

Состояние каталитического пиролиза в Российской Федерации

И.О. Путенихин, А.В. Худобородова, А.М. Шефиев, Ф.Г. Жагфаров

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)

имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5643-595X>, E-mail: putenixin@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8488-033X>, E-mail: anyakh16@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4322-543X>, E-mail: shefark005@gmail.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7344-015X>, E-mail: firdaus_jak@mail.ru

Резюме: В данной работе был проведен анализ состояния процесса каталитического пиролиза в Российской Федерации. Были изучены некоторые исследования и внедрения, проведенные на территории РФ. Спрогнозировано дальнейшее развитие каталитического пиролиза и сделаны выводы о технико-экономических показателях процесса.

Ключевые слова: пиролиз, каталитический пиролиз, катализатор, состояние, развитие, этилен, пропилен, олефиновые углеводороды, цеолит.

Для цитирования: Путенихин И.О., Худобородова А.В., Шефиев А.М., Жагфаров Ф.Г. Состояние каталитического пиролиза в Российской Федерации // НефтеГазХимия. 2020. № 1. С. 46–49.

DOI: 10.24411/2310-8266-2020-10107

STATE OF CATALYTIC PYROLYSIS IN THE RUSSIAN FEDERATION

**Igor O. Putenikhin, Anna V. Khudoborodova,
Arkadiy M. Shefiev, Firdavez G. Zhagfarov**

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 119991, Moscow, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5643-595X>, E-mail: putenixin@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8488-033X>, E-mail: anyakh16@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4322-543X>, E-mail: shefark005@gmail.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7344-015X>, E-mail: firdaus_jak@mail.ru

Abstract: The analysis of the catalytic pyrolysis process state in the Russian Federation was carried out. Some of the research and implementation carried out in the territory of the Russian Federation was studied. Catalytic pyrolysis further development was predicted and a conclusion was made about the technical and economic indicators of the process.

Keywords: pyrolysis, catalytic pyrolysis, catalyst, state, development, ethylene, propylene, olefin hydrocarbons, zeolite.

For citation: Putenikhin I.O., Khudoborodova A.V., Shefiev A.M., Zhagfarov F.G. STATE OF CATALYTIC PYROLYSIS IN THE RUSSIAN FEDERATION. Oil&GasChemistry. 2020, no. 1, pp. 46–49.

DOI: 10.24411/2310-8266-2020-10107

того, недостатками процесса термического пиролиза является низкая селективность по целевым продуктам – низшим олефинам – и ограниченность по видам используемого сырья, а также существенные энергозатраты.

Одним из вариантов совершенствования процесса пиролиза является применение катализаторов, которые обеспечивают при более низкой температуре высокую конверсию сырья, повышают селективность пиролиза по этилену и пропилену, позволяют снизить коксообразование. Кроме этого, процесс проводится в мягких условиях, что позволяет отказаться от использования высоколегированных сталей для реакционной аппаратуры.

Состояние каталитического пиролиза в России

Процесс каталитического пиролиза известен с 60-х годов прошлого века. Первые публикации (в основном патенты) содержали способы приготовления, свойства, активность и стабильность гетерогенных катализаторов. В те годы значительную роль в развитии каталитического пиролиза сыграли исследования, проведенные во Всесоюзном научно-исследовательском институте органического синтеза совместно с Московским институтом нефтехимической и газовой

промышленности им. И.М. Губкина. В публикациях того времени в качестве активных компонентов катализаторов для процесса предлагались оксиды металлов переменной валентности (например, ванадия, марганца, хрома, железа, индия и др.), оксиды и алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов (кальция и магния), а также кристаллические и аморфные алюмосиликаты. В качестве носителей применяли пемзу, алюмосиликаты и модификации оксида алюминия или циркония [2].

После проводились исследования катализаторов на основе ванадата калия и оксида индия. Результаты лабораторных испытаний показали, что с применением катализаторов в процессе пиролиза выход этилена может быть увеличен до 40% (при температуре 780 °С). При этом суммарный выход низших непредельных углеводородов увеличивается до 63%. Для сравнения, выход низших олефинов в процессе термического пиролиза составил 52,9% (при температуре 840 °С).

