

К вопросу об оптимизации процесса пиролиза углеводородного сырья и эффективного использования получаемых продуктов

© Хайрудинов Ильдар Рашидович

ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан».

Ул. Инициативная, 12. г. Уфа, 450065. Башкортостан. Россия.

Тел.: (3472) 42-24-38. E-mail: inhp@inhp.ru

Ключевые слова: пиролиз, этилен, пропилен, пироконденсат, нефтехимия, конструкционные материалы.

Аннотация

Рассмотрены особенности промышленного процесса пиролиза углеводородного сырья (бензина, дизельной фракции) и влияние различных факторов на его эффективность, оцениваемую по максимальному выходу целевых продуктов – этилена и пропилена. Приведена информация по составу и направлениям использования побочных продуктов пиролиза (фракция C_4 , пироконденсат, смола пиролиза), показывающая потенциальные возможности их применения в качестве сырья для нефтехимии и конструкционных материалов.

Пиролизом называется высокотемпературный крекинг углеводородов, протекающий при температурах выше 650 °С.

Основными стадиями процесса являются:

- а) испарение смеси жидких углеводородов и водяного пара подача их в трубчатую печь;
- б) пиролиз углеводородов в трубчатой печи и быстрое охлаждение получаемых продуктов (закалка);
- в) фракционирование продуктов пиролиза с выделением пирогаза (C_1 – C_4), пироконденсата, смолы и воды;
- г) осушка, компремирование и разделение пирогаза;
- д) отделение пироконденсата, смолы от воды;
- е) очистка сточных вод от углеводородов.

Процесс пиролиза, целевым назначением которого является получение олефиновых углеводородов – сырья для нефтехимического синтеза, получил промышленное применение в мире в начале 50-ых годов.

Первоначально для осуществления процесса пиролиза применялись трубчатые печи, аналогичные обычным нефтезаводским печам, они отличались только температурой на выходе из змеевика (720-760 °С). Сжигание топлива в этих печах осуществлялось в факельных горелках. Змеевик выполняли в виде настенного экрана. Применение горелок факельного типа создавало неуправляемое распределение температуры внутри печи, в результате этого возникали частые пережоги труб даже при умеренных температурах пиролиза.

Позднее были разработаны панельные горелки беспламенного горения, создающие сплошную излучающую поверхность. Большое значение имел переход от горизонтальных змеевиков к вертикальным, свободно висящим змеевикам. Появилась возможность существенно сократить время пребывания потока в зоне пиролиза и в результате повысить жесткость пиролиза за счет увеличения пребывания потока в змеевике. Печи с коротким временем пребывания потока в змеевиках типа «*Short Resedens Time*» (SRT) имеют несколько конструкций (рис. 1).

В змеевике типа SRT-I были приняты трубы постоянного диаметра, а уже в конструкции типа SRT-II змеевик состоит из труб трех диаметров. Змеевик типа SRT-III отличается от г. Казань. Республика Татарстан. Россия. _____ © Бутлеровские сообщения. 2009. Т.17. №6. _____ 53

SRT-II меньшей длиной труб большого диаметра. В змеевике типа SRT-IV соединены два змеевика типа SRT-III, эта модификация змеевика состоит из труб четырех диаметров.

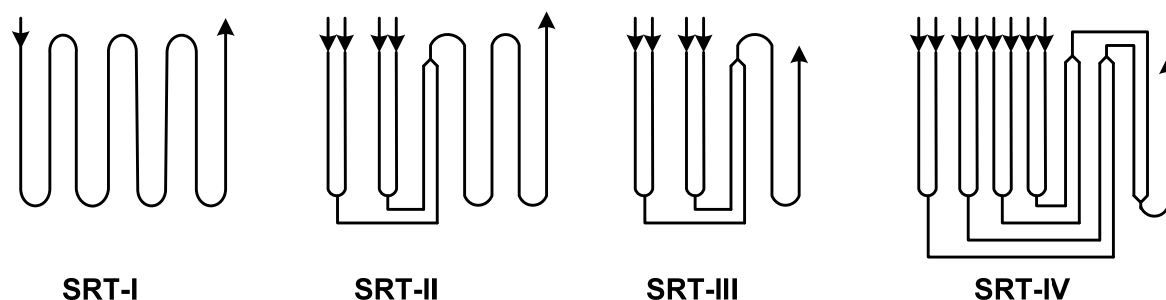


Рис. 1. Этапы эволюции конструкционного оформления змеевиков печи типа SRT

Время пребывания потока в змеевиках SRT различных типов снижается с 0.73 с до 0.35 с. В табл. 1 даны выходы основных продуктов пиролиза бензина в змеевиках SRT различной модификации.

