



УДК 665.662

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ СТИРОЛА ИЗ ФРАКЦИИ C₈ ПИРОКОНДЕНСАТА

A METHOD FOR STYRENE'S EXTRACTION FROM C₈ PYROCONDENSATE FRACTION

Муллабаев Камиль Азаматович

Уфимский государственный нефтяной
технический университет
kamil200995@gmail.com

Чуракова Светлана Константиновна

доктор технических наук, доцент,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
churakovack@rambler.ru

Гриднева Кристина Александровна

ассистент,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
gridneva.cristina@yandex.ru

Константинов Егор Константинович

Уфимский государственный нефтяной
технический университет
george.coin2@gmail.com

Аннотация. На основании расчетных исследований разработан способ выделения стирола из фракции C₈ пироконденсата с использованием метода жидкостной экстракции и последующего концентрирования стирола методом ректификации, повышающий эффективность фракционирования и обеспечивающий энерго- и ресурсосбережение.

Ключевые слова: стирол, экстракция, ректификация, пироконденсат, оптимизация, перекрестноточная насадка.

Mullabayev Kamil Azamatovich

Ufa state oil technical university
kamil200995@gmail.com

Churakova Svetlana Konstantinovna

Doctor of Engineering, Associate Professor,
Ufa state oil technical university
churakovack@rambler.ru

Gridneva Christina Aleksandrovna

Assistant,
Ufa state oil technical university
gridneva.cristina@yandex.ru

Konstantinov Egor Konstantinovich

Ufa state oil technical university
george.coin2@gmail.com

Annotation. A method for recovery styrene from a fraction of C₈ pyrocondensate using a liquid-liquid extraction and subsequent concentration of styrene by the rectification is developed on the basis of computational research, which increases the efficiency of fractionation and provides energy and resource savings.

Keywords: styrene, extraction, rectification, pyrocondensate, optimization, crosshead nozzle.

Известно, что на данный момент переработка жидкой смолы пиролиза является перспективным направлением в области нефтехимии [1]. В зависимости от состава сырья и условий проведения процесса пиролиза, состав продуктов, в том числе и смолы пиролиза, может отличаться. Но в целом, основными компонентами смолы пиролиза являются ароматические углеводороды, а именно: бензол, толуол, стирол, изомерные ксилолы, инден и нафталин. Особую роль в нефтехимии занимают непредельные соединения, которые вступают в реакции полимеризации с образованием ценных продуктов. Так, получаемый полимеризацией стирола полистирол используют в быту, строительстве, в пищевой промышленности, а бутадиен-стирольный каучук является ударопрочным материалом, из которого изготавливают шины, кабели, обувь и т.д.

Исследования, проведенные в работе [2] показали, что содержание стирола в смоле пиролиза, получаемого из прямогонного бензина на предприятии ПАО «Уфаоргсинтез», составляет 9,1 % масс. Учитывая тот факт, что себестоимость стирола, выделяемого из пироконденсата, составляет 60–70 % себестоимости стирола, получаемого дегидрированием этилбензола, выделение последнего из фракции C₈ смолы пиролиза оказывается экономически оправданным. Более полное использование жидких продуктов пиролиза позволит увеличить доход предприятия за счет выделения более дорогих и ценных продуктов нефтехимии. Кроме того, такой подход полностью согласуется с концепцией ресурсосбережения, что очень актуально в наши дни.

Выделение стирола из фракции C₈ пироконденсата обычной ректификацией невозможно ввиду близости температур кипения стирола (145,2 °С) и о-ксилола (144,4 °С). Кроме того, непредельные соединения, содержащиеся в смоле пиролиза, в том числе и стирол, при нагревании начинают актив-



но полимеризоваться. Один из наиболее широко применяемых способов переработки заключается в гидрировании ненасыщенных соединений, таких как олефины, особенно стирол, диены и ацетиленовые углеводороды в соответствующие им насыщенные соединения. Полученный гидрогенизат подвергают экстракции с получением бензол-толуол-ксилольной фракции. После извлечения ксилольной фракции из нее выделяют этилбензол. Затем этилбензол дегидрируют с получением стирола и направляют на разделение. Недостаток такого подхода очевиден: теряются ценные непредельные компоненты, о которых говорилось выше. Конечно, получить стирол дегидрированием этилбензола возможно, но это приведет к увеличению числа стадий, а также к росту затрат на водород на стадии гидрирования и энергии на стадии дегидрирования [3].

