

УДК 66.092-977: 661.715.3

Д. Х. Сафин, Р. Т. Зарипов, Р. А. Сафаров,
Ф. М. Калимуллин, В. И. Гайнуллин, А. А. Белов

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПИРОЛИЗА ЭТАНА И СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Ключевые слова: этан, сжиженные углеводородные газы, пропан, этилен, пиролиз, совместный пиролиз.

В работе приведены обоснование значимости и перспективы развития технологии пиролиза легкого углеводородного сырья, показаны основные перспективные проекты направленные на создание мощностей по переработке этана на территории Российской Федерации. Рассмотрены особенности совместного пиролиза этана и сжиженных углеводородных газов, показана противоречивость имеющихся литературных данных. Проведена серия экспериментальных пробегов по пиролизу этана и совместному пиролизу этана и пропана в печах Technip ПАО «Казаньоргсинтез» со змеевиками SMK производительностью по этану 18 тонн в час. Температура пиролиза в ходе испытаний менялась в пределах 827-829 °С, содержание пропана в углеводородном сырье составляло 12 % и 15 % масс., количество подаваемого водяного пара варьировалось в пределах 30-40% к сырью. Выполнен сравнительный анализ результатов экспериментальных пробегов с данными расчетов процесса пиролиза с применением пакета программ SPYRO[®], полученных от компании «Technip» в рамках совместной разработки мероприятий по модернизации производства этилена ПАО «Казаньоргсинтез». Показано, что проведение процесса в присутствии ограниченного количества пропана в этане позволяет увеличить выход этилена по сравнению с пиролизом чистого этана и смешанного сырья с низким содержанием этана. Определено незначительное снижение выхода пропилена по сравнению с отдельным пиролизом сырьевых компонентов, что хорошо согласуется с литературными данными. Выявлены различия результатов математического моделирования процесса совместного пиролиза этана и пропана с результатами экспериментов, приведены возможные факторы, являющие причиной наблюдаемых различий.

D. Kh. Safin, R. T. Zaripov, R. A. Safarov,
F. M. Kalimullin, V. I. Gainullin, A. A. Belov

SOME FEATURES OF COMBINED PYROLYSIS PROCESS OF ETHANE WITH LIQUEFIED PETROLEUM GASES

Keywords: ethane, liquefied petroleum gases, propane, ethylene, pyrolysis, joint pyrolysis.

The substantiation of the significance and prospects of development of light hydrocarbon feeds pyrolysis technology is given, and the main promising projects aimed to create ethane processing facilities in the Russian Federation are shown. The features of the combined pyrolysis of ethane with liquefied hydrocarbon gases are considered, the inconsistency of the available literature data is shown. A series of experimental runs on the pyrolysis of ethane and the combined pyrolysis of ethane with propane in Technip furnaces of Kazanorgsintez PJSC with SMK coils with an ethane capacity of 18 tons per hour was carried out. The pyrolysis temperature during the tests varied within 827-829 °C, the propane content in the hydrocarbon feedstock was 12% and 15% wt., the amount of water vapor supplied ranged from 30-40% of the feedstock. The comparative analysis of the results of experimental runs with the pyrolysis process calculations, obtained with using of the SPYRO[®] software package received from Technip as part of the joint development of measures to modernize ethylene production at Kazanorgsintez PJSC, was performed. It is shown that carrying out the process in the presence of a limited amount of propane in ethane makes it possible to increase the yield of ethylene in comparison with both, with the pyrolysis of pure ethane and with mixed feedstock with a low ethane content. An insignificant decrease in the propylene yield was determined in comparison with the separate pyrolysis of raw materials, which is in good agreement with the literature data. Differences in the results of mathematical modeling of the process of combined pyrolysis of ethane and propane with the results of experiments are revealed, possible factors that cause the observed differences are given.

В последние годы во всем мире прослеживается тенденция мощного развития газохимических технологий. Данному явлению способствовало расширение добычи «жирного» природного газа и попутного нефтяного газа, а также разработка и реализация на практике современных высокоэффективных технологий выделения этана и сжиженных углеводородных газов (СУГ).

