

Е. К. Константинов (магистрант), К. А. Муллабаев (магистрант), С. К. Чуракова (д.т.н., проф.)

РАЗРАБОТКА МЕТОДАМИ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; email: kamil200995@gmail.com

E. K. Konstantinov, K. A. Mullabaev, S. K. Churakova

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR COMPLEX PROCESSING OF LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS USING NUMERICAL SIMULATION METHODS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: kamil200995@gmail.com

С помощью расчетной среды Aspen HYSYS составлены математические модели ранее разработанных способов переработки жидких продуктов пиролиза. На основании сравнительного анализа полученных результатов предложена технология, позволяющая, в отличие от ныне существующих, без стадии предварительного гидрирования выделять бензол и толуол высокого качества с высокими выходами, а также предусматривающая возможность выделения стирола из остаточного продукта. В ходе моделирования показано, что данная технология позволит выделить из пироконденсата в качестве основных продуктов 36.1% бензола, 24.9% толуола, 9.0% стирола.

Ключевые слова: бензол; гидрирование; диэтиленгликоль; переработка; пироконденсат; полимеризация; ректификация; смола пиролиза; стирол; толуол; фтористый водород; экстрактивная ректификация; экстракция.

Переработка жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций наряду с каталитическим риформингом бензиновых фракций - основной источник бензола на сегодняшний день. В России бензол в основном получают каталитическим риформингом бензиновых фракций, переработка смолы пиролиза получила меньшее распространение. Существующие зарубежные технологии переработки смолы пиролиза предусматривают гидрирование сырья с целью его химической стабилизации перед непосредственной переработкой¹. Существующие варианты переработки смолы пиролиза в большин-

Using the Aspen HYSYS design environment, mathematical models of previously developed methods for processing liquid pyrolysis products have been compiled. Based on a comparative analysis of the obtained results, a technology that in contrast to the existing ones, allows to recovery benzene and high-quality toluene in high yield without a preliminary hydrogenation stage, has been introduced. The proposed technology also anticipate to recovery of styrene from the remnant product. During the simulation, it was shown that this technology will allow to separate out 36.1% benzene, 24.9% toluene, 9.0% styrene from the pyrocondensate as the main products.

Key words: benzene, hydrogenation, diethylene glycol, processing, pyrocondensate, polymerization, pyrolysis resin, rectification, styrene, toluene, hydrogen fluoride, extractive distillation, extraction.

стве своем предполагают разгонку смолы пиролиза на фракции и последующее их гидрирование или полимеризацию^{2,3}. Эти процессы имеют ряд существенных недостатков, главным из которых является потеря непредельных углеводородов – ценного нефтехимического сырья для производства полимерных материалов.

Среди большого количества непредельных углеводородов, содержащихся в смоле пиролиза, отдельный интерес представляет стирол. Опыт практического применения существующих технологий выделения стирола из пироконденсата показал большую экономическую эффективность по сравнению с технологиями получения стирола дегидрированием

Дата поступления 02.02.19

этилбензола. В связи с этим, разработка перспективной, комплексной технологии переработки такого побочного продукта, как смола пиролиза, — актуальная задача в сфере нефтяной промышленности.

Целью данного исследования явилась разработка расчетным путём варианта переработки смолы пиролиза производства ПАО «Уфаоргсинтез», позволяющего, в отличие от известных ранее технологий, получать ароматические углеводороды высокого качества и сохранить ценные непредельные углеводороды для дальнейшего использования.

Расчетная часть

Основываясь на опыте предыдущих исследований ^{4,5} состава смолы пиролиза производства ПАО «Уфаоргсинтез», было проведено расчетное исследование, направленное на разработку комплекса технических решений, позволяющих перерабатывать смолу пиролиза без предварительного гидрирования и потери ценных непредельных углеводородов. Упрощенный состав исследованной смолы пиролиза производства ПАО «Уфаоргсинтез» представлен в табл. 1.

