

телей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N 1. С. 106-114. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-106-114.

12. **Кашик Т.В., Прокопьев Б.В., Атавин А.С., Мирскова А.Н., Альперт М.Л., Пилькевич С.Г., Пономарева С.М.** Исследование диссоциирующей способности хлоральзамидов карбоновых кислот в неводных средах // Журнал органической химии. 1971. Т. 7, вып. 8. С. 1582–1586.

13. **Чернышева Г.Н., Никитин И.В., Розенцвейг И.Б.** N-(2,2,2-Трихлорэтил) аренсульфонамиды в реакции N-сульфониламидирования галогензамещенных электрофилов // Журнал органической химии. 2017. Т. 53, вып. 6. С. 810–813.

14. **Айзина Ю.А., Розенцвейг И.Б., Левковская Г.Г., Розенцвейг Г.Н., Мирскова А.Н.** N-(2,2,2-Трихлорэтилен) и N-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)амиды в реакции C-амидоалкилирования функциональнозамещенных ароматических соединений // Журнал органической химии. 2002. Т. 38, вып. 2. С. 256–259.

15. Практикум по прикладной электрохимии. Учебное пособие / Бахчисарайцын Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. др. Л.Химия. 1990. 304 с.

16. **Навинскене О., Моцкуте Д.** Закономерности превращения 2-бутирдиола-1,4 на никелевых катодах, содержащих серу // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С.163-166.

УДК 661.715

**Ульянов Борис Александрович,**  
д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: xtt-agta@yandex.ru

**Семёнов Иван Александрович,**  
к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: semenov\_ia82@mail.ru

**Немцов Андрей Сергеевич,**  
аспирант кафедры «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: nanoximuk@mail.ruail.ru

### ВЫДЕЛЕНИЕ ДИВИНИЛА ИЗ БУТЕН-ДИВИНИЛЬНОЙ ФРАКЦИИ (БДФ) ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

*Ulyanov B.A., Semenov I.A., Nemtsov A.S.*

### ISOLATION OF DIVINYLL FROM THE BUTENE-DIVINYLL FRACTION (BDF) OF THE PRODUCTS OF THE PYROLYSIS OF HYDROCARBON FEEDSTOCK

**Аннотация.** Рассмотрена возможность выделения дивинила из бутен-дивинильной фракции методом экстрактивной ректификации. Выполнена сравнительная оценка процесса при использовании метанола и ацетонитрила в качестве разделяющих агентов.

**Ключевые слова:** дивинил, ректификация, разделяющий агент.

**Abstract.** The possibility of separating divinyl from the butene-divinyl fraction by the method of extractive distillation is considered. A comparative evaluation of the process was performed using methanol and acetonitrile as separating agents.

**Keywords:** divinyl, rectification, separating agent.

В нефтехимической промышленности дивинил используется для производства различных видов каучука, термопластов, бутадиенстирольных каучуков, адипонитрила и других продуктов. Это достаточно дефицитный и дорогой компонент. В структуре себестоимости бутадиенового каучука на долю получе-

ния и очистки дивинила приходится до 70% от общих затрат.

Производимая на АО «Ангарский завод полимеров» бутен-дивинильная фракция содержит, в основном, семь компонентов (таблица 1). В малых количествах, состав-

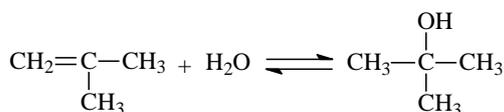
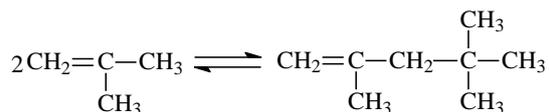
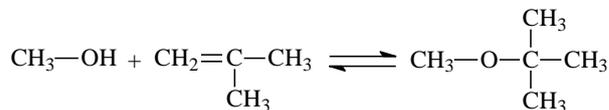
ляющих доли процента, присутствуют углеводороды C<sub>3</sub> и C<sub>5</sub>.

