

Шевляков Федор Борисович
канд. технич. наук,
доцент кафедры газохимия и моделирование
химико-технологических процессов
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»

Халиков Тимур Ильдарович
студент магистратуры ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный
нефтяной технический университет»

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ ЧИСТОТЫ

Аннотация: В статье рассматриваются результаты компьютерного моделирования процесса разделения гексановой фракции с целью получения растворителя полимеризационной чистоты. Исследование выполнено в программной среде Aspen Hysys с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона. Проведен анализ базового режима работы существующей ректификационной колонны (146 тарелок) и выполнено параметрическое исследование влияния флегмового числа и количества теоретических ступеней контакта на качество бокового отбора. Установлено, что достижение строгих нормативов качества (стандарт LyondellBasell) исключительно методами дистилляции сопряжено с экспоненциальным ростом энергозатрат и упирается в термодинамические ограничения системы из-за близости температур кипения целевого н-гексана и его изомеров. Обоснована необходимость внедрения гибридных схем разделения.

Ключевые слова: гексановая фракция, растворитель полимеризационной чистоты, ректификация, Aspen Hysys, флегмовое число, теоретические ступени разделения, параметрическая оптимизация, н-гексан.

Fedor B. Shevlyakov

Ph.D. in Engineering (Candidate of Technical Sciences),

Associate Professor, Department of Gas

Chemistry and Modeling of Chemical-Technological Processes

Ufa State Petroleum Technological University

Timur I. Khalikov

Master's degree student of the Ufa State

Petroleum Technological University

MODELING AND PARAMETRIC OPTIMIZATION OF THE HEXANE FRACTION RECTIFICATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A POLYMERIZATION-GRADE SOLVENT

Abstract: This article presents the results of computer modeling of the hexane fraction separation process aimed at producing a polymerization-grade solvent. The study was conducted in the Aspen Hysys software environment using the Peng–Robinson equation of state. An analysis of the baseline operating mode of an existing rectification column (146 trays) was performed, along with a parametric study of the influence of the reflux ratio and the number of theoretical contact stages on the quality of the side stream. It was established that achieving strict quality standards (the LyondellBasell standard) exclusively through distillation methods is associated with an exponential increase in energy consumption and is constrained by the thermodynamic limitations of the system due to the close boiling points of the target n-hexane and its isomers. The necessity of implementing hybrid separation schemes is substantiated.

Keywords: hexane fraction, polymerization-grade solvent, rectification, Aspen Hysys, reflux ratio, theoretical separation stages, parametric optimization, n-hexane

Стратегическое развитие отечественной нефтехимической отрасли в условиях импортозамещения неразрывно связано с наращиванием мощностей по выпуску высокотехнологичных полимерных материалов, в первую очередь синтетических каучуков (СКЭПТ, СКД, СКИ-3) и полиолефинов. Ключевым звеном в цепочке их производства выступает процесс суспензионной или растворной полимеризации, технологическая реализация которого невозможна без применения узкокипящих алифатических растворителей. К качеству таких растворителей, выполняющих функции не только реакционной среды, но и регулятора молекулярно-массового распределения полимера, предъявляются экстремально жесткие требования. В частности, стандарты передовых технологий (например, суспензионной полимеризации по технологии Hostalen) регламентируют содержание н-гексана на уровне не менее 44 % масс., а суммарных ароматических и непредельных соединений – не более 0,01 % масс. при лимите влаги и серы в диапазоне 10–50 ppm [1].

Фундаментальной причиной столь жестких нормативов является высокая кинетическая чувствительность координационно-ионных каталитических систем, в частности комплексов Циглера–Натта на основе галогенидов титана и алкилалюминиевых сокатализаторов. Активные центры таких катализаторов представляют собой координационно-ненасыщенные атомы переходных металлов. Присутствие в растворителе даже следовых количеств протонных доноров (H_2O , спирты), электроноакцепторных агентов (кислород, пероксиды) или соединений с неподеленными электронными парами (меркаптаны, ароматика, галогены) инициирует их необратимую координацию. Это приводит к мгновенной дезактивации катализатора, резкому падению конверсии мономера, нарушению стереорегулярности макромолекул и, как следствие, к деградации физико-механических характеристик конечного полимера и росту его себестоимости [2].

