

Казанский федеральный университет

Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

Kazan Federal University

Department of oil & gas technology and carbon materials

**Теоретические основы оптимизации установки пиролиза этан –
пропиленовой фракции**

**Theoretical foundations of optimization of the pyrolysis plant of ethane –
propylene fraction**

Тулибаев Азимжон Нематжонович, Tulibaev Azimjon Nematjonovich ¹

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ²

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов¹

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных
материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО),
и.о.руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ²

E-mail: Tulibaye777@gmail.com¹, kemalov@mail.ru²

Аннотация. Цель данной статьи: Изучение процесса пиролиза, Оптимизация установки пиролиза. Исследование замены печи SRT-I поз. 07 на печь нового поколения SRT-VI на примере ООО «Газпром нефтехим Салават» . Назначением процесса пиролиза — наиболее жесткой формы термического крекинга — является получение углеводородного газа с высоким содержанием непредельных, и в первую очередь этилена, поэтому часто установки пиролиза называют этиленовыми установками. Процесс может быть направлен и на максимальный выход пропилена или бутиленов и бутадиена.

Annotation. The purpose of this article is to study the pyrolysis process, optimize the pyrolysis plant. The study of replacing the SRT-I furnace item 07 with a new generation SRT-VI furnace on the example of «Gazprom Neftekhim Salavat» LLC. The purpose of the pyrolysis process — the most rigid form of thermal cracking — is to produce hydrocarbon gas with a high content of unsaturated, primarily ethylene, therefore pyrolysis plants are often called ethylene plants. The process can also be aimed at the maximum yield of propylene or butylenes and butadiene.

Ключевые слова: пиролиз, источник непредельных углеводородов, пирогаз, этан – пропиленовая фракция, смола пиролиза, кокс, сажа.

Keywords: pyrolysis, source of unsaturated hydrocarbons, pyrogas, ethane-propylene fraction, pyrolysis tar, coke, soot

Введение(Introduction)

Процесс пиролиза - основной источник непредельных углеводородов в наше время. В настоящее время происходит постоянный рост мировых мощностей по производству этилена. Но кроме ввода в строй новых установок также необходимо модернизировать существующие производства. Это возможно двумя путями: модернизацией блока газоразделения или самих печей пиролиза.

Большое распространение приобрел пиролиз в ходе Первой Мировой Войны (1914-1918), тогда начался большой спрос на метилбензол, выступающий в роли сырья для взрывчатки.

Пиролиз создает современные вещества с уникальными свойствами и является важнейшим этапом нефтехимии.

Пиролиз - высокотемпературный термолиз газообразного, среднестиллятного и легкого углеводородного сырья, который проводится при низком давлении и малой продолжительности.

Важно понимать, что первоначальные вещества трансформируются в иные виды и классы химических соединений, и, следовательно, свойства первоначальных веществ принципиально различаются от свойств продуктов.

Важнейшей группой продуктов пиролиза являются так называемые олефины. Под этой терминологией понимают этилен и пропилен.

Производство низших олефинов является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей нефтехимии. Этилен и пропилен являются основными промежуточными звеньями органического и нефтехимического синтеза, основой для крупносерийного производства полимерных материалов.

Впрочем, ключевой химической реакцией в процессе пиролиза является расщепление больших углеводородных цепей на маленькие, которые сопровождаются дегидрированием говоря другими словами удалением водородных молекул с образованием двойных связей.

Объект исследования: процесс пиролиза этан-пропиленовой фракций.

Предмет исследования: влияния технологических параметров, состава сырья на процесс пиролиза.

1 Теоретические основы оптимизации установки пиролиза этан – пропиленовой фракции

1.1 Характеристика сырья и продуктов

Пиролиз — термическое расщепление углеводородов ($>700^{\circ}\text{C}$) — является основным поставщиком сырья для нефтехимической и полимерной промышленности.

Продукты пиролиза по агрегатному состоянию подразделяются на газообразные (пирогаз), жидкие (смола пиролиза) и твердые (кокс, сажа) вещества. Состав реакционной смеси сложен. В настоящее время идентифицировано около 300 наименований, содержащихся в ней веществ.

Целевые продукты - низкомолекулярные олефиновые углеводороды (этилен, пропилен). К числу ценных побочных продуктов относятся олефины (бутилены, пентены, изопентены, гексены и пр.), диены (дивинил, изопрен, циклопентадиен и пр.), ароматические углеводороды группы БТК (бензол, толуол, ксилолы), конденсированные структуры (нафталин, фенантрен и т.д.). По масштабам потребления первое место среди продуктов пиролиза занимают этилен (C_2H_4) и пропилен (C_3H_6).

Основные области применения этилена включают производство: полиэтилена, стирола, поливинилхлорида, этиленгликоля, ацетальдегида, этанола, винилацетата, пропионового альдегида, пропионовой кислоты.

Основная часть потребления этилена 65 – 70% занимают пластмассы, 10% – производные этиленгликоля (в основном антифризы), 5% – растворители, 5%

– синтетические волокна и 10 –15% – другая продукция.

Пропилен используется в синтезе полипропилена, пропиленгликоля, изопропилбензола, изопропанола, аллилацетата, акрилонитрила, олигомеров ацетона, глицерина, оксоспиртов.

За рубежом расход этилена на производство полиэтилена составляет 50,0 %, винилхлорида — 18,5 %, окиси этилена — 12,5 %, этилбензола — 8,0 % и других продуктов — 33,0 %.

Фракция С4, образующаяся при пиролизе углеводородов (чистый бензин), содержит около 47 % бутадиена, 23 % изобутена и 25 % бутена. В нефтехимии 1,3-бутадиен используется в основном (75-85% от общего объема производства) для производства эластомеров, при этом в этом объеме преобладает 1,3-бутадиен, получаемый пиролизом.

Изобутилен в основном используется для производства пластмасс, спиртов, изопрена и изобутилметилового эфира.

Ароматические соединения, в том числе бензол, занимают второе место по значимости в сырьевой базе органического синтеза после низших олефинов.

Около 45% бензола идет на синтез этилбензола, 25% на производство фенола, 15% на гидрирование до циклогексана, 10% на производство хлорбензола и 10% на синтез анилина.

Такие ароматические углеводороды, как бензол, ксилолы, толуол, получают в ходе таких процессов, как риформинг, пиролиз, коксование угля. В США большую часть бензола получают риформингом — 50 %, на долю пиролиза приходится 25 %, dealкилирование толуола — 20 % и 5 % коксохимией.

Углеводородная фракция С4 в нашей стране направляется на производство синтетического каучука. Жидкие продукты пиролиза в России используются для получения бензола, растворителей, сырья для производства технического углерода, нефтяных смол, компонентов автомобильных бензинов и котельного топлива.

В настоящее время также проводятся исследования альтернативных вариантов использования смолы для пиролиза.

В частности, предлагается использовать высокомолекулярные компоненты пиролизной смолы в качестве фотосенсибилизаторов для разложения алифатических спиртов и жидких парафинов. Фотосенсибилизирующие свойства асфальтенов и смол, выделенных из тяжелых пиролизных смол, исследованы методами электронного парамагнитного резонанса и низкотемпературного фотолиза на примере разложения алифатических спиртов и жидких парафинов. Смолисто-асфальтеновые вещества, обладая высоким парамагнетизмом, легко подвергаются воздействию солнечного света, под действием которого по свободнорадикальному механизму протекают фотохимические и фотоокислительные процессы. Интенсивное образование спиртовых радикалов наблюдается при фотонном облучении замороженных растворов асфальтенов и смол ТСП в спиртовых матрицах. Использование тяжелых пиролизных смолистых асфальтеновых веществ в качестве фотосенсибилизаторов для разложения органических соединений имеет немаловажное значение, так как не требует специальной и тщательной очистки. Поглощающая способность смолисто-асфальтовых веществ в широком спектральном диапазоне перспективна и с точки зрения использования солнечной энергии.

В качестве сырья для процесса пиролиза используются различные углеводороды:

- газообразные (этан, пропан);
- тяжелые дистилляты;
- сырая нефть.

Основным сырьем, перерабатываемым пиролизом, являются газообразные углеводороды и бензин первого сорта. Эти два вида сырья дают более высокие выходы целевых продуктов при меньшем коксообразовании.

При выборе сырья также учитывается взаимосвязь требований в получаемой продукции, но основным фактором, составляющим основу сырья, является наличие определенных фракций переработки нефти и газа.

Решающая роль в формировании структуры ресурсной базы принадлежит обеспеченности ресурсами и способам переработки нефти и газа.

При выборе сырья для пиролиза в нашей стране в 60-х годах 20 века пошли по пути преимущественного использования бензина прямой перегонки. Рассмотрены особенности отечественной нефтепереработки и ассортимент продуктов нефтехимии, получаемых в процессе прямого пиролиза бензина. Установка по производству этилена типа ЭП-300, работающая на чистом бензине, производит 300 000 тонн этилена в год. Помимо этилена, этот завод выпускает метано-водородную фракцию - 181 тыс. тонн, пропилен - 149 тыс. тонн, бутен-бутадиеновую фракцию - 115 тыс. тонн, бензол - 95 тыс. тонн и котельное топливо - 60 тыс. тонн.

О высоком качестве пиролизного сырья судят в первую очередь по выходу этилена или суммарному выходу непредельных углеводородов C₂-C₄, а иногда и по более сложному набору продуктов, представляющих собой товарное химическое сырье.

При пиролизе углеводородов разных классов и различной молекулярной массы образуются продукты, состав которых сильно отличается друг от друга. Поэтому в зависимости от физико-химического состава сырья распределение углеводородов в продуктах пиролиза и выходы отдельных компонентов также значительно различаются. Для получения максимального количества этилена в процессе пиролиза при минимальном образовании побочных продуктов рекомендуется использовать сырье с высоким содержанием парафинов (до 85–90%) и высоким содержанием нпарафинов и суммой всех парафины (0,6–0,7).