Таблица 1 – Состав бутен-дивинильной фракции

№ п/п	Наименование компонента	Концентрация, % масс.
1	Изобутан	3,41
2	н-Бутан	8,98
3	1-Бутен	9,60
4	транс-Бутен-2	4,74
5	цис-Бутен	3,88
6	Изобутилен	24,54
7	Дивинил	44,73

Основной объем выпускаемой заводом БДФ потребляется АО «Ангарская нефтехимическая компания» в производстве метилтретбутилового эфира (МТБЭ).

Синтез МТБЭ описывается реакциями:



При этом дивинил является нежелательной примесью, так как в присутствии кислотного катализатора легко полимеризуется с образованием смолы. Поэтому его подвергают гидрированию с образованием преимущественно предельных углеводородов.

Таким образом ценный и востребованный на рынке компонент уничтожается, превращаясь в дешевые компоненты топливного газа.

Извлечение и квалифицированное использование дивинила является целесообразной и экономически оправданной задачей. Однако процесс экстрактивной ректификации БДФ с выделением дивинила реакционной чистоты сложен в аппаратном оформлении.

В зависимости от использования того или другого разделяющего агента и технологических решений такие установки включают в себя от 8 до 11 колонн, а эксплуатация их связана с большим энергопотреблением.

Кроме того, выделенный дивинил реакционной чистоты должен быть в короткие сроки использован в производстве полимерной продукции. То есть потребитель должен находиться в непосредственной близости.

Компромиссное решение состоит в выделении концентрированной дивинильной фракции (ДФ) и реализации её близлежащим заводам, производящим бутадиеновые каучуки.

Вторая фракция, обогащенная изобутиленом (ИФ), будет по-прежнему служить сырьем в производстве МТБЭ. Желательно также получить изобутиленовую фракцию с содержанием дивинила, не превышающим 1% масс. В этом случае появляется возможность исключить стадию гидрирования, сократив тем самым материальные и энергетические затраты в производстве МТБЭ.

В качестве разделяющих агентов нами были рассмотрены два полярных соединения, резко различающихся эффективностью [1]. Одним из них является ацетонитрил, обеспечивающий большую летучесть изобутилена по отношению к дивинилу. Кроме того, ацетонитрил широко применяется в процессах двухступенчатой экстрактивной ректификации БДФ на отечественных заводах по производству каучука [2, 3] и выделенная концентрированная фракция ДФ будет легче адаптироваться на производстве.

Выбор второго разделяющего агента обусловлен спецификой производства МТБЭ, в котором метанол является одним из основных компонентов сырья. В этом случае установка экстрактивной ректификации БДФ органично вписывается в производство, не приводя к увеличению газовых выбросов и загрязненных сточных вод.

В таблице 2 приведены некоторые характеристики выбранных разделяющих агентов.

Таблица 2 – Характеристика разделяющих агентов

№ п/п	Наименование	Формула	Температура кипения, С°	Температура плавления, С°	Дополнительный момент, Дебай
1	Ацетонитрил	CH <sub>3</sub> CN	81,6	– 45,72	3,46
2	Метанол	CH <sub>3</sub> OH	64,6	– 97,80	1,66

Как следует из таблицы, оба разделяющих агента имеют сравнительно низкие температуры кипения, что благоприятно сказывается на расходе тепла, связанном с нагреванием циркулирующих потоков. Обращает на себя также внимание различие дипольных моментов, величины которых в большой мере характеризуют полярность соединения и, как следствие, его эффектив-

ность в процессах разделения углеводородов.

На рисунке 1 представлена технологическая схема экстрактивной ректификации бутен-дивинильной фракции с помощью ацетонитрила, которая включает в себя две ректификационные колонны (К-1 и К-3) и одну колонну отмывки изобутиленовой фракции от ацетонитрила (К-2).

