

ОПТИМИЗАЦИЯ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ С ПОЛУЧЕНИЕМ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ И ДИВИНИЛА

© В. О. Левин¹, В. В. Потехин¹, В. М. Потехин¹, В. А. Холоднов¹, А. В. Мешков²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева,
190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
E-mail: levilevin@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 мая 2019 г.

После доработки 29 июля 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Проведена экспериментальная оценка бензиновых фракций газового конденсата Западной Сибири в качестве сырья термического пиролиза в интервале температур 750–900°C при условном времени контакта 0.2–0.4 с и массовом соотношении водяной пар:сырье = (0.5; 0.8):1.0. На основе полученного массива экспериментальных данных построены статистические модели процесса, с помощью которых проведена многокритериальная оптимизация по ключевым продуктам — этилену, пропилену, дивинилу, пирогазу, коксу. Найдены оптимальные технологические параметры процесса пиролиза легкой и тяжелой нефти газового конденсата для достижения максимального выхода целевых продуктов — этилена, пропилена и дивинила в условиях компромиссных решений. Показано влияние группового и индивидуального углеводородного состава бензиновых фракций газового конденсата на выход и распределение основных продуктов.

Ключевые слова: термический пиролиз; низшие олефины; газовый конденсат; легкая и тяжелая нефть; статистическая модель; многоцелевая оптимизация

DOI: 10.1134/S0044461819110112

Одним из базовых процессов газонефтехимии является термический пиролиз газообразных или жидких углеводородов, который служит источником этилена, пропилена, дивинила (бутадиена-1,3) и ряда других важнейших продуктов нефтехимического синтеза. Согласно данным, представленным в обзоре [1], мировая газонефтехимическая промышленность в отдельных регионах мира имеет различную сырьевую ориентацию пиролиза и в основном обуславливается обеспеченностью региона тем или иным видом сырья.

В России базовым сырьем установок термического пиролиза на протяжении нескольких десятилетий служат бензиновые фракции, выделяемые из нефти на НПЗ, которые занимают около 65% в общем сырьевом балансе процесса. По-видимому, данная ситуация обусловлена несколькими причинами:

— нефтехимические мощности во времена СССР строились в основном рядом с НПЗ, и бензиновые фракции (нафта) служили сырьем пиролиза;

— современная налоговая политика государства определяет сырьевую корзину для установок пиролиза;

— пиролиз жидких углеводородов сопровождается более широким спектром получаемых продуктов. Наряду с этиленом и пропиленом образуется повышенное количество бутиленов и дивинила, ароматических углеводородов — бензола, толуола, ксилолов и их производных, которые в свою очередь могут благоприятно влиять на экономику пиролиза.

В условиях современных тенденций развития нефтеперерабатывающих производств с увеличением спроса на автомобильные бензины в нефтехимическом секторе существуют риски возникновения де-

фицита объемов прямогонных бензиновых фракций, используемых в качестве сырья для термического пиролиза. В связи с ежегодным увеличением добычи природного газа и сопутствующего ему газового конденсата недостаток сырья могут восполнить легкая и тяжелая нефтя газодового происхождения.

В настоящее время суммарная добыча газового конденсата в России составляет около 30 млн т в год и около 70% его добычи приходится на Западную Сибирь [2]. В ближайшие 10 лет ожидается значительное увеличение разрабатываемых газоконденсатных месторождений в России. По прогнозам исследователей, пик добычи газового конденсата придется на 2025 г. и составит около 47 млн т в год [3].

В основе глубокой химической переработки газовых конденсатов лежит информация главным образом, об углеводородном потенциале природного газового сырья: групповом и химическом составе. Отметим, что газовые конденсаты характеризуются более высоким выходом бензиновых фракций (н.к. — 180°C) — 40–80 мас%, когда как для нефти — 10–35 мас%.* Получение бензиновых фракций из газового конденсата в 1.5 раза экономичнее, чем из нефти [4].

Сегодня в научно-технической литературе отсутствуют необходимые сведения по вопросу химической переработки бензиновых фракций газовых конденсатов для получения непредельных углеводородов в процессе пиролиза. Наиболее полно изучен сырьевой потенциал бензиновых фракций Астраханского газового конденсата [5–7].

В связи с вышесказанным особый интерес могут представлять исследования по термическому пиролизу узких бензиновых фракций газового конденсата Западной Сибири, которые являются высокопарафинистым, низкоароматизированным сырьем и характеризуются как благоприятный источник для получения непредельных углеводородов.

Цель настоящей работы — изучение влияния углеводородного состава сырья на выход целевых продуктов и нахождение оптимальных технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход этилена, пропилена и дивинила при пиролизе узких бензиновых фракций (легкая и тяжелая нефтя) западносибирского газового конденсата.

Экспериментальная часть

Характеристика сырья. Узкие бензиновые фракции (легкая и тяжелая нефтя) были получены фракционированием исходного стабильного газового конденсата Западной Сибири на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011. В табл. 1 представлены основные физико-химические показатели бензиновых фракций газового конденсата.

Определение группового и индивидуального состава легкой и тяжелой нефти газового конденсата проводили согласно ГОСТ 32507 с использованием газового хроматографа Shimadzu GC-2010 Plus с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), полиметилсилоксановой капиллярной колонки PETROCOL DH — 100 м × 0.25 мм × 5 мкм; газ-носитель — гелий; деление потока 200:1; расход газа-носителя через колонку 25 мл·мин⁻¹; изотермический режим; температура детектора — 300 °C, температура инжектора — 250°C. Ввод продукта осуществлялся через автосемплер АОС-20i, объем пробы — 0.5 мкл.

Анализ сырья методом газовой хроматографии (ГХ) позволил идентифицировать свыше 70 углеводородов в легкой и более 200 углеводородов в тяжелой бензиновых фракциях. Легкая бензиновая фракция среди нормальных парафиновых углеводородов в основном содержит C₄–C₇ (н-бутан — около 19 мол%, н-пентан — 50 мол%, н-гексан — 22 мол%, н-гептан — 8 мол%). Разветвленные алканы состоят главным образом из метил- и диметилзамещенных изомеров, количество которых практически пропорционально содержанию соответствующих н-алканов в смеси.

Циклопарафиновые углеводороды в легкой нефти представлены в основном циклогексаном и метилциклогексаном (около 23 и 31 мол% соответственно). Остальное количество нафтенов приходится на циклопентан и его метильные гомологи (около 33 мол%), а также замещенные диметильные гомологи циклогексана. Среди ароматических углеводородов в легкой нефти в основном присутствуют бензол и толуол с преобладанием последнего примерно в 2 раза.