В настоящее время разработаны методы прямого выделения стирола из смолы пиролиза в присутствии ингибиторов полимеризации. Разделение осуществляют путем экстрактивной ректификации с разделяющим агентом. Перед этим фракцию C_8 подвергают селективному гидрированию от ацетиленовых углеводородов, содержание которых в стироле строго регламентировано (не более 100 ppm) [4]. Извлеченный стирол отделяется от растворителя в вакуумной колонне и затем дополнительно очищается от примесей. Растворитель с низа второй колонны смешивается со свежим растворителем и снова подается в колонну экстрактивной ректификации [3]. По сравнению с предыдущим методом выделения, такой подход имеет явные преимущества: сокращается число стадий, отпадает необходимость в больших количествах водорода, а также в блоке дегидрирования. Однако, данный способ имеет и ряд недостатков, связанных с необходимостью поддержания смеси в состоянии парожидкостного равновесия, таких как:

- высокие энергетические затраты на нагрев низа колонны экстрактивной ректификации;
- для снижения температуры в первой колонне возникает необходимость в применении вакуума, что так же приводит к возрастанию энергетических затрат.
- недостаточно высокая эффективность разделения в колонне экстрактивной ректификации, и, как следствие, большое число ситчатых тарелок (70–110).

В связи с этим был найден способ выделения стирола из смолы пиролиза, повышающий эффективность фракционирования и обеспечивающий энерго- и ресурсосбережение. Процесс выделения стирола предлагается проводить путем жидкостной экстракции с дальнейшим отделением стирола от растворителя.

Очищенный от растворителя экстракт предлагается дополнительно очищать путём четкой ректификации с применением перекрестноточных насадочных контактных устройств. Такой подход позволяет повысить эффективность разделения, что сказывается на снижении энергетических затрат в конденсаторах и кипятильниках [5–7].

На первом этапе был проведен поиск такого экстрагента, который бы имел высокую селективность по стиrolу при высокой степени его извлечения. После того, как экстрагент был найден, был определен его минимальный и максимальный удельный расход при различных температурах, при котором система находится в двухфазном состоянии. Именно в двухфазном состоянии возможно проведение процесса экстракции.

На втором этапе в среде Aspen HYSYS был осуществлен синтез технологической схемы, позволяющей получить стирол со степенью чистоты 99,8 % масс. Предлагаемая схема выделения стирола из фракции C_8 пироконденсата представлена на рисунке 1.

Гидроочищенная от ацетиленовых углеводородов фракция C_8 (I), содержащая ингибитор полимеризации, насосом подается в экстрактор 1, орошаемый сверху селективным растворителем. Ввиду различной растворимости ксилолов и стирола последний извлекается растворителем и выходит в виде экстрактного раствора (III). Ксилолы, плохо растворимые в экстрагенте, покидают колонну в виде рафинатного раствора (II), который идет на дальнейшую очистку в отпарную колонну 4, где происходит очистка ксилолов от растворителя. Экстрактный раствор (III) подогревается теплом кубовой жидкости колонны 2 и попадает в колонну регенерации растворителя 2, в которой стирольная фракция отделяется от растворителя. Регенерированный растворитель колонны 2 (VI) вместе с растворителем колонны 4 (XI) одним потоком направляются в рекуперативный теплообменник, где происходит его охлаждение, затем смешиваются со свежим растворителем (IV), дополнительно охлаждаются в холодильнике и снова подаются в экстрактор 1. Очищенная от растворителя стирольная фракция направляется в колонну четкой ректификации 3, где происходит окончательное отделение стирола от ксилолов. Стирол, полученный таким способом, имеет чистоту 99,8 % масс., что соответствует стиrolу высшего сорта [4]. Отбор стирола от потенциала при этом составляет порядка 99 %.