Для снижения отложений кокса в работе катализаторы модифицировали солями металлов K_2CO_3 , K_2SO_4 , $Fe(NO_3)_3$ и борной кислотой. Наилучшие результаты показали ката-

Введение

Основным промышленным способом получения низших олефинов – этилена и пропилена является термический пиролиз углеводородов в трубчатых печах в присутствии водяного пара. Термический пиролиз проводится при температурах 770–900 °С с соотношением водяного пара к сырью от 0,3:1 до 1:1 с применением в качестве сырья этановой фракции, СУГ, ШФЛУ, нефти (прямогонного бензина).

Мощности производства этилена в России увеличиваются с каждым годом в результате роста спроса на полимеры. Так, в 2018 году производство этилена в России составило 2,99 млн т [1], что является рекордом за последние 30 лет.

В связи с ежегодным ростом спроса на продукты процесса пиролиза ведется непрерывная работа по модернизации и увеличению мощностей пиролизных установок. Основной проблемой при ведении промышленного процесса пиролиза является формирование и отложение кокса на внутренней поверхности радиантных труб, которое вызывает увеличение гидродинамического и теплового сопротивления, уменьшает объем реакционной зоны и приводит к необходимости остановки печи для выжигания кокса. Кроме

лизаторы, промотированные борной кислотой. При добавлении борной кислоты в количестве 1,9% масс. наблюдалось снижение скорости коксообразования в 8–9 раз [3].

Был запатентован [4] катализатор для процесса пиролиза, содержащий 5,0–6,5% масс. ванадата калия, нанесенного на синтетический корунд с промотором окиси бора 1,0–3,0% масс. Заявлялось, что запатентованный катализатор помогает снизить образование кокса до 0,15% масс. на сырье, увеличить суммарный выход непредельных углеводородов до 64,4% масс., а также может проработать без потери активности 800 ч.

В результате многолетних лабораторных исследований был отобран наиболее эффективный катализатор для испытаний на опытной, опытно-промышленной и промышленной установках [5]. Испытания проводились на ванадиевом катализаторе КВБ/МК, содержащем 4% масс. KVO_3 , модифицированным 2% оксида бора, нанесенным на носитель мулито-корунд. Носитель был разработан совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева. Преимуществами отобранного катализатора были высокий выход этилена и пропилена при наименьшем выходе кокса, а также возможность быстро организовать промышленное производство катализатора с изготовлением носителя на заводах керамических изделий.

Опытная установка была смонтирована в г. Новокуйбышевске и представляла собой реакционную трубу диаметром 100 мм и высотой 3 м, в которую было загружено 50 кг катализатора КВБ/МК и которая нагревалась двумя рядами беспламенных горелок. Исследования проводились на различных видах сырья: от этановой фракции до гидрированного вакуумного газойля. Было проведено два длительных пробега: в течение 2500 ч с двумя регенерациями и в течение 630 ч без регенерации. Выходы этилена и пропилена при использовании в качестве сырья прямогонной бензиновой фракции составили 32,1–35,7% масс. и 17,5–18,7% масс. соответственно. При этом снижения выхода целевых продуктов к концу пробега не наблюдалось, что говорит о высокой стабильности работы катализатора.

Затем были проведены опытно-промышленные испытания процесса на базе Куйбышевского завода синтетического спирта. Установка производительностью 2000 кг/ч была создана при реконструкции одной из печей термического пиролиза. В качестве сырья применялись бензин-рафинат и бутановая фракция. Были определены наилучшие параметры процесса для пиролиза бензина-рафината: температура 780–790 °С, объемная скорость 3,0 ч⁻¹, разбавление сырья водяным паром – 70% и среднее давление – 0,21 МПа. В результате пробега длительностью 3040 ч с двумя регенерациями выход этилена составил 32–33% масс., пропилен – 15,8–17,5% масс. без снижения активности катализатора.

