

# УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

MANAGEMENT OF PROCESS PYROLYSIS HYDROCARBON RAW MATERIALS OF INFLUENCE OF MICROWAVE RADIATION

УДК 66.665.6/7

**В.П. ОЛЬШАНСКАЯ**

инженер-химик ООО «Научно-исследовательский центр имени Николы Тесла» (НИЦ им.Н.Тесла) г. Йошкар-Ола, аспирант ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ) г.Казань;

Йошкар-Ола  
volshanskaj@teslacenter.ru

**А.И. РУМЯНЦЕВ**

инженер-физик ООО «НИЦ им.Н.Тесла» г. Йошкар-Ола, аспирант ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г.Казань;

**Р.Ф. МЮЛЛЕР**

директор ООО «НИЦ им.Н.Тесла» г. Йошкар-Ола;

**А.Г. ЛИАКУМОВИЧ**

д.т.н., профессор ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г.Казань;

**Р.А. АХМЕДЬЯНОВА**

д.т.н., профессор ФГБОУ ВПО «КНИТУ» г.Казань.

**V.P. OLSHANSKAYA**

Chemical Engineer Company «Research Center n.a. Nikola Tesla» (RC n.a. N.Tesla), Yoshkar-Ola, a post-graduate FGBOU VPO «Kazan National Science and Technology University» (KNSTU) Kazan;

Yoshkar-Ola

**A.I. RUMYANTSEV**

Physicist Engineer Company «RC n.a. N.Tesla», Yoshkar-Ola, a post-graduate FGBOU VPO «KNSTU» Kazan;

**R.F. MUELLER**

director Company «RC n.a. N.Tesla», Yoshkar-Ola;

**A.G. LIAKUMOVICH**

Doctor of Technical Sciences, Prof. FGBOU VPO «KNSTU» Kazan;

**R.A. AHMEDYANOVA**

Doctor of Technical Sciences Prof. FGBOU VPO «KNSTU» Kazan.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:**

Микроволновая химия, микроволновое излучение, МВИ, электромагнитное излучение сверхвысокочастотного диапазона, СВЧ, пиролиз.

**KEYWORDS:**

microwave chemistry, microwave, MVI, electromagnetic radiation range microwave, microwave, pyrolysis

В рамках настоящей работы было проведено изучение управления процессом пиролиза углеводородного сырья электромагнитным полем СВЧ диапазона на примерах пиролиза бензинового сырья и пропан-бутановой смеси. Изучение указанного управления проводилось при различных температурных режимах, соотношениях «пар-сырье», нагрузках по сырью и иных параметрах процесса пиролиза. Для проведения процессов пиролиза бензина и пропан-бутановой смеси использовались печи марок «F-120» и «F-130» «Кстовского НПЗ» (ОАО «Сибур-Нефтехим»). Показано, что включение микроволновых аппаратов в общий технологический процесс пиролиза увеличивает выход целевых и снижает содержание побочных продуктов в среднем на 3.5 - 10% отн. (масс.) и 30% отн. (масс.) соответственно.

In the present article was conducted to study the pyrolysis process control hydrocarbon electromagnetic field microwave pyrolysis gasoline with examples of raw materials and propane-butane mixture. The study of this control was carried out at different temperatures, ratios of «steam-raw», loads of raw materials and other parameters of the pyrolysis process. To carry out the processes of pyrolysis gasoline and propane-butane stoves used stamps «F-120» and «F-130», «Kstovo Refinery» (JSC «Sibur-Neftekhim»). It is shown that the incorporation of microwave devices in the general technological process of pyrolysis increases the yield of target and reduces the side products.