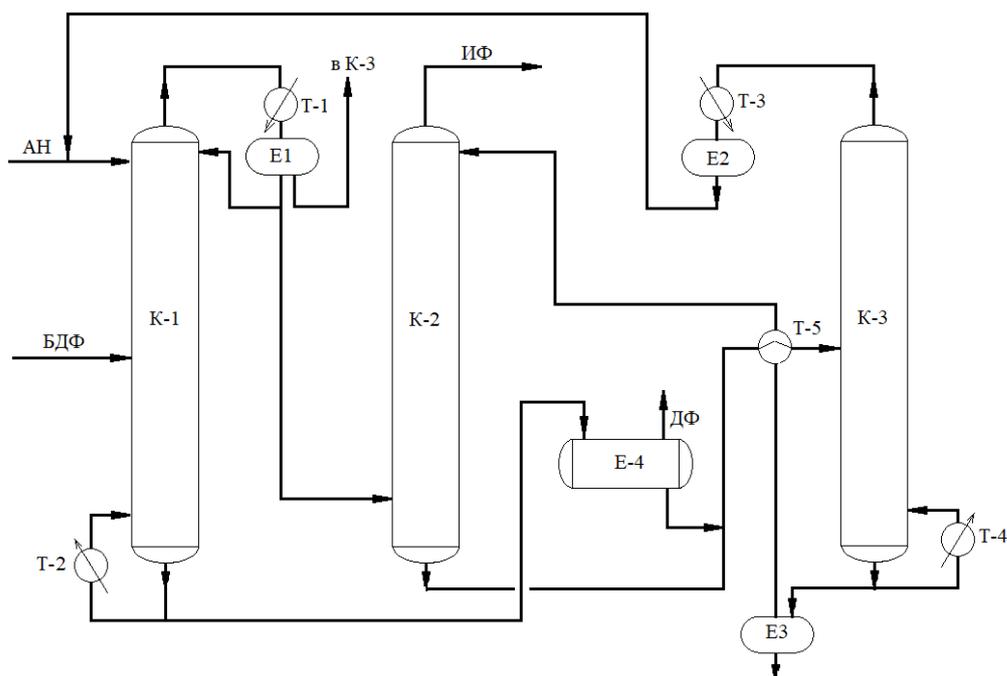


Рисунок 1 – Технологическая схема выделения дивинильной фракции с помощью ацетонитрила: К – колонны; Т – теплообменники; Е – емкости

Бутен-дивинильная фракция поступает в среднюю часть колонны К-1. Сверху подается ацетонитрил. В результате процесса экстрактивной ректификации БДФ делится на две фракции. С низа колонны отводится тяжелая фракция, обогащенная дивинилом (ДФ), а сверху – легкая (ИФ), обогащенная изобутиленом.

Известно, что изобутилен образует с ацетонитрилом низкокипящую азеотропную смесь. Поэтому фракция ИФ, выходящая с верха колонны, содержит ~3,8% масс. ацетонитрила, что недопустимо для дальнейшего использования её в процессе синтеза МТБЭ.

С целью удаления ацетонитрила из углеводородной смеси осуществляется отмывка его водой в колонне К-2. Образовавшаяся при этом

смесь воды и ацетонитрила подается в ректификационную колонну К-3, предназначенную для выделения ацетонитрила и возвращение его в колонну К-1.

Очищенная от ацетонитрила воды с низа колонны поступает в емкость Е-3 и после охлаждения в теплообменнике Т-5 возвращается в промывную колонну К-2. При этом часть воды с образовавшимися примесями отводится в систему загрязненных сто-

ков. Это позволяет очистить циркулирующий ацетонитрил от смол и солей, образующихся в процессе ректификации углеводородов.

На практике при выделении и очистке дивинила используют обводненный ацетонитрил с содержанием воды 5-8% масс. [4]. Это позволяет снизить температуру кипения углеводородных растворов, повысить растворимость ингибиторов термополимеризации, а также снизить требования к четкости ректификации ацетонитрила в колонне К-3.

