

**ОЧИСТКА ОБОРОТНОГО СПИРТА ПРОИЗВОДСТВА  
ДИОКТИЛФТАЛАТА ОАО «САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»**

Журавлев Е.Н.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет  
email: zhuravlev.zhenya@gmail.com*

Алябьев А.С.

*Научно-исследовательский центр ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»*

*Рассмотрен блок ректификации оборотных спиртов производства диоктилфталата ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Предложена схема ректификации оборотных спиртов и выполнена ее оптимизация с целью получения 2-этилгексанола, соответствующего требованиям ГОСТ 26624-85.*

*Ключевые слова: 2-этилгексанол, ректификация, качество, одноклонная схема, двухклонная схема*

Диоктилфталат (ДОФ) является наиболее распространенным пластификатором. Его доля составляет около 70 % мирового рынка пластифицирующих добавок. ДОФ используют для пластификации виниловых смол, сополимеров винилхлорида, поливинилиденхлорида в производстве кабельных пластиков, искусственных кож, резино-технических изделий, полимерных строительных материалов, упаковочных пленок [1].

Синтез ДОФ осуществляется этерификацией фталевого ангидрида 2-этилгексанолом (2-ЭГ) в присутствии катализатора. В процессе синтеза протекают побочные реакции, которые ведут к образованию нежелательных компонентов – непредельных соединений, простых эфиров, воды и др. Эти компоненты отделяются от целевого продукта вместе с 2-ЭГ на стадиях отгонки избыточных спиртов и остатков воды, отдувки летучих веществ «острым» паром и после отстаивания. Повторное вовлечение оборотных спиртов без предварительной очистки от побочных продуктов приведет к снижению качества получаемого диоктилфталата, чтобы избежать этого проводят очистку оборотных спиртов.

В работе рассмотрен блок ректификации оборотных спиртов производства ДОФ ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Этот блок предназначен для получения 2-ЭГ, соответствующего требованиям ГОСТ 26624-85 [2]. Требования к 2-ЭГ по ГОСТ 26624-85 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Требования к составу 2-ЭГ по ГОСТ 26624-85

Наименование показателя	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
Массовая доля 2-ЭГ, %, не менее	99,0	98,0
Массовая доля 2-этил-4-метилпентанола, %, не более	0,5	1,5
Массовая доля кетонов и альдегидов в пересчете на 2-этилгексаналь, %, не более	0,05	0,1
Массовая доля непредельных соединений в пересчете на 2-этилгексаналь, %, не более	0,02	0,05
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,2

Современная схема очистки оборотного спирта представлена на рис. 1.

Оборотные спирты, подогреваясь в теплообменнике 2, подаются в колонну 1. Процесс очистки оборотных спиртов ведется под вакуумом. Колонна 1 снабжена выносным теплообменником 3. Температура верха колонны 1 регулируется подачей жидкости из кубовой части колонны 1 через теплообменник 4 в укрепляющую часть колонны 1. Пары легкокипящих продуктов из верхней части колонны 1 направляются в теплообменник 5, где конденсируются и охлаждаются. Очищенные оборотные спирты с куба колонны 1 повторно вовлекаются в процесс синтеза ДОФ.

В программе HYSYS была разработана математическая модель этой схемы. В качестве термодинамического пакета была выбрана модель активности UNIQUAC [3]. Адекватность модели и эффективность контактных устройств была определена на основе данных опытного пробега. В табл. 2 приведены данные, полученные моделированием, и в результате опытного пробега.

