС), оксид мезитила (ОКМ), форон, 2-метилбензо-фуран (2-МБФ), гидроксиацетон (ГА), крезолы, альдегиды и др» [4]. «Существуют различные способы разделения образующихся примесей, но все они базируются на фундаментальном процессе ректификации. Сложность схемы ректификации, получаемых в данном процессе смесей, заключается в наличии многочисленных точек – максимальных, минимальных и тангенциальных азеотропов» [4].

Как указано в патенте SU 1710541 A1, который можно считать классическим примером, «для очистки исходный фенол подвергается первичной ректификации в двух последовательно расположенных колоннах на две фракции при их соотношении 1:(1-4)» [12]. «При этом первую фракцию с повышенным содержанием примесей подвергают повторной дистилляции в 3-й колонне с отбором дистиллята, который расслаивают на водный и органический слой, содержащий примеси, его выводят из системы, а водный возвращают на орошение 3-й колонны. При этом кубовый продукт 3-й колонны, содержащий воду и фенол в соотношении (0,15-2):1, смешивают с второй фракцией первой ректификации и подвергают перегонке в 4-й колонне с выделением дистиллята – смеси фенола и примесей, который возвращается в 3-ю колонну, и кубового остатка – фенола» [12].

На рисунке 2 приведена технологическая схема способа.

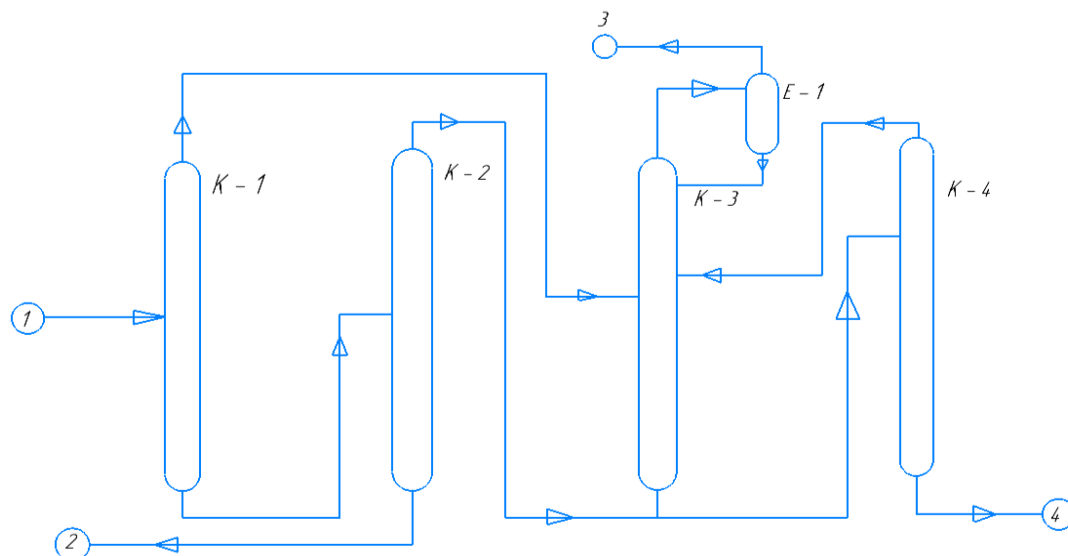


Рисунок 2 – Технологическая схема ректификации фенольного потока

К-1,2 – колонны выделения фракций фенола; К-3 – колонна ректификации 1-й фракции с водой; К-4 – колонна ректификации и осушки 1-й и 2-й фракции; Е-1 – флорентийский сосуд.

Потоки: 1 – фенольный поток; 2 – фенольная смола; 3 – фракция примесей; 4 – очищенный фенол.

Согласно данной патентной заявке содержание примесей в товарном феноле достигает 0,07 %. Существует множество способов выделения побочных продуктов, но в промышленной практике в общем случае процесс осуществляется по двум технологическим схемам. «По первой из них нейтрализованные и отделенные от водно-солевого раствора продукты разложения ГПК поступают в ректификационную колонну, где из них выделяется ацетоновая фракция, в процессе дальнейшей обработки которой получают товарный ацетон. Продуктовый поток из куба колонны выделения ацетоновой фракции направляется в колонну, в которой в виде кубового продукта выделяются высококипящие примеси (фенольные смолы), а дистиллят – фенольная фракция – направляется в колонну гетероазеотропной ректификации. В этой колонне, за счет добавления воды, отгоняются

изопропилбензол и органические примеси (в частности альфа-метилстирол), образующие с водой азеотропные смеси, температуры кипения которых ниже, чем у азеотропной смеси «вода-фенол». Причем количество вводимой в эту колонну воды не должно превышать необходимого минимума, чтобы не вовлекать в отгон избыточное количество фенола. После конденсации отгон этой колонны расслаивается на водный слой, поступающий на орошение колонны, и органический слой, который направляется на дальнейшую переработку с целью выделения изопропилбензола, отправляющегося на стадию синтеза ГПК, и альфа-метилстирола (АМС). АМС имеет самостоятельную потребительскую ценность, но обычно гидрируется с получением изопропилбензола, также рециркулирующего на стадию синтеза ГПК. Снизу колонны гетероазеотропной ректификации выводится фенол-сырец, направляемый на дальнейшую переработку с целью получения фенола товарных кондиций» [13]. «Переработка включает в себя еще одну стадию ректификации, на которой отгоняются остаточные в феноле смолы, которые выводятся из технологической схемы в качестве кубового остатка и, в некоторых производствах, конвертируются в следствии пиролиза в дополнительное количество фенола.

По другой схеме продукты разложения ГПК, поступающие в первую ректификационную колонну, разделяются с получением в дистилляте широкой фракции, содержащей, помимо ацетона, основное количество изопропилбензола и альфа-метилстирола. Полнота извлечения изопропилбензола и АМС достигается в процессе гетероазеотропной ректификации с водой, которая содержится в питании колонны, поступает в нее с орошением (масляный слой от расслаивания сконденсированного отгона) и с частью рециркулирующего в питание колонны водного слоя. Из куба этой колонны выводится фенольный поток, который затем перерабатывается по схеме, описанной в первом случае. То есть от фенольного потока сначала отгоняются высококипящие смолы, а далее методом азеотропной ректификации осуществляется очистка от остатков

органических примесей. Несмотря на то, что исходя из второго варианта, стадия получения товарного ацетона усложняется, можно добиться меньшего содержания ацетола (гидроксиацетона) в фенольной фракции, выводимой из куба первой по ходу сырья колонны, чем при работе по первой схеме (0,1-0,2 %). Но даже при этом содержание ацетола составляет 200 ppm» [13]. Гидроксиацетон (ГА) значительно ухудшает качество товарного фенола. «Негативное влияние ГА на качество фенола проявляется в том, что непосредственно в колоннах ректификации протекает реакция конденсации ГА с фенолом с образованием 2-метил-бензофурана (2-МБФ)» [4].

«В промышленных способах очистки от ГА также используется азеотропная ректификация, если быть точнее, то в технологии, где содержание изопропилбензола в продуктах разложения гидропероксида изопропилбензола (ГПК) равно ~12% (мас.), используют две колонны азеотропно-экстрактивной ректификации с двумя различными азеотропными агентами. В колонне разделения ацетонового и фенольного потоков очистка фенола от ГА осуществляется комбинированным разделяющим агентом, подаваемым с питанием колонны» [2]. «В составе питания массовое соотношение смеси изопропилбензола и АМС и воды должно соответствовать азеотропному, тогда выполняется основное условие очистки фенола от ГА. Промышленный опыт эксплуатации подтверждает, что фенольный поток, выходящий из колонны азеотропно-экстрактивной ректификации, в проектом режиме содержит 0,0008— 0,001% (мас.) ГА. Для очистки фенола от 2-МБФ в данной технологии на колонне доочистки фенола от углеводородов и 2-МБФ используют в качестве азеотропного агента воду, которая подается на флегму в таком количестве, чтобы в большей части колонны на тарелках концентрация воды превышала 90% (мол.). Это обеспечивает нужную степень очистки фенола от 2-МБФ. Промышленный опыт эксплуатации подтверждает, что фенольный поток, выходящий из колонны доочистки фенола от углеводородов и 2-МБФ, в проектом режиме содержит не более 0,0003—0,0005%(масс.) 2-МБФ.

Именно таким способом удастся в данной технологии осуществить требуемую для промышленного процесса очистку фенола от ГА и 2-МБФ. В технологии, где содержание изопропилбензола в продуктах разложения ГПК составляет 28—30% (масс.), очистку фенольного потока от ГА и 2-МБФ осуществляют в условиях азеотропно-экстрактивной ректификации с использованием одной колонны» [2]. «Одновременная очистка фенола от ГА и от 2-МБФ невозможна, в колонну для полного отгона изопропилбензола и АМС от фенола на флегму вынуждены подавать воду. Это приводит к очистке фенола от 2-МБФ, но к неполной очистке от ГА. В случае неполного отгона изопропилбензола и АМС, что происходит при подаче на флегму органической фазы, получаемый кубовый фенольный поток очищается от ГА, но будет содержать повышенное количество 2-МБФ, так как его отгонка из смеси продуктов, не содержащей воды, в принципе является нерешаемой задачей. Промышленный опыт эксплуатации данной технологии подтверждает, что фенольный поток, выходящий из колонны отгона углеводородов содержит значительное количество ГА (~0,01%(мас.)) даже в проектном режиме, не говоря уже о режимах работы колонны при повышенной нагрузке или при часто встречающихся в практике нарушениях проектного режима.

Следует отметить, что все подходы к разделению продуктов, содержащих ГА и 2-МБФ, с помощью методов ректификации, включая азеотропно-экстрактивную ректификацию, оказались чрезвычайно энергоемкими, недостаточно эффективными, капиталоемкими и высокочрезвычайными. Прежде всего, чтобы кардинально решить проблему, были созданы технологии, исключающие образование 2-МБФ на стадии каталитической очистки фенола, что позволяет значительно упростить работу колонн азеотропно-экстрактивной ректификации и снизить затраты пара. Разработанные подходы в полной мере решают проблему очистки от ГА и 2-МБФ для всех технологий, отличающихся содержанием изопропилбензола, что гарантирует устойчивое получение фенола



карбонатной чистоты» [2]. Азеотропная ректификация может быть применима не только для разделения побочных продуктов получения фенола, но и для их очистки, в частности – для очистки альфа-метилстирола. Азеотропная ректификация может быть применима в качестве очистки альфа-метилстирола от примесей, подтверждением этому является изучение проблем разделения и очистки продуктов при промышленном получении фенола [4]. При лабораторном моделировании колонн ректификации отгонки ГА от фенольного потока были получены диаграммы линий дистилляции и областей ректификации. Диаграммы были получены на основании взаимодействия компонентов в смеси фенольного потока, а также были изучены азеотропные свойства компонентов, которые показывают, что в смеси компонентов образуются следующие азеотропные смеси, представленные в таблице 6:

Таблица 6 – Фазовые равновесия бинарных систем

| Система            | T <sub>кип1</sub> ,<br>°C | T <sub>кип2</sub> ,<br>°C | T <sub>кип</sub><br>смеси,<br>°C | Давление,<br>Гпа | Компонент 1<br>в азеотропе,<br>% | Характеристика<br>azeотропа |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| АМС(1)-<br>ГА(2)   | 165,4                     | 145,5                     | 141,0                            | 1013             | 26,20                            | Минимальный                 |
| ИПБ(1)-<br>ГА(2)   | 152,4                     | 145,5                     | 121,0                            | 1013             | 47,80                            | Минимальный                 |
| Фенол(1)-<br>ГА(2) | 181,8                     | 145,5                     | 184,8                            | 1013             | 93,23                            | Максимальный                |

Исходя из табличных данных – гидроксиацетон образует с изопропилбензолом и альфа-метилстиролом азеотропные смеси, имеющие одинаковые характеры азеотропа, но разные температуры кипения смесей. Изопропилбензол и гидроксиацетон образуют азеотропную смесь с меньшей температурой кипения, и это, согласно технологии, определяет выделение изопропилбензола из смеси с альфа-метилстиролом в качестве дистиллята, а АМС остается в кубе колонны и выводится из системы. То есть альфа-метилстирол, содержащий в своем составе примеси, в том числе примеси ИПБ, может быть очищен с помощью азеотропной ректификации.

## 1.4 Патентный поиск

В таблице 7 представлены патенты по технологиям разделения и очистки побочных продуктов производства фенола и ацетона.

Таблица 7 – Патенты по технологии очистки

| Номер патента      | Название                          | Обладатель патента                                               | Формула изобретения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| RU 2 266 275<br>C1 | Способ очистки фенола от примесей | Кошелев Ю.Н.<br>Закошанский В.М.<br>Васильева И.И.<br>Малов Ю.И. | «Способ очистки фенола от примесей, в котором на первой стадии проводят реакцию окисления примесей кислородом воздуха с использованием гетерогенного катализатора, содержащего оксиды и (или) соли металлов переменной валентности, а на второй стадии проводят конденсацию продуктов окисления и неокисленных примесей с использованием гетерогенного кислотного катализатора с последующим выделением фенола дистилляцией» [14].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| RU 2 260 579<br>C1 | Способ очистки фенола от ацетона  | Петров А.Н.                                                      | «Способ очистки фенола от ацетона в процессе каталитического разложения ГПК методами ректификации с последовательным выделением из продуктов разложения ГПК фенольной фракции, ее очистки от высококипящих побочных продуктов синтеза (ВПС), термическим расщеплением ВПС в колонне, кубовый продукт которой (КП) циркулирует через трубчатую печь, выделением из фенольной фракции примесей органических веществ с использованием гетероазеотропной ректификации с водой и с доочисткой полученного таким образом фенола-сырца от реакционно-способных микропримесей, включая ацетол, с применением других методов, отличающийся тем, что ацетол выделяют в составе жидкофазного бокового потока (БП) с полуглухой тарелки, расположенной в исчерпывающей секции колонны гетероазеотропной ректификации, к БП добавляют изопропилбензол и направляют в питание стриппинг-колонны, в качестве дистиллята из которой отбирают фракцию азеотропной смеси ацетона и ИПБ (ДСК), а остаток возвращают для доисчерпывания ИПБ и ацетона под полуглухую тарелку колонны гетероазеотропной ректификации, |

Продолжение таблицы 7

| Номер патента   | Название                                                                           | Обладатель патента             | Формула изобретения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 |                                                                                    |                                | из куба которой на финишную очистку от остальных реакционно-способных микропримесей выводят фенол-сырец; фракцию ДСК подвергают термической обработке при температуре 310-350°C, непосредственно, за время до 7 ч, или в смесях с высококипящими отходами производства, предпочтительно 3-4 ч при смешении с высококипящими побочными продуктами синтеза (ВПС) в соотношении ДСК:ВПС=13-4), или до 20 мин при смешении в соотношении 180-240) с циркулирующим через трубчатую печь кубовым продуктом ректификационной колонны термического расщепления высококипящих побочных продуктов синтеза (КП)» [13].                                                                                                                                     |
| US 4532012 A    | Получение фенола высокой чистоты путем дистилляции с водяным паром и растворителем | Suciu George D                 | Способ базируется на технологии разделения примесей получаемых при получении фенола кумольным методом, который включает в себя окисление изопропилбензола и дальнейшее серноокисное разложение ГПБ. Примеси получаемые при разложении разделяются ректификацией. «Фенол, содержащий примеси МБФ, перегоняют в присутствии воды и экстракционного растворителя для МБВ (предпочтительно АМС и/или ИПБ) для извлечения остатков фенола с пониженным содержанием примесей. Использование растворителя позволяет уменьшить количество используемой воды, что снижает количество фенола в накладных расходах, тем самым снижая затраты» [15].                                                                                                        |
| SU 1 710 541 A1 | Способ очистки фенола                                                              | Богданов В.С.<br>Гумерова Н.М. | «Для очистки исходный фенол подвергается первичной ректификации в двух последовательно расположенных колоннах на две фракции при их соотношении 1 : (1-4). «При этом первую фракцию с повышенным содержанием примесей подвергают повторной дистилляции в 3-й колонне с отбором дистиллята, который расслаивают на водный и органический слой, содержащий примеси, его выводят из системы, а водный возвращают на орошение 3-й колонны. При этом кубовый продукт 3-й колонны, содержащий воду и фенол в соотношении (0,15-2) : 1, смешивают с второй фракцией первой ректификации и подвергают перегонке в 4-й колонне с выделением дистиллята – смеси фенола и примесей, который возвращается в 3-ю колонну, и кубового остатка – фенола» [12]. |

Рассмотрение патентной документации позволяет сделать вывод о том, что большинство промышленных технологий разделения побочных продуктов совместного получения фенола и ацетона базируется на процессах ректификации бинарных и многокомпонентных смесей, в частности – азеотропной ректификации.

### **1.5 Обоснование решения по очистке альфа-метилстирола от примесей изопропилбензола методом ректификации**

Ректификацией называют процесс разделения гомогенных смесей летучих жидкостей путем теплового и массового обмена между двумя неравновесными фазами – жидкой и паровой, которые, в свою очередь, имеют различную температуру и движутся относительно друг друга.

Разделение происходит при непрерывном контакте фаз и обычно в аппаратах колонного типа. При каждом контакте из исходной смеси разделяемых компонентов испаряется в основном низкокипящий компонент, которым обогащаются пары, а из паровой фазы конденсируется преимущественно высококипящий компонент, переходящий в жидкость.

Обмен компонентами между фазами позволяет получить в конечном счете пары, представляющие собой почти чистый низкокипящий компонент. Эти пары, выходящие из верхней части колонны, после их конденсации в отдельном аппарате дают дистиллят и флегму — жидкость, возвращаемую для орошения колонны и взаимодействия с поднимающимися по колонне парами. Снизу колонны удаляется жидкость, представляющая собой почти чистый высококипящий компонент — кубовый остаток. Часть остатка испаряют в нижней части колонны для получения восходящего потока пара. Путем ректификации может быть выделен спирт высокой чистоты из его водного раствора и т.д.

Существуют различные виды данного метода разделения смесей и одним из является азеотропная ректификация. Цель азеотропной

ректификации – разделение смесей компонентов с узким диапазоном температур кипения и азеотропных смесей [24]. Для разделения применяется разделяющий агент, который образует в простейшем случае с одним из компонентов исходной смеси азеотропную смесь с минимальной температурой кипения. «В дальнейшем эта азеотропная смесь при понижении температуры расслаивается. И это позволяет отделить составляющие ее компоненты отстаиванием, если они практически нерастворимы друг в друге» [17]. «Примером использования азеотропной ректификации в промышленном масштабе является обезвоживание растворителей, таких как спирты, сложные эфиры, кетоны и кислоты» [22].

Азеотропная ректификация применяется, когда разделение смесей обычной ректификацией становится невозможным из-за образования азеотропных смесей между разделяемыми компонентами. Разделяющий агент, вводимый в систему существенно изменяет фазовое равновесие между компонентами смеси. Азеотропными считаются смеси, состав которых при конкретном давлении в процессе кипения не меняется, иными словами в таких смесях равновесные составы жидкой и паровой фаз одинаковы.

Необходимость переработки и очистки АМС-фракции, получаемой в процессе кумольного метода является экономически оправданной, так как отсутствие этапа переработки не позволяет получать альфа-метилстирол нужной для товарного назначения чистоты.

Альфа-метилстирол, выделяемый в процессе ректификации побочных продуктов получения фенола, и товарный АМС, используемый в производстве на ООО «Тольяттикаучук», кардинально отличаются по составу. Товарный АМС соответствует предъявляемым требованиям, он не содержит примесей ацетона, бутилбензолов, орто- и пара-ксилолов, диацетонового спирта и т.д.

В технологии получения бутадиен-стирольных каучуков на предприятии ООО «Тольяттикаучук» используется альфа-метилстирол в качестве мономера, содержание основного вещества в нем не менее 99,7 %.

Процесс полимеризации на производстве предполагает подачу свежего и циркуляцию возвратного АМС. Циркулирующий поток накапливает в себе примеси, в большей степени – примеси изопропилбензола, на циркуляцию которых затрачиваются энергетические ресурсы.

Для очистки потока мономера от примесей изопропилбензола может быть предложен метод ректификации, в частности азеотропной ректификации. В качестве разделяющего азеотропного агента в данной работе рассматривается гидроксиацетон. Гидроксиацетон или ацетол в некоторых количествах образуется в процессе разложения ГПК, его количества в продуктах разложения ГПК могут достигать 0,2 % масс. [13]. Ацетол образуется в результате превращения ацетона в кислой среде через промежуточное соединение 2-окси-кумилпероксипропана.

Гидроксиацетон образует с альфа-метилстиролом и изопропилбензолом азеотропные смеси с разными температурами кипения (таблица 5), тем самым изменяя фазовые равновесия компонентов в смеси «АМС-изопропилбензол». Ввод в систему ацетона позволяет разделить смесь изопропилбензола и АМС на составляющие, что можно положить в основу использования азеотропной ректификации в качестве очистки альфа-метилстирола от примесей.

В таблице 8 представлен состав циркулирующего потока альфа-метилстирола дистиллята на ООО «Тольяттикаучук».

Таблица 8 – Состав циркулирующего потока альфа-метилстирола дистиллята

| Дата отбора | Компоненты, % (масс.) |      |        |            |                 |
|-------------|-----------------------|------|--------|------------|-----------------|
|             | Бутадиен              | ВЦГ  | Толуол | Этилбензол | Изопропилбензол |
| 04.01.2024  | 1,8                   | 0,41 | 0,74   | 0,30       | 5,07            |
| 09.01.2024  | 1,8                   | 0,41 | 0,84   | 0,11       | 5,10            |
| 15.01.2024  | 1,5                   | 0,47 | 0,86   | 0,10       | 5,61            |
| 22.01.2024  | 2,30                  | 0,58 | 0,95   | 0,51       | 5,68            |
| 29.01.2024  | 2,49                  | 0,56 | 0,95   | 0,61       | 5,33            |
| 05.02.2024  | 1,60                  | 0,47 | 0,84   | 0,50       | 4,16            |
| 12.02.2024  | 1,64                  | 0,50 | 0,93   | 0,11       | 5,00            |

Продолжение таблицы 8

| Дата отбора | Компоненты, % (масс.) |        |              |                   |                  |
|-------------|-----------------------|--------|--------------|-------------------|------------------|
|             | Бутадиен              | ВЦГ    | Толуол       | Этилбензол        | Изопропил-бензол |
| 19.02.2024  | 1,76                  | 0,39   | 0,77         | 0,36              | 4,21             |
| 26.02.2024  | 2,12                  | 0,33   | 0,81         | 0,58              | 3,10             |
|             |                       |        |              |                   |                  |
| Дата отбора | Компоненты, % (масс.) |        |              |                   |                  |
|             | н-Пропил бензол       | Стирол | Бутил-бензол | Альфа-метилстирол | В-метилстирол    |
| 04.01.2024  | 0,22                  | 0,60   | 0,08         | 90,6              | 0,06             |
| 09.01.2024  | 0,23                  | 0,61   | 0,07         | 90,7              | 0,04             |
| 15.01.2024  | 0,26                  | 0,69   | 0,06         | 90,2              | 0,06             |
| 22.01.2024  | 0,24                  | 0,68   | 0,06         | 88,7              | 0,07             |
| 29.01.2024  | 0,22                  | 0,63   | 0,04         | 89,00             | 0,03             |
| 05.02.2024  | 0,20                  | 0,50   | 0,02         | 91,60             | 0,04             |
| 12.02.2024  | 0,24                  | 0,55   | 0,03         | 90,80             | 0,04             |
| 19.02.2024  | 0,22                  | 0,57   | 0,03         | 91,60             | 0,02             |
| 26.02.2024  | 0,19                  | 0,52   | 0,02         | 92,30             | 0,03             |

Табличные данные показывают, что в циркулирующем дистилляте преобладают количества примесей изопропилбензола, а также их содержание превышает требуемое для товарного назначения количество 0,03 % (масс.). Поэтому очистка альфа-метилстирола дистиллята от примесей изопропилбензола является важной технологической задачей, которая может быть разрешима с помощью применения метода ректификации.

