

ВНЕДРЕНИЯ НОВШЕСТВО В УСТАНОВУ ПИРОЛИЗА

Аннотация: Внедрение новейших разработок, для увеличения выхода целевых продуктов, в нефтехимическое производство. Путем углубления переработки углеводородного сырья.

Ключевые слова: печь, пиролиз, этилен, пропилен, СВЧ.

Annotation: Introduction of the latest developments to increase the output of target products in petrochemical production. By deepening the processing of hydrocarbon raw materials.

Keywords: furnace, pyrolysis, ethylene, propylene, UHF (ultra-high frequency).

Процесс термического пиролиза углеводородного сырья остаётся основным способом получения низших олефинов — этилена и пропилена. Существующие мощности установок пиролиза составляют 113,0 млн.т/год по этилену или почти 100 % мирового производства и 38,6 млн.т/год по пропилену или более 67 % мирового производства.

Одним из базовых видов полуфабрикатов, служащим для производства целой гаммы нефтехимической продукции, является этилен (сырьем для производства этилена выступают этан и пропан, получаемые, как правило, из попутного нефтяного газа, а также прямогонный бензин – нефтя). Применение этилена в дальнейших нефтехимических переделах, как правило, не отличается широким разнообразием. Основным продуктом, получаемым из

этилена, является полиэтилен (на его изготовление приходится 61 % данного полуфабриката).

Спрос на этилен тесно связан с экономическими циклами. В 2010 году производство этилена в мире составляло 90,4 млн тонн, стоимость оценивалась в 60 млрд долларов. Средний годовой рост производства этилена с 1997 года составляет 3,9 %.

Становление нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, как отрасли, произошло после внедрения деструктивных процессов переработки нефти и нефтепродуктов - крекинга и пиролиза, а затем и синтеза из полученных продуктов необходимых соединений. Несмотря на интенсивные исследования по разработки новых методов пиролиза, за последние 40-50 лет все изменения в этой технологии касались изменения конструкций печей и радиантных змеевиков - трубчатых реакторов. В результате, выход этилена на современной печи пиролиза типа SRT-VI фирмы ABB Lummus Global составляет 30 % масс, максимальная возможная нагрузка по сырью составляет 40 т/час. Дальнейшее увеличение выходов этилена и других продуктов термического пиролиза при сохранении селективности, высоких нагрузок по сырью, пробегов печей и ряда других показателей проблематично.

На данный момент, единственным освоенным промышленным процессом пиролиза углеводородного сырья, остаётся термический пиролиз в трубчатых печах, обладающий рядом существенных недостатков:

- высокими температурами;
- использованием большого количества энергоносителей на различных стадиях;
- необходимость постоянного выжига образующегося кокса и т.д.

В проекте предлагается в печь пиролиза подавать совместно с прямогонным бензином бутановую фракцию, что приведет к увеличению

выходы этилена, снижению выхода кокса и расходной нормы на бензиновую фракцию.

Наиболее распространенным методом является пиролиз с внешним обогревом. Основным реакционным аппаратом является трубчатая печь, используемая и в других процессах нефтепереработки и нефтехимии. Сырье перемещается в печи по трубам, которые обогреваются за счет тепла, получаемого при сгорании газообразного или жидкого топлива. Во избежание чрезмерного образования продуктов уплотнения сырье разбавляют водяным паром до 50% (масс). Несмотря на это в трубах постепенно накапливается кокс, и для его удаления печи периодически останавливают и очищают.

Вместо устаревших печей малой производительности (4-6 тыс. т этилена в год) теперь применяют более мощные агрегаты, отличающиеся высоким теплонапряжением, жестким режимом работы и малым временем пребывания сырья. В старых печах пиролиз проводился при температуре 700-750°C, что не позволяло достичь высокого выхода наиболее ценного продукта — этилена. Сейчас процесс пиролиза осуществляют в «этиленовом режиме», т. е. при 850-870 °С. Из других усовершенствований следует отметить применение панельных беспламенных горелок, вертикальное расположение труб, их двухсторонний обогрев, блокирование в одном корпусе нескольких топочных камер большого размера, градиентный способ обогрева, при котором на каждом участке труб создается оптимальная температура, соответствующая протекающей в данном месте стадии пиролиза.

Продукты пиролиза выходят из трубчатой печи с температурой 850-870 °С. Во избежание полимеризации олефинов и осмоления их нужно быстро охладить до 500-700°C, т. е. подвергнуть «закалке». Ранее для этой цели служили закалочные аппараты, в которых быстрое охлаждение достигалось за счет впрыскивания водного конденсата. Теперь применяют закалочно-испарительные аппараты (ЗИА), представляющие собой газотрубные котлы-утилизаторы. В результате высокой линейной скорости продуктов пиролиза,

движущихся по трубам, предотвращается оседание твердых частиц на стенках, увеличивается коэффициент теплопередачи и достигается быстрое охлаждение до 350-400 °С. За счет этого тепла из водного конденсата, поступающего в ЗИА, генерируется пар высокого давления (11-13 МПа), который отделяется в паросборнике 6, перегревается до 450 °С в одной из секций печи / и затем используется для привода турбокомпрессоров.

Зависимость температуры (в точке на выходе из реактора) и времени пребывания в процессе пиролиза при постоянном значении носит обратно пропорциональный характер. Поэтому выходы этилена возрастают при уменьшении времени пребывания, но при условии равенства. До недавнего времени этот критерий часто использовали для сопоставления условия процесса и представления его результатов - выходов продуктов. Однако недостатком этого является то, что достоверные сведения о ходе кривых температуры, давления и увеличения объема реагентов по длине реактора, как правило, отсутствуют, а принятый за основу при расчете критерии углеводород - н-пентан во многих видах сырья для пиролиза не содержатся.