## 1. Введение

Нефтехимическая промышленность, являясь ключевой отраслью в индустриально развитых странах, включает множество процессов, где основным является пиролиз, уровень развития которого во многом определяет возможности всей отрасли. Учитывая всё вышесказанное, следует отметить, что промышленный термический пиролиз в

трубчатых печах, обладает рядом существенных недостатков: высокими температурами; использованием большого количества энергоносителей на различных стадиях; необходимостью постоянного выжига образующегося кокса и т.д. За последние 40-50 лет все изменения в этой технологии касались изменения конструкций печей и трубчатых реакторов.

Увеличение мировых потребностей в

непредельных углеводородах (этилен, пропилен, дивинил и бензол) решается путем модернизации существующих установок и поиском новых технологий, позволяющих увеличить образование целевых продуктов, снизить энергозатраты, необходимые для проведения процесса, а так же финансовые затраты на модернизацию существующего оборудования. [1,2]

Интенсификация пиролиза с помощью электромагнитного поля сверхвысокочастотного диапазона (ЭМП СВЧ, микроволновое излучение) не требует существенной модернизации используемого оборудования и, следовательно, глобальной реконструкции существующих нефте- и газоперерабатывающих заводов.

## 2. Экспериментальная часть

Лабораторные исследования, проведенные совместно Научно-исследовательским центром имени Николы Тесла (НИЦ им.Н.Тесла) и Казанским государственным технологическим университетом (КГТУ), а также на следующем этапе с НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим» [3,4,5] с использованием лабораторных микроволновых установок проточного типа, разработанных и изготовленных сотрудниками НИЦ им.Н.Тесла, показали возможность интенсификации ►

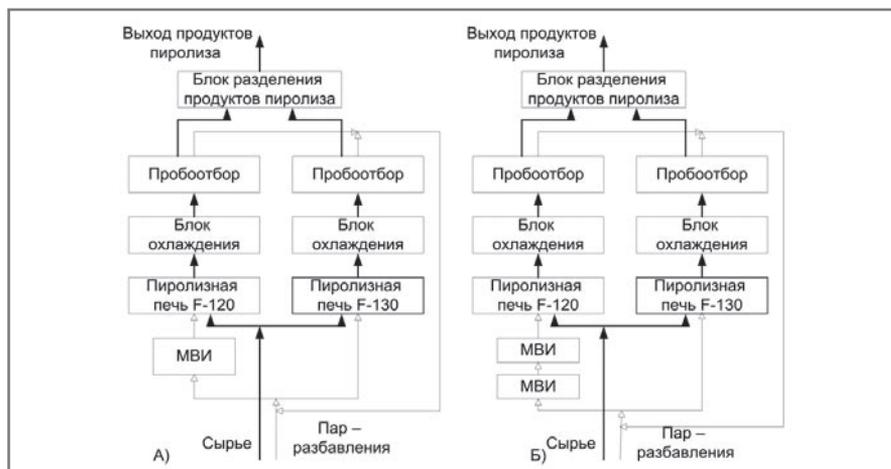


Рис.1. Схема подключения а) одного; б) двух – микроволновых аппаратов в технологическую линию пиролиза углеводородного сырья.

процесса пиролиза различного углеводородного сырья микроволновым излучением. На основании результатов этих исследований сотрудниками НИЦ им. Н.Тесла были разработаны и сконструированы промышленные микроволновые аппараты непрерывного действия для осуществления управления процессом пиролиза в промышленных масштабах. Для проведения совместных промышленных экспериментов НИЦ им.Н.Тесла, КГТУ и ОАО «Сибур-Нефтехим» эти аппараты были установлены на «Кстовском НПЗ» (ОАО «Сибур-Нефтехим» г. Кстово).

Исследования возможности интенсификации пиролиза микроволновым излучением проводились на пиролизных печах «F-120» и «F-130» (фирмы «Technip»), работающих параллельно от одного источника сырья и пар-разбавления. Микроволновые аппараты были установлены перед печью «F-120», после разделения сырья и пар-разбавления на два потока. Схема подключения микроволновых аппаратов приведена на рисунке 1.

