

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ульянов, Б.А.** Сопоставление эффективности разделяющих агентов в процессе выделения дивинила из бутен-дивинильной фракции (БДФ) / Б.А. Ульянов, И.А. Семёнов, А.С. Немцов // Настоящий Вестник, стр.
2. **Павлов, С.Ю.** Химическая промышленность / С.Ю. Павлов, В.А. Горшков, Т.Г. Заикина. 1970. №11. С.10-14.
3. **Горшков, В.А.** Химическая промышленность. / В.А. Горшков, С.Ю. Павлов, А.Б. Киринос и др. 1971. №11. С. 7-12.
4. **Павлов С.Ю.** Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. – Л.: Химия, 1987. – 220 с.

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: naxoxumik@mail.ru

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЯЮЩИХ АГЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ  
ВЫДЕЛЕНИЯ ДИВИНИЛА ИЗ БУТЕН-ДИВИНИЛЬНОЙ ФРАКЦИИ (БДФ) МЕТОДОМ  
ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ**

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

**COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF SEPARATING AGENTS IN THE PROCESS  
OF ISOLATION OF DIVINYLA FROM THE BUTENE-DIVINYLA FRACTION (BDF) BY  
THE METHOD OF EXTRACTIVE RECTIFICATION**

**Аннотация.** Выполнено сопоставление относительных летучестей углеводородов  $C_4$  по отношению к дивинилу в присутствии разных разделяющих агентов.

**Ключевые слова:** дивинил, экстрактивная ректификация, разделяющий агент, относительная летучесть.

**Abstract.** Comparison of the relative volatility of  $C_4$  hydrocarbons with respect to divinyl in the presence of various separating agents was made.

**Keywords:** divinyl, extractive distillation, separating agent, relative volatility

Дивинил является ценным сырьем химической промышленности. Он используется для получения различных видов синтетического каучука, а также для производства термопластов, смол и других востребованных продуктов. В настоящее время большая часть дивинила как у нас в России, так и за рубежом производится из продуктов крекинга и пиролиза нефти и нефтепродуктов. При этом образуется смесь газообразных углеводородов, из которой выделяют отдельные фракции. Примерный состав фракции  $C_4$ ,

(бутен-дивинильной фракции) содержащей дивинил, представлен в таблице 1.

Из таблицы следует, что в состав фракции входят углеводороды разной степени насыщенности как нормального, так и изостроения.

Задача извлечения дивинила из смеси путем ректификации усложнена близостью температур кипения компонентов и малым отличием их относительных летучестей от единицы (таблица 2). В этом случае для достаточного полного отбора дивинила потребуются большое количество теоретических ступе-

ней изменения концентраций и, как следствие, очень большая высота колонны.

Таблица 1 – Основные компоненты бутен-дивинильной фракции (БДФ)

№ п/п	Наименование компонентов	Структурные формулы
1	Изобутан	<chem>CC(C)C</chem>
2	н-Бутан	<chem>CCCC</chem>
3	1-Бутен	<chem>CC=CC</chem>
4	транс-Бутен-2	<chem>C/C=C/C</chem>
5	цис-Бутен	<chem>C/C=C\C</chem>
6	Изобутилен	<chem>CC(C)=C</chem>
7	Дивинил	<chem>C=CC=C</chem>

Таблица 2 – Молярные массы (ММ) компонентов смеси, их нормальные температуры кипения ( $T_{кип}$ ) и относительные летучести ( $\alpha$ ) по отношению к дивинилу

№ п/п	Наименование компонента	ММ	$T_{кип}$ , К	$\alpha$
1	Изобутан	58,12	261,3	1,2
2	н-Бутан	58,12	272,7	0,82
3	1-Бутен	56,11	266,9	1,05
4	транс-Бутен-2	56,11	274,0	0,85
5	цис-Бутен	56,11	276,9	0,8
6	Изобутилен	56,11	266,3	1,05
7	Дивинил	54,10	268,7	1,0

Известно [1], что равновесная концентрация компонента в паре,  $y_i^*$  зависит от его мольной доли в жидкости,  $x_i$  и относительной летучести  $\alpha_{in}$ :

$$y_i^* = \frac{\alpha_{in} x_i}{1 + (\alpha_{in} - 1)x_i} \quad (1)$$

Относительная летучесть компонента  $i$  по отношению к компоненту  $n$  зависит от давления пара над чистыми компонентами  $P_i$  и  $P_n$  и от их коэффициентов активности  $\gamma_i$  и  $\gamma_n$ :

$$\alpha_{in} = \frac{\gamma_i P_i}{\gamma_n P_n} \quad (2)$$

Коэффициенты активности  $\gamma$  характеризуют взаимодействие компонентов в растворе. Величины их зависят от состава смеси, температуры и давления.

Смесь компонентов, входящих в состав БДФ, близка к идеальной и коэффициенты активности компонентов во всем диапазоне концентраций сравнительно мало отличаются от единицы.

Введение в состав смеси специально подобранного разделяющего агента, поразному взаимодействующего с компонентами смеси, может привести к увеличению относительных летучестей компонентов. Это будет способствовать разделению смеси.

