

На правах рукописи

САЛАХОВ ИЛШАТ ИЛГИЗОВИЧ



**ПИРОЛИЗ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА С ДОБАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА
В ПРОИЗВОДСТВЕ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2005

Работа выполнена в Научно-технологическом центре ОАО «Нижнекамскнефтехим» и в Казанском государственном технологическом университете

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Зиятдинов Азат Шаймуллович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Лиакумович Александр Григорьевич
кандидат технических наук
Копылов Александр Юрьевич

Ведущая организация: Всероссийский научно-исследовательский
институт органического синтеза (г.Москва)

Защита состоится «22» сентября 2005 г. в «14» часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.05 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «18» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



М.В. Потапова

2006-4

2264785

30028

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Процесс пиролиза углеводородного сырья в трубчатых печах пиролиза на сегодняшний день остается единственно промышленно освоенным процессом мировой нефтехимической отрасли.

В настоящее время мощность отдельных этиленовых установок пиролиза достигает 1,0-2,8 млн.т/год против 100-140 тыс.т/год в начале 60-х гг. прошлого века. Выход этилена с современных бензиновых печей пиролиза типа SRT-VI, имеющих нагрузку по сырью 40 т/час, составляет, в среднем 30 % масс. на сырье.

Несмотря, на такой стремительный прогресс процесса пиролиза за последние 40 лет, современная сырьевая база и технологическое оснащение данного процесса практически не претерпели изменений.

Так, дефицит углеводородного сырья пиролиза ощущается на многих предприятиях, производящих низшие олефины. Это связано с увеличением спроса на этилен и пропилен, невысокой глубиной переработки нефти, низким выходом прямогонного бензина, использованием прямогонного бензина для получения бензола.

Проблема технологического оснащения этиленовых производств также не позволяет более полно использовать прямогонный бензин. Это связано с тем, что в составе этиленовых установок наряду с современными печами функционируют устаревшие малопроизводительные печи пиролиза типа SRT-I и SRT-II, максимальный выход этилена на которых составляет 25 и 26 % масс.

В ближайшее десятилетие функционирование данных печей пиролиза для производства низших олефинов будет продолжено, поскольку замена устаревших печей пиролиза этого типа требует больших финансовых вложений и времени для строительства и пуска новой печи пиролиза в эксплуатацию.

Следовательно, проблема увеличения производительности этиленовых установок, имеющих в своем составе устаревшие печи пиролиза, и более эффективного использования прямогонного бензина является весьма актуальной задачей.

Одним из путей решения данной проблемы может явиться внедрение в производство низших олефинов процесса пиролиза прямогонного бензина с добавлением водорода, а также вовлечения в этот процесс побочных негидрированной фракции C₃-пиролиза и гидрированной фракции C₅-пиролиза в качестве отдельных рецикловых потоков к потоку свежего сырья.

Это позволит увеличить сьем низших олефинов с устаревших печей пиролиза типа SRT-I или SRT-II и продолжительность их пробега, а также уменьшить расходные нормы сырья на 1 тонну производимых низших олефинов.

Работа выполнялась в соответствии с планом Программы развития приоритетных направлений науки в РТ на 2001-2005 гг. по направлению «Топливо-энергетические и сырьевые ресурсы, энергосберегающие технологии их освоения» утвержденной постановлением № 63 кабинета министров РТ от 06.02.2001.

Целью работы является установление оптимальных параметров процесса пиролиза прямогонного бензина в смеси с негидрированной фракцией C₅-пиролиза и гидрированной фракцией C₅-пиролиза с добавлением водорода.

Научная новизна. Показана принципиальная возможность использования негидрированной фракции C_5 -пиролиза и гидрированной фракции C_9 -пиролиза в качестве сырья пиролиза в смеси с прямогонным бензином и добавлением водорода.

Практическая значимость. Установлено, что оптимальным соотношением смеси прямогонный бензин : негидрированная фракция C_5 -пиролиза является массовое соотношение 96,0 : 4,0 %, смеси прямогонный бензин : гидрированная фракция C_9 -пиролиза – массовое соотношение 95,6 : 4,4 % при введении водорода в процесс пиролиза вышеуказанных смесей в массовом соотношении водород : сырье, равном 0,01 : 1 %.

Выданы исходные данные для проектирования подачи водорода, негидрированной фракции C_5 -пиролиза и гидрированной фракции C_9 -пиролиза в смеси с прямогонным бензином на промышленные печи пиролиза типа SRT-II этиленовой установки ОАО «НКНХ».

Разработана и внедрена принципиально новая пилотная установка, позволяющая интенсифицировать процесс пиролиза газообразного и/или жидкого углеводородного сырья в присутствии водяного пара и/или водорода.

Разработана и внедрена компьютерная программа для расчета состава продуктов пиролиза углеводородного сырья в присутствии водяного пара и/или водорода на основании показателей технологического режима процесса пиролиза и углеводородного состава пиролизного газа и пироконденсата, как в лабораторных, так и промышленных условиях, позволяющая в 3 раза сократить время расчета состава продуктов пиролиза.

Апробация работы. Отдельные главы диссертации были представлены на VI и VII международных конференциях по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002» и «Нефтехимия-2005» (Нижнекамск, 2002, 2005), международной научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия-2003» (Уфа, 2003), IV международной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2003), молодежной научно-практической конференции ОАО «НКНХ» «Молодые силы – производству» (Нижнекамск, 2004), молодежном научно-практическом семинаре ОАО «Татнефть» «Подготовка и переработка нефти» (Нижнекамск, 2004), международной научно-практической конференции «Современное состояние процессов переработки нефти» (Уфа, 2004), международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия-2005» (Уфа, 2005).

Публикация работы. По теме диссертации опубликовано 4 статьи, 5 тезисов докладов, получены 1 патент РФ на изобретение, 1 патент РФ на полезную модель.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 177 наименований, а также 3 приложений. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста, включающего 37 таблиц и 51 рисунок.

Благодарность. Автор выражает благодарность профессору кафедры ХТТИНГ КГТУ, д.т.н. Диярову И.Н., лабораториям нефтепереработки и пиролиза, хроматографии НТЦ ОАО «НКНХ» во главе с к.т.н. Екимовой А.М. и Кияненко Г.В. за практическую помощь и консультации в выполнении и обсуждении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и новизна работы, определена цель и сформулированы задачи исследований.

В первой главе изложены современное состояние производства низших олефинов, аналитический обзор работ по пиролизу углеводородного сырья в присутствии, как водорода, так водорода и водяного пара, механизм пиролиза углеводородов в присутствии водорода.

Анализ работ по пиролизу прямогонного бензина в присутствии водяного пара с добавлением водорода показывает принципиальную возможность проведения данного процесса в промышленных условиях с увеличением выхода суммы низших олефинов, концентрации ароматических углеводородов C_6-C_8 в пироконденсате и уменьшением выхода тяжелой смолы пиролиза и кокса. Однако, наблюдаемое при этом увеличение содержания водорода и метана в пирогазе при внедрении в производство может вызывать значительные энергетические затраты на компримирование и разделение пирогаза. Вместе с тем, результаты пиролиза этана в присутствии водяного пара с добавлением водорода в промышленных условиях показывают возможность подбора оптимального количества водорода и условий пиролиза, позволяющих избежать вышеуказанных затрат. Но в литературе нет достоверных данных, как по точному количеству вводимого водорода на пиролиз прямогонного бензина, так и по оптимальным условиям ведения данного процесса промышленных условиях, не вызывающих значительных затрат на компримирование и разделение пирогаза. Также в литературе отсутствуют данные по вовлечению негидрированной фракции C_5 -пиролиза и гидрированной фракции C_6 -пиролиза в качестве составного компонента прямогонного бензина для использования в качестве сырья пиролиза.