Исходя из вышесказанного, необходимость очистки альфа-метилстирола от примесей изопропилбензола оправдывает свое значение, а метод ректификации, в том числе – азеотропной ректификации, в качестве очистки является обоснованным и применимым для этих целей.





«Латекс, содержащий значительное количество незаполимеризовавшихся мономеров, поступает в систему предварительной дегазации, где происходит отгонка (испарение) бутадиена из латекса. Бутадиен имеет низкую температуру кипения, поэтому его отгонка возможна при атмосферном давлении. После отгонки бутадиена латекс поступает в систему вакуумной дегазации, где происходит отгонка (испарение) альфа-метилстирола (т.к. альфа-метилстирол имеет высокую температуру кипения – 165-166°C, отгонка его производится под вакуумом, для снижения температуры кипения альфа-метилстирола)» [19].

«Дегазация (отгонка) незаполимеризовавшихся мономеров из латекса производится непрерывным способом в колоннах дегазации в две стадии:

- предварительная дегазация с увлажненным паром (отгонка основной массы бутадиена);
- отгонка оставшихся мономеров с увлажненным паром под вакуумом.

Латекс, заправленный стоппером, из последнего полимеризатора по одной (рабочей или резервной) дроссельной линии через распределительную «гребенку» поступает в колонну № 62 на предварительную дегазацию.

Пары бутадиена и воды из верхней части колонны № 62 через каплеотбойник № 63, в котором происходит удаление механически унесенных частиц латекса, поступают в трубное пространство конденсатора № 64, в межтрубное пространство которого подается обратная вода» [19].

«Несконденсированные в конденсаторах № 64 пары бутадиена освобождаются от уносимых с газом капель жидкости в каплеотбойниках № 64а и поступают в коллектор бутадиена, а затем на стадию компримирования через каплеотбойники № 100а, 100б отделения компримирования.

Конденсат альфа-метилстирольной воды из конденсаторов № 64 и каплеотбойников № 64а поступает через гидрозатвор № 99 и гидрозатвор-петлю в емкость № 88/1,2. Частично дегазированный латекс из куба колонны № 62 подается на II стадию отгонки – вакуумную дегазацию на прямоточных колоннах № 66/1,2 первоначально в колонну № 66/1 насосом:

- № 65/1-3 на отгонном агрегате № 1;
- № 65/4-6 на отгонном агрегате № 2;
- № 65/7-9 на отгонном агрегате № 3;
- № 65/10-12 на отгонном агрегате № 4;
- № 65/13-15 на отгонном агрегате № 5.

Электродвигатели насосов № 65/1-15 управляются частотными преобразователями, обеспечивающими плавный пуск насосов и поддержание заданной производительности» [19].

«В верхнюю часть колонны № 66/1 подаются:

- латекс из колонны № 62 насосом № 65/13,14;
- парогазовая смесь, выходящая из верхней части куба колонны № 66/2.

Латекс из куба колонны № 66/1 насосом № 65/14,15 подается в верхнюю часть колонны № 66/2, куда подается пар, увлажненный деаэрированной (умягченной) водой.

Пары углеводородов и воды из верхней части куба колонны № 66/1-1-5 поступают в каплеотбойник № 68, где освобождаются от механически унесенных частиц латекса.

Латекс из каплеотбойника № 68/5 стекает в линию латекса из колонны № 66/1.

Дегазированный латекс из куба колонны № 66/2 самотеком поступает в гидрозатвор № 69.

Парогазовая смесь из каплеотбойника № 68 поступает в конденсатор «смешения» № 75а.

В верхнюю часть конденсатора № 75а работающих отгонных агрегатов подается альфа-метилстирольная вода из емкости № 88/1,2 насосом № 180/1,2.

В конденсаторе № 75а/5 происходит отгонка углеводородов из альфа-метилстирольной воды за счет тепла парогазовой смеси, выходящей из колонны № 66/1» [19].

«Пары углеводов и воды из конденсатора № 75а поступают в трубное пространство конденсатора № 75, в межтрубное пространство которого подается обратная вода.

В конденсаторах № 75 происходит конденсация основной массы паров воды и частично альфа-метилстирола. Конденсат из конденсаторов № 75 непрерывно поступает в отделитель № 80.

Несконденсированные пары углеводов и воды из конденсатора № 75 поступают в трубное пространство конденсатора № 76, в межтрубное пространство которого подается обратная вода.

В конденсаторе № 76 происходит конденсация основной массы альфа-метилстирола и остатков воды. Конденсат из конденсатора № 76 непрерывно поступает в отделитель № 81.

Несконденсированные пары углеводов из конденсатора № 76 поступают в трубное пространство конденсатора № 77, в межтрубное пространство которого подается рассол с температурой от минус 18 до минус 12 °С (из установки ИП-3) или рассол с температурой 0 °С (из установки И-3). Рассол с температурой 0 °С в конденсаторы № 77/1-5 подается через фильтр № 77б/1,2.

В конденсаторе № 77 происходит окончательная конденсация альфа-метилстирола и остатков воды. Конденсат из конденсатора № 77 поступает в отделитель № 81.

В отделителе № 80 происходит отделение альфа-метилстирола от воды. Верхний углеводородный слой из отделителя № 80 перекачивается в отделитель № 81, после отделения верхний альфа-метилстирольный слой из отделителей № 81 перекачивается в емкость № 94/1,2.

Нижний – водный слой из отделителей № 80, 81 сливается в емкость № 88/1,2 через гидрозатворы, выполненные в виде петли и также перекачивается в емкость № 94/1,2» [19].

## 2.1.2 Описание технологической схемы стадии дистилляции

Технологическая схема стадии дистилляции представлена на рисунке 4.

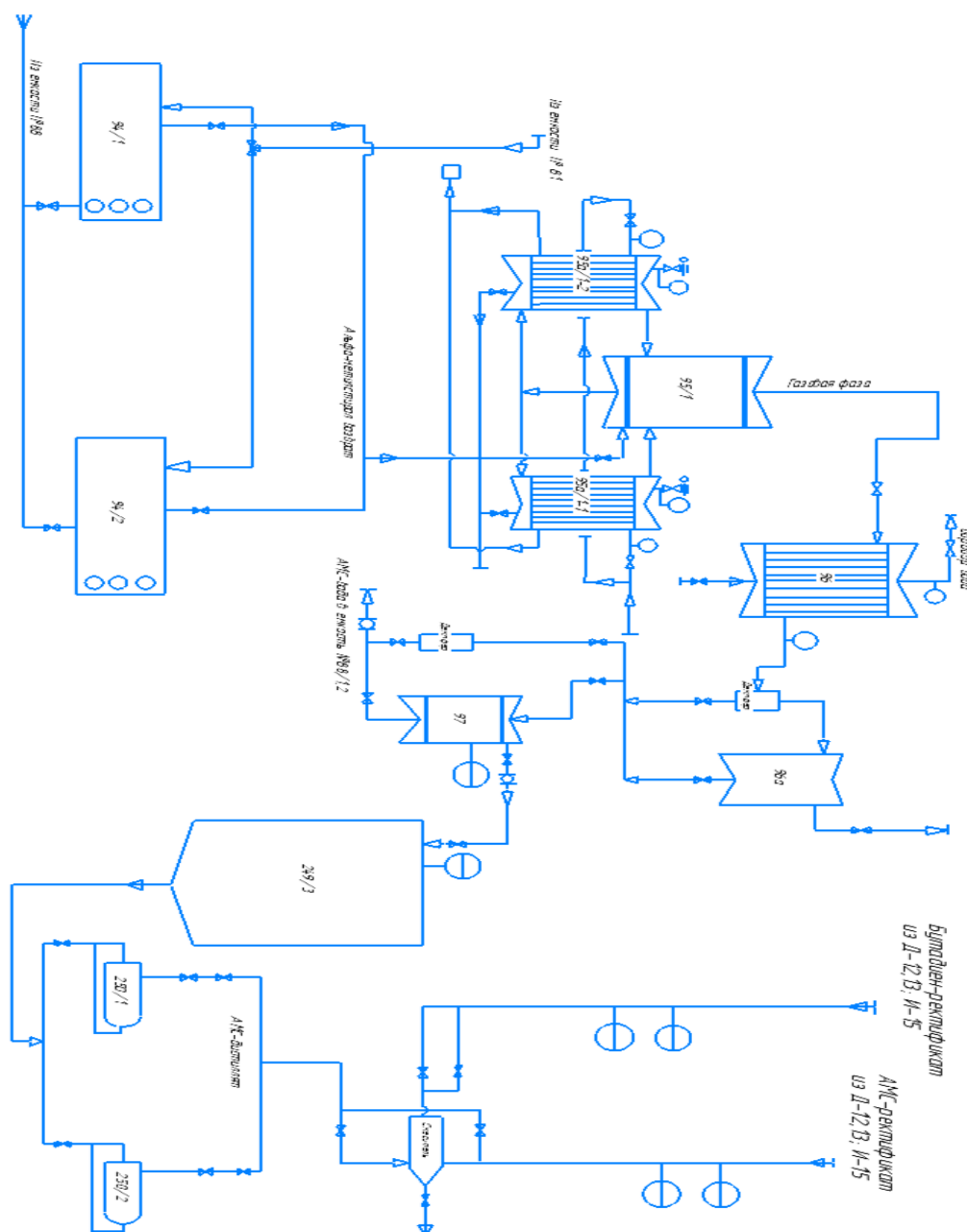


Рисунок 4 – Технологическая схема дистилляции альфа-метилстирола возврата

Дистилляция – разделение жидких смесей на фракции различного состава испарением и последующей конденсацией пара.

Процесс основан на разнице температур кипения разделяемых компонентов.

«Дистилляция альфа-метилстирола проводится в колонне дистилляции № 95/1,2 под вакуумом, создаваемым водокольцевым вакуум-насосом № 98/2,3 или № 84/1-5.

Альфа-метилстирол – возврат из отделителей № 81/1-6, емкостей № 88/1,2 поступает в емкость № 94/1,2.

Из емкости № 94/1,2 альфа-метилстирол – возврат за счет вакуума подается в колонну дистилляции № 95/1,2. Расход альфа-метилстирола – возврата в колонну № 95/1,2 регулируется вручную.

Обогрев колонны № 95/1,2 осуществляется выносными кипятильниками № 95а/1,2, в межтрубное пространство которых подается пар.

Паровой конденсат после кипятильников № 95а/1,2 через конденсационные горшки поступает в ХЗК.

Газовая фаза, состоящая из паров альфа-метилстирола и бутадиена, из колонны № 95/1,2 поступает в конденсатор № 96, охлаждаемый обратной водой, где происходит конденсация паров альфа-метилстирола.

Альфа-метилстирол – дистиллят из конденсатора № 96 через каплеотбойник № 96а поступает в гидравлический затвор № 97.

Из гидрозатвора № 97 альфа-метилстирол – дистиллят самотеком поступает в емкость № 249/3,4.

Для предотвращения попадания воды с альфа-метилстиролом – дистиллятом в емкость № 249/3,4, нижний водный слой из гидрозатвора № 97 периодически сливается в емкость № 88/1,2.

Кубовый продукт колонны № 95/1,2 периодически передавливается азотом в отпарной куб № 94а/1,2» [19].

Альфа-метилстирол – дистиллят из гидрозатвора № 97 отделения отгонки поступает в емкость № 249/3,4, из которой насосом № 250/1,2 подается на узел автоматического смешения и далее на процесс полимеризации.

## 2.2 Модернизация технологической схемы стадии дистилляции на ООО «Тольяттикаучук»

### 2.2.1 Внедрение в технологическую схему колонны ректификации непрерывного действия

Модернизированная схема стадии дистилляции представлена на рисунке 5.

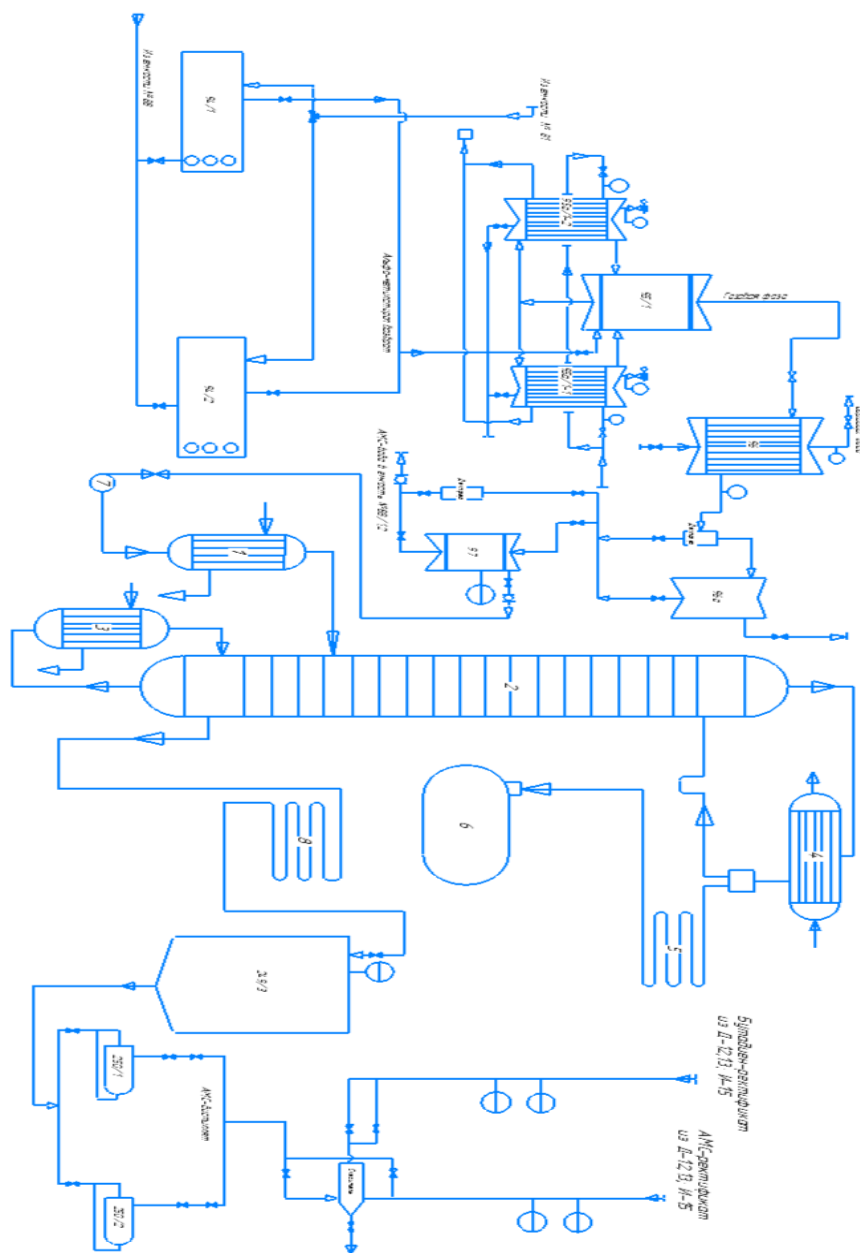


Рисунок 5 – Модернизированная схема стадии дистилляции

Модернизация существующей схемы дистилляции на ООО «Тольяттикаучук» заключается во внедрении колонны ректификации альфа-метилстирола – дистиллята после стадии дистилляции в колонне №95.

Газовая фаза, состоящая из паров альфа-метилстирола и бутадиена, из колонны № 95/1,2 поступает в конденсатор № 96, охлаждаемый обратной водой, где происходит конденсация паров альфа-метилстирола. Альфа-метилстирол – дистиллят из конденсатора № 96 через каплеотбойник № 96а поступает в гидравлический затвор № 97.

Из гидрозатвора № 97 альфа-метилстирол – дистиллят через насос 7 поступает в теплообменник 1, где подогревается до температуры кипения. Нагретая смесь поступает на разделение в ректификационную колонну 2 на тарелку питания, где состав жидкости равен составу исходной смеси. Стекая вниз по колонне, жидкость взаимодействует с поднимающимся вверх паром, образующимся при кипении кубовой жидкости в кипятильнике 3. В результате массообмена с жидкостью пар обогащается легколетучим компонентом.

Для более полного обогащения, верхнюю часть колонны орошают в соответствии с заданным флегмовым числом жидкостью (флегмой), получаемой в дефлегматоре 4 путем конденсации пара, выходящего из колонны. Часть конденсата выводится из дефлегматора в виде готового продукта разделения дистиллята, который охлаждается в теплообменнике 5 и направляется в промежуточную емкость 6.

Из кубовой части колонны непрерывно выводится кубовая жидкость – продукт, обогащенный высококипящим компонентом (альфа-метилстирол – ректификат), который охлаждается в теплообменнике 8 и направляется в емкость № 249/3,4, из которой насосом № 250/1,2 подается на узел автоматического смешения и далее на процесс полимеризации.

### 2.2.2 Блок-схема очистки альфа-метилстирола азеотропной ректификацией периодического действия

Блок схема очистки альфа-метилстирола азеотропной ректификацией представлена на рисунке 6.

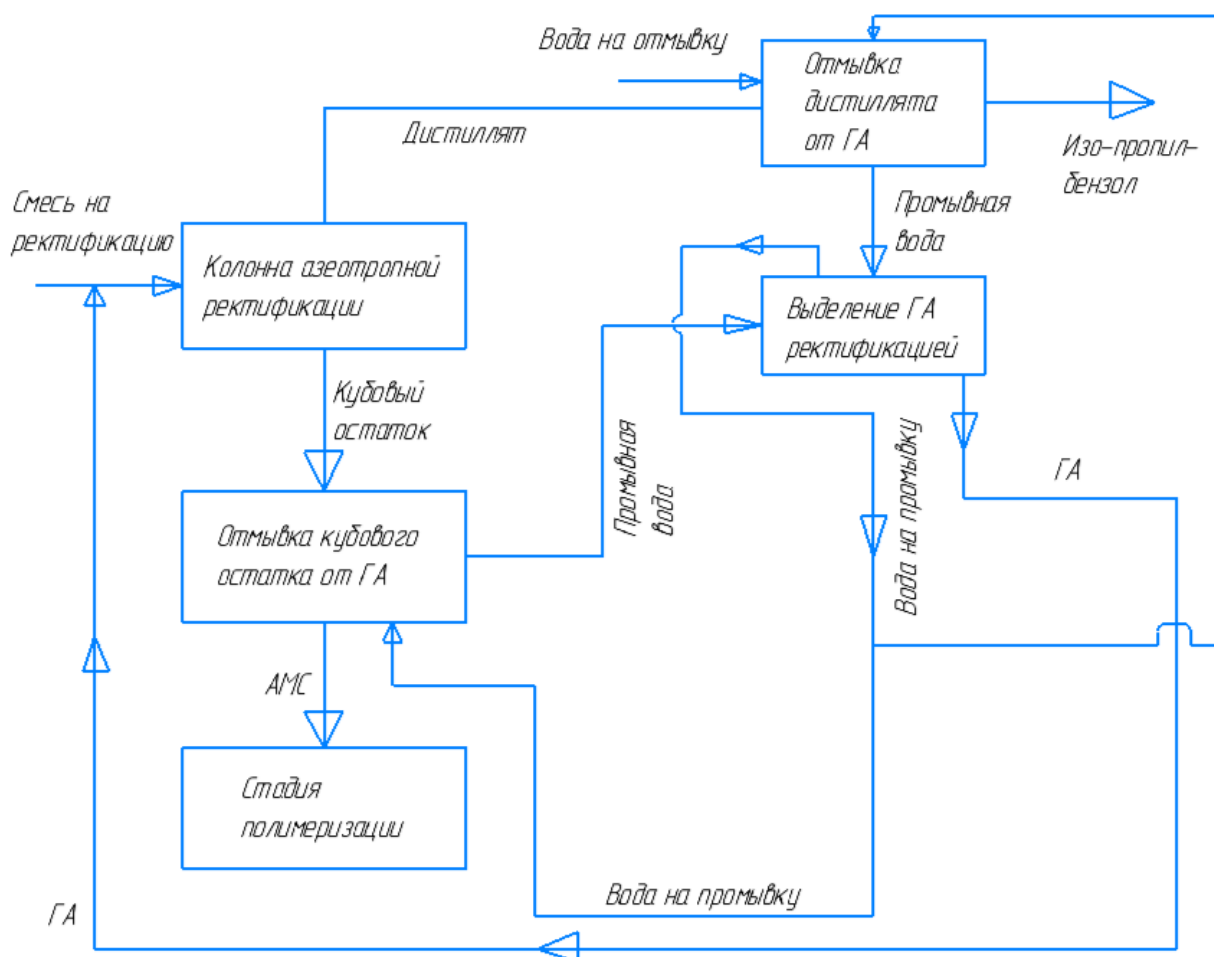


Рисунок 6 - Блок схема очистки альфа-метилстирола азеотропной ректификацией

В случае применения азеотропной ректификации в качестве очистки альфа-метилстирол – возврат предварительно смешивается с заданным количеством гидроксиацетона и смесь подается в колонну азеотропной ректификации периодического действия. Полученные после ректификации дистиллят и кубовый остаток подвергаются отмывке от гидроксиацетона



водой в промывных колоннах. Альфа-метилстирол – ректификат после отмывки охлаждается в теплообменнике и направляется в емкость № 249/3,4, из которой насосом № 250/1,2 подается на узел автоматического смешения и далее на процесс полимеризации.

Выделенный и промытый водой изопропилбензол направляется в промежуточную емкость для сбора дистиллята, часть дистиллята подается на орошение колонны в виде флегмовой жидкости. После отмывки промывная вода направляется на стадию ректификации – выделения гидроксиацетона из его водного раствора. Дистиллят – гидроксиацетон рециклом подается на смешение с альфа-метилстиролом – возвратом и далее на процесс очистки, а выделенная в качестве кубового остатка вода также рециклом подается на отмывку.