Наиболее распространенным сырьем для пиролиза являются бензиновые и нефтовые фракции с разными интервалами кипения и разным углеводородным составом. При переработке бензиновой фракции образуется пиролизный газ, богатый непредельными углеводородами C₂ - C₄, а также образуются жидкие продукты, содержащие алифатические и циклические олефины и диолефины C₅ и выше, а также ароматические углеводороды C₆ - C₈ и другие ценные компоненты.

1.2 Химизм реакции пиролиза

Химическая схема пиролиза включает две группы реакций:

- первичные реакции, приводящие к образованию олефинов;
- вторичные, результатом которых является снижение выхода целевых продуктов за счет их расходования в побочных реакциях.

К группе первичных следует отнести целевые реакции крекинга и дегидрирования парафиновых углеводородов, например:

- крекинг парафинов

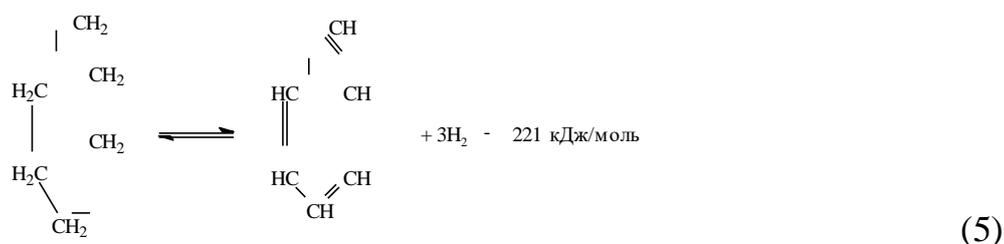


К другим первичным реакциям относятся:

- изомеризация парафинов:



- дегидрирование нафтенов:



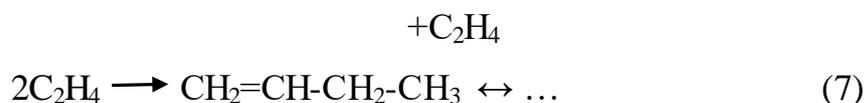
- деалкилирование алкилароматических углеводородов:



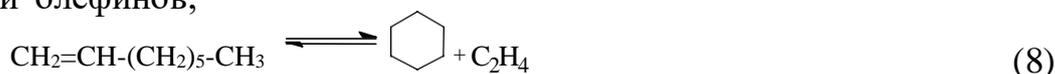
Голоядерная ароматика (бензол, нафталин и пр.) не подвергается распаду.

Вторичные реакции представлены:

- олигомеризацией олефинов;



- циклизацией олефинов;



- дегидрированием олефинов с образованием диенов;



- реакциями уплотнения олефинов, диенов и ароматических углеводородов, в итоге приводящих к получению многоядерных ароматических соединений и кокса по схеме: ароматические + диеновые (олефиновые) углеводороды \rightarrow многоядерная ароматика \rightarrow пек \rightarrow кокс.

Наиболее распространенным сырьем для процесса пиролиза в промышленности является бензин прямой перегонки. Процессы термического разложения бензина начинаются при температуре около 600°C и протекают с высокой скоростью с образованием газообразных продуктов при температуре выше 630°C. На Рисунок - 1.1 представлены выходы основных продуктов пиролиза широкой фракции (35 - 180 °C) прямогонного бензина при различных температурах и постоянных давлениях, времени нахождения сырья в реакционном змеевике и степени разбавления сырья. с водяным паром (реактор приближается к изотермическому). В интервале от 600 до 680 °C алканы и нафтеновые углеводороды в больших количествах образуют вместе с пропиленом и этиленом высшие олефины — гексены и пентены. С повышением температуры процесса увеличивается выход более легких углеводородов и достигаются пики выхода олефинов C₂–C₄. Стабильность олефинов увеличивается с уменьшением молекулярной массы, а максимум их выхода смещается в сторону более высоких температур.

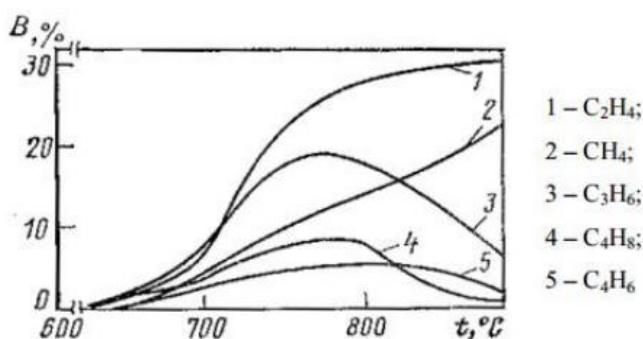


Рисунок - 1.1 - Зависимость выходов продуктов процесса пиролиза прямогонного бензина от температуры

1.3 Трубчатые печи их модернизация их конструкций

На этиленовых установках в трубчатых печах осуществляется пиролиз углеводородного сырья, имеющего различные конструктивные особенности. Первоначальные печи пиролиза по конструкции были аналогичны нагревательным печам нефтеперерабатывающих заводов, отличительной особенностью является температура на выходе из змеевика, которая составляет 720 - 760°С.

Топливо перерабатывалось в факельных горелках. Факельные горелки бесконтрольно распределяли температуру внутри топки, хотя пиролиз производился при низких температурах, трубы прогорали довольно часто. Конструкция топки предполагала два котла, змеевик был выполнен в виде экрана, все это не вызывало больших термических напряжений на поверхности труб за счет скачкообразной теплоотдачи: половина поверхности трубы направлена на лучистые дымовые газы, а вторая половина - к отражающим, экранированным стенам.

Неравномерный нагрев змеевиков резко сократил продолжительность работы печи и не позволил повысить температуру пиролиза. При переходе на жидкое сырье, вызывающее гораздо более сильное закоксовывание змеевиков, возникла необходимость в упорядоченном сгорании топлива в топке. В связи с этим были представлены щитовые горелки беспламенного горения.

Следующим этапом стало расположение змеевика посередине топочной камеры на подвесках («елочках»), которые выгружаются через перекрытие топки и закрепляются на внешних балках. Дымовые газы из камеры сгорания опускаются вниз, нагревая исходное сырье и разбавляющий пар в зоне конвекции.

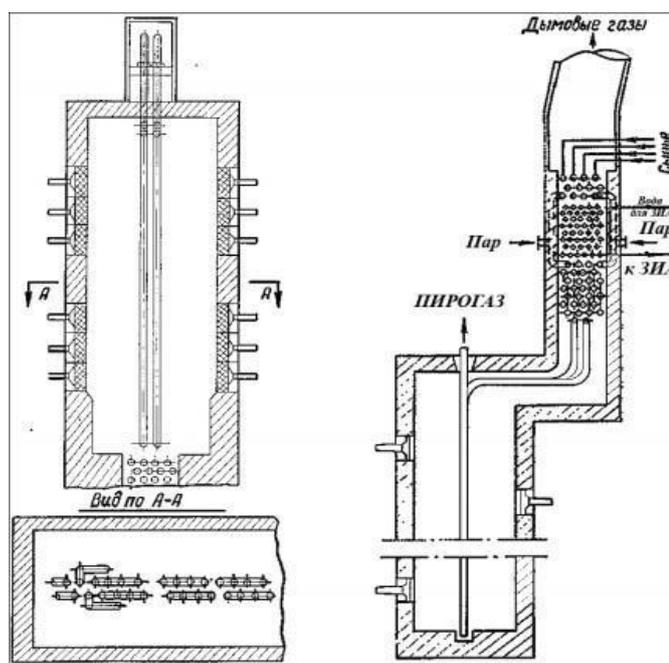
Несмотря на то, что в начале лучистого змеевика поток нагревается и этот участок является характерным продолжением конвективного участка, время нахождения потока в участке, где происходит разложение сырья (при температурах выше 600° в) очень длительный и составляет 1,2-1,6 с.

В горизонтальных змеевиках время пребывания потока не менее 0,8 с. Как правило, это 1,0 - 1,2 с. Увеличение выхода этилена достигается повышением температуры пиролиза и сокращением времени реакции. Это приводит к повышению температуры стенки змеевика, выбросу стенок и дымовых газов в камеру сгорания.

Незащищенные от радиации и омывания дымовыми газами подвески труб нагреваются до 1020 - 1060 °С, в результате чего начинают деформироваться. Использование жаропрочных сталей - таких как Х25Н20 и Х25Н35, полученных методом центробежного литья, привело к тому, что процесс ведется при высоких тепловых нагрузках и уменьшении времени пребывания потока в змеевике.

Отказавшись от горизонтальных труб из-за их хрупкости, они предпочли вертикальные, свободно свисающие.

Появившиеся в середине 60-х годов XX века первые этиленовые установки были оснащены змеевиками вертикальными. Сделанная Гипрокаучуком, и печь SRT-I фирмы «Lummus» (рисунок 1.1) является именно таким примером.



Печь с вертикальным змеевиком (Гипрокаучук)

Печь фирмы «Lummus» типа SRT-I

Рисунок 1.2 – Печи пиролиза

Переход на высокотемпературный (830 - 850 °С) пиролиз привел к появлению печей новой модификации с коротким временем пребывания потока в змеевиках. Появление печей с коротким временем пребывания струи в змеевиках было переходом к высокотемпературному (830-850) пиролизу, название таких печей КРТ («Короткое время пребывания»). Установлено, что приводы этиленовых компрессорных установок экономически целесообразно сделать аналогичными паровым турбинам, работающим на паре высокого давления собственного производства, полученном на ЗИА. В довольно узкой камере сгорания змеевики печи СРТ-И располагаются в один ряд, над ним располагается конвекционная зона. Для облегчения работы трубные подвески выставляют из облучаемой зоны в потолочный канал. Пиролиз осуществляется только при температуре до 850°С, так как змеевик эксплуатируется при такой температуре. Жидкое сырье пиролизуется при температуре около 830°С, время пребывания 0,75 с.

