

УДК 665.71

А.Б. Карпов¹; Ф.Г. Жагфаров¹, e-mail: firdaus_jak@mail.ru; А.М. Козлов¹

¹ Кафедра газохимии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина (Москва, Россия).

Повышение энергоэффективности процесса пиролиза путем снижения коксообразования

Пиролиз с целью получения низших олефинов, таких как этилен и пропилен, является наиболее энергоемким процессом в химической промышленности. Экологические и экономические перспективы представляют интерес в аспекте изучения потерь энергии для существующих процессов, а также для модернизируемых и альтернативных технологий. В данной статье рассматривается технология термического пиролиза с точки зрения энергоэффективности. Стадия печного блока потребляет приблизительно 65% от общей энергии процесса и приблизительно 75% от общей потери эксергии, т.е. части энергии, равной максимальной полезной работе, которую может совершить термодинамическая система при переходе из данного состояния в состояние равновесия с окружающей средой (эксергией иногда называется работоспособность системы). В то же время коксообразование в процессе пиролиза является сложной и до сих пор не решенной проблемой для перерабатывающей промышленности при производстве этилена. Необходимость применения технологии ингибирования коксообразования обусловлена увеличением срока службы труб печей пиролиза и закально-испарительного аппарата, времени между этапами декоксования змеевиков, а следовательно, увеличением объема выработки целевых продуктов, а также сокращением объема ремонтных работ. Совершенствование технологии пиролиза, применение ингибиторов коксообразования может привести к экономии по использованию энергии в печах до 2%. В качестве ингибитора предлагается вводить соединения сурьмы или олова, которые могут являться эффективными пассиваторами каталитических центров железа и никеля на поверхности стали змеевика печи пиролиза. Выгорание кокса с применением ингибитора на основе олова протекает более интенсивно, к тому же оно смещено в сторону меньших температур. Соединения олова по эффективности подавления активных центров не уступают соединениям серы, которые используются в настоящее время на некоторых производствах, однако они менее агрессивны, не вызывают коррозию и пожаро- и взрывобезопасны.

Ключевые слова: пиролиз, ингибирование коксообразования, энергоэффективность, змеевики, олефины, нефтехимия.

.....

А.Б. Карпов¹; F.G. Zhagfarov¹, e-mail: firdaus_jak@mail.ru; А.М. Kozlov¹

¹ Gas Chemistry Department Gubkin Russian State University of Oil and Gas (Moscow, Russia).

Improving the energy efficiency of the steam cracking process by reducing of the coke formation

Pyrolysis to produce lower olefins such as ethylene and propylene, is the most energy intensive process in the chemical industry. The environmental and economic perspectives are of interest in terms of studying the losses of energy for existing processes, as well as for retrofit and alternative technologies. This article discusses the thermal pyrolysis technology in terms of energy efficiency. Furnace unit stage consumes about 65% of the total process energy and approximately 75% of the total exergy loss, i.e. the part of the energy equal to the maximum useful work that can be performed by thermodynamic system in the transition from current state to a state of equilibrium with the environment (sometimes efficiency of the system is called as exergy). At the same time, coke formation during the pyrolysis process is complicated and still unsolved problem for the process industry in the production of ethylene. The need for coke formation inhibiting technology is due to an increase of pyrolysis furnaces and transfer line exchanger pipes service life, the time between stages of coils decoking, and hence an increase in production of the desired products, as well as repair works scope reduction. Pyrolysis technological improvement, coke formation inhibitors may lead to power consumption save in furnaces up to 2%. Proposed inhibitor added is antimony or tin compounds that may be effective iron and nickel catalytic centers passivators on the steel surface of pyrolysis furnace coils. Coke burn down with a tin-based inhibitor proceeds more rapidly; moreover, it is shifted towards lower temperatures. Tin compounds match a sulfur compounds s

for the suppression of the active centers that are currently used in certain industries, but they are less aggressive, non-corrosive and fire and explosion safe.

Keywords: steam cracking, inhibition of coke formation, energy efficiency, coils, olefins, petrochemicals.