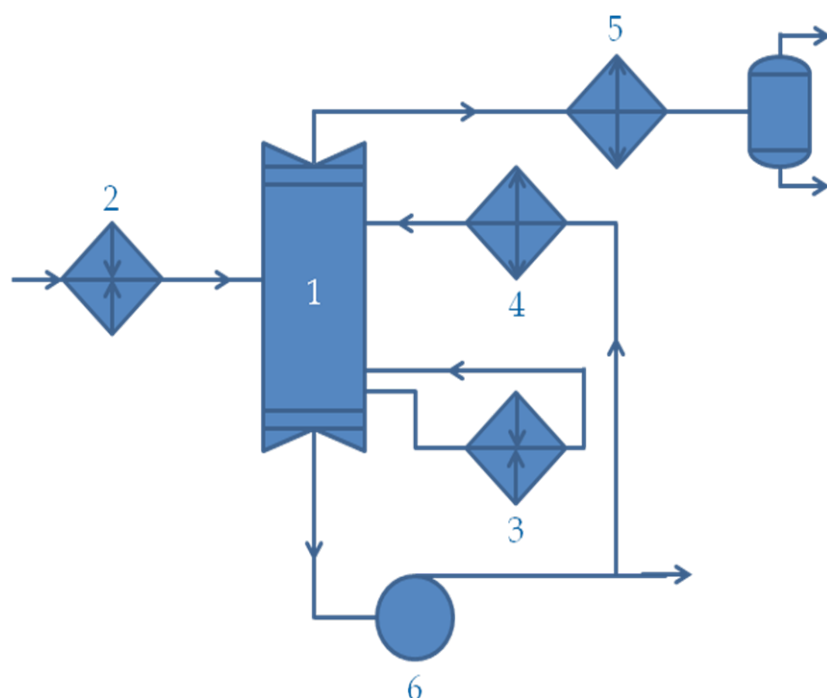


Рисунок 1. Схема очистки оборотных спиртов на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»:

1 – колонна; 2, 3, 4, 5 – теплообменники; 6 – насос

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и расчетных данных

Параметр	Данные	
	по результатам пробега	по модели
Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	1,8	1,8
Расход кубового продукта, м <sup>3</sup> /ч	1,69	1,69
Содержание воды в кубовом продукте, % масс.	0,66	0,51
Относительная плотность кубового продукта	0,831	0,830
Содержание воды в дистилляте, % масс.	2,41	2,34
Содержание альдегидов в дистилляте, % масс.	5,29	5,28
Относительная плотность дистиллята	0,82	0,821
Температура питания, °С	120	120
Температура верха колонны, °С	70	72
Температура низа колонны, °С	105	105
Расход орошения, м <sup>3</sup> /ч	0,2	0,2
КПД тарелок	–	0,621

Следующей задачей исследования был подбор режима работы колонны и оптимальной тарелки ввода сырья с целью получения 2-ЭГ, соответствующего требованиям ГОСТ 26624-85. Для этого были рассмотрены три различных состава оборотных спиртов (табл. 3). Состав оборотных спиртов изменяется вследствие протекания нежелательных реакций – образование простых эфиров, непредельных соединений, воды и др. Результаты, полученные при подборе режима работы колонны, представлены в табл. 4.

Моделирование в программе HYSYS позволило определить зависимости изменения качества кубового продукта в зависимости от тарелки питания колонны при постоянном флегмовом числе для сырья 1 (рис. 2).

Таблица 3

Составы сырья, используемого при моделировании

Наименование показателя	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Сырье:			
Содержание 2-ЭГ, % масс.	94,73	96,74	97,25
Содержание альдегидов и кетонов, % масс.	0,88	0,15	0,35
Содержание непредельных соединений, % масс.	1,07	0,38	0,52
Содержание 2-этил-4-метилпентанола, % масс.	0,23	0,21	0,19
Содержание воды, % масс.	0,90	0,65	0,34

