

УДК 665.64

ПИРОЛИЗ ГИДРООЧИЩЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

© 2015 г. Л. С. Глебов, Е. В. Глебова

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: glebovl@list.ru

Поступила в редакцию 26.05.2014 г.

На лабораторной установке изучен пиролиз гидроочищенного вакуумного газойля, полученного по технологии гидрокрекинга “T-Star”. При температуре в реакторе 820°C, времени контакта 0.6 с, соотношении газоль/водяной пар = 0.8, выход этилена составил 25.7 мас. %.

Ключевые слова: пиролиз, гидроочищенный вакуумный газойль.

DOI: 10.7868/S0028242115020100

В РФ на установках пиролиза используют два вида углеводородного сырья: жидкое (бензиновое) и газообразное, доля которых составляет 45 и 55% соответственно. Бензиновое сырье пиролиза включает различные виды углеводородных фракций: прямогонный бензин, гексановую фракцию, бензин газовый стабильный, легкий дистиллят стабильного газового конденсата и некоторые другие. Газойлевые фракции в качестве сырья пиролиза на отечественных производствах этилена не используют [1].

Технический регламент определил для российских НПЗ требования и сроки перехода на выпуск автомобильных бензинов класса 5 с октановым числом по исследовательскому методу (ОЧИМ) 95 [2]. Для пополнения пула высокооктановых компонентов бензина большая часть легких прямогонных бензиновых фракций НК-85°C стала вовлекаться в процесс изомеризации [2, 3]. В перспективе это может привести к сокращению выработки бензинового сырья для пиролиза и необходимости заместить выбывающие объемы другими видами сырья.

Однако при замещении бензинов, например, газовым сырьем резко снижается выход бензола и

других ароматических углеводородов. Использование дизтоплива, спрос на которое растет, а цены в ряде регионов РФ уже превысили цену бензина, представляется экономически не оправданным.

Мировые компании-лицензиары процесса производства этилена в качестве сырья предлагают использовать вакуумный газойль, цены на который существенно ниже цен на дизтопливо. В табл. 1 приведены данные по выходам этилена и пропилена при пиролизе различных видов углеводородного сырья, представленные компанией ABVLumtus Global, США [4].

Российское государство Генеральной схемой развития нефтяной отрасли до 2020 г., создало стимулы для модернизации НПЗ и значительного увеличения глубины переработки [3] с одновременным снижением выхода мазута. В результате появились предпосылки для частичного вовлечения ресурсов вакуумного газойля в производство этилена.

Цель настоящей работы – изучение пиролиза гидроочищенного вакуумного газойля, полученного на ООО “ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез” по технологии гидрокрекинга “T-Star”, на лабора-

Таблица 1. Выходы этилена и пропилена при пиролизе различного углеводородного сырья

Выход олефинов, мас. %	Сырье пиролиза					
	этан	пропан	бутан	прямогонный бензин	дизтопливо	вакуумный газойль
C ₂ H ₄	84.0	45.0	44.0	34.4	28.7	22.0
C ₃ H ₆	1.4	14.0	17.3	14.4	14.8	12.1
ΣC ₂ H ₄ , C ₃ H ₆	85.4	59.0	61.3	48.8	43.5	34.1

Таблица 2. Характеристики гидроочищенного вакуумного газойля

Показатель	Значение	Метод испытания
Плотность при 15°C, кг/м ³	880.0	ASTM D 4052
Содержание серы, мас. %	0.06	ASTM D 4294
Фракционный состав, °C:		ASTM D 1160
начало кипения	248	
5% об. перегоняется при	307	
10% об. перегоняется при	321	
20% об. перегоняется при	338	
30% об. перегоняется при	348	
40% об. перегоняется при	356	
50% об. перегоняется при	367	
60% об. перегоняется при	376	
70% об. перегоняется при	386	
80% об. перегоняется при	399	
90% об. перегоняется при	416	
конец кипения	467	
Температура застывания, °C	22	ГОСТ 20287
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	159	ASTM D 93
Коксуемость, %	0.0	ASTM D 4530

торной установке с определением состава и выходов продуктов пиролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиролиз газойля. Условия проведения пиролиза были выбраны с учетом данных [5]: температура в реакторе 820°C, время контакта 0.6 с, разбавление газойля водяным паром 80 мас. %, температура в смесителе 590°C, температура в пароперегревателе 600°C, время опыта 2.5 ч. Подачу пробы газойля с целью предотвращения его термического разложения при нагреве и испарении, осуществляли через смеситель, имеющий специальный ввод типа “труба в трубе”.

Газохроматографический анализ продуктов пиролиза. Содержание водорода в пирогазе определяли на хроматографе ЛХМ-8МД; ДТ, колонка из нержавеющей стали 3 м × 3 мм, заполненная цеолитом СаХ (фракция 0.25–0.50 мм), ввод пирогаза через кран-дозатор с петлей объемом 2 мл; газ-носитель N₂, скорость 50 мл/мин; изотермический режим 35°C, детектор 45°C, ток детектора 80 мА [6].

Анализ пирогаза на содержание углеводов проводили на хроматографе ЛХМ-8МД; ДТ, колонка из нержавеющей стали 5 м × 3 мм, заполненная Al₂O₃ (фракция 0.25–0.40 мм), модифицированным 8 мас. % NaHCO₃; ввод пирогаза краном-дозатором с петлей объемом 2 мл; газ-носитель He, скорость 40 мл/мин; термопрограммированный режим: 35°C выдержка 2 мин. → 8°C/мин → 170,

температура детектора 200°C, ток детектора 80 мА. Порядок элюирования компонентов пирогаза из колонки: воздух, CH₄ + CO, этан, этилен, пропан, пропилен, бутаны, бутены, бутadiен, пентаны, пентены, гексаны, гексены, бензол, толуол. Диоксид углерода на хроматограмме не проявляется, т.к. количественно связывается модификатором NaHCO₃ [6].