Для описания свойств системы был использована модель активности UNIQUAC (LLE), совмещенная с уравнением состояния Пенга-Робинсона (PR) для более адекватного описания равновесий типа жидкость-жидкость и жидкость-пар. Кроме того, для подтверждения результатов расчётного анализа процесса экстракции по модели UNIQUAC был произведен расчет экстрактора с применением модели активности NRTL (LLE). Сравнительная характеристика результатов расчетов процесса экстракции в колонне K-1 по двум методам приведена в таблице 1.

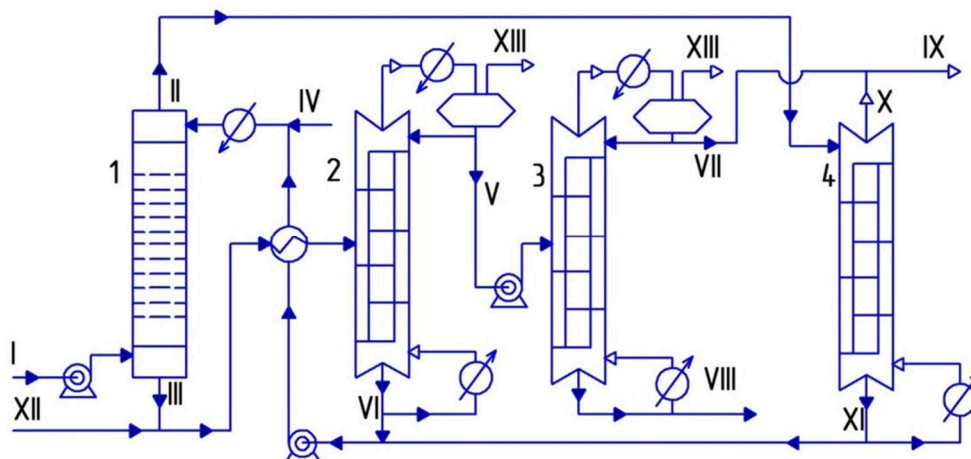


Рисунок 1 – Схема выделения стирола из фракции C₈ пироконденсата:

1 – экстрактор типа жидкость-жидкость; 2 – колонна регенерации растворителя;
 3 – колонна четкой ректификации; 4 – отпарная колонна; I – гидроочищенная фракция C₈;
 II – рафинатный раствор; III – экстрактивный раствор; IV – свежий растворитель; V – стирольная фракция;
 VI – регенерированный растворитель; VII – ксилолсодержащий ректификат; VIII – очищенный стирол;
 IX – ксилольная фракция; X – дистиллят отпарной колонны; XI – кубовый остаток отпарной колонны;
 XII – ингибитор полимеризации, XIII – на вакуум создающую систему

Таблица 1 – Сравнительная характеристика результатов работы экстрактора 1, рассчитанных в пакетах UNIQUAC и NRTL ($t = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $l_{\sigma} = 8\text{--}9\text{ кг/кг}$, $N_m = 50$)

Параметр	Модель расчета свойств системы	
	UNIQUAC	NRTL
Степень извлечения стирола в экстракт $\Phi_{\text{ст}}$, % масс.	99,6	99,6
Степень извлечения примесей в экстракт, % масс., в. т.ч.:		
– этилбензола	12,17	11,3
– п-ксилола	3,1	3,9
– м-ксилола	3,0	3,9
– о-ксилола	0,4	3,9
Степень извлечения всех примесей в экстракт (изомерные ксилолы + этилбензол) $\Phi_{\text{прим}}$, % масс.	4,6	5,6
Селективность по стиролу $S_{\text{ст}} = \Phi_{\text{ст}} / (\Phi_{\text{ст}} + \Phi_{\text{прим}}) \cdot 100$, %	95,6	94,7

Результатов расчетов с использованием модели UNIQUAC были подтверждены расчётами с использованием модели NRTL. Как показал расчетный анализ экстракционной колонны 1, она работает эффективно, обеспечивая высокую степень извлечения и селективность по стиролу. Это позволяет при использовании процесса ректификации концентрировать стирольную фракцию и получить в результате содержание стирола на уровне 99,8 %, соответствующее стандартам.

