

УДК 66.092

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

Сухаревская Е.С., студент гр. ХОм-181, II курс
Научный руководитель: Котельникова Т.С., к. х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева,
г. Кемерово

Как в российской сырьевой базе, так и в мировой нефтехимии, важнейшая роль отводится низшим непредельным углеводородам. Основными из них являются этилен и пропилен, использующиеся в качестве сырья для получения полиэтилена, полипропилена, спиртов, фенола, лаков, различных органических растворителей и других ценных продуктов нефтехимии [1].

Ежегодно повышающийся спрос на этилен в мире – на уровне 5 % и выше – приводит к росту мощностей процесса пиролиза (более 4 % в год). По большей мере это пиролиз попутного газа и получаемых при перегонке нефти бензиновых фракций. Разработка и проектирование новых, а также модернизация и оптимизация режима работы существующих установок по производству пиролизного, как наиболее доступного и дешевого, этилена является важной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. В приоритетах процесса рассматриваются расширение сырьевой базы, минимальный расход сырья, уменьшение энерго- и материальных затрат [2].

Пиролиз – это процесс термического разложения углеводородного сырья с целью получения низших олефинов. При протекании этого процесса происходит развитие двух типов обратимых превращений – деструктивные и реакции синтеза. Деструктивные, в свою очередь, также подразделяют на два вида: первичный крекинг, основной реакцией которого является термический распад сырья до жидких алифатических продуктов, и вторичный – более глубокая деструкция с получением низших олефинов. Параллельно с деструктивными реакциями вторичного крекинга и дегидрирования продуктов первичного крекинга протекают реакции циклизации по типу диенового синтеза. Получаемые продукты этого синтеза – циклоолефины – дегидрируются до ароматических продуктов, также являющихся ценными продуктами пиролиза. Реакции конденсации циклических соединений с последующим дегидрированием приводят к образованию продуктов уплотнения (пиролизная смола, кокс).

Из-за того что деструктивные реакции эндотермичны, необходимо проводить процесс при высокой температуре. Пиролиз проводят при температурах от 670 °С и выше [3]. Энергия связей в молекуле имеет зависимость от молярной массы алкана: чем ниже его масса, тем выше энергия связей. Следовательно, чем легче сырье, тем выше оптимальная температура процесса. Но реакции синтеза являются экзотермичными, и увеличение температуры способствует образованию большего количества продуктов уплотнения.

Для обеспечения оптимального выхода целевых продуктов увеличение температуры компенсируют уменьшением времени реакции. При таких параметрах снижается степень переработки сырья за проход, а, значит, и выход продуктов, увеличиваются расходы на рецикл (возврат непревращенного сырья в целевой процесс). Соотношение температуры и времени контакта оптимизируют с учетом экономических факторов. Обычно при температурах пиролиза 670–800 °С время контакта составляет 1–3 с, выше 800 °С – доли секунды (0,1–1с). В современном процессе Millisecond температура пирогаза на выходе из печи составляет 900–950 °С, а время контакта составляет 0,03–0,1 с. Такие параметры ведения позволяют повышать выход этилена с 28–29,5 % до 31,8 %. Также в этом процессе печь пиролиза имеет определенную конструкцию с трубами малого диаметра, которые соединены коллекторами [4].

Для повышения селективности по низшим олефинам сырье (реакционную массу) разбавляют водяным паром. Для газового сырья соотношение пара к сырью обычно составляет $(0,25 \div 0,5) : 1$, для прямогонного бензина $(0,5 \div 1) : 1$, для газойля $(0,8 \div 1,5) : 1$ соответственно. Рабочее давление пиролиза определяется гидродинамическим сопротивлением трубчатой печи: на входе в змеевик не более 0,3 МПа, на выходе — 0,03–0,12 МПа. Чем тяжелее сырье, тем мягче условия: с увеличением молярной массы сырья обычно снижают температуру, одновременно увеличивая время контакта и степень разбавления сырья паром [5].

Высокая эффективность процесса пиролиза достигается за счет работы основного агрегата – трубчатой печи. Несмотря на огромный промышленный опыт работы с такими печами, их простоту конструкции и легкость обслуживания, ограничением в их использовании является вероятность коксообразования в змеевике печи. С момента использования пиролизных трубчатых печей в нефтехимическом производстве для получения алкенов продолжается работа по конструктивному и технологическому усовершенствованию этих установок. Задачами усовершенствования являются: увеличение мощности установки, возможность использования широкого диапазона сырья, увеличение количественного выхода целевых продуктов посредством снижения коксообразования, а также максимально выгодная экономия тепла установки.