В этих печах пиролизуется не только бензиновая фракция, но и рециклируемый этан.

Многие фирмы создают змеевиковые печи («Селас», КТИ), расположенные вертикально в два ряда. По сравнению с однорядной компоновкой змеевика эти печи наиболее компактны, за счет уменьшения длины на 20-30%.

Но все же облучение змеевиков в этих печах больше. Исходя из этого, размещение змеевидных труб рекомендуется с шагом более (2,5-3,0 d), а размещение с однорядным шагом - 2d.

Расположение змеевиков в печи фирмы «Selas» представлено на рисунке 1.3.

У торцевых стен располагается вход в них.

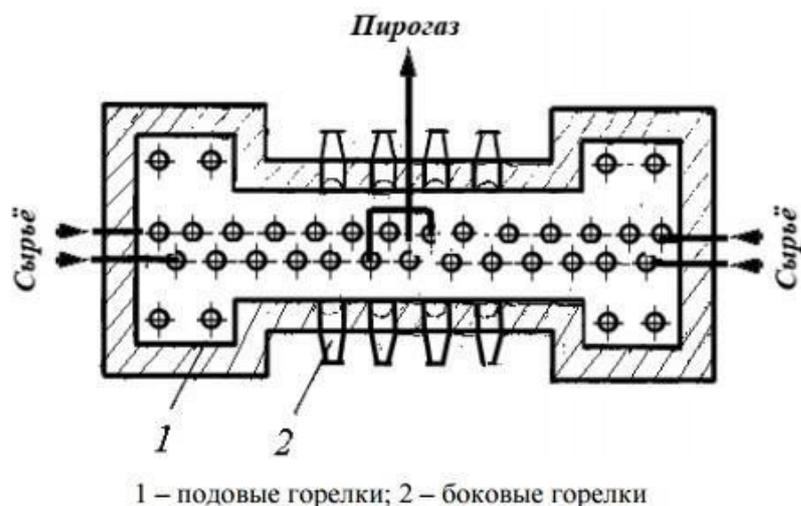


Рисунок 1.2 – Расположение змеевиков печи фирмы «Selas»

Выходящий пирогаз поступает на ЗИА. Жидкое топливо сжигается в первых змеевиках, которые при этом нагреваются подовыми горелками. Между трубами одного змеевика расстояние $3d$, а между параллельными змеевиками $3,5d$, диаметр этих труб 89 мм.

Для установок этилена ВНИПнефть конструкция змеевика аналогична термическому разложению этана. Их изготавливают из труб, диаметр которых 140×10 мм, шаг в плоскости витков $3,5d$, а между витками $3d$.

Основные параметры змеевика очень близки - время пребывания сырья, нагрузка, диаметр, а также температура стенки. Температура стенки увеличивается, если время пребывания шихты в зоне реакции уменьшается.

Для его уменьшения необходимо увеличить удельную поверхность змеевика, т. е. поверхность, приходящуюся на единицу объема. Этого можно добиться, перейдя на трубки малого диаметра или сделав «разветвленный» змеевик.

Фирма «Келлог» изготовила многопоточную Миллисекундную печь, допускающую термическое разложение при температуре $900-930^{\circ}\text{C}$, а время пребывания в трубах сырья составляло $0,03-0,1$ с. Сырьё поступает с паром через змеевики, состоящие из прямых труб, соединенных входным коллектором.

Два потока объединяются на выходе и подаются в SIA типа «труба в трубе». Так как любой пирогазосборник значительно увеличивает время срабатывания, превалирует только такая конструкция ЗИА и змеевиков для такой печи. При температуре (≤ 650 °С) побочные реакции приостанавливаются, время должно соответствовать 0,1 времени пребывания потока в змеевике и соответствует остыванию пирогаза.

Схема печи «Millisecond» показана на рисунке 1.4.

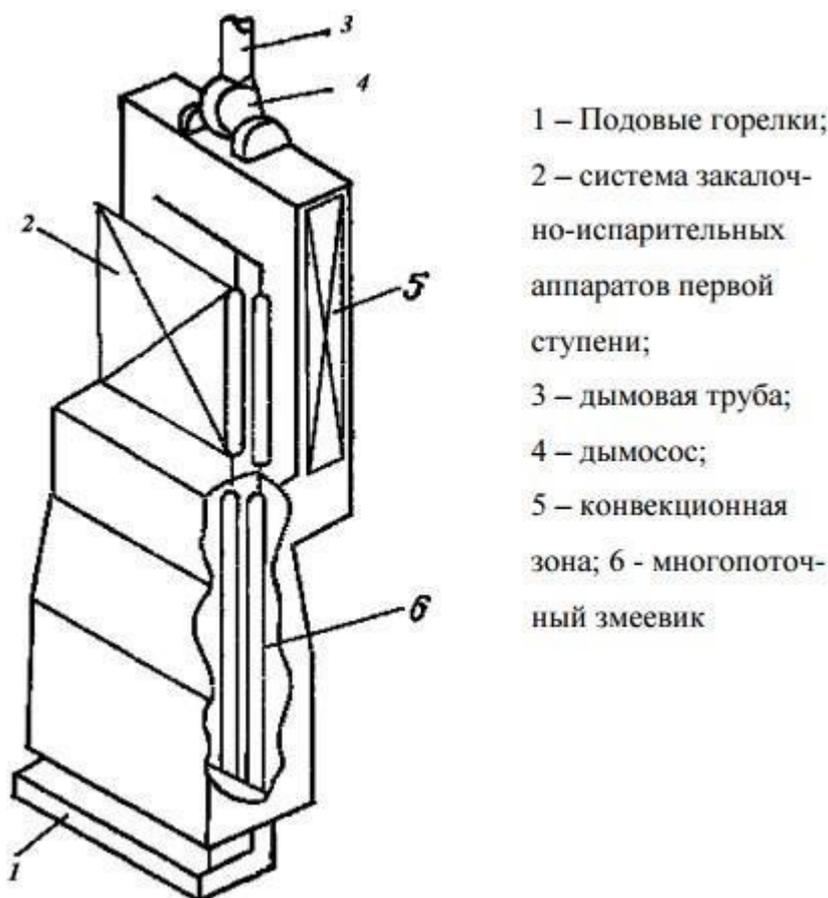


Рисунок 1.4 – Печь «Millisecond»

При одинаковом выходе этилена в миллисекундной печи достигается высокий выход пропилена (около 30%) и углеводородов C4 (около 1,5 раза). При одинаковых выходах C3 и C4 выход этилена увеличивается примерно на 10%.

Аналогичные зависимости были получены при термическом разложении газойлей. Производственный образец печи был введен в эксплуатацию в 1972-1973 гг., до настоящего времени сведений об использовании или строительстве этиленовых заводов с подобными печами не

поступало. Происходит быстрое коксование подобных печей.

На опытных печах SRT можно изучить переход от змеевиков фиксированного диаметра к разветвленным змеевикам. На рисунке 1.5 можно наблюдать развитие змеевиков печи SRT.

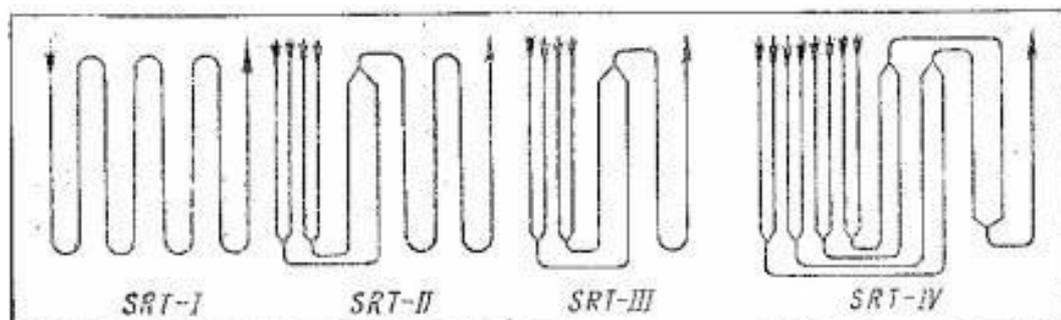


Рисунок 1.4 – Змеевики печей типа SRT

Змеевик SRT-II, поступающий в печь, состоит из четырех трубок 85×8 мм, двух трубок 114×9 мм и одной трубки $159 \times 9,5$ мм. Из четырех трубок минимального диаметра они соединяются в две трубки среднего диаметра, а те, в свою очередь, в одну трубку большего диаметра. Последняя трубка имеет четыре витка. Такая конструкция обеспечивает незначительное увеличение сопротивления змеевика при коксовании и надежное сжигание кокса из него. Время отклика 0,5 с. Один рулон гарантирует нагрузку 5,5 т/ч. Из-за малой длины труб большого диаметра змеевик печи SRT-III меньше змеевика печи SRT-II. Уменьшенный змеевик не имеет возможности создавать аналогичную нагрузку на сырье и его переработку, соответственно трубы стоят меньшего диаметра. Повышение селективности обеспечивается малым временем пребывания (0,4 с), низким парциальным давлением углеводородов и высокой температурой термического разложения. Модификация катушки SRT-IV состоит из трубок четырех диаметров. По сравнению с печью SRT-III не дает существенного сокращения времени реакции (0,35 с), но при такой нагрузке имеет значительно большую поверхность на единицу объема змеевика, что гарантирует максимальную температуру при постоянной температуре стенки. Выходы основных продуктов термического разложения в змеевиках печей SRT различных типов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Выходы основных продуктов пиролиза в змеевиках печи SRT

Продукт	Выход в змеевиках печи, %			
	SRT-I	SRT-II	SRT-III	SRT-IV
Метан	16,3	16,0	18,2	17,8
Этилен	25,2	26,7	28,4	28,6
Пропилен	14,0	14,4	13,2	13,3
Бутин	3,0	3,7	4,0	4,2
Бутен	6,7	4,4	3,8	3,7

При повышении температуры термического разложения до 850°C и сокращении времени реакции до 0,4 с и ниже температура отработавших газов на выходе из камеры сгорания превышает 1050°C. Выхлопной газ имеет столько тепла, что использование конвекционной зоны не имеет значения. Для устранения тепла выхлопных газов к зоне конвекции добавляется секция перегретого пара. Повышение теплового КПД печи пиролиза происходит в основном за счет снижения температуры дымовых газов перед их выбросом в атмосферу. КПД топки может достигать 93 - 94 % при температуре 100-120°C. При этой температуре нет необходимости осушения дымохода за счет естественной тяги, конвекционное сечение увеличивается только за счет дополнительных зон. В такой ситуации используются дымососы. Они создают необходимое для нормального горения топливо и позволяют уменьшить размеры конвекционной зоны за счет увеличения скорости выхлопных газов. Это увеличивает коэффициент теплопередачи от дыма в трубы, то есть определяет интенсивность теплопередачи.