Относительная летучесть компонентов  $i$  и  $n$  в присутствии разделяющего агента  $\alpha_{ins}$  связана с относительной летучестью компонентов  $i$  и  $n$  без разделяющего агента  $\alpha_{in}$  следующим соотношением [2]:

$$\alpha_{ins} = \alpha_{in} \frac{\gamma_{is} \gamma_n}{\gamma_{ns} \gamma_i} \quad (3)$$

где  $\gamma_{is}$  и  $\gamma_{ns}$  – коэффициенты активности компонентов  $i$  и  $n$  в смеси каждого с разделяющим агентом  $s$ .

В качестве разделяющих агентов при экстрактивной ректификации углеводородов  $C_4$  были предложены полярные органические соединения различных классов. Практическое применение в промышленности получили фурфурол, ацетонитрил, N-метилпирролидон и некоторые другие.

Рассмотрим в качестве примера действие ацетонитрила как разделяющего агента в смеси “дивинил – цис-бутен-2”. Коэффициенты активности этой пары компонентов без разделяющего агента приведены в таблицы 3.

Таблица 3 – Коэффициенты активности дивинила ( $\gamma_D$ ) и цис-бутена-2 ( $\gamma_B$ ) при 40 °С в зависимости от массовой доли дивинила ( $\bar{x}_D$ ) в смеси

$\bar{x}_D$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\gamma_D$	1,047	1,036	1,028	1,021	1,015	1,010	1,007	1,004	1,002
$\gamma_B$	1,002	1,004	1,008	1,001	1,015	1,021	1,028	1,036	1,047
$\alpha_{БД}$	0,745	0,755	0,764	0,771	0,779	0,787	0,795	0,804	0,814

Давление пара над чистым цис-бутеном-2 ( $P_B$ ) и дивинилом ( $P_D$ ) при 40 °С

составляют 2513 мм рт. ст. и 3223 мм рт. ст. соответственно [3]. Относительная летучесть

цис-бутена-2 при концентрации его  $\bar{x}_d = 0,1$  масс. дол. найдем по уравнению (2):

$$\alpha_{БД} = \gamma_B P_B / \gamma_D P_D = 1,002 \cdot 2513 / 1,047 \cdot 3226 = 0,745$$

Аналогично определим  $\alpha_{БД}$  при других концентрациях смеси (таблицы 3).

Таблица 4 – Коэффициенты активности цис-бутена-2 ( $\gamma_{BS}$ ) и дивинила ( $\gamma_{DS}$ ) в зависимости от массовой доли ацетонитрила  $\bar{x}_s$  [4]

$\bar{x}_s$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\gamma_{BS}$	1,044	1,152	1,318	1,544	1,840	2,225	2,724	3,374	4,226
$\gamma_{DS}$	1,030	1,095	1,182	1,295	1,443	1,625	1,860	2,174	2,556

Относительную летучесть цис-бутена-2 по отношению к дивинилу в присутствии ацетонитрила определим по уравнению (3) при следующих условиях:

– смесь цис-бутена-2 и дивинила содержит 0,1 масс. долю дивинила ( $\alpha_{БД} = 0,745$ );

– к этой смеси добавляется ацетонитрил в соотношении 7:3, так, что массовая доля ацетонитрила в тройной смеси  $\bar{x}_s = 0,7$  масс. дол.

Соответствующие коэффициенты активности  $\gamma_{BS} = 2,724$  и  $\gamma_{DS} = 1,860$  (таблица 4). В этих условиях относительную летучесть

Таблица 5 – Относительная летучесть цис-бутена-2 по отношению к дивинилу при разном содержании ацетонитрила ( $\bar{x}_d = 0,1$ )

$\bar{x}_s$ , масс. дол.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\alpha_{БДС}$	0,775	0,804	0,853	0,912	0,975	1,047	1,14	1,187	1,265

Из таблицы 5 следует, что относительная летучесть возрастает с увеличением доли разделяющего агента в смеси.

В работах [4-6] приведены значения относительной летучести углеводородов  $C_4$  при использовании разных разделяющих агентов. Они соответствуют типичным рабочим концентрациям компонентов в средней части колонн экстрактивной ректификации. Обработка этих данных позволяет сопоставить эффективности разделяющих агентов при выделении дивинила из бутен-дивинильной фракции.

Исходя из диапазона изменения относительных летучестей (0,3-4), была выбрана координатная сетка. В качестве базового разделяющего агента был принят фурфурол. Для него была проведена прямая линия с удобным наклоном, на которой были отмечены относительные летучести отдельных

Используя в качестве разделяющего агента ацетонитрил, приводятся [4] следующие значения коэффициентов активности цис-бутен-2 ( $\gamma_{BS}$ ) и дивинила ( $\gamma_{DS}$ ) в смеси каждого из них с ацетонитрилом (таблица 4).