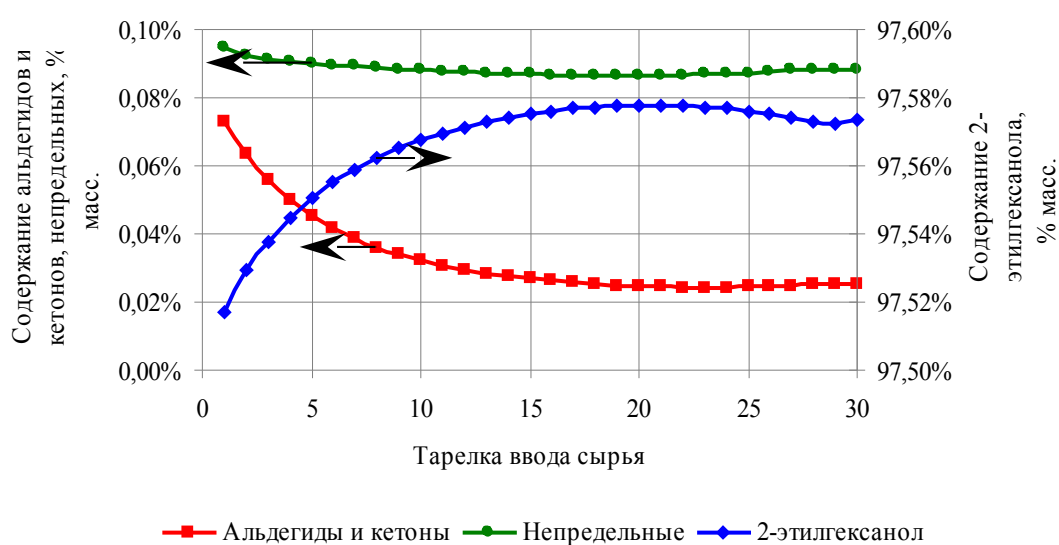


Рисунок 2. Графики зависимости содержания альдегидов и кетонов, непредельных соединений и 2-ЭГ в кубовом продукте от тарелки ввода

Таблица 4

## Режим работы колонны при различном составе сырья

Наименование показателя	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Температура питания, °С	105	105	105
Расход сырья, кг/ч	1050	1050	1050
Расход флегмы, м <sup>3</sup> /ч	8,1	8,1	7,9
Флегмовое число	36,01	39,27	37,40
Выход кубового продукта, кг/ч	863,0	885,7	870,1
Кубовый продукт:			
Содержание 2-ЭГ, % масс.	97,58	97,87	98,38
Содержание альдегидов и кетонов, % масс.	0,03	0,01	0,02
Содержание непредельных соединений, % масс.	0,09	0,09	0,12
Содержание 2-этил-4-метилпентанола, % масс.	0,25	0,23	0,21
Содержание воды, % масс.	–	–	–
Температура верха, °С	55,1	54,1	54,1
Температура низа, °С	136,3	136,4	136,3
Давление верха, кПа	8,00	8,00	8,00
Давление низа, кПа	21,33	21,33	21,33
Количество тарелок	30	30	30
Тарелка ввода сырья (отсчет снизу)	15	15	15

Из рис. 2 видно, что при вводе сырья на 20-ю тарелку кубовый продукт будет иметь максимальное содержание 2-ЭГ и минимальное – непредельных соединений, альдегидов и кетонов. При вводе питания с 15-й по 25-ю тарелку (рис. 2) содержания этих компонентов незначительно отличаются чем при вводе на 20-ю тарелку. Поскольку на данный момент сырье вводится на 15-ю тарелку, то целесообразно переносить место ввода сырья. При использовании сырья других составов наблюдается аналогичная зависимость содержания альдегидов и кетонов, непредельных соединений и 2-ЭГ от тарелки ввода.

При моделировании работы колонны нам не удалось добиться качества получаемого 2-ЭГ, соответствующего требованиям ГОСТ 26624-85 - содержание непредельных соединений превышает допустимое. Ко всему прочему, более 15 % 2-ЭГ, содержащего в оборотных спиртах, уходит из колонны вместе с дистиллятом. Это связано с тем, что пары 2-ЭГ и других веществ, испаряясь из куба колонны, поднимаются вверх, а часть кубовой жидкости, находившаяся в равновесии с

этими парами, охлаждается в теплообменнике и подается в качестве орошения на верхнюю тарелку колонны. В результате этого только малая часть 2-ЭГ, содержащегося в паровом потоке, переходит в жидкую фазу, остальная же часть – поднимается вверх и уходит из колонны вместе с легкими компонентами.

