

УДК 665.642.2

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА КОКСООТЛОЖЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

*И.З. ЛЯХНОВИЧ, канд. техн. наук, доцент С.М. ТКАЧЕВ*

*Рассмотрены результаты исследования зависимости коксоотложения в процессе пиролиза от физико-химических параметров высокомолекулярного сырья. Проведен анализ применения расчетного показателя константы ингибирования коксоотложения для данного вида сырья. Подтверждена возможность использования остатка процесса гидрокрекинга Мозырского НПЗ как альтернативного сырья пиролиза при снижении его коксоотложения.*

Термодеструктивные процессы находят широкое применение как в химической, так и в нефтеперерабатывающей промышленности. Например, путем пиролиза получают непредельные углеводороды, которые используются для получения продуктов нефтехимии. В последнее время проявилась тенденция подвергать термодеструкции высокомолекулярные нефтяные углеводороды. Это обусловлено целым рядом причин, среди которых сокращение сырьевой базы легких углеводородов, углубление переработки нефти, более высокий спрос на легкие углеводороды по сравнению с тяжелыми и как следствие – более высокая стоимость первых. Однако вовлечение данного вида сырья в процесс пиролиза сопряжено с преодолением высоких отложений кокса, образующегося на стенках и в объеме реактора под воздействием высоких температур. С этой проблемой связано много исследований, которые, однако, не позволили полностью её решить, а также остался невыясненным механизм образования кокса и его отложения на стенках реактора. На основании проведенных работ оптимальным признан вариант пиролиза высокомолекулярного остатка гидрокрекинга высококипящих нефтяных фракций [1, 2]. Поэтому представляет интерес выяснение влияния химического состава остатка гидрокрекинга на величину коксоотложения в процессе его пиролиза.

Для этого был проведен ряд экспериментов на лабораторной установке пиролиза (рис. 1). Главным элементом лабораторной установки является трубчатая печь – реактор пиролиза. Остальное аппаратное оформление необходимо для непрерывного функционирования реактора и стабильной поддержки технологических параметров на заданном уровне. Устройства 1 – 22 обеспечивают подачу сырья и воды с точным их соотношением и расходом этих компонентов. Принцип действия основан на вытеснении жидкостей с заданной постоянной скоростью поршнем 5, 6 из металлического цилиндра 7, 8. Скорость задается шкивами редуктора 17, 18. После этого происходит испарение воды, перегрев пара до заданной температуры и смешивание его с сырьем 23 – 27. Далее паросырьевая смесь направляется в реактор пиролиза 30 – трубку из легированной стали в фарфоровом кожухе с намотанной на ней нагревательной нихромовой спиралью, где подвергается действию высокой температуры, величина которой задается устройством КИПиА. Продукты пиролиза разделяют на газообразную и две жидкие фракции 31 – 38. Кроме задания температур и управления электромеханической частью установки устройство КИПиА обеспечивает съем температурного профиля реактора в четырех точках – на входе, на 1/3, 2/3 длины и на выходе из реактора.

При эксплуатации данной установки можно регулировать основные параметры процесса пиролиза в диапазонах:

- соотношение пар:сырье – от 0,1:1 до 2:1;
- температура пиролиза – от 650 до 850 °С;
- время пребывания сырья в реакторе от 0,1 до 2 с<sup>-1</sup>.

Установка оснащена устройством для предварительного подогрева сырья, что позволяет использовать в качестве объекта исследования углеводородные смеси с  $t_{заст.}$  вплоть до 60 °С.

В качестве сырья использовался гидроочищенный вакуумный газойль Мозырского НПЗ, полученный при разных температурах в реакторе гидрокрекинга R-901 и загрузках его по сырью. Остальные параметры гидрокрекинга были постоянными.

Пиролиз проводился при следующих технологических параметрах:

- соотношение пар:сырьё 1:1;
- температура пиролиза 870 °С;
- время пребывания сырья в реакторе 0,4 с<sup>-1</sup>.

