

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПЕЧЕЙ ПИРОЛИЗА В ГАЗОХИМИЧЕСКОМ ОТРАСЛИ

Салохиддинов Фарход Абдираззокович

Каршинский инженерно-экономический институт, Карши,

Узбекистан

E-mail: salohiddinov.farhod@mail.ru

Аннотация. В статье приведены материалы по процессам и оборудованию протекающие в газохимическом отрасли. Режим работы печей пиролиза при эксплуатации установках пиролиза является важной задачей регулирования основных показателей эксплуатации основного оборудования и зависит от состава, а также параметров сырья.

Ключевые слова: селективность, производительность печей пиролиза, конверсия, ТВЗ, выход этилена.

MAIN INDICATORS OF PYROLYSIS FURNACES IN THE GAS CHEMICAL INDUSTRY

Saloxiddinov Farxod

Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

E-mail: salohiddinov.farhod@mail.ru

Abstract. The article presents materials on the processes and equipment in the gas chemical industry. The operation mode of pyrolysis furnaces during the operation of pyrolysis plants is an important task to regulate the main indicators of the operation of the main equipment and depends on the composition and parameters of the raw materials.

Keywords: selectivity, productivity of pyrolysis furnaces, conversion, TVZ, ethylene yield.

Введение. Процесс термического пиролиза углеводородного сырья остаётся основным способом получения низших олефинов — этилена и пропилена.

Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — бесцветный газ с удушливым сладковатым запахом. Класс опасности — 4 (вещество малоопасное). Концентрационные пределы воспламенения смеси с воздухом — нижний — не менее 3,0 % объёмных, верхний — не более 32,0% объёмных. Предельно-допустимая концентрация в рабочей зоне — 100 мг/м³.

К числу основных параметров, в наибольшей степени влияющих на процесс пиролиза, относятся температура, время пребывания сырья в реакторе и парциальное давление взаимодействующих углеводородов. Применяемые в промышленной практике величины этих важнейших параметров устанавливаются в соответствии с известными зависимостями термодинамики и кинетики реакций углеводородов при пиролизе [1].

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377207>

Литературный обзор. В промышленных условиях пиролиз углеводородов осуществляют при температурах 800 - 900 °С и при давлениях, близких к атмосферному (на входе в пирозмеевика ~ 0,3 МПа, на выходе - 0,1 МПа избыточных). Время пребывания сырья в зоне реакции составляет 0,1 - 0,5 сек.

Условно все реакции при пиролизе можно разделить на первичные и вторичные. Первичные реакции протекают с увеличением объема реакционной массы. Это, в основном, реакции расщепления парафинов и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородов с меньшей молекулярной массой [2].

Вторичные реакции протекают, преимущественно, на поздних стадиях пиролиза и протекают они с уменьшением объема реакционной смеси. Это, в основном, реакции образования ароматических, полиядерных ароматических углеводородов в результате реакции конденсации/поликонденсации термически стабильных ароматических углеводородов. Также к вторичным реакциям можно отнести реакции образования различных твёрдых углеродистых соединений, которые в промышленности принято называть коксом. Однако, ещё раз следует подчеркнуть, что такое деление реакций на первичные и вторичные условно [2].

На установках пиролиза производят мономеры – этилен и пропилен, которые используются в качестве сырья для производства полипропилена и полиэтилена. Этилен и пропилен получают путем высокотемпературного пиролиза этана и бензина с получением пирогаза. Целевые этилен, пропилен и побочные продукты (водород, метан, бутилен-бутадиеновая фракция, пропановая фракция, углеводороды C_5 , смола пиролиза) из пирогаза получают методами низкотемпературной, средне- и высокотемпературной ректификации. Это основные продукты, которое служат сырьем для получения пластических масс [3].

Для проведения пиролиза с получением этилена и пропилена необходимо:

быстрый подвод к сырью большого количества тепла;

- минимальное время контакта;
- быстрое охлаждения продуктов для предотвращения побочных реакций;
- исключение большого образования кокса на стенках оборудования.

Большое количество действующих установок пиролиза нуждаются в усовершенствовании. Пути повышения эффективности процесса: совершенствование аппаратуры колонны;

- увеличение производительности аппаратов с помощью их модернизации;
- внедрение новых технологических узлов;
- изменение свойств и состава сырья для разгрузки секции разделения продуктов[4].

Для повышения селективности процесса и выходов продуктов при пиролизе время пребывания сырья в реакционной зоне необходимо сокращать, а температуру повышать. По такому пути и развивалось изменение этих параметров на промышленных печах пиролиза. На данный момент время контакта на современных печах составляет порядка 0,2 сек., а температура пиролиза достигает 870—900 °С [5].