Процесс разделения пирогаза на фракции и компоненты осуществляется при низких температурах, что требует его осушки. В случае конденсационных схем разделения пирогаза степень осушки должна соответствовать точке росы.

Обезвоживание углеводородных фракций от влаги происходит за счет адсорбции молекул воды в микропорах цеолитов. Адсорбция воды на цеолитах происходит с выделением тепла. Теплота адсорбции воды на цеолитах составляет 4190 кДж/кг воды.

В процессе пиролиза сырья на внутренних поверхностях радиантного змеевика и трубок ЗИА откладывается слой кокса, что приводит к повышению температуры пирогаза после ЗИА, потере целевых компонентов из-за недостаточного снижения скорости вторичных реакций в процессе закалки. Закоксование пиролизного змеевика приводит к снижению производительности печи, затрудняет теплопередачу через стенки труб, что ведет к перегреву стенок. Отложение кокса способствует ускорению науглероживания, коррозии износа материала труб змеевиков и, в конечном итоге, снижает срок их службы. Чем выше температура пиролиза и чем больше объем перерабатываемого сырья, тем в большем количестве образуется кокс.

Поэтому печи пиролиза периодически останавливают и, без остановки технологического процесса, проводят паровоздушный выжиг кокса из пиролизных змеевиков печей пиролиза и ЗИА.

Продолжительность выжига кокса зависит от многих факторов: вида сырья, температуры пиролиза, длительности пробега печи, соотношения пар: сырье и т.д.

Выжиг кокса из пиролизных змеевиков через ЗИА производится на 4-х потоках одновременно.

В процессе проведения декоксования внимательно наблюдать за передвижением фронта сгорания углерода.

По окончании выжига кокса из змеевиков начинается этап выжига кокса из закалочно-испарительных аппаратов. Процесс выжига кокса из ЗИА осуществляется по завершению декоксования змеевиков печи.

Окончание процесса декоксования ЗИА, также, устанавливается по достижении содержания массовой доли CO_2 в газах выжига не более 0,1 %.

С тех пор были внесены значительные усовершенствования в конструкцию печей пиролиза и в технологическую схему получения низших олефинов.

Введение в схему топочного блока закалочно-испарительного аппарата позволило перерабатывать тепловую энергию продуктов пиролиза с

образованием пара высокого давления. Замена компрессоров с электрическим приводом компрессорами с паровой турбиной привела к снижению себестоимости продуктов термического разложения.

Полный переход от абсорбционной схемы отделения абсорбированного газа от продуктов реакции к низкотемпературному фракционированию привел к получению низших олефинов с более высокой полимеризационной чистотой.

Все изменения в технологии производства низших олефинов способствовали переходу на большие мощности.

Так, в начале 1960-х годов мощность установок прогрессивного пиролиза по этилену составляла около 100-140 тыс. т/год, в настоящее время мощность достигает 1,0-1,4 млн т/год. Увеличение мощности отдельных заводов по производству этилена сопровождалось значительным снижением удельной стоимости сырья и производственной энергии.

Изначально установки проектировались для получения этилена, но с увеличением мощности пиролизных установок было принято решение использовать все газообразные продукты в целях экономии денежных средств, а также повысить эффективность процесса от жидких продуктов до получить бензол и другие ценные компоненты.

2 Практические основы оптимизации установки пиролиза этан – пропиленовой фракции

2.1 Понятие технологии и технологическая классификация

Реакционная технология – это метод массового производства химического продукта.

Разработка любой реакционной технологии означает поиск оптимальных условий ее реализации, т.н. технологический режим.

Условия процесса можно представить, как совокупность физических воздействий (факторов) в химически активной системе.

Взаимодействия факторов X_i приводят к изменению состояний системы. Эти изменения выражаются изменением скорости протекающих в ней процессов.

В зависимости от выбранных методов и силы взаимодействий можно ожидать появления большого количества соответствующих состояний системы. Среди них могут быть лучшие и худшие варианты. Поэтому задача проектировщика будет состоять в том, чтобы найти такой набор факторов, который обеспечит отличие состояния системы от других лучшими значениями выбранных критериев оценки эффективности их действия при достижении цели Y_i , называемых критериями оптимизации.

Математически взаимосвязь между факторами и критериями оптимизации можно в общих чертах представить как $Y_i = f(X_1, X_2 \dots X_n)$.

Химико-технологические процессы являются многозадачными и многофакторными системами.

Скорость реакции, селективность, если реакция сложная, и показатель конверсии используются в качестве критериев оптимизации при разработке технологии реакции. Часто условия, обеспечивающие высокую скорость реакции, не удовлетворяют требованию высокой селективности. В этом случае в качестве цели выбирается режим высокой скорости или высокой селективности.

К основным технологическим факторам относятся:

- состав исходной смеси реагентов (растворители, абсорбенты, катализаторы и др.)
- концентрация, K_i ;
- параметры состояния: температура T , давление P ;
- параметры потока реагентов: объемная скорость V_0 , интенсивность перемешивания n ;
- параметры потока катализатора: условная объемная скорость (УОС), условное время контакта t_c , скорость циркуляции катализатора K_c и др.;

- параметры силового поля: сила H , потенциал ϕ , частотная характеристика ν и др.

Многоцелевой и многофакторный характер химико-технологического процесса усложняет задачу разработки технологии.

Значительную помощь в решении этой проблемы оказывает технологическая классификация реакции.

Проведем технологическую классификацию целевых реакций пиролиза (крекинг и дегидрирование парафиновых углеводородов) и запишем результаты в таблицу 2.1.

Таблица 2.1 – Технологическая классификация целевых реакций пиролиза

Категории классификации	Технологический класс реакции
Химизм и тип механизма	Сложная обратимая реакция, протекающая с увеличением объема. Механизм цепной свободно-радикальный
Фазовое состояние реагентов	Гомогенная газофазная реакция
Величина и знак теплового эффекта	Сильно эндотермическая реакция. (Вторичные реакции экзотермичны).

Технологическая классификация реакций пиролиза позволяет выделить основные свойства этой химической системы:

- обратимость - однородность - высокая эндотермность - радикальный тип частиц, участвующих в химическом превращении.

Такое сочетание свойств требует при разработке технологии учета влияния сочетания термодинамических и кинетических факторов на поведение реакционной системы.

Проанализируем информационность выявленных признаков объекта исследования, после чего приступим к составлению списка факторов и выбору критериев оптимизации.

В таблице 2.2 представлены свойства химической системы пиролиза.

Таблица 2.2 – Свойства химической системы пиролиза

Сложность	Гомофазность
<p>Определяет выбор критериев оптимизации (Y_i), в качестве которых для реакции данного класса выступают скорость реакции ($-r_A$), селективность (S) и конверсия (α_A).</p>	<p>Гомофазность пиролиза свидетельствует о протекании в системе химического процесса, скорость которого описывается уравнением $(-r_A) = kPC_i$.</p>
<p style="text-align: center;">ОБРАТИМОСТЬ</p> <p>Требует учета влияния кинетических факторов на термодинамические свойства системы, а именно на смещение равновесия в сторону увеличения конверсии, используя для этой цели принцип Ле-Шателье.</p>	
<p>Высокая эндотермичность</p>	<p>Характер активных частиц</p>
<p>Указывает на необходимость использования высоких температур. Поскольку высокотемпературные реакции относятся к группе сверхбыстрых, то основное внимание следует уделить термодинамическим и термохимическим свойствам системы, т.е. выбору методов смещения равновесия и оценке термостойкости реагентов и продуктов.</p>	<p>Цепной механизм пиролиза, а также высокие энергии активации реакций инициирования цепи означают следующее: - ведущей реакцией активной частицей является радикал; - в силу более высокой эндотермичности стадия инициирования является лимитирующей. Следовательно, технологической задачей при отборе факторов является поиск условий, обеспечивающих ускорение стадии инициирования.</p>

Таблица 2.3 - Информация для обоснования выбора управляющих и режимных параметров процесса

Технологические цели	Критерии оптимизации	Факторы пиролиза
1. Смещение равновесия целевых реакций в сторону увеличения конверсии углеводородного сырья	A_p	Температура, давление, концентрация сырья
2. Повышение селективности процесса (увеличение скорости целевых реакций (крекинга и дегидрирования) и ингибирование побочных реакций уплотнения, в том числе коксообразования)	S	Температура, давление, концентрация катализаторов (инициаторов), время пребывания реагентов в зоне реакции (скорость подачи сырья).
3. Увеличение скорости реакции иницирования	$(-r_A)$	Температура, давление, концентрация сырья и его природа, концентрация и химическая природа катализатора (инициатора).

Не спешите перечислять все возможные факторы. Окончательное решение может быть принято только после выполнения следующих процедур:

- выявлен приоритет термодинамического или кинетического направления оптимизации;
- установить характер влияния каждого фактора на критерий оптимизации (+, -, сильное, слабое);
- следует отдавать предпочтение факторам, способным оказать более сильное положительное влияние на реагирующую систему;

- попытаться дать экономическую оценку от применения факторов, сопоставив полученный результат с затратами на нагрев, сжатие, применение инициатора (катализатора) и т.п.

