

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ, В. А. КУЗНЕЦОВА, М. Д. МЕДВЕДЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр)

Изучение группового и индивидуального углеводородного состава газовых конденсатов Мыльджинского, Лупинешского, Северо-Васюганского и Казанского месторождений, расположенных на территории Томской области, показало, что они имеют метано-нафтенный характер с незначительным содержанием ароматических углеводородов (не более 4% на конденсат). По физико-химическим свойствам и углеводородному составу все исследованные газовые конденсаты практически идентичны.

В составе бензиновых фракций преобладают парафиновые углеводороды при значительном содержании в их числе алканов нормального строения. Количество нафтенных углеводородов составляет 18—34% и уменьшается с увеличением температуры кипения погона [1]. Такая характеристика этих топлив позволяет оценить их как ценное сырье для пиролиза с целью получения низших олефинов.

Нами проведено исследование процесса пиролиза фракции н. к. 62°С лупинешского газового конденсата как типичного представителя конденсатов месторождений Томской области. Групповой состав этой фракции приведен в табл. 1.

Нами изучалось влияние внешних условий: температуры, времени контакта, степени разбавления сырья водяным паром на выход и состав продуктов пиролиза. Экспериментальным путем найдены оптимальные условия для получения максимальных выходов этилена и пропилена. Процесс пиролиза проводился при температурах 725—850°С и различных временах контакта от 0,2 до 1,6 сек. Результаты экспериментов сведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что наибольший выход этилена (32,8% вес. на исх. сырье) достигается при $t = 825^{\circ}\text{C}$ и времени контакта 0,74 сек. Максимальный выход пропилена (12,5% вес. на исх. сырье) получен при температуре пиролиза равной 800°С и времени контакта 0,7 сек. Выход кокса при температурах 725, 750, 800, 825, 850°С, а также при

Таблица 1

Индивидуальный состав фракции
Лупинешского газового конденсата
н. к. — 62°С

Компоненты газоконденсата	Вес, %
изо-Бутан	0,27
н-Бутан	2,75
изо-Пентан	22,50
н-Пентан	42,81
2,2-Диметилбутан	0,49
2,3-Диметилбутан	1,43
Циклопентан	3,44
2-Метилпентан	12,77
3-Метилпентан	4,45
н-Гексан	6,65
2,4-Диметилпентан	0,04
Метилциклопентан	2,25
Циклогексан	0,15

Таблица 2

Влияние температуры и времени контакта на индивидуальный состав пирогаза (фракция от н. к. до 62° С лугинского газоконденсата)

Компонент	Выход отдельных компонентов на сырье, % весовых																			
	$t=725^{\circ}\text{C}$				$t=750^{\circ}\text{C}$				$t=800^{\circ}\text{C}$				$t=825^{\circ}\text{C}$				$t=850^{\circ}\text{C}$			
	время контакта в секундах																			
	0,7	1,0	1,3	1,6	1,0	1,6	0,3	0,44	0,7	1,22	0,20	0,30	0,74	1,28	0,32	0,60	1,28			
Водород	—	0,81	0,54	0,52	0,67	0,76	0,33	0,32	0,16	0,17	0,35	0,80	0,91	0,95	0,73	1,12	1,13			
Метан	15,50	10,32	12,03	11,34	14,10	16,55	6,38	7,90	12,00	14,60	7,30	14,20	19,40	20,00	17,00	19,00	19,40			
Этан	4,63	6,77	7,26	6,42	7,56	8,72	3,30	3,90	4,35	5,78	5,40	5,75	5,65	5,61	3,66	5,50	3,76			
Этилен	23,22	20,58	24,18	18,59	25,05	26,89	12,60	14,60	24,80	23,30	15,80	28,30	32,80	26,20	25,40	28,20	23,50			
Пропан	12,21	15,70	16,32	14,09	23,78	20,61	0,23	0,36	0,37	0,28	0,34	0,45	0,28	0,19	0,42	0,18	0,76			
Пропилен	1,16	5,40	1,19	2,60	0,23	0,14	9,20	11,90	12,50	7,65	12,20	12,00	10,80	6,80	12,10	7,00	3,54			
изо-Бутан	4,05	3,09	5,99	0,35	0,15	0,09	0,03	0,10	—	—	0,05	—	—	—	—	—	—			
Бутадиен	0,02	1,00	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
н-Бутан	3,08	6,23	3,38	4,88	5,60	3,09	0,13	0,40	0,25	0,18	0,07	0,24	0,22	0,20	0,46	0,22	0,16			
Бутен-1	2,32	3,09	2,26	2,73	2,31	1,04	1,61	2,23	0,98	0,42	2,20	1,04	0,42	0,21	1,33	0,29	0,17			
Изобутен	—	1,15	0,10	0,78	0,69	0,34	1,64	2,56	1,71	1,02	2,46	1,63	1,10	0,63	1,84	0,73	0,31			
Бутен-2 (транс)	—	0,82	0,04	0,67	0,76	0,32	0,31	0,60	0,27	0,27	0,75	0,49	0,38	0,14	0,44	0,20	0,14			
изо-Пентан	0,24	1,89	0,33	1,61	1,73	0,61	4,85	3,14	1,15	0,17	5,45	1,00	0,15	0,05	0,82	0,32	0,40			
2-Метил-бутен-1	—	1,02	0,29	1,86	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
н-Пентан	—	0,34	0,32	—	2,56	1,21	6,85	3,45	3,22	0,31	6,95	2,04	0,62	0,48	1,27	1,10	0,92			