В качестве исходного сырья для получения таких растворителей традиционно используются гексановые фракции прямого погона нефти или деароматизированные

бензины-рафинаты каталитического риформинга. Однако эти потоки представляют собой гетерогенные многокомпонентные системы. Помимо целевого н-гексана (25–30 % масс.), они содержат значительное количество структурных изомеров (2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан), нафтеновых углеводородов (метилциклопентан, циклогексан) и следовые количества диенов, олефинов и сероорганических соединений [3]. Ситуация дополнительно усугубляется в условиях замкнутого производственного цикла: возвратные растворители, циркулирующие в системе, неизбежно накапливают специфические примеси. Например, при производстве изопренового каучука (СКИ-3) в растворителе накапливаются гидрохлориды изопрена, которые при температурах регенерации выше 95 °С разлагаются с выделением коррозионно-агрессивного хлороводорода, требующего сложной системы ингибирования и глубокой доочистки [4, 5].

Главный технологический вызов при очистке таких смесей заключается в экстремальной близости температур кипения целевых и балластных компонентов. Относительная летучесть н-гексана по отношению к наиболее близким изомерам или метилциклопентану составляет всего 1,15–1,25. Традиционный инженерный подход к решению этой задачи – механическое увеличение высоты ректификационных колонн или кратности орошения – быстро упирается в термодинамический предел. Достижение требуемой чистоты исключительно методами дистилляции сопряжено с экспоненциальным ростом капитальных затрат на сооружение аппаратов и эксплуатационных расходов на подвод тепла в куб-испаритель и отвод тепла в дефлегматоре, что делает процесс экономически нецелесообразным [6].

В связи с этим современная модель очистки углеводородного сырья смещается в сторону создания гибридных, комбинированных технологических схем. Практика показывает, что для глубокой рафинации недостаточно одной ректификации. Необходима синергия методов: предварительное фракционирование для отсечения тяжелых и легких гомологов, селективное каталитическое гидрирование для снижения бромного числа и удаления диенов, и, наконец, финишная адсорбционная доводка на молекулярных ситах (цеолитах типа NaX или 5Å) для избирательного извлечения остаточной ароматики и влаги до уровня единиц ppm [7].

Целью данной работы является математическое моделирование и параметрическая оптимизация процесса выделения узкокипящих фракций с температурой кипения 63 – 70 °С из гексановой фракции в среде Aspen Hysys. В исследовании проводится критический анализ пределов эффективности традиционного дистилляционного разделения (варьирование флегмового числа и числа теоретических ступеней) и обосновывается необходимость перехода к комбинированной схеме «ректификация – селективная адсорбция» для гарантированного достижения нормативов полимеризационной чистоты при минимизации удельных энергозатрат.

1. Анализ базового режима работы колонны

Первоначальное моделирование проводилось при флегмовом числе $R = 3$, которое было определено как базовый компромисс между чистотой продукта и энергопотреблением. Результаты материального баланса потоков колонны представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Компонентный состав потоков ректификационной колонны (при $R = 3$)

Наименование компонента	Сырьё	Дистиллят	Боковой отбор	Кубовый поток
	% масс.			
2,2 - диметилбутан	4,01	7,97	1,35	0
2 - метилпентан	24,8	45,8	24,57	0
3 - метилпентан	12,04	20,39	19,8	0
Гексан	25,67	20,06	42,16	0,01
Метилциклопентан	7,67	1,96	11,66	9,3
Циклогексан	7,02	0	0	26,76
Бензол	0,25	0,22	0,34	0

Анализ данных показывает, что дистиллят колонны обогащается наиболее легкими изомерами, тогда как кубовый поток эффективно концентрирует тяжелолетучие компоненты (циклогексан, гептаны). Наибольший интерес

представляет боковой отбор, который является основой для формирования целевого растворителя. Концентрация н-гексана в нем достигает 42,16 % масс., что близко, но не достигает норматива в 44 % масс.

Для оценки фракционного состава бокового отбора была построена кривая истинных температур кипения (ИТК). Расчетные значения составили: $T_{н.к.} = 61,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{к.к.} = 72,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сопоставление с требованиями стандарта выявляет двойное несоответствие: температура начала кипения занижена на $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура конца кипения превышена на $2,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Физико-химическая интерпретация данного факта однозначна. Заниженная $T_{н.к.}$ обусловлена присутствием в боковом погоне легколетучих примесей (2,2-диметилбутан, 2-метилпентан), которые не были полностью отсечены в верхней секции колонны. Завышенная $T_{к.к.}$ указывает на унос тяжелолетучих компонентов, в первую очередь метилциклопентана ($T_{кип} = 71,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), температура кипения которого критически близка к н-гексану ($68,7\text{ }^{\circ}\text{C}$), что делает их практически неразделимыми в данных условиях [8]. Кроме того, содержание бензола в боковом отборе составляет 0,34 % масс. (3400 ppm), что в 34 раза превышает допустимый лимит.