Углеводородный состав тяжелой бензиновой фракции значительно сложнее по сравнению с легкой. Общей характерной чертой для легкой и тяжелой нефти является присутствие изомеров среди гомологов углеводородов нормального строения с метил- и диметильными группами. Парафиновые углеводороды нормального строения входят в состав тяжелой нефти главным образом алканами C₆–C₉ (н-гексан — около 17 мол%, н-гептан — 23 мол%, н-октан — 30 мол%, н-нонан — 14 мол%). Содержание изо-

* Нефти и газовые конденсаты России: Справ. Т. 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России / Под ред. К. А. Демиденко. М.: ООО «ТУМА ГРУПП». Изд-во «Техника», 2000. С. 163–174.

Таблица 1

Основные физико-химические показатели легкой и тяжелой бензиновой фракций газового конденсата

Показатель	Фактическое значение		Метод определения
	легкая нефтя	тяжелая нефтя	
Фракционный состав, °С:			ГОСТ 2177
температура начала кипения	32.5	75.0	
температура 10% отгона	44.0	96.5	
температура 50% отгона	61.0	115.5	
температура 90% отгона	91.5	144.0	
температура конца кипения	103.0	160.0	
Плотность при 20°С, кг·м ⁻³	676.9	751.8	ASTM D 4052
Массовая доля общей серы, %	менее 0.015	менее 0.015	ГОСТ Р 51947
Групповой углеводородный состав, мас%:			ГОСТ 32507
парафины	34.36	19.50	
изопарафины	36.52	25.03	
арены	3.00	13.97	
нафтенy	26.12	40.01	
олефины	—	1.49	

алканов практически пропорционально *n*-алканам с тем же числом углеводородных атомов. Тяжелая нефтя среди нафтеновых углеводородов цикло-С₅–С₆ содержит главным образом циклогексан и его гомологи с С₁–С₃-заместителями (около 67 мол%). Ароматические углеводороды, входящие в состав тяжелой бензиновой фракции, представлены гомологами бензола с числом алкильных заместителей С₁–С₃ от 1 до 3.

Условия термического пиролиза. Как известно, состав и выход продуктов пиролиза зависят от химического состава сырья и трех основных технологических параметров: температуры, времени контакта и степени разбавления сырья водяным паром [8, 9].

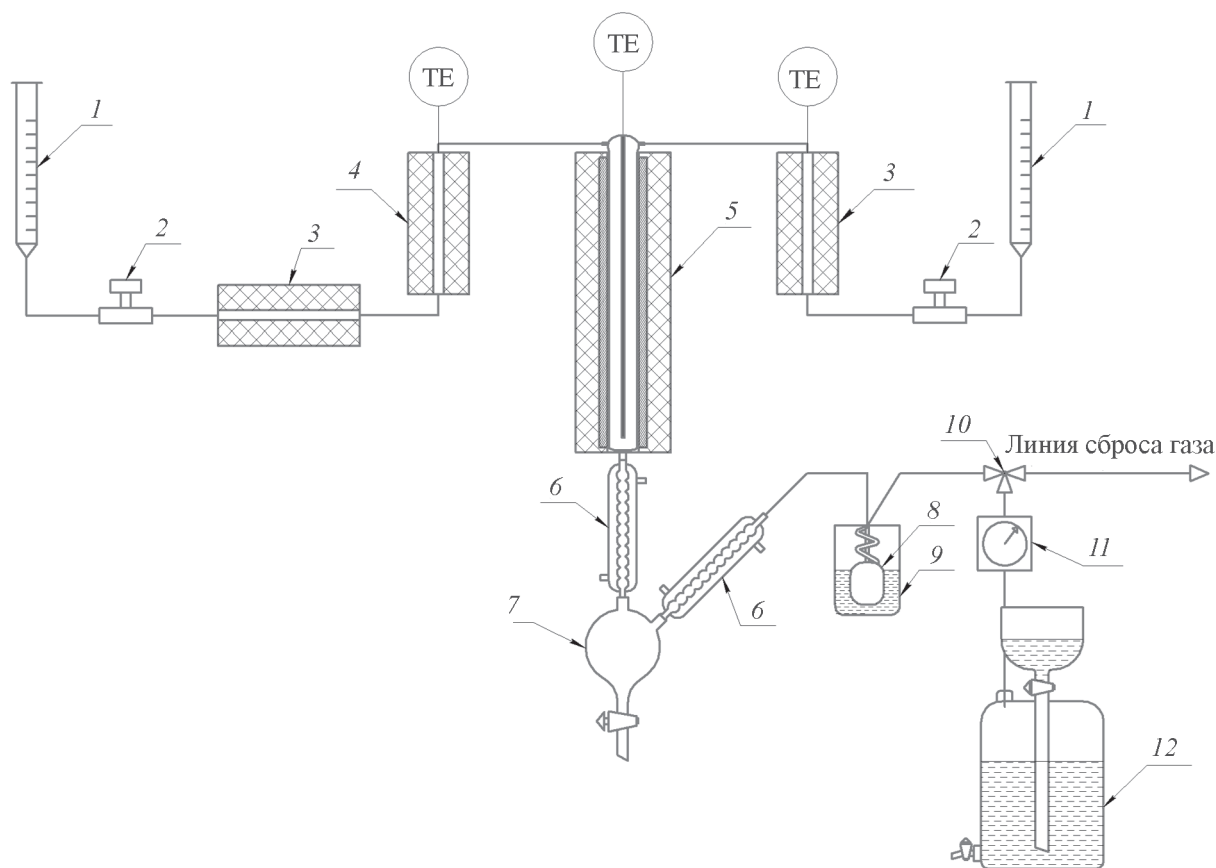
Эксперименты по термическому пиролизу бензиновых фракций газового конденсата (легкой и тяжелой нефти) проводили при атмосферном давлении при температурах 750, 800, 850, 900°С, условном времени контакта 0.2, 0.3, 0.4 с и массовом соотношении водяной пар:сырье = (0.5; 0.8):1.0 на лабораторной установке с трубчатой печью-реактором проточного типа (см. рисунок). Объем реакционного пространства кварцевого реактора составлял 60 мл, высота нагреваемой изотермической высокотемпературной зоны — 300 мм. Измерение температуры по всей высоте реактора осуществляли термопарой ТХА(К), установленной в кварцевом кармане, расположенном на оси реактора.