В качестве сырья использовались бензиновая и пропан-бутановая фракции. Средний состав сырьевых фракций указан в таблицах 1 и 2. Экспериментальные работы были разделены на 4 этапа. На I этапе в качестве сырья использовалась бензиновая фракция и пар-разбавления 12 атм, обрабатываемый микроволновым излучением. На II этапе в качестве сырья использовалась бензиновая фракция и пар-разбавления 8 атм, так же обрабатываемый микроволновым излучением. В качестве сырья на III этапе использовалась пропан-бутановая фракция и пар-разбавления, обрабатываемый одним микроволновым аппаратом. На IV этапе в качестве сырья использовалась пропан-бутановая фракция и пар-разбавления, обрабатываемый двумя микроволновыми аппаратами. Технологические режимы проведения пиролиза приведены в таблице 3.

На каждом этапе проводились контрольные опыты, при которых пар-разбавления, поступающий в пиролизные печи, не обрабатывался микроволновым излучением (МВИ). А так же проводились опытные эксперименты, во время которых пар-разбавления поступающий на печь «F-120», обрабатывался МВИ.

Воздействие МВИ осуществляется при давлении и температуре водяного пара, обеспечивающего минимальные потери энергии электромагнитного поля. Затем пар-разбавления, смешиваясь с углеродсодержащим сырьем, поступает в пиролизную печь «F-120». Полученные в результате пиролиза целевые продукты разделяются по фракциям с одновременным отделением и возвращением воды на рециркуляцию. Таким образом, вода находится в замкнутом цикле. С периодичностью принятой на заводе производиться чистка оборотной воды от солевых примесей, образующихся из-за коррозии оборудования и труб: специально обессоленной водой заменяются 10% оборотной воды в рецикле.

Массовая концентрация основных продуктов пиролиза бензиновой и пропан-бутановой фракции определяется газохроматографическим разделением компонентов анализируемой пробы в капиллярной колонке по методике, принятой на

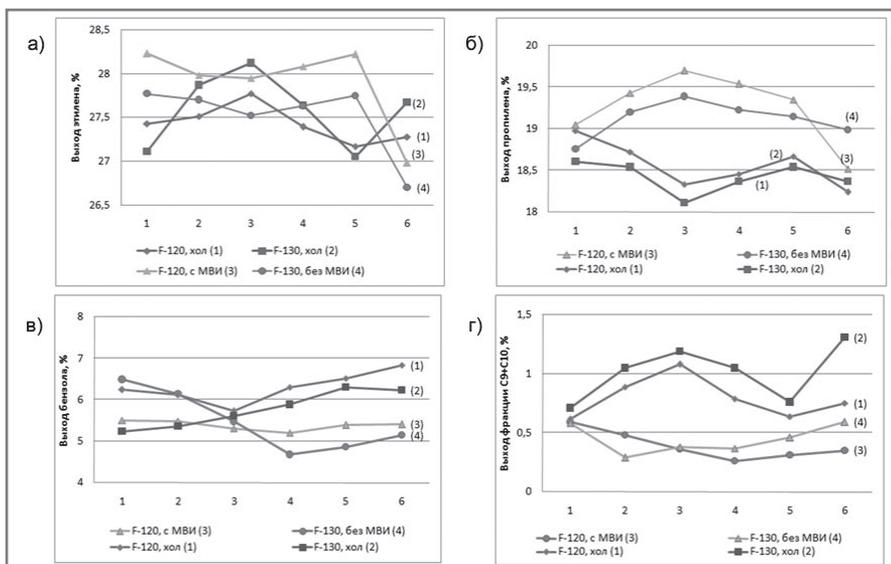


Рис. 2. Графики изменения выхода а) этилена, б) пропилена, в) бензола, г) фракции С9+С10 для контрольных и опытных экспериментов пиролиза бензиновой фракции на I этапе.