Табл. 1. Выходы и составы продуктов пиролиза

Наименование продуктов	SRT-I	SRT-II	SRT-III	SRT-IV
Метан, % масс.	16.4	16.1	18.1	17.7
Этилен, % масс.	25.3	26.8	28.5	28.7
Пропилен, % масс.	14.0	14.3	13.1	13.2
Бутилены, % масс.	3.0	3.8	4.0	4.1

Переход от змеевика типа SRT-I к типу SRT-II увеличивает выход этилена на 1.5%, а к типу SRT-III на 3.2%. При дальнейшем переходе к змеевику типа SRT-IV выход этилена меняется, но не сильно (прибавка всего 0.2% по сравнению с SRT-III).

Производительность установок пиролиза (по этилену) имеет постоянную тенденцию к росту. Если в начале 60-ых годов в России она составляла 60 – 70 тыс. тонн в год, то в настоящее время у большинства установок производительность составляет 250 – 300 тыс. тонн в год, а у самой крупной установки 450 тыс. тонн в год.

Структура сырья для пиролиза характеризуется разнообразием и включает легкие углеводороды: этан, пропан, бутан, ШФЛУ, бензины и дизельные фракции. В результате этого при термическом разложении сырья получают продукты с различными выходами. Например, в структуре сырья пиролиза в СССР в 1985г. 77% занимали бензины; 16% – сжиженные газы; 7% – этан и другие газы. В конце 80-ых годов на Украине была пущена установка пиролиза, на которой в качестве сырья была использована гидроочищенная дизельная фракция. В табл. 2. приводятся сравнительные материальные балансы двух промышленных установок, использующих смесь бензинов и дизельную фракцию.

При сравнимых выходах этилена пиролиз более тяжелого сырья дает меньше пропилена, суммы углеводородов C_4 и пироконденсата. Выход смолы пиролиза намного превышает показатели, достигаемые на более легких видах сырья. Если при пиролизе бензина он равен 4.5 – 5%, то для случая пиролиза дизельного топлива составляет 24-27%.

Оптимизация технологии процесса пиролиза требует учета влияния основных технологических факторов: температуры, времени пребывания, давления, степени разбавления сырья водяным паром, а также анализа влияния состава сырья на выходы целевых продуктов – этилена и пропилена.

Температура в зоне пиролиза и время пребывания сырьевого потока в ней – взаимосвязанные факторы. Время пребывания сырья к тому же сильно зависит от конфигурации змеевика (в горизонтальных змеевиках оно не снижается ниже 0.8 с и обычно составляет 1.0-

К ВОПРОСУ ОБ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ... 53-59
 1.2 сек.). Максимальный выход этилена достигается при температурах 840-870 °С, в случае пропилена при 760-780 °С. Различия в экстремумах для этих продуктов обусловлено их различной реакционной способностью во вторичных реакциях пиролиза (рис. 2).

Табл. 2. Материальный баланс процесса пиролиза

Наименование показателей	Смесь прямогонного бензина – 67%, бензина-рафината – 26% и ППФ – 7%	Дизельная фракция
1. Производительность по этилену, тыс. т/год	300.0	250.0
2. Выходы, % масс.		
- водород + метан	17.7	14.5
- этилен	25.5	25.2
- пропилен	16.2	11.8
- пропан	1.0	1.4
- сумма C ₄	12.2	7.3
- пироконденсат	22.6	12.9
- смола	4.8	26.9
Итого	100.0	100.0

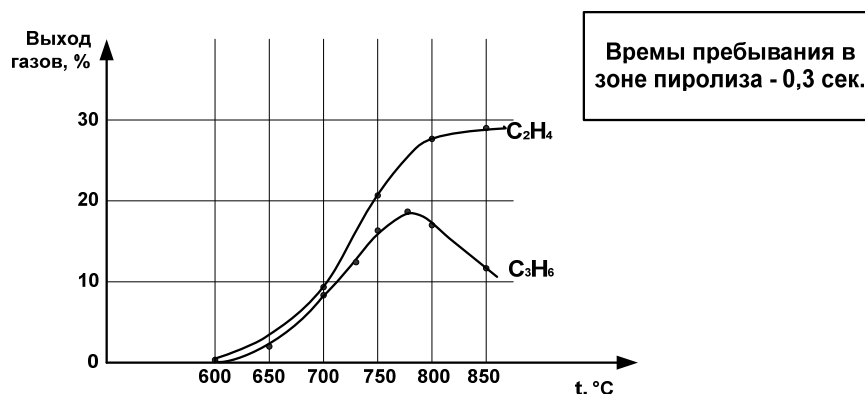


Рис. 2. Зависимость выходов этилена и пропилена при пиролизе прямогонного бензина от температуры

На рис. 3 показано, что максимум выхода этилена достигается при временах пребывания потока в пределах 0.3-0.4 с, такой режим обеспечивается в реакторах типа SRT-III.