Так как вода, альдегиды и кетоны, содержащиеся в оборотных спиртах легче 2-ЭГ, а большая часть непредельных соединений – тяжелее 2-ЭГ, то невозможно добиться требуемого качества оборотных спиртов с использованием одной колонны.

Чтобы решить эту проблему была рассмотрена схема ректификации оборотных спиртов, включающая в себя две колонны (рис. 3): первая – для удаления влаги и легких компонентов, вторая – для удаления тяжелых компонентов.

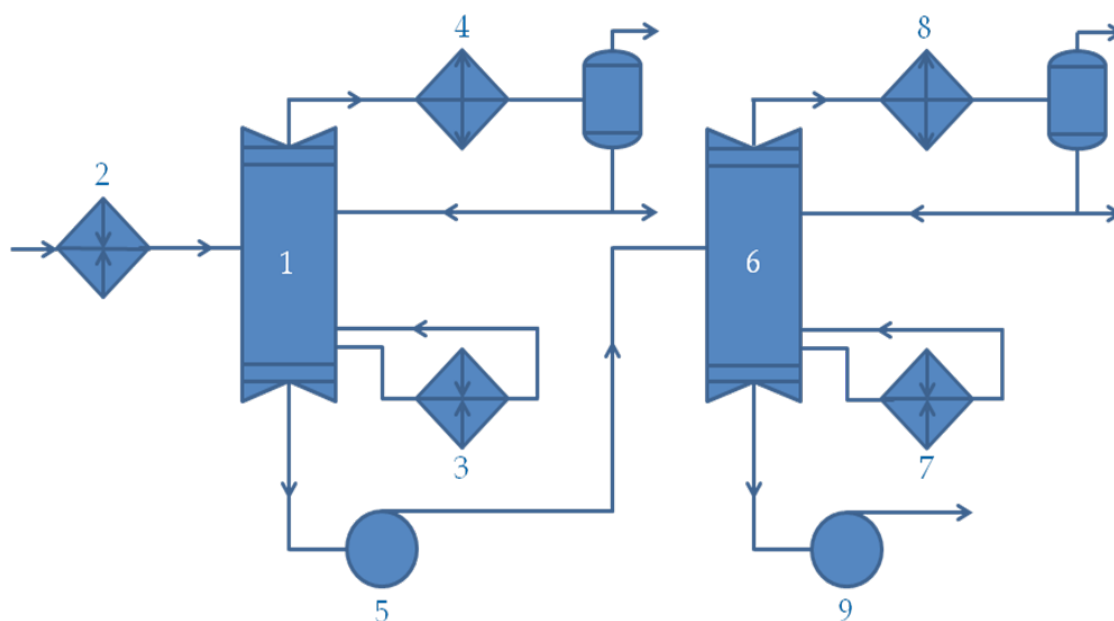


Рисунок 3. Предлагаемая схема очистки оборотных спиртов на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»:

1, 6 – колонны; 2, 3, 4, 8 – теплообменники; 5, 9 – насосы, 7 – испаритель

Оборотные спирты подаются в ректификационную колонну 1 через теплообменник 2, где подогреваются до температуры не более 105 °С. Процесс ректификации оборотных спиртов ведется под вакуумом. Колонна 1 снабжена выносным теплообменником 3. Температура верха колонны регулируется подачей флегмы в колонну. Пары легкокипящих продуктов из верхней части колонны

направляются в теплообменник 4, где конденсируются и охлаждаются. Часть конденсата в виде флегмы возвращается на орошение верхней части колонны, а остальная часть направляется на локальную очистку сточных вод.

Спирты с куба колонны 1 непрерывно подаются на отгон целевой фракции в среднюю часть колонны 6. Колонна 6 снабжена выносным испарителем 7. Температура верха колонны регулируется количеством флегмы, возвращаемой в колонну. Пары спирта из верхней части колонны 6 поступают в воздушный холодильник 8, где конденсируются и охлаждаются. Часть конденсата в виде флегмы возвращается на орошение в верхнюю часть колонны. Балансовая часть постоянно подается повторно на стадию этерификации. Остаточное давление в колонне 6 создается водокольцевым вакуумным насосом.

