

УДК 661.716.2.092.66.041.45

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ. 4. СОВМЕСТНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ЭТАНОВОЙ ФРАКЦИИ И ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

¹Ерофеев В.И., ²Маскаев Г.П.

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: erofeevvi@mail.tomsknet.ru;
²ООО «Томскнефтехим», Томск

Проведены исследования термического пиролиза этановой фракции и совместного процесса термического пиролиза этановой фракции и прямогонного бензина в низшие олефины. Показано, что с ростом температуры предварительного пиролиза с 760 до 820 °С и времени предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции с 24 до 120 ч значительно увеличиваются суммарный выход низших олефинов C₂-C₃ с 32,49 до 53,77% мас. и степень превращения этана смешанного углеводородного сырья с 46,3 до 67,2%.

Ключевые слова: термический пиролиз этановой фракции, предварительный пиролиз прямогонного бензина, совместный термический пиролиз смешанного сырья, выход низших олефинов, этилен, пропилен

PRODUCTION LOWER OLEFINS FROM HYDROCARBONS. 4. COLLABORATIVE PROCESS OF THERMAL PYROLYSIS OF ETANE FRACTION AND STRAIGHT-RUN GASOLINE

¹Erofeev V.I., ²Maskaev G.P.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: erofeevvi@mail.tomsknet.ru;
²ООО «Томскнефтехим», Томск

Investigations of thermal pyrolysis of ethane fraction and joint during thermal pyrolysis of ethane, and straight-run gasoline fractions into lower olefins. It is shown that an increase in temperature prior pyrolysis from 760 to 820 °C, and the time the preliminary thermal pyrolysis of-term gasoline fraction from 24 to 120 hours, significantly increasing the overall yield of lower olefins C₂-C₃ from 32,49 to 53,77% by weight. and the conversion of ethane mixed hydrocarbons from 46,3 to 67,2%.

Keywords: thermal pyrolysis of ethane fraction, pre-pyrolysis naphtha, joint thermal pyrolysis of mixed raw materials, yield of lower olefins, ethylene, propylene

В настоящее время промышленным процессом получения низших олефинов C₂ – C₄ является термический пиролиз различных видов углеводородного сырья, который проводится в трубчатых печах в присутствии водяного пара при температуре 790–850 °С [1–4]. В ходе термического пиролиза углеводородного сырья наряду с низшими олефинами C₂ – C₄ образуется в достаточном количестве (5–8% мас.) этан, который с целью повышения эффективности процесса и снижения расхода исходного сырья перерабатывают в отдельных, так называемых «этановых печах».

Термический пиролиз этана-рецикла (этановой фракции) проводят обычно при температуре 780–860 °С в присутствии водяного пара. Длительность межрегенерационного пробега трубчатой печи определяется по резкому увеличению содержания оксидов углерода и повышением давления на входе в печь, что указывает на интенсивное отложение кокса в пирозмеевиках и закаленно-испарительного аппарата (ЗИА). В процессе термического пиролиза углеводородного сырья при высоких температурах 800–850 °С из-за высокой активности пирозмеевиков, изготовленных из

хромоникелевых сплавов идет интенсивное коксоотложение с образованием так называемого твердого ленточного дендрита или игольчатого кокса с высоким содержанием до 0,9–2,2% мас. частиц металлов: никеля, хрома и железа, что приводит к значительному снижению времени работы пиролизных печей, истиранию пирозмеевиков и такой кокс очень трудно поддается удалению из пирозмеевиков и ЗИА при декоксовании печей [1].

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 нами в работах [2, 5–9] было показано, что температура и время предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции позволяют значительно увеличить время межрегенерационного пробега трубчатой печи процесса термического пиролиза прямогонных бензинов и широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и повысить выход низших олефинов: этилена и пропилена в пирогазе.

В связи с этим целью настоящей работы являлось увеличение выхода низших олефинов $C_2 - C_3$ и межрегенерационного пробега печи за счет повышения степени превращения этановой фракции и повышение эффективности процесса за счет проведения предварительного пиролиза прямогонной бензиновой фракции при определенной температуре и в течение определенного времени с последующим проведением совместного термического пиролиза этановой фракции и прямогонного бензина.

Результаты исследования и их обсуждение

Совместный термический пиролиз этановой фракции и прямогонного бензина. В настоящей работе в качестве углеводородного сырья использовалась прямогонная бензиновая фракция с пределами кипения 35–195 °С и этановая фракция состава, мас. %: этан – 97,71–99,92; этилен – 0,04–6,87; пропан – 0,02–3,13; пропилен – 0,02–3,87.