Для экономии тепла в установках пиролиза применяют следующие конструктивные решения [5,6]:

– использование в радиантной зоне печи отработанных газов газовых турбин или применение воздухоподогревателя; при нагреве воздуха на 200 °С экономия тепла составляет 10 %;

– в колонне первичного фракционирования увеличивают температуру куба по причине того, что при применении в качестве сырья бензина и газойля на выходе из печи образуется большое количество тяжелых продуктов, следовательно, это тепло можно направить на получение пара разбавителя;

– оптимальное газоразделение и максимальное использование тепла вторичных энергоресурсов, а также выгодное использование тепла и холода встречных потоков и сокращение рециклирующих потоков;

– максимально выгодное применение тепло- и массообменного оборудования в процессе;

– применение ингибирующих веществ для предотвращения коксо- и полимерообразования в теплообменных аппаратах.

Одним из рассматриваемых инновационных методов является применение в качестве добавки водорода [7]. Его применение позволяет увеличить скорость реакции деструкции сырья и реакции дальнейшего разложения олефинов, которые образовались на первой стадии (пропилена, бутенов). Также применение водорода снижает коксообразование. Гидропиролиз предпочтительно проводить при высоких температурах (до 900 °С), времени пребывания сырья в змеевике менее 0,1 с, а также необходимо высокое парциальное давление водорода 2,0–2,5 МПа. В жестких условиях при гидропиролизе бензина выход этилена составляет примерно 40 %, а метана – 34 %. Основные достоинства этого процесса – возможность перерабатывать различное сырье, экономия тепла из-за исключения части водяного пара, объединение процесса пиролиза и деалкилирования. Недостаток процесса связан с большим расходом водорода и его стоимостью. Необходимо строительство отдельного блока для получения водорода. Другой недостаток связан со значительным метанообразованием и необходимостью отделения водорода от метана в продуктах рецикла. В этом процессе увеличивается объем пирогаза и, следовательно, необходимо устанавливать более мощную систему газоразделения [7].

Для увеличения селективности и степени превращения сырья в процессе пиролиза возможно применение гетерогенных катализаторов [3, 7]. В результате многих исследований установлено, что каталитическую активность проявляют такие соединения, как алюминаты и оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, оксиды металлов с переменной валентностью, а также алюмосиликаты. В качестве носителей применяют пемзу, корунд, аморфные и кристаллические цеолиты, оксиды алюминия и циркония. Так, в работе [8] предлагается способ получения катализатора, состоящего из смеси оксидов бора, алюминия и фосфора. Применение этого катализатора в процессе пиролиза бензина или пропан-бутановой фракции приводит к повышению выхода олефинов C_2-C_4 и снижению температуры процесса до 600–650 °С.

Также известно, что увеличению выхода низших олефинов на 5–15 % способствует добавление к сырью пиролиза некоторых органических кислородсодержащих соединений, например низших спиртов, в количестве до 10 %. Из-за образующихся из кислородсодержащих соединений различных радикалов происходит рост выхода низших олефинов, которые в свою очередь активизируют пиролиз на стадиях обрыва и развития цепи [7].

Таким образом, из-за постоянно повышающегося спроса на этилен усовершенствование процесса пиролиза остается актуальным. Модернизация процесса пиролиза сводится к ужесточению параметров с одновременной регенерацией тепла и поиску новых эффективных методов с применением иницированных, каталитических, окислительных, гидрогенизационных добавок.

Список литературы:

1. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С.А Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
2. Брагинский, О.Б. Этилен продолжает оставаться важнейшим базовым полупродуктом мировой нефтегазохимии // Нефтегазохимия. – 2016. – № 2. – С. 14–22.
3. Торховский, В.Н. Пиролиз углеводородного сырья / В.Н. Торховский, А.И. Николаев, А.К. Бухаркин. – Москва: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 68 с.
4. Мухина, Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш. – Москва: Химия, 1987. – 240 с.
5. Клименко, А.П. Получение этилена из нефти и газа: учебное издание / А.П. Клименко. – Москва: Гостоптехиздат, 1962. – 233 с.
6. Ентус, Н.Р. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей промышленности / Н.Р. Ентус, В.В. Шарикин. – Москва: Химия, 1987. – 304 с.
7. Переработка нефти и газа. [Электронный ресурс] – URL : <http://oilloot.ru/83-pererabotka-nefti-i-gaza/819-sovershenstvovanie-protsesta-piroliza>. – (дата обращения 10.03.2020).
8. Пат. 2223144 Рос. Федерация. № 2002118299/04. Катализатор для пиролиза углеводородного сырья, способ его получения и способ пиролиза углеводородного сырья в олефины C₂–C₄/ В.И. Ерофеев, А.С. Трофимова, Л.М. Коваль и др.; заявл. 07.08.02; опубл.02.10. 2004.