Таким образом, предложены два варианта очистки альфа-метилстирола – возврата от балластных примесей на ООО «Тольяттикаучук».

### 3 Расчетная часть

В рамках третьей части данной работы были выполнены расчеты двух тарельчатых колонн ректификации, непрерывного действия для разделения бинарной смеси изопропилбензол – альфа-метилстирол и периодического действия для отделения азеотропной смеси изопропилбензол – гидроксиацетон от альфа-метилстирола, работающих при атмосферном давлении. Были рассчитаны равновесные составы жидкости и пара в системах: «АМС – изопропилбензол» и «АМС – ГА-изопропилбензол» по значениям давления насыщенных паров компонентов в зависимости от температуры. Также были рассчитаны мольные проценты примесей, содержащихся в рецикле производственного потока альфа-метилстирола – дистиллята, исходя из которых были рассчитаны рабочие линии ректификации. В состав легколетучего компонента были включены примеси изопропилбензола и остальные компоненты, температура кипения которых ниже температуры кипения изопропилбензола.

Данное решение является заведомо верным для производственного процесса, так как компоненты, содержащиеся в потоке АМС-дистиллята помимо изопропилбензола, начинают кипеть при температуре, меньшей температуры кипения самого ИПБ. Это значит, что вместе с ИПБ будут отгоняться и другие примеси, влияющие на товарное качество получаемого каучука. Данное условие было принято для процесса ректификации непрерывного действия. Для азеотропной ректификации периодического действия было принято суммировать примеси, температура кипения которых меньше температуры кипения азеотропной смеси «ГА-изопропилбензол».

Осуществление двух параллельных расчетов было основано на количестве примесей, содержащихся в потоке АМС, а также на сравнении двух способов очистки альфа-метилстирола от примесей: обычной и азеотропной ректификации. Результаты расчетов представлены в третьей части данной работы и приложении соответственно.

### 3.1 Расчёт ректификационной колонны непрерывного действия для разделения бинарной смеси изопропилбензол – альфа-метилстирол

#### 3.1.1 Расчет равновесных составов жидкости и пара для бинарной смеси изопропилбензол – альфа-метилстирол

Зависимость давления насыщенных паров компонентов от температуры представлена в таблицах 9,10.

Таблица 9 – Давление насыщенных паров изопропилбензола

| t, °C | P, кПа | t, °C | P, кПа  |
|-------|--------|-------|---------|
| 0     | 0,108  | 107,3 | 26,664  |
| 10    | 0,227  | 120   | 40,261  |
| 20    | 0,445  | 130   | 53,883  |
| 30    | 0,830  | 140   | 72,646  |
| 51,5  | 2,666  | 150   | 95,192  |
| 75,4  | 7,999  | 152,4 | 101,325 |
| 88,1  | 13,332 | -     | -       |

Таблица 10 – Давление насыщенных паров альфа-метилстирола

| t, °C | P, кПа | t, °C | P, кПа  |
|-------|--------|-------|---------|
| 7,4   | 0,133  | 88,3  | 7,999   |
| 34,0  | 0,667  | 102,2 | 13,332  |
| 47,1  | 1,333  | 121,8 | 26,664  |
| 61,8  | 2,666  | 143,0 | 53,328  |
| 77,8  | 5,333  | 165,4 | 101,325 |

На основании закона Рауля был найден равновесный состав жидкости  $x$  и состав пара  $y$ ;

$$P = P_1 x_A + P_2 (1 - x_A); \quad (1)$$

$$y_A = \frac{P_1}{P} \cdot x_A. \quad (2)$$

где  $P$  – общее давление в системе, кПа;  $x_A$  – равновесный состав жидкости легколетучего компонента (% мол.);  $y_A$  – равновесный состав пара легколетучего компонента (% мол.).

Тогда:

1) При  $t = 152,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

$$101,3 = 101,3x_A + 72(1 - x_A), \quad x_A = 1;$$

$$y_A = \frac{101,3}{101,3} \cdot 1 = 1.$$

2) При  $t = 153,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

$$101,3 = 104,2x_A + 74,2(1 - x_A), \quad x_A = 0,903;$$

$$y_A = \frac{104,2}{101,3} \cdot 0,903 = 0,928.$$

Результаты расчета равновесных составов отражен в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты расчета равновесных составов жидкости и пара

|                        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^{\circ}\text{C};$ | 155   | 156,3 | 157,3 | 158,9 | 160,2 | 161,5 | 162,8 | 164,1 | 165,4 |
| $x_A$                  | 0,780 | 0,684 | 0,601 | 0,511 | 0,395 | 0,300 | 0,204 | 0,088 | 0     |
| $y_A$                  | 0,832 | 0,750 | 0,675 | 0,590 | 0,468 | 0,364 | 0,253 | 0,112 | 0     |

Данный расчет был основан на зависимостях, отраженных в таблицах 9, 10 и рисунке 7.

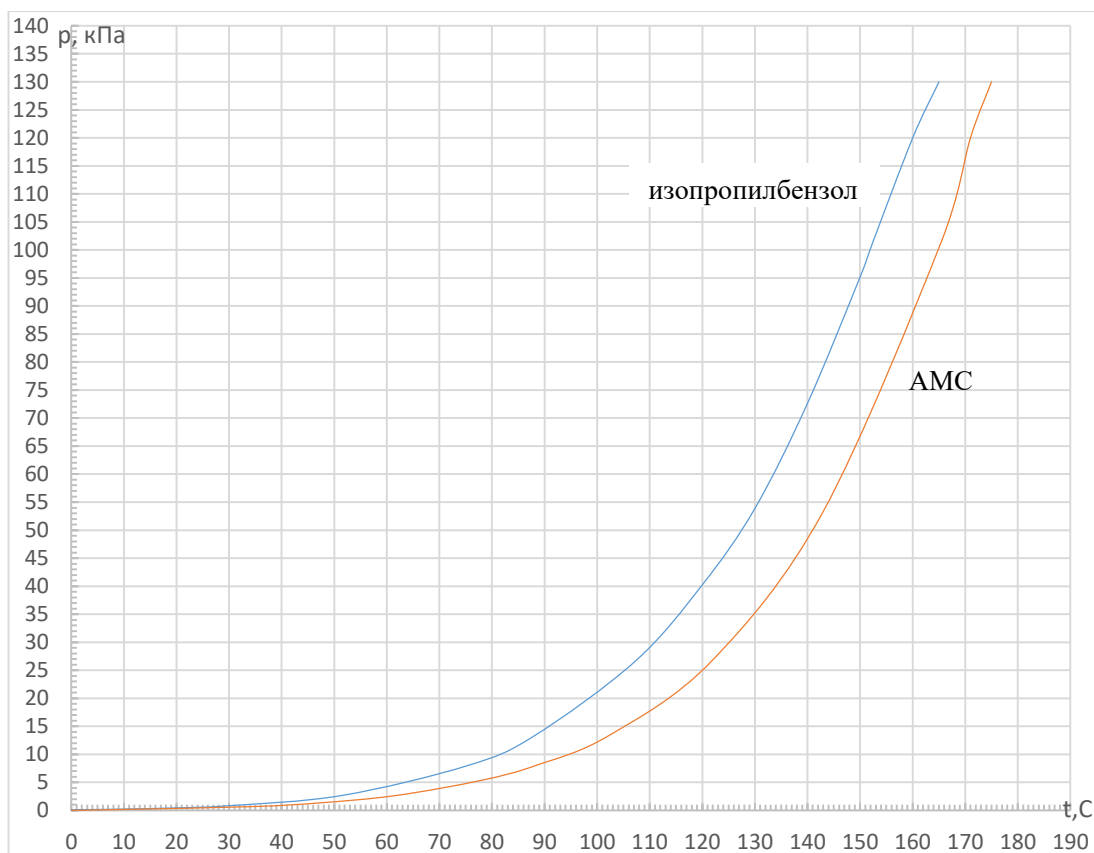


Рисунок 7 – Зависимости давление насыщенных паров изопропилбензола и АМС от температуры

На основании расчетных данных была построена диаграмма равновесных составов жидкости и пара. Диаграмма представлена на рисунке 8.

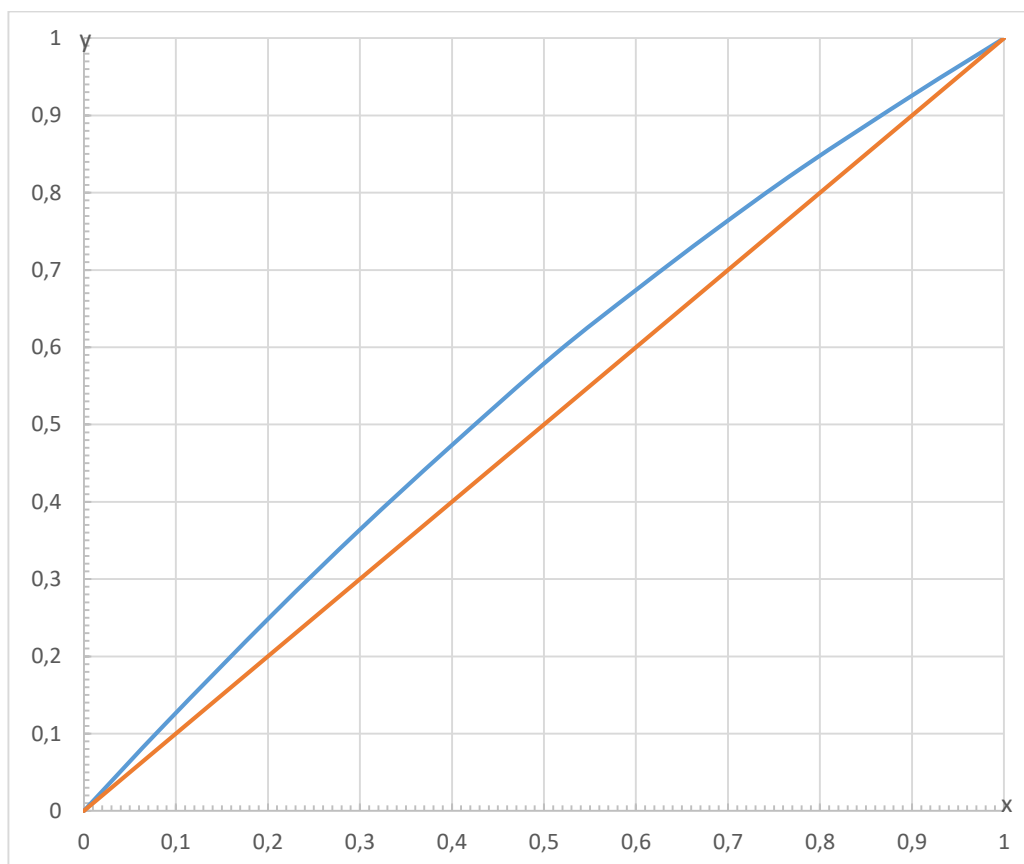


Рисунок 8 – Равновесный состав жидкости и пара

С учетом состава примесей в потоке дистиллята альфа-метилстирола, был переведен массовый процент примесей в мольный. В 1300 кг/ч альфа-метилстирола-дистиллята учитывая масс.%, количества компонентов составили:

- бутадиен – 29,9 кг/ч (2,30 масс.%);
- ВЦГ – 7,54 кг/ч (0,58 масс.%);
- толуол – 12,35 кг/ч (0,95 масс.%);
- этилбензол – 6,63 кг/ч (0,51 масс.%);
- ИПБ – 73,84 кг/ч (5,68 масс.%);
- н-пропилбензол – 3,12 кг/ч (0,24 масс.%);
- стирол – 8,84 кг/ч (0,68 масс.%);

- АМС – 1153,1 кг/ч (88,7 масс.%);

Не были учтены: 0,06% масс. бутилбензола, 0,07% масс. β-метилстирола и 0,226% масс. неидентифицированных компонентов.

Мольный процент был найден по формуле:

$$n = \frac{m_i}{M_i}. \quad (3)$$

где  $n$  – число молей  $i$ -ого компонента, кмоль;  $m_i$  – масса  $i$ -ого компонента, кг;  $M_i$  – молярная масса  $i$ -ого компонента, кг/кмоль.

Тогда:

1) Бутадиен:  $n = \frac{29,9}{54,09} = 0,553$ ;

2) ВЦГ:  $n = \frac{7,54}{110,2} = 0,0680$ ;

3) Толуол:  $n = \frac{12,35}{92,14} = 0,134$ ;

4) Этилбензол:  $n = \frac{6,63}{106,17} = 0,0624$ ;

5) ИПБ:  $n = \frac{73,84}{120,2} = 0,614$ ;

6) н-Пропилбензол:  $n = \frac{3,12}{120,2} = 0,0260$ ;

7) Стирол:  $n = \frac{8,84}{104,15} = 0,0849$ ;

8) АМС:  $n = \frac{1153,1}{118,18} = 9,757$ .

Тогда суммарное количество молей составляет:

$$\sum n = 0,553 + 0,0680 + 0,134 + 0,0624 + 0,614 + 0,0260 + 0,0849 + 9,757 = 11,299 \text{ кмоль.}$$

Исходя из суммарного количества молей, мольный процент каждого компонента примесей будет составлять:

$$n_{(\text{мол.}\%)} = \frac{n}{\sum n} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Тогда:

1) Бутадиен:  $\frac{0,553}{11,299} \cdot 100\% = 4,89 \%$ ;

2) ВЦГ:  $\frac{0,0680}{11,299} \cdot 100\% = 0,602 \%$ ;

$$3) \text{ Толуол: } \frac{0,134}{11,299} \cdot 100\% = 1,19 \%;$$

$$4) \text{ Этилбензол: } \frac{0,0624}{11,299} \cdot 100\% = 0,552 \%;$$

$$5) \text{ ИПБ: } \frac{0,614}{11,299} \cdot 100\% = 5,43 \%;$$

$$6) \text{ н-Пропилбензол: } \frac{0,0260}{11,299} \cdot 100\% = 0,230 \%;$$

$$7) \text{ Стирол: } \frac{0,0849}{11,299} \cdot 100\% = 0,750 \%;$$

$$8) \text{ АМС: } \frac{9,757}{11,299} \cdot 100\% = 86,36 \%;$$

Суммарный мольный процент примесей составляет 13,64 мол.%. Это количество составляет содержание легколетучего компонента в исходной смеси.  $x_F = 0,136$ .

Были заданы следующие величины: содержание легколетучего компонента в дистилляте:  $x_P = 0,97$ , содержание легколетучего компонента в кубовом остатке:  $x_W = 0,03$ .

Для построения рабочей линии процесса было рассчитано флегмовое число по формулам:

$$R_{min} = \frac{(x_P - y_F^*)}{(y_F^* - x_F)} = \frac{0,970 - 0,170}{0,170 - 0,136} = 23,5;$$

$$R = 1,3R_{min} + 0,3 = 1,3 \cdot 23,5 + 0,3 = 30,85$$

Тогда уравнение рабочей линии примет вид:

$$\frac{x_P}{R + 1} = \frac{0,97}{30,85 + 1} = 0,03.$$

Далее на основании уравнения рабочей линии и значений содержания легколетучего компонента в исходной смеси, дистилляте и кубовом остатке, было выяснено количество теоретических тарелок, используемых в колонне, их число составило – 37:

- 14 т.т. – в нижней части колонны;
- 23 т.т. – в верхней части колонны.

Построение числа единиц переноса отображено на рисунке 9.

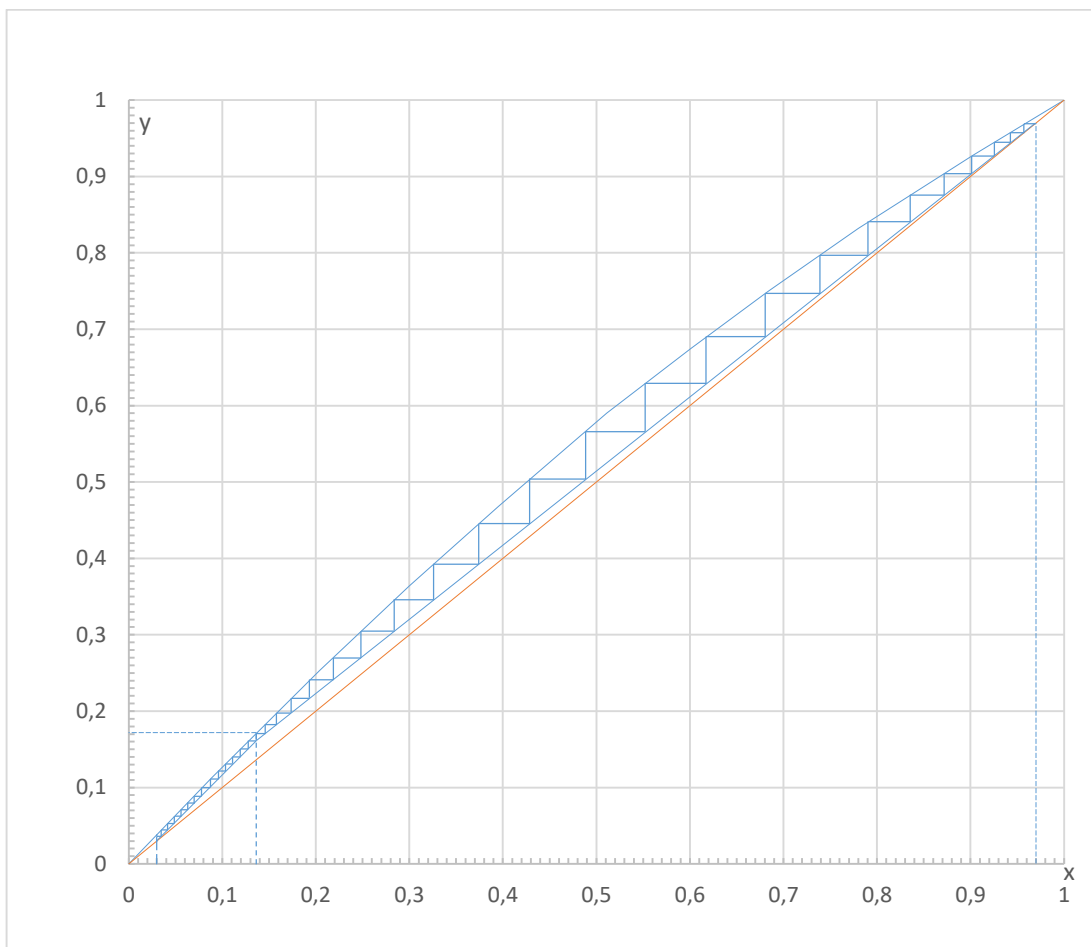


Рисунок 9 – Построение числа единиц переноса

В кубовом остатке содержание изопропилбензола будет составлять 1,89% масс.

### 3.1.2 Материальный баланс процесса

Исходные данные для расчета: производительность по исходной смеси  $F = 1300 \text{ кг/ч} = 0,361 \text{ кг/с}$ ; содержание легколетучего компонента в исходной смеси  $\bar{x}_F = 11 \text{ масс.}\%$ ; в дистилляте  $\bar{x}_P = 97 \text{ масс.}\%$ ; в кубовом остатке  $\bar{x}_W = 2,88 \text{ масс.}\%$ .

«Производительность колонны по дистилляту  $P$  и кубовому остатку  $W$  определим из уравнений материального баланса колонны:» [3]

$$F = P + W; \quad F\bar{x}_F = P\bar{x}_P + W\bar{x}_W. \quad (5)$$

Отсюда находим:



$$W = \frac{F (\bar{x}_P - \bar{x}_F)}{\bar{x}_P - \bar{x}_W} = \frac{0,361 (0,97 - 0,11)}{0,97 - 0,0288} = 0,330 \frac{\text{кг}}{\text{с}}.$$

$$P = F - W = 0,361 - 0,330 = 0,031 \frac{\text{кг}}{\text{с}}.$$

«Средние массовые расходы (нагрузки) по жидкости для верхней и нижней частей колонны были определены из соотношений:» [3]

$$L_B = PRM_B/M_P; \quad (6)$$

$$L_H = PRM_H/M_P + FM_H/M_F, \quad (7)$$

где  $M_P$  и  $M_F$  — мольные массы дистиллята и исходной смеси;  $M_B$  и  $M_H$  — средние мольные массы жидкости в верхней и нижней частях колонны.

