

Ульянов Борис Александрович,
д.т.н., профессор, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: uyanjvba@mail.ru.

Немцов Андрей Сергеевич,
аспирант, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: nanoxumuk@mail.ru.

ВЫДЕЛЕНИЕ 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ БУТИЛЕНДИВИНИЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

Ulyanov B.A., Nemczov A.S.

ISOLATION OF 1,3-BUTADIENE FROM THE BUTYLENE DIVINYL FRACTION OF HYDROCARBON PYROLYSIS

Аннотация. Предложен вариант квалифицированного использования бутилендивинильной фракции.

Ключевые слова: 1,3-бутадиен, ректификация, разделяющий агент.

Abstract. Disclosed is a variant of qualified use of butylene divinyl fraction.

Keywords: 1,3-butadiene, rectification, separating agent.

Разделение жидких смесей с помощью ректификации основано на различии составов жидкости и пара, образующегося над ней. Количественной характеристикой этого различия может служить относительная летучесть α , которая определяет относительное распределение компонентов между жидкостью и паром. Для бинарной идеальной смеси:

$$\alpha = \frac{P_{НК}}{P_{БК}} = \frac{y \cdot (1-x)}{(1-y) \cdot x},$$

где x и y – мольные доли (м.д.) низкокипящего компонента в жидкости и паре, соответственно; $P_{НК}$ и $P_{БК}$ – давление пара над чистыми низкокипящим и высококипящим компонентами, соответственно.

Относительные летучести компонентов могут быть определены на основе экспериментов или рассчитаны с помощью математических моделей, базирующихся на термодинамических уравнениях состояния системы [1, 2].

Если температуры кипения компонентов близки между собой и относительная летучесть мала, смесь трудно поддается разделению. В этом случае может быть использована экстрактивная ректификация, заключающаяся в добавлении к смеси разделяющего агента, способного увеличить относительную летучесть компонентов.

Именно этот случай имеет место при выделении 1,3-бутадиена – ценного мономера для синтетического каучука из бутилендивинильной фракции продуктов пиролиза, содержащей ~0,36 м.д. 1,3-бутадиена и ~0,6 м.д. бутилена. Остальное приходится на примеси – изобутилен, C_4 -ацетилены, углеводороды C_3 и C_5 .

Для того чтобы оценить относительную летучесть основных компонентов смеси были рассчитаны давления паров 1,3-бутадиена и бутилена при температуре 20 °С по уравнению Антуана [3], которые оказались равными, соответственно, 1790 мм рт. ст. и 1872 мм рт. ст. Отвечающая им относительная летучесть имеет значение близкое к единице ($\alpha=1,046$) и обуславливает необходимость использования разделяющих агентов.

Наиболее эффективными разделяющими агентами являются ацетонитрил, диметилформамид и метилпирролидон [4]. С помощью их удается выделить из смеси 1,3-бутадиен полимеризационной чистоты, который пригоден для производства стереорегулярных каучуков. Используемые установки ректификации, в зависимости от принятой схемы выделения, включают в себя от 8 до 10 разделительных колонн. Эксплуатация их связана с образованием отходов в виде сточных вод, фракций жидких и газообразных углеводородов, а также газовых выбросов.

В условиях Ангарской нефтехимической компании более предпочтительным является использование менее эффективных, но доступных и экономически выгодных разделяющих агентов – метанола или метилтретбутилового эфира, которые не позволяют получить 1,3-бутадиен высокой чистоты, но имеют важные преимущества.

Эти компоненты являются, соответственно, сырьем и продуктом производства метилтретбутилового эфира. При комбинировании установок выделения 1,3-бутадиена и синтеза метилтретбутилового эфира и соответствующей организации материальных потоков можно полностью исключить образование сточных вод, жидких и газообразных отходов и получить концентрат с содержанием 1,3-бутадиена ~80 % масс. Такая обогащенная фракция может быть востребована ближайшими предприятиями, производящими бутиленовые каучуки.

Следует также отметить, что установка выделения концентрата 1,3-бутадиена достаточно компактна. Она включает в себя лишь две ректификационные колонны и требует сравнительно небольших капитальных и эксплуатационных затрат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л., 1971. 432 с.
2. Ульянов Б.А., Асламов А.А., Щелкунов Б.И., Филимонов И.В. Ректификация бинарных и многокомпонентных смесей. Иркутск, 1999. 111 с.
3. Рид Р., Праусниц Дж.М., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982. 591 с.
4. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л., 1987. 232 с.