Газохроматографический анализ продуктов пиролиза. Качественное и количественное определение состава газообразных продуктов проводили методом ГХ с использованием стандартных методик ГОСТ 10679 и ASTM D 2163.

Определение углеводородов С₁–С₇ в пирогазе проводили на хроматографе ЦВЕТ-800 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с использованием капиллярной колонки Agilent HP PLOT Al₂O₃/S — 50 м × 0.53 мм × 15 мкм; газ-носитель — гелий; деление потока 10:1; расход газа-носителя через колонку 7 мл·мин⁻¹; термопрограммированный режим. Ввод пирогаза осуществлялся через кран-дозатор с петлей объемом 0.25 мл.

Содержание в пирогазе Н₂, СО и СО₂ определяли на хроматографе ЦВЕТ-100 с двумя насадочными колонками и детектором по теплопроводности (ДТП). При анализе Н₂ и СО использовалась колонка 2 м × 3 мм, заполненная цеолитом NaX (фракция 0.25–0.5 мм); СО₂ определяли на колонке 2 м × 3 мм с сорбентом полисорб-1 (фракция 0.25–0.5 мм); ввод пирогаза осуществлялся краном-дозатором с петлей объемом 2 мл; газ-носитель — аргон, скорость 30 мл·мин⁻¹; изотермический режим; температура детектора 120°С, ток детектора 125 мА.

По завершении каждого эксперимента определяли массу отложившегося кокса на стенках реактора путем его выжиги воздухом, сбором продуктов в газометр, их анализом на хроматографе ЦВЕТ-100 в



Принципиальная схема лабораторной установки термического пиролиза углеводородов.

1 — бюретка, 2 — насос-дозатор, 3 — испаритель, 4 — перегреватель водяного пара, 5 — печь-реактор, 6 — холодильник, 7 — приемная колба, 8 — ловушка-приемник, 9 — сосуд Дьюара, 10 — трехходовой кран, 11 — газовый счетчик, 12 — газометр.

обозначенных выше режимах и дальнейшим пересчетом количества CO и CO₂ на углерод. Для оценки неопределенности результатов измерения компонентного состава газообразных продуктов пиролиза использовалась аттестованная поверочная газовая смесь (ПГС). Относительная погрешность определения углеводородов C₁–C₅ составляла не более 2.5 мас%, для H₂, CO и CO₂ — не более 5.0 мас%.

Термический пиролиз узких бензиновых фракций. В табл. 2 представлены результаты исследования влияния технологических параметров на выход ключевых продуктов термического пиролиза легкой (33–103°C) и тяжелой (75–160°C) нефти газового конденсата на пропущенное сырье при температурах 750, 800, 850, 900°C, условном времени контакта 0.2, 0.3, 0.4 с и массовом соотношении водяной пар:сырье = = (0.5; 0.8):1.0.

На основании полученных экспериментальных данных по влиянию технологических параметров (температуры, условного времени контакта и степени

разбавления сырья водяным паром) на выход этилена, пропилена и дивинила при пиролизе бензиновых фракций газового конденсата можно выявить некоторые закономерности:

— температура и условное время контакта являются ключевыми технологическими параметрами, определяющими глубину превращения сырья и распределение целевых продуктов — этилена, пропилена и дивинила;

— повышение температуры процесса приводит к увеличению выхода этилена, пропилена и дивинила; изменение выхода в зависимости от температуры носит экстремальный характер, причем выходы пропилена и дивинила достигают максимума при более низкой температуре, чем выход этилена;

— соотношение выходов этилен/пропилен напрямую зависит от температуры и условного времени контакта;

— увеличение кратности разбавления сырья водяным паром с 0.5:1.0 до 0.8:1.0 по массе приводит

Таблица 2

Выход ключевых продуктов термического пиролиза легкой и тяжелой бензиновых фракций

Условное время контакта, с	<i>t</i> , °С	Массовое соотношение Н ₂ О:сырье	Этилен	Пропилен	Дивинил	Пирогаз	Кокс		
			мас%						
Легкая бензиновая фракция									
0.2	750	{	0.5:1.0	7.8	6.0	1.1	35.5	—	
			0.8: 1.0	7.7	5.3	1.1	34.1	—	
	800	{	0.5: 1.0	12.3	9.2	1.4	51.7	—	
			0.8: 1.0	11.4	8.5	1.6	49.5	—	
	850	{	0.5: 1.0	22.2	13.1	2.8	76.5	0.5	
			0.8: 1.0	24.6	15.0	3.4	80.8	0.5	
	900	{	0.5: 1.0	30.6	11.1	2.6	79.3	1.6	
			0.8: 1.0	35.2	12.4	4.0	86.0	2.0	
	0.3	750	{	0.5:1.0	10.9	7.5	1.2	51.0	—
				0.8:1.0	12.1	8.9	1.3	52.4	—
800		{	0.5:1.0	13.6	9.6	1.7	55.1	—	
			0.8:1.0	17.3	11.8	1.8	61.4	0.1	
850		{	0.5:1.0	30.0	12.9	4.1	85.4	1.5	
			0.8:1.0	31.6	14.0	3.3	82.4	1.4	
900		{	0.5:1.0	34.0	9.6	3.5	82.9	6.8	
			0.8:1.0	36.4	12.3	4.4	89.7	4.5	
0.4		750	{	0.5:1.0	13.6	10.8	1.4	60.1	0.3
				0.8:1.0	16.3	11.5	1.5	64.2	0.1
	800	{	0.5:1.0	20.3	12.2	3.6	74.4	2.0	
			0.8:1.0	24.5	12.8	2.9	76.9	1.0	
	850	{	0.5:1.0	31.5	12.6	4.6	85.4	2.8	
			0.8:1.0	32.9	13.2	5.0	88.1	1.9	
	900	{	0.5:1.0	32.6	8.3	4.5	84.9	8.7	
			0.8:1.0	34.6	9.4	4.2	87.0	6.2	
Тяжелая бензиновая фракция									
0.2	750	{	0.5:1.0	6.5	6.4	0.9	28.6	—	
			0.8:1.0	7.2	7.1	0.9	30.9	—	
	800	{	0.5:1.0	10.5	8.1	1.6	37.7	—	
			0.8:1.0	10.8	8.6	1.5	37.1	—	
	850	{	0.5:1.0	17.9	11.5	3.2	60.7	1.9	
			0.8:1.0	20.9	14.6	4.0	63.3	1.3	
	900	{	0.5:1.0	22.6	11.5	5.7	75.1	3.2	
			0.8:1.0	29.8	11.8	6.0	75.9	2.5	

к заметному увеличению выхода олефинов $\text{C}_2\text{--C}_3$ и дивинила в интервале температур 800–900 $^\circ\text{C}$;

— увеличение условного времени контакта бензиновых фракций в зоне пиролиза с 0.2 до 0.4 с приводит к заметному повышению коксообразования и

характеризуется максимальным значением при температуре 900 $^\circ\text{C}$.