«Средние мольные массы жидкости в верхней и нижней частях колонны соответственно равны:» [3]

$$M_B = M_{\text{ИПБ}}x_{\text{ср.в}} + M_{\text{АМС}}(1 - x_{\text{ср.в}}); \quad (8)$$

$$M_H = M_{\text{ИПБ}}x_{\text{ср.н}} + M_{\text{АМС}}(1 - x_{\text{ср.н}}). \quad (9)$$

«Где  $M_{\text{ИПБ}}$  и  $M_{\text{АМС}}$  — мольные массы ИПБ и АМС;  $x_{\text{ср.в}}$  и  $x_{\text{ср.н}}$  — средний мольный состав жидкости соответственно в верхней и нижней частях колонны:» [3]

$$x_{\text{ср.в}} = \frac{(x_P + x_F)}{2} = \frac{(0,970 + 0,136)}{2} = 0,553 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль смеси}};$$

$$x_{\text{ср.н}} = \frac{(x_F + x_W)}{2} = \frac{(0,136 + 0,03)}{2} = 0,083 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль смеси}}.$$

Тогда

$$M_B = 120,2 \cdot 0,553 + 118,18 \cdot (1 - 0,553) = 119,30 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_H = 120,2 \cdot 0,083 + 118,18 \cdot (1 - 0,083) = 118,35 \text{ кг/кмоль}.$$

Мольная масса исходной смеси

$$M_F = 120,2 \cdot 0,136 + 118,18 \cdot (1 - 0,136) = 118,45 \text{ кг/кмоль}.$$

«Были рассчитаны средние массовые расходы (нагрузки) по жидкости для верхней и нижней частей колонны:» [3]

$$L_B = 0,031 \cdot 30,85 \cdot \frac{119,30}{120,2} = 0,95 \text{ кг/с};$$

$$L_H = 0,031 \cdot 30,85 \cdot \frac{118,35}{120,2} + 0,361 \cdot \frac{118,35}{118,45} = 1,30 \text{ кг/с.}$$

«Средние массовые потоки пара в верхней  $G_B$  и нижней  $G_H$  частях колонны соответственно равны:» [3]

$$G_B = P(R + 1) \cdot M'_B / M_P; \quad (10)$$

$$G_H = P(R + 1) \cdot M'_H / M_P. \quad (11)$$

«Здесь  $M'_B$  и  $M'_H$  — средние молярные массы паров в верхней и нижней частях колонны:» [3]

$$M'_B = M_{\text{ИПБ}} y_{\text{ср.в}} + M_{\text{АМС}} (1 - y_{\text{ср.в}}); \quad (12)$$

$$M'_H = M_{\text{ИПБ}} y_{\text{ср.н}} + M_{\text{АМС}} (1 - y_{\text{ср.н}}). \quad (13)$$

где

$$y_{\text{ср.в}} = \frac{(y_P + y_F)}{2} = \frac{(0,97 + 0,16)}{2} = 0,565 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}} \text{ смеси};$$

$$y_{\text{ср.н}} = \frac{(y_F + y_W)}{2} = \frac{(0,16 + 0,03)}{2} = 0,095 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}} \text{ смеси.}$$

Тогда

$$M'_B = 120,2 \cdot 0,565 + 118,18 \cdot (1 - 0,565) = 119,32 \text{ кг/кмоль};$$

$$M'_H = 120,2 \cdot 0,095 + 118,18 \cdot (1 - 0,095) = 118,37 \text{ кг/кмоль.}$$

«Были рассчитаны средние массовые потоки пара в верхней  $G_B$  и нижней  $G_H$  частях колонны:» [3]

$$G_B = 0,031 \cdot (30,85 + 1) \cdot \frac{119,32}{120,2} = 0,980 \text{ кг/с};$$

$$G_H = 0,031 \cdot (30,85 + 1) \cdot \frac{118,37}{120,2} = 0,972 \text{ кг/с.}$$

### 3.1.3 Скорость пара и диаметр колонны

«Был вычислен средний массовый состав жидкости, соответственно, для верхней и нижней частей колонны:» [3]

$$\bar{x}_{\text{ср.в}} = \frac{(\bar{x}_P + \bar{x}_F)}{2} = \frac{(0,970 + 0,110)}{2} = 0,54 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \text{ смеси};$$

$$\bar{x}_{\text{ср.н}} = \frac{(\bar{x}_F + \bar{x}_W)}{2} = \frac{(0,110 + 0,0288)}{2} = 0,07 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \text{ смеси.}$$

Средние температуры жидкости определены по диаграмме  $t-x, y$

- при  $x_{\text{ср.в}} = 0,553$  кмоль/кмоль смеси  $t_{\text{ж.в}} = 158,2$  °C

- при  $x_{\text{ср.н}} = 0,083$  кмоль/кмоль смеси  $t_{\text{ж.н}} = 164,2$  °C

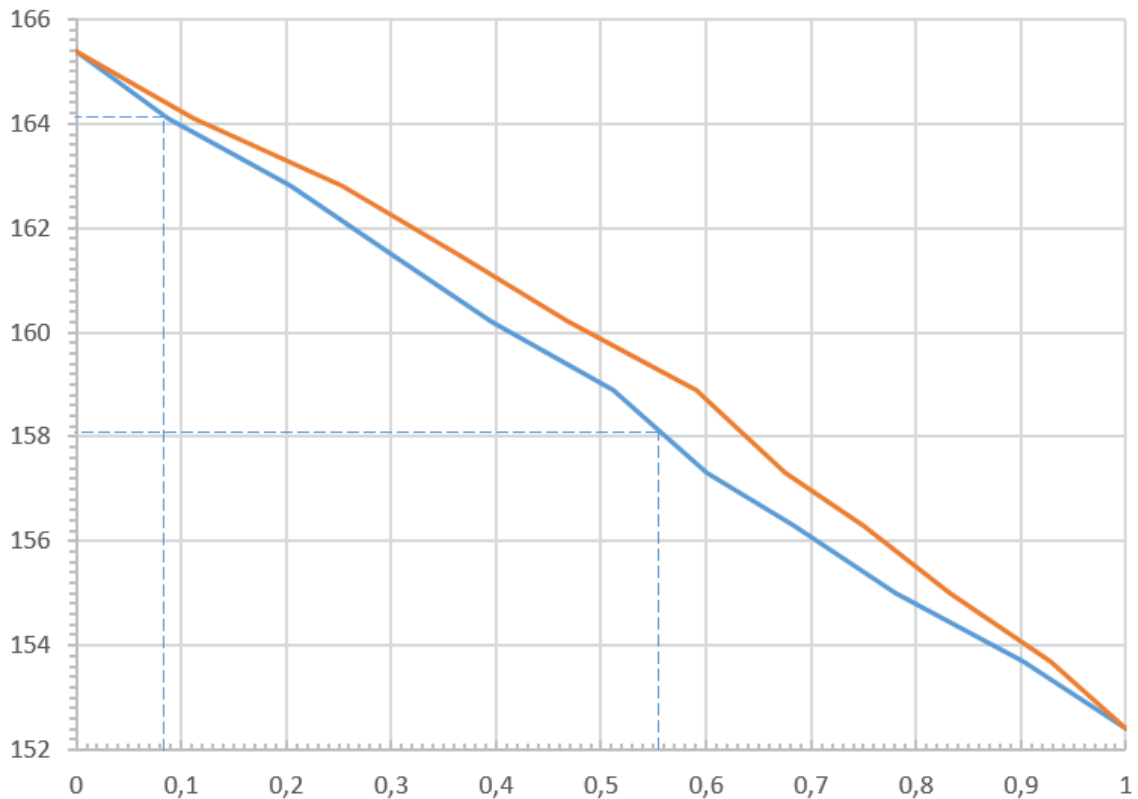


Рисунок 10 – Диаграмма  $t-x, y$

«Средняя плотность жидкости по высоте колонны  $\rho_{\text{ж}}$ , кг/м<sup>3</sup>, рассчитана по уравнению;

$$\rho_{\text{ж}} = \frac{1}{\frac{\bar{x}_{\text{ср}}}{\rho_{\text{а}}} + \frac{1-\bar{x}_{\text{ср}}}{\rho_{\text{в}}}} \quad (14)$$

где  $\rho_{\text{а}}, \rho_{\text{в}}$  – плотности, соответственно, низкокипящего и высококипящего компонентов при средней температуре в колонне, кг/м<sup>3</sup>.

Тогда средняя плотность жидкости по формуле составит:» [3]

а) в верхней части колонны

$$\rho_{\text{ж}} = \frac{1}{\frac{0,54}{746} + \frac{1-0,54}{793}} = 767 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3};$$

б) в нижней части колонны

$$\rho_{\text{ж}} = \frac{1}{\frac{0,07}{740} + \frac{1-0,07}{787}} = 783,5 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Средняя плотность для колонны в целом:

$$\rho_{ж.ср} = \frac{767 + 783,5}{2} = 775,3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Средние мольные концентрации изопропилбензола в паре:

а) в верхней части колонны

$$y_{ср.в} = \frac{(y_P + y_F)}{2} = \frac{(0,97 + 0,16)}{2} = 0,565 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}} \text{ смеси};$$

б) в нижней части колонны

$$y_{ср.н} = \frac{(y_F + y_W)}{2} = \frac{(0,16 + 0,03)}{2} = 0,095 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}} \text{ смеси}.$$

Средние температуры пара определяем по диаграмме  $t-x$ ,  $y$

- при  $y_{ср.в} = 0,565$  кмоль/кмоль  $t_{п.в} = 159,2$  °C

- при  $y_{ср.н} = 0,095$  кмоль/кмоль  $t_{п.н} = 164,3$  °C

Средняя мольная масса пара  $M_{п}$ , кг/кмоль, вычисляется по формуле:

$$M_{п} = M_A y_{ср} + M_B (1 - y_{ср}). \quad (15)$$

Средняя плотность пара  $\rho_{п}$ , кг/м<sup>3</sup>, определяется по формулам:

$$\rho_{ув} = \frac{M_{п}}{22,4} \cdot \frac{p \cdot T_0}{p_0 \cdot t_v}; \quad \rho_{ун} = \frac{M_{п}}{22,4} \cdot \frac{p \cdot T_0}{p_0 \cdot t_n}. \quad (16)$$

Тогда в соответствии с расчетными формулами и получается:

а) в верхней части колонны:

– средняя мольная масса пара

$$M_{п.в} = 120,2 \cdot 0,565 + 118,18 \cdot (1 - 0,565) = 119,32 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}};$$

– средняя плотность пара

$$\rho_{ув} = \frac{119,32}{22,4} \cdot \frac{760 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 159,2)} = 3,36 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3};$$

б) в нижней части колонны:

– средняя мольная масса пара

$$M_{п.н} = 120,2 \cdot 0,095 + 118,18 \cdot (1 - 0,095) = 118,37 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}};$$

– средняя плотность пара

$$\rho_{ун} = \frac{118,37}{22,4} \cdot \frac{760 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 164,3)} = 3,30 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3};$$

Тогда средняя плотность пара по всей колонне

$$\rho_{\text{уср}} = \frac{(3,36 + 3,30)}{2} = 3,33 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

«Допустимая скорость пара в колонне вычисляется по уравнению:

$$\omega_{\text{п}} = 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot C \sqrt{\frac{\rho_{\text{ж.ср}} - \rho_{\text{п.ср}}}{\rho_{\text{п.ср}}}}; \quad (17)$$

где  $\rho_{\text{ж.ср}}$ ,  $\rho_{\text{п.ср}}$  – плотности жидкости и пара соответственно,  $\text{кг/м}^3$ ;  $C$  – коэффициент, величина которого зависит от конструкции тарелки, расстояния между тарелками и поверхностного натяжения жидкости, определено по рисунку 9:

Принято предварительно расстояние между тарелками  $h_{\text{м.т}} = 450$  мм. По рисунку 11 [3] определено значение коэффициента:  $C = 630$ » [3].

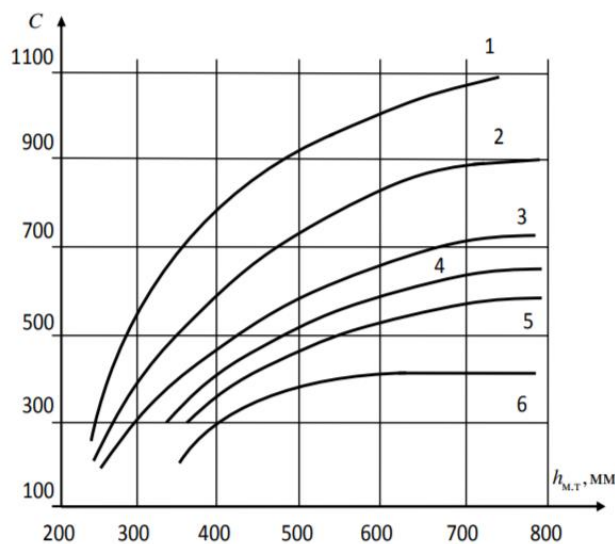


Рисунок 11 – Зависимость коэффициента  $C$  от расстояния между тарелками при расчете скорости пара в колонне:

2 – для колпачковых тарелок при  $\sigma \geq 20 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}$

В соответствии с уравнением (17) скорость пара в колонне составит:

$$\omega_{\text{п}} = 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot 630 \sqrt{\frac{775,3 - 3,33}{3,33}} = 0,787 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

«Объемный расход пара, поступающего в дефлегматор, определен по формуле:

$$V_{\Pi} = \frac{22,4 \cdot G_D(R+1) \cdot t_{\text{ср.п}} \cdot p_0}{M_D \cdot t_0 \cdot p}; \quad (18)$$

Предварительно рассчитана мольная масса дистиллята по формуле:»  
[3]

$$M_D = M_A \cdot x_D + M_B(1 - x_D); \quad (19)$$

$$M_D = 120,2 \cdot 0,97 + 118,18(1 - 0,97) = 120,14 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}.$$

Тогда

$$V_{\Pi} = \frac{22,4 \cdot 0,031 \cdot (30,85 + 1) \cdot (161,75 + 273) \cdot 101,3}{120,14 \cdot 273 \cdot 101,3} = 0,293 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}.$$

Диаметр колонны определен по формуле

$$D = \sqrt{\frac{V_{\Pi}}{0,785 \cdot \omega_{\Pi}}}; \quad (20)$$

$$D = \sqrt{\frac{0,293}{0,785 \cdot 0,787}} = 0,7 \text{ м.}$$

«Выбран стандартный диаметр колонны  $D_K = 0,8$  м. При этом действительная скорость пара в колонне составит:

$$\omega_{\text{п.д}} = \omega_{\Pi} \cdot \left(\frac{D}{D_K}\right)^2 = 0,787 \cdot \left(\frac{0,7}{0,8}\right)^2 = 0,603 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Для колонны диаметром 800 мм выбраны нормализованные тарелки типа ТСК-1 (ОСТ 26-808–73) с капсульными стальными колпачками» [3].

Характеристика устанавливаемой колпачковой тарелки представлена в таблице 12:

Таблица 12 – Характеристика колпачковой тарелки

| Показатель                                | Значение |
|-------------------------------------------|----------|
| Диаметр колонны (внутренний) $D$ , мм     | 800      |
| Площадь поперечного сечения, $\text{м}^2$ | 0,502    |
| Диаметр колпачка $d_{\text{кол}}$ , мм    | 80       |
| Длина сливного борта $L$ , мм             | 500      |
| Высота колпачка $h_{\text{кол}}$ , мм     | 80       |
| Высота прорези $h_{\text{пр}}$ , мм       | 20       |
| Ширина прорези $b$ , мм                   | 4        |
| Число прорезей $n$                        | 30       |

Продолжение таблицы 12

|                                                                  |         |
|------------------------------------------------------------------|---------|
| Диаметр парового патрубка (наружный)<br>$d_{\text{п.патр}}$ , мм | 57      |
| Площадь сечения одной прорези, м <sup>2</sup>                    | 0,00008 |

Общее число колпачков в тарелке – 29.

### 3.1.4 Определение высоты колонны

«Высота колонны найдена графоаналитическим методом, т. е. последовательно рассчитаны коэффициенты массоотдачи, массопередачи, коэффициенты полезного действия тарелок; построена кинетическая кривая и определено число действительных тарелок.

Коэффициент массоотдачи в паровой фазе  $\beta_{\text{п}}$ , м/с, рассчитывается по формуле:

$$\beta_{\text{п}} = \frac{D_{\text{п}}}{22,4} (0,79 Re_{\text{п}} + 11000), \quad (21)$$

где  $D_{\text{п}}$  – коэффициент молекулярной диффузии паров компонента  $A$  в парах компонента  $B$ , м<sup>2</sup>/с;  $Re_{\text{п}}$  – критерий Рейнольдса для паровой фазы.

Коэффициент молекулярной диффузии в паровой фазе  $D_{\text{п}}$ , м<sup>2</sup>/с, вычисляется по формуле:

$$D_{\text{п}} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,5}}{p \left( v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (22)$$

где  $T$  – температура, К;  $p$  – абсолютное давление, кгс/см<sup>2</sup> (101,3 кПа = 1,033 кгс/см<sup>2</sup>);  $M_A$ ,  $M_B$  – молярные массы пара компонентов  $A$  и  $B$ ;  $v_A$ ,  $v_B$  – молярные объемы компонентов  $A$  и  $B$ , определяемые как сумма атомных объемов элементов, входящих в состав пара» [3].

«Критерий Рейнольдса для паровой фазы:

$$Re_{\text{п}} = \frac{D_{\text{к}} \cdot \omega_{\text{п}} \cdot \rho_{\text{п}}}{\mu_{\text{п}}}, \quad (23)$$

где  $\mu_{\text{п}}$  – динамический коэффициент вязкости пара, Па\*с, определяемый по формуле:

$$\frac{M_{\text{п}}}{\mu_{\text{п}}} = \frac{M_A \cdot y_A}{\mu_A} + \frac{M_B \cdot y_B}{\mu_B}, \quad (24)$$

где  $M_{\text{п}}$ ,  $M_A$ ,  $M_B$ , – мольные массы пара и отдельных компонентов, кг/кмоль;  
 $\mu_{\text{п}}$ ,  $\mu_A$ ,  $\mu_B$ , – соответствующие им динамические коэффициенты вязкости, Па·с;  
 $y_A$ ,  $y_B$  – мольные доли компонентов смеси» [3].

В соответствии с формулой (22) коэффициенты диффузии паров изопропилбензола в парах АМС:

а) в верхней части колонны

$$D_{\text{п}} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot (159,2 + 273)^{1,5}}{1,033(162,6^{1/3} + 155,2^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{120,2} + \frac{1}{118,18}} = 4,13 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}};$$

б) в нижней части колонны

$$D_{\text{п}} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot (164,2 + 273)^{1,5}}{1,033(162,6^{1/3} + 155,2^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{120,2} + \frac{1}{118,18}} = 4,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Согласно формуле коэффициенты динамической вязкости смеси паров изопропилбензола и АМС:

а) в верхней части колонны при температуре 159,2 °С

$$\mu_{\text{в}} = 0,01092 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

$$\mu_{\text{п.в}} = \frac{119,32}{\left( \frac{120,2 \cdot 0,565}{0,01092 \cdot 10^{-3}} + \frac{118,18 \cdot (1 - 0,565)}{0,01092 \cdot 10^{-3}} \right)} = 10,91 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с};$$

б) в нижней части колонны при температуре 164,3 °С

$$\mu_{\text{н}} = 0,01106 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

$$\mu_{\text{п.н}} = \frac{118,37}{\left( \frac{120,2 \cdot 0,095}{0,01106 \cdot 10^{-3}} + \frac{118,18 \cdot (1 - 0,095)}{0,01106 \cdot 10^{-3}} \right)} = 11,06 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

В соответствии с формулой критерий Рейнольдса для паровой фазы:

а) в верхней части колонны

$$Re_{\text{п.в}} = \frac{0,8 \cdot 0,603 \cdot 3,36}{10,91 \cdot 10^{-6}} = 148567;$$

б) в нижней части колонны

$$Re_{\text{п.н}} = \frac{0,8 \cdot 0,603 \cdot 3,30}{11,06 \cdot 10^{-6}} = 143935.$$

Коэффициент массоотдачи в паровой фазе по формуле составит:



а) в верхней части колонны

$$\beta_{п.в} = \frac{4,13 \cdot 10^{-6}}{22,4} (0,79 \cdot 148567 + 11000) = 0,024 \frac{\text{м}}{\text{с}};$$

б) в нижней части колонны

$$\beta_{п.н} = \frac{4,2 \cdot 10^{-6}}{22,4} (0,79 \cdot 143935 + 11000) = 0,023 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

«Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе  $\beta_{ж}$ , м/с, рассчитывается по формуле:

$$\beta_{ж} = \frac{38000 p_{ж} \cdot D_{ж} \cdot Pr_{ж}^{0,62}}{M_{ж}}; \quad (25)$$

где  $D_{ж}$  – коэффициент диффузии в жидкости, м<sup>2</sup>/с;  $Pr_{ж}$  – диффузионный критерий Прандля;  $M_{ж}$  – средняя мольная масса жидкости в колонне, кг/кмоль:

$$M_{ж} = M_A x_{ср} + M_B (1 - x_{ср}), \quad (26)$$

где  $x_{ср}$  – средний мольный состав жидкости, кмоль А/кмоль смеси.

В соответствии с формулой средние мольные массы жидкости в верхней и нижней частях колонны составят:» [3]

$$M_{ж.в} = 120,2 \cdot 0,553 + 118,18 \cdot (1 - 0,553) = 119,30 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}},$$

$$M_{ж.н} = 120,2 \cdot 0,083 + 118,18 \cdot (1 - 0,083) = 118,35 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}.$$

«При расчете диффузии паров низкокипящего компонента в жидкости сначала определяют коэффициент диффузии при 20°C  $D_{20}$ , а затем коэффициент диффузии при соответствующей температуре  $D_{ж}$ .

Коэффициент диффузии в жидкости при 20°C  $D_{20}$ , м<sup>2</sup>/с, можно вычислить по приближенной формуле:» [3]

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{AB \sqrt{\mu_{ж}} \left( v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (27)$$

«где  $A, B$  – коэффициенты, зависящие от свойств низкокипящего и высококипящего компонентов;  $\mu_{ж}$  – динамический коэффициент вязкости

жидкости при 20°C, мПа·с;  $v_A, v_B$  – мольные объемы компонентов  $A$  и  $B$ ;  $M_A, M_B$  – мольные массы пара компонентов  $A$  и  $B$ , кг/кмоль.

Коэффициент диффузии пара в жидкости  $D_{\text{ж}}$  (при соответствующей температуре  $t$ ) связан с коэффициентом диффузии  $D_{20}$  (при температуре 20°C) следующей приближенной зависимостью:

$$D_{\text{ж}} = D_{20}(1 + b(t - 20)), \quad (28)$$

в которой температурный коэффициент  $b$  может быть определен по эмпирической формуле:

$$b = 0,2 \frac{\sqrt{\mu_{\text{ж}}}}{\sqrt[3]{\rho_{\text{ж}}}}; \quad (29)$$

где  $\mu_{\text{ж}}$  – динамический коэффициент вязкости жидкости при 20°C, мПа·с;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости при 20°C, кг/м<sup>3</sup>.

Динамический коэффициент вязкости жидкости вычисляется по формуле:

$$\lg \mu_{\text{ж}} = x_{\text{ср}} \lg \mu_A + (1 - x_{\text{ср}}) \lg \mu_B, \quad (30)$$

где  $\mu_A, \mu_B$  – вязкости жидких компонентов  $A$  и  $B$  при температуре смеси, мПа·с» [3].