Таблица 3. Выход продуктов пиролиза гидроочищенного вакуумного газойля

Продукты пиролиза	Выход, мас. %
H ₂	1.2
CO	0.1
CO ₂	< 0.1
CH ₄	12.2
C ₂ H ₆	1.8
C ₂ H ₄	25.7
C ₃ H ₈	0.2
C ₃ H ₆	6.7
C ₄ H ₁₀	<0.1
C ₄ H ₈	0.2
C ₄ H ₆	0.6
Σ C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆	32.4
Σ Пирогаз	48.9
Пироконденсат	49.1
Потери (кокс)	2.0

Таблица 4. Прогнозные выходы этилена и пропилена, определенные по корреляционным факторам

Фактор	Температура, К		Плотность, ρ	Значение фактора	Выход, мас. %		
	T_{cp}	T_{50}			C_2H_4	C_3H_6	$\Sigma C_2H_4, C_3H_6$
ВМСИ	642	—	880 кг/м ³	35.8	23	12	35
K_W	—	640	0.880 т/м ³	11.9	25	10	35

Анализ газа на содержание CO и CO₂ проводили на хроматографе ЛХМ-80; ДТ, колонка из нержавеющей стали 3 м × 3 мм, заполненная углем СКТ (фракция 0.25–0.50 мм); ввод пирогаза краном-дозатором с петлей объемом 2 мл; газ-носитель He, скорость 50 мл/мин; изотермический 170°C, температура детектора 220°C, ток детектора 100 мА. Порядок элюирования компонентов пирогаза из колонки: воздух, CO, метан, CO₂, этилен, этан [6].

Содержание компонентов пирогаза определяли хроматографически; количество CO и CO₂ определяли расчетом двух хроматограмм, полученных на колонках, заполненных углем СКТ и Al₂O₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены основные показатели гидроочищенного вакуумного газойля.

Выход продуктов пиролиза газойля представлен в табл. 3.

Для оценки жидких углеводородных фракций, как сырья для пиролиза, применяют критерии, по которым, исходя из характеристик углеводородных фракций (температура кипения и плотность), можно определить прогнозные выходы этилена и пропилена [5].

Эффективность пиролиза гидроочищенного вакуумного газойля была оценена с использованием корреляционного индекса Горного бюро США (Bureau of Mines Correlation Index) – ВМСИ [5], который характеризует степень ароматичности углеводородного сырья и рассчитывается по соотношению $ВМСИ = 48\,640/T_{cp} + 0.4737\rho - 456.8$ (1), где T_{cp} – среднеарифметическая температура выкипания 10 и 90 об. % фракции газойля, К; ρ – плотность фракции при 15°C, кг/м³. С другой стороны, был вычислен фактор Ватсона (Watson factor, K_W) [5], или фактор парафинистости нефтепродукта (K) [7]: $K_W = K = 1.2173\sqrt{T_{50}}/\rho$ (2), где T_{50} – температура выкипания 50% об. фракции газойля, К; ρ – плотность фракции при 15°C, т/м³.

Значения вышеуказанных корреляционных индексов для газойля и определенные по ним [6] выходы этилена, пропилена, а также их суммы, приведены в табл. 4.

Сопоставляя данные, приведенные в табл. 3, 4 и 1, можно заключить, что выходы олефинов (C₂H₄, C₃H₆ и $\Sigma C_2H_4, C_3H_6$: 25.7; 6.7 и 32.4%) при пиролизе гидроочищенного вакуумного газойля, с удовлетворительной точностью коррелируют как с прогнозными расчетными выходами олефинов (C₂H₄, C₃H₆ и $\Sigma C_2H_4, C_3H_6$: 23–25, 10–12 и 35%), так и с выходами олефинов (C₂H₄, C₃H₆ и $\Sigma C_2H_4, C_3H_6$: 22.0; 12.1 и 34.1%), полученных пиролизом вакуумного газойля по технологии компании АBB Lummus Global.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования гидроочищенного вакуумного газойля, произведенного по технологии гидрокрекинга “Т-Star” на ООО “ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез”, в качестве жидкого сырья пиролиза для получения низших олефинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обзор и анализ работы этиленовых производств в 2010 г. М.: ООО “ВНИИОС-наука”. Ч. 1, 2011. 65 с.
2. Технический регламент “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту”. Постановление № 118 Правительства РФ. 27.02.08 http://www.nge.ru/g_regl.htm
3. “Генеральная схема развития нефтяной отрасли до 2020 г.” Приказ Минэнерго РФ № 212 от 06.06.11 http://minenergo.gov.ru/news/min_news/7473.html
4. Hydrocarbon Processing. Petrochemical Processes 2001. 144p. <http://www.hydrocarbonprocessing.com>
5. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаиш С.Е., Меньшиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 238 с.
6. Никонов В.И. Пиролиз углеводородного сырья с целью получения низкомолекулярных олефиновых и диеновых углеводородов. М.: МИНХ и ГПИ им. И.М. Губкина, 1977. 32 с.
7. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. М.: Химия, 2001. 566 с.