В программе HYSYS была построена модель этого блока и выполнен подбор режимов работы колонн, а также оптимальной тарелки ввода сырья, которые обеспечивают получение 2-ЭГ требуемого качества (табл. 5). На рис. 4 и 5 представлены зависимости изменения качества целевого продукта в зависимости от тарелки питания колонн при постоянном флегмовом числе для сырья 1, которые были получены в результате моделирования.

Таблица 5

## Режим работы колонны при различном составе сырья

Наименование показателя	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
1	2	3	4
Колонна 1:			
Температура питания, °С	105	105	105
Расход сырья, кг/ч	1050	1050	1050
Расход флегмы, м <sup>3</sup> /ч	3,3	3,2	3,1
Выход кубового остатка, кг/ч	1002	1030	1033
Содержание воды в кубовом остатке, % масс.	–	–	–
Температура верха, °С	88,5	92,4	85,1
Температура низа, °С	136,5	136,4	136,4
Давление верха, кПа	8,00	8,00	8,00
Давление низа, кПа	21,33	21,33	21,33
Количество тарелок, шт.	30	30	30
Тарелка ввода сырья (отсчет снизу)	15	15	15
Колонна 6:			
Температура питания, °С	136,9	136,9	136,9
Расход флегмы, кг/ч	15,8	15,8	15,8
Флегмовое число	13,54	13,53	13,22

Наименование показателя	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
1	2	3	4
Выход дистиллята, кг/ч	976,0	977	1000
Дистиллят:			
Содержание 2-ЭГ, % масс.	99,00	99,00	99,00
Содержание альдегидов и кетонов, % масс.	–	–	–
Содержание непредельных соединений, % масс.	–	–	–
Содержание 2-этил-4-метилпентанола, % масс.	0,02	0,01	0,01
Температура верха, °С	143,2	143,2	143,2
Температура низа, °С	174,8	173,1	173,4
Давление верха, кПа	50	50	50
Давление низа, кПа	71	71	71
Количество тарелок, шт.	30	30	30
Тарелка ввода сырья (отсчет снизу)	23	23	23

Из табл. 5 видно, что при использовании двухколонной схемы ректификации оборотного спирта качество получаемого 2-ЭГ полностью соответствует требованиям ГОСТ 26624-85.

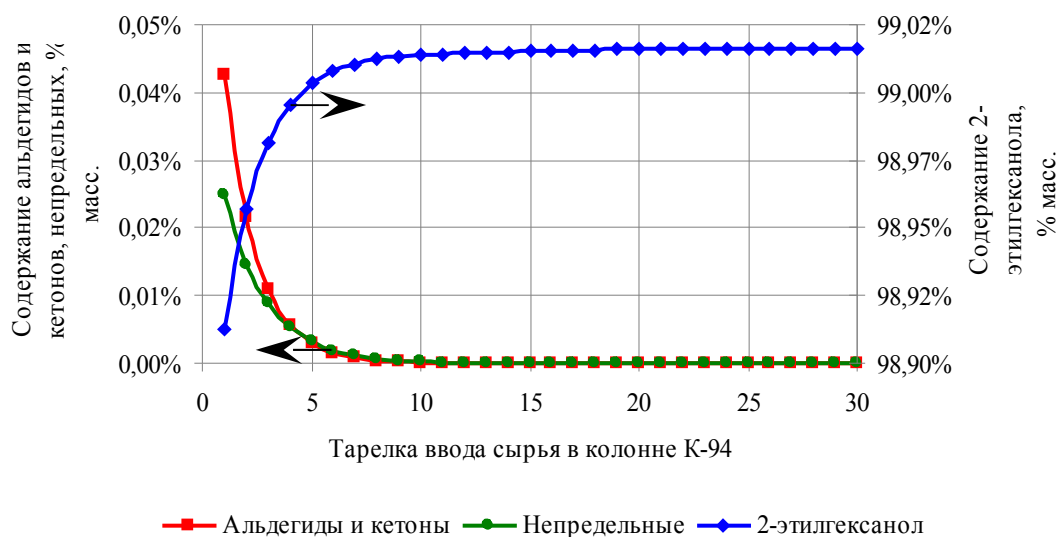


Рисунок 4. Графики зависимости содержания альдегидов и кетонов, непредельных соединений и 2-ЭГ в целевом продукте от тарелки питания колонны 1