2. Методология исследования

Моделирование процесса разделения гексановой фракции выполнено в программном комплексе Aspen Hysys (версия V11), который широко применяется в нефтегазовой отрасли для расчета многокомпонентных углеводородных систем благодаря высокой точности предсказания фазовых равновесий. В качестве термодинамической модели выбрано уравнение состояния Пенга–Робинсона (Peng–Robinson), оптимальное для описания поведения неполярных и слабополярных компонентов при давлениях, близких к атмосферным.

Конфигурация моделируемого аппарата воспроизводит реальное оборудование, эксплуатируемое на установке выделения изопрена из изоамилен-изопреновых фракций. Расчетная схема включает две последовательно работающие колонны, функционирующие как единый разделительный блок. Суммарное число контактных ступеней составляет 146 теоретических тарелок (75 в верхней секции, 71 в нижней).

Тип внутренних устройств – колпачковые тарелки с межтарельчатый расстоянием 450 мм.

В качестве исходных данных задан поток гексановой фракции производительностью 5000 кг/ч. Компонентный состав сырья включает: н-гексан (25,67 % масс.), 2-метилпентан (24,80 % масс.), 3-метилпентан (12,04 % масс.), метилциклопентан (7,67 % масс.), циклогексан (7,02 % масс.) и другие вещества. Целевым ориентиром качества выступают спецификации компании LyondellBasell: содержание н-гексана не менее 44 % масс., температура начала кипения ($T_{н.к.}$) ≥ 63 °С, температура конца кипения ($T_{к.к.}$) ≤ 70 °С, содержание бензола ≤ 100 ppm.

Расчетная схема процесса разделения в среде Aspen Hysys представлена на рисунке 1.

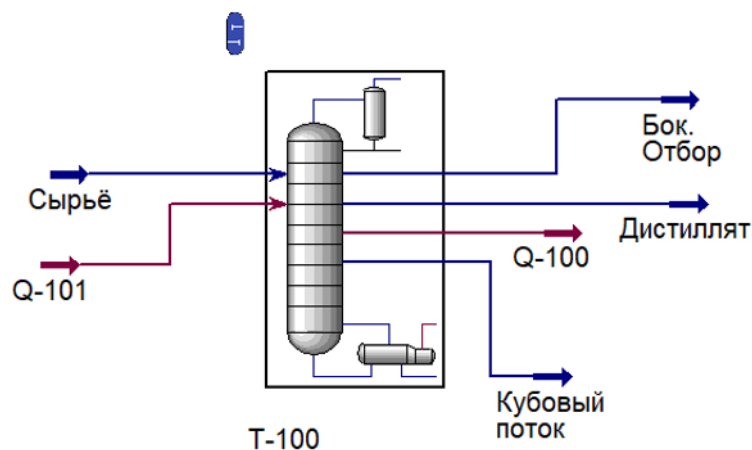


Рисунок 1 – Схема моделирования ректификационной колонны в Aspen Hysys

3. Параметрическое исследование влияния флегмового числа

С целью определения предельных возможностей существующего аппаратного оформления было проведено варьирование флегмового числа R в диапазоне от 2,5 до 3,5. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость качественных показателей бокового отбора от флегмового числа

Значение флегмового числа (R)	Содержание гексана в боковом потоке, % масс.	Температура начала кипения, °C	Температура конца кипения, °C
2,5	40,16	61,47	74,27
2,75	40,97	61,84	72,75
3	42,16	61,5	72,6
3,25	43,64	61,65	72,70
3,5	45,22	61,76	72,86

Увеличение R действительно приводит к росту концентрации н-гексана. При $R = 3,5$ формально достигается норматив по содержанию целевого компонента (45,22 % масс.). Однако температурные характеристики бокового отбора демонстрируют инвариантность: Тн.к. остается в коридоре 61,47 – 61,84 °C, а Тк.к. колеблется в пределах 72,60–74,27 °C.

Подобная стабильность температурных границ при существенном изменении гидродинамического режима объясняется природой близкокипящих смесей. Увеличение флегмового числа интенсифицирует массообмен, но не меняет термодинамический потенциал разделения компонентов с относительной летучестью $\alpha \approx 1,15$. Более того, переход от $R = 3$ к $R = 3,5$ влечет за собой рост тепловой нагрузки на куб-испаритель примерно на 15 – 18 %, тогда как прирост чистоты н-гексана составляет лишь 3,06 процентных пункта. Удельные энергозатраты на единицу прироста качества становятся экономически неоправданными [9].