Так, происходящая в США «сланцевая революция» позволила не только нарастить мощности по добыче нефти, но и одновременно стала толчком для реализации новых проектов по переработке попутного газа с выделением ценного сырья для газохимии – этана и C₃₊-углеводородов. В настоящее время на территории США вводится в

эксплуатацию и продолжается строительство целого ряда установок по пиролизу этанового сырья, СУГ и производства полиэтиленов.

Аналогичная ситуация складывается и на территории РФ, где в условиях Крайнего Севера ПАО «Газпром», ПАО «НОВАТЭК» и другие недропользователи продолжают добычу газа «валанжинских» и «ачимовских» залежей, характеризующегося высоким содержанием этана и СУГ. Объемы добычи указанного «жирного» газа имеют тенденцию постоянного роста. Этим можно объяснить начавшееся мощное развитие газохимических технологий по переработке «жирного» газа на территории РФ и создание новых установок по переработке этана и СУГ. К таким

проектам относятся Амурский газохимический комплекс, Балтийский Химический Комплекс в районе поселка Усть-Луга Ленинградской области и газохимический комплекс в окрестностях города Усть-Кута на севере Иркутской области [1-3].

Характерной особенностью упомянутых проектов является использование этанового сырья на установках пиролиза и строительство установок по производству полиэтиленов как наиболее распространенного направления переработки этилена. В свою очередь, эти обстоятельства ставят перед исследователями задачу детального изучения и совершенствования всех процессов технологической цепочки производства полиэтиленов из легкого углеводородного сырья. Одним из таких направлений, требующих дополнительного изучения, является процесс пиролиза этана и его смеси с сжиженными углеводородами, преимущественно пропаном.

Интерес исследователей к процессу совместного пиролиза этана и СУГ обусловлен возможностью создания гибкой схемы переработки сырьевых ресурсов, повышения эффективности использования имеющихся мощностей по переработке этанового сырья или сжиженных углеводородов. В работах [4-6] по исследованию особенностей совместного пиролиза этана и СУГ приводятся различные мнения по эффективности совместного пиролиза этана и СУГ. При этом большинство исследователей утверждают, что при совместном пиролизе этана и пропана, или этана и бутана выход этилена падает по сравнению с процессами, когда пиролизу подвергаются отдельные потоки этана или СУГ. Данное мнение неоднократно подтверждалось данными испытаний на промышленной установке. В свою очередь, необходимо отметить, что в указанных исследованиях рассматривались варианты совместного пиролиза этана и СУГ лишь с высоким содержанием последних в пределах 25-75 % масс.

Определенный интерес представляет вариант совместного пиролиза этана и СУГ с ограничением содержания пропана или других СУГ в пределах 5-20 % масс., который зачастую может быть реализован при эксплуатации установок пиролиза этанового сырья для дозагрузки существующей мощности, а также для решения некоторых технических проблем. Также можно отметить, что такой прием может применяться как мера регулирования коксообразования в процессе пиролиза этанового сырья. Кроме этого, в [7] отмечается, что проведение совместного пиролиза пропана и этана при содержании последнего более 70 % может обеспечить увеличение выхода этилена по сравнению с пиролизом чистого этанового сырья. Однако указанное заключение было вынесено по результатам теоретических расчетов модели пиролиза. Учитывая практическую значимость данного факта, интерес к изучению особенностей процесса пиролиза этана заслуживает всестороннего внимания.

Основной целью данной работы является проведение сопоставительного анализа результатов

совместного пиролиза этана в присутствии незначительных количеств пропана в производственных условиях с данными расчетов процесса пиролиза с применением пакета программ SPYRO[®], применяемого для моделирования процессов пиролиза углеводородного сырья. Для упрощения модели расчетов и получения корректных результатов из широкого круга СУГ в работе рассматривается лишь пропан.