Оптимизация процесса по ключевым продуктам. Определение оптимальных технологических параметров пиролиза многокомпонентной смеси

Таблица 2 (продолжение)

Условное время контакта, с	$t, ^\circ\text{C}$	Массовое соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{сырье}$	Этилен	Пропилен	Дивинил	Пирогаз	Кокс
			мас%				
0.3	750	0.5:1.0	10.6	8.5	2.0	46.3	—
		0.8:1.0	12.4	10.4	2.2	52.6	—
	800	0.5:1.0	13.6	9.7	2.4	47.5	0.5
		0.8:1.0	16.5	11.0	2.6	52.9	0.6
	850	0.5:1.0	21.8	12.5	4.4	69.3	2.0
		0.8:1.0	23.8	13.5	4.7	68.0	1.2
	900	0.5:1.0	31.1	8.8	6.7	72.9	6.0
		0.8:1.0	34.2	10.6	5.2	78.7	4.7
0.4	750	0.5:1.0	11.3	9.3	2.3	48.7	0.5
		0.8:1.0	13.3	11.1	2.6	56.5	0.5
	800	0.5:1.0	21.4	13.9	3.7	72.6	0.8
		0.8:1.0	25.0	15.5	3.9	75.8	1.1
	850	0.5:1.0	28.0	12.3	4.4	82.0	3.8
		0.8:1.0	33.2	12.2	4.8	84.9	2.1
	900	0.5:1.0	24.7	4.5	3.9	66.5	13.4
		0.8:1.0	26.9	5.5	4.8	69.6	11.8

углеводородов различных классов (алканы, нефте-ны, алкиларены), соответствующих максимальному суммарному выходу целевых продуктов, является сложной задачей, так как экстремальные значения выходов каждого из продуктов отвечают различным режимам проведения процесса и углеводородному составу сырья. Для решения задачи исследователи часто прибегают к построению различного рода кинетических или математических моделей [10–13].

В настоящей работе авторы, используя результаты экспериментов термического пиролиза бензиновых фракций (легкой и тяжелой нефти) в диапазоне выбранных варьируемых технологических параметров, с помощью метода Брандона [14] построили статистические модели процесса. На основании построенных моделей решалась задача многокритериальной оптимизации процесса одним из известных методов — методом достижения цели на основе маргинальных решений [15, 16]. Как известно, данный метод включает множество намерений разработчика $F^* = \{F_1^*, F_2^*, \dots, F_m^*\}$, которое связано с множеством целей $F(x) = \{F_1(x), F_2(x), \dots, F_m(x)\}$ с учетом ограничений на параметры оптимизации x : $\inf x \leq x \leq \sup x$.

В качестве частных критериев многоцелевой оптимизации использовались значения выходов ключевых продуктов на пропущенное сырье — этилена, пропилена, дивинила и пирогаза, а также побочного

продукта — кокса (табл. 2, 3). Параметрами оптимизации были приняты следующие факторы — температура процесса $t, ^\circ\text{C}$ и условное время контакта $\tau, \text{с}$ с ограничениями на $t \in (750\text{--}900)$ и на $\tau \in (0.2\text{--}0.4)$. В уравнениях математического описания образования продуктов пиролиза были использованы следующие обозначения: y_1 — этилен, мас%; y_2 — пропилен, мас%; y_3 — дивинил, мас%; y_4 — пирогаз, мас%; y_5 — кокс, мас%; x_1 — условное время контакта (τ), с; x_2 — температура процесса (t), $^\circ\text{C}$.

Таким образом, математическая постановка задачи многокритериальной оптимизации имеет следующий вид:

$$\min X^* = \operatorname{argmin}_{x \in X} R(x_1, x_2),$$

$$R(x_1, x_2) = \sum_{i=1}^5 \left(\frac{y_{i\text{марг}} - y_i(x_1, x_2)}{y_{i\text{марг}}} \right)$$

при наличии ограничений на параметры оптимизации $0.2 \leq x_1 \leq 0.4$, $750 \leq x_2 \leq 900$ и на желаемые (маргинальные) значения i -того критерия:

— для легкой бензиновой фракции

$$30 \leq y_{1\text{марг}} \leq 40, 10 \leq y_{2\text{марг}} \leq 15, 3 \leq y_{3\text{марг}} \leq 7,$$

$$80 \leq y_{4\text{марг}} \leq 90, 1 \leq y_{5\text{марг}} \leq 5;$$

— для тяжелой бензиновой фракции

$$25 \leq y_{1\text{марг}} \leq 40, 10 \leq y_{2\text{марг}} \leq 15, 3 \leq y_{3\text{марг}} \leq 8,$$

$$75 \leq y_{4\text{марг}} \leq 90, 1 \leq y_{5\text{марг}} \leq 5.$$

Найденные уравнения математического описания выходов ключевых продуктов в зависимости от параметров оптимизации и независимых переменных факторов с помощью метода Брандона и разработанной программы для Microsoft Office Excel имеют следующий вид:

— для легкой бензиновой фракции при массовом соотношении водяной пар:сырье = 0.5:1.0

$$y_1 = 22.81(0.89 + 3.88\tau^3)(-35.25 + 5.39\ln t),$$

$$y_2 = 7.28[0.85\exp(0.44\tau)](-44.90 + 0.111t - 6.61 \cdot 10^{-5}t^2),$$

$$y_3 = 2.32(-1.51 + 1.80\exp\tau)(-36.66 + 5.66\ln t),$$

$$y_4 = 40.52(1.36 + 0.27\ln\tau)(-19.15 + 3.1\ln t),$$

$$y_5 = 0.59(0.68 + 0.37\ln\tau)[1.97 \cdot 10^{-6}t^{(0.0027t)}];$$

— для легкой бензиновой фракции при массовом соотношении водяной пар:сырье = 0.8:1.0

$$y_1 = 21.42(1.68 + 0.54\ln\tau)(-34.66 + 5.31\ln t),$$

$$y_2 = 1.20(0.89 + 2.50\tau^3)(-0.16\cos t + 10.99\sin t),$$

$$y_3 = 1.76(3.18 - 0.73\ln\tau)(-94.85 + 13.96\ln t),$$

$$y_4 = 59/09(1.70 + 0.42\ln\tau)(-15.02 + 239\ln t),$$

$$y_5 = 1.35(0.68 + 20.99\tau^3)[317779852230.08\exp(\frac{-22552.62}{t})].$$

Адекватность каждой частной модели была проверена с помощью скорректированного коэффициента детерминации $R^2_{\text{скор}}$ на число экспериментальных точек — 12 и на число переменных факторов — 2 по формуле

$$R^2_{\text{скор}} = 1 - (1 - R^2) \frac{(n-1)}{n-k-1},$$

где R^2 — коэффициент детерминации, n — число экспериментов, k — число переменных факторов.

В табл. 3 приведены значения скорректированного коэффициента детерминации для полученных моделей.

Результаты многоцелевой оптимизации, полученные с помощью метода достижения цели на основе маргинальных решений с использованием «свободного» программного обеспечения [15], приведены в табл. 4.

$$y_1 = 24.21(1.32 + 0.27\ln\tau)(-38.26 + 5.85\ln t),$$

$$y_2 = 11.80(0.91\cos t + 0.29\sin t)(-10.35 + 1.69\ln t),$$

$$y_3 = 2.43(0.92 + 6.13\tau^3)(-40.71 + 6.22\ln t),$$

$$y_4 = 74.10(1.30 + 0.25\ln\tau)(-18.9 + 2.96\ln t),$$

$$y_5 = 15.87(-3.09 + 3.13\exp\tau)(4.50 \cdot 10^{-9} \cdot 1.02^t);$$

— для тяжелой бензиновой фракции при массовом соотношении водяной пар:сырье = 0.5:1.0

$$y_1 = 17.98(1.69 + 0.49\ln\tau)(-39.64 + 6.06\ln t),$$

$$y_2 = 9.85(0.85 + 4.43\tau^3)(-12.05 + 1.94\ln t),$$

$$y_3 = 3.07(0.88 + 3.87\tau^3)(-47.60 + 7.26\ln t),$$

$$y_4 = 50.53(0.59 + 5.94\tau^3)[75.83\exp(\frac{-3218.82}{t})],$$

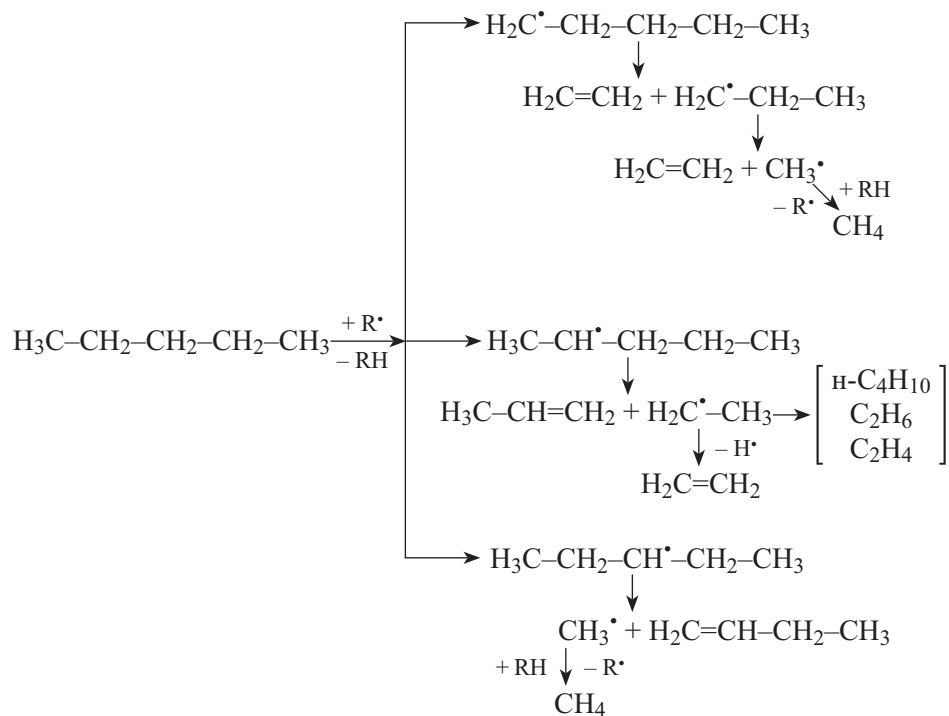
$$y_5 = 7.29(0.18 + 14.95\tau^3)(-83.23 + 12.44\ln t);$$

— для тяжелой бензиновой фракции при массовом соотношении водяной пар:сырье = 0.8:1.0

Обсуждение результатов

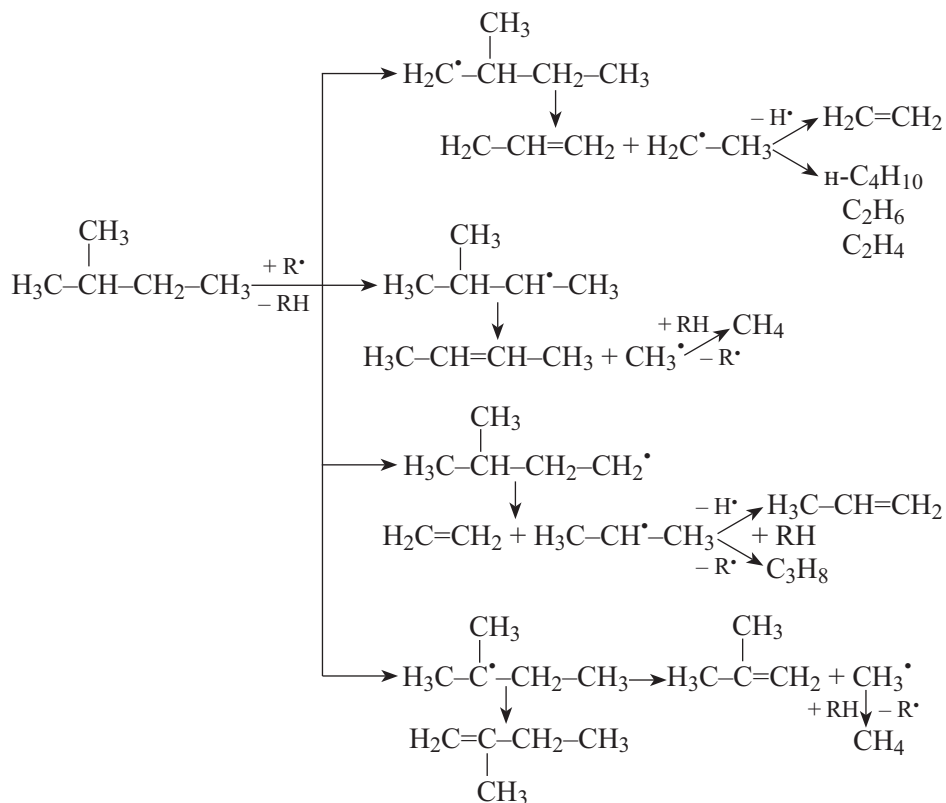
Достоверность выходов ключевых продуктов, полученных с помощью компьютерного моделирования, была проверена экспериментом. Пиролиз легкой и тяжелой нефти газового конденсата при оптимальных условиях протекает главным образом с образованием легких газообразных ненасыщенных углеводородов (этилена, пропилена и дивинила). Выход пирогаза составляет 77–90 мас% (табл. 5).