Опыт использования обводненного ацетонитрила показал, что верхом колонны К-3 отбирается азеотропная смесь ацетонитрила с большим содержанием воды (порядка 16-18%). Однако в колонне К-1 не происходит чрезмерного обводнения системы. Излишняя вода выводится верхом колонны в

составе гетероазеотропных смесей, образуемых углеводородами  $C_4$ , водой и ацетонитрилом.

При использовании обводненного ацетонитрила в качестве разделяющего агента низом колонны К-1 отводится дивинильная фракция с содержанием воды ~5-7%. Она направляется в коалесцер Е-4, где углеводородная смесь освобождается от воды, а выделенная вода смешивается с потоком, выходящим из колонны К-2 и поступает на ректификацию в колонну К-3.

Схема разделения бутен-дивинильной фракции на обогащенные фракции ДФ и ИФ с использованием метанола в качестве разделяющего агента проще в аппаратурном оформлении (рисунок 2).

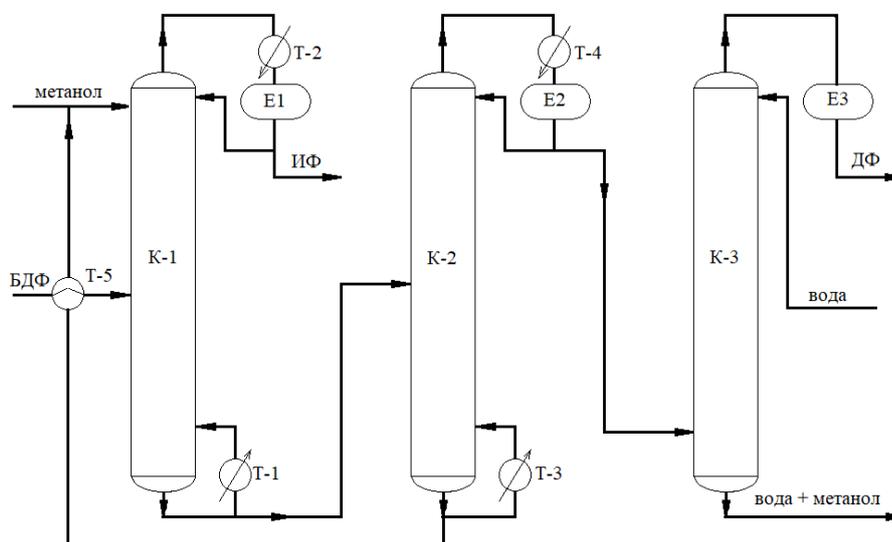


Рисунок 2 – Технологическая схема выделения дивинильной фракции с помощью метанола:

К – колонны; Т – теплообменники; Е – емкости

Как и в первом случае разделяющий агент (метанол) подается в верхнюю часть колонны К-1 и отводится низом колонны в составе дивинильной фракции. Примеси метанола в выделенной верхом фракции ИФ не представляют затруднений для дальнейшего использования её в синтезе МТБЭ.

В ректификационной колонне К-2 осуществляется отделение основной части метанола от углеводородов и возвращение его в колонну экстрактивной ректификации К-1. Дивинильная фракция выходящая из верхней части колонны К-2 содержит примеси метанола, которые отмываются водой в промывной колонне К-3.

Важно отметить, что вода на отмывку метанола подается с установки МТБЭ и насыщенная метанолом возвращается обратно. Так, что процесс характеризуется отсутствием сточных вод.

Процессы, протекающие в основной колонне К-1, при использовании ацетонитрила и метанола одинаковы по своей природе. Подача в колонну разделяющего агента призвано увеличить относительные летучести компонентов и облегчить их разделение. Однако эффективности рассмотренных разделяющих агентов сильно отличаются друг от друга, что должно неизбежно сказаться на четкости разделения смеси [1].

Для сравнительной оценки ацетонитрила и метанола были выполнены расчеты процесса экстрактивной ректификации. Сложная смесь компонентов, входящих в состав БДФ, была заменена двумя ключевыми

компонентами – изобутиленом и дивинилом, которые на практике и следует отделить друг от друга.