Таблица 1

Упрощенный состав пиролизной смолы производства ПАО «Уфаоргсинтез»

| № | Название компонента | Массовая доля, % |
|----|-----------------------------|------------------|
| 1 | Пентаны | 0.003 |
| 2 | Амилены | 0.016 |
| 3 | Циклопентен | 0.022 |
| 4 | Пиперилены | 0.099 |
| 5 | Циклопентадиен | 0.366 |
| 6 | Гексаны | 0.377 |
| 7 | Гексены | 0.005 |
| 8 | Диизопропиловый эфир (ДИПЭ) | 0.412 |
| 9 | Метилциклопентан | 0.005 |
| 10 | Гексадиены | 0.071 |
| 11 | Бензол | 36.202 |
| 12 | Толуол | 23.984 |
| 13 | Этилбензол | 1.361 |
| 14 | Ксилолы | 4.956 |
| 15 | Фенилацетилен | 0.096 |
| 16 | Стирол | 9.092 |
| 17 | Кумол | 0.036 |
| 18 | Аллилбензол | 0.468 |
| 19 | Метилэтилбензолы | 0.443 |
| 20 | Мезитилен | 0.178 |
| 21 | α -Метилстирол | 0.515 |
| 22 | Диацетоновый спирт | 0.150 |
| 23 | Индан | 0.295 |
| 24 | Инден | 4.582 |
| 25 | Нафталин | 6.695 |
| 26 | Бифенил | 0.016 |
| 27 | Метилнафталины | 0.368 |
| 28 | Дивинилбензол | 0.072 |
| 29 | Прочие примеси | 9.527 |
| | ИТОГО | 100.000 |

Так как смола пиролиза более чем наполовину состоит из бензола и толуола, именно эти углеводороды являются основными продуктами ее переработки. Кроме них, также получают значительные количества стирола, ксилолов, инденов и нафталина, методы выделения которых были также проанализированы. Помимо сохранения стирола, представляло интерес получение бензола высшей степени очистки, пригодного для нефтехимического синтеза ⁶, и толуола высшего сорта ⁷ при высоком отборе как бензола, так и толуола.

Расчетные исследования проводились в среде моделирования Unisim Design, для описания равновесия типа «пар-жидкость» и «жидкость-жидкость» применялись термодинамические модели активности.

Были проведены расчетные исследования вариантов переработки смолы пиролиза, в результате которых разработан комплекс технических решений, позволяющих выделять из смолы пиролиза бензол, толуол, стирол, ксилолы, нафталин, полимерный лак. Получающиеся бензол, толуол, стирол характеризуются высокими качеством и отбором от потенциала. Были смоделированы варианты переработки смолы пиролиза, предполагающие: ректификацию пироконденсата, экстракцию пироконденсата, экстрактивную ректификацию пироконденсата, гидрирование легкой фракции C₅-C₇ пироконденсата с последующим фракционированием с помощью экстрактивной ректификации, принудительная полимеризация непредельных углеводородов в присутствии фтористого водорода с последующим фракционированием путем экстрактивной ректификации, а также блок выделения стирола и нафталина из фракции C₈₊. Результаты моделирования вариантов выделения бензола и толуола и выводы представлены в табл. 2.

В результате сравнительного анализа исследованных технологий была выбрана технология переработки с использованием фтористого водорода. Подобная схема была разработана ранее Институтом химии уральского филиала АН СССР и предназначалась для получения легких ароматических углеводородов и полимерного лака ⁸. Основным недостатком данного варианта переработки является потеря стирола. С учетом материального баланса реактора полимеризации непредельных соединений с фтористым водородом ⁸ нами был смоделирован вариант переработки смолы пиролиза, позволяющий практически полностью сохранить стирол, который в дальнейшем предполагается выделять экстрактивной рек-

тификацией с селективным разделяющим агентом ⁹. Чистота получаемого таким способом стирола составляет 99.8% мас., что соответствует стирулу высшего сорта ¹⁰. Технология выделения стирола из пироконденсата не зави-

сит от технологии получения бензола и толуола, поэтому в табл. 2 она не рассматривается.

