

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА НА ВЫХОД ДИЕНОВЫХ И ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, БТК-фракция, диеновые и винилароматические углеводороды.

Изучено влияние параметров процесса пиролиза прямогонного бензина на выход диеновых и винилароматических углеводородов – основных примесей при гидрогенизационной переработке жидких продуктов пиролиза. В промышленных условиях варьирование температурой пиролиза, направленное на увеличение выработки этилена и снижению расходной нормы сырья, или изменение времени контакта, обусловленное переключениями печей пиролиза различных конструкций, приводит к значительному перераспределению компонентов в жидких продуктах, что влияет на работу катализаторов гидроочистки. Установлено, что рост температуры пиролиза от 815 до 855 °С способствует повышению выходов цикlopentadiена, винилароматических углеводородов и уменьшению алифатических диолефинов и изомеров метил цикlopentadiена. Уменьшение времени контакта от 0,45 до 0,30 с приводит к снижению содержания ароматических, винилароматических углеводородов и цикlopentadiена и росту – алифатических диенов, изомеров метил цикlopentadiена. В промышленных условиях изменение режима пиролиза отражается на работе катализаторов гидрогенизации БТК-фракции и требует своевременной корректировки технологического режима установки получения бензола.

Keywords: Liquid pyrolysis products, BTX, diene and vinyl aromatic hydrocarbons.

Influence of parameters of the straight-run gasoline pyrolysis process on the yield of diene and vinyl aromatic hydrocarbons – main impurities in hydrogenation of liquid pyrolysis products – was studied. In industry, variations in pyrolysis temperature or contact time lead to significant redistribution of the components in liquid products; this impacts the operation of the hydrotreatment catalysts. It was found that the increase of pyrolysis temperature from 815 to 855 °C enhances the yield of cyclopentadiene, vinyl aromatic hydrocarbons, and decreases the yield of aliphatic diolefins and methyl cyclopentadiene isomers. Decrease of the contact time from 0.45 to 0.30 s leads to decrease of the content of aromatic, vinyl aromatic hydrocarbons, and cyclopentadiene, and to increase of aliphatic dienes, methyl cyclopentadiene isomers content. In industrial conditions variations in the pyrolysis process affect the operation of BTX hydrogenation catalysts and require timely corrections of process parameters of the benzene unit.

Введение

Жидкие продукты, образующиеся при высокотемпературном (800-900 °С) пиролизе бензинов и других более тяжелых видов сырья, состоят, в основном, из ароматических углеводородов и небольшого количества примесей предельных и непредельных соединений. Основные трудности процессов переработки жидких продуктов пиролиза (ЖПП) связаны с наличием в них нестабильных непредельных углеводородов, склонных к полимеризации при нагревании. В мировой практике более широкое применение получили гидрогенизационные процессы переработки ЖПП, осуществляемые при различных температурных режимах и в присутствии различных каталитических систем [1,2].

На качество нефтяного бензола, получаемого путем гидрогенизационной очистки БТК-фракции пиролиза и деалкилированием алкилбензолов C₇-C₈, значительное влияние оказывают алифатические диены (изопрен, пиперилены), циклодиолефины (циклопентадиен-1,3 (ЦПД), метилциклопентадиен (метил-ЦПД), дициклопентадиен (ДЦПД)), алкенилароматика (стирол, метилстиролы) и серосодержащие соединения. Содержание перечисленных компонентов в БТК-фракции зависит от состава сырья и условий пиролиза. В настоящее время температура пиролиза в современных печах составляет 840-880 °С и время контакта 0,25-0,35 с. В то же время на этиленовых производствах РФ наравне с современными печами эксплуатируются устаревшие с большим временем контакта и низкими температурами пиролиза. В зависимости от кон-

струкции работающих печей и условий пиролиза содержание диеновых и винилароматических углеводородов в пиробензине может сильно варьироваться. При этом в литературе отсутствуют данные по влиянию условий пиролиза прямогонного бензина на образование перечисленных непредельных углеводородов.

Целью данной работы является исследование влияния параметров процесса пиролиза на выход диеновых и винилароматических углеводородов в пиробензине.

Экспериментальная часть

При постановке лабораторных экспериментов процесса пиролиза в качестве сырья использовался прямогонный бензин НПЗ ОАО «ТАИФ-НК» (ТУ-0251-009-05766801-93), физико-химические характеристики и углеводородный состав которого представлены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Эксперименты проводили на проточной установке пиролиза углеводородного сырья (рис. 1) в лаборатории Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим» при температуре 815-855 °С, массовом отношении водяной пар : сырье – 0,5 : 1,0, времени контакта 0,30-0,45 с.