Обычно в перечень факторов на первом этапе технологического проектирования входят температура, давление, концентрация реагентов и, при необходимости, катализ (иницирование). Возможного влияние факторов на кинетику и термодинамику целевых реакций пиролиза представлено в таблице 2.3.

К числу важнейших факторов относятся также фактор времени пребывания реагентов в зоне реакции τ и химический состав сырья.

Проанализируем влияние каждого фактора на критерии оптимизации (αp , S , $(-r_A)$), используя информацию о технологическом классе реакции (по категории химии и типу механизма), знания фундаментальных динамических, кинетических и термодинамических законодательства. Результаты анализа будут занесены в таблицу 2.3.

$$1. \alpha p = f(T)$$

В случае обратимых эндотермических реакций равновесие смещается вправо с повышением температуры, т. е. в сторону увеличения конверсии.

Равновесие обратимых экзотермических побочных реакций смещается влево.

Поэтому температуру в этом процессе следует считать положительным фактором.

2. $S = f(T)$ Все реакции ускоряются с повышением температуры, однако олефины, образующиеся на первой стадии процесса, можно рассматривать как интермедиаты при их последующем превращении во вторичных реакциях парафин \rightarrow олефин \rightarrow олигомер и т. д.

Поэтому выход целевые продукты будут иметь максимум на кривой температурной зависимости, а выход побочных продуктов увеличится. Следовательно, селективность должна снижаться с повышением температуры, что подтверждается опытом.

$$3. (-r_A)_{in} = f(T)$$

Ранние цепные реакции сильно эндотермичны и протекают с большими энергиями активации, поэтому их скорость должна увеличиваться с повышением температуры.

Время пребывания (скорость подачи).

Время пребывания шихты в зоне реакции, особенно для высокотемпературных процессов, является вторым после температуры фактором, определяющим конверсию и выход продуктов. Чем выше скорость подачи, тем короче время выдержки.

$$1. \alpha p = f(\tau)$$

Достижение равновесия определяется кинетикой реакции и в этом смысле для его достижения требуется время.

$$2. S = f(\tau).$$

Влияние времени пребывания на селективность аналогично влиянию температуры: выходы целевых продуктов должны иметь максимумы на кинетических кривых. Если его стоимость недостаточна, то будет наблюдаться оборот товаров, т. е. снижение конверсии, при избытке - расход целевого продукта на вторичные реакции.

$$3. (-r_A)_{ин} = f(\tau)$$

Время пребывания сырья в зоне реакции можно рассчитать по уравнению Аррениуса:

$$K = 10^{13} e^{-30200/RT} c^{-1} \quad (11)$$

При 800°C оно составит 0,36 с.

При 800 °C она составляет 0,36 с. При ее снижении сырье не успевает нагреться до температуры, необходимой для разрыва связей -C-C и -C-H, что в первую очередь отрицательно сказывается на скорости реакции инициирования. Увеличение времени пребывания выше указанного значения может привести к потреблению целевых олефинов в реакциях разложения высших олефинов до радикалов и увеличению скорости инициирования из-за реакций разложения высших олефинов до радикалов.

Давление для газофазных реакций можно считать кинетическим фактором, так как с его увеличением увеличивается концентрация реагентов. С другой стороны, давление относится к группе термодинамических факторов, влияющих на положение равновесия.

$$1. \alpha p = f(P)$$

Целенаправленные реакции крекинга и дегидрирования протекают с увеличением объема, поэтому равновесие смещается вправо при уменьшении давления. Побочные реакции характеризуются уменьшением объема, а уменьшение давления сместит равновесие влево.

$$2. S = f(P)$$

Повышение давления увеличивает время пребывания шихты в зоне реакции. Поэтому увеличивается скорость вторичных реакций, протекающих во втором порядке. Поэтому с ростом давления селективность процесса снижается.

$$3. (-r_A)_v = f(P)$$

Реакции инициирования, протекающие во втором порядке, ускоряются с ростом давления. Однако при этом также возрастают скорости реакций рекомбинации радикалов и диспропорционирования.

Таким образом, характер влияния давления на критерии оптимизации однозначно определяет преимущества проведения реакций пиролиза при пониженном давлении.

Однако необходимо учитывать тот факт, что при промышленном оформлении процесса это условие трудно выполнимо из-за необходимости преодоления гидравлического сопротивления аппаратов и трубопроводов и соответствующей запорной арматуры, в основном из-за короткого замыкания. время пребывания. . обеспечивается только высокой скоростью подачи. Также в процессе эксплуатации в результате реакций коксования постепенно уменьшается сечение трубок пирокатушек. Это приводит к дальнейшему увеличению давления на выходе пирогаза из топки.

Возникает дилемма: необходимость поддержания повышенного давления на входе в печь приводит к ухудшению всех технологических показателей. Термодинамика предлагает решение проблемы: можно получить эффект снижения давления без изменения общего давления за счет снижения парциального давления реагентов введением инертного разбавителя.

Согласно законам кинетики скорость реакции увеличивается с увеличением концентрации реагентов. С другой стороны, необходимость введения разбавителя приводит к снижению концентрации реагентов. Однако это не влияет на скорость реакции, поскольку она поддерживается высокой из-за увеличения скорости с ростом температуры.

t поддерживается на высоком уровне из-за увеличения постоянной скорости с температурой. При пиролизе в качестве разбавителя используется перегретый пар, который затем легко отделяется от продуктов реакции при конденсации.

$$1. \alpha_p = f(RH:H_2O)$$

При уменьшении парциального давления исходного вещества (RH) равновесие смещается в сторону увеличения конверсии.

$$2. S = f(RH:H_2O)$$

Разбавление сырья также снижает концентрацию продуктов в реакционной смеси, а также сокращает время ее пребывания в реакционной зоне. Следовательно, разбавление сырья приводит к ингибированию побочных реакций второго порядка, зависящих от концентрации реагентов, что должно отражаться в повышении селективности.

Здесь также следует обратить внимание на дополнительный эффект от использования перегретого пара, выступающего в роли окислителя пироуглерода. Последний образуется из молекул углеводородов в результате реакции, катализируемой никелевым компонентом материала стенки трубы, и является одной из причин ее закоксовывания.

$$3. (-r_A)_v = f(RH:H_2O)$$

Реакции инициирования относятся к первому порядку, поэтому разбавление может повлиять на их скорость. С другой стороны, перегретый пар (900-1000°C) может служить дополнительным источником тепловой энергии для реакций термического разложения углеводородного сырья. Оптимальный размер отношения может быть определен только экспериментально.

При выборе сырьевого фактора следует учитывать следующие соображения:

- состав сырья в химической технологии во многом определяет экономику, технологию и конструкцию реактора;

- ценовые колебания на рынке углеводородов и постоянная тенденция увеличения доли жидких углеводородов в мировом энергетическом балансе служат основой для проектирования гибких технологий, ориентированных на переработку любого вида углеводородного сырья - жидкого и газообразного, тяжелого или свет;

- в технологиях, ориентированных на переработку сложных смесей углеводородов, важнейшими показателями качества являются фракционный и структурно-групповой составы сырья.

Рынок углеводородного сырья представлен как отдельными смесями, преимущественно газообразными (этан, пропан, бутан), так и сложными смесями жидких углеводородов. Последние получают при фракционировании сырой нефти или продуктов ее вторичной переработки.

Распределение углеводородов по фракциям определяется их температурой кипения и молекулярной массой. Легкие фракции содержат низкомолекулярные парафины и нафтены. По мере утяжеления фракционного состава сырье обогащается моно- и полифункциональными ароматическими структурами.

Структурно-групповой состав сырья позволяет лучше оценить относительную термическую стабильность и реакционную способность углеводородов разных классов в процессе пиролиза.

Анализ термодинамической стабильности и энергий связи углеводородов позволяет расположить углеводороды по вероятности образования низших олефинов в следующий ряд:

н-парафины > нафтены > ароматические углеводороды

Проанализируем влияние состава сырья на критерии оптимизации процесса.

1. $\alpha_p = f(\text{сырьевой состав})$

Равновесная конверсия для смеси углеводородов разных типов, вероятно, является чисто статистической величиной, связанной с термической стабильностью отдельных веществ.

2. $S = f(\text{состав сырья})$

Селективность процесса также определяется сборкой сырья.

3. $(-r_A)_{\text{в}} = f(\text{состав сырья})$

Скорость реакции инициирования определяется строением исходного углеводорода и место разрыва связи в молекуле.

Катализ (инициация).

1. $\alpha_p \neq f(\text{катализатор})$

Катализатор не сдвигает равновесие, а только ускоряет его достижение.

2. $S = f(\text{катализатор})$

Каталитический пиролиз будет иметь преимущество перед термическим пиролизом, так как обеспечит большую селективность и более низкую температуру синтеза.

Гомогенный катализ предпочтительнее гетерогенного, так как закоксуывание гетерогенного катализатора повлечет за собой необходимость включения регенератора в технологическую цепочку и, как следствие, удорожание системы:

$$(-r)_{\text{ИН}} = f(\text{катализатор})$$

Результаты применения кинетических и термодинамических закономерностей к оценке влияния традиционных факторов на показатели пиролиза представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Матрица воздействия факторов

x \ y	T↑	P↓	RH:H ₂ O	τ↑	[In]↑
αρ	+	+	+	+	0
S	-	+	+	-	+
(-r _A) _{ин}	+	+	+	-	+

Анализ данных таблицы 2.4 является основанием для составления списка основных независимых переменных при статистическом моделировании технологии пиролиза:

- температура, T (X₁);
- время пребывания, τ (X₂) или скорость подачи сырья, V₀;
- степень разбавления паром, F_c:F_n (X₃)
- вид и концентрация инициатора [In] (X₄);
- давление P (X₅).

