

УДК 661.716.2.092.66.041.45

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.
ТЕРМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ****¹Ерофеев В.И., ²Маскаев Г.П.**¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск,e-mail: erofeevvi@mail.tomsknet.ru;²ООО «Томскнефтехим», Томск

Исследованы влияние технологических параметров: температуры и времени предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции на время межрегенерационного пробега печи при пиролизе прямогонной бензиновой фракции. Установлено, что проведенный предварительный пиролиз прямогонного бензина в два этапа: первоначально при пониженной температуре 805–820 °С в течение 24–96 ч, а затем при температуре 820–825 °С в течение 24–72 ч с последующим пиролизом прямогонной бензиновой фракции при температуре 825–845 °С позволяет значительно увеличить время межрегенерационного пробега трубчатой печи в 1,6–2,5 раза, но и повысить суммарный выход низших олефинов в пирогазе: этилена и пропилена с 46,91 до 52,42% мас.

Ключевые слова: прямогонный бензин, термический пиролиз, время межрегенерационного пробега трубчатой печи, выход низших олефинов, этилен, пропилен

**PRODUCTION LOWER OLEFINS FROM HYDROCARBONS.
THERMAL PYROLYSIS STRAIGHT-RUN GASOLINE****¹Erofeev V.I., ²Maskaev G.P.**¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: erofeevvi@mail.tomsknet.ru;²ООО «Tomskneftekhim», Tomsk

The influence of technological parameters: temperature and time of pre-pyrolysis of straight-run gasoline fraction at a time when the furnace runs ipso pyrolysis of straight-run gasoline fraction. It is found that prior pyrolysis of straight-run gasoline in two steps: initially at reduced temperature 805–820 °C for 24–96 h, and then at a temperature of 820–825 °C for 24–72 hours, followed by pyrolysis of the gasoline fraction at a temperature 825–845 °C can significantly increase the run time, ipso kiln at 1,6–2,5 times, but also improve the overall yield of lower olefins in the pyrolysis: ethylene and propylene from 46,91 to 52,42% by weight.

Keywords: straight-run gasoline, thermal pyrolysis, time ipso trubcha-run of the furnace, the yield of lower olefins, ethylene, propylene

В настоящее время термический пиролиз различных видов углеводородного сырья: этана, пропана, широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), различных прямогонных бензиновых и дистиллятных фракций нефти и газовых конденсатов является одним из крупнотоннажных промышленных процессов получения не только низших олефинов: этилена, пропилена, бутенов, но и многих других ценных химических продуктов: бензола, толуола, ксилолов, дициклопентадиена и других. За эти годы процесс термического пиролиза совершенствовался за счет использования более жестких условий улучшения аппаратурного оформления процесса и практически в настоящее время достигнут предел в этом направлении [4, 1–3]. Необходимо отметить, что термический пиролиз различных видов углеводородного сырья, проводимый в специальных трубчатых печах, характеризуется высокими расходными показателями по сырью, топливу и является очень энергоемким процессом. Повышение селективности процесса термического пиролиза по низшим олефинам, а следовательно, и его экономи-

ческой эффективности ограничено, в частности, необходимостью использования еще более жаростойких материалов для пирозмеевиков. Максимально достигаемые в промышленных печах при пиролизе прямогонных бензинов (1020–1050 °С на наружной поверхности труб, время контакта 0,2–0,6 с, разбавление сырья водяным паром 50–60%) выходы этилена и пропилена достигают 27–28 и 15–16% мас. соответственно. В последние годы были разработаны новые более термостойкие сплавы с улучшенными свойствами: НР-Mod (25% Cr – 35% Ni – 0,4% С – 1,25% Nb; спецсплавы 35% Cr – 45% Ni – 0,4% С – 1,25% Nb и другие; которые значительно превосходят широко распространенный сплав НК-40 (25% Cr – 20% Ni – 0,4% С) и позволяют повысить температуру пиролиза (температура наружной поверхности труб) до 1065–1150 °С и соответственно выход низших олефинов. Однако образование коксовых отложений в трубах (пирозмеевиках) пиролизных печей приводит к значительному снижению выхода целевых продуктов, увеличению расхода углеводородного сырья, энергоза-

трат (топлива) и сокращению времени межрегенерационного пробега и общего срока службы пирозмеевиков.