Промышленные испытания процесса пиролиза этанового сырья и смешанного сырья на основе этана и пропана проводились на печах пиролиза компании «Technip» со змеевиками SMK производительностью по этану 18 т/час. Температура пиролиза в ходе испытаний менялась в пределах 827-829 °С, содержание пропана в углеводородном сырье составляло 12% и 15 % масс., количество подаваемого водяного пара варьировалось в пределах 30-40% к сырью. В качестве ингибитора коксообразования в сырье подавался диметилдисульфид в количестве 1,0-1,5 кг/час. Режимы пиролиза подбирались для обеспечения конверсии этана на уровне 65-67%, пропана на уровне 90 %. Используемый в испытаниях этан соответствовал требованиям ТУ-0272-022-00151638-99 (содержание этана не менее 95% масс.), пропан - требованиям ТУ 0272-023-00151638-99 (содержание углеводородов C₃ не менее 96% масс.). Результаты математического моделирования процесса пиролиза с применением пакета программ SPYRO[®] получены от компании «Technip» в рамках совместной разработки мероприятий по модернизации производства этилена ПАО «Казаньоргсинтез».

В таблице 1 показаны результаты промышленных испытаний пиролиза этана и совместного пиролиза этана и пропана, в таблице 2 – расчетные данные с применением пакета программ SPYRO[®].

Проведенный анализ данных таблиц 1 и 2 показывает, что результаты расчетов процесса пиролиза чистого этана с применением пакета программ SPYRO[®] адекватно описывает процесс пиролиза с учетом общепринятой кинетической модели. Об этом свидетельствуют хорошая сходимость данных по составу пирогаза и выход этилена в расчетных и промышленных испытаниях. Пиролиз этанового сырья в диапазоне температур 827-830°C, характеризуется высокой конверсией 65-67% и селективностью по этилену более 80% мол.

Заметное различие в значениях выхода этилена для расчетных и промышленных испытаний наблюдается при сопоставлении данных совместного пиролиза этана и пропана. Следует отметить, что содержание пропана в смеси в ходе испытаний составляло в пределах 10-15 % масс. Значение выхода этилена для расчетов варианта содержания пропана в сырье 15 % масс. близко к аддитивному значению составов пирогаза для раздельного пиролиза этана и пропана. В то же время результаты промышленных испытаний пиролиза этана в присутствии пропана характеризуются более высокими значениями

выхода этилена, на 2-3 % по сравнению с расчетными. В указанных условиях наблюдается незначительное снижение выхода пропилена по сравнению с раздельным пиролизом этана и пропана, что хорошо согласуется с литературными данными.

Таблица 1 - Результаты промышленных испытаний пиролиза этана и совместного пиролиза этана и пропана

| Сырьё | t, °C | Состав пирогаза, % масс. | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|--------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|
| | | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₆ | ΣC ₄ | ΣC ₅₊ |
| Этан | 828 | 4,08 | 5,03 | 0,41 | 34,5 | 0,17 | 51,4 | 1,28 | 2,4 | 0,29 |
| | 829 | 4,28 | 4,61 | 0,44 | 34,0 | 0,2 | 50,3 | 1,32 | 2,5 | 0,36 |
| | 827 | 4,07 | 4,93 | 0,45 | 34,8 | 0,2 | 50,4 | 1,35 | 2,6 | 0,44 |
| Этан + пропан 15% масс. | 828 | 3,64 | 7,50 | 0,50 | 30,6 | 0,9 | 49,8 | 2,44 | 3,5 | 0,58 |
| Этан + пропан 12% масс. | 829 | 3,80 | 7,20 | 0,46 | 32,0 | 0,82 | 50,1 | 1,92 | 3,0 | 0,48 |

Таблица 2 - Расчет состава пирогаза для пиролиза этана, пропана и совместного пиролиза этана и пропана в программе SPYRO®

| Сырьё | t, °C | Расчетные данные состава пирогаза, % масс. | | | | | | Кон-версия % | Селек-тивность % |
|-------------------------|-------|--|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|------------------|
| | | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₆ | | |
| Этан | 830 | 4,06 | 4,24 | 33,6 | 0,18 | 50,1 | 1,32 | 66,4 | 80,8 |
| Пропан | 825 | 1,4 | 23,5 | 4,6 | 10,1 | 22,9 | 14,6 | 89,9 | 40,0 |
| Этан + пропан 15% масс. | 830 | 3,41 | 8,9 | 30,1 | 1,72 | 47,0 | 3,95 | 64,6 Этан | - |