Термическое разложение прямогонного бензина происходит в кварцевом реакторе 9 с длиной рабочей зоны 700 мм и внутренним диаметром 20 мм. Продукты пиролиза охлаждаются и конденсируются в холодильнике 11 и ловушке-сепараторе 12, где накапливается пироконденсат при температуре 10 °С. В результате эксперимента определяют

ся объем пирогаза при помощи счетчика 14 и масса пироконденсата, которые анализируются хроматографическим методом.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики прямогонного бензина

Наименование характеристик	ТУ-0251-009-05766801-93	Прямогонный бензин 40-175°С
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	Бесцветная прозрачная жидкость
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,700 – 0,715	0,706
Фракционный состав, °С, н.к. 30% 50% 90% к.к.	не выше 45 - не выше 110 не выше 165 не выше 180	40 77 100 156 175
Содержание фактических смол, мг/100см ³	0,5 – 2,0	< 2,0
Групповой состав, % масс, н-парафины изопарафины нафтены ароматические углеводороды непредельные углеводороды	не менее 29,0 не более 36,0 не более 30,0 не более 9,0 не более 0,2	32,3 36,3 24,0 6,7 0,2
Содержание общей серы, % масс	не более 0,1	0,0251
Йодный индекс, г I ₂ /100 г	-	0,48
Содержание влаги, % масс	отс.	отс.

Углеводородный состав пирогаза определялся на газовом хроматографе Кристалл-4000М с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной кварцевой колонкой (50 м × 0,53 мм), заполненной Al₂O₃/KCl. Анализ содержания водорода в пирогазе выполнялся на хроматографе ЛХМ-80 с катаметром в качестве детектора и насадочной колонки (2 м × 3 мм), заполненной цеолитом NaX. Идентификацию компонентов пироконденсата проводили на хроматографе Кристалл-200 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (50 м × 0,32 мм) с толщиной слоя жидкой фазы SE-30, равной 1,2 мкм.

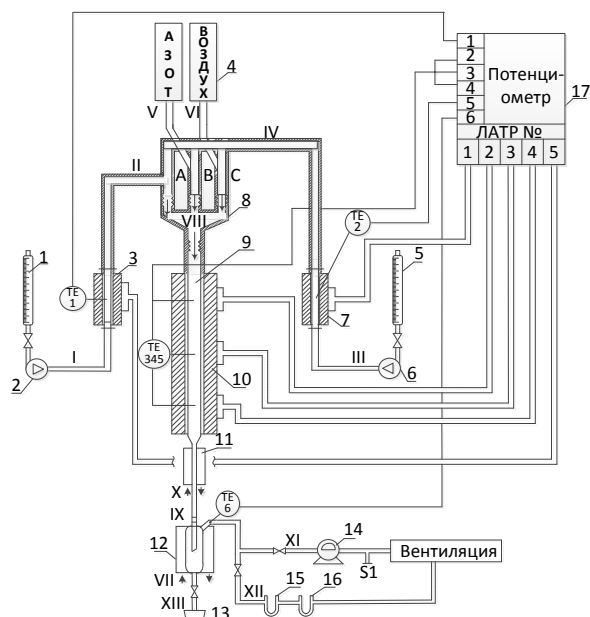
По результатам анализа пирогаза и пироконденсата с учетом условий их разделения проводился расчет материального баланса.

Таблица 2 – Углеводородный состав прямогонного бензина, % масс

Наименование компонента	Прямогонный бензин 40-175 °С
1	2
Парафиновые углеводороды, в том числе:	32,34
н-Бутан	0,87
н-Пентан	9,18
н-Гексан	5,76
н-Гептан	5,63
н-Октан	5,09
Нонан	3,90
Декан	1,57
Ундекан	0,29
Додекан	0,04
Тридекан	0,01
Изопарафиновые углеводороды, в том числе:	36,26
Изобутан	0,32
Изопентан	4,77
Неопентан	0,01
Изомеры гексана	7,66
Изомеры гептана	6,62
Изомеры октана	7,47
Изомеры нонана	4,68
Изомеры декана	3,10
Изомеры ундекана	1,57
Изомеры додекана	0,05
Изомеры тридекана	0,01
Нафтеновые углеводороды, в том числе:	24,00
Циклопентан	0,42
Метилциклопентан	2,28
Циклогексан	1,29
Сумма нафтеновых углеводородов C ₇ H ₁₄	2,83
Метилциклогексан	2,88
Этилциклопентан	0,98
Σ нафтеновых углеводородов C ₈ H ₁₆	6,45
Σ нафтеновых углеводородов C ₉ H ₁₈	4,87
Σ нафтеновых углеводородов C ₁₀ H ₂₀	1,55
Σ нафтеновых углеводородов C ₁₁ H ₂₂	0,33
Σ нафтеновых углеводородов C ₁₂ H ₂₄	0,12
Ароматические углеводороды, в том числе:	6,67
Бензол	0,25
Толуол	0,88
Этилбензол	0,97
Ксилолы	1,76
Изопропилбензол	0,22
Пропилбензол	0,36