Основным моментом пиролиза углеводородов в присутствии водорода является то, что его радикально-цепной механизм развивается за счет атомов водорода, а метильный и этильный радикалы, являющиеся основными β -радикалами, ведущими цепной механизм обычного пиролиза, образуется лишь в реакциях зарождения цепи и вступают главным образом в реакцию замещения с атомом водорода, минимально участвуя в продолжении цепного механизма пиролиза.

В второй главе представлены исходные углеводородное сырье и вспомогательные материалы, описание лабораторной установки пиролиза, методика проведения и обработка результатов эксперимента, расчет состава продуктов пиролиза на пропущенное сырье.

В качестве углеводородного сырья использовали прямогонный бензин (углеводородный состав: *n*-парафины – 29,57 % масс., изопарафины – 35,94 % масс., нафтены – 28,38 % масс., ароматические углеводороды – 5,93 % масс., непредельные углеводороды – 0,18 % масс.; пределы кипения 45 – 167 °C; плотность 0,708 г/см³; молекулярная масса (ММ) – 96), а также его смеси:

1) с негидрированной фракцией C_5 -пиролиза (углеводородный состав: *n*-парафины – 5,58 % масс., изопарафины – 5,18 % масс., нафтены – 2,82 % масс.,

ароматические углеводороды – 0,51 % масс., непредельные углеводороды – 85,91 % масс.; пределы кипения 34 – 63 °С; плотность 0,705 г/см³; ММ – 70) в массовом соотношении 94,5 : 5,5 % и 96,0 : 4,0 %;

2) с гидрированной фракцией C₉-пиролиза (углеводородный состав: *n*-парафины – 0,95 % масс., изопарафины – 3,84 % масс., нафтены – 24,73 % масс., ароматические углеводороды – 65,91 % масс., непредельные углеводороды – 3,24 % масс.; пределы кипения 56 – 188 °С; плотность 0,878 г/см³; ММ – 116) в массовом соотношении 77,8 : 22,2 %, 88,9 : 11,1 % и 95,6 : 4,4 %

Постановку экспериментов осуществляли на пилотной установке пиролиза, схема которой представлена на рисунке 1.

При проведении эксперимента выход газовой части продуктов реакции пиролиза – пирогаза – определяли газовыми часами, жидкой продуктов пиролиза – весовым методом. Жидкие продукты пиролиза разделяли на легкую (пироконденсат) и тяжелую смолу пиролиза по ГОСТ 2177-99.

Углеводородный состав сырья пиролиза, пирогаза и пироконденсата анализировали по газохроматографическим методикам НТЦ ОАО «НКНХ».

Количество образовавшегося кокса определяли по привесу аскарита при выжиге кокса кислородом воздуха.

Расчет состава продуктов пиролиза на пропущенное сырье рассчитывали по методике ВНИИОС.

В третьей главе представлены результаты исследований, как пиролиза прямогонного бензина, так и его смесей с негидрированной фракцией C₅-пиролиза и гидрированной фракцией C₉-пиролиза с добавлением водорода, а также влияние углеводородного состава сырья на распределение продуктов пиролиза в присутствии водорода.

Пиролиз прямогонного бензина с добавлением водорода проводили при следующих условиях: температура пиролиза 815÷845 °С, время контакта – 0,45 с., массовые отношения пар : сырье – 0,5 : 1 % и водород : сырье – (0÷0,04) : 1 %. Условия проведения лабораторных экспериментов были выбраны из режимов работы печи пиролиза типа SRT-II завода Этилена ОАО «НКНХ», для которой оптимальным режимом работы является температура пиролиза – 845 °С, время контакта – 0,45 с., массовое отношение пар : сырье – 0,5 : 1 %. При этом выход этилена на сырье составляет 26,0 % масс., пропилена – 15,5 % масс., средняя продолжительность пробега печи в год – 5200 часов.

Лабораторные исследования пиролиза прямогонного бензина с добавлением водорода показали, что увеличение количества вводимого водорода от 0 до 0,04 % масс. от сырья приводит к увеличению выхода газовой части, и соответствующему уменьшению выхода жидкой части продуктов пиролиза. Увеличение выхода газовой части составляет, в среднем, 7,4 % масс., что обусловлено увеличением выхода этилена на сырье, в среднем, на 4,6 % масс. (Рис. 2а), водорода на 2,4 % масс. (Рис. 2б), метана на 3,2 % масс. (Рис. 2в) и этана на 1,7 % масс. на фоне уменьшения выхода бутиленов, в среднем, на 1,7 % масс. и дивинила – на 1,05 % масс.

Выход пропилена проходит через максимум при температуре пиролиза 815 °С,

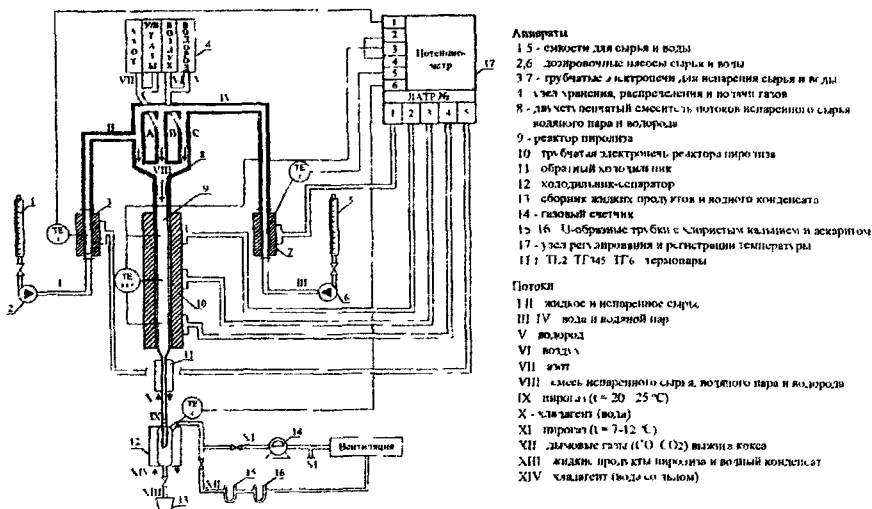


Рис.1 – Принципиальная схема пилотной установки пиролиза

825 °C и добавлении водорода до 0,015 % масс. от сырья, при дальнейшем повышении температуры пиролиза и количества добавляемого водорода, выход пропилена начинает снижаться (Рис 2а). Сумма выхода этилена и пропилена с повышением температуры пиролиза и количества вводимого водорода увеличивается (Рис 2а)

Из рисунка 2а видно, что пиролиз прямогонного бензина с добавлением водорода позволяет получить такой же выход низших олефинов, что и при обычном пиролизе прямогонного бензина в присутствии водяного пара, но при более низкой температуре. Так, при температуре 825 °C и количестве добавляемого водорода 0,01 % масс. от сырья, выход этилена на сырье составляет 25,67 % масс., пропилен – 15,37 % масс., соответственно, против выходов этилена и пропилена, равных 25,59 и 14,26 % масс., при температуре 835 °C в присутствии только водяного пара.