Термический пиролиз является наиболее энергоемким процессом в химической промышленности. В глобальном масштабе на данный процесс приходится около 8% [1, 2] от общего потребления первичной энергии в секторе нефтехимии. В этом процессе углеводородное сырье, такое как прямогонный бензин, этан и углеводородные газы, является хорошим исходным для получения легких олефинов – этилена и пропилена и других продуктов нефтехимии. Низшие олефины в основном используются для производства пластмасс, волокон и других химических веществ. На процесс пиролиза в настоящее время приходится примерно 180–200 млн т выбросов CO₂ в мире (табл. 1). Для удовлетворения требований, установленных Киотским протоколом, на большинстве предприятий требуется сокращение выбросов. На типичном заводе по производству олефинов из этана или нефти стоимость энергии составляет примерно 70% от эксплуатационных затрат. Экологические и экономические перспективы представляют интерес в аспекте изучения потерь энергии для существующих процессов, а также для модернизируемых и альтернативных технологий. Кроме того, такой анализ может представлять интерес для научных и инновационных исследований. Коксообразование в процессе пиролиза является сложной и до сих пор не решенной проблемой для перерабатывающей промышленности при производстве этилена. В общем виде это объясняется ухудшением теплообмена (или увеличением термического сопротивления) в связи с нарастанием отложений и кокса на поверхности теплообмена. В результате это приводит к повышенному гидравлическому сопротивлению,

что вызывает более высокий уровень потребления энергии. Предполагаемый механизм формирования кокса представляет собой сложный процесс, который объединяет как гетерогенный катализ, так и гомогенный. При температурах промышленного пиролиза – от 770 до 880 °С – может формироваться кокс трех типов, отличающихся строением (макроструктурой): волокнистый нитевидно-ленточный (дендрит) или игольчатый, слоистый анизотропный, образующий прочную пленку, и аморфный («пушистый»), изотропный, образующий относительно непрочную пленку черного цвета [4]. Из-за высоких температур смеси кокс непрерывно отлагается на стенках реактора, а также на теплообменниках технологической линии. Частицы кокса со стенок труб собираются в печных калачах, образуя тем самым гидравлические сопротивления и препятствуя

движению потока пирогаза. Постепенно отложения кокса в печи, закалочном-испарительном аппарате и в линии теплообменников становятся настолько большими, что печь должна быть остановлена на регенерацию [5]. В процессе выжига кокса в печь подают пар высокого давления и воздух, нагретые до 880–900 °С. Кокс на внутренних поверхностях стенки труб сжигается, выносится с потоком водяного пара или удаляется механическим способом. Процесс удаления кокса в зависимости от сырья, конфигурации змеевиков и жесткости процесса может занять 20–40 ч, а удалять кокс для печей пиролиза требуется каждые 14–100 дней. Максимальная продолжительность рабочего цикла при этом составляет около 60–100 дней. Декоксование также требуется для промывной колонны, закалочного-испарительного аппарата (ЗИА) и другой аппаратуры.

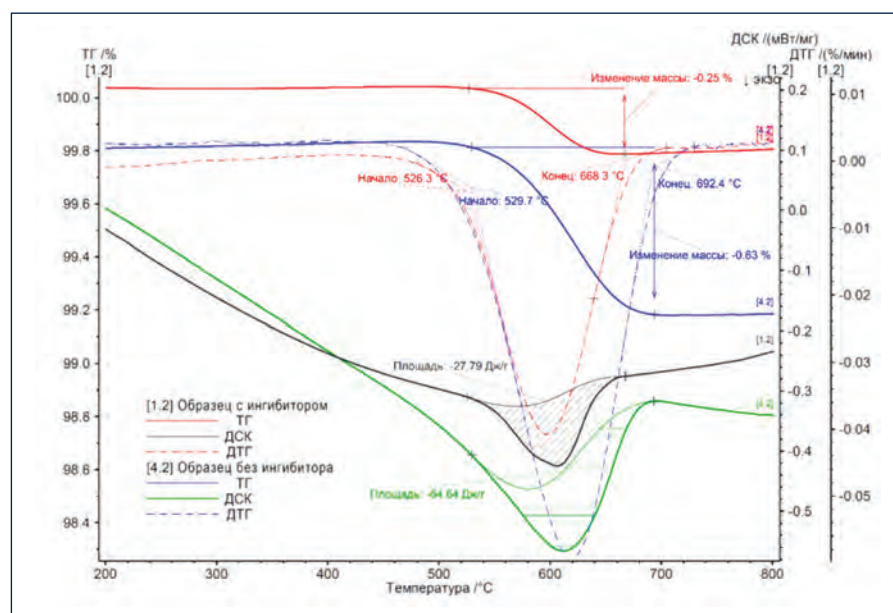


Рис. СТА-кривые процесса регенерации образца стали с применением ингибитора и без
Fig. STA curves of steel sample regeneration process with inhibitor and without

Ссылка для цитирования (for references):

Карпов А.Б., Жагфаров Ф.Г., Козлов А.М. Повышение энергоэффективности процесса пиролиза путем снижения коксообразования // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2015. № 11. С. 100–104.

Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Kozlov A.M. Improving the energy efficiency of the steam cracking process by reducing of the coke formation (In Russ.). *Territorija «NEFTEGAZ» = Oil and Gas Territory*, 2015, No. 11. P. 100–104.

Таблица 1. Расчетные значения энергетической составляющей и выбросов CO₂ на действующих пиролизных мощностях, млн т
Table 1. The calculated values of the energy component and CO₂ emissions for the existing steam cracking facilities, mln t

Показатели Indicators	Мир Global	США USA	Европа (ЕС и СНГ) Europe (EU and CIS)
Всего сырья [3] Total raw materials [3]	300	85	90
Распределение сырья Distribution of raw materials	Прямогонный бензин 55% Naphta 55%	Этан 55% Ethane 55%	Прямогонный бензин 75% Naphta 75%
	Этан 30% Ethane 30%	Прямогонный бензин 23% Naphta 23%	Прямогонный бензин 23% Naphta 23%
	СУГ 10% LPG 10%	Пропан 15% Propane 15%	Газойль 9% Gas oil 9%
	Газойль 5% Gas oil 5%	Газойль 5% Gas oil 5%	Этан 5% Ethane 5%
Мощность по этилену Ethylene capacity	110–113	28–30	30–32 (75% в Восточной Европе – in Eastern Europe)
Мощность по пропилену Propylene capacity	53–55	16–17	17–18
Суммарное потребление энергии (включая топливные расходы), ЭДж* Total energy consumption (including fuel costs) EJ*	2–3	0,5–0,6	0,7–0,8
Суммарные выбросы CO ₂ (включая выбросы от сжигания топлива и выжига кокса) [3] Total emissions of CO ₂ (including emissions from fuel combustion and coke burning out) [3]	180–200	43–45	53–55

* 1 ЭДж = 10¹⁸ Дж

* 1 EJ = 10¹⁸ J

Разбивка удельного энергопотребления и потерь эксергии в каждом блоке процесса помогает определить, где возможна значительная экономия энергии. Данные по удельному энергопотреблению и потерям эксергии (по первичной энергии) приведены в таблице 2. Вклад электроэнергии очень мал, составляет примерно 1 ГДж/т этилена. Почти вся энергия процесса, в т.ч. пара, получается от сжигания топлива (или от получаемой в процессе метановодородной смеси).

Как видно из энергетического анализа, на стадию пиролиза приходится примерно 2/3 от общего удельного энергопотребления. Остальная 1/3 потребляется при компримировании и на стадии разделения. Блок компримирования использует приблизительно 15% от общего потребления энергии. Это немного

меньше, чем использование энергии на стадии разделения, где потребляется примерно 1/5 от общей энергии.

Что касается анализа эксергии, примерно 75% от общего объема потерь эксергии происходит на стадии пиролиза. Основной причиной этого является сжигание топлива. Большие потери эксергии можно проиллюстрировать на перепаде температур в теплообменниках, где она меняется на 100–300 °С и даже до 500 °С в ЗИА. При прохождении всего процесса пиролиза общее падение температуры составляет более 1000 °С, а общее изменение давления составляет около 7 МПа.

При пиролизе этана распределение энергопотребления аналогичное. Тем не менее отличие от пиролиза нефти в том, что доля удельного энергопотребления в блоке пиролиза этана мень-

ше (примерно 1/2), чем при пиролизе нефти (примерно 2/3). В свою очередь, доля удельного энергопотребления секций компримирования и разделения немного выше в случае пиролиза этана, чем при пиролизе нефти. Холодильная машина для конденсации и отделения этилена от этана использует до 21% от общего потребления энергии. Этилен и этан имеют близкие точки кипения, поэтому процесс их разделения очень энергозатратен.

Дополнительная энергия необходима на декоксование, удаление отложений, на остановки и запуски и связанные с ними операции обслуживания. В целом на все это требуется примерно 1–2% от общего потребления энергии. Указанное дополнительное потребление энергии на удаление кокса и отложений обычно не учитывается в составе удельного энергопотребления в процессе пиролиза. Остановки также ведут непосредственно к крупным финансовым издержкам. Таким образом, самой большой проблемой для инженеров пиролизных производств сегодня является увеличение непрерывности процесса или интервалов между остановками за счет снижения образования кокса и продление срока службы печи между заменами труб.

