

УДК 66.011:[66.048.625+66.061.35+547.315.2]

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗОПРЕНА ИЗ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>5</sub> ПИРОЛИЗА

**Кривошеев В.П., Ануфриев А.В., Реутов В.А., Филимонцев Е.А., Пугачева Н.В.**

*ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток,  
e-mail: anufriev.av@dvfu.ru*

Настоящая статья посвящена моделированию и оптимизации системы выделения изопрена из углеводородов фракции C<sub>5</sub> пиролиза методом экстрактивной ректификации. Моделирование процесса происходило в среде программного комплекса Honeywell Unisim Design с использованием модели активности UNIQUAC. Смоделированы предполагаемые способы выделения изопрена: традиционная ректификация, жидко-жидкостная экстракция и экстрактивная ректификация. Рассмотрены ограничения процесса традиционной ректификации. На базе жидкостной экстракции исследованы зависимости эффективности процесса от различных факторов, построена многостадийная схема проведения процесса, позволяющая достигать чистоты изопрена 90%. Синтезированы две схемы выделения изопрена экстрактивной ректификацией с ДМФА, включающие одну и две колонны экстрактивной ректификации. Для полученных схем проведена постадийная оптимизация ректификационных колонн с учётом технологических и конструктивных особенностей с целью снижения общей тепловой нагрузки при ограничениях на потери изопрена. В рамках оптимизации рассмотрено влияние числа теоретических тарелок, положения питающей тарелки, давления в дефлегматоре, концентрации примесей в целевом потоке, флегмового числа, соотношения растворителя к сырью. Определена рабочая конфигурация статической модели, позволяющая проводить выделение изопрена чистотой равной 99,77% при общей потере целевого продукта 1,9%.

**Ключевые слова:** изопрен, экстрактивная ректификация, экстракция, моделирование процесса, ДМФА, фракция C<sub>5</sub> пиролиза

## MODELING AND OPTIMIZATION OF THE SYSTEM FOR OBTAINING ISOPRENE FROM C<sub>5</sub> PYROLYSIS FRACTION HYDROCARBONS

**Krivosheev V.P., Anufriev A.V., Reutov V.A., Filimontsev E.A., Pugacheva N.V.**

*The Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Far Eastern Federal University», Vladivostok, e-mail: anufriev.av@dvfu.ru*

This article is dedicated to modeling and optimization of the system for obtaining isoprene from C<sub>5</sub> pyrolysis fraction hydrocarbons by extractive distillation. The modeling was carried out in Honeywell Unisim Design program by using UNIQUAC. Were modeled estimated schemes of isoprene obtaining such as conventional distillation, extraction liquid to liquid and extractive distillation. The limitations of process of conventional distillation are considered. On the basis of liquid extraction, the dependence of the efficiency of the process on various factors has been investigated, a multi-stage scheme of the process has been constructed, which makes it possible to achieve a purity of isoprene of 90%. Two schemes of extractive distillation with DMF, including one and two extractive distillation columns, were designed. For these scheme, stage-by-stage optimization of distillation columns was carried out, taking into account technological and design features in order to reduce the overall heat load under restrictions on isoprene losses. In the optimization process, the influence of the number of theoretical plates, the position of the feeding plate, the pressure in the reflux, the impurity concentration in the target stream, the reflux ratio, the ratio of the solvent to the feedstock is considered. The working configuration of the static model was determined, allowing the release of isoprene purity of 99.77% with a total loss of the target product of 1.9%.

**Keywords:** isoprene, extractive distillation, extraction, process modeling, DMF, C<sub>5</sub> pyrolysis fraction

Одним из важнейших продуктов нефтехимической промышленности является изопрен, который используется в качестве мономера для производства синтетического каучука, наиболее схожего по структуре и свойствам с натуральным каучуком.