различных временах контакта довольно значителен и колеблется между 1—2% вес, на исходное сырье. Сумма непредельных углеводородов C_2H_4 и C_3H_6 проходит через максимум при всех исследуемых температурах и разных временах контакта. Это можно объяснить тем, что этилен и пропилен являются промежуточными продуктами в процессе пиролиза [2].

Известно, что разбавление исходного сырья водяным паром способствует увеличению выхода целевых продуктов [3] и уменьшению количества образующихся смол и кокса. Для оценки влияния разбавления исходного сырья водяным паром на выход продуктов пиролиза нами были проведены опыты при 10, 20, 30, 40, 50 и 60%-ной подаче пара и $t=825^\circ C$. Скорость подачи сырья на протяжении всех экспериментов была одинакова и равнялась 1,5 мл/мин. Данные по выходу и составу пиролизного газа приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Выход и состав компонентов пиролиза при разбавлении сырья
водяным паром (в % весовых на исх. сырье)**

Компонент	Разбавление вод. паром % вес.					
	10	20	30	40	50	60
Водород	0,61	0,61	0,55	0,53	0,66	0,91
Кислород	2,46	0,88	1,51	0,74	0,18	0,35
Азот	1,33	2,26	5,05	2,14	1,33	1,73
Метан	16,20	15,90	15,40	14,40	14,70	17,40
Этан	3,87	5,65	3,96	3,40	2,40	2,66
Этилен	30,60	31,60	32,10	36,40	32,50	29,40
Пропан	0,35	0,46	0,41	0,20	0,39	0,36
Ацетилен	0,24	0,19	0,24	0,27	0,28	0,25
Пропилен	19,40	16,30	16,10	15,70	15,70	13,50
Изобутен	0,31	0,40	0,38	0,43	0,43	0,42
н-Бутан	0,19	0,47	0,52	0,40	0,31	0,30
Бутен-2 цис	0,98	2,54	2,50	0,58	2,26	2,23
изо-Пентан	2,63	0,50	0,40	0,17	0,37	0,65
3-Метил-бутен-1	0,78	5,15	3,86	4,60	0,67	5,07
н-Пентан	---	0,23	0,98	0,13	1,55	0,54
Пентан	4,00	2,03	2,40	1,94	5,25	1,80
изо-Бутан	1,70	1,45	1,55	1,85	1,46	1,39

Выход этилена достигает максимума при 40% разбавления сырья водяным паром и составляет 36,4% вес. на сырье, пропилена — при 10% разбавлении и составляет 19,4%. Коксообразование при данных условиях ведения пиролиза незначительно. При дальнейшем разбавлении (60%) выход целевых продуктов значительно уменьшается. Это можно, по-видимому, объяснить недостаточным перегревом водяного пара и колебаниями температуры в зоне реактора.

Выводы

1. Проведено исследование процесса пиролиза фракции от н. к. до $62^\circ C$ лугинецкого газового конденсата месторождения Томской области.
2. Выявлены оптимальные условия для получения целевых продуктов — температура, время контакта и степень разбавления сырья водяным паром.
3. На основании группового углеводородного состава газа пиролиза установлено, что фракция н. к. $-62^\circ C$ лугинецкого конденсата является хорошим сырьем для получения этилена и пропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Смольянинова, К. К. Страмковская Л. Н. Пономарева, В. А. Кузнецова, М. Е. Шлыкова. Исследование углеводородного состава газовых конденсатов Мыльджинского месторождения. Вопросы химии. Ученые записки Томского госуд. пединститута. № 26, 1969.
2. Р. З. Магарил. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М., «Химия», 1970.
3. П. И. Лукьянов, А. Г. Басистов Пиролиз нефтяного сырья. М., Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. 1962.