Следующей процедурой на этом этапе является ввод ограничений по факторам [1]. Ограничения вводят на основе априорной информации о процессах пиролиза, свойствах углеводородного сырья и материала змеевика.

600°C > температура < 900°C

0,1 с > время пребывания < 0,4 с

CH₄ > углеводородный состав < нефть 0,5 > степень разбавления паром < 0,190 % > концентрация инициатора ≤ 1,0% 0,3МПа > давление < 0,1 МПа

Основными параметрами пиролиза являются температура и время пребывания. Часто при моделировании эти две переменные заменяют одной – жесткостью пиролиза Ж, которая определяется величиной отношения выхода этилена по отношению к выходу метана. Иногда ее рассчитывают по формуле: $Ж = T_k \tau^{0,06}$, где T_к – температура газа на выходе из пирозмеевика.

Дальнейшая работа по определению оптимальных значений параметров технологического режима выполняется в соответствии с методикой статистического планирования и оптимизации технологического эксперимента с получением экспериментальной модели технологии $Y_i=(X_1, X_2...X_5)$.

2.2 Производство ЭП-340 ООО «Газпром нефтехим Салават»

Производство введено в эксплуатацию в 1984 году, первоначально спроектировано на мощность 300 тыс. т/год по этилену и 144 тыс. т/год по пропилену.

В июне 2005 года начался процесс модернизации производства с вводом в эксплуатацию печи поз. F-06 нового поколения типа SRT-VI, разработанной фирмой АВВ Луммус Глобал, затем последовал ввод печей поз. F-05 (в декабре 2006г.) и поз. F-04 (в августе 2013г.).

В 2013 году проведена замена закалочно-испарительного аппарата на одной из печи SRT-I на более современный фирмы ALSTOM.

В 2014 году на печах пиролиза SRT-I была заменена футеровка на более легкую, что позволило нивелировать негативное влияние на вертикальные стенки печи. Также была произведена замена горелок, что обеспечило равномерный нагрев змеевика. Кроме того, осуществлен перевод рециклового пропана в линию ШФЛУ.

В 2015 году на двух печах типа SRT-I была произведена замена физически устаревших закалочно-испарительных аппаратов на современные.

В конце 2015 года производство ЭП-300 сменило название на ЭП-340.

Благодаря выполненным мероприятиям с сентября 2017 г. по август 2018 г. выработка по этилену составила 381 тыс. тонн.

На установке пиролиза эксплуатируется 5 двухкамерных печей типа SRT – I. Камеры печей поз. F-01А,В; поз. F-02А,В работают на этане, производительностью до 10,4 т/ч по сырью каждая.

Этановая фракция поступает рециклом с установки «Газоразделение». Кроме того, схемой предусмотрена подача в качестве сырья на печь пиролиза этана газовой смеси: этан (цех № 56) + пропан (цех № 56) + ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов). Также имеется возможность пиролиза этана, поступающего с ООО «Газпром добыча Оренбург». Камеры печей поз. F-07А,В; поз. F-08А,В поз. F-09А,В работают на бензине (ШФЛУ) производительностью по сырью до 11,2 т/ч каждая. Параллельно с пирогазом печи вырабатывают насыщенный пар высокого давления.

Печи нового поколения типа SRT-VI, разработанные фирмой АВВ Луммус Глобал, поз. F-06, поз. F-05 и поз. F-04, работают на бензине или ШФЛУ. Параллельно печи вырабатывают перегретый пар (40÷45 т/ч каждая) высокого давления.

Двухкамерная трубчатая печь поз. F-03А,В введена в эксплуатацию в 2009 году, разработана ЗАО «Технефтехим» г. Москва. Предназначена для пиролиза этановой фракции в смеси с ШФЛУ, производительность каждой камеры 16 т/ч по сырью и выработки перегретого пара высокого давления производительностью 27,8 т/ч.

Также на установке имеется пароперегревательная печь поз. F-10 А,В, которая используется для перегрева насыщенного пара высокого давления, поступающего с печей пиролиза типа SRT – I, до температуры 500-530 °С для последующей его подачи на турбины компрессоров.

В качестве сырья установки в основном используют прямогонный бензин с ЭЛОУ АВТ-6, рафинат процесса риформинга, а также гидроочищенную фракцию 85-180 и гидроочищенный газоконденсатный бензин с ЭЛОУ АВТ-4.

ШФЛУ в основном используют с НПЗ, установки АГФУ, а также покупную.

Этановая фракция – покупная с ООО «Газпром добыча Оренбург», а также рецикл с установки газоразделения.

Схема потоков ООО «Газпром нефтехим Салават» представлена на рисунке 2.1.

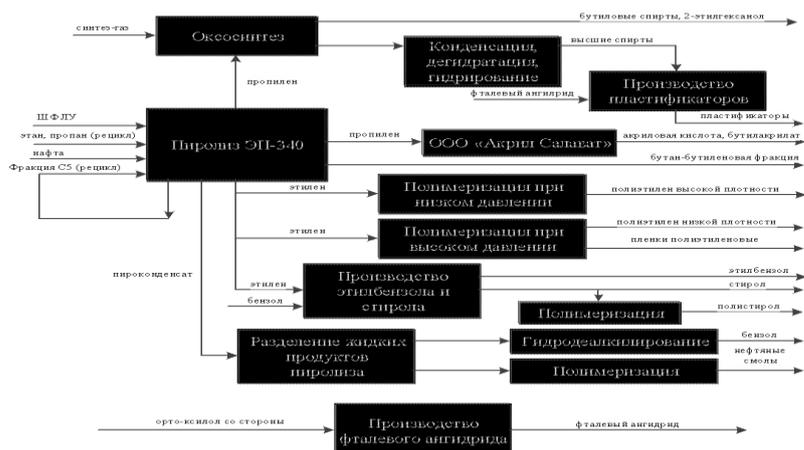


Рисунок - 2.1 - Схема потоков ООО «Газпром нефтехим Салават»

Производство и ассортимент нефтехимических продуктов ООО «Газпром нефтехим Салават» за 2016 - 2019 гг., тыс. тонн представлено в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Производство и ассортимент нефтехимических продуктов ООО «Газпром нефтехим Салават» за 2016-2019 гг., тыс. тонн.

Продукт	2016 г.	2017 г.	2018 г.	2019 г.
Этилен	277,1	282,1	285,8	321,4
Пропилен	112,5	102,7	110,1	115,8
Жидкие продукты пиролиза	195,8	196,2	194,1	204,0
Этилбензол	180,7	168,3	173,9	195,7
Стирол	168,6	157,3	162,4	182,8
Полиэтилен	107,0	129,0	127,9	145,5
Полистирол	24,7	33,1	30,0	33,5
Спирты бутиловые	88,9	94,8	115,0	114,9
Пластификатор ДОФ	21,7	20,1	17,2	11,4

Получаемый на установке пирогаз направляется в цех газоразделения, где выделяются товарный этилен, пропилен, бутан-бутиленовая фракция, а также этановая и пропановая фракция на рецикл в цех пиролиза.

Товарный этилен направляется в дальнейшем на процесс алкилирования бензола с последующим получением стирола и полистирола, а также на процесс полимеризации при низком и высоком давлении.

Товарный пропилен направляется в процесс получение бутиловых спиртов методом гидроформилирования, а также на ООО «Акрил Салават» для получения акриловой кислоты и бутилакрилата.

Товарная бутилен-бутадиеновая фракция направляется в основном на ОАО «Синтез-Каучук» в г. Стерлитамак.

Очищенный от поступающей на рецикл установки пиролиза пентан-изоциклопентадиеновой фракции пироконденсат направляется в цех получения товарного бензола, который после поступает на процесс алкилирования с получением этилбензола.

Выделяемая побочно тяжелая смола пиролиза направляется потребителям как товарная продукция или в качестве компонента мазута в ТСЦ НПЗ.

2.3 Оптимизация установки пиролиза

Главной проблемой установки является то, что во время работы в связи с продолжительным сроком службы 2-3 камеры печей SRT-I находятся в ремонте одновременно. Кроме того, срок пробега печей SRT-I составляет всего 700 часов, тогда как для печей SRT-VI этот показатель составляет 1400 часов. Также печи SRT-I не вырабатывают достаточное количество перегретого водяного пара, из-за чего существует необходимость в наличии пароперегревателя поз. 10.

Решением данных проблем является замена печи поз. 07 SRT-I на печь нового поколения SRT-VI. В качестве сырья новой печи есть возможность

использовать ШФЛУ, необходимое количество которой вырабатывается на самом предприятии. Компонентный состав используемой ШФЛУ приведен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Компонентный состав ШФЛУ

Компоненты	Содержание X ₁ , %масс.	Молекулярная масса М	Количество G _i , кг/ч	N _i , кмоль /ч	Теплота образования H, ккал/кмоль	N _i *H, ккал/ч
1	2	3	4	5	6	7
Этан	1,93	30,00	598,30	19,94	-25480,00	- 508156, 13
Пропан	22,52	44,00	6981,20	158,6 6	-31040,00	- 4924919 ,27
изо-бутан	14,21	58,00	4405,10	75,95	-37370,00	- 2838251 ,50
н-бутан	35,29	58,00	10939,90	188,6 2	-37370,00	- 7048690 ,74
изо-пентан	13,10	72,00	4061,00	56,40	-44990,00	- 2537560 ,97
н-пентан	11,05	72,00	3425,50	47,58	-44990,00	- 2140461 ,74
Гексан	1,90	86,00	589,00	6,85	-49340,00	- 337921, 63
Итого	100,00		31000,00			- 2033596 1,98

В качестве сырья для трех уже введенных в строй печей пиролиза SRT-VI продолжим использовать прямогонную бензиновую фракцию с ЭЛОУ-АВТ-6. Компонентный состав поступающей фракции приведен в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Компонентный состав бензиновой фракции