В промышленности освоено шесть основных способов получения изопрена [1]. Наиболее распространен метод химического синтеза, основанный на получении 4,4-диметилдиоксана-1,3 из формальдегида и изобутилена с последующим его разложением до изопрена [2–4]. Основным недостатком методов химического синтеза изопрена является образование побочных продуктов. На заключительных этапах син-

теза обычно проводится очистка продукта до товарного качества (чистота выше 99% [5]), что связано с проведением полимеризации в присутствии комплексных катализаторов.

Изопрен также можно получать извлечением из побочных продуктов пиролиза. Например, фракция C<sub>5</sub> пиролиза нефти обычно содержит 15–20% изопрена [3, 6]. Однако компоненты этой фракции имеют близкие температуры кипения, поэтому их трудно и экономически невыгодно разделять традиционной ректификацией [1]. Разделение подобных близко кипящих смесей возможно с помощью экстрактивной ректификации или жидко-жидкостной экс-

тракции. Принципиальные схемы выделения изопрена из фракции  $C_5$  пиролиза методами экстрактивной ректификации и экстракцией описаны еще в 1970-х гг. [1]. В России подобная схема выделения изопрена с использованием ДМФА в качестве экстрактивного агента реализована в виде пилотной установки в научно-исследовательской лаборатории № 7 ОАО НИИ «Ярсинтез» [7].

Цель работы: синтез схем выделения изопрена из фракции углеводородов  $C_5$  пиролиза.

#### Метод исследования

Моделирование процессов проводилось в среде Honeywell Unisim Design [8] с использованием модели активности UNIQUAC. Сырьем для схем является смесь углеводородов  $C_5$  пиролиза, поступающая при температуре кипения смеси (49,14 °C), абсолютном давлении 150 кПа и расходом 13200 кг/ч. Состав потока принят в виде усредненных проектных данных о фракции  $C_5$  пиролиза для нефтехимического заво-

да, строительство которого планируется на Дальнем Востоке (табл. 1).

Предполагается, что для выделения изопрена из фракции  $C_5$  пиролиза применимы процессы традиционной ректификации, жидко-жидкостной экстракции и экстрактивной ректификации.

#### Выделение изопрена традиционной ректификацией

Отделение высоко- и низкокипящих компонентов фракции  $C_5$  пиролиза возможно с помощью традиционной ректификации. На рис. 1 представлена смоделированная схема двухступенчатой ректификации фракции  $C_5$ . В колонне К-1 в качестве дистиллята (поток D1) выделяются низкокипящие компоненты: н-бутан, бутен-1; бутадиен-1,3. В К-2 происходит выделение кубовой жидкости (поток W2), состоящей из высококипящих компонентов, таких как цис-1,3-пентадиен, циклопентен, циклопентан, 1,3-циклопентадиен, углеводороды  $C_6$ .

Таблица 1

Состав фракции  $C_5$  пиролиза, поступающей на разделение

Компонент	Содержание, % (мол.)	Температура кипения, °C [9]
Бутен-1	4,06	- 7
Бутадиен-1,3	1,17	- 4
Н-бутан	0,08	- 0,5
Изопентан	1,77	28
Пентен-1	6,45	30
2-метилбутен-1	8,04	31
Изопрен	25,77	34
Н-пентан	1,81	36
1,3-циклопентадиен	25,70	41
Цис-1,3-пентадиен	22,36	44
Циклопентен	2,71	44
Циклопентан	0,20	49
Углеводороды $C_6$	0,19	-

