

УДК 661.716.2.092.66.041.45

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

Исследованы влияние температуры и времени предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции на выход низших олефинов С₂-С₃ и время межрегенерационного пробега печи при пиролизе широкой фракции легких углеводородов. Показано, что предварительный пиролиз прямогонного бензина при температурах 825-835 °С, времени контакта 0,3-0,5 сек и массовом соотношении бензиновая фракция : водяной пар = 1 : 0,3-0,6; а также предварительный пиролиз прямогонного бензина, проведенный в два этапа: первоначально при пониженной температуре 760-815 °С в течение 12-96 ч, а затем при температуре 815-835 °С в течение 24-240 ч, с последующим пиролизом широкой фракции легких углеводородов при температуре 835-855 °С, позволяет значительно повысить суммарный выход низших олефинов: этилена и пропилена в пирогазе с 46,64 до 51,43 % мас. и увеличить время межрегенерационного пробега трубчатой печи в 1.5-2.5 раза.

Ключевые слова: термический пиролиз ШФЛУ, предварительный пиролиз прямогонного бензина, время межрегенерационного пробега трубчатой печи, выход низших олефинов, этилен, пропилен

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

The effect of temperature and time of pre-pyrolysis of straight-run gasoline suit, the output of lower olefins C₂ – C₃ and time ipso run in the pyrolysis of wide fraction of light hydrocarbons. It was shown that pre-pyrolysis of straight-run gasoline at temperatures 825-835 °C, the contact time of 0.3 – 0.5 seconds and a weight ratio of the gasoline fraction: water vapor = 1: 0.3 - 0.6; and a preliminary pyrolysis of straight run gasoline, conducted in two stages: initially at reduced temperature 760 – 815 °C for 12 – 96 hours, and then at a temperature of 815 – 835 °C for 24 – 240 hours, followed by pyrolysis of wide fraction of light hydrocarbons at a temperature of 835 – 855 °C, make it possible, one to significantly improve the overall yield of the lower olefins ethylene and propylene in the pyrolysis with 46.64 to 51.43% by weight. and extend ipso run kiln in 1.5 – 2.5 times.

Keywords: thermal pyrolysis of wide fraction of light hydrocarbons, pre-pyrolysis of straight-run gasoline, ipso time run a tube furnace, the yield of lower olefins, ethylene, propylene

Введение

В настоящее время термический пиролиз различных видов углеводородного сырья является одним из основных крупнотоннажных промышленных процессов получения низших олефинов С₂ – С₄. В качестве легкого углеводородного сырья применяются чистые газы С₂-С₄ или их смеси: этан + пропан, пропан + бутан, этан + бутан и трехкомпонентные смеси, состоящие из алканов С₂– С₄ [4].

В процессе термического пиролиза легкого углеводородного сырья из-за высокой каталитической активности пирозмеевиков, изготовленных в основном из хромоникелевых сплавов, на внутренней поверхности пирозмеевиков идет интенсивное коксоотложение с образованием так называемого твердого ленточного дендрита или игольчатого кокса с высоким содержанием до 1–2 % мас. частиц металлов (никель, хром, железо), что приводит к значительному сни-

жению времени межрегенерационного пробега пиролизной трубчатой печи [1]. Также образование коксовых отложений в трубах (пирозмеевиков) пиролизных печей приводит к значительному снижению выхода низших олефинов: этилена и пропилена.

На существенное снижение скорости процесса коксоотложения значительное влияние оказывают технологические параметры процесса: температура пиролиза, время контакта углеводородного сырья, жесткость процесса, вид и степень превращения исходного углеводородного сырья.

Ранее в работе [2] было показано, что температура и время предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции позволяет значительно увеличить время межрегенерационного пробега трубчатой печи процесса термического пиролиза прямогонных бензинов и повысить выход низших олефинов: этилена и пропилена в пирогазе.