Технология комплексной переработки смолы пиролиза. Принципиальная схема установки комплексной переработки смолы пиролиза представлена на рис. 1.

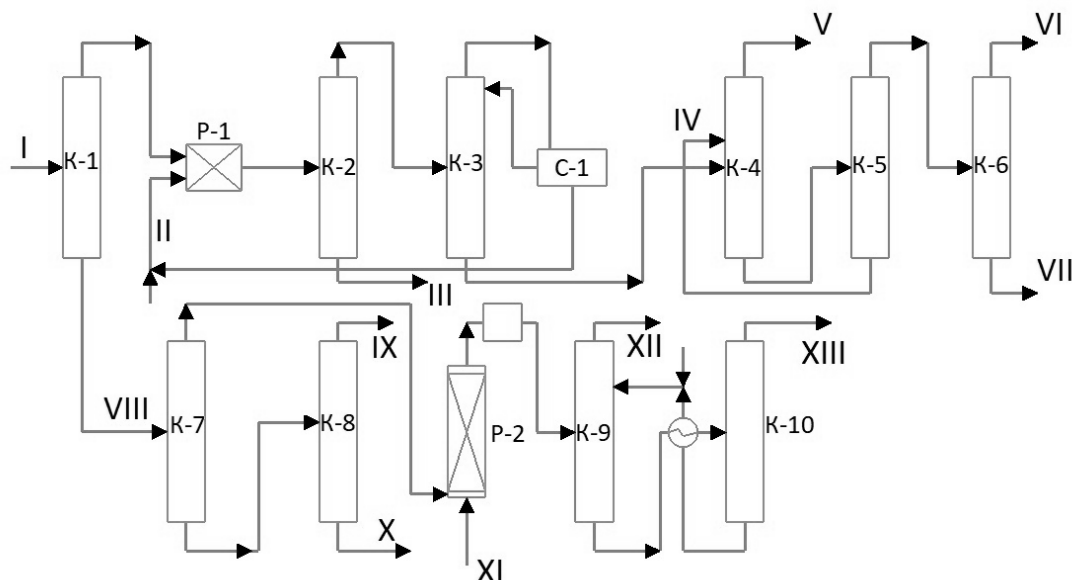


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема процесса комплексной переработки смолы пиролиза: I – смола пиролиза; II – свежий и возвратный фтороводород; III – полимерный лак; IV – ДЭГ; V – смесь гексана и ДИПЭ; VI – бензол высшей очистки; VII – толуол высшего сорта; VIII – фракция C₈₊; IX – инденовая фракция; X – нафталиновая фракция; XI – ВСГ; XII – ксилолы и этилбензол; XIII – стирол.

Таблица 2

Результаты моделирования различных вариантов переработки смолы пиролиза с целью выделения бензола и толуола

| Вариант переработки | Качество бензола и толуола | | Отбор бензола и толуола | | Расход греющего пара бензола, Гкал/т | Достоинства технологии | Недостатки технологии |
|--|-----------------------------|----------------|-------------------------|-----------|--------------------------------------|---|---|
| | бензол, % мас. | толуол, % мас. | бензол, % | толуол, % | | | |
| Выделение смеси бензола и толуола ректификацией ¹¹ | Смесь бензола и толуола 98% | | 97.5 | 99.8 | 0.6 | Минимальное количество аппаратов | Основной продукт – смесь бензола и толуола не является товарным |
| Выделение бензола и толуола ректификацией | 99.5 | 99.7 | 97.5 | 99.5 | 8.0 | Небольшие капитальные затраты | Качество продуктов не удовлетворяет стандарта, большие затраты энергии |
| Экстракция смолы пиролиза селективными растворителями | - | | - | | - | Высокое изначальное содержание ароматических углеводородов в смоле пиролиза препятствует образованию двух фаз, необходимых для экстракции | |
| Переработка с использованием экстрактивной ректификации | 99.99 | 99.82 | 94.0 | 99.7 | 9.8 | Высокое качество получаемых продуктов | Высокие эксплуатационные затраты |
| Переработка с использованием гидрирования фракции C ₅ -C ₇ | 99.99 | 99.90 | 96.4 | 100 | 2.6 | Высокое качество получаемых продуктов при высоком отборе от потенциала | Образование трудноудаляемых примесей; высокие капитальные затраты |
| Переработка с использованием фтористого водорода | 99.99 | 99.99 | 99.8 | 99.7 | 2.2 | Высокое качество получаемых продуктов при высоком отборе от потенциала | Возможны потери бензола и толуола из-за неселективной реакции полимеризации; большие размеры реактора полимеризации |