Промышленные испытания процесса проводились в составе установки пиролиза ЭП-300 АО «Ангарская нефтехимическая компания» с целью исследования перспектив дальнейшего внедрения. Для проверки стабильности работы катализатора были проведены 10 рабочих пробегов длительностью от 700 до 1000 ч каждый с применением в качестве сырья прямогонной бензиновой фракции (н.к. 110 – к.к. 180 °С). В результате испытаний были достигнуты проектные нагрузки по сырью – 7,5 т/ч и по водяному пару – 5,3 т/ч; определены оптимальные параметры ведения процесса: температура 760–770 °С и 790–800 °С в мягком и жестком режимах соответственно при объемной скорости 3,0 ч⁻¹ и разбавлении водяным паром 70% масс. В результате промышленных испытаний выход этилена составил 29,0–32,2% масс., пропилен – 16,8–21,0% масс., что существенно превысило их выход при термическом пиролизе.

В дальнейшем институтом ВНИПИнефть была проведена технико-экономическая оценка процесса каталитического пиролиза в сравнении с термическим пиролизом при применении в качестве сырья бензиновых фракций одинакового состава. В результате анализа было установлено, что внедрение процесса каталитического пиролиза на установке ЭП-300 Ангарской нефтехимической компании позволило бы снизить расход сырья на 21,9%, снизить энергозатраты на 1 т этилена на 29%, снизить себестоимость олефинов на 16,8%.

Однако процесс не получил промышленного внедрения и все дальнейшие испытания были остановлены на долгие годы. В настоящее время ведутся работы по исследованию процесса каталитического пиролиза, но они не выходят за рамки лабораторных условий.

Одним из вариантов процесса каталитического пиролиза является термоконтактный пиролиз в движущемся слое контакта. Так, в работе [6] был исследован пиролиз пропан-бутановой фракции с применением в качестве контакта железнооксидного огарка (оксида железа III). Особенностью процесса является способ подведения тепла. Кокс, откладывающийся на поверхности контакта, является источником тепла для реакции. Тепло образуется при регенерации в псевдоожиженном слое закоксованного контакта кислородом воздуха. Проведение процесса пиролиза таким способом напоминает процессы дегидрирования или каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. При этом за счет проявления огарком незначительного каталитического эффекта наблюдается повышенный выход этилена. В результате пиролиза пропановой фракции в движущемся слое (при температуре 840 °С и времени контакта 0,75 с) выход этилена составил 41,6%, пропилен – 13,3%. Методом математического моделирования были определены технологические параметры процесса термоконтактного пиролиза ШФЛУ (температура в реакторе 854 °С, в регенераторе 990 °С, время контакта 0,35 с). Выход этилена при этих условиях составил 26,3% масс. на исходное сырье, пропилен – 16,7% масс. Преимуществами предложенного процесса являются:

- возможность проводить процесс без разбавления водяным паром;
- дешевизна и доступность контакта;
- возможность использования для проведения процесса технических решений установок каткрекинга с малым временем контакта (MSCC);
- меньшая металлоемкость по сравнению с традиционным печным пиролизом.

Несмотря на невысокие капитальные затраты и экономическую окупаемость установки за два года, процесс термоконтактного пиролиза не получил промышленного внедрения.

Обширное исследование различных способов повышения выхода целевых олефинов и снижения коксообразования было проведено в работе [7], выполненной в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского. В качестве сырья лабораторной установки применялась фракция C_4 – C_4 ОАО «Сибур-Нефтехим», следующего состава: пропан – 63–72% масс., изобутан – 8–11% масс., н-бутан – 14–22% масс. Реактор представлял собой стальную трубку из нержавеющей стали (марка – 12X18H10T), с внутренним диаметром 0,6 см и длиной реакционной зоны 50 см, расход сырья составлял 25–100 мл/мин.

С целью уменьшения образования кокса было исследовано влияние нанесения покрытия, содержащего металлы VIII группы, на внутренние стенки стального реактора. При изучении данных ИК спектрального анализа кокса, обра-

зующегося в процессе пиролиза на внутренней поверхности реактора без обработки, наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 914 см^{-1} , что говорит об образовании в процессе карбидов металлов. Впоследствии данный тип кокса трудно поддается удалению. При анализе коксовых отложений, образующихся при пиролизе в реакторах с нанесением Fe-, Co-, Pd-фосфатных покрытий, данная полоса отсутствует, что свидетельствует о неупорядоченной структуре коксовых образований после нанесения покрытия. Наибольший выход этилена и пропилена – 28,2 и 15,7% масс. соответственно, при наименьшем образовании кокса – 0,01% масс. показало кобальт-фосфатное покрытие ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$).

