

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ КОКСА С ПРОИЗВОДСТВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

УДК 66.02

RECOVERY AND UTILIZATION OF COKE PRODUCED DURING STEAM
CRACKING

Егоров А.А., Жирнов Б.С.,
Кугатов П.В., Газиев М.Р.,
Чернов Я.С., Нартдинов Ю.С.,
ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет» филиал,
г. Салават, Российская Федерация

A.A. Egorov, B.S. Zhirnov, P.V. Kugatov,
M.R. Gaziev, Ya.S. Chernov,
U.S. Nartdinov
FSBEI HPE «Ufa State Petroleum
Technological University», Salavat
Branch, Salavat, the Russian Federation

На производствах получения этилена и пропилена одной из проблем является образование кокса в печах пиролиза, который концентрируется в циркулирующей смоле пиролиза. Наличие коксовых частиц в смоле пиролиза негативно сказывается на технологическом процессе: забивает трубки теплообменников, тарелки колонны первичного фракционирования и негативно влияет на работу торцевых уплотнений насосов, проявляется усиленная вибрация, увеличился износ. В ОАО «Газпром нефтехим Салават» был введен блок удаления кокса из циркулирующей смолы пиролиза после колонны. В данной работе приведены результаты исследований эффективности работы этого блока. Как показали обследования, температура охлаждающей смолы пиролиза после теплообменников снизилась на 10°. Вибрация насосного оборудования установилась в пределах нормы, уменьшился износ трущихся механизмов, и привело к полному соответствию требованиям межремонтного пробега. Повысились технико-экономические показатели и снизились энергозатраты при проведении капитальных ремонтов.

В данной работе также показаны возможные пути использования полученного углеродного материала. Кокс, выделенный с блока, был исследован на ряд физико-химических свойств. Было проведено сравнение этих свойств с коксом, полученным со смолы пиролиза на установках замедленного коксования. Предлагается использование извлекаемого углеродного материала в качестве компонента для получения пористых углеродных материалов. Для получения пористого углеродного материала была использована методика, разработанная на основе нефтяного пека и углеродного материала. Для улучшения характеристик углеродных сорбентов была проведена их активация водяным паром. Проведены испытания полученных пористых углеродных материалов на адсорбционную активность по йоду и объем пор по воде, которые показали, что свойства полученных сорбентов не уступают показателям активированных углей АГ-3, являющихся универсальным материалом для адсорбции различных органических и неорганических соединений из газовых и жидких сред.

In steam cracking production the one of the problem is coke formation in pyrolysis furnaces, which concentrates in circulating pyrolysis resin. Existence of coke in the resin has adverse effects on the process: it plugs the tube of heat exchanger, trays of the primary fractionation column and negatively influences the mechanical seal of pumps. In JSC «Gazprom Neftekhim Salavat» block coke removal from the circulating pyrolysis resin after the column was brought into production. This work presents the results of studying the efficiency of this unit. We can see that temperature of cooling pyrolysis resin decreased by 10°. Vibration of pumps was established within normal range, wear of friction mechanisms was reduced. The technical and economic values increased, and energy costs for capital repairs reduced.

In this study we also show the possible ways of using the obtained carbon material. Coke recovered from block was tested for a number of physical and chemical properties. A comparison of these properties with the coke, obtained from the resin pyrolysis from delayed coking units, was also introduced. We propose using this recovered carbon material as a component for receiving porous carbon materials. A method developed by petroleum pitch and carbon material was employed in order to produce porous carbon materials. Activation by steam was performed to increase the characteristics of carbon sorbents. We tested the obtained porous carbon materials for adsorption activity by iodine and pore volume by water. These tests showed that the characteristics of the sorbents obtained match those of activated charcoal AG-3 which is the universal adsorption material for various organic and inorganic compounds from gas and liquids.

Ключевые слова: Пиролиз, кокс, углеродный сорбент, пористый углеродный материал, блок удаления кокса, гидроциклон, циркулирующая смола пиролиза, адсорбционная активность, объем пор.

Key words: Pyrolysis, coke, carbon sorbent, porous carbon material, coke removal block, hydrocyclone, circulating pyrolysis resin, adsorption activity, pore volume.