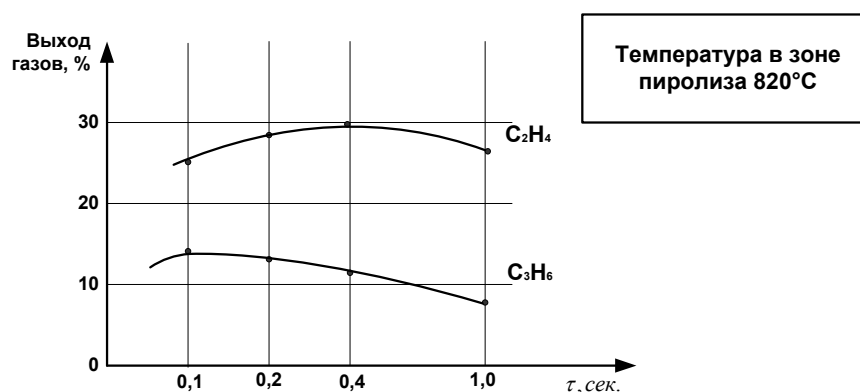


Рис. 3. Зависимость выходов этилена и пропилена при пиролизе прямогонного бензина от времени пребывания сырья

Таким образом, увеличение температуры пиролиза при одновременном сокращении времени пребывания способствует достижению высоких выходов этилена.

В табл. 3. представлены значения выходов метана и олефинов при различных условиях ведения процесса пиролиза бензина.

Табл. 3. Зависимость выходов продуктов пиролиза от режима

Продукты пиролиза	Выход продуктов при различных режимах в % масс.			
	785-800 °C	815-840 °C	840-870 °C	870-925 °C
	1.2 с	0.65 с	0.35 с	0.1 с
Метан	15.6	16.6	16.8	16.7
Этилен	23.0	25.9	29.3	33.3
Пропилен	13.6	12.7	12.2	11.7
Бутадиен	2.2	3.8	4.2	4.8

Сочетанием высокой температуры пиролиза и низкого времени пребывания можно довести выход этилена до 33.3%, но при этом выход пропилена заметно снижается (до 11.7%). При достаточной степени осуществления первичных реакций пиролиза, ведущих к получению олефинов, необходимым условием достижения высокого выхода целевого этилена является более низкое парциальное давление углеводородов в зоне реакции, которое определяется общим давлением в реакторе и степенью разбавления сырья водяным паром. В табл. 4 показано влияние давления на выходы этилена и пропилена при пиролизе бензина (температура 820 °C, отношение водяной пар – бензин = 0.7:1). Видно, что со снижением давления на выходе из реактора с 0.3 до 0.2 МПа возрастают выходы этилена и пропилена на 1.3% и 2.0%, соответственно. Однако, влияние разбавления сырья на выходы олефинов все же не велико. Эффективность процесса пиролиза повышается с увеличением соотношения водяной пар : сырье только до определенного предела. Оптимальные величины степени разбавления различных видов сырья водяным паром представлены в табл. 5.

Табл. 4. Влияние давления на выходы продуктов

Давление на выходе из меевика, МПа	Время пребыв ания, с	Выход продуктов, % масс.					Пирокок- денсат
		Метан	Этилен	Пропилен	Бутадиен	Сумма Фракции C ₄	
0.20	0.44	15.8	27.2	18.1	4.9	11.0	19.2
0.25	0.56	16.9	26.7	16.3	4.5	9.9	20.5
0.30	0.70	16.9	25.9	16.1	4.3	9.3	20.3

Табл. 5. Оптимальные значения разбавления сырья

Сырье пиролиза	Соотношение водяной пар – сырье	
	Этиленовый режим	Пропиленовый режим
Газовый бензин	0.3 – 0.5	0.3 – 0.4
Прямойгонный бензин	0.4 – 0.7	0.3 – 0.5
Бензин-рафинат	0.6 – 1.0	0.5 – 0.8

Разбавление сырья водяным паром снижает степень коксообразования в змеевиковом реакторе, длительность его пробега до очистки труб от кокса (выжиг кокса) увеличивается. При разбавлении бензина водяным паром в соотношении 0.4 длительность пробега до коксовыжиг составила на одной из установок мощностью 300 тыс. тонн в год – 65 суток, а при увеличении этого соотношения до 0.7 уже 90 суток.