Компоненты	содержание X_i , %масс.	Молекулярная масса M	Количество G_i , кг/ч	N_i , кмоль/ч	Теплота образования H , ккал/кмоль	$N_i \cdot H$, ккал/ч
1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
Бутан	0,73	58,00	722,70	12,46	-37370,00	-465643,09
Пентан	7,23	72,00	7157,70	99,41	-43330,00	-4307543,63
Гексан	6,21	86,00	6147,90	71,49	-49340,00	-3527178,91
Гептан	8,44	100,00	8355,60	83,56	-55330,00	-4623153,48
Октан	5,24	114,00	5187,60	45,51	-61320,00	-2790382,74
Нонан	2,90	128,00	2871,00	22,43	-67320,00	-1509966,56
Изопентан	2,33	72,00	2306,70	32,04	-44990,00	-1441367,13
3-метилпентан	2,24	86,00	2217,60	25,79	-50400,00	-1299616,74
2-метилгексан	7,30	100,00	7227,00	72,27	-57040,00	-4122280,80
2,3-диметилгексан	2,65	114,00	2623,50	23,01	-64710,00	-1489181,45
2-метилоктан	2,58	128,00	2554,20	19,95	-68640,00	-1369689,75
2-метилгептан	2,97	114,00	2940,30	25,79	-63000,00	-1624902,63
2,3-диметилгептан	4,52	128,00	4474,80	34,96	-70510,00	-2464985,53
циклопентан	1,43	70,00	1415,70	20,22	-26870,00	-543426,56
Метилциклопентан	5,83	84,00	5771,70	68,71	-34560,00	-2374642,29
1,2- диметилциклопентан	4,62	98,00	4573,80	46,67	-42230,00	-1970934,43
1,1,3- триметилциклопентан	5,21	112,00	5157,90	46,05	-41110,00	-1893225,62
циклогексан	4,98	84,00	4930,20	58,69	-37000,00	-2171635,71
Метилциклогексан	7,76	98,00	7682,40	78,39	-44750,00	-3508034,69
этилциклогексан	1,84	112,00	1821,60	16,26	-49670,00	-807847,07
1,3- диметилциклогексан	3,26	112,00	3227,40	28,82	-51100,00	-1472501,25
1-метил.4- этилциклогексан	1,85	126,00	1831,50	14,54	-42000,00	-610500,00
Бензол	0,33	78,00	326,70	4,19	14660,00	61402,85
метилбензол	2,75	92,00	2722,50	29,59	5960,00	176370,65
Этилбензол	0,95	106,00	940,50	8,87	-160,00	-1419,62
1,4-диметилбензол	3,85	106,00	3811,50	35,96	-3800,00	-136638,68
Итого:	100,0 0		99000,0 0			- 46288924,85

Для начала рассчитаем материальный баланс установки при старой схеме работы. Для этого воспользуемся полученными данными с установки:

- Производительность установки по товарному этилену $G_3^m = 330000$ т/год;

- Число часов работы установки в году $n=8435$ ч;

- Потери этилена в отделении пиролиза и газоразделения $\Pi=2\%$ масс.;

- Коэффициент извлечения этилена $K=97\%$;

Находим производительность установки по этилену с учётом потерь:

$$G'_{zod} = \frac{G_3^m \cdot 100}{100 - \Pi} = 331632,65 \text{ т/год}, \quad (12)$$

где G'_{zod} - производительность установки по товарному этилену, т/год, Π – потери этилена в отделении пиролиза и газоразделения, % масс.

Далее необходимо рассчитать мощность с учетом глубины отбора:

$$G_{zo} = \frac{G'_{zod}}{K} = 341889,33 \text{ т/год}, \quad (13)$$

где K – коэффициент извлечения этилена, %.

Определим часовую производительность установки по этилену:

$$G_3 = G_{zo} \cdot \frac{1000}{n} = 341889,33 \cdot 1000 / 8435 = 40532,23 \text{ кг/ч}, \quad (14)$$

где n – число работы установки в году, ч.

Часовой расход бензина:

$$G_{бенз} = \frac{G_3}{X_{C_2H_4}^{\bar{}} + \frac{X_{C_2H_6}^{\bar{}}}{y_{эм}} \cdot X_{C_2H_4}^{эм}} = \frac{44678,29 \cdot 100}{28 + \frac{4}{59} \cdot 47} = 129967,47 \text{ кг/ч}, \quad (15)$$

где $X_{C_2H_4}^{\bar{}}$ и $X_{C_2H_6}^{\bar{}}$ - массовые доли этилена и этана в продуктах пиролиза бензина соответственно, $X_{C_2H_4}^{эм}$ - массовая доля этилена в продуктах пиролиза этана, $y_{эм}$ – конверсия этана (в расчёте принимаем $y=59\%$).

Часовая нагрузка этановой печи:

$$G'_3 = \frac{G_{\text{бенз}} \cdot X_{C_2H_6}^{\delta}}{y_{\text{эт}}} = \frac{143261,9 \cdot 4}{59} = 8811,35 \text{ кг/час}, \quad (16)$$

где $X_{C_2H_6}^{\delta}$ - массовая доля этана в продуктах пиролиза бензина, $y_{\text{эт}}$ - конверсия этана.

Количество выходящего этана:

$$G_{\text{эт}}^{\text{вых}} = G'_3 \cdot y_{\text{эт}} = 8811,35 \cdot 0,59 = 5198,70 \text{ кг/час}, \quad (17)$$

где $y_{\text{эт}}$ - конверсия этана.

Количество рециркулирующего этана:

$$G_{\text{эт}}^{\text{рец}} = G'_3 - G_{\text{эт}}^{\text{вых}} = 8811,35 - 5198,70 = 3612,65 \text{ кг/час}, \quad (18)$$

где G'_3 - часовая нагрузка этановой печи, кг/час, $G_{\text{эт}}^{\text{вых}}$ - количество выходящего этана, кг/час.

На основе исходных данных и полученных результатов составим материальный баланс установки пиролиза бензина. Получившийся материальный баланс при старой схеме работы указан в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Материальный баланс при старой схеме работы

Выход продуктов	Выход при пиролизе бензина		Выход при пиролизе этана		Всего с установки		Выход на пропущенный бензин	
	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.
H ₂	649,84	0,5	202,66	2,3	852,50	0,61	798,37	0,61
CH ₄	21834,53	16,8	484,62	5,5	22319,16	16,08	20902,07	16,08
CO	116,97	0,09	3,52	0,04	120,50	0,09	112,84	0,09
CO ₂	129,97	0,1	5,29	0,06	135,25	0,10	126,67	0,10
C ₂ H ₂	519,87	0,4	22,03	0,25	541,90	0,39	507,49	0,39
C ₂ H ₄	36390,89	28	4141,34	47	40532,23	29,21	37958,75	29,21
C ₂ H ₆	5198,70	4	3524,54	40	8723,24	6,29	8169,38	6,29
C ₃ H ₈	779,80	0,6	13,22	0,15	793,02	0,57	742,67	0,57
C ₃ H ₆	19495,12	15	132,17	1,5	19627,29	14,14	18381,11	14,14

Аллен	1052,74	0,81	0,00	0	1052,74	0,76	985,90	0,76
Бутан	4808,80	3,7	23,79	0,27	4832,59	3,48	4525,76	3,48
Бутен-1	1949,51	1,5	26,43	0,3	5485,07	3,95	5136,81	3,95
Бутен-2	1299,67	1						
Цис,транс-бутены	2209,45	1,7						
Бутадиен	389,90	0,3	17,62	0,2	407,53	0,29	381,65	0,29
Фракция С ₅	1039,74	0,8	214,12	2,43	24258,10	17,48	22717,90	17,48
Фракция С ₆	909,77	0,7						
Легкая смола	22094,47	17						
Тяжелая смола	5458,63	4,2	0,00	0	5458,63	3,93	5112,05	3,93
Кокс+потери	3639,09	2,8	0,00	0	3639,09	2,62	3408,04	2,62
Итого	129967,47	100	8811,35	100	138778,82	100,00	129967,47	100,00

При расчете материального баланса новой схемы работы при замене печи SRT-I поз. 07 на печь нового поколения SRT-VI будем учитывать возросшую среднюю селективность при работе на бензине, так как одна из старых бензиновых печей будет выведена из строя.

Как говорилось ранее, в качестве сырья будем использовать бензин с расходом 99000 кг/ч и ШФЛУ с расходом 31000 кг/ч. Полученные материальные балансы приведены в таблицах 2.9 и 2.10.

Таблица 2.9 – Материальный баланс пиролиза бензина при новой схеме

Выход продуктов	Выход при пиролизе бензина		Выход при пиролизе этана		Всего с установки		Выход на пропущенный бензин	
	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.
H ₂	495,00	0,5	221,49	3,3	716,49	0,68	671,00	0,68
CH ₄	14850,00	15	449,69	6,7	15299,69	14,47	14328,29	14,47
CO	89,10	0,09	2,01	0,03	91,11	0,09	85,33	0,09
CO ₂	99,00	0,1	3,36	0,05	102,36	0,10	95,86	0,10
C ₂ H ₂	396,00	0,4	13,42	0,2	409,42	0,39	383,43	0,39
C ₂ H ₄	29403,00	29,7	2966,64	44,2	32369,64	30,62	30314,43	30,62
C ₂ H ₆	3960,00	4	2751,86	41	6711,86	6,35	6285,71	6,35
C ₃ H ₈	594,00	0,6	4,70	0,07	598,70	0,57	560,69	0,57

C ₃ H ₆	13266,00	13,4	60,41	0,9	13326,41	12,61	12480,29	12,61
Аллен	801,90	0,81	6,71	0,1	808,61	0,76	757,27	0,76
Бутан	2871,00	2,9	10,07	0,15	2881,07	2,73	2698,14	2,73
Бутен-1	1485,00	1,5	26,85	0,4	4184,85	3,96	3919,14	3,96
Бутен-2	990,00	1						
Цис,транс-бутены	1683,00	1,7						
Бутадиен	5247,00	5,3	30,20	0,45	5277,20	4,99	4942,14	4,99
Фракция C ₅	792,00	0,8	164,44	2,45	17489,44	16,54	16379,00	16,54
Фракция C ₆	495,00	0,5						
Легкая смола	16038,00	16,2						
Тяжелая смола	3267,00	3,3	0,00	0	3267,00	3,09	3059,57	3,09
Кокс+потери	2178,00	2,2	0,00	0	2178,00	2,06	2039,71	2,06
Итого	99000,00	100	6711,86	100	105711,86	100,00	99000,00	100,00

В качестве сырья новой печи кроме ШФЛУ будем использовать рецикловые потоки пропана и пентан-изоциклопентадиеновой фракции с цеха газоразделения. Рецикловый этан будем направлять на печь F-03 производительностью 16 т/ч по сырью.