Рассчитаны динамические коэффициенты вязкости жидкостей в колонне при 20°C по формуле, предварительно определены вязкости изопропилбензола и АМС при 20°C:  $\mu_A = 0,79$  мПа·с;  $\mu_B = 0,65$  мПа·с, тогда:

а) в верхней части колонны

$$\lg \mu_{\text{ж.в}} = 0,553 \lg 0,79 + (1 - 0,553) \lg 0,65,$$

$$\lg \mu_{\text{ж.в}} = -0,139, \text{ откуда } \mu_{\text{ж.в}} = 0,724 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

б) в нижней части колонны

$$\lg \mu_{\text{ж.н}} = 0,083 \lg 0,79 + (1 - 0,083) \lg 0,65,$$

$$\lg \mu_{\text{ж.в}} = -0,179, \text{ откуда } \mu_{\text{ж.в}} = 0,661 \text{ мПа} \cdot \text{с}.$$

«Как видно из полученных значений, в рассматриваемом примере коэффициенты вязкости жидкостей в верхней и нижней частях колонны примерно одинаковы» [3]. Кроме того, близки плотности жидких

изопропилбензола и АМС при 20°C:  $\rho(\text{ИПБ}) = 862 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho(\text{АМС}) = 910 \text{ кг/м}^3$ , поэтому можно принять:

$$\rho_{\text{ж.в}} = \rho_{\text{ж.н}} = \rho_{\text{ж}} = 886 \text{ кг/м}^3.$$

Тогда температурный коэффициент  $b$  также можно принять одинаковым и равным, согласно формуле:

$$b = 0,2 \frac{\sqrt{0,724}}{\sqrt[3]{886}} = 0,018.$$

Коэффициент диффузии изопропилбензола в жидком АМС при 20°C вычислены по формуле:

а) для верхней части колонны

$$D_{20\text{в}} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 1 \sqrt{0,724} \left( 162,6^{\frac{1}{3}} + 155,2^{\frac{1}{3}} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{120,2} + \frac{1}{118,18}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}};$$

б) для нижней части колонны

$$D_{20\text{н}} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 1 \sqrt{0,661} \left( 162,6^{\frac{1}{3}} + 155,2^{\frac{1}{3}} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{120,2} + \frac{1}{118,18}} = 1,36 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Коэффициенты диффузии пара изопропилбензола в АМС при соответствующей температуре в колонне найдены по формуле:

а) для верхней части колонны при  $t_{\text{ж.в}} = 158,2 \text{ }^\circ\text{C}$

$$D_{\text{ж.в}} = 1,3 \cdot 10^{-9} (1 + 0,018 (158,2 - 20)) = 4,53 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}};$$

б) для нижней части колонны при  $t_{\text{ж.н}} = 164,2 \text{ }^\circ\text{C}$

$$D_{\text{ж.н}} = 1,36 \cdot 10^{-9} (1 + 0,018 (164,2 - 20)) = 4,67 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Диффузионный критерий Прандтля  $Pr_{\text{ж}}$  рассчитывается по формуле:

$$Pr_{\text{ж}} = \frac{\mu_{\text{ж.ср}}}{\rho_{\text{ж}} * D_{\text{ж}}}, \quad (31)$$

где  $\mu_{\text{ж.ср}}$  – динамическая вязкость жидкости при средней температуре смеси, Па·с, вычисляемая по формуле:

$$\lg \mu_{\text{ж}} = x_{\text{ср}} \lg \mu_A + (1 - x_{\text{ср}}) \lg \mu_B, \quad (32)$$

где  $\mu_A, \mu_B$  – вязкости жидких компонентов  $A$  и  $B$  при температуре смеси, мПа·с.

а) в верхней части колонны при  $t_{ж.в} = 158,2$  °С

$$\mu_{ж} = 0,139 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

$$\lg \mu_{ж.ср.в} = 0,553 \lg 0,139 + (1 - 0,553) \lg 0,139;$$

$$\mu_{ж.ср.в} = 0,139 \text{ мПа} = 0,139 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с};$$

б) в нижней части колонны при  $t_{ж.н} = 164,2$  °С

$$\mu_{ж} = 0,126 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

$$\lg \mu_{ж.ср.н} = 0,083 \lg 0,126 + (1 - 0,083) \lg 0,126;$$

$$\mu_{ж.ср.в} = 0,126 \text{ мПа} = 0,126 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Критерий Прандтля составит:

а) для верхней части колонны

$$Pr_{ж} = \frac{0,139 \cdot 10^{-3}}{767 \cdot 4,53 \cdot 10^{-9}} = 40$$

б) для нижней части колонны

$$Pr_{ж} = \frac{0,126 \cdot 10^{-3}}{783,3 \cdot 4,67 \cdot 10^{-9}} = 34,4$$

Определяем коэффициенты массоотдачи в жидкой фазе:

а) для верхней части колонны

$$\beta_{ж.в} = \frac{38000 \cdot 767 \cdot 4,53 \cdot 10^{-9} \cdot 40^{0,62}}{119,30} = 0,011 \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с});$$

б) для нижней части колонны

$$\beta_{ж.н} = \frac{38000 \cdot 783,3 \cdot 4,67 \cdot 10^{-9} \cdot 34,4^{0,62}}{118,32} = 0,0105 \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с});$$

«Коэффициент массопередачи  $K_y$ , кмоль/(м<sup>2</sup>·с), рассчитаны по уравнению:

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{п}} + \frac{m}{\beta_{ж}}}, \quad (33)$$

где  $m$  – тангенс угла наклона линии равновесия на рабочем участке.

Для определения угла наклона была разбита ось  $x$  на участки и для каждого из них найдено среднее значение тангенса равновесной линии процесса

Подставляя рассчитанные значения коэффициентов массоотдачи  $\beta_n$  и  $\beta_{ж}$  и тангенсов углов наклона линии равновесия в уравнение, можно определить величину коэффициента массопередачи для каждого значения  $x$  в пределах от  $x_w$  до  $x_p$ .

Полученные значения  $K_y$  использованы для определения числа единиц переноса  $n_{oy}$  в паровой фазе по формуле:

$$n_{oy} = \frac{22,4}{\omega} \cdot \left( \frac{273+t_{cp}}{273} \right) \frac{\rho_0}{\rho} \cdot K_y \varphi, \quad (34)$$

где  $\omega$  – скорость пара в свободном сечении колонны, м/с;  $t_{cp}$  – средняя температура паров, °С;  $\rho_0$ ,  $\rho$  – давление при нормальных условиях и абсолютное давление в колонне, Па;  $\varphi$  – отношение рабочей площади колонны к ее свободному сечению,  $\varphi = 0,80\text{--}0,85$ . Принимаем  $\varphi = 0,8$ » [3].

Допуская полное перемешивание жидкости на тарелке, коэффициент обогащения тарелки, или КПД тарелки,  $\eta$  определен по выражению:

$$\eta = 1 - e^{-n_{oy}}. \quad (35)$$

Например, для концентрации  $x_w$  получается:

$$\begin{aligned} m &= 1,4 \\ K_y &= \frac{1}{\frac{1}{0,023} + \frac{1,4}{0,0105}} = 0,0057 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}; \\ n_{oy} &= \frac{22,4}{0,603} \cdot \left( \frac{273 + 164,3}{273} \right) \frac{760}{760} \cdot 0,0057 \cdot 0,8 = 0,271; \\ \eta &= 1 - e^{-0,271} = 0,237. \end{aligned}$$

«Были измерены величины отрезков АС между рабочей линией ректификации и линией равновесного состава фаз. Учитывая, что для КПД тарелки справедливо отношение  $\eta = AB/AC$ , была рассчитана величина отрезка АВ:» [3]

$$AB = \eta \cdot AC. \quad (36)$$

Параметры, рассчитанные для построения кинетической кривой приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Параметры для построения кинетической кривой

|                   |        |        |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $x$               | $x_W$  | 0,08   | $x_F$  | 0,4    | 0,7    | 0,957  |
| $tg \alpha = m$   | 1,4    | 1,2    | 1,2    | 1,1    | 0,96   | 0,92   |
| $K_y$             | 0,0057 | 0,0063 | 0,0066 | 0,0071 | 0,0078 | 0,0080 |
| $n_y$             | 0,271  | 0,300  | 0,311  | 0,334  | 0,367  | 0,376  |
| $\eta$            | 0,237  | 0,259  | 0,267  | 0,283  | 0,307  | 0,313  |
| $\eta$ по Мерффри | 0,248  | 0,272  | 0,283  | 0,302  | 0,323  | 0,341  |
| АС, мм            | 8      | 10     | 11     | 56     | 56     | 10     |
| АВ, мм            | 1,98   | 2,72   | 3,11   | 16,91  | 18,10  | 3,41   |

После построения кинетической кривой было определено количество единиц переноса. Кинетическая кривая отображена на рисунке 12.

Получено 95 тарелок (64 – в верхней части колонны, 31 – в нижней), которые и обеспечивают разделение смеси в заданных пределах изменения концентраций.

В колоннах тарельчатого типа используются люки или же лазы. Люки используются в случаях, когда необходим монтаж колонн, их ремонт или же чистка. На корпусе тарельчатых колонн рекомендуется располагать люки каждые 7-10 тарелок. При расчете высоты колонны была учтена суммарная высота люков. В колонне также предусмотрен ввод исходной смеси на нижележащие тарелки, в случае сокращения балластных примесей в технологическом потоке альфа-метилстирола – дистиллята.

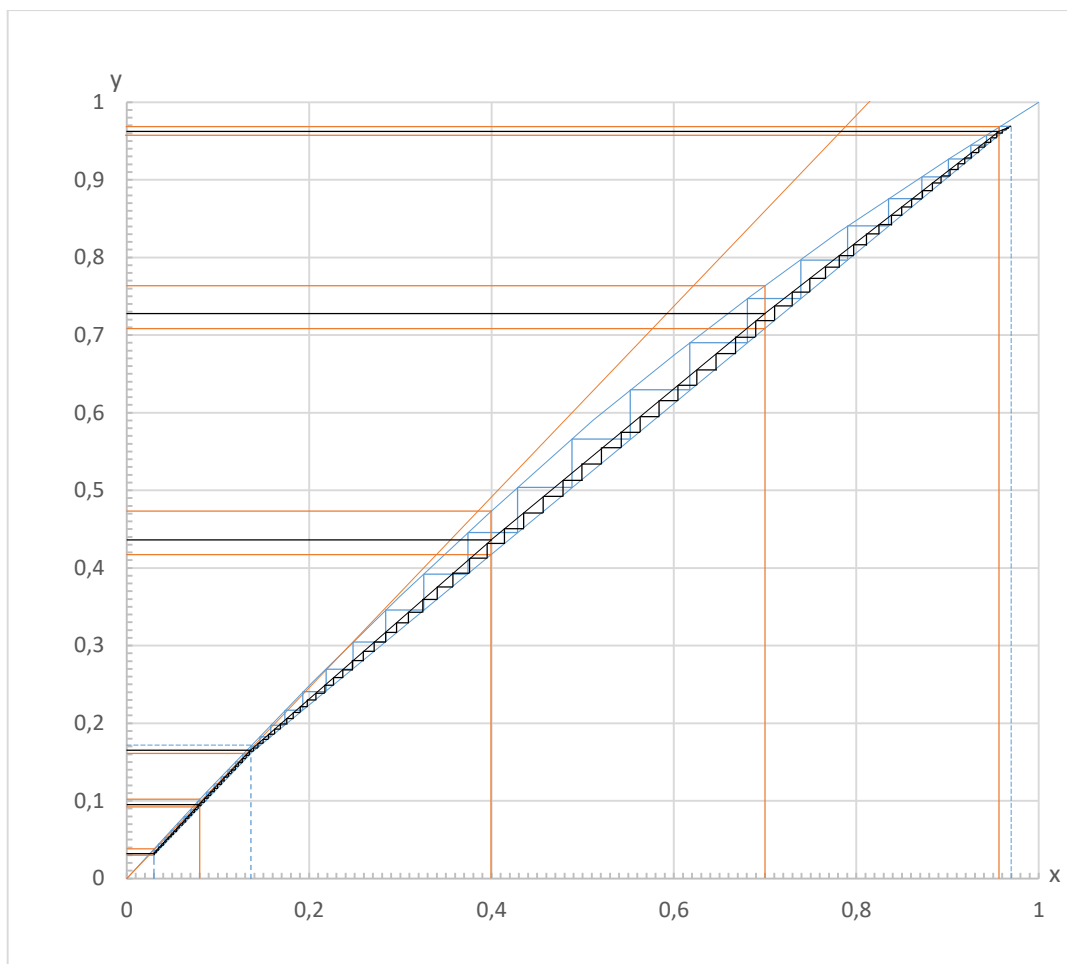


Рисунок 12 – Построение кинетической кривой и определение числа действительных тарелок

«Общая высота тарельчатой ректификационной колонны  $H$ , м, определяется по формуле:

$$H = h_{м.т}(n - 1) + h_{сеп} + h_{куб}, \quad (37)$$

где  $h_{м.т}$  – расстояние между тарелками, м;  $h_{сеп}$  – расстояние между верхней тарелкой и крышкой колонны (высота сепарационного пространства), м;  $h_{куб}$  – расстояние между нижней тарелкой и дном колонны (высота кубовой части), м;» [3]  $h_{л}$  – высота люка, 450 мм. Задаемся для колонны выбранного типа (диаметр 0,8 м):

$$H = 0,45(95 - 1) + 1 + 2,5 + (9 \cdot 0,45) = 49,85 = 50 \text{ м.}$$

### 3.1.5 Расчет гидравлического сопротивления

«Гидравлическое сопротивление колонны  $\Delta p_k$ , Па, определяется по формуле:

$$\Delta p_k = n \cdot \Delta p_T, \quad (38)$$

где  $n$  – действительное число тарелок, Па;  $\Delta p_T$  – гидравлическое сопротивление колпачковой тарелки, Па.

Гидравлическое сопротивление колпачковой тарелки  $\Delta p_T$ , ПаЮ рассчитывается по формуле:

$$\Delta p_T = \Delta p_{\text{сух}} + \Delta p_{\sigma} + \Delta p_{\text{ст}}, \quad (39)$$

где  $\Delta p_{\text{сух}}$  – сопротивление сухой тарелки, Па;  $\Delta p_{\sigma}$  – сопротивление, вызванное силами поверхностного натяжения, Па;  $\Delta p_{\text{ст}}$  – статическое сопротивление слоя жидкости на тарелке, Па.

Сопротивление сухой тарелки рассчитывается по формуле:

$$\Delta p_{\text{сух}} = \vartheta \frac{\omega_o^2 \cdot \rho_{\text{п}}}{2}, \quad (40)$$

где  $\vartheta$  – коэффициент сопротивления тарелки, принят 5,0 [7];  $\omega_o$  – фактическая скорость пара в прорезях, м/с.

Скорость, необходимая для полного открытия прорезей  $\omega'_o$ , м/с, рассчитывается по формуле:

$$\omega'_o = \sqrt{\frac{\rho_{\text{ж}} \cdot g \cdot h_{\text{пр}}}{\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta}}, \quad (41)$$

где  $h_{\text{пр}}$  – высота прорези, 0,02 м.

Тогда получается:

$$\omega'_o = \sqrt{\frac{775,3 \cdot 9,8 \cdot 0,02}{3,33 \cdot 5,0}} = 3,02 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Площадь сечения всех прорезей  $S_o$ , м<sup>2</sup>, рассчитывается по формуле:

$$S_o = n_{\text{кол}} \cdot n_{\text{пр}} \cdot S_{\text{пр}}, \quad (42)$$

где  $n_{\text{кол}}$  – количество колпачков на тарелке,  $n_{\text{пр}}$  – число прорезей в колпачке,  $S_{\text{пр}}$  – площадь прорези, м<sup>2</sup>» [3].

Тогда получается:



$$S_o = 29 \cdot 30 \cdot 0,00008 = 0,069 \text{ м}^2.$$

Отношение площади сечения прорезей в колпачке к площади поперечного сечения колонны  $\varphi$  определяем по формуле:

$$\varphi = \frac{S_o}{F_k}, \quad (43)$$

где  $F_k$  – площадь поперечного сечения колонны,  $F_k = 0,785d^2 = 0,785 \cdot 0,8^2 = 0,502 \text{ м}^2$ .

Таким образом:

$$\varphi = \frac{0,069}{0,502} = 0,137.$$

Фактическая скорость пара в прорезях  $\omega_o$ , м/с, составит:

$$\omega_o = \frac{\omega_{\Pi}}{\varphi} = \frac{0,603}{0,137} = 4,4 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Полное открытие прорезей будет обеспечено, так как  $\omega_o > \omega'_o$ .

Сопротивление сухой тарелки составит:

$$\Delta p_{\text{сух}} = 5 \frac{4,4^2 \cdot 3,33}{2} = 161,17 \text{ Па}.$$

«Сопротивление сил поверхностного натяжения  $\Delta p_{\sigma}$ , Па, рассчитывается по формуле:

$$\Delta p_{\sigma} = \frac{4\sigma}{d_3}, \quad (44)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Н/м, принято 0,014 Н/м [18];  $d_3$  – эквивалентный диаметр отверстия, м, определяемый по формуле:» [3]

$$d_3 = \frac{4S_{\Pi\Pi}}{\Pi}, \quad (45)$$

где  $\Pi$  – периметр прорези, м.

$$\Pi = 2(h_{\Pi\Pi} + b), \quad (46)$$

где  $h_{\Pi\Pi}$ ,  $b$  – высота и ширина прорези, м.

$$d_3 = \frac{4 \cdot 0,00008}{2 \cdot (0,02 + 0,004)} = 0,006 \text{ м}.$$

Сопротивление, обусловленное силами поверхностного натяжения составит:

$$\Delta p_{\sigma} = \frac{4 \cdot 0,014}{0,006} = 9,3 \text{ Па}.$$

«Статическое сопротивление слоя жидкости  $\Delta p_{\text{ст}}$ , Па, на колпачковой тарелке рассчитывается по уравнению:

$$\Delta p_{\text{ст}} = 1,3g \cdot k \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot \left( l + \frac{h_{\text{пр}}}{2} + \Delta h \right), \quad (47)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $k$  – относительная плотность пены, (принимается 0,5);  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $l$  – расстояние от верхнего края прорези до сливного порога, м, (принимается  $l = 0,02$  м);  $h_{\text{пр}}$  – высота прорези, м;  $\Delta h$  – высота уровня жидкости над сливным порогом, м, определяемая по формуле:

$$\Delta h = 0,00284 \cdot K \left( \frac{V_{\text{ж}}}{L} \right)^{0,67}, \quad (48)$$

$K$  – коэффициент, учитывающий увеличение скорости и сужение потока жидкости в результате сжатия его стенками при подходе к сливной перегородке;  $V_{\text{ж}}$  – часовой объемный расход жидкости в колонне, м<sup>3</sup>/ч;  $L$  – длина сливного борта тарелки, м, (принимается  $L = 0,5$  м.)» [3].

Объемный расход жидкости в колонне  $V_{\text{ж}}$ , м<sup>3</sup>/с, рассчитывается по уравнению:

$$V_{\text{ж}} = \frac{G_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}} = \frac{G_F + G_D R}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (49)$$

тогда часовой объемный расход:

$$V_{\text{ж}} = \frac{0,361 + 0,031 \cdot 30,85}{775,3} = 0,0017 \frac{\text{м}^3}{\text{с}} = 6,12 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}.$$

При этом нагрузка по жидкости на единицу длины сливной перегородки составит:

$$\frac{V_{\text{ж}}}{L} = \frac{6,12}{0,5} = 12,24 \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч}).$$

Коэффициент  $K$  определяется по графику в зависимости от  $\frac{V_{\text{ж}}}{L}$  – нагрузки по жидкости на единицу длины сливной перегородки и  $\frac{L}{D}$ :

$$\text{при } \frac{V_{\text{ж}}}{L^{2,5}} = \frac{6,12}{0,5^{2,5}} = 34,62 \text{ и } \frac{L}{D} = \frac{0,5}{0,8} = 0,625; K = 1,07.$$

Тогда высота уровня жидкости над сливным порогом согласно формуле составит:

$$\Delta h = 0,00284 \cdot 1,07 \cdot \left(\frac{6,12}{0,5}\right)^{0,67} = 0,0163 \text{ м.}$$

Сопротивление парожидкостного слоя на тарелке будет:

$$\Delta p_{\text{ст}} = 1,3 \cdot 9,8 \cdot 0,5 \cdot 775,3 \cdot \left(0,02 + \frac{0,02}{2} + 0,0163\right) = 228,7 \text{ Па.}$$

Общее сопротивление тарелки составит:

$$\Delta p_{\text{т}} = 161,17 + 9,3 + 228,7 = 399,2 \text{ Па.}$$

Сопротивление всей тарельчатой части колонны по формуле:

$$\Delta p_{\text{к}} = 95 \cdot 399,2 = 37924 \text{ Па.}$$

Минимально допустимое расстояние между тарелками, необходимое для нормальной работы тарелок, должно удовлетворять условию:

$$h_{\text{м.т}} > 1,8 \frac{\Delta p_{\text{т}}}{\rho_{\text{ж}} \cdot g}; \quad (50)$$

Тогда соответственно:

$$1,8 \frac{399,2}{775,3 \cdot 9,8} = 0,098 \text{ м.}$$

Принятое расстояние между тарелками  $h_{\text{м.т}} = 450$  мм полностью обеспечит нормальную работу гидрозатвора в переливном устройстве тарелки.

### 3.1.6 Расчет теплового баланса процесса

Расход теплоты, получаемой кипящей жидкостью от конденсирующего пара в кубе-испарителе колонны  $Q_{\text{к}}$ , Вт, определяется по формуле:

$$Q_{\text{к}} = Q_{\text{Д}} + G_{\text{Д}} c_{\text{Д}} t_{\text{Д}} + G_{\text{В}} c_{\text{В}} t_{\text{В}} - G_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}} t_{\text{Ф}} + Q_{\text{пот.}}, \quad (51)$$

«где  $Q_{\text{Д}}$  – расход теплоты, отнимаемой охлаждающей водой от конденсирующихся в дефлегматоре паров, Вт;  $c_{\text{Ф}}$ ,  $c_{\text{Д}}$ ,  $c_{\text{В}}$  – теплоемкость исходной смеси, дистиллята, кубовой жидкости соответственно, Дж/(кг·К);  $Q_{\text{пот.}}$  – тепловые потери колонны в окружающую среду, Вт» [3].

Значение теплоемкости смеси жидкости  $c$ , Дж/(кг·К), вычисляется по правилу аддитивности:

$$c = c_{\text{А}} \cdot \bar{x}_{\text{А}} + c_{\text{В}} (1 - \bar{x}_{\text{А}}). \quad (52)$$

Температура исходной смеси  $t_{\text{Ф}} = 60^{\circ}\text{C}$ ; кубового остатка  $t_{\text{В}} = 40^{\circ}\text{C}$  и дистиллята  $t_{\text{Д}} = 45^{\circ}\text{C}$ .

Расчет теплоемкости смесей:

$$c_F = 1,91 \cdot 10^3 \cdot 0,11 + 2,21 \cdot 10^3 \cdot (1 - 0,11) = 2177,00 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$c_D = 1,85 \cdot 10^3 \cdot 0,97 + 2,14 \cdot 10^3 \cdot (1 - 0,97) = 1858,70 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$c_W = 1,83 \cdot 10^3 \cdot 0,0288 + 2,12 \cdot 10^3 \cdot (1 - 0,0288) = 2111,65 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Удельная теплота конденсации дистиллята составит:

$$r_D = 364,30 \cdot 0,97 + 375,89 \cdot (1 - 0,97) = 364,65 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

где  $r_A$ ,  $r_B$  – удельная теплоты конденсации компонентов смеси при температуре  $t_D$ , Дж/кг.

«Количества тепла, отнимаемого охлаждающей водой от конденсирующегося в дефлегматоре пара, определяется по формуле:

$$Q_D = 0,031 \cdot (30,85 + 1) \cdot 364,65 \cdot 10^3 = 3,6 \cdot 10^5 \text{ Вт}.$$

Тепловые потери колонны в окружающую среду  $Q_{\text{пот.}}$ , Вт, находим по формуле:

$$Q_{\text{пот.}} = \alpha F_H (t_{\text{ст.н}} - t_{\text{возд.}}), \quad (53)$$

где  $\alpha$  – суммарный коэффициент теплоотдачи конвекцией и излучением, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $F_H$  – наружная поверхность изоляции колонны, м<sup>2</sup>;  $t_{\text{ст.н}}$  – температура наружной поверхности стенки колонны, принята 40 °С;  $t_{\text{возд.}}$  – температура воздуха в помещении, принята 20 °С» [3].