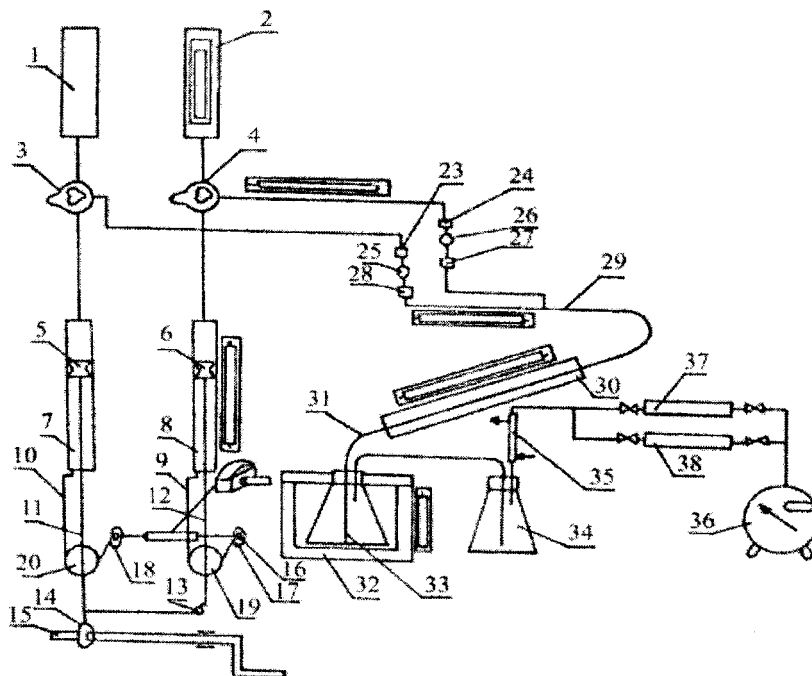


Рис. 1. Схема лабораторной установки пиролиза:

1, 2 – заправочные емкости; 3, 4 – трехходовые краны; 5, 6 – поршни; 7, 8 – цилиндры; 9, 10 – тросики; 11, 12 – штоки; 13 – шкив заправки правого цилиндра; 15 – ворот; 16 – фиксирующая гайка; 17, 18 – шкивы редуктора; 19, 20 – шкивы штоков; 21 – редуктор; 22 – электродвигатель; 23, 24, 27, 28 – резиновые манжеты; 25, 26 – капельницы; 29 – трубка генерации пара и нагрева сырья; 30 – печь пиролиза; 31 – участок закалки; 32 – печь с терморегулятором; 33, 34 – колбы сбора жидких продуктов пиролиза; 35 – обратный холодильник; 36 – газовые часы; 37, 38 – газоотборники

Для каждого образца остатка гидрокрекинга вакуумного газойля определялись не только такие свойства, как плотность, содержание серы, средняя объемная температура кипения, групповой состав, показывающий содержание следующих групп углеводородов: парафино-нафтеновых, моноциклических ароматических, бициклических ароматических, полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых веществ, но и некоторые расчетные показатели – индекс корреляции (ВМСИ) и коэффициент ингибирования коксообразования (КИК) [3]. Эти данные в сравнении с показателями более легкого углеводородного сырья представлены в таблице.

#### Физико-химические свойства и состав сырья, значение величины КИК и коксоотложения

| Сырье для пиролиза                | Физико-химические свойства сырья |              |                | Расчетные значения |      | Групповой состав |                   | Экспериментальные данные<br>Коксоотложение,<br>% мас. |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------|--------------------|------|------------------|-------------------|---|
|                                   | $T_{50},$<br>К                   | $\rho_{288}$ | $S,$<br>% мас. | ВМСИ               | КИК  | ПНУ + АpI        | АpII+ApII I + САВ |   |
| Остаток гидрокрекинга<br>08.10.98 | 703                              | 0,893        | 0,085          | 35,5               | 74,2 | 76,85            | 23,17             | 5,4   |
| Остаток гидрокрекинга<br>04.11.98 | 703                              | 0,891        | 0,075          | 34,6               | 74,1 | 75,8             | 24,2              | 5,4   |
| Остаток гидрокрекинга<br>10.11.98 | 717                              | 0,885        | 0,030          | 30,4               | 74,5 | 86,3             | 13,7              | 4,8   |
| Остаток гидрокрекинга<br>12.11.98 | 711                              | 0,888        | 0,050          | 32,4               | 74,4 | 80,2             | 19,4              | 5,0   |
| Остаток гидрокрекинга<br>10.12.98 | 713                              | 0,889        | 0,070          | 32,7               | 74,2 | 79,8             | 20,2              | 5,1   |
| Дизельное топливо                 | 543                              | 0,814        | 0,100          | 18,3               | 50,2 | -                | -                 | 1,0   |
| Тяжелый бензин                    | 430                              | 0,764        | 0,020          | 18,2               | 28,9 | -                | -                 | 0,7   |
| Легкий бензин                     | 358                              | 0,715        | 0,012          | 17,5               | 3,7  | -                | -                 | 0,5   |