На заводе «Мономер» ОАО «Газпром нефтехим Салават» одним из основных процессов является получение этилена и пропилена. Производство основано на пиролизе углеводородного сырья в трубчатых печах, в процессе которого происходят первичные и вторичные реакции. К первичным относятся реакции расщепления (крекинга) молекул парафиновых и нафтеновых углеводородов в печи с получением этилена, пропилена, метана, этана,

водорода и др. Вторичные реакции – это, в основном, превращения типа конденсации, полимеризации; в результате их из непредельных углеводородов получаются диолефины, а в дальнейшем ароматические углеводороды.

Образование кокса при пиролизе является результатом вторичных реакций конденсации и полимеризации. При высоких температурах до 900 °С идет повышенное коксообразование на стенках змеевиков. Кокс отлагается в змеевиках, из-за чего повышается риск прогара [2]. В результате воздействия продуктов пиролиза и высокой температуры на поверхности металла образуется оксидная пленка. При высокой температуре металла процесс образования окарины усиливается и происходит высокотемпературная коррозия [4]. Вследствие чего кокс содержит корродированный металл, что плохо влияет на его качество.

Частицы кокса оседают:

- в теплообменниках охлаждения циркуляционной тяжелой смолы пиролиза, что приводит к снижению эффективности их работы;
- на тарелках колонны К-1, что ведет к их засорению (увеличивается перепад давления, что может привести к механическому повреждению тарелок);

- в различных частях контура, что способствует эрозии поверхностей.

Это требует частой очистки оборудования в связи с образованием коксового шлама, замены трубопроводов, регулирующих клапанов и арматуры и, в конечном результате, приводит к высоким эксплуатационным расходам.

В октябре 2012 года в ОАО «Газпром нефтехим Салават» компанией ООО ИНТЕСНА (Чехия), из смолы пиролиза был введен блок удаления кокса (БУК) [5]. Установка БУК состоит из трех параллельных гидроциклонов, предназначенных для удаления кокса из смолы и трех параллельно подключенных технологических фильтров, где смола пиролиза очищается от кокса (рисунок 1). Смола пиролиза подается насосами из колонны К-1 проходит циклоны ГЦ-1/1, 2/1,2, в которых отделяется твердая фаза от смолы пиролиза. Далее смола пиролиза поступает в теплообменники для охлаждения. Твердая фаза с небольшим количеством смолы поступает в фильтры Ф-1/1-3, в которых отделяется оставшаяся жидкая часть. Отделившаяся смола направляется в смеситель N-01. После накопления твердой фазы, фильтр отключается от системы и последовательно продувается топливным газом, промывается пиро-