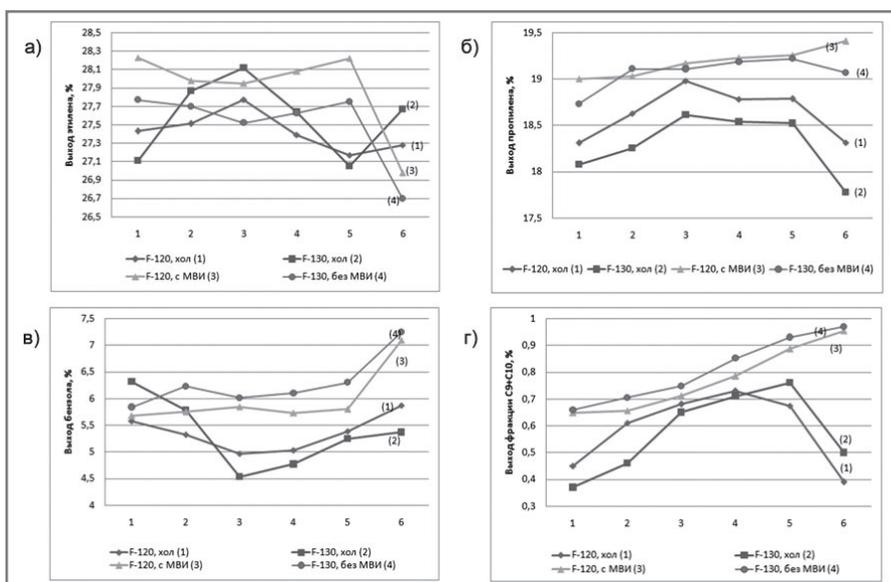


Рис. 3. Графики изменения выхода а) этилена, б) пропилена, в) бензола, г) фракции С9+С10 для контрольных и опытных экспериментов пиролиза бензиновой фракции на II этапе.

«Кстовском НПЗ». Точность хроматографического анализа составляет  $\pm 0.5\%$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Анализ результатов полученных при проведении контрольных опытов показывает, что без обработки микроволновым излучением выход за проход основных продуктов пиролиза (этилена, пропилена, дивинила и бензола) на обеих печах примерно одинаков.

При проведении опытных экспериментов пиролиза бензиновой фракции на I этапе наблюдается увеличение выхода основных продуктов пиролиза для печи «F-120», на которую подавался пар-разбавления обработанный МВИ: этилена в среднем на 1.7% отн.(масс), пропилена в среднем на 1.2% отн.(масс). Изменения выхода дивинила практически не наблюдается. Выход бензола и фракций С9+С10 уменьшается в среднем на 1.5% отн.(масс) и 15.4% отн.(масс) соответственно. Изменения выхода этилена, пропилена, бензола и фракции С9+С10 для контрольных и опытных экспериментов приведены на рис.2.

Кроме того, при проведении опытных экспериментов наблюдается изменение ►

Сырье:		$\Sigma C1+C3$ , % масс, в том числе	63.73
плотность, г/см <sup>3</sup>	0.67	Этан, %	1.89
Фракц. состав:	35.80	Пропан, %	60.68
н.к., °С		$\Sigma C4$ , % масс, в том числе	30.64
50% отгона, °С	53.96	изобутан, %	8.97
к.к., °С	125.26	н-бутан, %	18.62
Углеводородный состав, %масс:		$\Sigma C5$ , % масс	4.14
$\Sigma C2+C3$ , %	0.26	$\Sigma C6$ и выше, % масс	1.49
$\Sigma C4$ , %	1.03		
$\Sigma C5$ , %	64.26		
$\Sigma C6$ , %	23.63		
$\Sigma C7$ , %	7.93		
$\Sigma C8$ , %	2.15		
$\Sigma C9$ и выше, %	0.74		