С учетом группового и индивидуального углеводородного состава пиролиз легкой бензиновой фракции сопровождается большим выходом низших олефинов C_2 – C_3 благодаря высокому содержанию алканов нормального и *изо*-строения. Так, например, н-пентан, содержание которого среди н-алканов составляет около 50 мол%, в радикально-цепном процессе на стадии развития цепи превращается главным образом в этилен и пропилен [17,18]:



Изомерный углеводород — изопентан (содержание среди изоалканов свыше 50 мол%) также

превращается в основном в этилен и пропилен [17, 19]:



Радикально-цепной процесс по связи $\text{C}_{\text{трет}}-\text{H}$, по-видимому, играет менее значительную роль, так

как в продуктах пиролиза содержится небольшое количество изобутилена (не выше 0.4 мас%).

Таблица 3
Значения скорректированного коэффициента детерминации

Показатель	Легкая бензиновая фракция		Тяжелая бензиновая фракция	
Массовое соотношение водяной пар:сырье	0.5:1.0	0.8:1.0	0.5:1.0	0.8:1.0
Этилен	0.89	0.88	0.96	0.95
Пропилен	0.46	0.93	0.61	0.65
Дивинил	0.83	0.98	0.99	0.94
Пирогаз	0.84	0.80	0.88	0.65
Кокс	0.96	0.87	0.77	0.80

Таблица 4
Результат многоцелевой оптимизации легкой и тяжелой нефти

Сырье	Легкая бензиновая фракция		Тяжелая бензиновая фракция	
Массовое соотношение водяной пар:сырье	0.5:1.0	0.8:1.0	0.5:1.0	0.8:1.0
Условное время контакта, с	0.39	0.35	0.28	0.37
Температура, °С	870	880	895	875
Выход продуктов, мас%:				
этилен (C ₂ H ₄)	31.7	35.3	29.9	32.1
пропилен (C ₃ H ₆)	11.1	12.5	10.6	11.5
дивинил (C ₄ H ₆)	3.4	4.2	5.2	5.6
Σ(C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆ + C ₄ H ₆)	46.9	52.0	45.7	49.2
пирогаз	82.3	90.0	76.3	79.9
кокс	3.2	3.6	5.0	4.5

Можно полагать, что степень статистической вероятности отщепления атомов водорода от различных групп при температуре около 900°C практически одинакова, и направление пиролитического превращения насыщенного углеводорода определяется числом разветвленных групп (CH, CH₂, CH₃) и числом атомов водорода в группе.

По аналогичным схемам протекает термолитиз более высокомолекулярных алканов и их изомеров с образованием низших олефинов.

Нафтеновые углеводороды (цикло-C₅-C₆) являются также источником образования низших олефинов и диеновых углеводородов в радикальных и радикально-цепных реакциях [17, 18]:

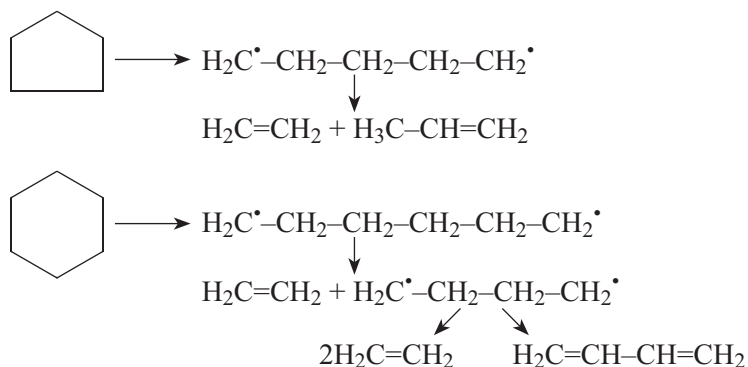
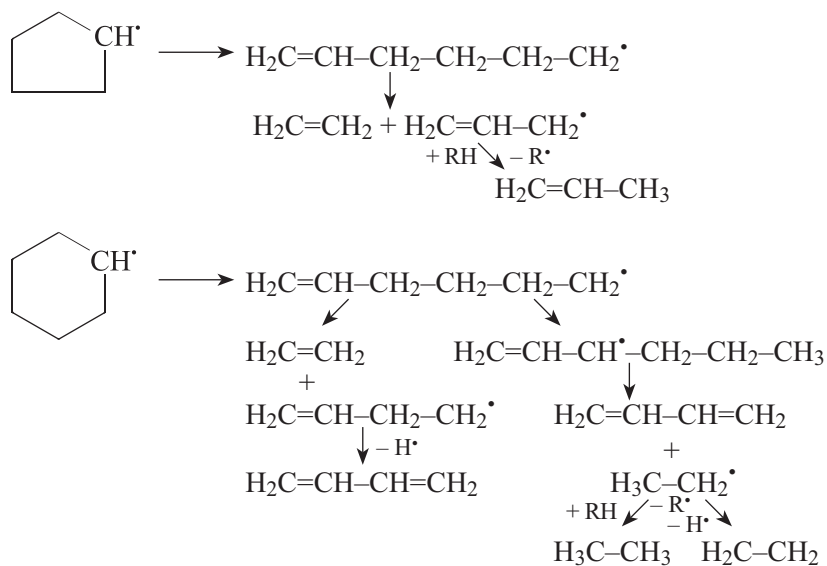


Таблица 5
Состав пирогаза и выход продуктов на пропущенное сырье

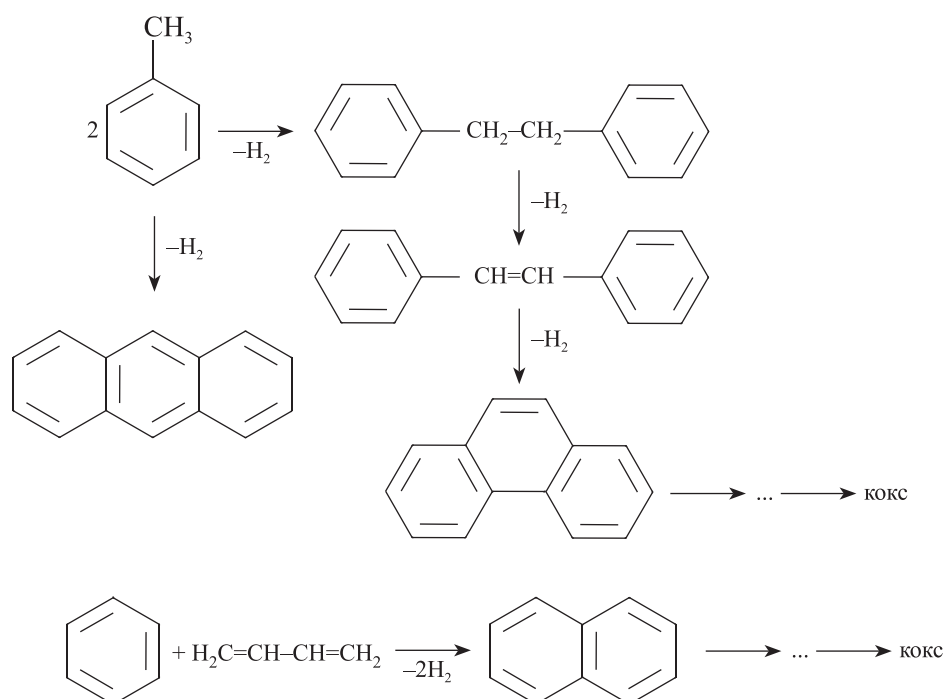
Показатель	Легкая бензиновая фракция		Тяжелая бензиновая фракция	
Условное время контакта, с	0.39	0.35	0.28	0.37
Температура, °C	870	880	895	875
Массовое соотношение водяной пар:сырье	0.5:1.0	0.8:1.0	0.5:1.0	0.8:1.0
Выход продуктов, мас%:				
водород (H ₂)	2.2	2.0	2.3	1.9
оксид углерода(II) (CO)	0.5	0.6	1.1	0.4
оксид углерода(IV) (CO ₂)	0.6	0.4	0.9	0.4
метан (CH ₄)	15.9	15.6	15.1	13.9
этан (C ₂ H ₆)	2.7	2.6	1.9	2.1
этилен (C ₂ H ₄)	32.3	34.6	30.1	31.5
пропан (C ₃ H ₈)	0.5	0.7	0.3	0.3
пропилен (C ₃ H ₆)	9.9	12.2	10.5	12.5
<i>i</i> -бутан (C ₄ H ₁₀)	0.2	0.3	0.1	0.1
<i>n</i> -бутан (C ₄ H ₁₀)	1.2	1.8	0.2	0.1
аллен (C ₃ H ₄)	0.6	0.3	0.6	0.4
ацетилен (C ₂ H ₂)	1.0	0.9	1.7	1.0
<i>транс</i> -бутен-2 (C ₄ H ₈)	0.6	0.7	0.3	0.5
бутен-1 (C ₄ H ₈)	1.5	1.9	0.9	2.4
<i>i</i> -бутен-1 (C ₄ H ₈)	0.3	0.4	0.1	0.1
<i>цис</i> -бутен-2 (C ₄ H ₈)	0.2	0.4	0.1	0.4
бутадиен-1,3 (C ₄ H ₆)	3.5	4.5	5.6	6.2
углеводороды C ₅ –C ₇	26.3	20.0	28.2	25.5
Σ(C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆ + C ₄ H ₆)	45.7	51.3	46.2	50.5
пирогаз	82.8	89.8	77.2	81.0
пироконденсат	13.2	7.1	18.2	15.5
кокс + потери	4.0	3.1	4.6	3.5



В то же время отмечено, что выход пирогаза и его компонентов в значительной мере зависит от разбавления сырья водяным паром, связанным с повышенным вкладом мономолекулярных реакций пиролитического разложения углеводородов и промежуточных частиц (радикалов, молекул). Максимальный суммарный выход низших олефинов C_2-C_3 и дивинила (51.3 мас%) на пропущенное сырье — легкую бензиновую фракцию наблюдается при массовом соотношении водяной пар:сырье = 0.8:1.0 для температурного режима 880°C и условного времени контакта 0.35 с. При этом выход жидких продуктов составляет 7.1 мас%, кокса — 3.1 мас%.

Содержание низших алканов и олефинов в пирогазе при пиролитическом разложении насыщенных углеводородов (алканы, нафтены) тяжелой нефти существенно отличается от продуктов газовой фазы пиролиза легкой нефти, за исключением повышенного выхода дивинила (5.6–6.2 мас% в тяжелой нефти против 3.5–4.5 мас% в легкой нефти).

При пиролизе легкой и тяжелой бензиновой фракций ароматические углеводороды в значительной мере вовлекаются в реакции дегидрирования и конденсации с образованием диариллов и конденсированных ароматических углеводородов [17]:



На основании результатов экспериментов можно установить, что различие оптимальных значений технологических параметров процесса для получения максимального выхода целевых продуктов — этилена, пропилена и дивинила объясняется групповым и индивидуальным углеводородным составом бензиновых фракций, а также реакционной способностью углеводородов и их продуктов, участвующих во вторичных реакциях распада, — переразложением, конденсацией и коксообразованием. При пиролизе легкой и тяжелой нефти газового конденсата с повышением содержания ароматических углеводородов во фракции уменьшается количество пирогаза, растет выход жидкой фазы (пироконденсата) и кокса. Снижение содержания алканов нормального и *изо*-строения и увеличение нафтеновых углеводо-

родов приводит к уменьшению выхода этилена, при этом выход дивинила заметно растет.

Отметим, что в сравнении с легкой бензиновой фракцией для тяжелой нефти при кратности разбавления сырья водяным паром 0.5:1.0 оптимальными технологическими параметрами являются более высокая температура процесса и меньшее условное время пребывания сырья в зоне пиролиза. Возможно, это обуславливается повышенной термической стабильностью нафтеновых углеводородов. При этом более низкое условное время контакта предотвращает возможность протекания вторичных реакций, ведущих к образованию ряда нежелательных продуктов [17].

С применением алгоритма оптимизации режима пиролиза легкой бензиновой фракции к процессу

термического пиролиза тяжелой бензиновой фракции было рассчитано оптимальное массовое соотношение водяной пар:сырье, равное 0.8:1.0, при котором суммарный выход этилена, пропилена и дивинила максимальный — 50.5 мас%.

Таким образом, построенные на основе экспериментальных данных компьютерные модели процесса пиролиза смеси из насыщенных и ненасыщенных углеводородов позволили оценить значение максимального выхода этилена, пропилена и дивинила в условиях термического разложения узких бензиновых фракций западносибирского газового конденсата, тем самым определить сырьевой потенциал данных фракций для переработки технологией пиролиза. Полученные количественные характеристики дают возможность, исходя из углеводородного состава сырья, выдвинуть гипотезу о возможных маршрутах протекания радикально-цепных реакций образования низших олефинов, диенов и конденсированных аренов в условиях пиролиза бензиновых фракций газового конденсата.

Выводы

1. Установлено, что бензиновые фракции (легкая и тяжелая нефтя), полученные из западносибирского газового конденсата, являются полезным сырьем для производства этилена, пропилена и дивинила в процессе термического пиролиза.

2. Предложен метод обработки экспериментальных данных термического пиролиза бензиновых фракций, позволяющий определить оптимальные технологические режимы, обеспечивающие максимальные выходы целевых продуктов в условиях компромиссных решений.

3. Показано, что групповой и индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций газового конденсата заметно влияет на выход целевых продуктов.

4. Найденные оптимальные технологические режимы пиролиза легкой и тяжелой бензиновой фракций газового конденсата позволили получить этилен, пропилен и дивинил с суммарным выходом на пропущенное сырье 51.3 и 50.5 мас% соответственно.

Благодарности

Авторы благодарят компанию ООО «Новатэк-Усть-Луга» за помощь в проведении исследования, предоставившую образцы стабильного газового конденсата Западно-Сибирского месторождения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Левин Вячеслав Олегович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5282-8374>

Потехин Вячеслав Вячеславович, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6572-3723>

Потехин Вячеслав Матвеевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3352-484X>

Холоднов Владислав Алексеевич, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8470-6964>

Мешков Александр Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9573-0297>

Список литературы

- [1] Левин В. О., Потехин В. М., Кудимова М. В. Производство низших олефинов как базис развития газонефтехимии в России // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2017. № 6. С. 28–36.
- [2] Эдэр Л. В., Филимонова И. В., Мишенин М. В., Лапковский В. В. Современные направления развития нефтедобычи в России // Экологический вестн. России. 2017. № 8. С. 10–17.
- [3] Белогорьев А. М. Перспективы российской нефтедобычи // Институт энергетики и финансов. 2015. http://www.imemo.ru/files/File/ru/conf/2015/10112015/20151110_PRZ_BEL.pdf (дата обращения: 20.01.2019).
- [4] Шевкунов С. Н. Процессы переработки газового конденсата с повышенным содержанием ртути // Вести газовой науки. 2018. № 1 (33). С. 207–215.
- [5] Морозов А. Ю., Каратун О. Н. Термический пиролиз бензиновой фракции 62–180°C Астраханского газоконденсатного месторождения // Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 11. С. 141–143.
- [6] Каратун О. Н., Морозов А. Ю. Влияние технологических параметров на процесс пиролиза бензиновой фракции АГПЗ // Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 7. С. 113–115.
- [7] Морозов А. Ю., Каратун О. Н. Получение непредельных углеводородов из бензиновой фракции, вырабатываемой на ГПЗ ООО «Газпром добыча Астрахань» // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2012. № 8. С. 49–51.
- [8] Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаш С. Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. С. 72–87.
- [9] Черный И. Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: Химия, 1983. С. 26–27.

- [10] *Sedighi M., Keyvanloo K., Towfighi Darian J.* Olefin production from heavy liquid hydrocarbon thermal cracking: kinetics and product distribution // *Iranian J. Chem. Chem. Eng.* 2010. V. 29. N 4. P. 135–147.
- [11] *Keyvanloo K., Towfighi J., Sadrameli S. M., Mohamadalizadeh A.* Investigating the effect of key factors, their interactions and optimization of naphtha steam cracking by statistical design of experiments // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2010. N 87. P. 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.007>
- [12] *Abghari S. Z., Sadi M.* Application of adaptive neuro-fuzzy inference system for the prediction of the yield distribution of the main products in the steam cracking of atmospheric gasoil // *J. Taiwan Institute of Chem. Eng.* 2013. N 44 (3). P. 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.020>
- [13] *Shuo S., Wei T., Lili L., Jinsheng S.* Olefin profile prediction of naphtha pyrolysis using a feeding-independent continuous lumping method with mechanism analysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 150–163. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.003>
- [14] *Brandon D. B.* Developing mathematical models for computer control // *Instrument Society of America (ISA) J.* 1959. V. 6. N 7. P. 70–73.
- [15] *Холоднов В. А., Лебедева М. Ю.* Использование свободного программного обеспечения для решения задач многоцелевой оптимизации в химической технологии // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2018. № 43 (69). С. 91–94.
- [16] *Ehrgott M.* Multicriteria Optimization. 2nd ed. Berlin: Springer, 2005. P. 1–20.
- [17] *Ямпольский Ю. П.* Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия, 1990. С. 103–182.
- [18] *Yasunaga K., Yamad H., Oshita H., Hattori K., Hidaka Y., Curran H.* Pyrolysis of n-pentane, n-hexane and n-heptane in a single pulse shock tube // *Combust. and Flame.* 2017. V. 185 P. 335–345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.027>
- [19] *Ji-chang L., Ben-xian S., Da-qi W., Ji-hong D.* Separating group compositions in naphtha by adsorption and solvent extraction to improve olefin yields of steam cracking process // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2009. V. 66. N 3–4. P. 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.02.009>