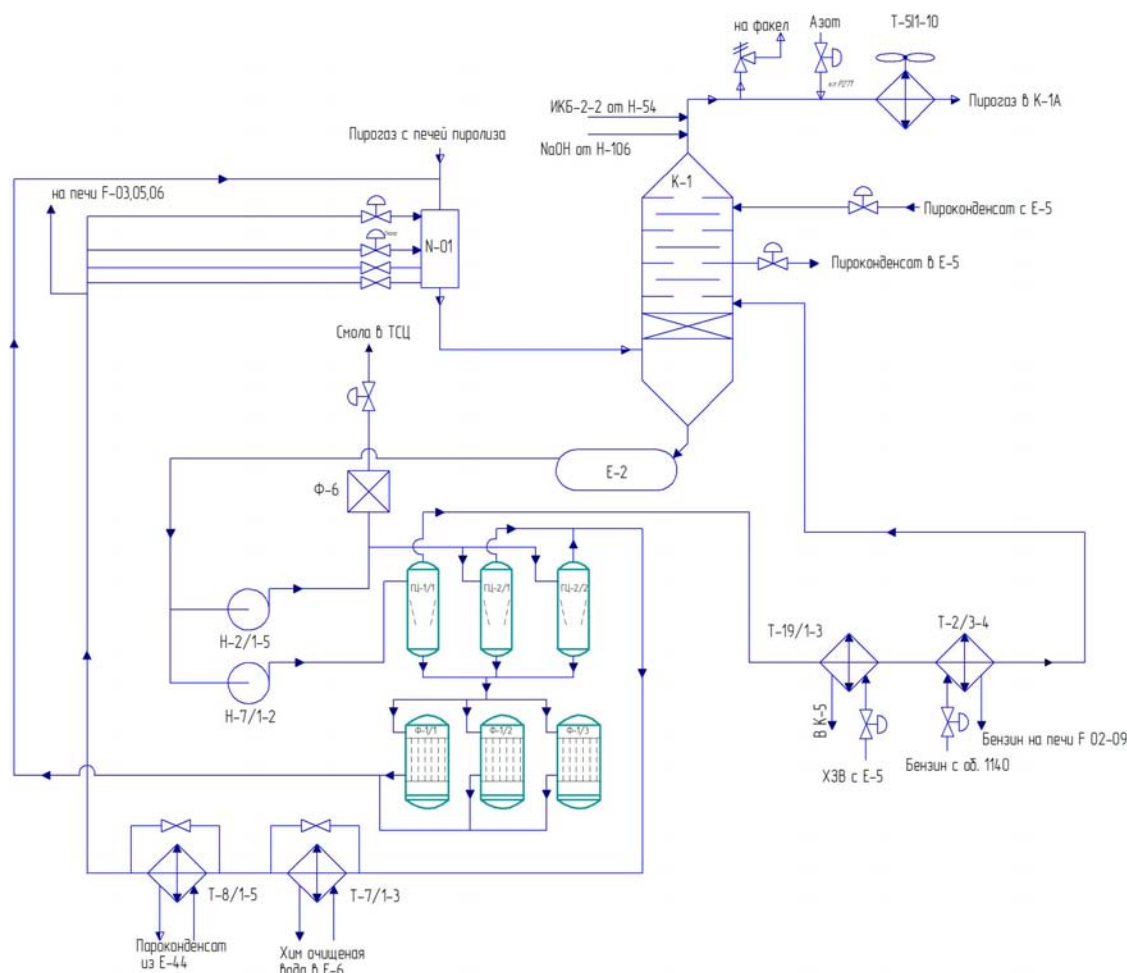


Рисунок 1. Схема узла удаления кокса со смолы пиролиза

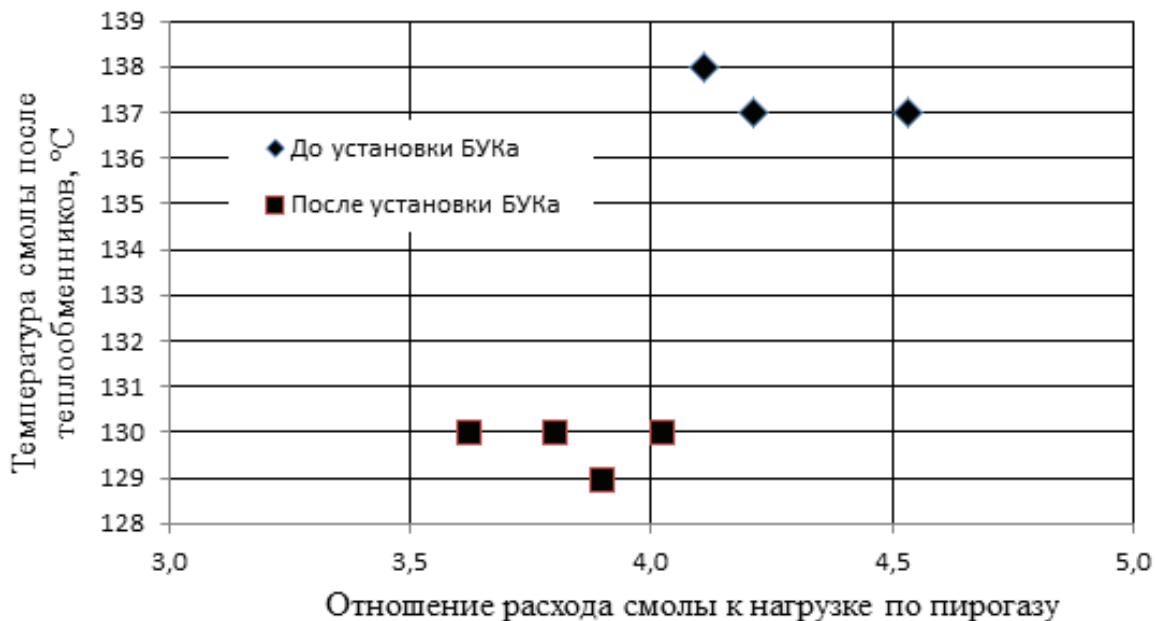


Рисунок 2. Зависимость температуры смолы пиролиза после теплообменников от отношения расхода смолы к нагрузке по пирогазу

конденсатом, пропаривается водяным паром. Все отходы с этих ступеней направляются в первичную колонну К-1. Сухой кокс охлаждается и продувается азотом, после чего выгружается в бочки.

