

2007. – № 4. – С. 12–15. 2. Антонишин В.И., Дмытрах Я.Р., Малык Ю.А. Характеристика масляных кислых гудронов в прудах-накопителя // Нефтяная и газовая промышленность. – 1987. – № 1. – С. 50–52. 3. Поконова Ю.В. Масляные кислые гудроны как сырье для получения катионитов // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 3. – С. 48–50. 4. Тумановский А.Г., Кособокова Э.М., Рябов Г.А. Выработка энергоносителей как способ утилизации донного слоя кислых гудронов // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 6. – С. 3–7. 5. Филиппова О.И. Исследование процесса окисления кислого гудрона в битумное вяжущее / Филиппова О.И., Макаров В.М. // Ярославский гос. техн. ун-т. Изв. Вузов. Химия и хим. технол. – 2002. – 45. – № 7. – С. 41–44. 6. Сыроварова А.Н., Филиппова О.П., Макаров В.М. Исследование процесса электрохимического окисления кислого гудрона при модификации его серой // Химия и химическая технология. – 2009. – № 8 (том 52). – С. 94–96. 7. Топільницький П.І., Приварська М.І., Романчук В.В. та ін. Проблеми утилізації ставкових кислих гудронів // Тези доп. 2-го Міжн. Конгресу “Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування”. – Львів, 2012. – С. 66. 8. Битуми нафтові дорожні в’язкі. Технічні умови: ДСТУ 4044-2001. – К.: Держстандарт України, 2001. 9. Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Гун Р.Б. – М.: Химия, 1973. – 432 с.

УДК 665.63-404

В.В. Шулиндін, П.І. Топільницький, В.У. Шевчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НИЖЧИХ ОЛЕФІНІВ В УКРАЇНІ

© Шулиндін В.В., Топільницький П.І., Шевчук В.У., 2013

Наведено дані щодо виробництва етилену і пропілену у світі. Описано оптимальні параметри проведення процесу піролізу. Проаналізовано альтернативні види сировини і запропоновано використання вакуумного газойлю гідрокрекінгу, прямогонного вакуумного газойлю із західно-українських нафт, фільтрату депарафінації.

Ключові слова: етилен, пропілен, піроліз, газойль.

The article deals with the problems of ethylene and propylene production in the world. The optimal parameters of the pyrolysis process are described. The alternative types of raw materials are analyzed. Hydrocracking vacuum gasoil, straight-run gasoil vacuum obtained from the West-Ukrainian oil, as well as dewaxing filtrate are proposed as raw materials.

Key words: ethylene, propylene, pyrolysis, gasoil.

Постановка проблеми. Сьогодні нафтохімічний потенціал промислово розвинутих країн переважно визначається обсягом виробництва нижчих олефінів – етилену і пропілену.

Загалом у світі виробляється в рік біля 150 млн. тонн етилену і 85 млн. тонн пропілену. За прогнозами Міністерства економіки Японії в 2016 році очікується збільшення виробництва етилену до 173 млн. тонн. Найбільший приріст виробництва етилену очікується в Індії, Китаї та країнах Південно-східної Азії (країни АСЕАН). Планується збільшити етиленові потужності навіть у США, через появу дешевого сланцевого газу [1, 2].

Етилен є вихідною сировиною для одержання низки багатотоннажних продуктів – поліетилену, полівінілхлориду, стиролу, етиленгліколів, етанолу, ацетальдегіду, оксиду етилену тощо. В кінцевій структурі використання етилену за кордоном близько 70 % займають пластмаси, 10 % похідні етиленгліколів, 5–10 % синтетичні волокна, 5 % розчинники, решта інша продукція.

Попутнім продуктом виробництва етилену є пропілен, який використовують у синтезах поліпропілену, акрилонітрилу, пропілен-гліколю, ацетону, ізопропілбензолу, оксистиrolу та інших.

Друге місце після нижчих олефінів в сировинній базі органічного синтезу належить ароматичним вуглеводням, які також одержують водночас з олефінами на установках піролізу.

На найближчі 10–15 років у всьому світі основним стратегічним процесом одержання етилену і пропілену залишається термічний паровий піроліз вуглеводневої сировини в трубчастих печах. Під час вказаного процесу використовують різні види сировини – вуглеводневі гази (етан, пропан, бутан), газовий конденсат, бензинові та дизельні фракції, вакуумні газойлі [3, 4, 5]. Вибір сировини для конкретної промислової установки піролізу переважно визначається вартістю сировини та надійністю джерела її постачання.