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377207>

Газообразное сырье- этан, пропан, Н-бутан и их смеси - являются наилучшим сырьем с точки зрения получения максимальных выходов этилена и пропилена. Состав продуктов пиролиза этого сырья зависит от глубины конверсии (степени превращения), которая в промышленной практике определяется конкретными условиями производства: необходимостью выработки заданного объема продуктов, загруженностью узла компримирования системы газоразделения, энергетическими затратами и другие. Ниже рассмотрено изменение некоторых показателей при пиролизе этана, так как на практике степень его превращения колеблется в широких пределах.

На рис.1 показаны зависимости выходов этилена и метано-водородной фракции, а также селективности по этилену (отношение выхода этилена к степени превращения этана) от степени превращения этана для печей одного типа. В промышленности степень превращения этана колеблется от 0,53 до 0,73. С ее увеличением селективность падает, так как выход побочных продуктов растет быстрее, чем выход этилена.

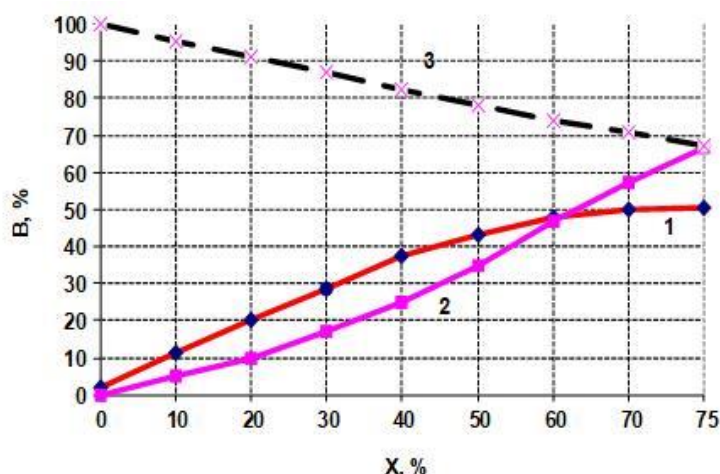


Рис.1. Зависимость выхода В этилена (1) и метановодородной фракции (2) от степени конверсии этана X, пунктирная линия (3) селективность по этилену.

Следовательно, требуется больше сырья для получения заданного количества этилена. С уменьшением степени превращения возрастает доля возвращаемого на пиролиз этана, требуется большее число печей, увеличивается нагрузка на компрессор и систему газоразделения. На рис.2 показано изменение расхода сырья, нагрузки на компрессор и печи пиролиза в зависимости от степени превращения. За базовый был взят режим при 60 %-м конверсии этана за проход. Как видно из рисунка, с уменьшением конверсии до 50% расход сырья сокращается на 4,7%, а нагрузка на компримирование возрастает на 14% относительно базового режима. Необходимое количество печей или их производительность при этом возрастает на 20%.

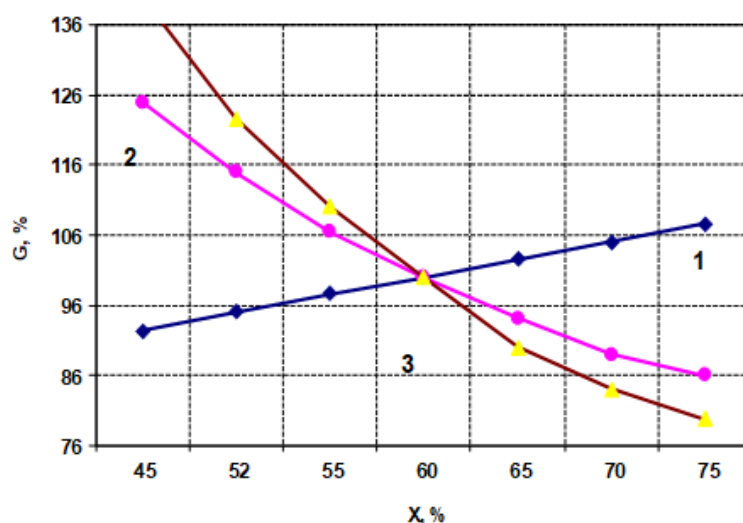


Рис. 2. Зависимость относительного расхода сырья (1), нагрузки на компрессор (2) и на пиролизные печи (3) от степени превращения этана X, %

Таблица 1.

В табл. 1 приведено влияние конверсии на выработку этилена и др. продуктов при крекинге этана.