Исследование влияния температуры на степень превращения этана и время межрегенерационного пробега печи при пиролизе этановой фракции показало, что с ростом температуры процесса термического пиролиза этановой фракции с 780 до 810 °С в продуктах пирогаза увеличивается суммарный выход низших олефинов $C_2 - C_3$ с 22,45 до 28,85 % мас., из которых этилена – 22,45 % при 780 °С и 28,85 % при 810 °С, а время межрегенерационного пробега этановой печи повышается с 814 до 1169 ч, о чем свидетельствует резкое повышение содержания в пирогазе СО с 2,03 до 6,52 % и CO_2 с 0,42 до 1,21 % соответственно (табл. 1 и 2, примеры 1 и 2). Дальнейшее повышение температуры термического пиролиза этановой фракции до 845 °С приводит к увеличению суммарного выхода низших олефинов $C_2 - C_3$ до 32,49 %, резкому снижению времени межрегенерационного пробега этановой печи до 909 ч и повышению содержания в пирогазе СО до 8,41 % и CO_2 до 1,19 % (табл. 1 и 2, пример 3). Необходимо отметить, что степень превращения этановой фракции с ростом температуры процесса термического пиролиза с 780 до 845 °С увеличивается с 28,8 до 46,3 % (табл. 2, примеры 1–3) [10–11].

С целью повышения суммарного выхода низших олефинов $C_2 - C_3$, времени межрегенерационного пробега этановой печи и степени превращения этановой фракции проводили предварительный процесс термического пиролиза бензиновой фракции в этановой трубчатой печи в 2 этапа: первоначально при пониженных температурах

760–805 °С в течение 24–120 ч и с получением углеводородного продукта в пирогазе и преимущественно аморфного кокса на внутренней поверхности пирозмеевиков этановой трубчатой печи, что приводит к дезактивации каталитически активных металлических центров (Cr, Ni и Fe), находящихся на внутренней стенке пирозмеевиков, а затем при повышенных температурах 805–825 °С в течение 12–240 ч с последующим пиролизом этановой фракции при температурах 805–850 °С (табл. 1, примеры 4–7). Проведенные исследования показали, что максимальное время межрегенерационного пробега этановой печи при пиролизе этановой фракции составляет 3168 ч при проведении предварительного процесса термического пиролиза бензиновой фракции в этановой трубчатой печи первоначально при температуре 805 °С в течение 120 ч, а затем при температуре 815 °С в течение 180 ч с последующим пиролизом этановой фракции при температуре 825 °С (табл. 1, пример 6).

Исследование влияния предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции первоначально при 760–805 °С в течение 24–120 ч, а затем при 805–820 °С в течение 24–120 ч, массовом соотношении сырье : водяной пар = 1 : 0,3–0,5 на суммарный выход низших олефинов $C_2 - C_3$ и степень превращения этановой фракции в процессе совместного термического пиролиза этановой фракции и прямогонного бензина показало, что с ростом содержания прямогонного бензина в смеси углеводородное сырье: этановая фракция от 0 до 30 % мас. при температуре совместного пиролиза 810–835 °С степень превращения этановой фракции (этана) смешанного сырья изменяется от 46,3 % до 67,2 %, а суммарный выход низших олефинов $C_2 - C_3$ повышается с 32,49 до 53,77 %, из них содержание этилена и пропилена – с 32,03 до 51,26 % и с 0,46 до 2,51 % соответственно (табл. 2, примеры 3–6).

Как видно из табл. 2 сильное влияние на степень превращения этановой фракции в смешанном углеводородном сырье (бензиновая фракция + этановая фракция) и выход низших олефинов $C_2 - C_3$ оказывают содержание прямогонных бензинов в смешанном углеводородном сырье, температура и время предварительного пиролиза прямогонного бензина. Наиболее оптимальные концентрация, температура и время предварительного пиролиза прямогонного бензина для совместного процесса термического пиролиза смешанного сырья являются 30 % мас. прямогонного бензина температура предварительного пиролиза бензиновой фракции первоначально при 800 °С в течение 24, а затем при 820 °С в течение 48 ч.

Таблица 1

Условия предварительного пиролиза бензиновой фракции и термического пиролиза этановой фракции

Условия пиролиза	Примеры						
	1	2	3	4	5	6	7
I. Этап:							
1. Температура предварительного пиролиза бензиновой фракции, °С	–	–	–	760	800	805	805
2. Время предварительного пиролиза бензиновой фракции, ч	–	–	–	24	96	120	120
II. Этап:							
1. Температура предварительного пиролиза бензиновой фракции, °С	–	–	–	805	810	815	825
2. Время предварительного пиролиза бензиновой фракции, ч	–	–	–	12	120	180	240
Температура пиролиза этановой фракции, °С	780	810	845	805	810	825	850
Время межрегенерационного пробега печи при пиролизе этановой фракции, ч	814	1169	909	1826	1998	3168	2092

Таблица 2

Состав продуктов (мас. %) термического пиролиза этановой фракции и прямогонного бензина