Затем было изучено влияние на процесс пиролиза каталитических систем на основе металлов VIII группы. Для приготовления катализаторов использовали растворы нитратов железа, кобальта, никеля и хлорида палладия с нанесением на керамический носитель. Реагенты брались из расчета получения катализатора с массовой долей металла 3–5%. По итогам испытаний наибольший выход этилена и пропилена наблюдался на каталитической системе на основе ацетилацетоната железа, однако при этом образование кокса было выше в 50 раз, чем у катализатора на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с содержанием железа 1,2%. Катализатор на основе нитрата железа, показав средние результаты по выходу этилена и пропилена – 16,5 и 22,1% масс. соответственно, – снижает коксообразование по сравнению с полным реактором в 10 раз.

Далее были проведены испытания катализаторов на основе металлов VI группы, подгруппы хрома (Cr, Mo, W), нанесенных на керамический носитель в виде неорганических солей или кислот. В результате исследований наилучшие результаты были получены на хромовом катализаторе с содержанием хрома 0,5% масс. в покрытии. Данный катализатор превзошел ранее испытанные катализаторы на основе металлов VIII группы по выходу этилена и низкому сажеобразованию. При температуре процесса 830°C выход этилена составил 32,4% масс., пропилена – 15,5% масс., при этом коксообразование практически отсутствовало.

После чего установлено влияние свойств носителя на каталитическую систему процесса пиролиза. Наилучшие результаты по выходу этилена и низкому коксообразованию наблюдались на зольных микросферах размером 200–315 мкм, которые были покрыты пиролитическим хромом.

Также в работе были проведены исследование процесса пиролиза в присутствии металлических проводников из вольфрама, молибдена или никрома, которые нагревались электрическим током. Особенностью данного способа

пиролиза являются низкие температуры – $300\text{--}600^\circ\text{C}$, что предотвращает образование кокса в реакторе и снижает энергозатраты в два раза. В результате испытаний наилучшие результаты наблюдались в присутствии вольфрамовых спиралей: выход этилена увеличился до 46,8% при 425°C , по сравнению с выходом этилена – 41,8% при 820°C без применения проводника в реакторе. Данный эффект связан с тем, что проходящий электрический ток активизирует металл спирали, при этом возникающее магнитное поле инициирует реакции крекинга низших алканов с образованием олефинов.

В работе [8] в Астраханском государственном техническом университете проводили каталитический пиролиз бензиновой фракции Астраханского газоконденсатного месторождения. Катализатором являлся цеолит ЦВН 20% масс. (ЦВН-1) или 40% масс. (ЦВН-2), подвергшийся формовке с оксидом алюминия. Исследования проводили на лабораторной проточной установке при давлении, равном атмосферному, в интервале температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$, разбавление водяным паром 60% масс.

Исследование показало, что применение катализатора ЦВН-1 при температуре 800°C увеличило выход этилена на 1% масс., а с применением катализатора ЦВН-2 при температуре 650°C выход этилена вырос на 10,17% масс.

В работе [9] в Нижегородском госуниверситете им. Н.И. Лобачевского использовалась пропан-бутановая углеводородная смесь ОАО «Сибур-Нефтехим». Исследование процесса проводилось в проточном реакторе непрерывного действия в интервале температур $500\text{--}850^\circ\text{C}$. Анализ показал, что применение высокодисперсного носителя – керамики «Хипек», обработанного форкерамическим составом, при 750°C помогло достичь селективности по этилену 37%.