Вихід основних цільових продуктів – етилену і пропілену, а також термін безперервної експлуатації печей піролізу без закоксування труб залежить від фракційного і хімічного складу сировини та умов протікання піролізу в реакційних трубах. Загалом із збільшенням молекулярної маси вищезазначених видів сировини зменшується сумарний вихід етилену і пропілену, збільшується швидкість коксоутворення і, відповідно, зменшується термін безперервної експлуатації трубчастої печі.

Оптимальні умови реакції піролізу (температура, час реакції, розбавлення сировини водяною парою), за яких досягається високий вихід етилену та пропілену і одночасно достатній термін безперервної експлуатації печі також залежить від фракційного і хімічного складу сировини. Нині на більшості виробництв нижчих олефінів у світі під час піролізу бензинових фракцій температура реакційної зони становить 840–850 °С (час реакції 0,4–0,5 с, масове співвідношення водяна пара : сировина – (0,6–0,7):1); під час піролізу дизельних фракцій температура реакційної зони 820–825 °С (час реакції 0,4–0,5 с, масове співвідношення водяна пара : сировина – (0,8÷0,9):1); під час піролізу вакуумних газойлів температура реакційної зони 800–820 °С (час реакції 0,4–0,5 с, масове співвідношення водяна пара : сировина – (1,0÷1,1):1). Зазначимо, що наявні установки піролізу мають певну гнучкість за можливістю використання різних видів сировини. Зокрема на установках, запроєктованих для піролізу дизельних фракцій, принципово можливо здійснювати піроліз бензинових фракцій та вакуумних газойлів, відповідно регулюючи систему нагрівання реакційних труб і показники технологічного процесу.

В Україні на ТзОВ “Карпатнафтохім” експлуатується виробництво нижчих олефінів. Згідно з проектом, вихідною сировиною для вказаного виробництва є дизельні фракції. Продуктивність виробництва за етиленом становить 250 тис. т. в рік, за сировиною 1 млн. тонн в рік. Ціна дизельної фракції, яка використовується і як моторне паливо, в Україні достатньо висока. Окрім того нафтопереробні заводи не завжди можуть забезпечити ТзОВ “Карпатнафтохім” необхідною кількістю дизельної фракції. В зв’язку з цим виробництво нижчих олефінів працює з частими вимушеними зупинками. Тому дуже актуальним є пошук дешевшої та доступнішої вуглеводневої сировини для одержання нижчих олефінів в Україні на ТзОВ “Карпатнафтохім”. Враховуючи вищевказаний аналіз, потенціально такими видами сировини можуть бути важкі вуглеводневі фракції – прямогонні вакуумні газойлі різних нафт, вакуумні газойлі процесів гідрокрекінгу, важкі вуглеводневі фракції інших процесів переробки нафтової сировини. Вказані важкі вуглеводневі фракції безпосередньо не використовуються як моторне паливо і є дешевшими і доступнішими ніж дизельні та бензинові фракції.

Мета роботи – аналіз можливих шляхів розширення сировинної бази для одержання нижчих олефінів в Україні.

Об’єкт досліджень – прямогонні вакуумні газойлі, вакуумний газойль процесу гідрокрекінгу та фільтрат процесу депарафінації.

Методика досліджень. Для порівняльної оцінки можливості використання як сировини для піролізу важких вуглеводневих фракцій стандартними методами визначались фізико-хімічні

показники вказаних фракцій. Густина визначали за ГОСТ 3900, показник заломлення за ДСТУ ГОСТ 18995.2, вміст акцизних смол за ГОСТ 2550, температуру застигання за ГОСТ 20287, фракційний склад за ГОСТ 11011, молекулярну масу кріоскопічним методом [6]. На основі одержаних результатів за відомою методикою [7] розраховують структурно-груповий склад досліджуваних фракцій.

Результати досліджень та їх аналіз. Для дослідження вибрані прямогонні вакуумні газойлі сумішей західно-українських нафт, сумішей західно-сибірських нафт, фільтрат процесу депарафінізації, які одержуються на нафтопереробних заводах України, а також вакуумний газойль процесу гідрокрекінгу, який одержується на нафтопереробних заводах СНД і може бути імпортований як сировина для піролізу. Результати проведених досліджень наведено в табл. 1 і для порівняння наведено показники дизельної фракції, яка використовується сьогодні як сировина для піролізу. Подані в таблиці показники дають змогу попередньо оцінити можливість використання названих видів сировини для одержання нижчих олефінів.