Таблица 2.10 – Материальный баланс пиролиза ШФЛУ при новой схеме

Выход продуктов	Выход при пиролизе ШФЛУ		Выход при пиролизе этана		Всего с установки		Выход на пропущенный ШФЛУ	
	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.
H ₂	631,53	1,95	165,93	3,3	797,45	2,13	690,28	2,13
CH ₄	6639,13	20,5	336,88	6,7	6976,01	18,65	6038,51	18,65
CO	12,95	0,04	1,51	0,03	14,46	0,04	12,52	0,04
CO ₂	19,43	0,06	2,51	0,05	21,95	0,06	19,00	0,06
C ₂ H ₂	97,16	0,3	10,06	0,2	107,21	0,29	92,81	0,29
C ₂ H ₄	10525,45	32,5	2222,40	44,2	12747,85	34,07	11034,67	34,07
C ₂ H ₆	2966,56	9,16	2061,51	41	5028,06	13,44	4352,34	13,44
C ₃ H ₈	1994,98	6,16	3,52	0,07	1998,50	5,34	1729,92	5,34
C ₃ H ₆	5019,83	15,5	45,25	0,9	5065,08	13,54	4384,39	13,54
Аллен	330,34	1,02	5,03	0,1	335,37	0,90	290,30	0,90
Бутан	576,47	1,78	7,54	0,15	584,01	1,56	505,53	1,56
Бутен-1	323,86	1						
Бутен-2	161,93	0,5						
Цис,транс-бутены	388,63	1,2						
Бутадиен	1165,90	3,6	22,63	0,45	1188,52	3,18	1028,80	3,18

Фракция С ₅	408,06	1,26	123,19	2,45	1567,60	4,19	1356,93	4,19
Фракция С ₆	32,39	0,1						
Легкая смола	1003,97	3,1						
Тяжелая смола	16,19	0,05	0,00	0	16,19	0,04	14,02	0,04
Кокс+потери	71,25	0,22	0,00	0	71,25	0,19	61,67	0,19
Итого	32386,00	100	5028,06	100	37414,06	100,0	32386,00	100,0
					0	0	0	0

Тогда при суммировании выходов на двух видах сырья получим выход этилена в размере 45117,50 кг/ч или 380 тыс. тонн в год, а пропилена - 18391,49 кг/ч или 155 тыс. тонн в год. В таблице 2.11 представлен суммарный материальный баланс установки с использованием различного вида сырья.

Таблица 2.11 – Суммарный материальный баланс при работе по новой схеме

Выход продуктов	Всего с установки		Всего с установки	с
	кг/час	%масс		
Н ₂	1513,94	1,06	12,770	1,06
СН ₄	22275,71	15,56	187,896	15,56
СО	105,58	0,07	0,891	0,07
СО ₂	124,30	0,09	1,048	0,09
С ₂ Н ₂	516,64	0,36	4,358	0,36
С ₂ Н ₄	45117,50	31,52	380,566	31,52
С ₂ Н ₆	11739,93	8,20	99,026	8,20
С ₃ Н ₈	2597,20	1,81	21,907	1,81
С ₃ Н ₆	18391,49	12,85	155,132	12,85
Аллен	1143,98	0,80	9,649	0,80
Бутан	3465,08	2,42	29,228	2,42
бутен-1	5079,38	3,55	42,845	3,55
бутен-2				
цис, транс-бутены				
Бутадиен	6465,73	4,52	54,538	4,52
фракция С ₅	19057,04	13,31	160,746	13,31
фракция С ₆				
легкая смола				
тяжелая смола	3283,19	2,29	27,694	2,29
кокс+потери	2249,25	1,57	18,972	1,57
Итого	143125,93	100,00	1207,267	100,00

Заключение (Conclusion)

Назначением процесса пиролиза — наиболее жесткой формы термического крекинга — является получение углеводородного газа с высоким содержанием непредельных, и в первую очередь этилена, поэтому часто установки пиролиза называют этиленовыми установками. Процесс может быть направлен и на максимальный выход пропилена или бутиленов и бутадиена.

Получаемый с помощью пиролиза этилен идет на производство оксида этилена, пластических масс и полимеров. Образующийся в процессе пиролиза пропилен используется в основном для производства полипропилена, акрилонитрила и бутадиена.

Сырьем для процесса пиролиза служат углеводородные газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга, керосиновые и газойлевые фракции; ведутся исследования по пиролизу нефтей и нефтяных остатков. Выбор сырья определяется целью пиролиза, а также доступностью сырья, его количеством, стоимостью, а также экономическими показателями процесса. От качества сырья и технологического режима установки зависят выходы продуктов пиролиза. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана. По мере утяжеления сырья выход этилена снижается с одновременным увеличением выхода пиролизной смолы (углеводородов C5 и выше) и кокса. С повышением температуры процесса и уменьшением времени реакции выход этилена увеличивается. Для повышения выхода непредельных и снижения коксообразования в реакционную смесь подают различные разбавители, например, водяной пар, водород, метан или метано-водородную смесь.

Проведенные расчеты показывают необходимость замены печи F-07 на современную печь шестого поколения. При новой схеме работы и аналогичном расходе сырья выход этилена увеличивается до 380 тыс. т/год, пропилен до 155 тыс. тонн/год. Кроме того, ввод новой печи позволяет:

- повысить выработку пара высокого давления, нет необходимости использования пароперегревателя, следовательно, снижение затрат на топливо
- снизить затраты на простой и ремонт печей старого поколения SRT-I
- выпускать продукцию в максимальном режиме при использовании 4 печей SRT-VI и печи F-03, работающей на этане (остальные печи – резерв на случай остановки основных печей или периода их регенерации)

Список использованной литературы (References)

1. Адельсон С.В., Соколовская В.Г.// Кинетика каталитического пиролиза пропана.// Нефтепереработка и нефтехимия. 1977.№2.с.41.
2. Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно методическое пособие / Томский политехнический университет. – Томск: Изд- во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с.
3. Вукалович М.П. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара, – М.: Издательство стандартов, 1969 г., 408с.
4. Гориславец С.П., Тменов Д.Н., Майоров В.И. Пиролиз углеводородного сырья, Киев: Наукова думка, 1977. - 309 с.
5. Ентус Н.Р., Шарихин В.В. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1987 г., 304 с.
6. Ентус, Н.Р. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, Издательство: М.: Химия, 304 страниц;1987 г.
7. Жидков А.Б., Герасимов Д.П., Денисов Д.Е. и др. Трубчатые нагревательные печи нефтепереработки и нефтехимии, Санкт-Петербург: АртПроект, 2015. — 102 с.
8. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии.М.: Химия,-1978.-375 с.
9. И. Ф. Хафизов, Р. Р. Мусин, Современные тенденции развития процесса

пиролиза, Издательство: Казанский национальный исследовательский технологический университет (Казань), Год: 2015 Страницы: 231-234

10. Калинин Р.А., Лавровский К.П., Шевелькова Л.В.// Нефтехимия.1969.№9.с.542.

11. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы, М.: Колос С, 2007. — 334 с: ил. — (Учебники и учебное пособия для студентов высшего учебного заведений).

12. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, – М.: Химия, 1971 г., 784 с.

13. Костин А. А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов / Костин Андрей. — М. : Ломоносовъ, 2013. — 176 с.

14. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности, – Л.: Химия, 1974 г., 344 с.

15. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 3-е изд., перераб. – М.: Химия,1981. – с. 35-37.

16. МИ 106-2010 Бензин-сырье пиролиза. Определение группового углеводородного состава хроматографическим методом.

17. МИ № 141-2011 Газы производства мономеров. Газохроматографический метод определения водорода, оксида углерода, диоксида углерода и углеводородов C1-C7

18. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья.- М.:Химия,-1987.-240 с.

19. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. – 240с.

20. Мухина Т.Н., Баранов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья, Москва: Химия, 1987. — 240 с.

21. Павлов К.Ф. Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1987 г., 576 с.

22. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты

23. Регламент ООО “ТОМСКНЕФТЕХИМ” Производство мономеров. Установка пиролиза углеводородов нефти (401).
24. Романенко С.В. Методические указания по разработке раздела
25. Скобло А.И., Трегубова И.А., Молоканов Ю.К., Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, – М.: Химия, 1982 г., 584 с.
26. Солодова Н.Л., Абдуллин А.И. Пиролиз углеводородного сырья, Учебное пособие. — Казань, КГТУ, 2007. — 239 с.
27. Справочник инженера-химика / Под ред. Дж. Перри, т.1 – Л.: Химия, 1969 г., 640 с.
28. Справочник нефтехимика / Под ред. Огородникова С.К., т.1 – Л.: Химия., 1978 г., 496 с.
29. Стариков В.Г. Пути интенсификации процесса пиролиза углеводородного сырья. Дис. канд. техн. наук. М.: МИНХ и ГП им. И.М Губкина. – 1997. – 141с.
30. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. и др. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов /Пер. с нем. под ред. Э.К.Лецкого. М.: Мир,-1977.- 551 с.
31. Черный И.Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1973.- 264 с.