Заключение

Было исследовано состояние каталитического пиролиза в России. Отсутствие опыта промышленного внедрения остановило развитие некогда перспективного процесса на долгие годы. Каталитический пиролиз имеет значительные преимущества перед термическим пиролизом в виде существенного повышения выхода целевых олефинов при более низких температурах ведения процесса. Ежегодный рост спроса на полимеры и продукты нефтехимии, а следовательно, и на низшие олефины, заставляет искать все новые пути модернизации процесса пиролиза, в том числе в направлении продолжения исследований каталитического пиролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды. М.: Высшая школа экономики, 2019. 70 с.
2. Мухина Т.Н., Черных С.П., Беренц А.Д. и др. Пиролиз углеводородного сырья в присутствии катализаторов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 72 с.
3. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
4. А.С. № 1011236 Катализатор для пиролиза углеводородного сырья / Никонов В.И., Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г. и др. 1983. Бюл. № 14.
5. Жагфаров Ф.Г. Разработка процесса каталитического пиролиза углеводородного сырья: дис. докт. техн. наук: 02.00.13. М., 2005. 48 с.
6. Хасанов Р.Г. Технологические основы процесса термодиффузионного пиролиза легкого углеводородного сырья на железнооксидном огарке: дис. канд. техн. наук: 05.17.07. Уфа, 2009. 24 с.
7. Филофеев С.В. Каталитический пиролиз легких алканов в присутствии соединений металлов VI и VIII групп: дис. канд. техн. наук: 02.00.04. Нижний Новгород, 2016. 109 с.
8. Морозов А.Ю., Каратун О.Н. Получение непредельных углеводородов в процессе каталитического пиролиза // Вестник АГТУ, 2010. № 1 (49). С. 43–46.
9. Шекунова В.М., Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Александров Ю.А. Новые каталитические системы пиролиза легких углеводородов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2014. № 1 (1). С. 92–103.

REFERENCES

1. Volkova A.V. *Rynok bazovykh produktov neftekhimii: olefiny i aromaticheskiye uglevodorody* [The market for basic petrochemical products: olefins and aromatic hydrocarbons]. Moscow, Vysshaya shkola ekonomiki Publ., 2019. 70 p.
2. Mukhina T.N., Chernykh S.P., Berents A.D. *Piroliz uglevodorodnogo syr'ya v prisutstvii katalizatorov* [Pyrolysis of hydrocarbons in the presence of catalysts]. Moscow, TSNIITneftekhim Publ., 1978. 72 p.
3. Mukhina T.N., Barabanov N.L., Babash S.YE. *Piroliz uglevodorodnogo syr'ya* [Pyrolysis of hydrocarbons]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 240 p.
4. Nikonov V.I., Adel'son S.V., Zhagfarov F.G. *Katalizator dlya piroliza uglevodorodnogo syr'ya* [The catalyst for the pyrolysis of hydrocarbons]. Patent SU, no. 1011236, 1983.
5. Zhagfarov F.G. *Razrabotka protsessa kataliticheskogo piroliza uglevodorodnogo syr'ya*. Diss. dokt. tekhn. nauk [The development of the process of catalytic pyrolysis of hydrocarbons. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, 2005. 48 p.
6. Khasanov R.G. *Tekhnologicheskkiye osnovy protsessa termokontaktного piroliza legkogo uglevodorodnogo syr'ya na zheleznooksidnom ogarke*. Diss. kand. tekhn. nauk [Technological foundations of the process of thermal contact pyrolysis of light hydrocarbon on iron oxide cinder. Cand. tech. sci. diss.]. Ufa, 2009. 24 p.
7. Filofeyev S.V. *Kataliticheskii piroliz legkikh alkanov v prisutstvii soedineniy metallov VI i VIII grupp*. Diss. kand. tekhn. nauk [Catalytic pyrolysis of light alkanes in the presence of compounds of metals of groups VI and VIII. Cand. tech. sci. diss.]. Nizhny Novgorod, 2016. 109 p.
8. Morozov A.YU., Karatun O.N. Obtaining unsaturated hydrocarbons in the process of catalytic pyrolysis. *Vestnik AGTU*, 2010, no. 1 (49), pp. 43-46 (In Russian).
9. Shekunova V.M., Tsyganova YE.I., Didenkulova I.I., Aleksandrov YU.A. New catalytic systems for the pyrolysis of light hydrocarbons. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*, 2014, no. 1 (1), pp. 92-103 (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ / INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Путенихин Игорь Олегович, магистрант, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина.

Худобородова Анна Валериевна, студент, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина.

Шефиев Аркадий Михайлович, магистрант, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина.

Жагфаров Фирдавес Гаптелфартович, д.т.н., проф., зам. завкафедры газохимии, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина.

Igor O. Putenikhin, Undergraduate, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Anna V. Khudoborodova, Student, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Arkadiy M. Shefiev, Undergraduate, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Firdavez G. Zhagfarov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., Deputy Head of the Department of Gashemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