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование влияния температуры и времени предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции на выход низших олефинов и время межрегенерационного пробега трубчатой печи в процессе термического пиролиза широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ).

Результаты исследования и их обсуждение

Термический пиролиз ШФЛУ. В настоящей работе в качестве углеводородного сырья использовалась прямогонная бензиновая фракция с пределами кипения 35 – 160 °С и широкая фракция легких углеводородов С₂ – С₄ состава, мас. %: метан – 0,01 – 0,20; этан – 0,50 – 1,25; пропан – 56,35 – 97,05; сумма С₄ – 1,50 – 42,25. Влияние предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции на выход низших олефинов и время межрегенерационного пробега трубчатой печи в процессе термического пиролиза ШФЛУ проводили предварительный термический пиролиз прямогонной бензиновой фракции при температурах 825–835 °С в течение 10–320 ч, времени контакта 0,3 – 0,5 с, массовом соотношении сырье : водяной пар = 1 : 0,3 – 0,6 с последующим пиролизом ШФЛУ при температуре 835–845 °С, времени контакта 0,3 – 0,5 с и массовом соотношении сырье : водяной пар = 1 : 0,3 – 0,6.

Ранее нами в [2] при исследовании влияния температуры термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции в области 825–840 °С, времени контакта 0,4–0,6 с и массовом соотношении сырье : водяной пар = 1:0,5–0,8 было показано, что суммарный выход низших олефинов С₂–С₃ с ростом температуры изменяются от 44,38 % при 825 °С до 46,91 % при 840 °С, а время межрегенерационного пробега печи с ростом температуры пиролиза прямогонного бензина от 825 до 840 °С уменьшается с 1092 до 951 ч.

Как видно из табл. 1 сильное влияние на межрегенерационный пробег трубчатой печи в процессе термического пиролиза ШФЛУ оказывают температура и время предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции. Максимальный суммарный выход низших олефинов: этилена и пропилена и межрегенерационный пробег трубчатой печи в процессе пиролиза ШФЛУ при 835 –840 °С наблюдается при проведении предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции при тем-

пературе 825–835 °С в течение 168 –320 ч, времени контакта 0,4 – 0,5 с и массовом соотношении углеводородное сырье : водяной пар = 1,0 : 0,5 и составляет 50,61 – 51,09 % и 2016 – 2497 ч соответственно. Исследование влияния концентрации пропана в исходном углеводородном сырье (ШФЛУ) на выход низших олефинов С₂–С₃ и межрегенерационный пробег трубчатой печи показало, что изменение концентрации пропана в ШФЛУ в широком диапазоне от 56,33 до 97,05 % мас. оказывают небольшое влияние на изменение этих показателей в процессе термического пиролиза ШФЛУ.

Также были проведены исследования влияния предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции, который проводили в два этапа: первоначально при пониженной температуре 760–815 °С в течение 12–96 ч, а затем при повышенной температуре 815–835 °С в течение 24–240 ч, массовом соотношении сырье : водяной пар = 1 : 0,4 – 0,8 с последующим пиролизом ШФЛУ при температурах 835–855 °С и массовом соотношении сырье : водяной пар = 1 : 0,4 – 0,8 (табл. 2). Как видно из табл. 2 максимальный суммарный выход низших олефинов: этилена и пропилена и межрегенерационный пробег трубчатой печи в процессе пиролиза ШФЛУ при 845 –850 °С наблюдается при проведении предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции первоначально при пониженной температуре 810 °С в течение 96 ч, а затем при повышенной температуре 830 °С в течение 144 ч, массовом соотношении сырье : водяной пар = 1 : 0,8 и составляет 51,43 % и 2374 ч соответственно.