На результаты процесса пиролиза влияет природа исходного сырья. При пиролизе различных видов бензинов, отличающихся групповым составом и пределами выкипания, были получены при сопоставимых условиях выходы этилена в пределах от 23.6 до 29.3%, пропилен от 13.7 до 16.4% и это связано с происхождением сырья (табл. 6). При пиролизе этана достигается выход этилена 83-86%.

Использование прямогонных бензинов и бензина-рафината с относительно низким содержанием ароматических углеводородов обеспечивает более высокие выходы этилена и пропилена, выход смол не превышает 4.2-4.4%. При пиролизе сланцевого бензина, в котором присутствуют олефины и ароматические углеводороды выходы этилена и пропилена ощутимо ниже (на 2.8-5.7% и 1.5-2.7%, соответственно). Другой особенностью пиролиза этого вида сырья является более высокие выходы дивинила, пироконденсата и особенно смолы пиролиза (до 9.6%). Природа такого сырья приводит к ускоренному закоксуыванию змеевика. Поэтому при подборе сырья для установок пиролиза ограничивают в нем содержание олефинов и ароматических углеводородов.

Табл. 6. Результаты пиролиза различных бензинов

Показатели режима, качества сырья и выходы продуктов	Легкий прямогонный бензин	Тяжелый прямогонный бензин	Бензин-рафинат	Сланцевый бензин
Сырье				
1. Температура, °С				
- начало кипения	32	38	58	65
- выкипания 50% (об.)	57	98	84	115
- конец кипения	109	168	126	170
2. Плотность, кг/м ³	670	710	694	761
3. Групповой состав, %				
- <i>n</i> -алканы	39.2	28.6	28.7	9.9
- изоалканы	31.1	26.5	53.1	9.2
- олефины	-	-	-	8.3
- нафтенy	27.1	28.5	11.6	4.7
- ароматические углеводороды	2.6	6.4	6.6	13.6
Режим пиролиза				
1. Температура, °С	840	840	830	830
2. Время пребывания, сек.	0.48	0.48	0.60	0.50
Выходы, % масс.				
1. Водород + метан	17.8	16.4	14.7	10.3
2. Ацетилены	1.1	1.0	0.8	0.4
3. Этилен	29.3	26.4	26.4	23.6
4. Этан	4.0	3.8	3.1	3.0
5. Пропилен	16.4	16.1	15.2	13.7
6. Пропан	0.6	0.5	0.5	0.4
7. Бутадиен	4.4	4.6	3.8	6.2
8. Сумма бутенов	5.6	4.6	7.0	5.8
9. Бутаны	-	-	0.1	0.3
10. Пироконденсат	19.0	22.2	24.2	26.7
11. Смола	1.8	4.4	4.2	9.6

Целевые продукты пиролиза – этилен и пропилен имеют чистоту 99.9% и 99.8%, соответственно.

Кроме этилена и пропилена на установке пиролиза выделяются углеводороды C₄ и жидкие продукты.

Выход и состав фракции, содержащий углеводороды C₄, зависит от режима пиролиза. При пиролизе бензина выход этой фракции может изменяться от 6.5 до 11.8%. В табл. 7. показан состав фракции углеводородов C₄ в зависимости от жесткости режима пиролиза.

Данная фракция является хорошим сырьем для нефтехимии, после выделения бутадиена ее изобутилено-бутиленовый компонент может быть направлен на производство МТБЭ и алкилата.

Пироконденсат, получаемый при различных режимах пиролиза, отличается высоким содержанием БТК фракции (49.6-62.4%) и является ценным сырьем для производства бензола,

толуола, ксилолов. В табл. 8 представлены составы пироконденсатов, полученных при различной жесткости режима пиролиза.

Фракция C_5 , которую иногда выделяют отдельно, состоит, в основном, из диеновых углеводородов (52-58%) и небольшого количества олефинов (15-16%). Ее обычно используют для производства нефтеполимерных смол или гидрируют с получением высокооктанового компонента бензина.

