

Кузнецов К.Д.

Студент магистратуры

*ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной
технический университет», г. Уфа, Россия*

Kuznetsov K.D.

Graduate student

Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia

ГИДРИРОВАНИЕ ПИЦФ КАК СПОСОБ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ПИРОЛИЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Аннотация: представлен способ расширения сырьевой базы процесса пиролиза, путем гидрирования ПИЦФ, основные проблемы возникающие в ходе процесса пиролиза ПИЦФ, технология проведения процесса.

Ключевые слова: ПИЦФ, проблемы пиролиза, технология проведения процесса, гидрирование, процесс.

PICP HYDROGENATION AS A WAY TO SOLVE THE PROBLEMS OF PYROLYSIS OF UNSATURATED HYDROCARBONS

Abstract: a method for expanding the raw material base of the pyrolysis process by hydrogenating PICP, the main problems encountered during the pyrolysis process of PICP, and the technology of the process are presented.

Keywords: PICP, pyrolysis problems, process technology, hydrogenation, process

Пиролиз углеводородного сырья является одним из ключевых процессов современной нефтехимии, поскольку именно он обеспечивает получение низших олефинов — этилена и пропилена, которые служат основой для производства полимеров, пластиков, синтетических каучуков, мономеров, растворителей и других ценных продуктов. В связи с постоянным ростом спроса на этилен и пропилен особую актуальность приобретает

расширение сырьевой базы процесса пиролиза. Одним из перспективных направлений является вовлечение вторичных углеводородных фракций, которые ранее не использовались или использовались ограничено. К таким фракциям относится, в частности, пентан-изопрен-циклопентадиеновая фракция, которая является побочным продуктом пиролиза и содержит большое количество непредельных соединений — диенов (циклопентадиен, изопрен, пентадиены), олефинов C_4-C_5 и ацетиленовых соединений. Прямое использование этой фракции в пиролизе сталкивается с рядом серьёзных технологических проблем, главной из которых является интенсивное закоксовывание оборудования.

Механизм образования кокса при пиролизе ПИЦФ имеет сложную радикально-цепную природу. В условиях высоких температур (обычно $750-900\text{ }^\circ\text{C}$) непредельные молекулы и радикалы вступают в реакции полимеризации и конденсации. Диеновые углеводороды, такие как циклопентадиен и изопрен, обладают высокой реакционной способностью благодаря наличию сопряженных двойных связей. Они легко образуют димеры и олигомеры даже при умеренных температурах, а при пиролизных температурах эти процессы многократно ускоряются. Современные исследования с использованием фотоионной масс-селективной пороговой фотоэлектронной спектроскопии показали, что при температуре около $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в процессе пиролиза изопрена наблюдается его изомеризация

в циклопентен через короткоживущий винилциклопропановый интермедиат, причем циклопентен затем разлагается с отщеплением водорода с образованием циклопентадиена. Это подтверждает, что даже в отсутствие кислорода термическая деструкция непредельных соединений ПИЦФ неизбежно приводит к образованию стабильных ароматических и полициклических структур — прямых предшественников кокса. Кроме того, в продуктах пиролиза были обнаружены такие соединения, как 1,3-бутадиен, 2-бутин, 1-бутен-3-ин, а также следовые количества бензола, что

указывает на протекание бимолекулярных реакций конденсации. Эти данные ставят под сомнение многие упрощенные кинетические модели и демонстрируют, что реальный механизм коксообразования значительно сложнее [3].

Последствия закоксовывания носят системный характер и проявляются на всех уровнях технологического процесса. Коксовый слой, откладывающийся на внутренних стенках трубчатых печей, теплообменников и закалочно-испарительных аппаратов, действует как эффективный теплоизолятор. Его теплопроводность на порядки ниже, чем у металла стенки, поэтому для поддержания необходимой температуры реакции температуру снаружи трубы приходится значительно повышать. Это не только приводит к перерасходу топлива, но и создает риск перегрева и повреждения металла — его окалинообразования, снижения механической прочности и, в конечном счете, аварийного разрушения. Отложения также уменьшают проходное сечение труб, вызывая рост гидравлического сопротивления. По мере накопления кокса перепад давления на реакторе может возрасти в несколько раз по сравнению с начальным значением, что снижает производительность установки и может привести к изменению селективности процесса из-за изменения времени контакта реагентов. Нарушение нормального теплообмена ведет к неравномерности температурного профиля по длине реактора, что создает зоны перегрева и зоны недостаточного прогрева сырья. В результате снижается выход целевых продуктов — этилена и пропилена - и возрастает образование нежелательных побочных продуктов. При достижении предельных значений перепада давления или температуры стенки установку необходимо останавливать на выжиг кокса — длительную и опасную операцию, требующую тщательного контроля подачи воздуха и температуры. Частые остановки сокращают межремонтный пробег

оборудования, увеличивают эксплуатационные затраты и снижают общую эффективность производства.

Кроме того, ПИЦФ обладает высокой химической нестабильностью даже на стадиях хранения и транспортировки. Наличие диолефинов, прежде всего циклопентадиена, который легко димеризуется при комнатной температуре с образованием дициклопентадиена, а также изопрена и пентадиенов, приводит к постепенному осмолению фракции. При повышении температуры (например, при нагреве в трубчатых печах перед реактором) эти процессы резко ускоряются, и смолообразование может начинаться еще до попадания сырья в зону пиролиза. Это создает дополнительные риски забивки трубопроводов и арматуры, а также требует частой очистки предшествующего оборудования. Состав ПИЦФ может значительно варьироваться в зависимости от исходного сырья и режима процесса, что создает дополнительные сложности для поддержания стабильного режима работы установки. Сернистые и кислородсодержащие соединения, которые могут присутствовать во фракции, способствуют отравлению катализаторов на последующих стадиях переработки и усиливают коррозию оборудования.

В отличие от ПИЦФ, насыщенные углеводороды — пентаны и бутаны — обладают принципиально иным поведением при пиролизе и имеют ключевое преимущество: отсутствие склонности к коксообразованию.

В экспериментах по гомогенному пиролизу *n*-пентана в условиях адиабатического сжатия при температурах 670–1160 °С сажа в продуктах процесса не обнаружена. Пентан как насыщенный алкан обладает предсказуемой кинетикой распада по свободнорадикальному механизму. При его пиролизе происходит гомолитический разрыв связей С–С или С–Н с образованием алкильных радикалов, которые затем подвергаются β-распаду с отщеплением этилена и пропилена. Благодаря этому механизму при пиролизе *n*-пентана наблюдается повышенный выход этилена по сравнению с пиролизом *n*-бутана. Пиролиз пентана дает четкий

набор основных продуктов — этилен, метан, пропилен, водород, а также второстепенные компоненты (бутен-1, ацетилен), что существенно упрощает проектирование систем разделения и утилизации продуктов. Современные исследования показывают, что при каталитическом пиролизе C_5 -углеводородов с использованием цеолитов с одномерной топологией и высоких объемных скоростях подачи сырья селективность по метану может быть снижена до 6,63%, а селективность по легким олефинам (этилен + пропилен) может достигать 55%. Напротив, ПИЦФ как многокомпонентная смесь с высоким содержанием непредельных и ароматических углеводородов при пиролизе образует широкий спектр продуктов, включая тяжелые смолы, что значительно усложняет их дальнейшую переработку и утилизацию.

Эффективным решением описанных проблем является предварительное гидрирование ПИЦФ до предельных углеводородов. Гидрирование — это химическая реакция присоединения водорода к органическим соединениям по месту двойных и тройных связей, протекающая в присутствии катализаторов. Основное назначение процесса заключается в насыщении непредельных углеводородов с получением соответствующих алканов.

В промышленных условиях гидрирование проводят в присутствии гетерогенных катализаторов — металлов VIII группы (Pd, Pt, Ni, Co), а также их сплавов и соединений. Механизм реакции включает несколько стадий. Вначале происходит диссоциативная адсорбция молекул субстрата и водорода на поверхности катализатора. Молекулы водорода диссоциируют, образуя связь металл-водород, причем такой адсорбированный водород является наиболее сильным восстановителем. Молекула алкена адсорбируется путем взаимодействия π -орбиталей двойной связи с d-орбиталями металла (π -адсорбция), после чего происходит разрыв связи субстрата с поверхностью металла (σ -адсорбция). На второй стадии осуществляется окислительное присоединение - непосредственное присоединение адсорбированного водорода

к адсорбированной молекуле субстрата. Поскольку атомы углерода, связанные с поверхностью металла, несут на себе частичный положительный заряд, присоединение осуществляется таким образом, чтобы этот заряд был максимально компенсирован. Далее посредством атаки адсорбированного атома водорода, несущего частичный отрицательный заряд, по оставшейся связи углерод-металл осуществляется стадия восстановительного элиминирования с образованием конечного насыщенного продукта. Поскольку присоединение адсорбированных атомов водорода осуществляется со стороны поверхности металла, этот механизм носит название син-присоединения, причем стадия окислительного присоединения является скоростью-лимитирующей.

Для ПИЦФ гидрирование решает сразу несколько задач. Во-первых, диеновые углеводороды (циклопентадиен, изопрен, пентадиены) гидрируются последовательно: сначала насыщается одна двойная связь с образованием алкена, затем вторая — с образованием алкана. Это предотвращает их полимеризацию и осмоление. Во-вторых, гидрирование позволяет превратить непредельные соединения в предельные углеводороды — пентаны нормального и разветвлённого строения, которые являются качественным сырьём для пиролиза. Предельные углеводороды при термической деструкции дают высокий выход целевых продуктов — этилена и пропилена, не образуя значительных количеств кокса. В-третьих, гидрирование способствует удалению или превращению соединений, которые негативно влияют на последующие технологические процессы

- снижается содержание серо- и кислородсодержащих примесей, которые могут отравлять катализаторы. В-четвертых, гидрирование насыщает двойные связи, делая сырьё более стабильным при хранении и транспортировке, что особенно важно для промышленной логистики.

Для гидрирования ПИЦФ наиболее целесообразно применение палладиевого катализатора ПК-25У, производимого ЗАО «Нижегородские

сорбенты». Этот катализатор является оптимальным с точки зрения соотношения цена-качество, и с его поставками на производство вряд ли возникнут какие-либо трудности. Основные характеристики катализатора: давление водородсодержащего газа 3,5 МПа, диаметр гранул 1,5–3,0 мм, насыпная плотность 600–850 кг/м³. Выбор палладия в качестве активного металла обусловлен его высокой активностью и селективностью при гидрировании непредельных углеводородов, особенно диенов и ацетиленовых соединений. Палладиевые катализаторы менее чувствительны к отравлению сернистыми соединениями по сравнению с никелевыми, что важно при переработке сырья, содержащего остаточные количества серы [1].

Процесс гидрирования ПИЦФ проводится в газовой фазе, так как сырьё при температуре 260 °С и давлении 2 МПа находится в парообразном состоянии. Газофазное гидрирование обеспечивает лучший массообмен между реагентами, более равномерное распределение температуры в слое катализатора и отсутствие диффузионных затруднений, характерных для жидкофазных процессов. Кроме того, газофазный процесс не требует использования растворителей, что делает его более экономически выгодным и экологически безопасным. На основе литературно-патентного обзора и моделирования в программной среде UniSim Design были определены оптимальные температурные режимы: для гидрирования ПИЦФ оптимальной является температура в диапазоне 220–280 °С. При более низкой температуре (ниже 220 °С) скорость реакции недостаточна, и конверсия непредельных углеводородов снижается, особенно для наиболее термодинамически стабильных изомеров, таких как транс-2-пентен. Причина более медленного гидрирования транс-изомеров заключается в наличии заместителей по обе стороны двойной связи, что затрудняет взаимодействие субстрата с поверхностью катализатора. При более высокой температуре (выше 280 °С) начинают активно развиваться побочные реакции — дегидрирование (обратная реакция), гидрокрекинг

с расщеплением углерод-углеродных связей, а также полимеризация и уплотнение непредельных соединений, приводящие к закоксовыванию катализатора [2].

Оптимальное давление для процесса гидрирования ПИЦФ составляет 1,8-2,6 МПа. Давление ниже 1,8 МПа не обеспечивает достаточной степени превращения, особенно для диеновых углеводородов, поскольку реакция гидрирования протекает с уменьшением объема, и повышение давления, согласно принципу Ле-Шателье, смещает равновесие в сторону образования продуктов. Давление выше 2,6 МПа приводит к неоправданному удорожанию оборудования — увеличению толщины стенок реакторов, трубопроводов и арматуры — и росту эксплуатационных расходов

без существенного увеличения выхода целевого продукта. Объемная скорость подачи сырья, определяющая время контакта реагентов с катализатором, принята равной 3 ч^{-1} . Слишком высокая объемная скорость приводит к недостаточной конверсии, а слишком низкая — к развитию побочных реакций и снижению производительности. Кратность циркуляции водорода (отношение объема циркулирующего водородсодержащего газа к объему сырья) составляет $220 \text{ нм}^3/\text{м}^3$. Избыток водорода выполняет несколько функций: смещает равновесие в сторону продуктов, увеличивает скорость реакции, способствует отводу тепла от экзотермической реакции и предотвращает закоксовывание катализатора.

Поскольку гидрирование является экзотермическим процессом с тепловыми эффектами от -124 до -314 кДж/моль в зависимости от типа непредельного соединения (для циклопентадиена до $-307,8$ кДж/моль, для пентадиена до $-314,2$ кДж/моль), выделение большого количества тепла требует эффективного теплоотвода в реакторе. Основным аппаратом процесса является трубчатый реактор гидрирования, который представляет собой вертикальный цилиндрический сварной сосуд со сферическими днищем и крышкой. Корпус реактора изготавливается из конструкционной

стали, рассчитанной на рабочее давление 2 МПа и температуру 260 °С. Внутри реактора размещаются вертикальные трубки, именно внутри них при контакте газосырьевой смеси с катализатором протекает реакция гидрирования. В межтрубное пространство подается хладагент — конденсат, который циркулирует и снимает избыточное тепло. В качестве хладагента также может использоваться кипящий водный конденсат, который за счет испарения обеспечивает интенсивный теплоотвод. Для предотвращения уноса жидкой фазы с газовым потоком в верхней части реактора устанавливается каплеотбойник. Трубчатый реактор обладает рядом преимуществ: эффективное использование пространства благодаря вертикальной структуре, высокие теплообменные возможности, позволяющие точно контролировать температуру реакции, а также возможность замены отдельных трубок без остановки всего реактора, что существенно упрощает обслуживание и ремонт оборудования [4].

Таким образом, гидрирование ПИЦФ позволяет комплексно решить проблемы, возникающие при пиролизе этого вида сырья. Вовлечение в пиролиз вторичных углеводородных фракций, которые ранее не использовались или использовались ограниченно, дает возможность получить дополнительный объем предельных углеводородов — н-пентана, который является наилучшим сырьем с точки зрения выхода этилена, и изопентана. Это позволяет снизить зависимость от первичного углеводородного сырья (этана, пропана, бензинов прямой перегонки). Уменьшение образования отложений на внутренних поверхностях трубопроводов и аппаратов снижает частоту остановок оборудования на чистку и ремонт, увеличивает межремонтный пробег установок пиролиза и гидрирования. Предельные углеводороды менее реакционноспособны, что повышает пожарную и взрывобезопасность производства. После гидрирования и последующего фракционирования полученные продукты имеют самостоятельную ценность: н-бутан и н-пентан направляются

на пиролиз для получения этилена и пропилена, тогда как изобутан и изопентан могут использоваться как высокооктановые компоненты автомобильного бензина или направляться на процесс алкилирования. [5].

Использованные источники:

1. Кнунянц, И. Л. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 576 с.
2. Августин, Р.Л. Гетерогенный катализ для химика-синтетики. Марсель Деккер. Inc. – Нью-Йорк. Базель. Гонконг – 1995. – 304 с.
3. Райландер, П. Н. Гидрирование и дегидрирование // Энциклопедия промышленной химии Ульмана. – Уайли, 2012. – 237 с.
4. Жирнов, Б.С. Первичная переработка нефти: учебное пособие для вузов /
Б.С. Жирнов, Н.Г. Евдокимова. – Уфа: УГНТУ, 2005. – 167 с.
5. Орехов, В.С. Химическая технология органических веществ / В.С. Орехов,
М.Ю. Субочева, А.А. Дегтярёв. – Тамбов: ТГТУ, 2010. – Ч. 4. – 80 с.