Таб. 1. Средний состав бензиновой фракции

Таб. 2. Средний состав пропан-бутановой фракции

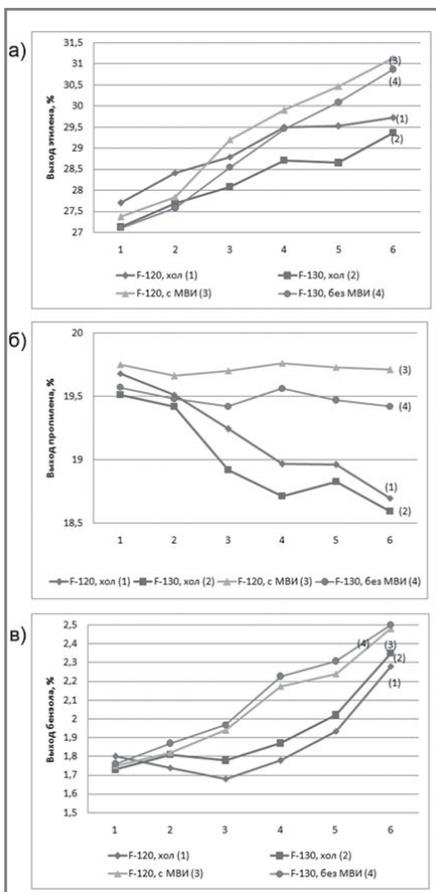


Рис.4. Графики изменения выхода а) этилена, б) пропилена, в) бензола, для контрольных и опытных экспериментов пиролиза пропан – бутановой фракции на III этапе.

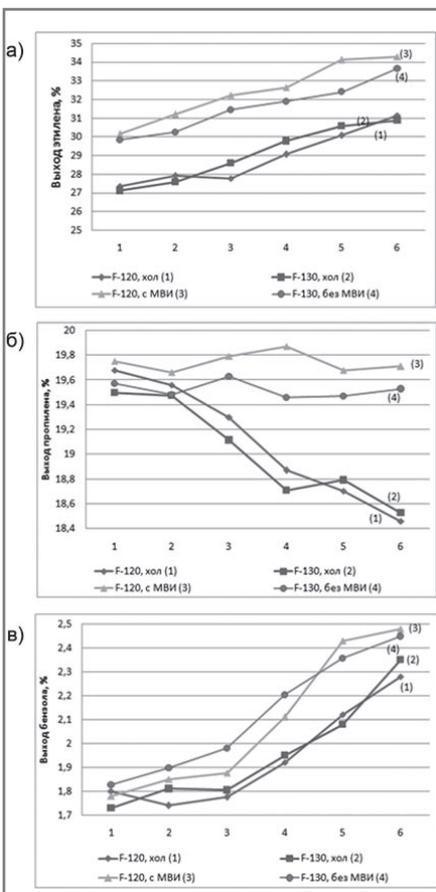


Рис.5. Графики изменения выхода а) этилена, б) пропилена, в) бензола, для контрольных и опытных экспериментов пиролиза пропан-бутанового сырья на IV этапе.

Параметры	I этап	II этап	III этап	IV этап
Температура сырья (средняя), °С	570	568	597	837
Расход сырья, т/ч	20	20	20	19.6
Расход пара, т/ч	12	12	10.4	10.4
Давление сырья (среднее), ати	4.3	4.3	3.5	3.5
Температура печи, °С	820	820	830-840	830-840
Массовое соотношение пар:сырье	0.4:1	0.4:1	0.5:1	0.5:1
Время контакта, с	0.45	0.45	0.45	0.45