Табл. 7. Состав фракции C_4 от режима

Показатели	Режим пиролиза		
	мягкий	средний	жесткий
1. Выход фракции C_4 , %	11.8	8.3	6.5
2. Содержание, %			
- пропана	0.3	0.3	0.3
- <i>n</i> -бутана	4.2	5.2	2.8
- изобутана	2.1	1.3	0.6
- бутенов	33.9	27.9	24.2
- изобутилена	32.4	27.2	22.8
- бутадиена	26.2	37.2	47.0
- ацетиленовых	0.4	0.4	1.8
- пентана, пентенов	0.5	0.5	0.5

Табл. 8. Состав пироконденсата от режима

Компоненты	Режим пиролиза		
	мягкий	средний	жесткий
Углеводороды C_5	19.1	17.2	14.9
Бензол	25.0	30.0	33.6
Толуол	17.3	18.6	19.7
<i>o</i> -ксилол	2.2	2.5	2.8
<i>n</i> -ксилол	3.7	3.8	4.1
<i>m</i> -ксилол	1.4	2.1	2.2
Этилбензол	0.5	0.5	0.9
Стирол	4.1	4.7	5.3
Ароматические углеводороды C_9	3.6	6.6	8.2
Неароматические углеводороды C_6-C_9	23.1	14.0	8.3

БКТ фракцию (70-150 °С) выделяют из пироконденсата и подвергают после предварительного гидрирования гидродеалкилированию на полифункциональном хромовом катализаторе фирмы «Гудри» или отечественном катализаторе АКМ при температуре 590 °С и давлении 6 МПа. В результате фракционирования продукта гидродеалкилирования возможно получение 65-67% бензола, 23-25% толуола на исходную БТК фракцию. Процесс гидродеалкилирования внедрен на ряде заводов. В 1985 г в СССР доля бензола, получаемого из пироконденсата, достигала 14% от общего его объема производства.

Смола пиролиза является ценным сырьем для производства технического углерода или нефтяного пека, используемого в производстве электродов. В ней сосредоточено много ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. В табл. 9 представлены характеристики смол пиролиза, получаемых при пиролизе бензина и дизельной фракции.

Присутствие в смоле пиролиза нафталинов (26%), дифенилов (3%), флуоренов, фенантронов, антраценов (в сумме 11%) позволяет на ее основе получать концентраты двух-, трехкольчатых ароматических углеводородов, которые могут быть использованы, в частности, для синтеза пластификаторов бетона в стройиндустрии.

Нефтяные пеки, полученные в процессе термополиконденсации смолы пиролиза, были успешно использованы в производстве конструкционных материалов на основе графита. В табл. 10 приведены результаты технического анализа пеков из смолы пиролиза.

Пеки с температурами размягчения 80-84 °С были использованы для пропитки обожженных графитов, пек с температурой размягчения 94 °С был использован в качестве связующего при получении графита марки МГ. Образец графита, изготовленный на основе этого пека, отмечается повышенной плотностью и прочностью на сжатие по сравнению с графитами, полученными на основе каменноугольного пека.

Табл. 9. Состав и свойства тяжелой смолы пиролиза, полученной из различного сырья

Показатели	Смола пиролиза	
	бензина	дизельной фракции
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	1063	1018
2. Коксуемость, %	13.1	11.7
3. Содержание серы, %	0.20	0.23
4. Групповой химический состав, %		
- парафино-нафтенy	-	8.7
- легкая ароматика	-	-
- средняя ароматика	0.5	1.1
- тяжелая ароматика	54.2	38.4
- смолы	28.6	32.6
- асфальтены	17.7	19.2

Табл. 10. Характеристика пеков

Показатели	Образцы		
	1	2	3
1. Температура размягчения, °С	80	84	94
2. Выход летучих веществ, %	68.5	61.6	56.4
3. Содержание, %			
- серы	0.21	0.23	0.24
- α-фракции	5.7	20.2	23.9
- α ₁ -фракции	1.1	1.0	0.1
- золы	0.10	0.03	0.12

Другим направлением переработки смолы пиролиза является вовлечение в производство игольчатого кокса. Коксование смеси смолы пиролиза и дистиллятного крекинг-остатка позволило получить коксы с действительной плотностью 2120-2130 кг/м³ и микроструктурой 5.3-5.4 баллов.

Заключение

Процесс пиролиза углеводородного сырья был и остается основным промышленным методом получения этилена и пропилена, на базе этих мономеров реализованы производства полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, этилового, изопропилового спиртов и многих других продуктов нефтехимии. Большую экономическую выгоду дают технологические решения, направленные на квалифицированное использование побочных продуктов пиролиза, на базе которых может быть получена большая гамма продуктов – сырья для нефтехимии и конструкционных материалов.