Окончание табл. 2

1	2
Σ аромат. углеводородов C ₉ H ₁₂	1,49
Σ аромат. углеводородов C ₁₀ H ₁₄	0,69
Σ аромат. углеводородов C ₁₀ H ₁₂	0,05
Непредельные углеводороды, в том числе:	0,21
Бутилены	0,0123
Амилены	0,0512
Пиперилены	0,0766
Σ изомеров гексена	0,0326
Σ изомеров гептена	0,0293
Σ изомеров октена	-
Циклопентен	0,008
Σ не идентифицированных компонентов	0,520
Итого:	100,00



Узлы: 1,5 - емкости сырья и воды; 2,6 - дозировочные насосы; 3,7 - испарители; 4 - узел подачи газов; 8 - смеситель; 9 - реактор; 10 - электропечь; 11 - холодильник; 12 - сепаратор; 13 - ловушка; 14 - газовый счетчик; 15, 16 - трубки с хлористым кальцием и аскаритом; 17 - узел регулирования температуры; TE1/2/3/4/6 - термомпары.

Потоки: I, II - жидкое и испаренное сырье; III, IV - вода и водяной пар; V - азот; VI - воздух; VII - хладагент (вода со льдом); VIII - паросырьевая смесь; IX - пирогаз ($t = 20 - 25^\circ\text{C}$); X - хладагент (вода); XI - пирогаз ($t = 7 - 12^\circ\text{C}$); XII - газы выжига кокса; XIII - жидкие продукты пиролиза и водный конденсат.

Рис. 1 - Принципиальная схема установки пиролиза углеводородов

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, выход и состав ЖПП (углеводороды C₅ и выше) зависит от вида исходного сырья и условий пиролиза. С ростом молекуляр-

ной массы углеводородного сырья выход жидких продуктов повышается, а газообразных снижается. С повышением жесткости пиролиза, т.е. ростом температуры процесса с одновременным снижением времени контакта, увеличивается выход газообразных и ароматических углеводородов и уменьшается количество жидких неароматических продуктов пиролиза. В промышленных условиях снижение времени контакта с одновременным повышением температуры процесса достигается использованием «ветвящихся» радиантных змеевиков, у которых большая удельная поверхность нагрева в начале участка змеевика и малая – на конце. Так, разветвленные пирозмеевики SRT-VI фирмы Lummus характеризуются малым временем контакта (0,25-0,30 с), по сравнению со старыми печами SRT-II (0,45-0,50 с), что обеспечивает высокую селективность процесса. Поэтому исследования проводили варьированием температуры (815-855 °C) и времени контакта (0,30-0,45 с), приближенными к промышленным условиям.

Пиролиз прямогонного бензина при увеличении температуры от 815 до 855 °C и времени контакта 0,3 с приводит к росту выходов ЦПД (с 1,33 до 2,92 % масс), стирола (с 0,52 % масс до 0,95 % масс) и метилстиролов (с 0,06 % масс до 0,08 % масс). При этом наблюдается уменьшение содержания в продуктах пиролиза изомеров метил-ЦПД (с 0,97 % масс до 0,81 % масс), изопрена (с 1,41 % масс до 0,45 % масс) и пипериленов (с 0,66 % масс до 0,30 % масс) (рис. 2). Увеличение концентрации ЦПД при повышенных температурах обусловлено глубоким разложением циклопентана и его гомологов [3]. Снижение выхода изомеров метил ЦПД, вероятно, связано с увеличением скорости более эндотермичной реакции отщепления метильной группы от циклопентанового кольца по сравнению с дегидрированием.