Таб. 3. Технологические режимы проведения пиролиза

Продукты пиролиза	Печь «F-120» с МВИ по сравнению с печью «F-130» без МВИ			
	I этап Бен-зин, пар 12 ати	II этап Бен-зин, пар 8 ати	III этап Пропан-бутан, 1 МВИ аппарат	IV этап Пропан-бутан, 2 МВИ аппарата
Прирост этилена, % отн.(масс)	+1.7*	+1.5	+1.7	+2.0
Прирост пропилена, % отн.(масс)	+1.2	+1.3	+1.5	+1.1
Прирост бензола, % отн.(масс)	-1.5*	-2.7	-0.5	-1.4
Прирост фракции С6 без бензола, % отн.(масс)	+0.1	-0.3	+0.1	+0.1
Прирост фракции С7 без толуола, % отн.(масс)	+0.1	-0.2	0.0	+0.1
Прирост фракции С8 (в т.ч.ароматика), % отн.(масс)	+0.1	+0.1	—	—
Прирост ароматической фракции С8, % отн.(масс)	—	—	0.0	+4.6
Прирост фракции С9+С10, % отн.(масс)	+15.4	-1.3	—	—
Прирост ТСП, % отн.(масс)	+1.9	-0.2	—	—

Таб. 4. Сравнение изменения содержания продуктов пиролиза для печи «F-120» с МВИ по сравнению с печью «F-130» без МВИ при проведении опытных экспериментов.  
\* Знак «+» означает увеличение выхода продуктов пиролиза, «-» – снижение выхода продуктов пиролиза

содержания этилена, пропилена, бензола, дивинила и фракции С9+С10, получаемых на печи «F-130», на которую подавался пар-разбавления не обработанный МВИ. Содержание этилена и пропилена увеличиваются в среднем на 0.6% отн.(масс) и 3.8% отн.(масс) соответственно. Содержание бензола, дивинила и фракции С9+С10 уменьшаются в среднем на 5.5% отн.(масс), 0.2% отн.(масс) и 55.5% отн.(масс).

На рис. 3 показано изменение выходов этилена, пропилена, бензола и фракции С9+С10 при проведении контрольных и опытных экспериментов пиролиза бензиновой фракции на II этапе. Как видно из графиков выходы этилена и пропилена при работе микроволнового аппарата перед печью «F-120» увеличиваются в среднем на 1.5% отн.(масс) и 1.3% отн.(масс) соответственно, выходы бензола и фракции С9+С10 снижаются в среднем на 2.7% отн.(масс) и 1.3% отн.(масс). На II этапе выход дивинила практически не изменился.

Для печи «F-130», работающей на паре-разбавления без МВИ, наблюдается уменьшение содержания этилена в среднем на 0.3% отн.(масс), дивинила – в среднем на 0.2% отн.(масс) по сравнению с контрольными опытами и увеличение содержания пропилена, бензола и фракции С9+С10 – в среднем на 4.2% отн.(масс), 6.6% отн.(масс) и 9.3% отн.(масс) соответственно.

На III этапе в качестве сырья использовалась пропан-бутановая фракция. Перед запуском микроволнового аппарата также были проведены контрольные эксперименты, показавшие примерно одинаковые выходы основных продуктов на печах «F-120» и «F-130». Опытные эксперименты показали увеличение выхода целевых продуктов печи «F-120», на которую подается пар-разбавления обрабатываемый МВИ с помощью одного микроволнового аппарата, в среднем на 2.1% отн. (масс) для этилена и 1.5% отн. (масс) для пропилена, а так же снижение бензола в среднем на 0.5% отн.(масс). Для печи «F-130», работающий на паре-разбавления необрабатываемом МВИ, по сравнению с контрольными опытами наблюдается увеличение содержания этилена в среднем на 3.1% отн.(масс), пропилен в среднем на 2.1% отн.(масс), бензола в среднем на 4.4% отн.(масс). Изменения выхода дивинила для печей «F-120» и «F-130» не наблюдается. На рис.4. приведены графики изменения выхода основных компонентов пиролиза пропан-бутановой фракции.