Снижение выхода жидкой части продуктов пиролиза с увеличением количества вводимого водорода до 0,04 % масс. от сырья для исследованных температур пиролиза связано с уменьшением выхода жидких фракций C_5 -пиролиза, в среднем, на 2,3 % масс., неароматических углеводородов C_6 - C_8 -пиролиза – на 3,1 % масс. и тяжелой смолы пиролиза (ТСП) – на 1,56 % масс. (Рис. 2г). При этом пироконденсат становится более ароматизированным за счет сохранения содержания ароматических углеводородов (АРУ) C_6 - C_8 на уровне содержания этих углеводородов в пироконденсате обычного пиролиза.

Отличием от обычного пиролиза при пиролизе прямогонного бензина с добавлением водорода является увеличения выхода бензола, в среднем, на 1,75 % масс. на сырье (Рис. 2д) и, соответствующее, уменьшение содержания ароматических углеводородов C_7 - C_8 , что связано с протеканием реакции гидроде-

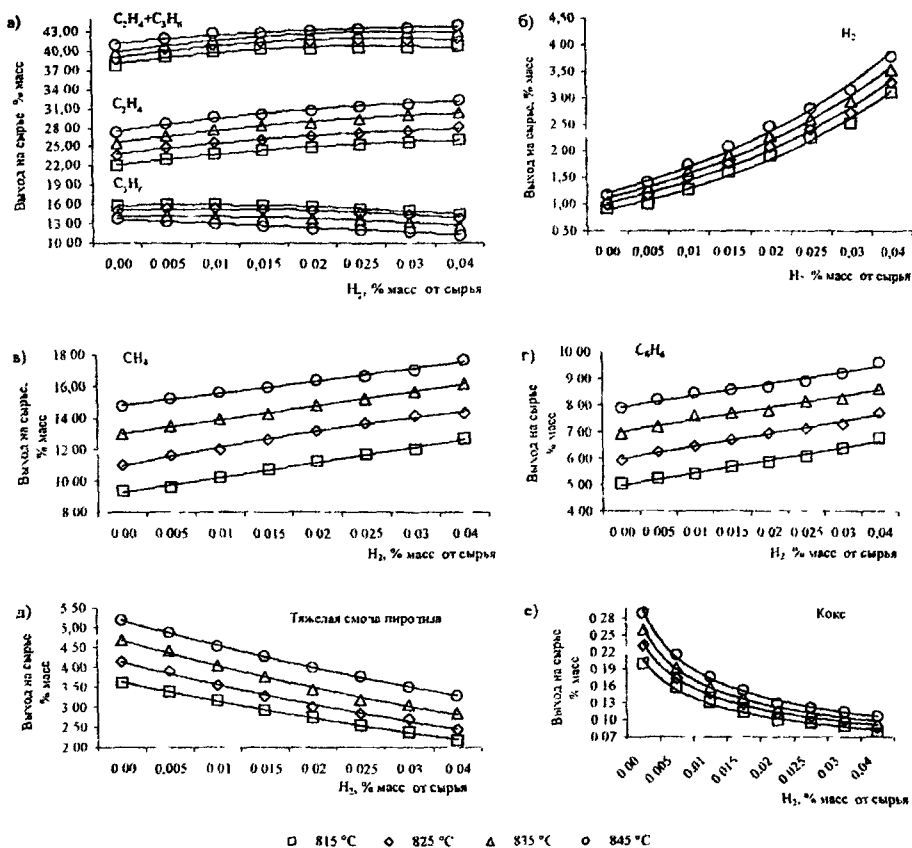


Рис 2 - Выход на сырье в зависимости от количества добавляемого водорода и температуры пиролиза
а) этилена пропилена и их суммы б) водорода, в) метана, г) бензола д) тяжелой смолы пиролиза, е) кокса

алкилирования последних в присутствии водорода.

Из рисунка 2е видно, что пиролиз прямогонного бензина с добавлением водорода характеризуется меньшим коксообразованием (в среднем, уменьшение 0,15 % масс.), причем образование, как кокса, так и ТСП, тем меньше, чем большее количество водорода вводится в систему пиролиза. Так, образование смолы пиролиза и кокса при температуре пиролиза 845 °C и добавлении водорода от 0 до 0,04 % масс. от сырья образование ТСП и кокса уменьшается с 5,19 % масс. до 3,29 % масс. и с 0,29 % масс. до 0,11 % масс., соответственно.

Процесс пиролиза прямогонного бензина с добавлением водорода от 0 до 0,04 % масс. от сырья и повышением температуры от 815 до 845 °C начинает протекать более в жестких условиях, стремясь к этиленовому режиму работы (Рис. 3а). Селективность процесса при этом снижается, в среднем, на 16 % (Рис. 3б)

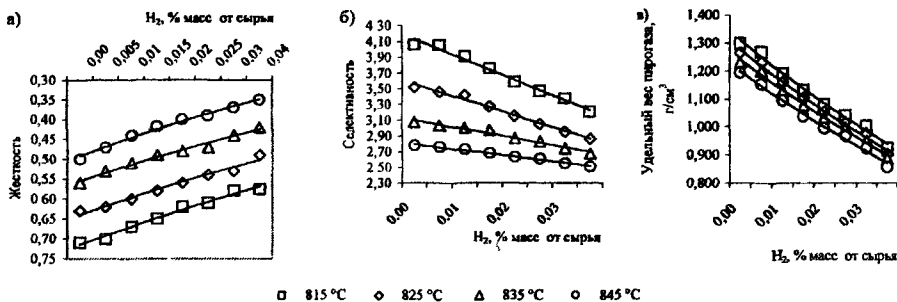


Рис 3 – Жесткость (а), селективность (б) и удельный вес пирогаза (в) процесса в зависимости от количества добавляемого водорода и температуры пиролиза

из-за увеличения выхода побочного метана (Рис. 2в). Удельный вес пирогаза снижается, в среднем, на 31% (Рис. 3в) из-за увеличения содержания в пирогазе водорода (Рис.2б).

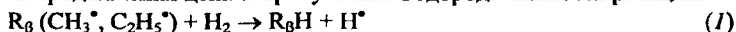
Таким образом, лабораторные исследования прямогонного бензина с добавлением водорода применительно к условиям работы печи пиролиза типа SRT-II показали, как положительные стороны процесса: увеличение выхода суммы низших олефинов, бензола, уменьшение смоло- и коксообразования, снижение температуры пиролиза на 10 °С, так и отрицательные: увеличение выхода водорода и метана при количестве вводимого водорода выше 0,01 % масс. от сырья, независимо от температуры пиролиза, что уменьшает селективность процесса, а в промышленных условиях приведет к увеличению нагрузки на компрессор цеха газоразделения.

Вместе с тем, исходя из того, что поступающий на компрессор этиленовой установки ОАО "НКНХ" пирогаз должен иметь удельный вес не менее 1,1 г/дм³, то анализ данных проведенных лабораторных исследований показывает, что внедрение процесса прямогонного бензина с добавлением водорода на печи пиролиза типа SRT-II следует осуществлять при температуре пиролиза – 825+835°С, массовых отношениях пар : сырье – 0,5 : 1 % , водород : сырье – (0,005+0,01) : 1 %.