Из рис. 4 видно, что тарелка ввода сырья колонны 1 оказывает незначительное влияние на качество целевого продукта. Поэтому не имеет смысла переносить ввод сырья с 15 на другую тарелку. Из рисунка 5 видно, что перенос ввода сырья колонны 6 с 15 на 23 тарелку приведет к увеличению выхода целевого продукта. При использовании сырья других составов наблюдается аналогичная зависимость содержания альдегидов и кетонов, непредельных соединений и 2-ЭГ от тарелки ввода. Таким образом, во второй колонне следует перенести тарелку ввода сырья на двадцать третью. Это позволит снизить флегмовое число и, соответственно, нагрузку на испаритель.

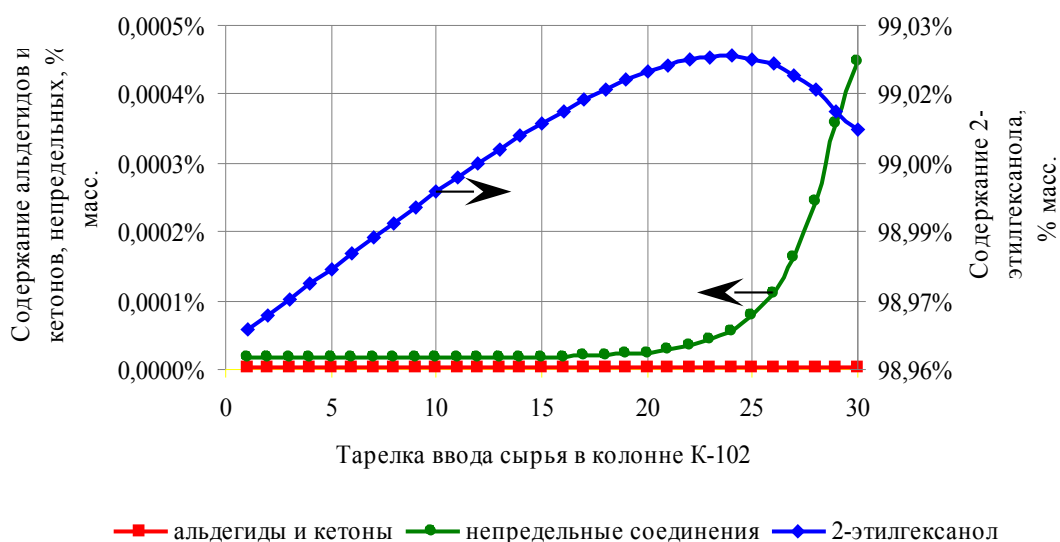


Рисунок 5. Графики зависимости содержания альдегидов и кетонов, непредельных соединений и 2-ЭГ в целевом продукте от тарелки питания колонны 6

На основании выполненных исследований, можно заключить, что использование одноколонной схемы очистки оборотного спирта не позволяет добиться получения 2-ЭГ, соответствующего требованиям ГОСТ 26624-85. Для получения 2-ЭГ требуемого качества необходимо использование двухколонной схемы ректификации оборотного спирта.

### Литература

1. Диоктилфталат, химические свойства, формула // Компания "Русьхим". URL: <http://www.ruschem-spb.ru/dioktilftalat/> (дата обращения 18.05.2010).
2. ГОСТ 26624-85. 2-этилгексанол технический. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 18 с.
3. Ghanadzadeh H. Gilani, Khiati G., Naghi A.K. Ghanadzadeh Gilani H. Liquid–liquid equilibria of (water + 2,3-butanediol + 2-ethyl-1-hexanol) at several temperatures // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – Vol. 247 – P. 199 - 204.