На IV этапе в качестве сырья использовалась пропан-бутановая фракция, пар-разбавления, поступающий в пиролизную печь «F-120», обрабатывали МВИ с помощью двух микроволновых аппаратов, установленных последовательно. Результаты анализов показали, что при одновременной работе двух микроволновых аппаратов перед печью «F-120» выход целевых продуктов увеличивается в среднем на 2.1% отн.(масс) для этилена, 1.3% отн.(масс) для пропилена, а так же снижение выхода бензола на 1.4% отн.(масс). Изменения выходов приведены на рис. 5. ►

При проведении опытных экспериментов для печи «F-130», на которую поступает пар-разбавления не обработанный МВИ, наблюдается увеличение выхода этилена в среднем на 8.6% отн.(масс), пропилена – в среднем на 2.3% отн.(масс), бензола – в среднем на 8.7% отн.(масс) по сравнению с работой этой же печи во время проведения контрольных экспериментов. Изменение выхода дивинила для печей «F-120» и «F-130» не наблюдается.

Анализ полученных результатов проводили двумя способами. Первоначально сравнивались результаты выхода продуктов пиролиза бензиновой и пропан-бутановой фракций печи «F-120» с выходами печи «F-130» при проведении опытных экспериментов. В таблице 4 приведены данные прироста продуктов пиролиза при проведении опытных экспериментов.

При дальнейшей обработке данных, полученных при пиролизе углеводородного сырья, было обнаружено увеличение выхода продуктов пиролиза для печи «F-130», на которую подавался пар-разбавления без обработки МВИ, при проведении опытных экспериментов по сравнению с выходами, которые показывала эта печь при проведении контрольных экспериментов. Полученные данные позволяют утверждать, что сравнение выходов продуктов пиролиза печей «F-120» и «F-130» только при проведении опытных экспериментов не корректно. Поэтому были проведены дополнительные анализы полученных данных.

Вначале сравнивались выходы продуктов пиролиза печи «F-130» при проведении контрольных с выходом продуктов печи «F-130» при опытных экспериментах. Результаты полученных расчетов показали увеличение основных продуктов пиролиза печи «F-130» во время обработке пара-разбавления микроволновым излучением перед печью «F-120». Эти результаты представлены в таблице 5.

Затем сравнивались выходы продуктов пиролиза печи «F-120» во время проведения контрольных экспериментов и во время обработки пара-разбавления микроволновым излучением. Результаты этих сравнений приведены в таблице 6.

Таким образом, обработка пара-разбавления перед печью «F-120» при пиролизе бензина дает увеличение выхода низших олефинов на уровне 1.5-3.8% отн. (масс); при пиролизе пропан-бутанового сырья прирост низших олефинов составляет 3.5-10.9% отн. (масс).

На полученные результаты могла повлиять работа пиролизных печей на стандартных режимах без учета особенностей влияния микроволновой энергии на сырье.

#### Выводы:

- 1) Показана возможность интенсификации процесса пиролиза углеводородов путем предварительной микроволновой обработки воды, используемой для получения пара-разбавления.
- 2) Установлено, что проведение пиролиза бензиновой фракции в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды приводит:
  - к увеличению образования этилена и

пропилена, в среднем, на 1.6 % отн. (масс) и 3.5% отн (масс), соответственно;

- к снижению образования побочных продуктов – неароматических углеводородов и тяжелой смолы пиролиза, в среднем, на 37 и 33 % отн. (масс).
  - к снижению образования бензола на 9.3 % отн (масс) при использовании пара-разбавления 12 ати, и увеличению на 6.2 % отн. (масс) при использовании пара-разбавления 8 ати.
- 3) Установлено, что проведение пиролиза пропан-бутановой фракции в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды приводит:
    - к увеличению образования этилена и пропилена в среднем на 7.9 % отн. (масс) и 2.8 % отн.(масс) соответственно при использовании 1 микроволнового аппарата
    - к увеличению образования этилена и пропилена при использовании 2 микроволновых аппаратов на 9.8 % отн. (масс) и 3% отн.(масс) соответственно.
  - 4) Показано изменение выхода продуктов пиролиза на второй пиролизной печи, работающей на пареразбавления без обработки МВИ, во время обработки МВИ пара-разбавления поступающего на первую печь. ■