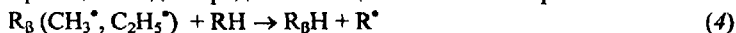
Средний удельный вес пирогаза при этом составит 1,200 г/дм³, увеличение выхода этилена на сырье, в среднем, – 2,0 % масс., бензола – 0,6 % масс., уменьшение смоло- и коксообразования – 0,61 % масс. и 0,09 % масс., соответственно, выход пропилена и дивинила сохранится на уровне обычного пиролиза прямогонного бензина (таблица 1).

Представленные выше экспериментальные данные распределения продуктов процесса пиролиза прямогонного бензина с добавлением водорода полностью согласуются с представлениями о механизме пиролиза углеводородов в присутствии водорода. Основным отличием механизма пиролиза в присутствии водорода от механизма обычного пиролиза заключается в том, что реакции атома водорода с углеводородными молекулами протекают с константами скорости на два-три порядка большими, чем такие же реакции метильного и этильного радикалов. В результате чего процесс пиролиза ускоряется в $k_1[H_2]/k_2[M]$ раз, где $[M]$ –

концентрация подвергающегося пиролизу углеводорода, k_1 и k_2 – константы скорости метильного или этильного радикала с водородом и углеводородом M , а стадией продолжения цепи в присутствии водорода являются реакции:



вместо реакций стадии продолжения цепи обычного пиролиза



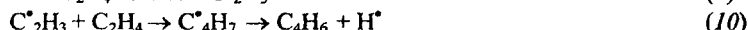
где RH – атакуемый углеводород.

Увеличение выхода этилена в присутствии водорода связано с усиленным

протеканием реакций



вместо реакций обычного пиролиза



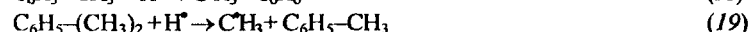
Уменьшение выходов пропилена и дивинила увеличением роли реакций



вместо обычного пиролиза



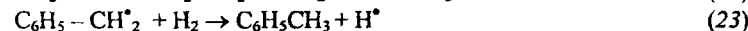
Увеличение выхода метана, этана и бензола в присутствии водорода объясняется протеканием реакций замещения метильного и этильного радикалов водородом и реакцией гидродеалкилирования толуола и ксилолов



Уменьшение выхода ТСП и кокса в присутствии водорода происходит из-за уменьшения образования аллильных и бензильных радикалов, являющихся предшественниками кокса, поскольку вместо реакций обычного пиролиза



протекают реакции



Причиной уменьшения коксообразования является увеличение концентрации атомов водорода в газовой фазе, поскольку скорость образования пироуглерода в газовой фазе является больше функцией концентрации атомов водорода, нежели

Таблица 1 – Оптимальные условия внедрения процесса пиролиза прямогонного бензина и его оптимальных смесей с негидрированной фракцией C_7 -пиролиза и гидрированной фракцией C_9 -пиролиза с добавлением водорода на печи пиролиза типа SRT-II и ожидаемые выхода продуктов пиролиза на сырье (% масс.).

Сырье пиролиза	Прямогонный бензин						Смесь №1*		Смесь №2**	
	825 °C			835 °C			825 °C	835 °C	825 °C	835 °C
Время контакта	0,45 с			0,45 с			0,45 с		0,45 с	
Массовое отношение водяной пар : сырье, %	0,5 : 1			0,5 : 1			0,5 : 1		0,5 : 1	
водород : сырье, %	***	0,005 : 1	0,01 : 1	***	0,005 : 1	0,01 : 1	0,01 : 1		0,01 : 1	
Водород	0,99	1,20	1,51	1,07	1,29	1,60	1,40	1,45	1,39	1,50
Метан	11,02	11,63	12,01	12,99	13,48	13,93	13,30	13,78	12,57	14,12
Этан	3,14	3,42	3,61	3,31	3,51	3,75	3,60	3,62	3,58	3,69
Этилен	23,73	24,89	25,67	25,59	26,75	27,72	25,36	26,97	25,05	27,00
Ацетилен	0,21	0,28	0,22	0,25	0,32	0,38	0,30	0,34	0,31	0,37
Пропан	0,40	0,40	0,44	0,39	0,34	0,37	0,38	0,37	0,40	0,35
Пропилен	15,05	15,40	15,37	14,26	14,15	14,09	14,63	13,47	14,40	13,37
МА+аллен	0,46	0,47	0,35	0,43	0,49	0,42	0,53	0,53	0,52	0,55
Σ бутанов	0,85	0,76	0,70	0,61	0,57	0,48	0,63	0,50	0,54	0,47
Σ бутиленов	6,67	5,86	5,63	4,96	4,86	4,61	5,56	4,35	5,62	4,01
Дивинил	4,89	4,76	4,60	4,82	4,68	4,51	4,44	4,12	4,39	4,12
Σ у/в C_3	7,47	7,08	6,90	6,87	6,19	5,53	6,54	5,97	6,15	5,21
Σ неар у/в C_6-C_8	8,87	8,31	7,77	6,79	6,07	5,51	5,50	4,84	7,26	5,69
Бензол	5,94	6,26	6,47	6,95	7,20	7,61	6,95	8,36	7,10	8,42
Толуол	2,86	2,77	2,75	2,95	2,87	2,80	3,12	2,95	3,05	3,09
Σ кислотов	0,93	0,89	0,86	0,80	0,81	0,81	1,23	1,19	1,10	0,94
Этилбензол	0,37	0,33	0,30	0,32	0,34	0,27	0,44	0,39	0,49	0,34
Стирол	0,70	0,64	0,60	0,72	0,75	0,75	1,01	1,11	1,13	1,16
Σ неар у/в C_9	0,55	0,30	0,24	0,40	0,34	0,32	0,36	0,46	0,40	0,34
Σ ар у/в C_9	0,53	0,38	0,29	0,34	0,32	0,33	0,28	0,54	0,30	0,28
ТСП	3,91	3,52	3,31	4,68	4,41	4,05	4,28	4,51	4,07	4,79
Кокс	0,23	0,17	0,15	0,26	0,19	0,16	0,16	0,18	0,18	0,19
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Удельный вес пирогаза, г/дм ³	1,265	1,240	1,170	1,232	1,200	1,115	1,172	1,159	1,183	1,127
Газовые продукты	67,41	69,07	70,11	68,92	70,70	71,86	70,13	69,50	68,77	69,55
Жидкие продукты	32,36	30,76	29,74	30,82	29,30	27,98	29,71	30,32	31,05	30,26
Жесткость	0,63	0,62	0,60	0,56	0,53	0,51	0,58	0,50	0,57	0,50
Селективность	3,52	3,46	3,42	3,07	3,03	3,00	3,00	2,93	3,14	2,86

* – смесь прямогонного бензина с негидрированной фракцией C_7 -пиролиза в массовом отношении 96,0 : 4,0 %

** – смесь прямогонного бензина с гидрированной фракцией C_9 -пиролиза в массовом отношении 95,6 : 4,4 %

*** – обычный пиролиз прямогонного бензина

функцией химического строения пиролизуемых углеводородов.

Снижение температуры пиролиза с добавлением водорода объясняется тем, что водород имеет коэффициенты теплоемкости и теплопроводности, соответственно, в десять и четыре раза большие, чем у водяного пара, что при пиролизе в присутствии водорода вызывает резкое увеличение коэффициента теплопроводности реакционной смеси и коэффициента теплоотдачи от стенки ректора к пирогазу.