Произведен анализ эффективности работы установки БУК по контуру циркуляции тяжелой смолы пиролиза.

На рисунке 2 показана зависимость температуры охлажденной смолы от отношения расхода смолы к нагрузке установки по пирогазу, поступающему с печи пиролиза, до и после установки блока удаления кокса. Видно, что до установки БУК, кокс, осаждающийся в трубках теплообменников, значительно ухудшает теплообмен.

Зависимость температуры смолы после теплообмена от времени работы установки показана на рисунке 3.

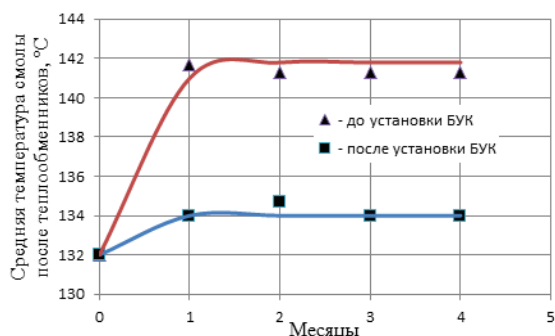


Рисунок 3. Изменение температуры смолы пиролиза после теплообменников от времени

Из рисунка видно, что после установки БУК температура смолы снизилась на 10 °. Что объясняется непрерывным удалением частиц кокса из циркулирующей смолы пиролиза и, соответственно, уменьшением отложений на трубках теплообменников. Технико-экономический анализ показал, что за счет снижения загрязнений теплообменников можно сэкономить около 3,5 млн рублей на ежегодной чистке во время капитального ремонта.

Наряду с этим, во время эксплуатации насосов перекачивающих смолу пиролиза типа НК-560/335-120 частицы кокса негативно влияют на работу торцевых уплотнений, проявляется усиленная вибрация, увеличивался износ. Насосы не отработывают заданный межремонтный пробег – 5300 часов. Как показали наблюдения за работой насосного оборудования после внедрения БУК– вибрация установилась в пределах нормы, уменьшился износ трущихся механизмов, и привело к полному соответствию требованиям межремонтного пробега.

На производстве ЭП-300 с производительностью 300 тыс. тонн этилена в год с блока удаления кокса получается около 20 т/год углеродного материала. В планах ОАО «Газпром нефтехим Салават» увеличения производства пиролиза с производительностью до 1 млн тонн в год по этилену, что приведет к увеличению к получению углеродного материала до 70 т ежегодно.

В настоящее время в России на производствах пиролиза кокс в основном удаляется из системы во время ремонта. Это ведет к излишним операционным расходам, увеличению срока проведения ремонтов, загрязнению рабочих мест, площадок обслуживания, территории установки. Утилизация

углеродного материала происходит путем сжигания. Внедренная система блока удаления кокса позволяет уменьшить энергоемкость капитальных ремонтов, предотвратить загрязнение территории установки коксом и выделить углеродный материал, подготовленный к транспортировке и хранению.

В данной работе исследовали стандартными методами ряд физико-химических свойств и сравнили их коксом из смолы пиролиза, полученным на установках замедленного коксования [7]. В таблице 1 приведены результаты исследований физико-химических свойств углеродного материала.