Наименование	Примеры						
	1	2	3	4	5	6	7
Состав сырья, %							
Бензиновая фракция	–	–	–	5	10	30	10
Этановая фракция	100	100	100	95	90	70	90
Состав этановой фракции, %:							
Этан	97,71	86,13	99,92	98,84	99,45	99,89	98,64
Этилен	2,20	6,87	0,04	0,64	0,38	0,05	1,05
Пропан	0,04	3,13	0,02	0,04	0,04	0,04	0,08
Пропилен	0,05	3,87	0,02	0,48	0,13	0,02	0,23
Состав продуктов пирогаза, %:							
Водород	1,82	2,79	3,16	2,96	2,98	2,68	2,58
Окись углерода	2,03	6,52	8,41	1,52	2,53	1,53	0,99
Двуокись углерода	0,42	1,21	1,19	0,12	0,25	0,13	0,12
Ацетилен	0,02	0,02	0,04	0,25	0,33	0,39	0,27
Метан	0,51	0,79	1,17	4,22	4,21	4,85	5,24
Этан	71,21	58,73	52,67	41,81	36,00	32,83	37,07
Этилен	22,45	28,85	32,03	45,12	50,03	51,26	49,19
Пропан	0,02	0,04	0,06	0,15	0,14	0,16	0,17
Пропилен	0,20	0,36	0,46	1,46	1,18	2,51	1,46
Сумма C ₄ углеводородов	0,39	0,65	0,72	1,68	1,79	2,33	1,91
Дивинил	0,12	0,24	0,31	1,11	1,24	1,61	1,35
Сумма C ₅₊	0,41	0,02	0,10	0,70	0,55	1,33	0,99
Бензол	0,01	0,01	0,02	0,36	0,36	0,93	0,64
Толуол	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	0,16	0,09
Сумма олефинов C ₂ -C ₃	22,65	29,21	32,49	46,58	51,21	53,77	50,65
I. Этап. Температура предварительного пиролиза бензиновой фракции, °С	–	–	–	760	790	800	805
Массовое соотношение сырье: водяной пар	1,0:0,3	1,0:0,4	1,0:0,5	1,0:0,3	1,0:0,4	1,0:0,5	1,0:0,4
Время предварительного пиролиза бензиновой фракции, ч	–	–	–	120	48	24	24
2. Этап. Температура предварительного пиролиза бензиновой фракции, °С	–	–	–	805	815	820	815
Время предварительного пиролиза бензиновой фракции, ч	–	–	–	120	96	48	24
Температура пиролиза углеводородного сырья, °С	780	810	830	810	825	835	845
Массовое соотношение сырье: водяной пар	1,0:0,3	1,0:0,4	1,0:0,5	1,0:0,3	1,0:0,4	1,0:0,5	1,0:0,4
Степень превращения этана, %	28,8	41,3	46,3	58,2	64,0	67,2	62,9

Заключение

Проведенные исследования термического пиролиза прямогонных бензинов, этановой фракции и совместного процесса термического пиролиза этановой фракции и прямогонного бензина позволяют сделать следующие выводы. С ростом температуры предварительного пиролиза с 760 до 820 °С и времени предварительного термического пиролиза прямогонной бензиновой фракции с 24 до 120 ч значительно увеличиваются суммарный выход низших олефинов C₂–C₃ с 32,49 до 53,77 % мас. и степень превращения этана смешанного углеводородного сырья с 46,3 до 67,2 %.

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. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Патент РФ № 2004124134/22, 09.08.2004. Ерофеев В.И., Горностаев В.В., Ермизин К.В., Кузнецов Н.Н., Маскаев Г.П., Коваль Л.М., Критонов В.Д., Адяева Л.В. Установка для совместного термического пиролиза легких углеводородных алканов C₂ – C₄ и прямогонного бензина в низшие олефины // Патент России № 42825. 2004. Оpubл. 20.12.2004. Бюл. 35.
9. Патент РФ № 2004124411/04, 10.08.2004. Ерофеев В.И., Горностаев В.В., Ермизин К.В., Кузнецов Н.Н., Маскаев Г.П., Критонов В.Д., Коваль Л.М., Адяева Л.В. Способ получения низших олефинов // Патент России № 2265641. 2005. Оpubл. 10.12.2005. Бюл. 34.
10. Патент РФ № 2006115553/15, 05.05.2006. Ерофеев В.И., Ермизин К.В., Маскаев Г.П., Жаров М.С., Коваль Л.М. Способ получения непредельных углеводородов // Патент России № 2318860. 2008. Оpubл. 03.10.2008.
11. Патент РФ № 2007127148/15, 16.07.2007. Ерофеев В.И., Кузнецов Н.Н., Маскаев Г.П., Коваль Л.М. Способ получения низших олефинов C₂ – C₃ из легкого углеводородного сырья // Патент России № 2348678. 2009. Оpubл. 10.03.2009.