Влияние углеводородного состава сырья на распределение продуктов пиролиза в присутствии водорода изучали при температуре пиролиза – 835 °С, времени контакта – 0,45 с., массовом отношении пар : сырье – 0,5 : 1 %, водород : сырье – 0,01 : 1 %). Данные условия пиролиза были выбраны исходя из оптимальных условий процесса прямогонного бензина с добавлением водорода. В качестве сырья пиролиза использовали углеводородные фракции с пределами кипения 30 – 65 °С, 65 – 90 °С, 90 – 120 °С, 120 – 150 °С, 150 – 180 °С, выделенных из вышеуказанного прямогонного бензина в лабораторных условиях. Для сравнения выхода продуктов пиролиза с добавлением водорода был проведен обычный пиролиз выделенных фракций при вышеуказанных условиях.

Исследования показали, что выход газовых продуктов пиролиза в присутствии водорода с увеличением молекулярной массы (ММ) сырья также, как и у обычного пиролиза, уменьшается, однако, по сравнению с обычным пиролизом выход газовых продуктов выше, в среднем, на 2,8 % масс. на сырье (Рис. 4а). Выход этилена и пропилена, как и при обычном пиролизе, зависит от содержания в сырье нормальных и изопарафинов, соответственно, и чем выше их концентрация в сырье, тем больше выход этилена и пропилена. Выход низших олефинов при увеличении ММ фракций прямогонного бензина, как при обычном пиролизе, так и при пиролизе с добавлением водорода уменьшаются (Рис.4б), но выход этилена в присутствии водорода, в среднем, на 1,5 % масс. выше, а пропилена – на 0,5 % масс.

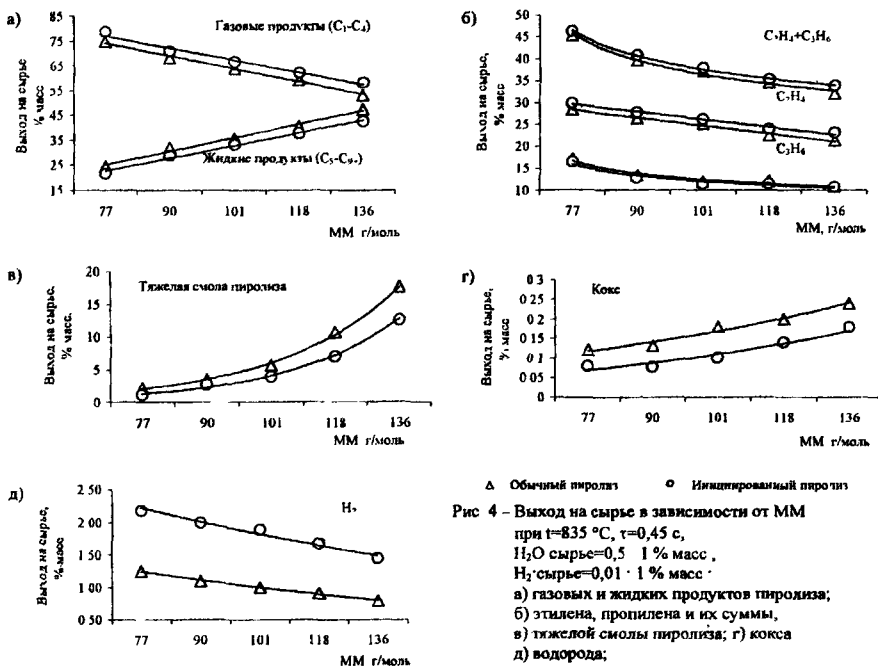


Рис 4 – Выход на сырье в зависимости от ММ при t=835 °С, τ=0,45 с, H₂O сырье=0,5 · 1 % масс., H₂ сырье=0,01 · 1 % масс. а) газовых и жидких продуктов пиролиза; б) этилена, пропилена и их суммы; в) тяжелой смолы пиролиза; г) кокса д) водорода;

ниже, что в итоге приводит к увеличению суммы низших олефинов на 1 % масс. на сырье (Рис.4б). Зависимость выхода дивинила от содержания в сырье нафтенов при обычном пиролизе, сохраняется и при пиролизе с добавлением водорода, однако выход дивинила при этом меньше, в среднем, на 0,2-0,4 % масс. на сырье.

При пиролизе с добавлением водорода увеличению выхода бензола наряду с реакцией диенового синтеза, характерной для обычного пиролиза, способствует также реакция гидродеалкилирования АРУ C_7-C_8 и алкилароматических углеводородов (ААРУ) C_9 , содержащихся в сырье пиролиза.

Пиролиз фракции 30 – 65 °С, содержащей 1,17 % масс. непредельных углеводородов с добавлением водорода, показал уменьшение ТСП и кокса с 2,14 % масс. и 0,12 % масс. при обычном пиролизе до 1,15 % масс. и 0,08 % масс., соответственно, что вероятно связано насыщением непредельных углеводородов водородом до соответствующих парафиновых углеводородов.

Пиролиз фракций 120 – 150 °С и 150 – 180 °С, содержащих, соответственно, 11,30 % масс. и 15,28 % масс. АРУ с добавлением водорода показал уменьшение выхода ТСП, в среднем, на 3,3÷3,7 % масс., кокса – на 0,06 % масс., по сравнению с обычным пиролизом этих фракций (Рис. 4в, 4г), при этом увеличение выхода АРУ C_6-C_8 составило, в среднем, 2,1 % масс. Это связано с увеличением концентрации водорода в газовой фазе по сравнению с обычным пиролизом (Рис. 4д).

Пиролиз смесей прямогонного бензина и негидрированной фракции C_5 -пиролиза в массовых соотношениях 94,5 : 5,5 % и 96,0 : 4,0 % проводили при температуре пиролиза 825 °С и 835 °С, времени контакта – 0,45 с., массовых отношениях водяной пар : сырье – 0,5 : 1 % и водород : сырье – (0÷0,04) : 1 %. Добавка водорода составляла, соответственно, 0 % масс., 0,005 % масс., 0,01 % масс., 0,02 % масс. и 0,04 % масс. от сырья

Как и ожидалось, добавление негидрированной фракции C_5 -пиролиза к прямогонному бензину при обычном пиролизе привело к увеличению смоло- и коксообразования, что отразилось на уменьшении выхода этилена (Рис.5а), пропилена (Рис.5б) и их суммы (Рис.5в.), по сравнению с обычным пиролизом чистого прямогонного бензина. Вместе с тем, обычный пиролиз исследуемых смесей приводит к увеличению АРУ C_6-C_8 (Рис.5д), в среднем, на 2,64 % масс. и 2,10 % масс., соответственно. Причиной этому является повышенное содержание непредельных углеводородов в вышеуказанных смесях (5,17 % масс. и 3,70 % масс., соответственно) при норме не более 0,2 % масс. в прямогонном бензине по ТУ-0251-009-05766801-93.