Таким образом, в результате расчётных исследований нами был разработан и предложен способ выделения стирола из фракции C₈ пироконденсата путем жидкостной экстракции с селективным растворителем. Также было установлено, метод жидкостной экстракции позволит получить стирол с качеством 99,8 % масс. и отбором от потенциала 99 %.

Литература:

1. Прокопенко А.В. Перспективные технологии переработки фракции C₈ смолы пиролиза в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» / А.В. Прокопенко [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 5. – С. 24–27.
2. Гриднева К.А., Ганеев А.Э., Чуракова С.К. Определение химического состава тяжёлых смол пиролиза // Материалы конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)». – Уфа : УГНТУ, 2016. – С. 78–80.
3. Process for the separation of styrene from thermally cracked petroleum by polymer inhibition and extractive distillation. Патент № 3763015 A US, заяв. 19.07.1971, опубли. 02.10.1973.
4. ГОСТ 10003-90. Стирол. Технические условия. – Введ. 1991–07–01. – М. : Издательство стандартов, 2000.
5. Денисов К.Ю., Гриднева К.А., Чуракова С.К. Поиск путей эффективной переработки ароматических углеводородов // Материалы конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)». – Уфа : УГНТУ, 2016. – С. 105–107.



6. Гриднева К.А., Денисов К.Ю., Чуракова С.К. Основные направления переработки жидких продуктов пиролиза // Материалы конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)». – Уфа : УГНТУ, 2016. – С. 78–80.

7. Денисов К.Ю., Гриднева К.А., Чуракова С.К. Поиск путей эффективной переработки ароматических углеводородов // Материалы конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)». – Уфа : УГНТУ, 2016. – С. 105–107.

References:

1. Prokopenko A.V. Perspective technologies of processing of C8 fraction of pitch of pyrolysis in JSC Salavatnefteorgsintez / A.V. Prokopenko [etc.] // Oil processing and petrochemistry. – 2009. – № 5. – P. 24–27.

2. Gridneva K.A., Ganeev A.E., Churakova S.K. Definition of the chemical composition of heavy pitches of pyrolysis // Materials of the conference «Theory and Practice of Mass-exchanged Processes of Chemical Technology (Marushkinsky Readings)». – Ufa : UGNTU, 2016. – P. 78–80.

3. Process for the separation of styrene from thermally cracked petroleum by polymer inhibition and extractive distillation. The patent № 3763015 A US, it is stated 7/19/1971, published 10/2/1973.

4. GOST 10003-90. Styrene. Specifications. – Vved. 1991–07–01. – M. : Standards Publishing House, 2000.

5. Denisov K.Yu., Gridneva K.A., Churakova S.K. Search of ways of effective processing of aromatic hydrocarbons // Materials of the conference «Theory and Practice of Mass-exchanged Processes of Chemical Technology (Marushkinsky Readings)». – Ufa : UGNTU, 2016. – P. 105–107.

6. Gridneva K.A., Denisov K.Yu., Churakova S.K. Main directions of processing of liquid products of pyrolysis // Materials of the conference «Theory and Practice of Mass-exchanged Processes of Chemical Technology (Marushkinsky Readings)». – Ufa : UGNTU, 2016. – P. 78–80.

7. Denisov K.Yu., Gridneva K.A., Churakova S.K. Search of ways of effective processing of aromatic hydrocarbons // Materials of the conference «Theory and Practice of Mass-exchanged Processes of Chemical Technology (Marushkinsky Readings)». – Ufa : UGNTU, 2016. – P. 105–107.