Таблица 1. Физико-химические свойства углеродного материала

№ п/п	Наименование показателя	Кокс с БУК	Коксиз смолы пиролиза
1	Массовая доля летучих веществ, %	7,7	2,4
2	Зольность, %	6,7	0,025
3	Массовая доля серы, %	0,19	0,16
4	Массовая доля общей влаги, %	отс.	отс.
5	Насыпная плотность, г/см ³	0,9848	-

Как видно из таблицы, массовая доля летучего вещества в коксе БУК составляет 7,7 %, что значительно выше, чем в коксе полученного из смолы пиролиза (2,4%). Это, по-видимому, объясняется разными условиями получения данных углеродных материалов. Зольность исследуемого углеродного материала составляет 6,7 %, что значительно выше этого же показателя в коксе, полученном из смолы пиролиза (0,025%). Последнее объясняется тем, что кокс выделенный с БУК, как показал качественный состав данного углеродного материала определенный методом спектроскопии, содержит такие элементы как Ti, Cr, K, Ca, Fe, Mn, чем можно объяснить высокую зольность. Показатель зольности возможно понизить удалением из кокса металлов, большую часть которых составляют окислы железа. Нами были проведены предварительные работы по удалению данных компонентов с использованием магнитов, в результате чего зольность кокса была снижена до 2,5%. При более тщательной обработке материала данный показатель может быть снижен. Массовая доля серы в углеродных материалах в сравнительных образцах одного порядка (0,19 и 0,16%)

Так как выделенный углеродный материал не находит квалифицированного применения, в данной работе были проведены и представлены исследования по его рациональному использованию.

Из литературы известно, что кокс можно использовать как твердое топливо [1], в качестве компонента углеродного сорбента [8, 9], выгорающей

добавки при производстве керамических изделий [3].

В данной работе приводятся результаты исследований по использованию углеродного материала, полученного на блоке удаления кокса в качестве компонента углеродного сорбента.

Исходный образец углеродного материала, полученный с установки БУК, был рассеян по размерам частиц. Результаты отсева представлены на рисунке 4.

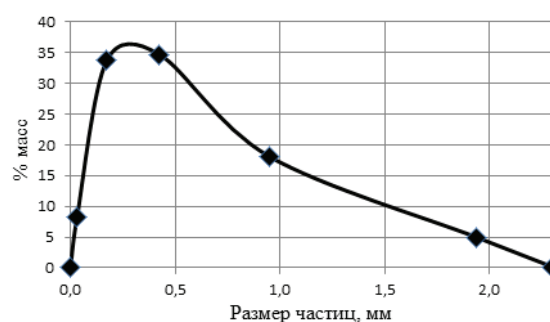


Рисунок 4. Изменение массовой доли кокса от размеров частиц

Из данных рисунка 4 видно, что преобладающее количество углеродного материала выделенного с блока удаления кокса находится в пределах 0,2 ÷ 0,7 мм. В этом диапазоне количество кокса составляет больше 60% от всей массы.

Часть образцов была измельчена и обработана магнитом для удаления металлов. В результате получены три исходных образца. В таблице 2 показаны некоторые свойства этих образцов.

Таблица 2. Свойства образцов используемых для получения пористых углеродных материалов

№ образца	Обработка магнитом	Размер частиц, мм	Зольность, %
1	+	< 0,2	5,4
2	+	< 0,063	2,5
3	-	0,063 ÷ 0,2	6,7

Для получения пористого углеродного материала была использована методика, разработанная на основе нефтяного пека и углеродного материала [8, 9], которая включает в себя следующую последовательность стадий:

- смешение измельченного нефтяного пека и углеродного материала в сухом виде и после добавления растворителя (толуола);
- таблетирование полученной шихты в пресс-форме, давление прессования около 10 МПа;
- стабилизация (отгонка растворителя) полученной смеси при температуре 120 – 150 °С;
- карбонизация в инертной среде при повышении температуры до 600 – 1000 °С с выдержкой при данной температуре и последующим охлаждением.

После гранулирования, для получения активного углеродного сорбента, была проведена активация, полученных образцов водяным паром при температуре 850 °С. Сорбенты выдерживались в течение 2, 4, 6 часов.

Исходные и активированные гранулы были проанализированы на адсорбционную активность по йоду и объем пор по воде. Результаты представлены на рисунках 5, 6, 7.

Из рисунка 5 видно, что происходит увеличение объема пор в зависимости от времени активации. Это объясняется постоянным образованием новых пор.