Пиролиз смесей прямогонного бензина и негидрированной фракции C_5 -пиролиза с добавлением водорода в количестве от 0,005 до 0,04 % масс. от сырья при температуре пиролиза 825 °С и 835 °С показывает, что выход суммы низших олефинов возрастает, в среднем, на 2,16 % масс. и 2,48 % масс. за счет увеличения выхода этилена на сырье с 24,26 % масс. до 27,60 % масс. и с 24,59 % масс. до 27,93 % масс., соответственно, на фоне уменьшения выхода пропилена с 14,24 % масс. до 13,06 % масс. и с 14,65 % масс. до 13,79 % масс. (Рис.5а-в). Также наблюдается увеличение выходов на сырье: водорода, в среднем, на 1,8 % масс.(Рис. 5г), метана – на 3 % масс. и этана – 1,4 % масс. на фоне незначительного уменьшения выходов:

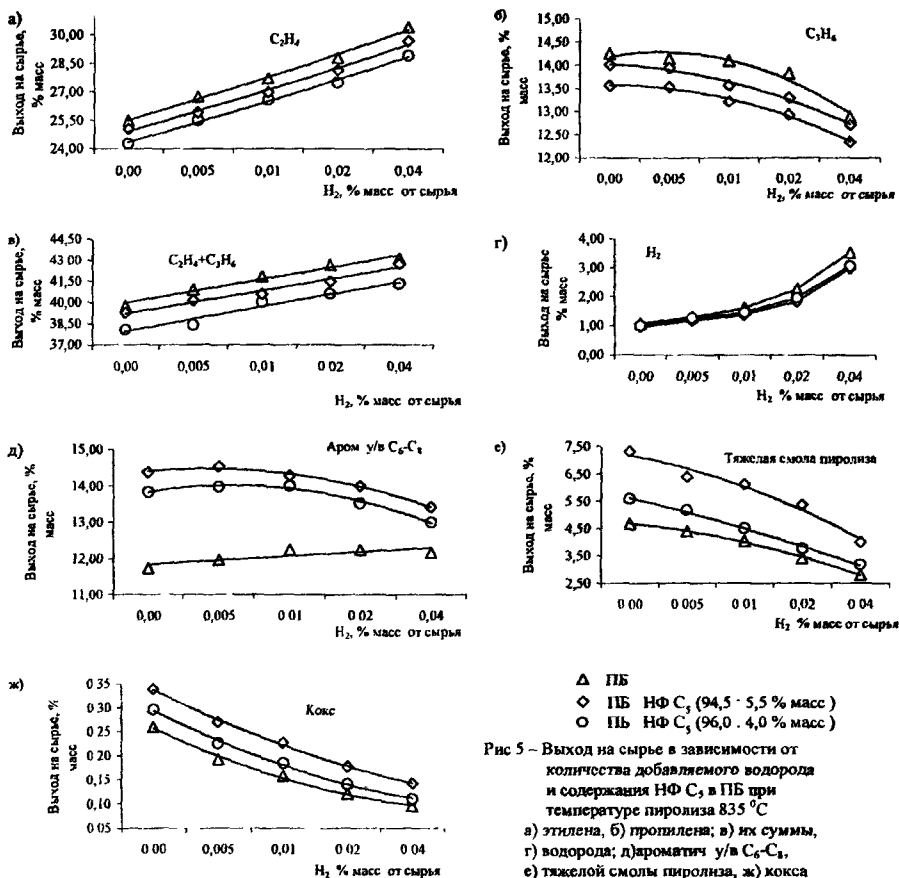


Рис 5 – Выход на сырье в зависимости от количества добавляемого водорода и содержания НФ C_3 в ПБ при температуре пиролиза 835 °С
 а) этилена, б) пропилена; в) их суммы, г) водорода; д) ароматич. у/в C_6-C_8 , е) тяжелой смолы пиролиза, ж) кокса

бутиленов на 0,9 % масс. и дивинила – на 0,5 % масс., что отразилось на общем увеличении выхода газовой части продуктов пиролиза, в среднем, на 7,2 % масс. и соответствующем уменьшении выхода жидких продуктов пиролиза. Уменьшение выхода жидких продуктов пиролиза происходит за счет уменьшения выхода на сырье углеводородов C_5 , в среднем, на 1,7 % масс., неароматических углеводородов C_6-C_8 – на 1,9 % масс. и ТСП – на 2,2 % масс. (Рис. 5е). Выход АРУ C_6-C_8 при вышеуказанных условиях, в среднем, на 2,0±2,5 % масс. (бензола на 1,0 % масс.) выше выхода АРУ C_6-C_8 обычного пиролиза прямогонного бензина (Рис.5д) при добавлении водорода не выше 0,01 % масс. от сырья. При увеличении количества водорода выше 0,01 % масс. от сырья, выход АРУ C_6-C_8 начинает уменьшаться, в среднем, на 0,7±0,9 % масс.

Уменьшение выхода АРУ C_6-C_8 , как и наблюдающееся уменьшение смоло- и коксообразование (Рис. 5е-ж), при пиролизе исследуемых смесей с добавлением

водорода объясняется, по-видимому, увеличением роли реакции восстановления непредельных углеводородов C_5 до более насыщенных водородом углеводородов, протекающих по типу реакций (16), (17). В пользу этого говорит и большее потребление водорода, наблюдаемое при пиролизе вышеуказанных смесей по сравнению с потреблением водорода при пиролизе чистого прямогонного бензина (Рис. 5г), причем потребление водорода тем больше, чем выше концентрация негидрированной фракции C_5 -пиролиза в прямогонном бензине. Проведенные исследования показали, что пиролиз смесей прямогонного бензина и негидрированной фракции C_5 -пиролиза характеризуется увеличением суммы низших олефинов и АРУ C_6-C_8 , а также уменьшением выхода побочных углеводородов C_5 и неароматических C_6-C_8 , ТСП и кокса. Однако, для промышленной реализации данного процесса, кроме ограничения по удельному весу пирогаза (в условиях ОАО "НКНХ" не менее 1,1 г/дм³), будет иметь место и ограничение по максимально возможному содержанию негидрированной фракции C_5 -пиролиза в прямогонном бензине во избежание повышенного смоло- и коксообразования. Исходя из вышеуказанных ограничений, а также анализа данных экспериментов, как чистого прямогонного бензина, так и его смесей с негидрированной фракции C_5 -пиролиза с добавлением водорода (Рис. 5а-ж), можно сделать вывод, что для промышленного использования в качестве сырья пиролиза наиболее оптимальным соотношением смеси прямогонного бензина и негидрированной фракции C_5 -пиролиза будет массовое соотношение 96,0 : 4,0 %. Внедрение процесса пиролиза данной смеси с добавлением водорода на печи пиролиза типа SRT-II следует осуществлять при температуре пиролиза 825÷835°C, времени контакта – 0,45 с, массовых отношениях пар : сырье – 0,5 : 1 %, водород : сырье – 0,01 : 1 %. Удельный вес пирогаза при этом составит не менее 1,159 г/дм³, увеличение выхода на сырье этилена, в среднем, – 1,38 % масс., АРУ C_6-C_8 – 1,01÷2,26 % масс., уменьшение коксообразования – 0,08 % масс, выход пропилена и ТСП останется на уровне обычного пиролиза прямогонного бензина (таблица 1).

Пиролиз смесей прямогонного бензина и гидрированной фракции C_9 -пиролиза в массовых соотношениях 77,8 : 22,2 %, 88,9 : 11,1 % и 95,6 : 4,4 % с добавлением водорода проводили при вышеуказанных условиях пиролиза смесей прямогонного бензина и негидрированной фракции C_5 -пиролиза.