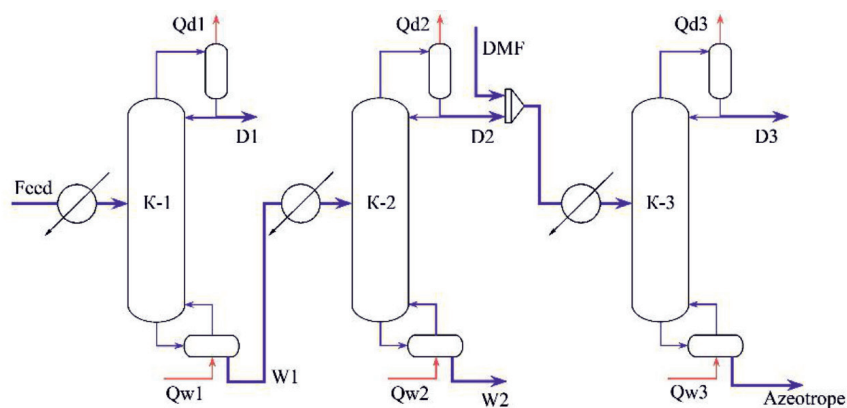


Рис. 1. Схема выделения изопрена из фракции  $C_5$  пиролиза традиционной ректификацией

После второй ректификационной колонны разделения К-2 образуется азеотропная смесь D2 с составом: изопрен – 69,45 мол. %, 1,3-циклопентадиен – 0,76 мол. %, цис-1,3-пентадиен – 0,04 мол. %, 2-метилбутен-1 – 18,82 мол. %, пентен-1 – 5,82 мол. %, изопентан – 0,01 мол. %, Н-пентан – 5,10 мол. %. Результаты моделирования показали, что данную смесь не представляется возможным разделить методом классической ректификации, так как составы потоков дистиллята (D3) и кубового остатка (Azeotrope) колонны К-3 не отличаются.

*Выделение изопрена с помощью экстракции*

По литературным данным для проведения процесса экстракции изопрена из смеси углеводородов в качестве экстрагентов предлагаются [1]: N-метилпирролидон (НМП), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) и метилкарбитол. По результатам расчета экстракции при моделировании был выбран ДМСО в качестве экстрагента, так как расчет процесса возможен только с использованием этого растворителя. В случае использования другого экстрагента – расчет не сходится при базовых расчетных параметрах бинарного взаимодействия модели UNIQUAC. Это связано с ограниченной базой данных модели активности.

Температура термического разложения ДМСО значительно ниже температуры кипения

при атмосферном давлении, что не позволяет регенерировать растворитель традиционной ректификацией [10]. Для регенерации ДМСО был выбран метод реэкстракции с применением гексана в качестве реэкстрагента.

Разработанная ступень экстракции изопрена и регенерации растворителя состоит из двух колонн жидкостной экстракции (ЭК-1 и ЭК-2) и одной колонны ректификации (РК) (рис. 2). В колонне ЭК-1 осуществляется процесс экстракции изопрена. Потоки экстрагента и исходной экстрагируемой смеси (идентичный по составу с D2) подаются в колонну противотоком. Из верхней части колонны отбирается рафинат, из нижней – экстракт. В ЭК-2 ДМСО отделяется от экстрактной фазы в процессе реэкстракции. В низ колонны подается гексан, в количестве, необходимом для полного растворения целевого компонента. РК служит для регенерации гексана.

Для ЭК-1 исследовано влияние температуры, давления, количества тарелок, соотношения экстрагента с сырьем и доли воды в экстрагенте на степень извлечения изопрена и его чистоту. На основании анализа полученных зависимостей подобраны параметры для ЭК-1 (табл. 2), позволяющие получать изопрен с чистотой 72,00 % и степенью извлечения 98,13 % за одну стадию.

Основное влияние на процесс экстракции оказывают температура и соотношение экстрагента с сырьем.