**Материальный баланс переработки смолы пиролиза на год
(340 дней работы установки в году)**

| Сырье и вспомогательные материалы | | | Получаемые продукты | | |
|-----------------------------------|--------------|---------------|-----------------------|--------------|---------------|
| Компонент | т/год | % мас. | Компонент | т/год | % мас. |
| Смола пиролиза | 81600 | 99.77 | Бензол высшей очистки | 29523 | 36.10 |
| Ингибитор полимеризации | 163 | 0.20 | Толуол высшего сорта | 19568 | 23.92 |
| Водород в Р-2 | 23 | 0.03 | Стирол высшего сорта | 7345 | 8.98 |
| Свежий растворитель | 5 | 0.01 | Смесь гексана и ДИПЭ | 661 | 0.81 |
| Свежий фтороводород | 1 | 0.00 | Полимерный лак | 2375 | 2.90 |
| | | | Ксилольная фракция | 5328 | 6.51 |
| | | | Инденная фракция | 10885 | 13.31 |
| | | | Нафталиновая фракция | 955 | 7.28 |
| | | | Потери | 152 | 0.19 |
| ИТОГО: | 81792 | 100.00 | | 81792 | 100.00 |

Жидкие продукты пиролиза подвергаются вакуумной разгонке в присутствии ингибитора полимеризации в разгонной колонне К-1, при этом смола пиролиза разделяется на легкую фракцию С₅-С₇ и тяжелую фракцию С₈+. Легкая фракция подвергается полимеризации в присутствии фтористого водорода, продукты полимеризации отделяются в ректификационной колонне К-2, Регенерация фтористого водорода осуществляется выделением его в смеси с углеводородами в колонне К-3 и отстаивании в сепараторе С-1. Кубовый остаток колонны К-3 отправляется в блок экстрактивной ректификации К-4,5, где от бензола и толуола отделяются легкие углеводороды, и далее в колонну четкой ректификации К-6, где получают бензол высшей очистки и толуол высшего сорта. Тяжелая фракция С₈+ из куба колонны К-1 разделяется в ректификационных колоннах К-7, К-8 на инденную, нафталиновую и С₈ фракции. Фракция С₈ проходит реактор селективного гидрирования Р-2 и блок экстрактивной ректификации К-9, К-10, в результате чего разделяется на стирол, ксилолы и этилбензол.

Материальный баланс установки комплексной переработки смолы пиролиза представлен в табл. 3.

Для проведения предварительного экономического анализа технологии по результатам численного моделирования были определены ориентировочные размеры ректификационных колонн, реактора, внутренних контактных устройств, сопутствующего оборудования. Также была определена величина потребления тепла ректификационными колоннами и теплообменниками и оценка капитальных и эксплуатационных затрат с учетом 5-ти летнего срока амортизации капитальных затрат. Приблизительные величины потребления тепла ректификационными колоннами приведены в табл. 4:

Таблица 4

**Потребление тепла
ректификационными колоннами**

| Колонна | Потребление тепла, Гкал/ч |
|--------------|---------------------------|
| К-1 | 3.30 |
| К-2 | 1.76 |
| К-3 | 0.66 |
| К-4 | 1.01 |
| К-5 | 1.36 |
| К-6 | 1.39 |
| К-7 | 0.74 |
| К-8 | 0.22 |
| К-9 | 0.17 |
| К-10 | 0.18 |
| Итого | 10.79 |

Общие капитальные затраты оцениваются в 2.5–3 млрд руб.