Коэффициент ингибитора коксообразования был предложен для оценки иницирующего влияния ароматических углеводородов на коксообразование и ингибирующего влияния сернистых соединений в процессе пиролиза нефтяных фракций [3]

$$КИК = 153,4 - \left[ 5,1 \cdot (ВМСІ)^{0,5} \cdot \frac{1+S}{1,3} + 2 \cdot D \right],$$

где S – содержание серы в сырье, % мас.; D – показатель плотности сырья

$$D = \left( \frac{141,5}{\rho_{288}^{288}} \right) - 131,5$$

$\rho_{288}^{288}$  – относительная плотность при 15 °С; ВМСІ – индекс корреляции [2]

$$ВМСІ = \frac{48640}{T_{50}} + 0,4737 \cdot \rho_{288}^{288} - 456,8$$

$T_{50}$  – средняя (50 %) объемная температура кипения, К

$$\text{можно определять как } T_{50} = \frac{t_{10} + t_{50} + t_{90}}{3} + 273,$$

где  $t_{10}$ ,  $t_{50}$  и  $t_{90}$  – температура выкипания 10, 50 и 90 % объема сырья.

В статье [3] было отмечено, что при увеличении значения КИК склонность сырья к коксообразованию уменьшается. При этом не оговаривается область применения КИК. Однако из анализа результатов, представленных в таблице, наблюдается обратная зависимость. Так, величина КИК уменьшается с  $\approx 74$  для остатка гидрокрекинга до  $\approx 4$  для легкого бензина, и соответственно коксоотложение снижается с  $\approx 5$  до 0,5 % мас. Причем предсказательная сила функции внутри одного вида сырья оказалась значительно ниже, чем для сравнения коксообразования сырья различной природы. Для остатка гидрокрекинга значения КИК имеют диапазон 74,5 – 74,1, т. е. разброс составляет 0,4 %, тогда как разброс значений величины коксоотложения составляет  $\approx 11$  % (отн.). Это означает низкую чувствительность КИК к незначительному изменению физико-химических параметров сырья, тем более что четкая корреляция между значениями КИК и коксоотложением в данном случае не наблюдается.

Анализируя данные таблицы, можно отметить, что существует взаимосвязь между содержанием суммы групп ПНУ, АpI и индексом корреляции (увеличение содержания суммы ПНУ и АpI с 76,85 до 86,3 % мас. сопровождается понижением индекса корреляции с 35,5 до 30,4).

На основании данных таблицы видно, что прослеживается зависимость увеличения коксоотложения от содержания в гидроочищенном остатке ароматических соединений с двумя и более кольцами (при снижении содержания суммы АpII+АpIII+АСВ с 23,17 до 13,7 % мас. происходит уменьшение коксоотложения на стенках трубы реактора с 5,4 до 4,8 % мас.). Вероятно, это связано с уменьшением содержания в сырье фрагментов углеводородов, способствующих коксоотложению – ди-, полиароматических колец и асфальто-смолистых компонентов [3].

Проведенные исследования подтверждают возможность использования остатка легкого гидрокрекинга в качестве сырья для пиролиза. Однако необходимо снизить коксоотложение до приемлемого уровня для рентабельной эксплуатации промышленных печей. Величину коксоотложения можно регулировать, изменяя комплексный параметр – индекс корреляции ВМСІ, а также химический состав сырья в процессе гидрокрекинга путем уменьшения содержания суммы АpII, АpIII, АСВ – высокоактивных предшественников кокса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nowak S., Anders K. New routes to low olefins from heavy crude oil fraction. Catal. Petrol. Refin. 1989: Proc. Conf., Kuwait, March 5-8, 1989. – Amsterdam ets., 1990. – С. 103 – 127.
2. Ледерер И., Оганька В., Фулин П. и др. О промышленном пиролизе высококипящих продуктов гидрокрекинга. Сб. трудов 7-го нефтехим. сипм., Киев, 15 – 20 окт. 1990: Тез. докл. АН СССР. – С. 131 – 132.
3. Дмитриев В.М. Образование кокса при термическом пиролизе углеводородного сырья (обзор) // Химическая технология. – 1991. – № 6. – С. 3 – 25.