На наш взгляд, причиной наблюдаемых различий в результатах расчетных и экспериментальных данных совместного пиролиза этана и пропана могут быть следующие факторы:

- Полученные результаты промышленных испытаний являются следствием влияния целого ряда факторов на ход процесса пиролиза. К ним можно отнести соотношение этана и пропана, состав материала печей пиролиза, влияние используемого ингибитора коксообразования, других

сопутствующих примесей, поступающих в печи пиролиза с сырьем, вспомогательных материалов, каждый из которых оказывает специфичное воздействие на процесс. Кроме этого, параллельно протекающие процессы пиролиза этана и пропана по отдельности оказывают воздействие на протекание общего процесса.

- С другой стороны, несоответствие результатов расчетов и промышленных испытаний указывают на наличие определенных приближений и допущений при составлении модели процесса в рамках существующего пакета программ и невозможность учета всех перечисленных факторов, влияющих на ход процесса.

Таким образом, основным результатом проведенной работы являются выявленные особенности совместного пиролиза этана в присутствии ограниченного количества пропана, заключающиеся в увеличении выхода этилена по сравнению с данными пиролиза чистого этана и наблюдаемого снижения выхода этилена при пиролизе смешанного сырья с низким содержанием этана [5]. Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности создания для конкретной установки технологического инструмента повышения эффективности пиролиза этана.

Литература

- [Электронный ресурс]; //URL: <https://www.sibur.ru/about/investments/16905/> (дата обращения: 06.04.2020).
- [Электронный ресурс]; //URL: <https://www.gazprom.ru/press/news/2019/march/article477631/> (дата обращения: 06.04.2020).
- [Электронный ресурс]; //URL: <https://irkutskoil.ru/gas/> (дата обращения: 06.04.2020).
- А.М. Екимова, А.Ш. Зиятдинов, Л.Б. Сосновская, Х.Х. Гильманов, Х.Э. Харлампиди, Технология органических веществ, **12**, 6-9 (2006).
- С.Е. Бабаш, П.О. Гуськов, В.В. Винц, А.П. Гурин, В.К. Вилесов, Химия и технология топлив и масел, **5**, 11-12 (2011).
- Пат. РФ 2206598 (2003).
- Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш, В.А. Меньшиков, Г.Л. Аврех, *Пиролиз углеводородного сырья*, Химия, Москва, 1987, С. 45

© Д. Х. Сафин – д.т.н., заместитель главного инженера по науке и развитию ПАО «Казаньоргсинтез», safin_damir@kos.ru; Р. Т. Зарипов – заместитель генерального директора по производству ПАО «Казаньоргсинтез»; Р. А. Сафаров – главный инженер ПАО «Казаньоргсинтез»; Ф. М. Калимуллин – заместитель генерального директора по экономике и финансам ПАО «Казаньоргсинтез»; В. И. Гайнуллин – к.х.н., доцент каф. высоковязких нефтей и природных битумов ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»; А. А. Белов – директор завода Этилена ПАО «Казаньоргсинтез»

© D. Kh. Safin – D.Sc. (Technology), Deputy Chief Engineer for Research and Development of Kazanorgsintez PJSC, safin_damir@kos.ru; R. T. Zaripov – Deputy General Director for Production of Kazanorgsintez PJSC; R. A. Safarov – Chief Engineer of Kazanorgsintez PJSC; F. M. Kalimullin – Deputy General Director for Economy and Finance of Kazanorgsintez PJSC; V. I. Gainullin – Ph. D., Associate Professor of the Department of High-viscosity Oil and Mineral Tars of Kazan (Volga region) Federal University, A. A. Belov – Ethylene Plant Director of Kazanorgsintez PJSC