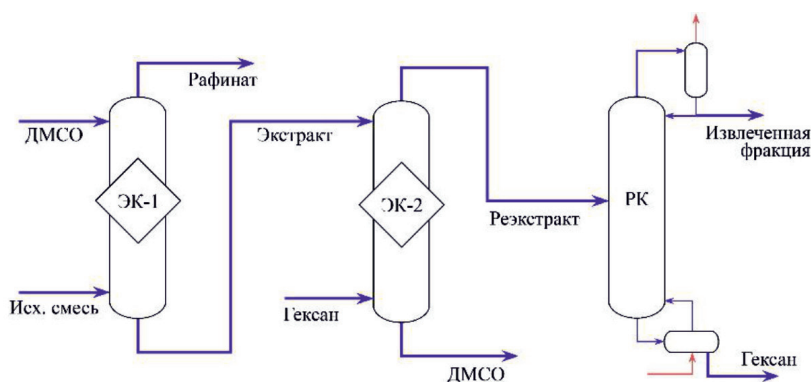


Рис. 2. Ступень экстракции изопрена

Таблица 2

Параметры ЭК-1

Параметр	Значение
Температура, °С	60
Давление, кПа	300
Количество тарелок	15
Соотношение потоков исходной смеси и экстрагента	1:2,8
Содержание воды в экстрагенте, %	0

Так как одностадийная экстракция не может обеспечить высокую чистоту извлекаемого изопрена, экстракцию необходимо проводить в несколько стадий. В целях достижения необходимой чистоты продукта смоделирована схема многостадийной экстракции. По предложенному процессу извлеченная фракция после РК направляется на следующую аналогичную стадию в качестве экстрагируемой смеси. Растворители ДМСО и гексан после регенерации используются повторно. Параметры ЭК-1, ЭК-2 и РК не изменяются, корректируются только расходы растворителей. Результаты моделирования многостадийной экстракции изопрена представлены в табл. 3.

На шестой стадии экстракции достигнута чистота 89,37% с общими потерями продукта 2,34%. Дальнейшее увеличение количества стадий незначительно увеличивает чистоту изопрена.

*Выделение изопрена экстрактивной ректификацией*

Для выделения изопрена из фракции  $C_5$  пиролиза экстрактивной ректификацией ра-

нее была предложена схема [11], состоящая из 5 ректификационных колонн (рис. 3). Колонны экстрактивной ректификации К-3 и К-4 способствуют разделению азеотропной смеси. Ректификационная колонна К-5 служит для разделения растворителя и товарного изопрена.

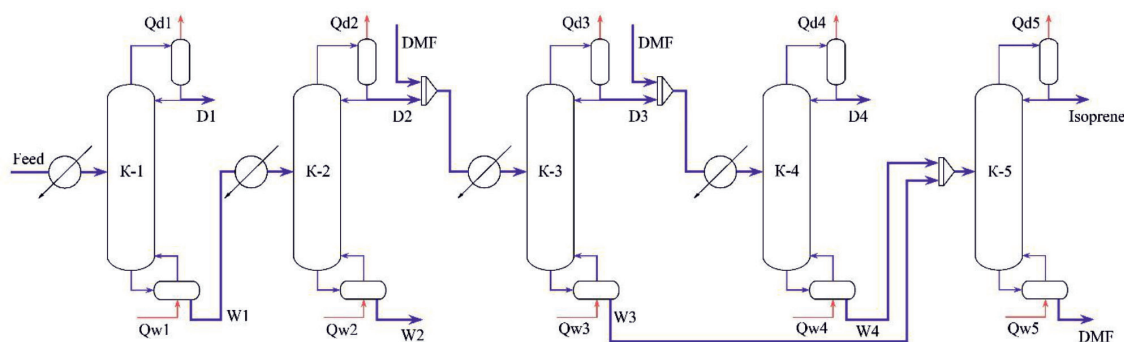
В качестве критериев оптимальности выбраны удельные энергозатраты  $q$ , в виде тепловой энергии, затрачиваемой на получение 1 кг изопрена на данной стадии разделения. В качестве ограничения выбрана доля потери изопрена  $\epsilon$  на данной стадии разделения. Рассмотрено влияние следующих факторов:

- число теоретических ступеней разделения  $N$ ;
- положение питающей тарелки относительно низа колонны  $f$ ;
- давление в дефлегматоре  $P$ ;
- мольная доля примесей в целевом потоке, отделяемых на данной стадии разделения,  $\omega$ ;
- флегмовое число  $R$ ;
- соотношение ДФМА к сырью для колонн экстрактивной ректификации К-3 и К-4  $DMFA : F$ .