Наружную поверхность изоляции колонны  $F_H$ , м<sup>2</sup>, рассчитывается по формуле:

$$F_H = \pi \cdot D_K^2 \cdot H_K + 2 \cdot 0,785 \cdot D_K^2, \quad (54)$$

тогда:

$$F_H = 3,14 \cdot 0,8^2 \cdot 50 + 2 \cdot 0,785 \cdot 0,8^2 = 101,48 \text{ м}^2.$$

Суммарный коэффициент теплоотдачи конвекцией и излучением  $\alpha$ , определяется как:

$$\alpha = 9,3 + 0,058 \cdot t_{\text{ст.н}} = 9,3 + 0,058 \cdot 40 = 11,6 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Потери тепла в окружающую среду, согласно формуле, составят:

$$Q_{\text{пот.}} = 11,6 \cdot 101,48 \cdot (40 - 20) = 23543,36 \text{ Вт.}$$

Расход тепла в кубе колонны, с учетом тепловых потерь, находится по формуле:

$$Q_k = 3,6 \cdot 10^5 + 0,031 \cdot 1858,70 \cdot 45 + 0,330 \cdot 2111,65 \cdot 40 - 0,361 \cdot 2177,00 \cdot 60 + 23543,36 = 3,66 \cdot 10^5 \text{ Вт.}$$

Расход греющего пара составит: 366856

$$G_{\text{гр.п}} = \frac{Q_k}{r_{\text{гр.п}} \cdot x} = \frac{3,66 \cdot 10^5}{2260 \cdot 10^3 \cdot 0,95} = 0,17 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 612 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Расход воды в дефлегматоре при нагревании на 20°C:

$$G'_B = \frac{Q_D}{c_B \Delta t_B} = \frac{3,6 \cdot 10^5}{4190 \cdot 20} = 4,30 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 15480 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Расход воды в холодильнике дистиллята при нагревании ее на 20°C:

$$G'' = \frac{G_D c_D \Delta t_D}{c_B \Delta t_B} = \frac{0,031 \cdot 1858,70 \cdot (45 - 20)}{4190 \cdot 20} = 0,017 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 61,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Расход воды в холодильнике кубового остатка при нагревании ее на 20°C:

$$G''' = \frac{G_W c_W t_W}{c_B \Delta t_B} = \frac{0,330 \cdot 2111,65 \cdot (40 - 20)}{4190 \cdot 20} = 0,166 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 597,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Общий расход в ректификационной установке составит:

$$G_B = 15480 + 61,2 + 597,6 = 16138,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Расчет колонны азеотропной ректификации периодического действия представлен в приложении А. По результатам расчетов было выяснено, что колонна ректификации с использованием гидроксиацетона в качестве азеотропного агента обладает меньшей высотой, чем колонна обычной ректификации, но ее внедрение наиболее сложно с технологической точки зрения, так как азеотропная ректификация предполагает использование дополнительного оборудования для отмывки и последующего выделения азеотропного агента.

## Заключение

В выпускной квалификационной работе было изучено производство сополимерных бутадиен-стирольных каучуков на предприятии ООО «Тольяттикаучук». Было выяснено, что технологический поток альфа-метилстирола – дистиллята, используемый в производстве каучука, накапливает в себе балластные примеси, на циркуляцию которых затрачивается большое количество энергетических ресурсов.

Изучение способов выделения и очистки альфа-метилстирола легло в основу предложения метода по очистке технологического потока на ООО «Тольяттикаучук». Вследствие этого, в качестве очистки был предложен метод ректификации и были рассчитаны две колонны непрерывного и периодического действия соответственно.

Два метода ректификации были рассмотрены для сравнения очистки с использованием азеотропного агента и без него. Колонна установки азеотропной ректификации обладает меньшей высотой, чем колонна ректификации без использования азеотропного агента, но в то же время технологический узел азеотропной ректификации включает в себя дополнительное оборудование, что сказывается на энергетических и материальных затратах.

В конечном итоге, можно сделать вывод о том, что вариант очистки потока альфа-метилстирола – дистиллята с использованием колонны непрерывного действия, то есть без использования азеотропного агента, является наиболее выгодным как с технологической точки зрения, так и с экономической.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Ананьева Е.А., Егорова Е.В., Ларин Л.В. Современное состояние и перспективы развития процессов получения фенола. Обзор рынка и современное состояние процессов получения фенола. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.finechem-mirea.ru/jour/article/viewFile/1303/1351> (дата обращения: 20.10.2023).

2. Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.В. Очистка фенола от гидроксиацетона и 2-метилбензофурана методом ректификации. [Электронный ресурс] – URL: [file:///C:/Users/Lenovo/Downloads/ochistka-fenola-ot-gidroksiatsetona-i-2-metilbenzofurana-metodom-rectifikatsii%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Lenovo/Downloads/ochistka-fenola-ot-gidroksiatsetona-i-2-metilbenzofurana-metodom-rectifikatsii%20(1).pdf) (дата обращения: 20.10.2023).

3. Воронин В. М., Игнатова Е.В. Расчет ректификационной колонны с различными контактными устройствами. [Электронный ресурс] – URL: [https://biblioteka.sibsau.ru/pdf/izdv/izdv\\_sibgtu/Voronin\\_Raschyot\\_2022.pdf](https://biblioteka.sibsau.ru/pdf/izdv/izdv_sibgtu/Voronin_Raschyot_2022.pdf) (дата обращения: 20.10.2023).

4. Закошанский В.М. Проблемы разделения и очистки продуктов при промышленном получении фенола. [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.yandex.ru/docs/view?url=yamail%3A%2F%2F184366109745479902%2F1.2&name=103.pdf&uid=1622544764&nosw=1> (дата обращения: 20.10.2023).

5. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. – Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: –Учеб.пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1986 — 224 с. ил. (дата обращения: 17.10.2023).

6. Карпов, К. А. Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса: учебник / К. А. Карпов. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — ISBN 978-5-8114-2729-1. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/210047> (дата обращения: 06.02.2024).

7. Кириллов А. В. «Расчет контактных устройств тарельчатых колонных аппаратов». [Электронный ресурс] – URL: [https://knastu.ru/media/files/page\\_files/page\\_421/posobiya\\_2014/\\_Kirillov\\_Raschet\\_kontaktnykh\\_ustroystv\\_tarelchatykh\\_kolonnykh\\_apparатов.pdf](https://knastu.ru/media/files/page_files/page_421/posobiya_2014/_Kirillov_Raschet_kontaktnykh_ustroystv_tarelchatykh_kolonnykh_apparатов.pdf) (дата обращения: 03.06.2023).

8. Лебедев Н. Н. – Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. – М. Химия, 1998. – 592 с. [Электронный ресурс] – URL: <https://djvu.online/file/ORvRriTq9tmaO?ysclid=lo64l25iip367453396> (дата обращения: 25.10.2023).

9. Нуртдинов, С. Х. Фенол. Свойства. Применение. Методы получения: учебное пособие / С. Х. Нуртдинов, Р. Б. Султанова, Р. А. Фахрутдинова. — Казань: КНИТУ, 2005. — 75 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/13345> (дата обращения: 06.02.2024).

10. Павлов В.А., магистрант гр. ХОм-171, 2 курс Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева г. Кемерово – Рассмотрение возможности усовершенствования технологии производства фенола и ацетона кумольным методом. [Электронный ресурс] – URL: <https://science.kuzstu.ru/wp-content/Events/Conference/RM/2019/RM19/pages/Articles/70208.pdf> (дата обращения: 20.10.2023).

11. Патент № RU 2 560 183 C1. Способ получения катализатора для разложения алкилароматических гидропероксидов // Дыкман Аркадий Самуилович. [Электронный ресурс] – URL: <https://patenton.ru/patent/RU2560183C1> (дата обращения: 20.10.2023).

12. Патент № SU 1 710 541 A1. Способ очистки фенола // Богданов Владимир Семенович. [Электронный ресурс] – URL: [https://yandex.ru/patents/doc/SU1710541A1\\_19920207](https://yandex.ru/patents/doc/SU1710541A1_19920207) (дата обращения: 20.10.2023).



13. Патент № RU 2 260 579 C1. Способ очистки фенола от ацетона // Петров Анатолий Николаевич. [Электронный ресурс] – URL: [file:///C:/Users/Lenovo/Downloads/RU2260579C1\\_20050920.pdf](file:///C:/Users/Lenovo/Downloads/RU2260579C1_20050920.pdf) (дата обращения: 20.10.2023).

14. Патент № RU 2 266 275 C1. Способ очистки фенола от примесей // ООО «ИЛЛА ИНТЕРНЕЙШНЛ» [Электронный ресурс] – URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2266275C1\\_20051220](https://yandex.ru/patents/doc/RU2266275C1_20051220) (дата обращения: 20.10.2023).

15. Патент № US-4532012-A. Получение фенола высокой чистоты путем дистилляции с водяным паром и растворителем // Khonsari Ali M., George D. [Электронный ресурс] – URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/US4532012> (дата обращения: 20.10.2023).

16. Рябов, В. Г. Технологии органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие / В. Г. Рябов, Л. Г. Тархов. — 2-е изд., испр. и доп. — Пермь: ПНИПУ, 2015. — ISBN 978-5-398-01310-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/160641> (дата обращения: 10.11.2023).

17. 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. — ISBN 978-5-507-45950-6. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/292058> (дата обращения: 21.02.2024).

18. Самойлов Н. А. Примеры и задачи по курсу «Применение ЭВМ в химической технологии»: Учеб. пособие – 2-е издание – 160 с. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.chem21.info/page/229013220045237172182133070048139089166182083046/> (дата обращения: 03.06.2023).

19. Технологический регламент ТР-Е-1-01-18 «Получения латекса СКМС-30АРК». (дата обращения: 20.10.2023).

20. Anshula Mandaokar. Alpha-Methylstyrene Market Research Report Information by Purity (<99%, >99%), Application (Resin [acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), Polyester, and Alkyd], Plasticizer, Adhesives, Waxes, Chemical Intermediate, Finishing Agents) and Region - Forecast till 2030. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/alpha-methylstyrene-market-7530> (дата обращения: 21.02.2024).

21. Chen LJ, Wegerski CJ, Kramer DJ, Thomas LA, McDonald JD, Dix KJ, Sanders JM. Drug Metab Dispos. 2011 Mar; 39(3):498-509. doi: 10.1124/dmd.110.034769. Epub 2010 Nov 23. Disposition and metabolism of cumene in F344 rats and B6C3F1 mice. [Электронный ресурс] – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18685715/> (дата обращения: 15.11.2023).

(22. H. Ziegler. Title: Flavourings. Production, Composition, Applications, Regulations Year: 2004 Edition: 2 Publisher: Wiley-VCH DDC: 660.6/34 LCC: TP248.65.E59 E593 200a [Электронный ресурс] – URL: <https://chempedia.info/page/059212073148041126021047237069127247040088238172/> (дата обращения: 21.02.2024).

23. S. Nikfar, A.F. Behboudi, in Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), 2014. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780123864550/encyclopedia-of-toxicology> (дата обращения: 30.10.2023).

24. Stephen Lower. Reference textbook for General Chemistry Stephen Lower of Simon Fraser University. [Электронный ресурс] – URL: <https://chem1.com/acad/webtext/solut/solut-5.html> (дата обращения: 21.02.2024).

## Приложение А

### Расчет ректификационной колонны периодического действия для отделения азеотропной смеси изопропилбензол – гидроксиацетон от альфа-метилстирола

#### Расчёт равновесных составов жидкости и пара для смеси альфа-метилстирола и азеотропной смеси изопропилбензол – гидроксиацетон

В качестве азеотропного агента в процессе был предложен гидроксиацетон, который образует азеотропную смесь с изопропилбензолом. Зависимость давления насыщенных паров азеотропной смеси от температуры представлена в таблице 14.

Таблица 14 – Давление насыщенных паров азеотропной смеси

| t, °C | P, кПа | t, °C | P, кПа  |
|-------|--------|-------|---------|
| 74    | 20,0   | 121   | 101,325 |

На основании данных таблиц 10, 14 и закона Рауля был найден равновесный состав жидкости  $x$  и состав пара  $y$ .

Расчет равновесных составов жидкости и пара:

1) При  $t = 121$  °C;

$$101,3 = 101,3x_A + 26(1 - x_A), \quad x_A = 1;$$

$$y_A = \frac{101,3}{101,3} \cdot 1 = 1.$$

Результаты расчета равновесных составов отражен в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты расчета равновесных составов жидкости и пара

|        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t, °C; | 125,4 | 129,8 | 134,2 | 138,6 | 143   | 147,4 | 151,8 | 156,2 | 160,6 | 165,4 |
| $x_A$  | 0,899 | 0,777 | 0,678 | 0,581 | 0,487 | 0,399 | 0,289 | 0,190 | 0,097 | 0     |
| $y_A$  | 0,965 | 0,920 | 0,870 | 0,809 | 0,731 | 0,638 | 0,508 | 0,360 | 0,198 | 0     |

Данный расчет был основан на зависимостях, отраженных в таблицах 10, 14 и рисунке 13.

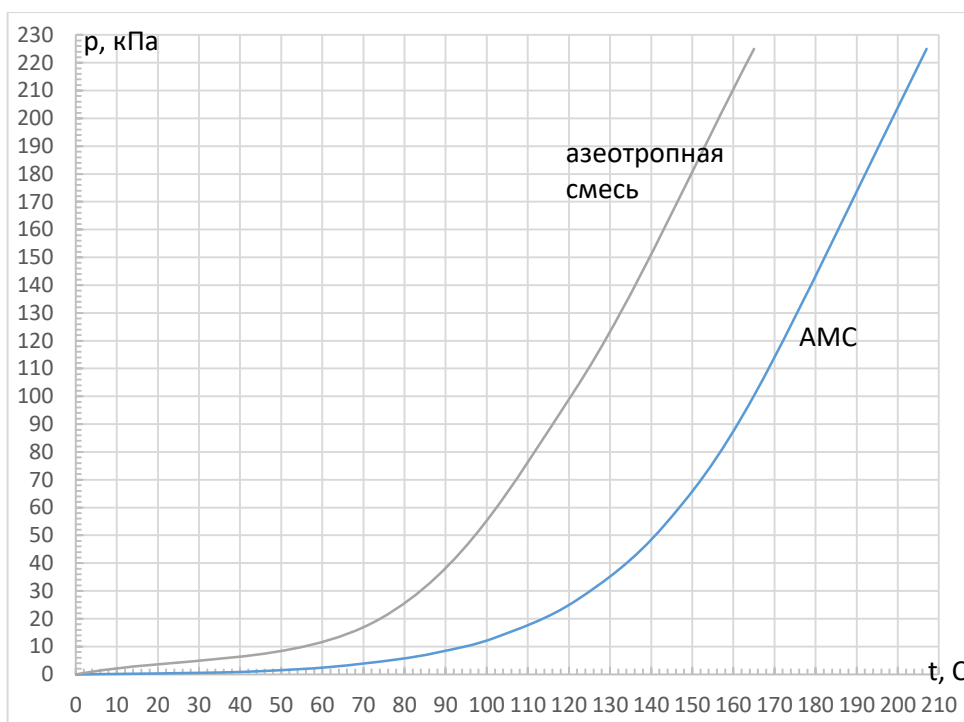


Рисунок 13 – Зависимость давления насыщенных паров компонентов от температуры

На основании расчетных данных была построена диаграмма равновесных составов жидкости и пара легколетучего компонента.

Диаграмма представлена на рисунке 14.

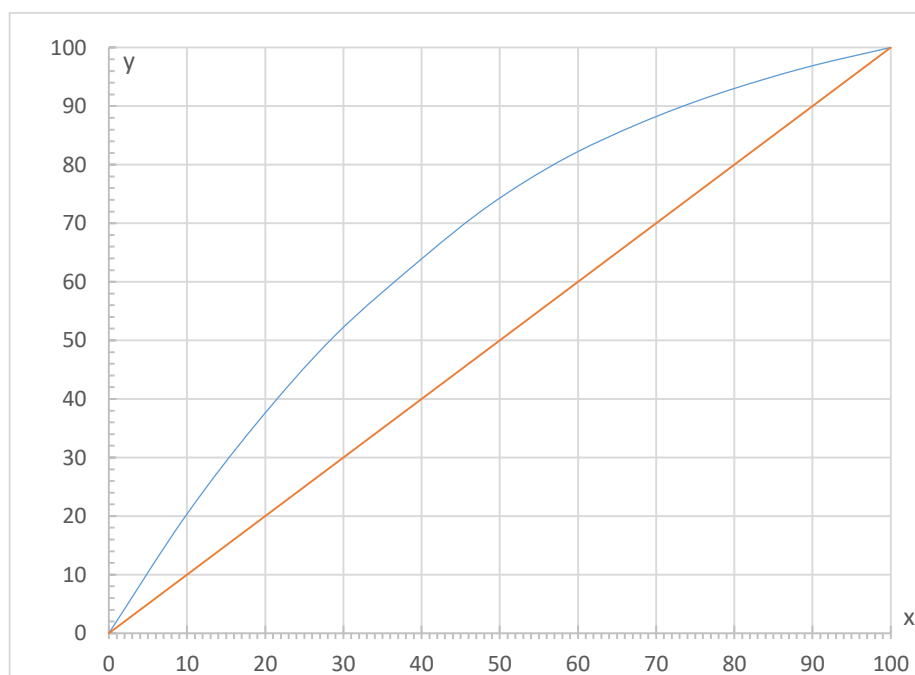


Рисунок 14 – Равновесный состав жидкости и пара

Из расчета в пункте 3.1 следует, что мольный процент ИПБ в технологическом потоке альфа-метилстирола-дистиллята равен 5,43%.

Температура кипения азеотропной смеси при атмосферном давлении – 121°C. Было принято включить в суммарный состав примесей такие компоненты как; толуол, бутадиен. Обоснованием включения данных компонентов в состав легколетучего компонента в альфа-метилстироле-дистилляте послужили температуры кипения, которые ниже температур кипения азеотропной смеси гидроксиацетона и ИПБ.

Температуры кипения компонентов:

- толуол – 110°C;
- бутадиен – -4,4°C.

Была рассчитана загрузка гидроксиацетона в куб колонны, исходя из данных таблицы 6. Содержание ИПБ в азеотропной смеси составляет 47,80 %, следовательно процентное содержание гидроксиацетона будет – 52,2%.

Состав смеси:

ИПБ – 47,80 % = 0,614 кмоль;

ГА – 52,20 % = 0,671 кмоль.

Следовательно расход гидроксиацетона:

$$m_{\text{ГА}} = 0,671 \text{ кмоль} \cdot 74,08 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 49,71 \text{ кг.}$$

Количество азеотропной смеси:

$$n_{\text{аз.сеси}} = \frac{m_{\text{аз.смеси}}}{M_{\text{аз.смеи}}} = \frac{123,55 \text{ кг}}{96,08 \text{ кг/кмоль}} = 1,286 \text{ кмоль.}$$

Суммарный мольный процент примесей будет составлять:

1) Бутадиен:  $\frac{0,553}{11,971} \cdot 100\% = 4,62 \%$ ;

2) Толуол:  $\frac{0,134}{11,971} \cdot 100\% = 1,12 \%$ ;

3) Азеотропная смесь :  $\frac{1,268}{11,971} \cdot 100\% = 10,74 \%$ .

$$\sum \% = 4,62 + 1,11 + 10,74 = 16,48\%$$

Это количество составляет содержание легколетучего компонента в исходной смеси.  $x_F = 0,165$ .

Были заданы следующие величины: содержание легколетучего компонента в дистилляте:  $x_P = 0,97$ , содержание легколетучего компонента в исходной смеси:  $x_F = 0,165$ .

Значения  $x_W$  будут изменяться в зависимости от значения флегмового числа, которое также не является постоянным, так как процесс ректификации проходит при постоянном составе дистиллята  $x_P = const$ .

Для построения рабочих линий процесса, расчета единиц переноса и нахождения флегмовых чисел было задано флегмовое число для конечного процесса. Учитывая заданное R для конечного процесса было найдено количество единиц переноса – 10 теоретических тарелок.

Далее был задан ряд наименьших произвольных флегмовых чисел R и для каждого из них были найдены рабочие линии процесса. Между линией равновесия фаз, и построенными рабочими линиями, было вписано количество единиц переноса для конечного процесса, а также были найдены значения  $x_W$  для каждого из R. Значение флегмового числа для конечного процесса было принято:  $R = 15$ .

Тогда уравнение рабочей линии для конечного процесса:

$$\frac{x_P}{R + 1} = \frac{0,97}{15 + 1} = 0,061, \quad x_W = 5,1(\text{мол. \%}).$$

Уравнения рабочих линий для каждого из произвольно найденных R:

1)

$$\frac{x_P}{R + 1} = \frac{0,97}{12,822 + 1} = 0,070, \quad x_W = 6,20(\text{мол. \%});$$

2)

$$\frac{x_P}{R + 1} = \frac{0,97}{10,644 + 1} = 0,083, \quad x_W = 7,45(\text{мол. \%});$$

3)

$$\frac{x_P}{R + 1} = \frac{0,97}{7,81 + 1} = 0,110, \quad x_W = 9,80(\text{мол. \%});$$

4)

$$\frac{x_p}{R+1} = \frac{0,97}{5,93+1} = 0,140, \quad x_w = 12,20 \text{ (мол. \%)};$$

5)

$$\frac{x_p}{R+1} = \frac{0,97}{4,11+1} = 0,190, \quad x_w = 16,50 \text{ (мол. \%)}.$$

Рабочие линии процесса для каждого из  $R$  отображены на рисунке 15.