Из сравнения результатов, полученных с проведением предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции в 1 и 2 этапа необходимо отметить следующее. Во-первых, проведение предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции, который проводили первоначально при пониженной температуре 760–815 °С в течение 12–96 ч, а затем при повышенной температуре 815–835 °С в течение 24–240 ч, позволяет получать больший суммарный выход низших олефинов С₂ – С₃ до 51,43 %, этилена из них до 34,19 % и пропилена до 18,56 % (табл.2), что на 0,5 – 1,0 % больше, чем при проведении предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции, который проводили в 1 этап (табл. 1).

Таблица 1

Состав сырья и продуктов (мас. %) термического пиролиза ШФЛУ

Наименование	Примеры						
	1	2	3	4	5	6	7
Состав сырья:							
Метан	0,16	0,08	0,14	0,01	0,01	0,21	0,01
Этан	0,87	1,22	1,07	0,55	0,61	1,17	1,15
Пропан	97,05	84,45	71,17	75,03	76,77	56,33	84,50
Сумма С4	1,51	13,94	27,55	24,02	22,52	42,24	14,29
Состав продуктов пирогаза:							
Водород	1,78	1,25	1,19	1,04	1,26	1,21	1,28
Окись углерода	1,88	0,08	0,09	0,24	0,09	0,09	0,09
Ацетилен	0,57	0,44	0,41	0,37	0,43	0,49	0,47
Метан	24,83	18,64	17,43	16,07	17,88	17,83	19,39
Этан	3,53	3,50	3,98	3,35	3,47	4,36	4,11
Этилен	29,00	30,30	31,21	31,33	31,77	31,55	32,18
Пропан	15,25	20,55	19,26	20,56	18,97	15,66	15,78
Пропилен	17,64	18,63	18,56	18,87	18,88	19,06	18,91
Сумма С4 углеводородов	3,53	4,73	6,29	6,34	5,35	7,75	5,21
Дивинил	1,64	1,68	1,82	1,92	1,88	2,12	2,16
Сумма С5+	1,66	1,69	1,38	1,60	1,72	1,74	2,35
Бензол	0,61	0,58	0,46	0,56	0,58	0,79	1,04
Толуол	0,1	0,10	0,05	0,07	0,09	0,13	0,18
Сумма олефинов С2-С3	46,64	48,93	49,77	50,18	50,65	50,61	51,09
Условия пиролиза:							
Температура пиролиза, °С	840	840	845	835	840	840	840
Время контакта, сек	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4
Разбавление водяным паром, %	1 : 0,6	1 : 0,6	1 : 0,6	1 : 0,3	1 : 0,3	1 : 0,5	1 : 0,5
Температура предварительного пиролиза прямогонного бензина, °С	825	830	835	830	827-830	825-830	825
Время предварительного пиролиза прямогонного бензина, ч	10-12	48	76	120	192	320	168
Время межрегенерационного прогона, ч	815	1346	1369	1510	1750	2016	2497

Таблица 2

Состав сырья и продуктов (мас. %) термического пиролиза ШФЛУ

Условия пиролиза	Примеры			
	1	2	3	4
Состав сырья:				
Метан	0,07	0,28	0,58	0,30
Этан	0,91	1,69	2,29	1,75
Пропан	31,51	41,89	56,79	76,15
Сумма С4	47,07	44,30	30,29	15,94
Сумма С5+	20,44	11,84	10,05	5,14
Состав продуктов пирогаза:				
Метан	22,75	24,73	21,48	23,35
Этан	4,64	4,17	4,53	4,20
Этилен	29,44	30,91	32,87	34,19
Пропан	7,01	6,66	9,86	9,33
Пропилен	18,00	18,73	18,56	16,65
Дивинил	2,38	2,24	2,30	2,22
Сумма С4	11,84	9,80	7,44	6,37
Бензол	1,50	0,70	1,10	1,08
Сумма С5+	3,65	2,47	2,79	2,54
Сумма олефинов С2-С3	47,44	49,64	51,43	50,84
Условия пиролиза:				
I. Этап:				
1. Температура предварительного пиролиза бензиновой фракции, °С	760	805	810	815
2. Массовое соотношение бензиновая фракция : водяной пар	1,0:0,4	1,0:0,6	1,0:0,8	1,0:0,7