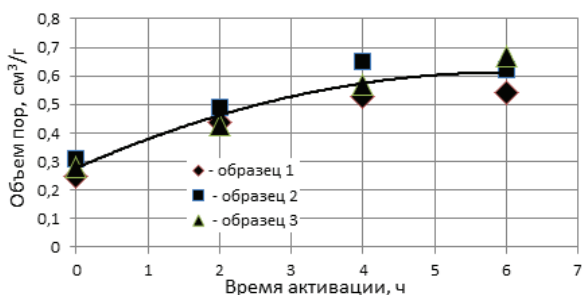


Рисунок 5. Зависимость объема пор по воде от времени активации

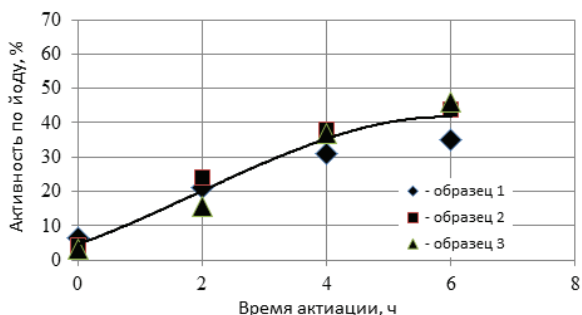


Рисунок 6. Зависимость адсорбционной активности по йоду от времени активации

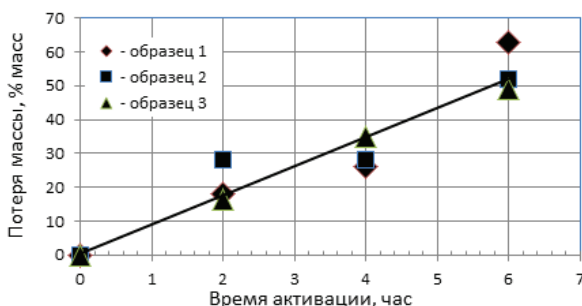


Рисунок 7. Зависимость потери массы от времени активации

Из рисунка 7 видно, что в зависимости от времени активации увеличивается потеря массы. Это можно объяснить выжигом пористого углеродного материала.

По результатам исследований видно, что в интервале до 4 часов происходит значительное увеличение адсорбционной активности и объема пор

изучаемых образцов. При увеличении времени выше 4 часов данные показатели изменяются незначительно, что говорит о нецелесообразности проведения активации сорбентов в течение 6 часов.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что оптимальное время активации, при котором происходит достаточный рост объема пор и адсорбционной активности, составляет 4 часа.

В таблице 3 приведено сравнение полученных углеродных сорбентов с активированным углем марки АГ-3.

Таблица 3. Основные технические характеристики сорбентов АГ-3 и полученного с пиролизного кокса

Показатели	АГ-3	Полученные сорбенты
Основной размер частиц, мм	1,5-2,8	1,6-3,0
Объем пор по воде, см³/г	0,8	0,64
Сорбционная активность по йоду, %	50	44

Выводы

1 На основании обследований действующей установки пиролиза показана эффективность работы блока удаления кокса из циркулирующей смолы пиролиза. Это позволило улучшить работу теплообменных аппаратов и насосного оборудования.

2 В данной работе приведены результаты исследований по квалифицированному использованию кокса, выделенного из смолы пиролиза. Показано, что данный кокс после гранулирования с пеком, карбонизации и активации водяным паром можно получить сорбенты, не уступающие по своим физическим свойствам активированным углям типа АГ-3.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. М.: Издательство «Химия», 1966. 264 с.

2 Пиролиз углеводородного сырья / Мухина Т. Н. [и др.] М.: Химия, 1987. 240 с.

3 Кашкаев И.Я., Шейнман Е.Ш. Производство глиняного кирпича. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1978. 248 с.

4 Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение, 1984. 255 с.

5 http://www.intecha.cz/ru/osnovnyenapravlenija/neftekhimicheskajapromyshlennost/?tx_odreference%5Buid%5D=102&cHash=1bb65b4265e136a6af97492152199e73

6 Гофман М.В. Прикладная химия твердого топлива, М.: 1963. 597 с.

7 Зольников В.В., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р. Получение малосернистого и малозольного кокса из тяжелой смолы пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2006. 5 с.

8 Kugatov P.V., Zhirmov B.S. Porous carbon/carbon composites produced from carbon black and petroleum pitch // Journal of Porous Materials. 2013. V. 20, № 4. Pp. 875–882.