Известно, что большое влияние на скорость коксоотложения в пирозмеевиках в процессе термического пиролиза оказывают фракционный, углеводородный составы углеводородного сырья и технологические параметры [4]. При этом, скорость процесса коксоотложения возрастает с увеличением средней молекулярной массы и температуры выкипания углеводородного сырья, и одновременно уменьшаются выходы низших олефинов и газообразование, увеличивается выход жидких продуктов пиролиза. Также большое влияние на скорость коксоотложения и величину межрегенерационного пробега пиролизной печи оказывает углеводородный состав, особенно, содержание в жидком углеводородном сырье ароматических углеводородов и их тип. Так, например, содержание ароматических углеводородов в прямогонном бензине и атмосферном газойле составляет 2–9 и 20–30% мас. соответственно, причем в прямогонных бензинах ароматические углеводороды представлены, в основном, моно-аренами (C_6-C_{10}), то доля би- и полиаренов в атмосферном газойле составляет уже не менее 20–30%. Коксогенность ароматических углеводородов (активность коксоотложения) возрастает в ряду в зависимости от химического строения ароматических углеводородов:

бензол < алкилбензол < нафталин <
< хризен < пирен < антрацен.

С ростом содержания ароматических углеводородов от 0 до 40% скорость коксоотложения возрастает более, чем в 10 раз. В зависимости от класса углеводородов установлена следующая последовательность повышения скорости коксоотложения в термическом пиролизе углеводородного сырья:

н-парафины < изо-парафины <
< нафтены < моноарены < олефины <
< диолефины < полиарены.

Исключение среди моноаренов составляет бензол, при пиролизе которого коксообразование на 1–2 порядка меньше, чем в случае парафинов и нафтенов.

Скорость коксообразования в значительной степени зависит от технологических показателей процесса пиролиза, среди которых в порядке значимости являются температура пиролиза и стенки труб пирозмеевиков, время контакта и жесткость процесса. Так, например, увеличение температуры и времени контакта углеводородного сырья в процессе пиролиза с целью повышения выхода целевых продуктов: этилена,

пропилена, дивинила и аренов C_6-C_9 , приводит к повышенному коксообразованию, поэтому при проектировании пирозмеевиков и выборе технологических режимов необходимы поиск и определение оптимальных режимов, вариантов процессов пиролиза, позволяющие получать достаточно высокие выходы целевых продуктов и длительность межрегенерационного пробега печи между выжигами кокса. Получающийся при термическом пиролизе углеводородного сырья кокс неоднороден и образует в зависимости от условий процесса ряд коксообразных продуктов, различных по своему строению и физическим свойствам. В зависимости от геометрической формы и строения их можно разделить на следующие структурные типы: пироуглерод или слоистый углерод (анизотропный кокс), волокнистый углерод – имеет форму волокон (нитей) или игл, сажеобразный изотропный или аморфный кокс [1]. Также в процессе термического пиролиза углеводородного сырья при высоких температурах из-за сильной каталитической активности материала пирозмеевиков, изготовленных из хромникелевых сплавов, на внутренней стенке змеевиков идет интенсивное коксоотложение с образованием так называемого твердого ленточного дендрита или игольчатого кокса с высоким содержанием до 0,9–2,2% мас. частиц металлов (никель, хром, железо), что приводит к значительному снижению срока службы пиролизных печей, истиранию пирозмеевиков и такой кокс очень трудно поддается удалению из змеевиков и закалочно-испарительных аппаратов (ЗИА).

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование влияния углеводородного состава сырья и технологических параметров процесса термического пиролиза легкого углеводородного сырья на выход низших олефинов и межрегенерационный пробег печей процесса термического пиролиза прямогонных бензинов.