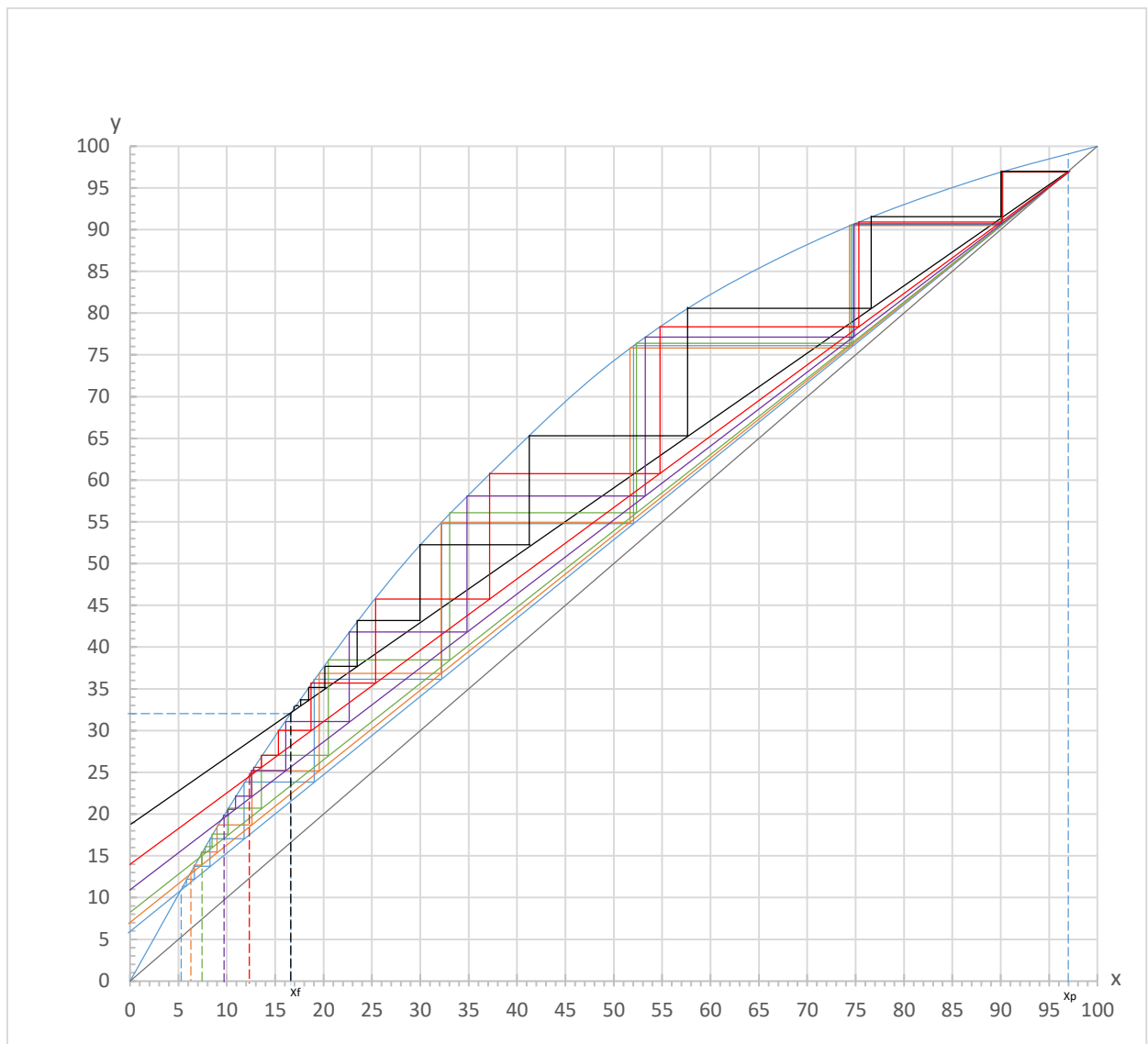


Рисунок 15 – Построение числа единиц переноса

В кубовом остатке содержание изопропилбензола будет составлять 1,85% масс.

## Материальный баланс процесса

Исходные данные для расчета: количество исходной смеси  $F = 1300$  кг; содержание легколетучего компонента в исходной смеси  $\bar{x}_F = 12,56$  масс.%; в дистилляте  $\bar{x}_P = 97$  масс.%; в кубовом остатке  $\bar{x}_W = 4,3$  масс.%.

«Количество получаемых при разделении исходной смеси продуктов (по дистилляту  $P$  и кубовому остатку  $W$ ) определим из уравнений материального баланса колонны:

$$F = P + W; \quad F\bar{x}_F = P\bar{x}_P + W\bar{x}_W. \quad (55)$$

Отсюда находим:

$$W = \frac{F(\bar{x}_P - \bar{x}_F)}{\bar{x}_P - \bar{x}_W} = \frac{1300(0,97 - 0,126)}{0,97 - 0,043} = 1183,6 \text{ кг};$$

$$P = F - W = 1300 - 1183,6 = 116,4 \text{ кг}.$$

Средние молярные массы жидкости в верхней и нижней частях колонны соответственно равны:

$$M_B = M_{\text{аз.смеси}}x_{\text{ср.в}} + M_{\text{АМС}}(1 - x_{\text{ср.в}}); \quad (56)$$

$$M_H = M_{\text{аз.смеси}}x_{\text{ср.н}} + M_{\text{АМС}}(1 - x_{\text{ср.н}}). \quad (57)$$

где  $M_{\text{аз.смеси}}$  и  $M_{\text{АМС}}$  — молярные азеотропной смеси и АМС;  $x_{\text{ср.в}}$  и  $x_{\text{ср.н}}$  — средний молярный состав жидкости соответственно в верхней и нижней частях колонны:» [3]

$$x_{\text{ср.в}} = \frac{(x_P + x_F)}{2} = \frac{(0,970 + 0,165)}{2} = 0,568 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль смеси}};$$

$$x_{\text{ср.н}} = \frac{(x_F + x_W)}{2} = \frac{(0,165 + 0,051)}{2} = 0,111 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль смеси}}.$$

Тогда

$$M_B = 96,08 \cdot 0,568 + 118,18 \cdot (1 - 0,568) = 105,63 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_H = 96,08 \cdot 0,111 + 118,18 \cdot (1 - 0,111) = 115,73 \text{ кг/кмоль}.$$

Молярная масса исходной смеси

$$M_F = 96,08 \cdot 0,165 + 118,18 \cdot (1 - 0,165) = 114,53 \text{ кг/кмоль}.$$

Средние молярные массы паров в верхней и нижней частях колонны:

$$M'_B = M_{\text{аз.смеси}}y_{\text{ср.в}} + M_{\text{АМС}}(1 - y_{\text{ср.в}}); \quad (58)$$



$$M'_H = M_{\text{аз.смеси}} y_{\text{ср.н}} + M_{\text{АМС}} (1 - y_{\text{ср.н}}). \quad (59)$$

где

$$y_{\text{ср.в}} = \frac{(y_P + y_F)}{2} = \frac{(0,970 + 0,108)}{2} = 0,539 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль смеси}};$$

$$y_{\text{ср.н}} = \frac{(y_F + y_W)}{2} = \frac{(0,108 + 0,051)}{2} = 0,080 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль смеси}}.$$

Тогда

$$M'_B = 96,08 \cdot 0,539 + 118,18 \cdot (1 - 0,539) = 106,27 \text{ кг/кмоль};$$

$$M'_H = 96,08 \cdot 0,080 + 118,18 \cdot (1 - 0,080) = 116,41 \text{ кг/кмоль}.$$

### Скорость пара и диаметр колонны

«Вычислены средний массовый состав жидкости, соответственно, для верхней и нижней частей колонны:» [3]

$$\bar{x}_{\text{ср.в}} = \frac{(\bar{x}_P + \bar{x}_F)}{2} = \frac{(0,970 + 0,126)}{2} = 0,548 \frac{\text{кг}}{\text{кг смеси}};$$

$$\bar{x}_{\text{ср.н}} = \frac{(\bar{x}_F + \bar{x}_W)}{2} = \frac{(0,126 + 0,043)}{2} = 0,085 \frac{\text{кг}}{\text{кг смеси}}.$$

Средние температуры жидкости определены по диаграмме t–x, y

- при  $x_{\text{ср.в}} = 0,568$  кмоль/ кмоль смеси  $t_{\text{ж.в}} = 140$  °С

- при  $x_{\text{ср.н}} = 0,111$  кмоль/ кмоль смеси  $t_{\text{ж.н}} = 160$  °С

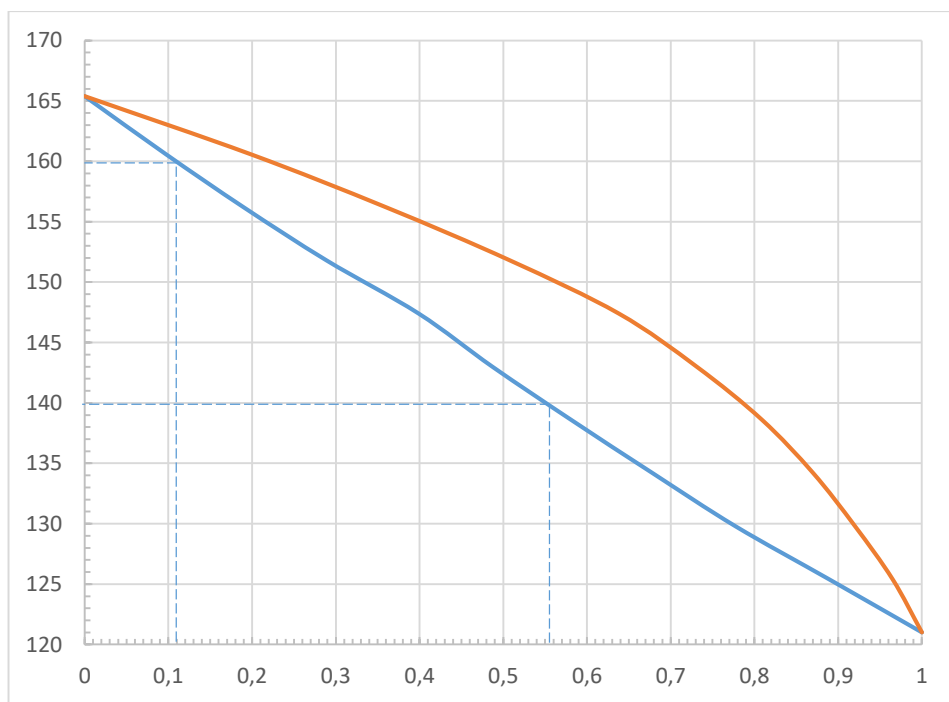


Рисунок 16 – Диаграмме t–x, y

«Средняя плотность жидкости по высоте колонны  $\rho_{ж}$ , кг/м<sup>3</sup>, рассчитана по уравнению;

$$\rho_{ж} = \frac{1}{\frac{\bar{x}_{cp}}{\rho_a} + \frac{1-\bar{x}_{cp}}{\rho_b}}; \quad (60)$$

где  $\rho_a, \rho_b$  – плотности, соответственно, низкокипящего и высококипящего компонентов при средней температуре в колонне, кг/м<sup>3</sup>» [3].

Тогда средняя плотность жидкости по формуле составит:

а) в верхней части колонны

$$\rho_{ж} = \frac{1}{\frac{0,548}{707} + \frac{1-0,548}{807}} = 749 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3};$$

б) в нижней части колонны

$$\rho_{ж} = \frac{1}{\frac{0,085}{687} + \frac{1-0,085}{790}} = 780 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3};$$

Средняя плотность для колонны в целом:

$$\rho_{ж.ср} = \frac{749 + 780}{2} = 764,5 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Вычислены средние мольные концентрации изопропилбензола в паре:

а) в верхней части колонны

$$y_{ср.в} = \frac{(y_P + y_F)}{2} = \frac{(0,970 + 0,108)}{2} = 0,539 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль смеси}};$$

б) в нижней части колонны

$$y_{ср.н} = \frac{(y_F + y_W)}{2} = \frac{(0,108 + 0,051)}{2} = 0,080 \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль смеси}}.$$

Средние температуры пара определены по диаграмме t–x, y

- при  $y_{ср.в} = 0,539$  кмоль  $t_{п.в} = 151$  °C

- при  $y_{ср.н} = 0,080$  кмоль  $t_{п.н} = 163,8$  °C

Средняя мольная масса пара  $M_{п}$ , кг/кмоль, вычисляется по формуле:

$$M_{п} = M_A y_{ср} + M_B (1 - y_{ср}). \quad (61)$$

Средняя плотность пара  $\rho_{п}$ , кг/м<sup>3</sup>, определяется по формулам:

$$\rho_{ув} = \frac{M_{п}}{22,4} \cdot \frac{p \cdot T_0}{p_0 \cdot t_b}; \quad \rho_{ун} = \frac{M_{п}}{22,4} \cdot \frac{p \cdot T_0}{p_0 \cdot t_n}. \quad (62)$$

Тогда в соответствии с расчетными формулами и получается:

а) в верхней части колонны:

– средняя молярная масса пара

$$M_{п.в} = 96,08 \cdot 0,539 + 118,18 \cdot (1 - 0,539) = 106,27 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}};$$

– средняя плотность пара

$$\rho_{ув} = \frac{106,27}{22,4} \cdot \frac{760 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 151)} = 3,05 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3};$$

б) в нижней части колонны:

– средняя молярная масса пара

$$M_{п.н} = 96,08 \cdot 0,080 + 118,18 \cdot (1 - 0,080) = 116,41 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}};$$

– средняя плотность пара

$$\rho_{ун} = \frac{116,41}{22,4} \cdot \frac{760 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 163,8)} = 3,24 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3};$$

Тогда средняя плотность пара по всей колонне

$$\rho_{уср} = \frac{(3,05 + 3,24)}{2} = 3,15 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

«Допустимая скорость пара в колонне вычисляется по уравнению:

$$\omega_{п} = 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot C \sqrt{\frac{\rho_{ж.ср} - \rho_{п.ср}}{\rho_{п.ср}}}; \quad (63)$$

где  $\rho_{ж.ср}$ ,  $\rho_{п.ср}$  – плотности жидкости и пара соответственно,  $\text{кг/м}^3$ ;  $C$  – коэффициент, величина которого зависит от конструкции тарелки, расстояния между тарелками и поверхностного натяжения жидкости, определено по рисунку 11.

Принято предварительно расстояние между тарелками  $h_{м.т} = 450$  мм. По рисунку 11 определено значение коэффициента:  $C = 630$ » [3]. В соответствии с уравнением скорость пара в колонне составит:

$$\omega_{п} = 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot 630 \sqrt{\frac{764,5 - 3,15}{3,15}} = 0,833 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Диаметр колонны был принят 0,8 м.

## Определение высоты колонны

«Высота колонны найдена графоаналитическим методом, т. е. последовательно были рассчитаны коэффициенты массоотдачи, массопередачи, коэффициенты полезного действия тарелок; построена кинетическая кривая и определено число действительных тарелок.

Коэффициент массоотдачи в паровой фазе определяется по соотношению:

$$\beta_{\pi} = 6,24 \cdot 10^5 \cdot D_y^{0,5} \cdot F_c \cdot \left(\frac{\omega_T}{\varepsilon}\right)^{0,5} \cdot h_0 \cdot \left(\frac{\mu_y}{\mu_x + \mu_y}\right)^{0,5}, \quad (64)$$

где  $D_y$  – коэффициент диффузии в паровой фазе, м<sup>2</sup>/с;  $F_c$  – свободное сечение тарелки, м,  $\varepsilon$  – газосодержание барботажного слоя, м<sup>3</sup>/ м<sup>3</sup>;  $\mu_y$  – динамический коэффициент вязкости пара, Па·с;  $\mu_x$  – динамический коэффициент вязкости жидкости, Па·с;  $h_0$  – высота слоя светлой жидкости на тарелке, м;  $\omega_T$  – скорость пара в рабочем сечении тарелки» [3].

«Коэффициент молекулярной диффузии в паровой фазе  $D_y$ , м<sup>2</sup>/с, вычисляется по формуле:

$$D_y = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,5}}{p \left(v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}}\right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (65)$$

где  $T$  – температура, К;  $p$  – абсолютное давление, кгс/см<sup>2</sup> (101,3 кПа = 1,033 кгс/см<sup>2</sup>);  $M_A$ ,  $M_B$  – молярные массы пара компонентов  $A$  и  $B$ ;  $v_A$ ,  $v_B$  – молярные объемы компонентов  $A$  и  $B$ , определяемые как сумма атомных объемов элементов, входящих в состав пара.

Динамический коэффициент вязкости пара рассчитывается по формуле:

$$\frac{M_{\pi}}{\mu_{\pi}} = \frac{M_A \cdot y_A}{\mu_A} + \frac{M_B \cdot y_B}{\mu_B}, \quad (66)$$

где  $M_{\pi}$ ,  $M_A$ ,  $M_B$ , – молярные массы пара и отдельных компонентов, кг/кмоль;  $\mu_{\pi}$ ,  $\mu_A$ ,  $\mu_B$ , – соответствующие им динамические коэффициенты вязкости, Па·с;  $y_A$ ,  $y_B$  – молярные доли компонентов смеси» [3]. В соответствии с

формулой (65) коэффициенты диффузии паров изопропилбензола в парах АМС:

а) в верхней части колонны

$$D_y = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot (151 + 273)^{1,5}}{1,033(108,7^{1/3} + 155,2^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{96,08} + \frac{1}{118,18}} = 4,85 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}};$$

б) в нижней части колонны

$$D_y = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot (163,8 + 273)^{1,5}}{1,033(108,7^{1/3} + 155,2^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{96,08} + \frac{1}{118,18}} = 5,07 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}};$$

Согласно формуле (66) коэффициенты динамической вязкости смеси паров:

а) в верхней части колонны при температуре 151 °С

$$\mu_{\text{в}} = 0,01073 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

$$\mu_{\text{п.в}} = \frac{106,27}{\left( \frac{96,08 \cdot 0,539}{0,01073 \cdot 10^{-3}} + \frac{118,18 \cdot (1 - 0,539)}{0,01073 \cdot 10^{-3}} \right)} = 10,7 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с};$$

б) в нижней части колонны при температуре 163,8 °С

$$\mu_{\text{н}} = 0,01109 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

$$\mu_{\text{п.н}} = \frac{116,41}{\left( \frac{96,08 \cdot 0,080}{0,01109 \cdot 10^{-3}} + \frac{118,18 \cdot (1 - 0,080)}{0,01109 \cdot 10^{-3}} \right)} = 11,09 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

«Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе  $\beta_{\text{ж}}$ , м/с, рассчитывается по формуле:

$$\beta_{\text{ж}} = \frac{38000 p_{\text{ж}} \cdot D_{\text{ж}} \cdot Pr_{\text{ж}}^{0,62}}{M_{\text{ж}}}; \quad (67)$$

где  $D_{\text{ж}}$  – коэффициент диффузии в жидкости, м<sup>2</sup>/с;  $Pr_{\text{ж}}$  – диффузионный критерий Прандля;  $M_{\text{ж}}$  – средняя мольная масса жидкости в колонне, кг/кмоль:

$$M_{\text{ж}} = M_{\text{А}} x_{\text{ср}} + M_{\text{В}} (1 - x_{\text{ср}}), \quad (68)$$

где  $x_{\text{ср}}$  – средний мольный состав жидкости, кмоль А/кмоль смеси» [3].

В соответствии с формулой средние мольные массы жидкости в верхней и нижней частях колонны составят:

$$M_{ж.в} = 96,08 \cdot 0,568 + 118,18 \cdot (1 - 0,568) = 105,63 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}},$$

$$M_{ж.н} = 96,08 \cdot 0,111 + 118,18 \cdot (1 - 0,111) = 115,72 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}.$$

«При расчете диффузии паров низкокипящего компонента в жидкости сначала определяется коэффициент диффузии при 20°C  $D_{20}$ , а затем коэффициент диффузии при соответствующей температуре  $D_{ж}$ .

Коэффициент диффузии в жидкости при 20°C  $D_{20}$ , м<sup>2</sup>/с, можно вычислить по приближенной формуле:

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{AB \sqrt{\mu_{ж}} \left( v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (69)$$

где  $A, B$  – коэффициенты, зависящие от свойств низкокипящего и высококипящего компонентов;  $\mu_{ж}$  – динамический коэффициент вязкости жидкости при 20°C, мПа·с;  $v_A, v_B$  – мольные объемы компонентов  $A$  и  $B$ ;  $M_A, M_B$  – мольные массы пара компонентов  $A$  и  $B$ , кг/кмоль» [3]. «Коэффициент диффузии пара в жидкости  $D_{ж}$  (при соответствующей температуре  $t$ ) связан с коэффициентом диффузии  $D_{20}$  (при температуре 20°C) следующей приближенной зависимостью:

$$D_{ж} = D_{20} (1 + b(t - 20)), \quad (70)$$

в которой температурный коэффициент  $b$  может быть определен по эмпирической формуле:

$$b = 0,2 \frac{\sqrt{\mu_{ж}}}{\sqrt[3]{\rho_{ж}}}; \quad (71)$$

где  $\mu_{ж}$  – динамический коэффициент вязкости жидкости при 20°C, мПа·с;  $\rho_{ж}$  – плотность жидкости при 20°C, кг/м<sup>3</sup>» [3].

«Динамический коэффициент вязкости жидкости вычисляется по формуле:

$$\lg \mu_{ж} = x_{ср} \lg \mu_A + (1 - x_{ср}) \lg \mu_B, \quad (72)$$

где  $\mu_A, \mu_B$  – вязкости жидких компонентов  $A$  и  $B$  при температуре смеси, мПа·с» [3].

Рассчитаны динамические коэффициенты вязкости жидкостей в колонне при 20°C, предварительно определены вязкости азеотропной смеси и АМС при 20°C:  $\mu_A = 0,63$  мПа·с;  $\mu_B = 0,65$  мПа·с, тогда:

а) в верхней части колонны

$$\lg \mu_{ж.в} = 0,568 \lg 0,63 + (1 - 0,568) \lg 0,65,$$

$$\lg \mu_{ж.в} = -0,195 \text{ откуда } \mu_{ж.в} = 0,638 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

б) в нижней части колонны

$$\lg \mu_{ж.н} = 0,111 \lg 0,63 + (1 - 0,111) \lg 0,65,$$

$$\lg \mu_{ж.н} = -0,189 \text{ откуда } \mu_{ж.н} = 0,647 \text{ мПа} \cdot \text{с}.$$

Как видно из полученных значений, в рассматриваемом примере коэффициенты вязкости жидкостей в верхней и нижней частях колонны примерно одинаковы. Кроме того, близки плотности жидкой азеотропной смеси и АМС при 20°C:  $\rho(\text{ИПБ}) = 836$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho(\text{АМС}) = 910$  кг/м<sup>3</sup>, поэтому можно принять:

$$\rho_{ж.в} = \rho_{ж.н} = \rho_{ж} = 873 \text{ кг/м}^3.$$

Тогда температурный коэффициент  $b$  также можно принять одинаковым и равным, согласно формуле:

$$b = 0,2 \frac{\sqrt{0,647}}{\sqrt[3]{873}} = 0,0168.$$

Коэффициент диффузии изопропилбензола в жидком АМС при 20°C вычислен по формуле (69):

а) для верхней части колонны

$$D_{20в} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 1 \sqrt{0,638} \left( 108,7^{\frac{1}{3}} + 155,2^{\frac{1}{3}} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{96,08} + \frac{1}{118,18}} = 1,67 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}};$$

б) для нижней части колонны

$$D_{20н} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 1 \sqrt{0,647} \left( 108,7^{\frac{1}{3}} + 155,2^{\frac{1}{3}} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{96,08} + \frac{1}{118,18}} = 1,66 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Коэффициенты диффузии пара изопропилбензола в АМС при соответствующей температуре в колонне найденным по формуле (70):

а) для верхней части колонны при  $t_{ж.в} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$D_{ж.в} = 1,67 \cdot 10^{-9} (1 + 0,0168 (140 - 20)) = 5,04 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}},$$

б) для нижней части колонны при  $t_{ж.н} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$D_{ж.н} = 1,66 \cdot 10^{-9} (1 + 0,0168 (160 - 20)) = 5,56 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}},$$

Диффузионный критерий Прандтля  $Pr_{ж}$  рассчитывается по формуле:

$$Pr_{ж} = \frac{\mu_{ж.ср}}{\rho_{ж} \cdot D_{ж}}, \quad (73)$$

где  $\mu_{ж.ср}$  – динамическая вязкость жидкости при средней температуре смеси, Па·с, вычисляемая по формуле:

$$\lg \mu_{ж} = x_{ср} \lg \mu_A + (1 - x_{ср}) \lg \mu_B, \quad (74)$$

где  $\mu_A, \mu_B$  – вязкости жидких компонентов  $A$  и  $B$  при температуре смеси, мПа·с.