Оценка эксплуатационных затрат производили, учитывая потребление колоннами тепла и его стоимость. Так как стоимость промышленного тепла зависит от многих параметров, стоимость 1 Гкал/ч была принята равной стоимости бытового газа в Республике Башкортостан, необходимого для получения 1 Гкал/ч тепла с эффективностью 30%, то есть, рассчитанная стоимость 1 Гкал/ч составила 4495.8 руб. Таким образом, с учетом 5-летнего срока амортизации и приблизительной оценки капитальных затрат, себестоимость 1 тонны бензола составляет около 34 тыс. руб. Приблизительная рыночная стоимость бензола высшей очистки составляет 55000 руб./т. Следовательно, с учетом 20% налога на прибыль, годовая прибыль составляет около 500 млн руб. Учитывая также продажу толуола высшего сорта, стирола высшего сорта и побочных продуктов, годовая прибыль составит более 2 млрд руб., что на 80% больше, чем прибыль от прямой продажи смолы пиролиза.

Таким образом, в результате проведенного расчетного исследования были сформулированы следующие выводы:

- возможно осуществление процесса переработки смолы пиролиза производства ПАО «Уфаоргсинтез» без проведения предварительного гидрирования, что позволяет сохранить непредельные углеводороды;

- разработанный на основе математического моделирования вариант комплексной переработки смолы пиролиза позволит получать в качестве основных продуктов 36.10% бензола высшей степени очистки с отбором от потенциала 99.8%, 23.92% толуола высшего сорта с отбором от потенциала 99.7%, 8.98 % стирола

высшего сорта с отбором от потенциала 99.0%. В качестве побочных продуктов переработки смолы пиролиза можно получать полимерный лак, смесь гексана и ДИПЭ, нафталиновую, инденовую и ксилольную фракции;

- предварительный экономический анализ показал, что реализация представленного варианта процесса переработки смолы пиролиза производства ПАО «Уфаоргсинтез» позволит обеспечить увеличение на 80% годовой прибыли по сравнению с простой продажей смолы пиролиза, как побочного продукта олефинового производства.

Литература

1. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Нгуен Ван Тхань. Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья в синтезе нефтеполимерных смол // Успехи современного естествознания. – 2015. – №1 (часть 7). – С.1130-1133.
2. Огородников С.К. Справочник нефтехимика. Т. 1. – Ленинград: Химия, 1978. – 496 с.
3. Петров И. Я., Бяков А.Г., Допшак В.Н., Трясунов Б.Г. Получение бензола гидродеалкилированием алкилароматических углеводородов: промышленные каталитические процесс и эффективные катализаторы // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2005. – №2. – С.120-129.
4. Гриднева К.А., Ганеев А.Э., Чуракова С.К. Определение химического состава тяжёлых смол пиролиза // Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения): Матер. V Междунар. науч. конф. – Уфа: изд-во УГНТУ, 2016. – С.72-73.
5. Лакеев С.Н., Ишалпина О.В., Ганеев А.Э., Майданова И.О. Исследование способов химической переработки C₅ фракции жидких продуктов пиролиза с получением полезных продуктов // Баш. хим. ж. – 2018. – Т.25, №4. – С.94-100.
6. ГОСТ 9572-93. Бензол нефтяной. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 21 с.
7. ГОСТ 14710-78. Толуол нефтяной. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1980. – 17 с.
8. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М.-Л.: Химия, 1965. – 156 с.
9. Муллабаев К.А., Чуракова С.К., Гриднева К.А., Константинов Е.К. Способ выделения стирола из фракции C₈ пирококденсата // Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности (Булатовские чтения): Матер. II Междунар. научно-практ. конф. – Краснодар: Издательский дом Юг, 2018. – С.203-206.
10. ГОСТ 10003-90. Стирол. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 18 с.
11. Константинов Е.К., Чуракова С.К., Гриднева К.А., Муллабаев К.А. Выделение смеси бензола и толуола из жидких продуктов пиролиза // Химическая технология и экология в нефтяной