9 Пат. 2417835 РФ, В01J20/20, В01J20/30, В01J31/08. Способ получения адсорбента / Кугатов П.В., Жирнов Б.С., Зольников В.В. Заявитель и патентообладатель Уфимский государственный нефтяной технический университет. № 2010114990/04; заявл. 14.04.2010; опубл. 10.05.2011, Бюл. № 13. 3 с.

REFERENCES

1 A.F. Krasuykov Neftyanoy koks Izdatelstvo «Khimiya», M., 1966. 264 s. [in Russian].

2 Piroliz uglevodorodnogo syrya / Mukhina T. N., i dr M.: Khimiya, 1987, 240 s. [in Russian].

3 Kashkayev I.Ya, Sheynman E.Sh. Proizvodstvo glinyanogo kirpicha. Izd. 3-e, pererab. i dop. M., «Vysshaya shkola», 1978. 248 s. [in Russian].

4 Solntsev S.S. Zashchitnyye tekhnologicheskiye pokrytiya i tugoplavkiye emali. M: Mashinostroyeniye, 1984. 255 s. [in Russian].

5 http://www.intecha.cz/ru/osnovnyenapravlenija/neftekhimicheskajapromyshlennost/?tx_odreference%5Buid%5D=102&cHash=1bb65b4265e136a6af97492152199e73

6 Gofman M.V. Prikladnaya khimiya tverdogo topliva, M 1963. 597 s. [in Russian].

7 Zolnikov, V. V. Polucheniye malosernistogo i malozolnogo koksa iz tyazhelyy smoly piroliza/ V. V. Zolnikov, B. S. Zhirmov, I. R. Khayrudinov // Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt, 2006. 5 s. [in Russian].

8 Kugatov P.V., Zhirmov B.S. Porous carbon/carbon composites produced from carbon black and petroleum pitch // Journal of Porous Materials. 2013. V. 20, № 4. Pp. 875 – 882. [in English].

9 Pat. 2417835 RF, B01J20/20, B01J20/30, B01J31/08. Sposob polucheniya adsorbenta / Kugatov P.V., Zhirmov B.S., Zolnikov V.V. Zayavitel i patentoobladatel FGBOU VPO «Ufimskiy gosudarstvennyy neftyanoy tekhnicheskiy universitet». – № 2010114990/04; zayavl. 14.04.2010; opubl. 10.05.2011, Byul. № 13. 3 s. [in Russian].

Egorov A.A., magistrant gr. MTP-21-12-01, филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ в г. Салават, Российская Федерация
A.A. Egorov, Master Student of Group MTP-21-12-01, FSBEI HPE USPTU, Salavat Branch, the Russian Federation
e-mail: alex.egorov88@mail.ru

Жирнов Б. С., д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Химико-технологические процессы», филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ в г. Салават, Российская Федерация
B. S. Zhirmov, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of the Chair «Chemical Engineering Processes», FSBEI HPE USPTU, Salavat Branch, the Russian Federation
e-mail: jbc2@mail.ru

Кугатов П.В., старший преподаватель кафедры «Химико-технологические процессы», филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ в г. Салават, Российская Федерация
P.V. Kugatov, Senior Teacher of the Chair «Chemical Engineering Processes», FSBEI HPE USPTU, Salavat Branch, the Russian Federation
e-mail: kugpv@mail.ru

Газиев М.Р., студент гр. ТП-09-21, филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ в г. Салават, Российская Федерация
M.R. Gaziev, Student of Group TP-09-21, FSBEI HPE USPTU, Salavat Branch, the Russian Federation
e-mail: gazievmarat@mail.ru

Чернов Я.С., студент гр. БТП-11-21, филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ в г. Салават, Российская Федерация
Ya.S. Chernov, Student of Group BTP-11-21, FSBEI HPE USPTU Salavat Branch, the Russian Federation
e-mail: rosomaha72@gmail.com

Нартдинов Ю.С., студент гр. БТП-11-21, филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ в г. Салават, Российская Федерация
U.S. Nartdinov, Student of Group BTP-11-21, FSBEI HPE USPTU, Salavat Branch, the Russian Federation
e-mail: yulay@slvmail.ru