Під час вибору сировини для одержання нижчих олефінів найбільше значення мають потенціальний сумарний вихід етилену і пропілену та швидкість коксоутворення у реакційних трубах у разі здійснення процесу піролізу, за яким визначено термін безперервної експлуатації печей піролізу. Для важких вуглеводневих фракцій за приблизно однакового фракційного складу потенційний сумарний вихід етилену і пропілену збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю в парафінових ланцюгах, і зменшується зі збільшенням вмісту вуглецю в ароматичних структурах, оскільки вуглець ароматичних структур не перетворюється в етилен і пропілен. У важких фракціях нафти ароматичні та нафтеніві вуглеводні здебільшого представлені поліциклічними структурами і під час піролізу важкої вуглеводневої сировини є джерелом утворення коксу. Відповідно швидкість коксоутворення збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю в циклічних, особливо ароматичних структурах. Швидкість коксоутворення також збільшується зі збільшенням вмісту акцизних смол в сировині. Тому вказані сполуки є небажаними в сировині для піролізу.

Аналізуючи можливості використання важких вуглеводневих фракцій для одержання нижчих олефінів, необхідно також враховувати вміст сірки у вказаних фракціях. Під час піролізу вуглеводневої сировини сірка перетворюється у H_2S і частково у важкі сірковмісні вуглеводневі сполуки. Це призводить до збільшення корозійності реакційної суміші та забруднення важкої смоли процесу піролізу сірковмісними сполуками. Тому допустимий вміст сірки у вихідній сировині здебільшого не повинен перевищувати 0,4 % мас. Стосовно оцінки вмісту сірковмісних сполук в сировині для піролізу необхідно звернути увагу і на таке. Доцільно, щоб у вихідній сировині в невеликих кількостях містилися сірковмісні сполуки (сульфіди, дисульфід), які під час піролізу можуть розкладатися з утворенням сірки. Вказані сірковмісні сполуки є інгібіторами відкладення коксу на стінках труб і сприяють збільшенню терміну пробігу печей. Оптимальний вміст сірковмісних сполук як інгібіторів відкладення коксу знаходиться у межах 0,01–0,1 % мас. в розрахунку на сірку [8, 9].

Як бачимо з результатів досліджень, наведених в таблиці, найбільший вміст вуглецю в парафінових ланцюгах і найменший вміст вуглецю в ароматичних структурах спостерігається у вакуумного газойлю гідрокрекінгу. Відповідно під час піролізу вакуумного газойлю процесу гідрокрекінгу можливо досягти найбільшого виходу етилену і пропілену порівняно з піролізом інших важких вуглеводневих фракцій, характеристику яких наведено у таблиці. У вакуумному газойлі процесу гідрокрекінгу практично відсутні сірковмісні сполуки. Тому, використовуючи вказаний газойль як сировину для піролізу, доцільно додавати до сировини невелику кількість сірковмісних сполук або змішувати вакуумний газойль процесу гідрокрекінгу з сірковмісною сировиною. Порівняльний аналіз структурно-групового складу вакуумного газойлю гідрокрекінгу і дизельної фракції, яка використовується як сировина для піролізу, показує, що у вакуумного газойлю гідрокрекінгу вміст вуглецю в парафінових ланцюгах більший, ніж вміст вуглецю у цих структурах дизельної фракції. Але молекулярна маса вакуумного газойлю гідрокрекінгу значно більша, ніж молекулярна маса дизельної фракції. Згідно з наявними літературними даними [10, 11] під час піролізу деароматизованого вакуумного газойлю сумарний вихід етилену і пропілену практично такий самий, як і під час піролізу прямогонного атмосферного газойлю (дизельної фракції).

Фізико-хімічні показники та структурно-груповий склад важких вуглеводневих та дизельної фракцій