Результаты исследования и их обсуждение

Термический пиролиз прямогонных бензиновых фракций. В настоящей работе в качестве углеводородного сырья использовалась прямогонная бензиновая фракция н. к. – 195 °С. По данным газохроматографического анализа групповой углеводородный состав прямогонной бензиновой фракции н. к. – 195 °С состоит из 27% мас. н-алканов, 30% изоалканов, 39% нафтенов и 4% аренов. Для повышения выхода низших олефинов и межрегенерационного пробега трубчатой печи предварительный термический пиролиз прямогонной бензиновой фрак-

ции проводили в два этапа: первоначально при пониженной температуре 805–820 °С в течение 24–96 ч, а затем при температуре 820–825 °С в течение 24–72 ч, времени контакта 0,3–0,65 с, массовом соотношении сырьё : водяной пар = 1:0,3 – 0,6 с последующим пиролизом прямогонной бензиновой фракции при температурах 825–845 °С, времени контакта 0,4–0,5 с и массовом соотношении сырьё: водяной пар = 1:0,3 – 0,9.

уменьшается с 1092 до 951 ч, на основании чего можно сделать заключение, что преимущественное влияние на скорость процесса коксоотложения оказывает температура процесса пиролиза, с ростом температуры пиролиза происходит уменьшение времени межрегенерационного пробега печи.

Проведение предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции в два этапа: первоначально при

Состав продуктов пирогаза (мас. %) термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции н.к. – 195 °С

Наименование	Примеры							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Водород	0,97	1,09	1,07	1,07	0,98	1,04	1,06	1,02
Оксид углерода	0,14	0,15	0,08	0,10	0,07	0,08	0,11	0,10
Ацетилен	0,34	0,44	0,41	0,43	0,37	0,40	0,46	0,49
Метан	18,11	20,47	21,98	20,22	15,72	18,04	16,95	19,26
Этан	4,46	4,18	4,66	5,06	4,58	5,85	4,82	4,65
Этилен	26,60	27,32	25,58	27,68	28,3	31,27	32,57	32,65
Пропан	0,64	0,56	0,61	0,61	0,58	0,63	0,59	0,52
Пропилен	20,31	18,57	18,80	19,23	18,81	20,70	19,85	18,12
Сумма C ₄₊	15,32	14,64	15,24	15,71	15,65	13,37	14,77	14,53
Дивинил	6,38	6,25	6,95	7,83	8,17	6,54	7,54	7,43
Сумма C ₃₊	12,84	12,27	11,30	9,50	14,59	8,32	8,42	8,25
Бензол	1,68	2,45	2,97	2,16	4,50	2,07	2,96	2,48
Толуол	0,21	0,39	0,64	0,33	1,19	0,26	0,38	0,32
Олефины C ₂ -C ₃	46,91	45,89	44,38	46,91	47,14	51,97	52,42	50,77
Температура пиролиза, °С	840	835	825	825	830	835	840	845
Время контакта, с	0,6	0,45	0,4	0,3	0,6	0,65	0,4	0,5
Мас. соотношение сырьё: водяной пар	1:0,8	1:0,65	1:0,5	1:0,8	1:0,4	1:0,65	1:0,9	1:0,3
Температура предв. пиролиза, °С				805 + 820	810 + 825	815 + 825	815 + 825	820 + 825
Время предварительного пиролиза, ч				48 + 24	72 + 48	72 + 48	96 + 48	24 + 72
Межрегенерационный пробег, ч	951	1001	1092	1560	1654	2339	2518	1512

В таблице представлены результаты исследований влияния технологических параметров и состава углеводородного сырья на выход низших олефинов и межрегенерационный пробег трубчатых печей пиролиза [3]. Исследование влияния температуры термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции н.к. – 195 °С в области 825–840 °С, времени контакта 0,4–0,6 с и массовом соотношении сырьё : водяной пар = 1:0,5–0,8 (таблица, примеры 1–3) показало, что суммарный выход низших олефинов C₂–C₃ с ростом температуры изменяются на 1–2 % мас. от 44,38 % при 825 °С до 46,91 % при 840 °С, наоборот время межрегенерационного пробега печи с ростом температуры пиролиза от 825 до 840 °С