4. Параметрическое исследование влияния числа теоретических ступеней

Параллельно было оценено влияние конструктивного параметра – числа теоретических тарелок (N) – на эффективность разделения. Варьирование осуществлялось в диапазоне от 100 до 190 ступеней (таблица 3).

Таблица 3. Зависимость качественных показателей бокового отбора от числа тарелок (при $R = 3$)

Количество тарелок (N)	Содержание гексана в боковом потоке, % масс.	Температура начала кипения, °C	Температура конца кипения, °C
100	42,56	61,47	74,27
120	42,48	61,52	72,78
146	42,16	61,47	73,04
170	42,24	61,54	72,56
190	42,16	61,55	72,53

Анализ выявил, что массовая доля н-гексана остается практически неизменной (разброс всего 0,4 % масс.) во всем исследованном диапазоне. Температурные характеристики также демонстрируют крайне слабую чувствительность: даже при увеличении числа тарелок до 190 (что потребовало бы наращивания высоты колонны более чем на 20 метров) температура конца кипения снижается лишь до 72,53 °C, оставаясь выше нормативного порога в 70 °C.

Это явление подтверждает наличие фундаментального термодинамического предела. Для смесей с близкими температурами кипения каждая дополнительная теоретическая ступень вносит все меньший вклад в общее разделение. Базовая конфигурация с 146 тарелками уже находится в зоне предельной эффективности для заданного состава сырья. Экстенсивный путь увеличения разделительной способности за счет роста габаритов аппарата является технологически и экономически нецелесообразным.

Проведенное компьютерное моделирование в среде Aspen Hysys позволило количественно оценить возможности и ограничения традиционного дистилляционного разделения гексановой фракции. Установлено, что при использовании существующего оборудования (146 колпачковых тарелок) и оптимальном флегмовом числе ($R = 3$) боковой отбор не достигает строгих нормативов полимеризационной чистоты: содержание н-гексана составляет 42,16 % масс. (при норме ≥ 44 %), а температурный интервал кипения (61,5–72,6 °C) выходит

за допустимые пределы из-за присутствия трудноотделяемых изомеров и метилциклопентана.

Параметрический анализ доказал, что дальнейшее увеличение флегмового числа или числа теоретических ступеней не решает проблему температурных границ фракции и ведет к экспоненциальному росту энергозатрат без гарантированного улучшения качества продукта. Процесс приближается к термодинамическому пределу экономической целесообразности.

Полученные результаты служат научным обоснованием для отказа от концепции «сверхчеткой» ректификации. Для достижения целевых показателей качества (стандарт LyondellBasell) необходима принципиально иная архитектура процесса. Наиболее перспективным направлением является внедрение гибридной технологической схемы, в которой ректификация выполняет функцию предварительного грубого разделения, а финишная доочистка от близкокипящих примесей и достижение сверхвысокой концентрации н-гексана обеспечивается методами селективной адсорбции на молекулярных ситах с последующим смешением потоков.

Список использованных источников:

1. Сайфуллин Д.К., Спащенко Р.Г., Кирюхин А.М., Спащенко А.Ю. Получение гексанового растворителя из рафината установки Л-35/6 для процесса суспензионной полимеризации этилена // Нефтегазовое дело. – 2014. – №3. – С. 238–255.

2. Гармонов, И. В. Синтетический каучук / [И. В. Гармонов, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный и др.]; Под ред. И. В. Гармонова. - 2-е изд., перераб. - Ленинград : Химия : Ленингр. отд-ние, 1983. - 559 с.

3. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021. – 672 с.

4. Шевляков Ф.Б., Насыров И.Ш., Захаров В.П. Совершенствование процесса очистки возвратного растворителя в производстве синтетических каучуков // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2018. – №2. – С. 13–18.

5. Шевляков Ф.Б., Бакытов Н.Б., Умергалин Т.Г., Соколова В.В. Совершенствование технологии ингибирования колонны ректификации растворителя в производстве синтетических каучуков // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2021. – №4. – С. 20–24.

6. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. В 2 кн. Кн. 2. Массообменные процессы и аппараты. – М.: Химия, 2008. – 496 с.

7. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники: учебное пособие для вузов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

8. Надуткина, С.И. Получение гексана-растворителя ректификацией рафинатов платформинга / Надуткина С.И. [и др.] // Химия и технология топлив и масел, 1976. № 7. С. 3-5.

9. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа: учебное пособие. – СПб.: Химиздат, 2012. – 376 с.