Показники	Газойлеві фракції з суміші західно-сибірських нафт		Газойлеві фракції з суміші західно-українських нафт		Фільтрат від депарафінізації ГФ-3, ГФ-1		Газойлева фракція гідрокрекінгу	Дизельна фракція
	ГФ-1	ГФ-2	ГФ -3	ГФ -4	ГФ -3	ГФ -4		
Густина за 70 °С, кг/м ³	845	861	844	843	853	854	840	838 (за 20 °С)
Показник заломлення n _d ⁷⁰	1,4719	1,4806	1,4715	1,4713	1,4683	1,4675	1,4612	1,4489
Молекулярна маса	262	298	303	309	301	303	296	224
Вміст сірки, % мас.	1,20	1,50	0,36	0,40	0,31	0,32	0,001	0,20
Вміст акцизних смол, %	7,4	9,5	7,6	8,0	4,4	5,9	0,5	–
Температура застигання, °С	8,0	14	29	27	9	8	30	-10
Фракційний склад:								
температура початку кипіння, °С	268	252	222	229	219	223	355	166
температура википання 50 %, °С	364	395	394	395	385	390	419	253
температура википання 90 %, °С	432	448	443	445	440	441	467	330
Кількість вуглецю, %, що входить:								
у парафінові структури	57,19	58,92	61,27	62,56	63,32	64,37	71,31	66,51
у нафтові структури	23,82	22,16	21,69	20,14	23,10	22,46	19,22	18,73
в ароматичні структури	18,99	18,92	17,40	17,30	13,58	13,17	9,47	14,76

Ймовірно, що і у разі піролізу досліджуваного вакуумного газойлю процесу гідрокрекінгу сумарний вихід етилену і пропілену буде практично такий самий, як і у разі піролізу дизельної фракції. Але ціна вакуумного газойлю гідрокрекінгу значно менша, ніж ціна дизельного палива і використання вакуумного газойлю гідрокрекінгу дасть значний економічний ефект.

В інших важких вуглеводневих фракціях (прямогонні вакуумні газойлі суміші західно-українських нафт, фільтрат депарафінації) вміст вуглецю в парафінових ланцюгах дещо менший, а в ароматичних структурах більший, ніж вміст вуглецю у вказаних структурах дизельної фракції. Очевидно, що під час піролізу вказаних важких вуглеводневих фракцій, сумарний вихід етилену і пропілену буде менший, ніж у разі піролізу дизельної фракції (згідно з літературними даними на 2,0–4,0 %) [10,11]. За інших однакових умов під час піролізу важких вуглеводневих фракцій швидкість коксоутворення буде більшою, ніж у разі піролізу дизельної фракції. Для забезпечення необхідного терміну пробігу печей піролізу необхідно збільшити масове відношення водяна пара : сировина до (1,0÷1,1):1. Але оскільки ціна вказаних важких вуглеводневих фракцій значно менша, ніж дизельної фракції, то використання їх як сировини для піролізу може бути економічно вигідним.

Прямогонні вакуумні газойль із сумішею західно-східних нафт не можливо безпосередньо використовувати як сировину для піролізу через високий вміст сіркових сполук. Частково, як сировину для піролізу, можна використовувати газойль, змішуючи з мало сірковою сировиною, зокрема з вакуумним газойлем процесу гідрокрекінгу.

Висновки. Для одержання нижчих олефінів на існуючих печах піролізу в Україні як сировину можливо використовувати вакуумний газойль гідрокрекінгу, прямогонний вакуумний газойль із західно-український нафт, фільтрат депарафінації.

1. Панченко Г. Взрывной рост этиленовых мощностей. 2012 [Электронный ресурс] // Режим доступа :<http://himprom.ua/vzryvnoj-rost-etilenovyh-moshnostej-new2312>. 2. Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков. Мировой рынок пропилена. Динамика мирового производства пропилена в 1990–2012 гг. [Электронный ресурс] // Режим доступа:www.ssa.ru/artikles/entry. 3. Мухина Т.Н. Установки пиролиза углеводородного сырья / Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., С.Е. Бабаиш С.Е. и др. – М.: Химия, 1987. – 240 с. 4. Каддури А. Получение олефинов и ароматических углеводородов пиролизом газового конденсата / Каддури А., Шербы А., Бусенина А., Колесников И.М. // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 6. – С. 38–39. 5. Булкатов А.Н. Основные направления развития технологий для производства этилена и пропилена / Булкатов А.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 2. – С. 7–10. 6. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – 5-е изд. / Б.М. Рыбак. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 888 с. 7. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1981. – 360 с. 8. Байюс М. Нефтехимия Т. 19 / Байюс М., Веселы В. – 1979. – № 4. – С. 523–534. 9. Trimm D.L., Turner A.M. // J. Chem. Technol. a. Biotechnol. – 1981. – V. 31. – N 5. – P. 285–289. 10. Günschel H., Zimmermann G., Lautzsch U. // Chem. Technik. – 1983. – Bd. 35. – N 8. – S. 407–410. 11. Becker K., Günschel H., Großmann M. // Chem. Technik. – 1981. – Bd. 33. – N 11. – P. 556–559.