№	Показатели	Тип	Тип	Примечание
1	Конверсия	60	65	Изменение конверсии оказывает первостепенное влияние на выработку.
2	Змеевик	SRT V	SRT V	
3	Давление на выходе змеевика, кгс/см ²	2.0	2.0	
4	Соотн. Пар/сырье	0.3	0.3	
5	Температура на выходе змеевика (ТВЗ), °C	836	846	
6	Время задержки, сек	0.2	0.2	
7	CH ₄	3.65	4.55	
8	C ₂ H ₄	49.2	52.0	
9	C ₃ H ₆	0.85	1.0	
10	C ₆ -204 °C	0.80	1.25	
11	C ₃ H ₆ / CH ₄	0.233	0.22	
12	C ₃ H ₆ / C ₂ H ₄	0.017	0.019	

Результаты. Резко отличный состав продуктов получается при пиролизе этана в печах Millisecond. Здесь при времени пребывания в змеевике <0.1 с и температура ТВЗ 830-850 °C, а также за счет низкой конверсии этана образуется мало метана, пропилена и жидких продуктов пиролиза, что обеспечивает высокую селективность процесса.

При увеличении температуры термического распада до 850°C и уменьшении времени реакции до 0,4 с. и ниже, температура дымовых газов на выходе из камеры сгорания превышает 1050 °C. Дымовой газ имеет так много жару, что пользование зоны конвекции оказывается недействительной. Для устранения жары дымового газа, секция

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377207>

перегрева пара дополнена к зоне конвекции. Повышение теплового КПД пиролизной печи обусловлено главным образом снижением температуры дымового газа перед его выбросом в атмосферу. КПД печи может достигать 93–94% при температуре 100–120 °С. При данной температуре нет нужного разряжения дымовой трубы за счет естественной тяги, конвективной секция становится больше в размерах только за счет добавочных зон.

Обсуждение. В последние годы в мировом производстве этилена наблюдается тенденция использовать в качестве сырья сжиженные углеводородные газы [3]. При этом возникают проблемы совместного пиролиза различных углеводородов – сырья и потоков рецикла. Мнения исследователей расходятся. Так, Г. Фромент с сотр. [2,3] считает, что выход этилена при совместном пиролизе этана и пропана, этана и бутана, а также пропана и бутана падает по сравнению с теми процессами, когда углеводороды пиролизуются отдельно до той же степени превращения. По мнению А. Мола [1], совместный пиролиз этана с пропаном способствует увеличению выхода этилена на 1,5 % по сравнению с отдельным пиролизом этих углеводородов. Используя программу «Терасуг», авторами проведены расчеты совместного и отдельного пиролиза этана с пропаном при их различных содержаниях в смеси. В табл. 4 приведены результаты расчетов (для сравнения даны результаты расчетов отдельного пиролиза этих углеводородов при тех же степенях их превращения, как и при совместном пиролизе).

Закключение. Таким образом увеличение температуры пиролиза с одновременным соответствующим сокращением времени пребывания способствует достижению более высоких выходов целевых продуктов. Поэтому для определения условий процесса используется параметр, одновременно учитывающий изменение температуры и времени пребывания, называемый жесткостью или степенью жесткости процесса пиролиза.

В качестве показателя жесткости пиролиза применяется отношение суммы образующегося водорода и метана к этилену в продукте или степень конверсии сырья.

Было учтено, что при отдельном пиролизе из пропана образуется этан, который должен быть полностью превращен, а продукты его пиролиза суммируются с продуктами пиролиза пропана. Расчеты показывают, что выход этилена при совместном пиролизе выше, чем при отдельном только при содержаниях этана в смеси более 70 %; разница может достигать 2–3 % (отн.). Однако при любых соотношениях углеводородов в смеси при совместном пиролизе выход пропилена ниже, а метана выше, чем их выход при отдельном пиролизе. Кроме того, при пиролизе этана вместе с другими углеводородами степень превращения C_2H_6 невысока, что приводит к повышенной нагрузке на компрессор и систему газоразделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н.Л. Солодова., А.И. Абдуллин. Пиролиз углеводородного сырья. Казан. гос. технол. ун-т; Казань, 2007, 239с.

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8377207>

2. А.Д. Беренц. Повышение селективности и углубление комплексного производства низших олефинов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981, с. 36 - 44.
3. И. Ф. Хафизов, Р. Р. Мусин, Современные тенденции развития процесса пиролиза, Издательство:Казанский национальный исследовательский технологический университет(Казань), Год:2015Страницы:231-234.
4. Ф.А.Салохиддинов, У.М.Шомуродов, Д.Ф.Абдираззоков. Выбор оптимального режима работы печей пиролиза // Научно-образовательный электронный журнал «Образование и наука в XXI веке», ООО «Моя профессиональная карьера» Выпуск №15(Том3) июнь. 2021, с. 1026-1066.
5. Abdirazzokov D.F., Salokhiddinov F.A. Pyrolysis Of Hydrocarbon Feedstock//International Journal of Academic Pedagogical Research (IJAPR): Vol. 5 Issue 5, May - 2021, Pages: 180-183.