Условия пиролиза	Примеры			
	1	2	3	4
3. Время предварительного пиролиза бензиновой фракции, ч	12	48	96	24
II. Этап: 1. Температура предварительного пиролиза бензиновой фракции, °С	815	825	830	835
2. Время предварительного пиролиза бензиновой фракции, ч	24	240	144	96
Температура пиролиза ШФЛУ, °С	835	840	845-850	850-855
Массовое соотношение ШФЛУ : водяной пар	1,0:0,4	1,0:0,6	1,0:0,8	1,0:0,7
Время межрегенерационного про-бега печи при пиролизе ШФЛУ, ч	960	1340	2374	1845

Также проведение предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции, проводимого первоначально при пониженной температуре 760–815 0С в течение 12–96 ч, а затем при повышенной температуре 815–835 0С в течение 24–240 ч, позволяет значительно повысить степень превращения основного компонента углеводородного сырья пропана в процессе термического пиролиза ШФЛУ.

Как видно из табл. 2 содержание пропана в продуктах пирогаза составляет не более 9-10 %, а при проведении предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции в 1 этап (табл. 1) содержание пропана в продуктах пирогаза процесса термического пиролиза ШФЛУ составляет 15-16 % (табл.2).

Таким образом, проведенные исследования процесса термического пиролиза ШФЛУ позволяют сделать следующие выводы. С ростом температуры и времени предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции, проводимых в 1 и 2 этапа, выход пропилена повышается на 1-3 %, то выход этилена увеличивается более значительно на 3-5 % в процессе термического пиролиза ШФЛУ. Такой характер поведения процесса термического пиролиза ШФЛУ можно объяснить тем, что в ходе предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции первоначально при более низкой температуре 760-815 0С 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 закалочно-испарительного аппарата (ЗИА) при декоксовании печи.

Кроме того, образующийся аморфный кокс на внутренней поверхности пирозмеевиков трубчатой печи выступает в качестве

катализатора, катализирует термический пиролиз ШФЛУ и увеличивает выход низших олефинов: этилена и пропилена на 3-5 %.

Заключение

Проведены исследования влияния температуры и времени предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции на выход низших олефинов: этилена и пропилена и время межрегенерационного пробега печи при пиролизе широкой фракции легких углеводородов. Установлено, что предварительный пиролиз прямогонного бензина, проведенный в один и в два этапа: первоначально при пониженной температуре 760–815 0С в течение 12–96 ч, а затем при повышенной температуре 815–835 0С в течение 24–240 ч с последующим пиролизом ШФЛУ при температуре 835–855 0С позволяет повысить суммарный выход низших олефинов: этилена и пропилена в пирогазе с 46,64 до 51,43 % мас. и значительно увеличить время межрегенерационного пробега трубчатой печи в 1,5–2,5 раза.

Список литературы

1. Дмитриев В.М. Образование кокса при термическом пиролизе углеводородного сырья // Химическая технология. 1991. № 6. С. 3-23.
2. Ерофеев В.И., Маскаев Г.П. Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз прямогонных бензинов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015.
3. 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.
4. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барбанов, С.Е. Бабаш и др. М.: Химия, 1987. 240 с.
5. Патент РФ № 2004124290/04, 09.08.2004. Ерофеев В.И., Горностаев В.В., Ермизин К.В., Кузнецов Н.Н., Маскаев Г.П., Коваль Л.М. Способ получения непредельных углеводородов // Патент России № 2265640. 2005. Оpubл. 10.12.2005.
6. Патент РФ № 2007108599/04, 03.07.2007. Ерофеев В.И., Ермизин К.В., Кузнецов Н.Н., Маскаев Г.П., Коваль Л.М. Способ получения низших олефинов из легкого углеводородного сырья // Патент России № 2326929. 2008. Оpubл. 06.20.2008.