Обычный пиролиз вышеуказанных смесей приводит к уменьшению выхода этилена (Рис.6а), пропилена (Рис.6б) и их суммы (Рис.6в) с увеличением смоло- и коксообразования (Рис. 6ж-з). Причиной этому является высокое содержание АРУ в вышеуказанных смесях по сравнению с чистым прямогонным бензином (19,27 % масс., 12,58 % масс. и 8,57 % масс., соответственно).

Результаты пиролиза смесей прямогонного бензина и гидрированной фракции C_9 -пиролиза в вышеуказанных соотношениях с добавлением водорода от 0,005 до 0,04 % масс. от сырья при температуре пиролиза 825 °С и 835 °С показали увеличение выхода на сырье газовых продуктов пиролиза, в среднем, на 7,5 % масс. с соответствующим уменьшением выхода жидких продуктов пиролиза. Выход газовой части продуктов пиролиза возрастает за счет увеличения выхода на сырье суммы низших олефинов, в среднем, на 3 % масс (Рис.6в), водорода – на 1,7 % масс.

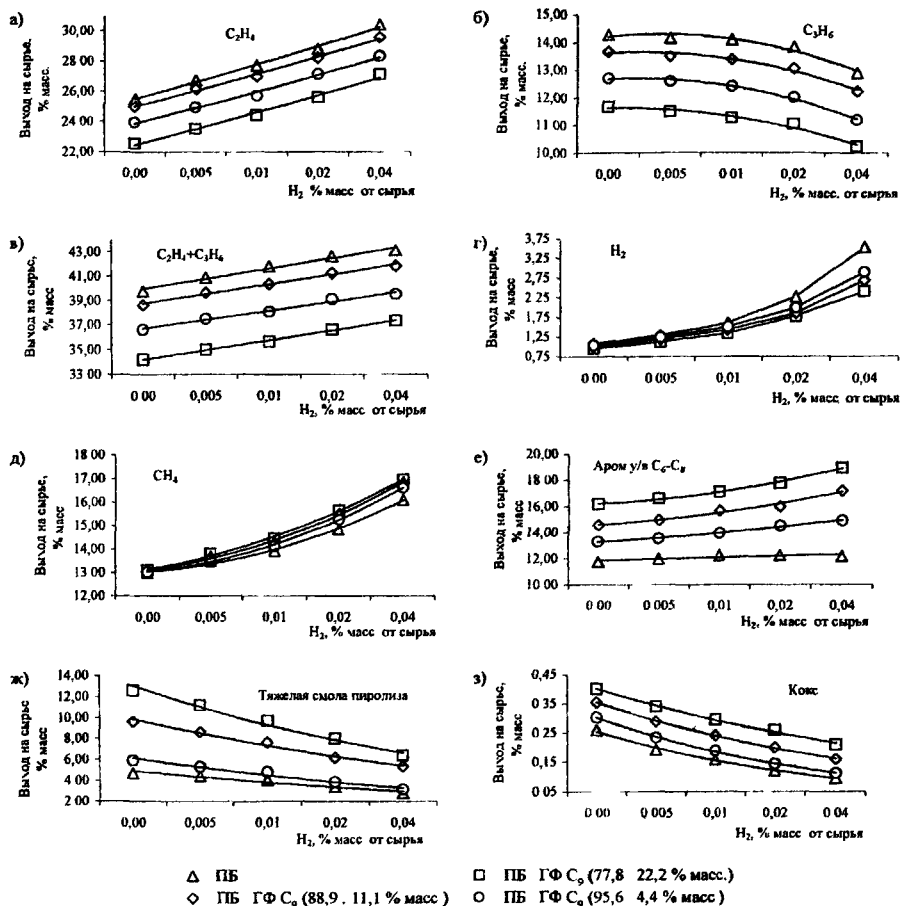


Рис 6 Выход на сырье в зависимости от количества добавляемого водорода и содержания ГФ C₉ в ПБ при температуре пиролиза 835 °С а) этилена, б) пропилена, в) их суммы, г) водорода, д) метана; е) ароматических у/в C₆-C₈, ж) тяжелой смолы пиролиза; з) кокса.

(Рис.6г), метана – на 3,8 % масс. (Рис.6д), этана – на 1,3 % масс. на фоне уменьшения выхода бутиленов – на 1,9 % масс. и дивинила – на 1,1 % масс.

Выход этилена на сырье при пиролизе вышеуказанных смесей с добавлением водорода при температуре 835 °С увеличивается с 22,55 % масс. до 27,13 % масс., с 23,94 % масс. до 28,32 % масс. и с 25,00 % масс. до 29,59 % масс. (Рис.6а) на фоне уменьшения выход пропилена с 11,66 % масс. до 10,23 % масс., с 12,69 % масс. до 11,19 % масс. и с 13,65 % масс. до 12,23 % масс., соответственно (Рис.6б).

Уменьшение выхода жидких продуктов пиролиза исследуемых смесей с добавлением водорода происходит за счет уменьшения выхода углеводородов C₅, в

среднем, на 1,9 % масс. неароматических углеводородов C_6-C_8 - на 2,4 % масс., ААРУ C_9 - на 0,9 % масс. и ТСП - на 4 % масс. Выход АРУ C_6-C_8 на сырье при температуре пиролиза 825 °С и 835 °С данных смесей значительно превышает выход АРУ C_6-C_8 на сырье пиролиза чистого прямогонного бензина с добавлением водорода (Рис. 6е). Разница в выходах тем выше, чем больше содержание гидрированной фракции C_9 -пиролиза в прямогонном бензине и большее количество водорода вводится в систему пиролиза. Увеличение выхода АРУ C_6-C_8 пиролиза вышеуказанных смесей с добавлением водорода по сравнению с выходом АРУ C_6-C_8 пиролиза чистого прямогонного бензина, по-видимому, объясняется увеличением роли протекания реакций гидродеалкилирования ААРУ C_9 , протекающих по типу реакций (16), (18), (19) и сопровождающихся увеличением выход метана (Рис. 6д) и потреблением водорода (Рис.6г). что согласуется с литературными данными. Увеличение роли протекания реакций гидродеалкилирования ААРУ C_9 (22), (23). объясняет также наблюдаемое снижение смоло- и коксообразования, в среднем, на 4 % масс. и 0,18 % масс. (Рис. 6ж-з).

Таким образом, исследования процесса пиролиза смесей прямогонного бензина и гидрированной фракции C_9 -пиролиза показали увеличение выхода на сырье метана, суммы низших олефинов, АРУ C_6-C_8 на фоне уменьшения выхода побочных углеводородов C_5 , неароматических C_6-C_8 , ААРУ C_9 , ТСП и кокса.