цис-бутена-2 по отношению к дивинилу найдем по уравнению (3):

$$\alpha_{БДС} = \alpha_{БД} \cdot \frac{\gamma_{BS} \cdot \gamma_D}{\gamma_{DS} \cdot \gamma_B} = 0,745 \cdot \frac{2,724 \cdot 1,047}{1,860 \cdot 1,002} = 1,14$$

Таким образом, летучесть цис-бутена-2 по отношению к дивинилу возросла в ~1,53 раза. В этих условиях цис-бутен-2 стал более летучим компонентом чем дивинил и при ректификации будет переходить в верхний продукт колонны.

В таблице 5 приведены рассчитанные значения относительной летучести цис-бутена-2 при других содержаниях разделяющего агента  $\bar{x}_s$ .

компонентов смеси. Наименование компонентов было перенесено на ось абсцисс.

После этого для каждого компонента смеси наносились значения относительной летучести при использовании других разделяющих агентов (рисунок).

Анализ рисунка позволяет сделать ряд выводов об эффективности разделяющих агентов, используемых при выделении дивинила из бутен-дивинильной фракции:

– все представленные разделяющие агенты проявляют наибольшую эффективность в отношении насыщенных углеводородов н-бутана и изобутана;

– наименее эффективным из рассмотренных разделяющих агентов является метанол, а наиболее эффективными ацетонитрил и N-метилпирролидон;

– все рассмотренные разделяющие агенты оказываются практически не эффек-

тивны для углеводородов с высокой степенью ненасыщенности;

– эффективность ацетона как разделяющего агента близка к эффективности фурфуrolа, лишь незначительно превышая её;

– расслоение прямых для ацетонитрила и N-метилпирролидона свидетельствует о разном влиянии их на насыщенные и нена-

сыщенные углеводороды по сравнению с фурфуrolом.

Примечательно, что разделяющие агенты оказывают практически одинаковое влияние на 1-бутен и изобутилен.

Результаты проведенного анализа могут быть использованы при реализации проекта по выделению дивинила из бутен-дивинильной фракции.

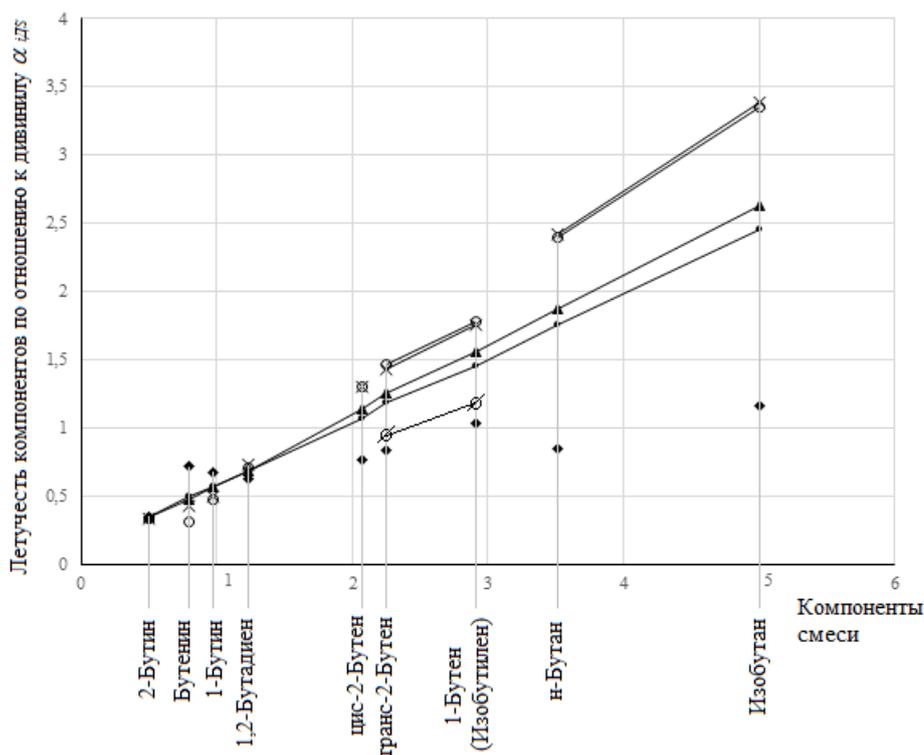


Рисунок – Коэффициенты относительной летучести углеводородов C<sub>4</sub> в смесях с разделяющими агентами: ● – фурфуrol; ▲ – ацетон; × – ацетонитрил; ○ – N-метилпирролидон; ∅ – метанол (♦ – летучесть без экстрагента). Концентрация разделяющего агента ~70% масс, температура 50 °С. Содержание в углеродной смеси бутенов и дивинила ~1:1

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 784 с.
2. Коган, В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1976. – 432 с.
3. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. М. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 591 с.
4. Павлов, С.Ю. Выделение и очистка

- мономеров для синтетического каучука. – Л.: Химия, 1987. – 220 с.
5. Павлов, С.Ю. Процессы выделения и очистки бутадиена / С.Ю. Павлов, А.Н. Бушин, В.А. Степанова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. – 88 с.
6. Галата, Л.А. Разделение и анализ углеводородных газов / З.П. Губская, В.А. Киняпина, Л.С. Кофман, Т.Н. Матвеева // Сборник статей. – Изд. Ан СССР, 1963. С. 32-53.