References

1. Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Nguyen Van T Khan'. *Ispol'zovanie zhidkikh produktov piroliza uglevodorodnogo syr'ya v sinteze neftepolimernykh smol* [The use of liquid products of the pyrolysis of hydrocarbons in the synthesis of petroleum resins]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Using of liquid pyrolysis products of hydrocarbons in petroleum resins synthesis], 2015, no.1, part 7, pp.1130-1133.
2. Ogorodnikov S.K. *Spravochnik neftekhimika*. [Petrochemist Handbook]. V.1. Leningrad: Khimiya Publ., 1978, 496 p.
3. Petrov I. J., Byakov A.G., Dopshak V.N., Tryasunov B.G. *Poluchenie benzola gidrodeal'kilirovaniem alkilaromaticeskikh uglevodorodov: promyshlennye kataliticheskie process i jeffektivnye katalizatory* [Production of benzene by hydrodealkylation of alkyl aromatic hydrocarbons: industrial catalytic process and efficient catalysts]. *Vestnik of Kuzbass State Technical University* [Bulletin of the Kuzbass State Technical University], 2005, no.2, pp.120-129.
4. Gridneva K.A., Ganeev A.J., Churakova S.K. *Opredelenie khimicheskogo sostava tyazhyolykh smol piroliza* [Determination of the chemical composition of heavy pyrolysis resins]. *Mater. V Mezhdunar. nauch. konf. Teoriya i praktika massoobmennykh protsessov khimicheskoi tehnologii (Marushkinskie chteniya)* [Proc. of V Int. Sci. Conf. Theory and practice of mass transfer processes of chemical technology (Marushkinskie chteniya)]. Ufa, USPTU Publ., 2016, pp.72-73.
5. Lakeev S.N., Ishalina O.V., Ganeev A.J., Maidanova I.O. *Issledovanie sposobov khimicheskoi pererabotki C₅ fraktsii zhidkikh produktov piroliza s polucheniem poleznykh produktov* [Research of methods for chemical processing of C₅ fraction of liquid pyrolysis products with obtaining useful products]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.4, pp.94-100.
6. GOST 9572-93. *Benzol neftyanoi. Tekhnicheskie usloviya* [Interstate Standard 9572-93 Petroleum benzene. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1996, 21 p.
7. GOST 14710-78. *Toluol neftyanoj. Tekhnicheskie usloviya* [Interstate Standard 14710-78 Petroleum toluene. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1980, 17 p.

и газовой промышленности (Булатовские чтения): Матер. II Междунар. научно-практической конф.— Краснодар.: Издательский дом Юг, 2018.— С.145-147.

8. Aliev V.S., Al'tman N.B. *Sinteticheskie smoly iz neftyanogo syr'ya* [Synthetic resins from petroleum]. Moscow-Leningrad, Khimiya Publ., 1965, 156 p.
9. Mullabaev K.A., Churakova S.K., Gridneva K.A., Konstantinov E.K. *Sposob vydeleniya stirola iz fraktsii C₈ pirokondensata* [The method of separation of styrene from the C₈ pyrocondensate fraction]. *Khimicheskaya tekhnologiya i ekologiya v neftyanoi i gazovoi promyshlennosti (Bulatovskie chteniya)* [Chemical technology and ecology in the oil and gas industry. Proc. of the II Int. Sci. and Pract. Conf.]. Krasnodar, Jug Publ., 2018, pp.203-206.
10. GOST 10003-90. *Stirol. Tekhnicheskie usloviya* [State standard. Styrene. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 1998, 18 p.
11. Konstantinov E.K., Churakova S.K., Gridneva K.A., Mullabaev K.A. *Vydelenie smesi benzola i toluola iz zhidkikh produktov piroliza* [Isolation of a mixture of benzene and toluene from liquid pyrolysis products]. *Khimicheskaya tekhnologiya i ekologiya v neftyanoi i gazovoi promyshlennosti (Bulatovskie chteniya)* [Chemical technology and ecology in the oil and gas industry. Proc. of the II Int. Sci. and Pract. Conf.]. Krasnodar, Jug Publ., 2018, pp.145-147 p.