Условия процесса были идентичны для обоих разделяющих агентов (таблица 3).

Таблица 3 – Исходные данные для расчета экстрактивной ректификации смеси изобутилен-дивинил

№	Наименование параметра, его обозначение и размерность	Значение
1	Число теоретических тарелок в колонне, $n_{TT}$	45
2	Давление в верху колонны $P_B$ , ати	4,0
3	Давление в низу колонны $P_H$ , ати	4,3
4	Расход питания колонны $F$ , кг/час	1000
5	Концентрация изобутилена в питании $x_F$ , масс. дол.	0,33
6	Флегмовое число, $R$	4,5
7	Расход экстрагента $\mathcal{E}$ , кг/час	4000

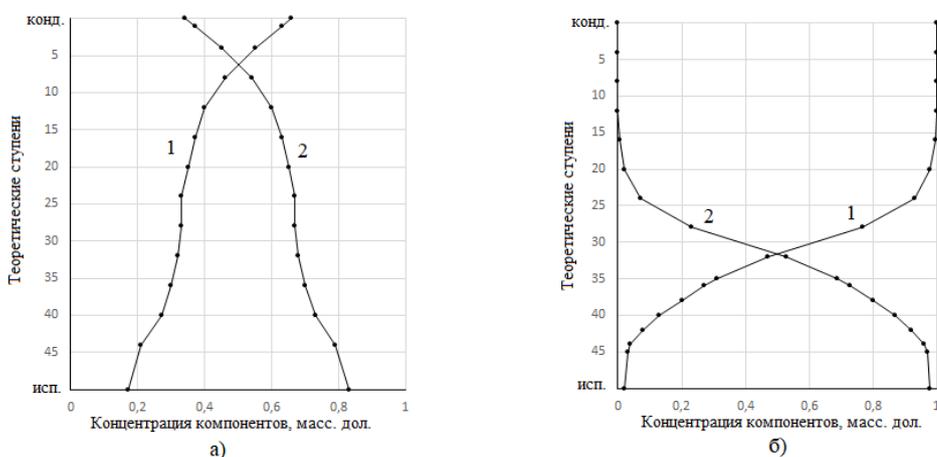


Рисунок 3 – Изменение концентрации изобутилена (1) и дивинила (2) по высоте колонны при использовании метанола (а) и ацетонитрила (б)

В результате расчета были получены составы дистиллята и кубового остатка, а также установлено распределение концентраций компонентов по высоте колонны (рисунок 3).

Как следует из рисунка, профили изменения концентраций компонентов по высоте колонны сильно различаются при использовании метанола и ацетонитрила.

В случае метанола, отличающегося низкой эффективностью, при 45 теоретических тарелках не удастся качественно разделить исходную смесь на компоненты. Концентрация изобутилена в дистилляте составляет 0,66 масс. дол. и дивинила ~0,34 масс. дол. Кубовый остаток содержит ~0,83 масс. дол. дивинила и ~0,17 масс. дол. изобутилена.

Напротив, при использовании ацетонитрила в качестве разделяющего агента

удается получить нижний продукт с содержанием дивинила ~0,98 масс. дол. и дистилляты с содержанием изобутилена, приближающимся к полному исчерпыванию.

При этом число теоретических ступеней равной 45 оказывается избыточным. Расчеты показали, что для практически полного исчерпывания изобутилена в дистилляте и качественного состава нижнего продукта достаточно ~30 теоретических ступеней.

Таким образом, несмотря на более простое аппаратное оформление процесса и благоприятную экологическую ситуацию, не рекомендуется использовать метанол в качестве разделяющего агента при разделении БДФ на фракции, обогащенные дивинилом и изобутиленом. Напротив, ацетонитрил можно рассматривать как подходящий разделяющий агент, с помощью которого можно успешно решить поставленную задачу.