температуре 805–820 °С в течение 24–96 ч, а затем при температуре 820–825 °С в течение 24–72 ч, времени контакта 0,3 – 0,65 с и массовом соотношении углеводородное сырьё : водяной пар = 1,0:0,3 – 0,9 с последующим проведением процесса термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции при температуре 825–845 °С позволяет не только значительно увеличить время межрегенерационного пробега трубчатой печи в 1,6–2,5 раза (с 951 ч до 2518 ч), но и повысить суммарный выход низших олефинов C₂ – C₃ в пирогазе: этилена и пропилена от 46,91% (таблица, пример 1) до 52,42% (таблица, пример 7).

Таким образом, после дезактивации активных металлических центров и обра-

зования аморфного кокса достаточной толщины на внутренней стенке пирозмеевиков при пониженных температурах 805–820 °С в течение 24–96 ч, а затем при температуре 820–825 °С в течение 24–72 ч; повышают температуру в печи и процесс термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции проводят при 825–845 °С, времени контакта 0,3–0,65 с и массовом соотношении сырьё : водяной пар = 1,0:0,3 – 0,9. Необходимо отметить, что если с ростом температуры и времени предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции выход пропилена повышается на 1–2%, то выход этилена увеличивается более значительно на 5–6%. Такой характер поведения процесса термического пиролиза прямогонных бензинов можно объяснить тем, что в ходе предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции при 805–825 °С в течение 24–144 ч, т.е. первоначально при более низкой температуре 805–820 °С происходит образование преимущественно аморфного кокса на внутренней поверхности пирозмеевиков трубчатой печи, что приводит к дезактивации каталитически активных металлических центров (Ni, Cr, Fe), находящихся на внутренней стенке пирозмеевиков трубчатой печи, значительному увеличению времени эксплуатации трубчатой печи, а затем образующийся кокс сравнительно легко удаляется с поверхности змеевиков и заочно-испарительного аппарата (ЗИА) при декоксовании печи.

Кроме того, образующийся аморфный кокс на внутренней поверхности пирозмеевиков трубчатой печи выступает в качестве катализатора, катализирует термический пиролиз прямогонной бензиновой фракции и увеличивает выход низших олефинов: этилена и пропилена на 3–5%.

Заключение

Проведены исследования влияния технологических параметров: температуры и времени предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции на время межрегенерационного пробега печи при пиролизе прямогонной бензиновой фракции. Показано, что температура и время предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции оказывают значительное влияние на суммарный выход низших олефинов: этилена и пропилена и межрегенерационный пробег трубчатой печи в процессе пиролиза прямогонных бензинов. Установлено, что проведенный предварительный пиролиз прямогонного бензина в два этапа: первоначально при пониженной температуре 805–820 °С в течение 24–96 ч, а затем при температуре 820–825 °С в течение 24–72 ч с последующим пиролизом прямогонной бензиновой фракции при температуре 825–845 °С позволяет не только значительно увеличить время межрегенерационного пробега трубчатой печи в 1,6–2,5 раза, но и повысить суммарный выход низших олефинов в пирогазе: этилена и пропилена с 46,91 до 52,42% мас.

Список литературы

1. Дмитриев В.М. Образование кокса при термическом пиролизе углеводородного сырья // Химическая технология. – 1991. – № 6. – С. 3–23.
2. Каратун О.Н., Морозов А.Ю. Влияние технологических параметров на процесс пиролиза бензиновой фракции АГПЗ // Изв. высш. уч. завед. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 7. – С. 113–115.
3. Морозов А.Ю., Каратун О.Н. Термический пиролиз бензиновой фракции 62-180 °С Астраханского газоконденсатного месторождения // Изв. высш. уч. завед. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 11. – С. 141–143.
4. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш и др. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
5. Патент РФ № 2006106693/15, 03.03.2006. Ерофеев В.И., Ермизин К.В., Кузнецов Н.Н., Маскаев Г.П., Коваль Л.М. Способ получения низших олефинов // Патент России № 2315800. 2008. Бюл. № 3.