**Таблица 3**

Эффективность многостадийной экстракции

Стадия	Чистота изопрена, %	Степень извлечения, %		Общие потери изопрена, %	Соотношение исходной смеси и экстрагента
		На данной стадии	Общая		
1	72,00	98,13	98,13	1,85	1:2,8
2	77,27	99,96	98,08	1,89	1:2,8
3	80,41	99,99	98,07	1,90	1:2,6
4	83,78	99,94	98,02	1,95	1:2,3
5	86,81	99,75	97,83	2,06	1:2,1
6	89,37	99,61	97,45	2,34	1:1,9
7	91,72	98,94	96,37	3,50	1:1,8
8	92,62	99,96	96,33	3,55	1:1,8



*Рис. 3. Технологическая схема процесса выделения изопрена из фракции  $C_5$  пиролиза методом экстрактивной ректификации: К-1, К-2, К-5 – колонны ректификации; К-3, К-4 – колонны экстрактивной ректификации*

Таблица 4

Параметры исходной схемы и оптимизированной схемы выделения изопрена

Критерий	Исходная схема [11]	Оптимизированная схема
Общий тепловой поток, МВт	87,2	62,4
Удельная энергия q, кВт·ч/кг	26,1	18,2
Общие потери изопрена $\varepsilon_{\text{общ}}$ , %	2,76	0,15
Чистота товарного изопрена, мол. %	99,82	99,66

Таблица 5

Параметры колонн схемы выделения изопрена

Параметр	Колонна разделения				
	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5
N	18	65	114	35	10
f	50 %	35 %	10 %	30 %	50 %
P, кПа	100	100	100	100	100
$\omega$	0,0001	0,0001	0,0001	0,00016	0,000001
R	35	25	22	15	5
DMFA : F	–	–	1:3	1:10	–

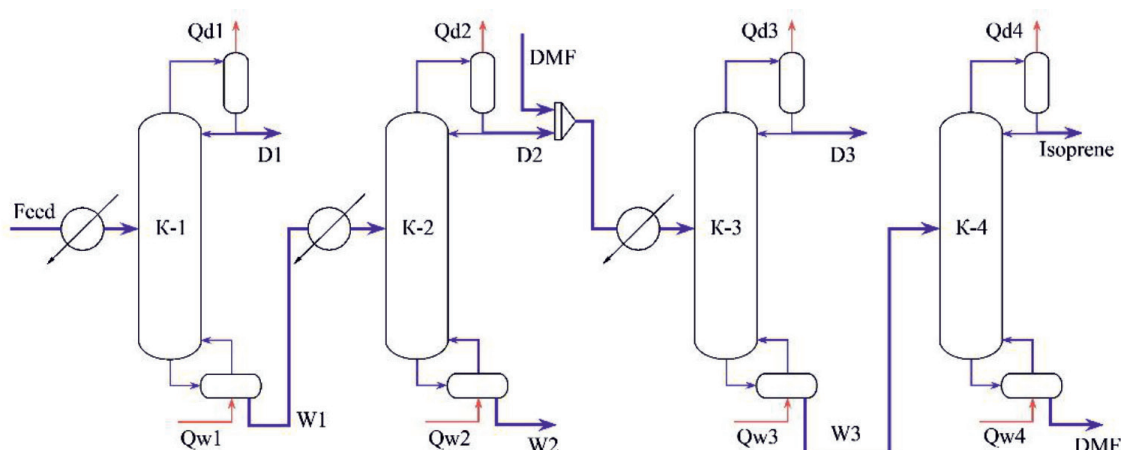


Рис. 4. Альтернативная схема выделения изопрена из фракции  $C_3$  пиролиза

Схема выделения изопрена оптимизировалась постадийно. Задача оптимизации для каждой стадии разделения – минимизация критерия q с допустимыми значениями потерь изопрена  $\varepsilon$ . Результаты оптимизации схемы с 5 колоннами разделения представлены в табл. 4.