При пиролизе газообразных продуктов селективность рекомендуется определять, как отношение образовавшегося этилена к количеству превращенного сырья, которое в данном случае легко может быть найдено. Однако, при пиролизе жидких видов сырья практическое применение степени превращения компонентов исходного сырья трудоемко и недостаточно точно. В этом случае целесообразно принять за меру селективности отношение выхода метана, как количественно преобладающего побочного продукта, к выходу этилена (или алкенов C_2-C_4). Повышению селективности пиролиза способствует подавление вторичных реакций разложения целевых продуктов - олефинов - при достаточной степени осуществления первичных реакций, ведущих к их получению.

Важным фактором, влияющим на селективность процесса, является давление в зоне реакции, точнее - парциальное давление углеводородной

части реагирующего потока. Этилен и другие низшие олефины образуются в результате первичных реакций первого кинетического порядка, степень превращения сырья по этим реакциям от давления не зависит, но олефины реагируют дальше, превращаясь в продукты полимеризации или конденсации и степень их превращения по этим направлениям пропорционально парциальному давлению. Парциальное давление углеводородной части реагирующей смеси определяется суммарным давлением в реакторе и разбавлением сырья водяным паром.

С увеличением разбавления углеводородов водяным паром снижается коксообразование в реакторе, так как уменьшается скорость реакции второго и более высоких кинетических порядков, ведущих к получению высокомолекулярных соединений - предшественников кокса. Степень разбавления различных видов сырья паром меняется обычно в зависимости от склонности его к коксообразованию.

Для увеличения выхода целевых продуктов разрабатываются различные методы. Наиболее перспективным из них является использование СВЧ (сверхвысокочастот).

Известны методы интенсификации химических процессов с применением электромагнитных воздействий сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона. СВЧ-обработке подвергается один из компонентов реакционной смеси - вода в жидком состоянии с неорганическими соединениями, из которой впоследствии получают пар разбавления, используемый в циклах дегидрирования или пиролиза, в результате чего происходит увеличение выхода целевых продуктов.

Указанный технический результат достигается тем, что в способе дегидрирования и пиролиза углеводородного сырья в присутствии водяного пара, полученного из воды, подвергнутой воздействию электромагнитного поля сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона, особенностью является то, что воду предварительно подготавливают путем ввода в нее неорганических

соединений в виде солей и/или оксидов металлов, при этом изменяя вид и количество неорганических соединений, вводимых в подготавливаемую воду, регулируют выход целевых продуктов дегидрирования и пиролиза углеводородного сырья.

Интенсификация процесса пиролиза объясняется следующим образом. Введенные в воду ионы солей металлов покрываются гидратными оболочками, которые препятствуют ассоциации примесей. Посредством воздействия на подготовленную воду электромагнитным полем СВЧ диапазона происходит срыв гидратных оболочек с ионов примесей и формирование центров роста неорганических структур. Далее вода направляется в перегреватель, а затем непосредственно поступает в пиролизную печь. Поток углеводородов и пара с большой скоростью проходит пиролизную печь (менее 1 секунды). В это время начинаются неравновесные процессы формирования частиц в центрах роста. Формирование частиц происходит за очень короткое время, поэтому полученные частицы являются исключительно химически активными.

Таким образом, на процесс деструкции углеводородов начинают воздействовать не только температура, парциальное давление углеводородов, а также и активные частицы, выступающие в качестве катализатора. Что, в свою очередь, приводит к более глубокой переработке сырья и увеличению выхода целевых продуктов.

Пиролиз бензиновой и керосиногазойлевой фракций проводили при температуре пиролиза 815-855°C с шагом 10°C, времени контакта 0.45 сек, массовом соотношении пар:сырье - 0.4:1.0. Данные условия характерны для пиролиза данных фракций в промышленных печах. Сравнительный анализ результатов опытов проведения пиролиза в присутствии дистиллированной и технологической воды, предварительно подвергшихся воздействию электромагнитного поля СВЧ диапазона, показывает, что использование воды, содержащей примеси, приводит к увеличению выхода этилена, в среднем, на

2.5% масс. за счет более глубокого разложения исходного сырья. Выход метана, в среднем, увеличивается на 1.0% масс., что также связано с более высокой конверсией сырья. Выходы пропилена и бензола практически остаются на том же уровне, что и при обычном пиролизе, - прирост выходов составляют, в среднем, 0.3% масс. Конверсия н-бутана увеличивается в среднем на 2.5%. Использование предварительно обработанной технологической воды приводит к снижению коксообразования на 0.014% масс, или 14% отн.

Исходя из этого можно сказать, что увеличения выхода целевых продуктов можно достичь не только модификациями печи, но и использованием различных реагентов при подготовке сырья и воды подвергая их СВЧ.

Использованные источники:

1. Брагинский, О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. - М.: Наука, 2003.
2. Обзор рынков нефтехимических продуктов. Производство этилена в мире растет // Нефтехимический комплекс России. — 2005. — №4. - 20-22.
3. Бабаш, СЕ. Возможные направления развития технологии и конструктивного оформления процесса пиролиза углеводородного сырья / Е. Бабаш, Т.Н. Мухина // Химическая промышленность. — 1998. — №11. — 3-6.
4. Патент РФ №2415901, С10G, 9/36, публ. 10.04.2011 способ дегидрирования и пиролиза углеводородного сырья. Мюллер Райэн Фридрихович (RU), Иванов Валерий Васильевич (RU), Яруллин Рафинат Саматович (RU), Мустафин Харис Вагизович (RU), Лиакумович Алексей Григорьевич (RU), Амедьянова Раиса Ахтямовна (RU) [электронный ресурс] URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2415901> (дата обращения 23.01.2021).