а) в верхней части колонны при  $t_{ж.в} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\mu_{ж} = 0,178 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

$$\lg \mu_{ж.ср.в} = 0,568 \lg 0,178 + (1 - 0,568) \lg 0,178,$$

$$\mu_{ж.ср.в} = 0,178 \text{ мПа} = 0,178 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с};$$

б) в нижней части колонны при  $t_{ж.н} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\mu_{ж} = 0,135 \text{ мПа} \cdot \text{с};$$

$$\lg \mu_{ж.ср.н} = 0,111 \lg 0,135 + (1 - 0,111) \lg 0,135,$$

$$\mu_{ж.ср.н} = 0,135 \text{ мПа} = 0,135 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Критерий Прандтля составит:

а) для верхней части колонны

$$Pr_{ж} = \frac{0,178 \cdot 10^{-3}}{748 \cdot 5,04 \cdot 10^{-9}} = 47,22$$

б) для нижней части колонны

$$Pr_{ж} = \frac{0,135 \cdot 10^{-3}}{778,6 \cdot 5,56 \cdot 10^{-9}} = 31,18$$



Определены коэффициенты массоотдачи в жидкой фазе:

а) для верхней части колонны

$$\beta_{ж.в} = \frac{38000 \cdot 748 \cdot 5,04 \cdot 10^{-9} \cdot 47,22^{0,62}}{105,63} = 0,0137 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}};$$

б) для нижней части колонны

$$\beta_{ж.н} = \frac{38000 \cdot 778,6 \cdot 5,56 \cdot 10^{-9} \cdot 31,18^{0,62}}{115,72} = 0,0112 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}.$$

Определены коэффициенты массоотдачи в паровой фазе:

а) в верхней части колонны

$$\begin{aligned} \beta_{п.в} = & 6,24 \cdot 10^5 \cdot (4,85 \cdot 10^{-6})^{0,5} \cdot 0,2 \cdot \left(\frac{0,832}{0,5}\right)^{0,5} \cdot 0,03 \\ & \cdot \left(\frac{10,7 \cdot 10^{-6}}{0,178 \cdot 10^{-3} + 10,7 \cdot 10^{-6}}\right)^{0,5} = 2,53 \frac{\text{м}}{\text{с}} = 0,073 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}; \end{aligned}$$

б) в нижней части колонны

$$\begin{aligned} \beta_{п.н} = & 6,24 \cdot 10^5 \cdot (5,07 \cdot 10^{-6})^{0,5} \cdot 0,2 \cdot \left(\frac{0,832}{0,5}\right)^{0,5} \cdot 0,03 \\ & \cdot \left(\frac{11,09 \cdot 10^{-6}}{0,135 \cdot 10^{-3} + 11,09 \cdot 10^{-6}}\right)^{0,5} = 2,99 \frac{\text{м}}{\text{с}} = 0,083 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}. \end{aligned}$$

«Коэффициент массопередачи  $K_y$ , кмоль/(м<sup>2</sup>·с), рассчитаны по уравнению:

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{п}} + \frac{m}{\beta_{ж}}}, \quad (75)$$

где  $m$  – тангенс угла наклона касательной к линии равновесия на рабочем участке.

Для определения  $m$  ось  $x$  была разбита на участки и для каждого из них найдено среднее значение тангенса угла наклона касательной к равновесной линии процесса.

Подставляя рассчитанные значения коэффициентов массоотдачи  $\beta_{п}$  и  $\beta_{ж}$  и тангенсов углов наклона касательной к линии равновесия в уравнение,

найдена величина коэффициента массопередачи для каждого значения  $x$  в пределах от  $x_p$ » [3].

«Полученные значения  $K_y$  используем для определения числа единиц переноса  $n_{oy}$  в паровой фазе по формуле:

$$n_{oy} = \frac{22,4}{\omega} \cdot \left( \frac{273+t_{cp}}{273} \right) \frac{P_0}{P} \cdot K_y \varphi, \quad (76)$$

где  $\omega$  – скорость пара в свободном сечении колонны, м/с;  $t_{cp}$  – средняя температура паров, °С;  $P_0$ ,  $P$  – давление при нормальных условиях и абсолютное давление в колонне, Па;  $\varphi$  – отношение рабочей площади колонны к ее свободному сечению,  $\varphi = 0,80\text{--}0,85$ . Принимаем  $\varphi = 0,8$ » [3].

Допуская полное перемешивание жидкости на тарелке, коэффициент обогащения тарелки, или КПД тарелки,  $\eta$  определен по выражению:

$$\eta = 1 - e^{-n_{oy}}. \quad (77)$$

Например, для концентрации  $x_w$  получается:

$$m = 2,2$$

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{0,073} + \frac{2,2}{0,0137}} = 0,00573 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}};$$

$$n_{oy} = \frac{22,4}{0,832} \cdot \left( \frac{273 + 157,4}{273} \right) \frac{760}{760} \cdot 0,00573 \cdot 0,8 = 0,195;$$

$$\eta = 1 - e^{-0,195} = 0,177.$$

«Измерена величины отрезков АС между рабочей линией ректификации и линией равновесного состава фаз. Учитывая, что для КПД тарелки справедливо отношение  $\eta = AB/AC$ , рассчитана величина отрезка АВ:» [3]

$$AB = \eta \cdot AC.$$

Параметры, рассчитанные для построения кинетической кривой приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Параметры для построения кинетической кривой

|                 |       |      |       |     |      |       |
|-----------------|-------|------|-------|-----|------|-------|
| $x$             | $x_w$ | 0,08 | $x_F$ | 0,4 | 0,7  | 0,957 |
| $tg \alpha = m$ | 2,2   | 1,76 | 1,6   | 1   | 0,57 | 0,4   |

Продолжение таблицы 16

|                  |         |         |        |        |            |       |
|------------------|---------|---------|--------|--------|------------|-------|
| $K_y$            | 0,00573 | 0,00703 | 0,0077 | 0,0115 | 0,018<br>1 | 0,023 |
| $n_y$            | 0,195   | 0,234   | 0,261  | 0,390  | 0,615      | 0,781 |
| $\eta$           | 0,177   | 0,208   | 0,230  | 0,323  | 0,459      | 0,542 |
| $\eta$ по Мерфри | 0,192   | 0,244   | 0,248  | 0,345  | 0,487      | 0,570 |
| АС, мм           | -       | 30      | 108    | 195    | 165        | 30    |
| АВ, мм           | -       | 7,32    | 26,78  | 67,23  | 80,36      | 17,10 |

После построения кинетической кривой было определено количество единиц переноса. Кинетическая кривая и определение числа единиц переноса отображены на рисунке 17.

В результате определения получено 23 тарелки, которые и обеспечивают разделение смеси в заданных пределах изменения концентраций.

В колоннах тарельчатого типа используются люки или же лазы. Люки используются в случаях, когда необходим монтаж колонн, их ремонт или же чистка. На корпусе тарельчатых колонн рекомендуется располагать люки каждые 7-10 тарелок. При расчете высоты колонны была учтена суммарная высота люков. В колонне также предусмотрен ввод исходной смеси на нижележащие тарелки, в случае сокращения балластных примесей в технологическом потоке альфа-метилстирола – дистиллята.

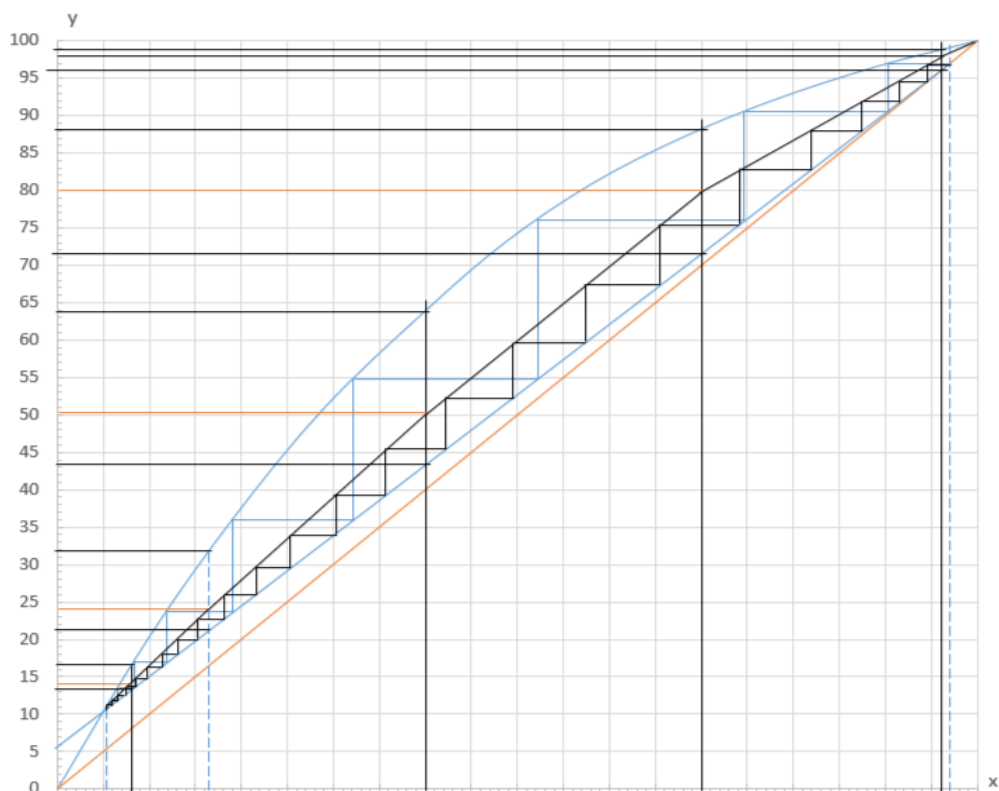


Рисунок 17 – Построение кинетической кривой и определение числа действительных тарелок

«Общая высота тарельчатой ректификационной колонны  $H$ , м, определена по формуле:

$$H = h_{м.т}(n - 1) + h_{сеп} + h_{куб}, \quad (78)$$

где  $h_{м.т}$  – расстояние между тарелками, м;  $h_{сеп}$  – расстояние между верхней тарелкой и крышкой колонны (высота сепарационного пространства), м;  $h_{куб}$  – расстояние между нижней тарелкой и дном колонны (высота кубовой части), м;» [3]  $h_{л}$  – высота люка, 450 мм.

$$H = 0,45(23 - 1) + 1 + 2,5 + (2 \cdot 0,45) = 14,3 = 15 \text{ м.}$$

### Расчет гидравлического сопротивления

«Гидравлическое сопротивление колонны  $\Delta p_k$ , Па, определяется по формуле:

$$\Delta p_k = n \cdot \Delta p_t, \quad (79)$$

где  $n$  – действительное число тарелок, Па;  $\Delta p_t$  – гидравлическое сопротивление колпачковой тарелки, Па.

Гидравлическое сопротивление колпачковой тарелки  $\Delta p_T$ , ПаЮ рассчитывается по формуле:

$$\Delta p_T = \Delta p_{\text{сух}} + \Delta p_{\sigma} + \Delta p_{\text{ст}}, \quad (80)$$

где  $\Delta p_{\text{сух}}$  – сопротивление сухой тарелки, Па;  $\Delta p_{\sigma}$  – сопротивление, вызванное силами поверхностного натяжения, Па;  $\Delta p_{\text{ст}}$  – статическое сопротивление слоя жидкости на тарелке, Па.

Сопротивление сухой тарелки рассчитывается по формуле:

$$\Delta p_{\text{сух}} = \vartheta \frac{\omega_o^2 \cdot \rho_{\text{п}}}{2}, \quad (81)$$

где  $\vartheta$  – коэффициент сопротивления тарелки, принят 5,0 [7];  $\omega_o$  – фактическая скорость пара в прорезях, м/с» [3].

Скорость, необходимая для полного открытия прорезей  $\omega'_o$ , м/с, рассчитывается по формуле:

$$\omega'_o = \sqrt{\frac{\rho_{\text{ж}} \cdot g \cdot h_{\text{пр}}}{\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta}}, \quad (82)$$

где  $h_{\text{пр}}$  – высота прорези, 0,02 м.

Тогда получается:

$$\omega'_o = \sqrt{\frac{764,5 \cdot 9,8 \cdot 0,02}{3,15 \cdot 5,0}} = 3,08 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Площадь сечения всех прорезей  $S_o$ , м<sup>2</sup>, рассчитывается по формуле:

$$S_o = n_{\text{кол}} \cdot n_{\text{пр}} \cdot S_{\text{пр}}, \quad (83)$$

где  $n_{\text{кол}}$  – количество колпачков на тарелке,  $n_{\text{пр}}$  – число прорезей в колпачке,  $S_{\text{пр}}$  – площадь прорези, м<sup>2</sup>.

Тогда получается:

$$S_o = 29 \cdot 30 \cdot 0,00008 = 0,069 \text{ м}^2.$$

Отношение площади сечения прорезей в колпачке к площади поперечного сечения колонны  $\varphi$  определяем по формуле:

$$\varphi = \frac{S_o}{F_k}, \quad (84)$$

где  $F_k$  – площадь поперечного сечения колонны,  $F_k = 0,785d^2 = 0,785 \cdot 0,8^2 = 0,502 \text{ м}^2$ .

Таким образом:

$$\varphi = \frac{0,069}{0,502} = 0,137.$$

Фактическая скорость пара в прорезях  $\omega_0$ , м/с, составит:

$$\omega_0 = \frac{\omega_{\Pi}}{\varphi} = \frac{0,603}{0,137} = 4,4 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Полное открытие прорезей будет обеспечено, так как  $\omega_0 > \omega'_0$ .

Сопротивление сухой тарелки составит:

$$\Delta p_{\text{сух}} = 5 \frac{4,4^2 \cdot 3,15}{2} = 152,46 \text{ Па}.$$

Сопротивление сил поверхностного натяжения  $\Delta p_{\sigma}$ , Па, рассчитывается по формуле:

$$\Delta p_{\sigma} = \frac{4\sigma}{d_3}, \quad (85)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Н/м, принято 0,014 Н/м [18];  $d_3$  – эквивалентный диаметр отверстия, м, определяемый по формуле:

$$d_3 = \frac{4S_{\text{пр}}}{\Pi}, \quad (86)$$

где  $\Pi$  – периметр прорези, м.

$$\Pi = 2(h_{\text{пр}} + b), \quad (87)$$

где  $h_{\text{пр}}$ ,  $b$  – высота и ширина прорези, м.

$$d_3 = \frac{4 \cdot 0,00008}{2 \cdot (0,02 + 0,004)} = 0,006 \text{ м}.$$

Сопротивление, обусловленное силами поверхностного натяжения составит:

$$\Delta p_{\sigma} = \frac{4 \cdot 0,014}{0,006} = 9,3 \text{ Па}.$$

«Статическое сопротивление слоя жидкости  $\Delta p_{\text{ст}}$ , Па, на колпачковой тарелке рассчитывается по уравнению:

$$\Delta p_{\text{ст}} = g \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot h_0; \quad (88)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>,  $h_0$  – высота слоя светлой жидкости на тарелке, м» [3].

Сопротивление парожидкостного слоя на тарелке будет:

$$\Delta p_{\text{ст}} = 9,8 \cdot 764,5 \cdot 0,03 = 224,76 \text{ Па.}$$

Общее сопротивление тарелки составит:

$$\Delta p_{\text{т}} = 152,46 + 9,3 + 224,76 = 386,52 \text{ Па.}$$

Сопротивление всей тарельчатой части колонны по формуле:

$$\Delta p_{\text{к}} = 23 \cdot 386,52 = 8889,96 \text{ Па.}$$

Минимально допустимое расстояние между тарелками, необходимое для нормальной работы тарелок, должно удовлетворять условию:

$$h_{\text{м.т}} > 1,8 \frac{\Delta p_{\text{т}}}{\rho_{\text{ж}} \cdot g}; \quad (89)$$

Тогда соответственно:

$$1,8 \frac{386,52}{764,5 \cdot 9,8} = 0,093 \text{ м.}$$

Принятое расстояние между тарелками  $h_{\text{м.т}} = 450$  мм полностью обеспечит нормальную работу гидрозатвора в переливном устройстве тарелки.

### **Расчет теплового баланса процесса**

«Расход теплоты, получаемой кипящей жидкостью от конденсирующего пара в кубе-испарителе колонны  $Q_{\text{к}}$ , Вт, определяется по формуле:

$$Q_{\text{к}} = Q_{\text{D}} + G_{\text{D}} c_{\text{D}} t_{\text{D}} + G_{\text{W}} c_{\text{W}} t_{\text{W}} - G_{\text{F}} c_{\text{F}} t_{\text{F}} + Q_{\text{пот.}}, \quad (90)$$

где  $Q_{\text{D}}$  – расход теплоты, отнимаемой охлаждающей водой от конденсирующихся в дефлегматоре паров, Вт;  $c_{\text{F}}$ ,  $c_{\text{D}}$ ,  $c_{\text{W}}$  – теплоемкость исходной смеси, дистиллята, кубовой жидкости соответственно, Дж/(кг·К);  $Q_{\text{пот.}}$  – тепловые потери колонны в окружающую среду, Вт» [3].

Значение теплоемкости смеси жидкости  $c$ , Дж/(кг·К), вычисляется по правилу аддитивности:

$$c = c_{\text{A}} \cdot \bar{x}_{\text{A}} + c_{\text{B}} (1 - \bar{x}_{\text{A}}). \quad (91)$$

Температура исходной смеси  $t_{\text{F}} = 60^\circ\text{C}$ ; кубового остатка  $t_{\text{W}} = 40^\circ\text{C}$  и дистиллята  $t_{\text{D}} = 45^\circ\text{C}$ .

Расчет теплоемкости смесей:

$$c_F = 2,09 \cdot 10^3 \cdot 0,126 + 2,21 \cdot 10^3 \cdot (1 - 0,126) = 2194,88 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$c_D = 2,05 \cdot 10^3 \cdot 0,97 + 2,14 \cdot 10^3 \cdot (1 - 0,97) = 2052,70 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$c_W = 2,03 \cdot 10^3 \cdot 0,043 + 2,12 \cdot 10^3 \cdot (1 - 0,043) = 2116,13 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Удельная теплота конденсации дистиллята составит:

$$r_D = 432,41 \cdot 0,97 + 375,89 \cdot (1 - 0,97) = 430,71 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

где  $r_A$ ,  $r_B$  – удельная теплоты конденсации компонентов смеси при температуре  $t_D$ , Дж/кг.

Количества тепла, отнимаемого охлаждающей водой от конденсирующегося в дефлегматоре пара, определяется по формуле:

$$Q_D = 0,0323 \cdot (15 + 1) \cdot 430,71 \cdot 10^3 = 2,23 \cdot 10^5 \text{ Вт}.$$

«Тепловые потери колонны в окружающую среду  $Q_{\text{пот.}}$ , Вт, находим по формуле:

$$Q_{\text{пот.}} = \alpha F_H (t_{\text{ст.н}} - t_{\text{возд.}}), \quad (92)$$

где  $\alpha$  – суммарный коэффициент теплоотдачи конвекцией и излучением, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $F_H$  – наружная поверхность изоляции колонны, м<sup>2</sup>;  $t_{\text{ст.н}}$  – температура наружной поверхности стенки колонны, принята 40 °С;  $t_{\text{возд.}}$  – температура воздуха в помещении, принята 20 °С» [3].

Наружную поверхность изоляции колонны  $F_H$ , м<sup>2</sup>, рассчитывается по формуле:

$$F_H = \pi \cdot D_K^2 \cdot H_K + 2 \cdot 0,785 \cdot D_K^2, \quad (93)$$

тогда:

$$F_H = 3,14 \cdot 0,8^2 \cdot 15 + 2 \cdot 0,785 \cdot 0,8^2 = 31,15 \text{ м}^2.$$

Суммарный коэффициент теплоотдачи конвекцией и излучением  $\alpha$ , определяется как:

$$\alpha = 9,3 + 0,058 \cdot t_{\text{ст.н}} = 9,3 + 0,058 \cdot 40 = 11,6 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Потери тепла в окружающую среду, согласно формуле, составят:

$$Q_{\text{пот.}} = 11,6 \cdot 31,15 \cdot (40 - 20) = 7226,8 \text{ Вт}.$$



Расход тепла в кубе колонны, с учетом тепловых потерь, находится по формуле:

$$Q_k = 2,23 \cdot 10^5 + 0,0323 \cdot 2052,70 \cdot 45 + 0,329 \cdot 2116,13 \cdot 40 - 0,361 \cdot 2194,88 \cdot 60 + 7226,8 = 2,14 \cdot 10^5 \text{ Вт.}$$

Расход греющего пара составит:

$$G_{\text{гр.п}} = \frac{Q_k}{r_{\text{гр.п}}} = \frac{2,14 \cdot 10^5}{2260 \cdot 10^3 \cdot 0,95} = 0,099 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 356,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Расход воды в дефлегматоре при нагревании на 20°C:

$$G'_B = \frac{Q_D}{c_B \Delta t_B} = \frac{2,13 \cdot 10^5}{4190 \cdot 20} = 2,54 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 9144 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Расход воды в холодильнике дистиллята при нагревании ее на 20°C:

$$G'' = \frac{G_D c_D \Delta t_D}{c_B \Delta t_B} = \frac{0,0323 \cdot 2052,70 \cdot (45 - 20)}{4190 \cdot 20} = 0,020 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 72 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Расход воды в холодильнике кубового остатка при нагревании ее на 20°C:

$$G''' = \frac{G_W c_W \Delta t_W}{c_B \Delta t_B} = \frac{0,329 \cdot 2116,13 \cdot (40 - 20)}{4190 \cdot 20} = 0,166 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 597,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Общий расход в ректификационной установке составит:

$$G_B = 9144 + 72 + 597,6 = 9813,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$