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ

##### ЛИТЕРАТУРА:

1. Литвинцев И.Ю. Пиролиз – ключевой процесс нефтехимии. Соросовский образовательный журнал. 1999. №12. С. 21-28.
2. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. Москва. Из-во Химия. 1987. С.240.
3. Якупов А.А., Екимова А.М., Зиятдинов А.Ш., Гильманов Х.Х., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Яруллин Р.С., Мустафин Х.В., Мюллер Р.Ф. Интенсификация процесса термического пиролиза углеводородов с использованием микроволнового излучения. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2008, №6. С.22-24.
4. Якупов А.А., Екимова А.М., Зиятдинов А.Ш., Гильманов Х.Х., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Яруллин Р.С., Мустафин Х.В., Мюллер Р.Ф. Ингибирование образования кокса при пиролизе углеводородов воздействием микроволнового излучения. Химическая промышленность сегодня. 2009. №1. С.20-25.
5. Румянцев А.И., Иванов В.В., Мюллер Р.Ф. Экспериментальные микроволновые установки непрерывного действия. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2009, №10. С.42-45.

Продукты пиролиза	Печь «F-130» во время опытных экспериментов по сравнению с контрольными опытами			
	I этап Бен-зин, пар 12 ати	II этап Бен-зин, пар 8 ати	III этап Пропан-бутан, 1 МВИ аппарат	IV этап Пропан-бутан, 2 МВИ аппарата
Прирост этилена, % отн.(масс)	+0.6	-0.3	+3.1	+8.6
Прирост пропилена, % отн.(масс)	+3.8	+4.2	+2.1	+2.6
Прирост бензола, % отн.(масс)	-5.5	+6.5	+4.4	+8.7
Прирост фракции С6 без бензола, % отн.(масс)	-0.1	-0.1	+0.1	-0.1
Прирост фракции С7 без толуола, % отн.(масс)	-0.1	0.00	0.0	-0.1
Прирост фракции С8 (в т.ч.ароматика), % отн.(масс)	+0.2	0.2	—	—
Прирост ароматической фракции С8, % отн.(масс)	—	—	0.0	+1.1
Прирост фракции С9+С10, % отн.(масс)	-55.4	+9.3	—	—
Прирост ТСП, % отн.(масс)	+1.1	+0.1	—	—

Таб. 5. Сравнение изменения содержания продуктов пиролиза для печи «F-130» во время проведения контрольных и опытных экспериментов

Продукты пиролиза	Печь «F-120» с МВИ по сравнению с контрольными опытами			
	I этап Бен-зин, пар 12 ати	II этап Бен-зин, пар 8 ати	III этап Пропан-бутан, 1 МВИ аппарат	IV этап Пропан-бутан, 2 МВИ аппарата
Прирост этилена, % отн.(масс)	+1.5	+1.8	+4.8	+10.9
Прирост пропилена, % отн.(масс)	+3.8	+2.9	+3.5	+3.4
Прирост бензола, % отн.(масс)	-13.2	+5.1	+3.9	+7.7
Прирост фракции С6 без бензола, % тн.(масс)	+0.1	-0.3	+0.1	+0.1
Прирост толуола, % отн.(масс)	+0.1	-0.1	+0.1	+0.6
Прирост фракции С8 (в т.ч.ароматика), % отн.(масс)	+0.5	+0.1	—	—
Прирост ароматической фракции С8, % отн.(масс)	—	0.0	0.0	+0.1
Прирост фракции С9+С10, % отн.(масс)	-61.3	+4.5	—	—
Прирост ТСП, % отн.(масс)	+0.9	-0.4	—	—

Таб. 6. Сравнение изменения содержания продуктов пиролиза при пиролизе различного углеводородного сырья для печи «F-120» с МВИ с печью «F-120» без МВИ