Как видно из таблицы, результатом оптимизации стало снижение критерия оптимальности процесса на 28%. Потери изопрена были снижены на 94% по сравнению с первоначальной схемой. Параметры колонн представлены в табл. 5.

Исследован упрощенный вариант выделения изопрена с использованием 4 колонн выделения (рис. 4).

В данном варианте с увеличением флегмового числа колонны К-3 до 30 возможно совмещение экстрактивных колонн К-3 и К-4. В результате данного изменения происходит дополнительное снижение удельной энергии на 5,44% при чистоте изопрена 99,77 мол.%. Однако при этом наблюдается увеличение потерь изопрена в 12 раз (1,9% от общей массы изопрена).

### Заключение

Ввиду того, что синтез изопрена традиционными методами требует больших энергетических затрат, а методы выделения многостадийны, поиск путей сниже-

ния энергозатрат на выделение изопрена из фракции углеводородов  $C_5$  пиролиза является перспективным. Выделение изопрена методом традиционной ректификации невозможно из-за образования азеотропной смеси. Моделирование процесса жидко-жидкостной экстракции показало, что для экстракции изопрена из пиролизной фракции в качестве экстрагента применим только ДМСО. Применение многостадийной экстракции изопрена целесообразно только в случае необходимости получения продукта чистотой не выше 90%.

В рамках данной работы были предложены два варианта схемы выделения изопрена из фракции  $C_5$  пиролиза с использованием 4 и 5 ректификационных колонн. В результате оптимизации схем выделения затраты энергии на получение 1 кг изопрена составили 59–62,4 кВт при чистоте товарного изопрена от 99,66 до 99,77 мол. %. Потери изопрена для схем выделения с 5 и 4 колоннами составили 0,15% и 1,9% соответственно.

#### Список литературы

1. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. Л., 1973. 296 с.
2. Суровцев А.А., Добровинский В.Е., Комаров С.М., Беспалов В.П., Суровцева Э.А., Чуркин В.Н. Способ получения изопрена // Патент РФ № 2341508. Патентообладатель ОАО НИИ «Ярсинтез». 2008. Бюл. № 35.
3. Журавлева К.А., Назаров А.А., Паникаров С.И. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 23. С. 36–38.
4. Способ получения изопрена // Патент РФ № 113674. Патентообладатель ООО «Научно-производственное объединение ЕВРОХИМ». 2012. Бюл. № 28.
5. Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. М., 2008. 450 с.
6. Моисеев И.И., Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Дыкман А.С., Федорцева Е.В. Эффективность производства изопренового каучука // Экономика и управление. 2011. № 8 (70). С. 29–35.
7. ОАО НИИ «Ярсинтез» Процесс комплексной переработки  $C_5$ -фракции пиролиза с выделением изопрена и дициклопентадиена. URL: [https://yarsintez.ru/media/nil\\_7prosess3.pdf](https://yarsintez.ru/media/nil_7prosess3.pdf) (дата обращения: 01.11.2018).
8. UniSim Design Suite – Free Trial of Simulation Software Now Available. URL: <https://www.honeywellprocess.com/en-US/explore/products/advanced-applications/unisim/Pages/unisim-design-suite.aspx> (дата обращения: 01.11.2018).
9. Никольский Б.П. Справочник химика: Изд. 2-е: Т. 6: Сырье и продукты промышленности органических веществ. М., 1967. 1011 с.
10. Битрих Г.-Й., Гайле А.А., Лемпе Д., Проскураков В.А., Семенов Л.В. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей. Л., 1987. 192 с.
11. Ануфриев А.В., Реутов В.А., Кривошеев В.П., Заболотная А.М., Лим Л.А. Выделение изопрена из углеводородов фракции  $C_5$  пиролиза // Шестой технологический уклад: механизмы и перспективы развития. Ч.1: материалы III Международной научно-практической конференции (Ханты-Мансийск, 13–14 ноября 2015 г.). Ханты-Мансийск: Ред.-изд. отд. ЮГУ, 2015. С. 93–95.