Повышение температуры приводит к росту скорости протекания вторичных процессов и, в частности, реакции Дильса-Альдера. В результате циклизации алифатических сопряженных диенов (пипериленов и изопрена) увеличивается выход винилароматических углеводородов и их алкилзамещенных (рис. 2).

Уменьшение времени контакта при фиксированной температуре пиролиза на выход непредельных соединений показало увеличение концентрации в продуктах алифатических диенов, изомеров метил-ЦПД и снижение – винилароматических углеводородов и ЦПД. Так, при температуре 855 °C снижение времени контакта с 0,45 до 0,30 с приводит к увеличению выходов изопрена (с 0,12 % масс до 0,45 % масс), пипериленов (с 0,09 % масс до 0,30 % масс), изомеров метил-ЦПД (с 0,25 % масс до 0,81 % масс). При этом наблюдается уменьшение выходов стирола (с 1,53 % масс до 0,95 % масс), метилстиролов (с 0,10 до 0,04 % масс) и ЦПД (с 5,15 % масс до 2,92 % масс) (рис. 3). Наблюдаемые изменения выходов алициклических диенов обусловлены торможением реакций отщепления метильных и других алкильных радикалов от циклопентанового кольца. Понижение выхода ЦПД связано с неглубо-

ким разложением циклопентана и его гомологов. Снижение времени пребывания сырья в реакционной зоне способствует уменьшению скорости вторичных реакций, что приводит к росту выходов алифатических диенов и уменьшению винилароматических углеводородов [4].

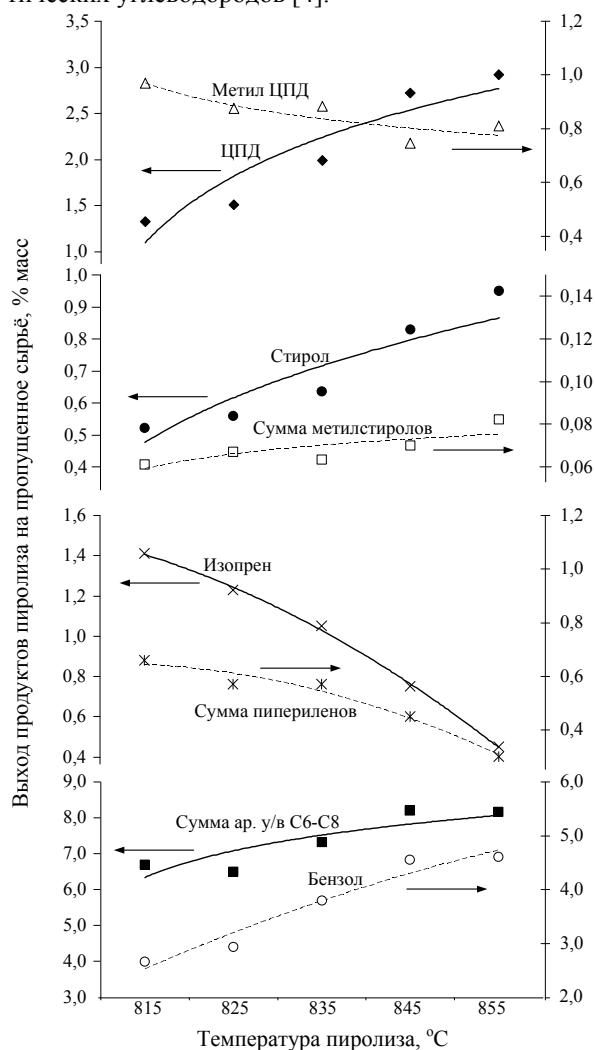


Рис. 2 - Зависимость выходов продуктов от температуры пиролиза прямогонного бензина при времени контакта 0,30 с

Исследования, проведенные в интервале температур от 815 до 855 °C и времени контакта от 0,30 до 0,45 с, показали аналогичные зависимости выходов изученных продуктов пиролиза.

С точки зрения наибольшей выработки ароматических углеводородов повышение температуры процесса пиролиза способствует их увеличению (рис. 2). При этом понижение времени контакта сырья в реакционной зоне приводит к росту селективности процесса, т.е. протеканию первичных реакций крекинга углеводородов, и, как следствие, снижению выхода аренов (рис. 3).

Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что повышение температуры, используемое в производстве для увеличения выхода этилена и снижения расходной нормы сырья пиролиза, способствует росту выходов ЦПД, винилароматических углеводородов и уменьшению алифатических диолефинов и изомеров ме-

тил ЦПД. Уменьшение времени контакта, например, переход от менее селективных печей пиролиза типа SRT-II к высокоселективным SRT-VI, приводит к уменьшению концентрации аренов, винилароматических углеводородов и ЦПД и росту выходов алифатических диенов, изомеров метил ЦПД.

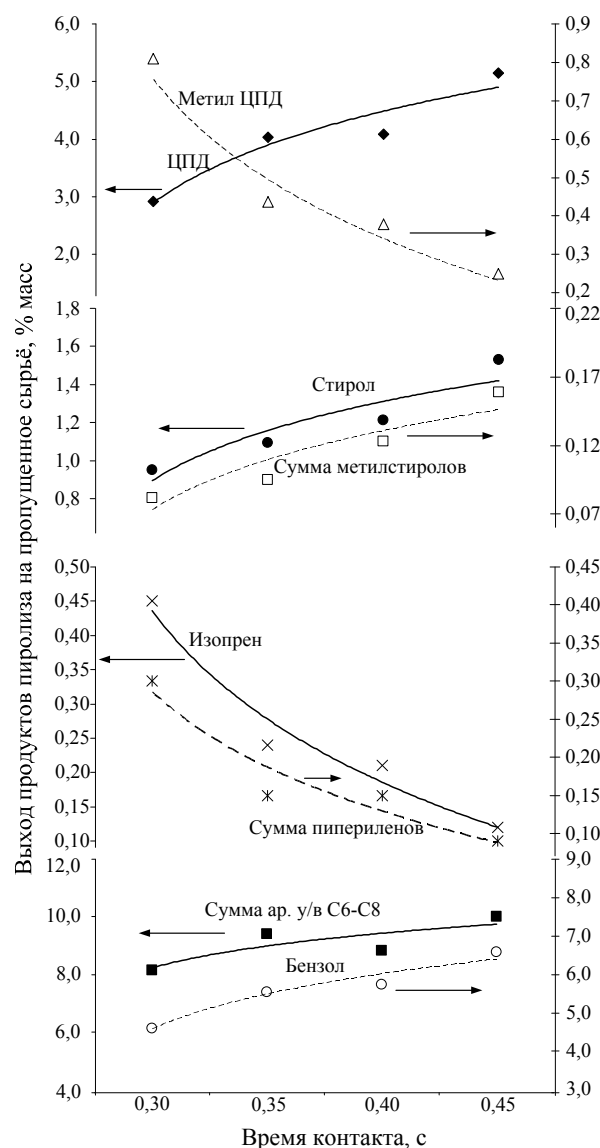


Рис. 3 - Зависимость выходов продуктов пиролиза прямогонного бензина при температуре 855 °C от времени контакта

Заключение

Изучено влияние параметров процесса пиролиза прямогонного бензина на выход диеновых и винилароматических углеводородов, являющихся основными примесями при гидрогенизационной переработке жидких продуктов пиролиза.

Показано, что рост температуры пиролиза от 815 до 855 °C способствует повышению выходов ЦПД, винилароматических углеводородов и уменьшению алифатических диолефинов и изомеров метил-ЦПД. Уменьшение времени контакта от 0,45 до 0,30 с приводит к снижению содержания ароматических, винилароматических углеводородов и ЦПД и росту выходов алифатических диенов, изомеров метил-ЦПД.

Полученные данные свидетельствуют, что изменение режима пиролиза прямогонного бензина может привести к значительным колебаниям концентрации диеновых и винилароматических углеводородов в составе БТК-фракции. В промышленных условиях это отражается на работе катализаторов гидрирования и требует своевременной корректировки технологического режима установки получения бензола.

Литература

- [1] Беренц А.Д. Переработка жидких продуктов пиролиза / А.Д. Беренц, А.Б. Воль-Эпштейн. – М.: Химия, 1985. – 101 с.
- [2] Буатье Ж.П. Новые катализаторы селективного гидрирования продуктов пиролиза / Ж.П. Буатье [и др.] // Нефть, газ и нефтехимия. – 1985. – № 3. – С. 64-74.
- [3] Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов / Р.З. Магарил. – М.:Химия, 1970. – 224 с.
- [4] Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил. – М.:Химия, 1976. – 312 с.

©**А. А. Якупов** - к.т.н., начальник лаборатории нефтепереработки и пиролиза Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим», e-mail: YakupovAA@nknh.ru; **И. Ф. Халилов** - инженер-технолог лаборатории нефтепереработки и пиролиза Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим»