

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ СЫРЬЯ НА ВЫХОД И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА

А.И. Николаев, доцент, Б.В. Пешнев, профессор,

*Н.Н. Трофимова, инженер

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*лаборатория Анализа и подготовки органического сырья для получения углеродных

материалов ОАО «НИИГрафит»

e-mail: nicolaevai@mail.ru

Представлены результаты исследований влияния продолжительности процесса электрокрекинга нефтяного сырья на характеристики образующихся продуктов. Показано, что увеличение продолжительности разложения сырья приводит к возрастанию концентрации ацетилена в составе газа, увеличению содержания ароматических углеводородов и молекулярной массы жидкой фазы, возрастанию структурности сажи и снижению ее сорбционных характеристик.

The article presents the results of studies on the effect of oil raw material electrocracking duration on the characteristics of the products formed. It is shown that an increase in the duration of the decomposition of the material leads to an increase in the concentration of acetylene in the gas, a higher content of aromatic hydrocarbons and the molecular weight of the liquid phase, a higher degree of structure of soot and reduction of its sorption characteristics.

Ключевые слова: процесс электрокрекинга, газ электрокрекинга, сажа электрокрекинга, жидкие продукты электрокрекинга.

Key words: the process of electrocracking, electrocracking gas, electrocracking soot, liquid products of electrocracking.

Процесс разложения углеводородов в электрической дуге (электрокрекинг) неоднократно рассматривался как способ утилизации жидких органических отходов. Предположение базировалось на результатах экспериментов, проводившихся при малых степенях превращения сырья и свидетельствовавших о том, что состав образующегося газа зависит от химической природы сырья, материалов электродов и способа создания дуги и не меняется в ходе процесса [1–6]. Последующие исследования А.П. Петрусенко [7] показали, что в процессе электрокрекинга происходят изменения углеродного состава жидкой фазы. Это, в свою очередь, позволяло предполагать изменение выхода и свойств образующихся продуктов.

При промышленной реализации процесса электрокрекинга, как способа утилизации отходов, проводить его с высоким коэффициентом

циркуляции сырья экономически не целесообразно. Поэтому возникла необходимость исследовать изменение характеристик продуктов электрокрекинга в процессе увеличения глубины разложения сырья.

Исследования проводились с использованием реактора с низковольтными нестационарными разрядами. Разложению подвергались прямогонные нефтяные фракции: бензиновая (н.к. 55°C, к.к. 207°C; образец 1), дизельная (н.к. 249°C, к.к. 360°C; образец 2) и масляная (образец 3). В качестве показателя, характеризующего степень разложения сырья (продолжительности процесса), использовали удельное количество выделившегося газа ($L_{\text{газа}}/L_{\text{сырья}}$).

В табл. 1 приведены данные о составе газов электрокрекинга образцов при степени (глубине) разложения сырья 20 $L_{\text{газа}}/L_{\text{сырья}}$.

Таблица 1. Влияние природы сырья на состав газа электрокрекинга при степени разложения сырья 20 $L_{\text{газа}}/L_{\text{сырья}}$

Состав газа, % мол.	Образец		
	1	2	3
Водород	52.0	49.0	44.1
Ацетилен	23.1	29.9	32.6
Суммарное содержание остальных углеводородов	24.9	21.1	23.3

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что в ряду образцов 1–3 содержание ацетилена в составе газа повышается. Полученные зависимости полностью согласуются с результатами предыдущих исследований. Нами было также изучено влияние степени разложения сырья на

изменение концентрации ацетилена в составе газа электрокрекинга (рис. 1). Видно, что с увеличением выхода газа концентрация ацетилена в нем увеличивается. При степени разложения сырья $\sim 100 L_{\text{газа}}/L_{\text{сырья}}$ состав газов стабилизировался и далее практически не менялся.

Несомненно, что изменения в составе образующегося газа обусловлены изменениями, происходящими в жидкой фазе. Это подтверждается результатами хромато-масс-спектрокопии (ХМС).

В табл. 2 представлены результаты ХМС образца 1 и фильтратов (жидкой фазы, образовавшейся после выделения сажи), полученных при различной степени разложения сырья.

Таблица 2. Групповой углеводородный состав образца 1 и фильтратов, полученных при его разложении

Образец	Глубина разложения, $л_{газа}/л_{сырья}$	Содержание группы, % мас.				
		Алканы	Нафтенy	Алкены	Арены	Не идентифицированы
Исходный	0	11.13	0.80	0.0	86.35	1.72
Фильтрат 1	20	9.11	0.60	6.21	82.77	1.31
Фильтрат 2	60	6.01	0.59	2.63	89.30	1.47
Фильтрат 3	100	4.38	0.50	1.05	89.20	4.87
Фильтрат 4	180	5.68	0.50	1.00	91.62	1.20

Видно, что по мере увеличения степени разложения сырья в нем снижается концентрация алканов и возрастает концентрация ароматических углеводородов. Важно отметить, что при степени разложения сырья выше 100 $л_{газа}/л_{сырья}$ содержание в жидкой фазе ароматических

углеводородов изменяется незначительно.

Превращения, протекающие в жидкой фазе, сопровождаются изменениями ее физико-химических характеристик. На рис. 2 приведены данные о влиянии степени разложения сырья на плотность жидкой фазы.

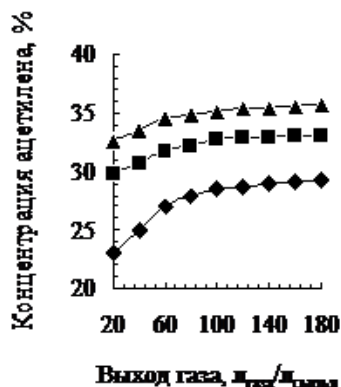


Рис. 1. Изменение концентрации ацетилена в газах электрокрекинга образцов 1–3 в ходе процесса:

♦ – образец 1; ■ – образец 2; ▲ – образец 3.

Видно, что по мере увеличения глубины разложения образцов, плотность жидкой фазы возрастает. При выходе газа свыше 100 $л_{газа}/л_{сырья}$ существенных изменений плотности фильтратов не отмечено.

Аналогичные тенденции наблюдались и для изменения коэффициента рефракции жидкой фазы в процессе крекинга. Так, например, для образца 1 коэффициент рефракции возрос с 1.4400 (исходный образец) до 1.4669 (фильтрат, полученный при выходе газа 180 $л_{газа}/л_{сырья}$). При этом максимальное увеличение n_D^{20} фиксировалось для бензиновых фракций, а минимальное – для масляной фракции 1.4989 (фильтрат, полученный из суспензии, образующейся при выходе газа 180 $л_{газа}/л_{сырья}$).

Превращения, протекающие в жидкой фазе, проявляются также и в изменении фракционного состава образцов. На рис. 3 представлены кривые разгонки образца 2, а также фильтратов, полученных при выходах газа 20 и 180 $л_{газа}/л_{сырья}$.

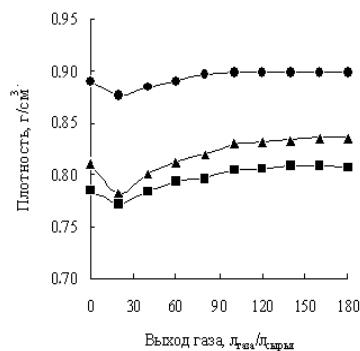


Рис. 2. Изменение плотности сырья в процессе разложения жидких углеводородов:

■ – образец 1; ▲ – образец 2; ● – образец 3.

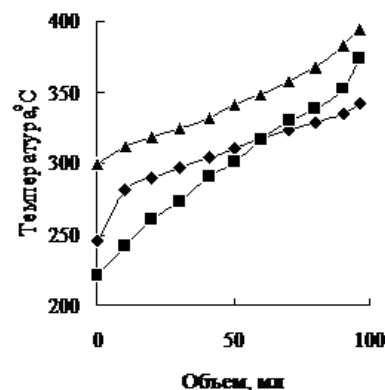


Рис. 3. Изменение фракционного состава образца 2 в процессе его разложения:



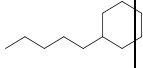
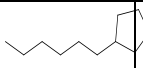
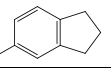





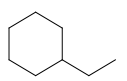
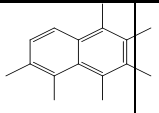
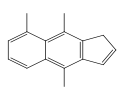
♦ – исходный образец; ■ – фракционный состав фильтрата суспензии, полученной при выходе газа 20 $л_{газа}/л_{сырья}$; ▲ – фракционный состав фильтрата суспензии, полученной при выходе газа 180 $л_{газа}/л_{сырья}$.

Среди представленных результатов особо следует выделить полученные при степени разложения сырья 20 л_{газа}/л_{сырья}. Снижение температур начала кипения фильтратов, их плотности и коэффициента рефракции обусловлено крекингом углеводородов сырья, в результате которого снижается его молекулярная масса. Об образовании алкенов свидетельствуют результаты ХМС. В дальнейшем, в результате взаимодействия продуктов распада между собой, образуются углеводороды с молекулярной массой большей, чем у исходных. В результате харак-

терные температуры кипения фильтрата, его плотность и коэффициент рефракции увеличиваются. Изменения эти могут быть очень значительными. Так, например, у образца 1 температура начала кипения ($t_{нк}$) повысилась с 55°C у исходного до 128°C у фильтрата, полученного при выходе газа 180 л_{газа}/л_{сырья}. Температура конца кипения ($t_{кк}$) увеличилась соответственно с 207 до 365°C.

Эти данные согласуются с результатами ХМС, некоторые из которых приведены в табл. 3.

Таблица 3. Температуры начала и конца кипения образца 1 и фильтратов, полученных при различных выходах газа, и соединения, зафиксированные в исходном сырье и жидких продуктах электрокрекинга

Образец	Температура, °С	Соединения, зафиксированные ХМС; температуры их кипения, °С	
Исходный	$t_{нк}$ 55		2,3-Диметилбутан; 58
			Циклопентан; 50
	$t_{кк}$ 207		Пентилциклогексан; 202
			Гексилциклопентан; 203
		2,3-Дигидро-5-метиленден; 203	
Фильтрат, глубина разложения 20 л _{газа} /л _{сырья}	$t_{нк}$ 53		2,3-Диметилбутан; 58
			Циклопентан; 50
	$t_{кк}$ 218		Нафталин; 218
Фильтрат, глубина разложения 180 л _{газа} /л _{сырья}	$t_{нк}$ 128		<i>цис</i> -2-Метил-1-этилциклопентан; 128
			Изопропилциклопентан; 126
			Этилциклогексан; 132
	$t_{кк}$ 365		Гексаметилнафталин; 368
			4,8,9-Триметил-1H-циклопента[<i>b</i>]нафталин; 364

Увеличение содержания ароматических углеводородов в жидкой фазе в процессе ее разложения, сопровождающееся повыше-

нием молекулярной массы сырья, приводит к изменению характеристик образующейся сажи (табл. 4).

Таблица 4. Влияние продолжительности процесса электрокрекинга на характеристики образующейся сажи

Показатель	Образец сырья	Выход газа, Л _{газа} /Л _{сырья}					
		20	40	60	100	140	180
Средний диаметр частиц сажи, нм	1	27.5	29.4	30.2	31.9	35.3	36.3
	2	11.7	14.5	19.0	23.4	26.1	27.4
	3	10.4	12.2	18.6	25.5	27.4	28.1
Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	1	267	251	244	239	230	226
	2	322	260	230	204	190	185
	3	350	324	308	280	262	251
Конечная степень заполнения пор пироуглеродом, %	1	191	222	225	227	241	245
	2	322	375	422	455	471	479
	3	378	384	488	510	560	564

Видно, что по мере увеличения степени разложения средний диаметр частиц сажи и конечная степень заполнения пор пироуглеродом возрастают, а удельная адсорбционная поверхность снижается. При одинаковых степенях разложения сырья в ряду бензиновая → дизельная → масляная фракции средний диаметр частиц сажи снижается, а удельная адсорбционная поверхность увеличивается.

Одно из объяснений возрастания диаметров сажевых частиц при увеличении степени разложения сырья заключается в том, что сажа остается в реакционной зоне, и на ее поверхности отлагается пироуглерод. С этим же может быть связано увеличение структурированности сажи при продолжении разложения сырья. В процессе разложения сырья концентрация сажевых частиц в зоне реакции возрастает, вероятность их столкновений увеличивается и, как следствие, образуются более сложные структуры.

Изучение образцов сажи с использованием рентгенофазового анализа (РФА) показало, что сажи, полученные при выходе газа до 60 Л_{газа}/Л_{сырья}, рентгеноаморфны. Дальнейшее увеличение продолжительности разложения сырья приводит к образованию рентгеночувствительных (кристаллических) структур. Степень кристалличности сажи увеличивалась с возрастанием глубины разложения. Так, при выходе газа 80 Л_{газа}/Л_{сырья} она составляла ~3%, а при 180 Л_{газа}/Л_{сырья} ~10%.

Представленные результаты наглядно свидетельствуют о существенных изменениях, происходящих с жидкими углеводородами в процессе их разложения в электрической дуге, что оказывает влияние на характеристики образующихся продуктов. Также они позволяют предполагать, что меняя степень циркуляции сырья можно варьировать характеристики продуктов электрокрекинга жидких углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Добрянский А.Ф., Какурин А.Д. Разложение углеводородных смесей в дуговом разряде // Журн. прикл. химии. 1947. № 10. С. 997–1004.
2. Печуро Н.С., Гродзинский Э.Я., Песин О.Ю. Влияние характера исходного сырья на состав и выход продуктов разложения при электрокрекинге жидких углеводородов в дуговом разряде / В сб. «Проблемы электрической обработки материалов». – М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 192–198.
3. Печуро Н.С., Меркурьев А.Н., Гришин Г.А. Исследования разложения жидких органических продуктов под действием нестационарных электрических разрядов / В сб. «Электроискровая обработка металлов». – М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 88–95.
4. Печуро Н.С., Меркурьев А.Н., Гришин Г.А. Исследования в области разложения жидких органических продуктов в низковольтных нестационарных разрядах / В сб. «Синтез и свойства мономеров». – М.: Наука, 1964. С. 22–27.
5. Печуро Н.С., Песин О.Ю. Разложение жидких органических продуктов в электрических разрядах // Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. 1984. Т. 9. С. 60–102.
6. Ермилова О.В., Петрусенко А.П., Песин О.Ю. Электрокрекинг водных растворов органических кислородсодержащих соединений // Хим. пром. 1995. № 10. С. 7–10.
7. Бельченко И.Н., Петрусенко А.П., Песин О.Ю. Исследование состава жидких продуктов, образующихся при электрокрекинге органического сырья // Хим. пром. 1992. № 7. С. 14–15.