Для промышленной реализации данного процесса, решающим значением также будет ограничение по удельному весу пирогаза (не менее 1,1 г/дм³) и максимальному содержанию гидрированной фракции C_9 -пиролиза в прямогонном бензине. Исходя из этого, и анализа данных эксперимента чистого прямогонного бензина и его смесей с гидрированной фракции C_9 -пиролиза с добавлением водорода можно сделать вывод, что для использования в качестве сырья пиролиза наиболее оптимальным соотношением смеси прямогонного бензина и гидрированной фракции C_9 -пиролиза будет массовое соотношение 95,6 : 4,4 %. При этом внедрение процесса пиролиза данной смеси на печи пиролиза типа SRT-II следует осуществлять при температуре пиролиза 825÷835 °С, времени контакта - 0,45 с., массовых отношениях водяной пар : сырье - 0,5 : 1 %, водород : сырье - 0,01 : 1 %. Удельный вес пирогаза при этом составит не менее 1,159 г/дм³, увеличение выхода этилена на сырье, в среднем, - 1,40 % масс., АРУ C_6-C_8 - 1,13÷2,21 % масс., уменьшение коксообразования - 0,07 % масс, выход пропилена и ТСП останется на уровне обычного пиролиза прямогонного бензина (таблица 1).

В четвертой главе представлены технологические схемы осуществления процесса пиролиза, как прямогонного бензина, так и его оптимальных смесей с негидрированной фракцией C_5 -пиролиза и с гидрированной фракции C_9 -пиролиза с добавлением водорода в производственных условиях этиленового комплекса ОАО «НКНХ».

В пятой главе дана оценка технико-экономической эффективности внедрения процесса пиролиза, как прямогонного бензина, так и его оптимальных смесей с негидрированной фракцией C_5 -пиролиза и с гидрированной фракции C_9 -пиролиза с добавлением водорода в производство низших олефинов.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные технологические параметры процесса пиролиза, как прямогонного бензина, так и его оптимальных смесей с негидрированной фракцией C_5 -пиролиза и с гидрированной фракции C_9 -пиролиза с добавлением водорода.
2. Установлены оптимальные параметры процесса пиролиза прямогонного бензина с добавлением водорода: температура пиролиза $825 \div 835$ °С, время контакта 0,45 с, массовые отношения водяной пар : сырье 0,5 : 1 %, водород : сырье $(0,005 \div 0,01)$: 1 %. При этом, по сравнению с обычным пиролизом прямогонного бензина, наблюдается снижение температуры пиролиза на 10 °С, увеличение выхода этилена на сырье на 2,1 % масс., уменьшение смоло- и коксообразования на 0,63 % масс. и 0,10 % масс., соответственно. Средняя продолжительность пробега печи пиролиза типа SRT-II увеличится на 1000 ч/год.
3. Показана принципиальная возможность вовлечения побочных негидрированной фракции C_5 -пиролиза и с гидрированной фракции C_9 -пиролиза в качестве отдельных рецикловых потоков к свежему сырью пиролиза – прямогонному бензину – с добавлением водорода при массовых соотношениях 96,0 : 4,0 % и 95,6 : 4,4 %, соответственно.
4. Установлено, что проведение пиролиза каждой из оптимальных смесей при вышеуказанных условиях, по сравнению с обычным пиролизом прямогонного бензина, приводит к увеличению выхода этилена на сырье, в среднем, на 1,4 % масс., ароматических углеводородов C_6 – C_8 – на 2,2 % масс., уменьшению коксообразования на 0,07 % масс. Смолообразование остается на уровне обычного пиролиза прямогонного бензина. Экономия прямогонного бензина при вовлечении негидрированной фракции C_5 -пиролиза составит 4679 т/год, гидрированной фракции C_9 -пиролиза – 5091 т/год. Средняя продолжительность пробега печи пиролиза типа SRT-II увеличится на 500 ч/год.
5. Выданы исходные данные для проектирования подачи водорода, негидрированной фракции C_5 -пиролиза и гидрированной фракции C_9 -пиролиза в смеси с прямогонным бензином на промышленные печи пиролиза типа SRT-II этиленовой установки ОАО «НКНХ».
6. Получены патенты РФ на изобретение и полезную модель. Экономический эффект от внедрения данных разработок может составить выше 100 млн.руб.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Салахов, И.И. Гидрированная фракция C_5 -пиролиза - дополнительный источник сырья для производства низших олефинов [Текст] /А.Ш. Зиятдинов, И.Н.Дияров, А.М. Екимова, А.Х. Галиулина //Технология нефти и газа. – 2004. – №2. – С.62–66
2. Салахов, И.И. Инициированный пиролиз прямогонного бензина [Текст] / И.Н.Дияров, А.Ш. Зиятдинов, А.М. Екимова, Х.Х. Гильманов //Химическая промышленность сегодня. 2005. – № 9. – С.16 – 24

3. Салахов, И.И. Влияние углеводородного состава сырья на распределение продуктов процесса инициированного пиролиза [Текст] / А.Ш. Зиятдинов, И.Н.Дияров, А.М. Екимова, Х.Х Гильманов, А.Р. Шангареева//Химическая технология топлив и масел. – 2005. – № 5. – С.42–46
4. Салахов, И.И. Первые исследования в области пиролиза углеводородов в присутствии водорода [Текст] / А.Ш. Зиятдинов, И.Н.Дияров, А.М. Екимова //Материалы IV Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела – Уфа: «Реактив», 2004. – Т. 2. – Вып. 4. – С.185 – 192.
5. Пат. на полезную модель 32490 РФ, МПК 7 C10 G 1/00. Лабораторная установка для изучения реакций разложения углеводородов /Салахов И.И., Екимова А.М., Галиулина А.Х. – № 2003115819/20; Заявлено 29.05.2003; Опубл. 20.09.2003, Бюл. № 26 (IV). – С.731.
6. Пат. 2249611 РФ, МПК 7 C10 G 47/22, 9/14. Способ гидропиролиза углеводородного сырья /Салахов И.И., Зиятдинов А.Ш., Екимова А.М., Гильманов Х.Х., Бусыгин В.М. – № 2003136291/04; Заявлено 15.03.2003; Опубл. 10.04.2005, Бюл. №10
7. Салахов, И.И. Гидропиролиз гидрированной фракции C₉-пиролиза [Текст] / А.Ш. Зиятдинов, И.Н.Дияров, А.М. Екимова //Материалы научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия – 2003», г.Уфа, 2003 г. – С.177–179.
8. Салахов, И.И. Пиролиз смеси прямогонного бензина и ароматической фракции в присутствии водорода и водяного пара [Текст] / А.Ш. Зиятдинов, И.Н.Дияров, А.М. Екимова, В.М. Шатилов //В сб.науч.тр. «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов», г.Нижнекамск, 2004. – №7. – С.43–46.
9. Салахов, И.И. Некоторые проблемы в формировании жидкого сырья пиролиза завода Этилена ОАО «Нижнекамскнефтехим» [Текст] / Р.Р. Гильмуллин, А.Ш. Зиятдинов //В матер. семинара «Оптимизация производства: подготовка и переработка нефти», г.Нижнекамск, 2004 г. – С.54 – 55.
10. Салахов, И.И. Совместный пиролиз прямогонного бензина и бутановой фракции на этиленовой установке ОАО «Нижнекамскнефтехим» [Текст] / А.М. Екимова, А.Ш. Зиятдинов, Х.Х Гильманов, В.М.Шатилов //Материалы научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2005», г.Уфа, 2005 г. – С.115–117
11. Салахов, И.И. Некоторые аспекты внедрения в производство процесса инициированного пиролиза прямогонного бензина [Текст] / А.Ш. Зиятдинов, И.Н.Дияров, А.М. Екимова, Х.Х Гильманов //Материалы VI международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005», г.Нижнекамск, 2005 г. – С.155–157.

№ 25396

РНБ Русский фонд

2006-4

30028