Необходимость применения технологии ингибирования коксообразования обусловлена увеличением срока службы труб печей пиролиза и закалочного-испарительного аппарата, времени между этапами декоксования змеевиков, а следовательно, увеличением объема выработки целевых продуктов, а также сокращением объема ремонтных работ. Использование ингибитора коксообразования при соответствующих режимных параметрах приведет к изменению в широких пределах соотношения целевых продуктов (увеличение объема производства пирогаза и уменьшение объемов производства тяжелой смолы), что позволит создать более гибкий ассортимент целевых продуктов.

Вопросу снижения коксообразования в печах пиролиза посвящено большое количество исследований. При этом большинство работ направлены на поиски веществ, добавка которых тор-

Таблица 2. Поблочная разбивка удельного потребления энергии и потерь эксергии в процессе пиролиза
Table 2. Block wise distribution of specific energy consumption and exergy losses during steam cracking process

Блок Unit	Удельное энергопотребление Specific energy consumption			Потери эксергии Exergy losses			
	Параметр Parameter	[6]	[7]	Параметр Parameter	[3]	[8]	[9]
Пиролиз Steam cracking	Тепло на реакцию Heat for the reaction	23%	65%	Передача тепла от сгорающего топлива в печи Heat transfer from the burning fuel in the furnace	75% (15 ГДж/т этилена – GJ/t of ethylene)	73%	н/д
	Пар, тепловые потери Steam, heat losses	24%		Теплообмен с паром, потери в ЗИА и дымовых газах Heat exchange with the steam, transfer line exchanger losses and flue gas losses		27%	
Сепарация и компримирование Separation and compression		22%	15%	Сепарация и компримирование Separation and compression	25% (2 ГДж/т этилена – GJ/t of ethylene)	н/д п/а	19%
Газоразделение Gas separation		31%	20%	Деметанизация Demethanizer			12%
				Дезтаннизация и разделение фр. С2 Deethanization and separation of C2 fractions			23%
				Разделение фр. С3 Separation of C3 fractions			2%
				Депропаннизация/дебутанизация Depropanizer/debutanizer			10%
				Охлаждение этилена Ethylene cooling			5%
				Охлаждение пропилена Propylene cooling			30%
Всего Total		100%	100%	Всего потери эксергии Total loss of exergy	100% (17 ГДж/т этилена – GJ/t of ethylene)	100% (только блок пиролиза – only steam cracking unit)	100% (только компримирование и разделение – only compressing and separation)

мозила бы образование кокса или его отложение на стенках. Механизм действия этих веществ разнообразен – от действительного ингибирования коксообразования до изменения адгезионных свойств поверхности и разрыхления слоя кокса.

На некоторых пиролизных установках в России в качестве ингибитора коксообразования используют поташ (K_2CO_3). При этом получают мягкий кокс, который легко поддается газификации. Но, к сожалению, данный ингибитор имеет существенные недостатки. Во-первых, он не увеличивает пробег печей, во-вторых, значительно увеличивает содержание углекислого газа в продуктах пиролиза, что уменьшает выход этилена и увеличивает нагрузку на узел щелочной отмывки.

Наиболее широкое применение в мировой промышленности нашли серосодержащие органические соединения и неорганические соли. В настоящее время для уменьшения коксообразования в змеевиках и увеличения срока работы печи при пиролизе газового и жидкого сырья используют диметилдисульфид (ДМДС) или дитретбутилполисульфид (ТВПС 454).

Принцип действия серосодержащих агентов состоит в том, что при попадании в зону реакции происходит их термическое разложение с выделением различных сернистых соединений и сероводорода. Действие этих продуктов двояко. С одной стороны, они образуют на поверхности металла труб сульфидную пленку, изолирующую металл от сырья и тем самым препятствующую

каталитическому коксообразованию. С другой – участвуют в гомогенных радикальных реакциях в газовой фазе, что также уменьшает коксообразование. В России ДМДС не производится и импортируется либо из стран ЕС, либо из Китая [5]. Однако помимо вопроса импортозамещения серо- и азотсодержащие соединения приводят к появлению сероводорода и аммиака в продуктах пиролиза. Эти вещества могут оказать влияние на дальнейшую переработку газообразных и жидких продуктов пиролиза, осуществляемую с помощью катализаторов.

Кремний- и фосфорсодержащие ингибиторы, хотя и медленно, но образуют на поверхности труб неорганические соли, которые оказывают такое же влияние на процесс пиролиза, что и кокс, но удаля-

ются труднее. Кроме того, применяемые ингибиторы оказываются недостаточно эффективными, они не способствуют удалению образовавшегося кокса. Эти методы, как правило, небезопасны в экологическом отношении, а достигаемый эффект ненамного выше эффекта от использования соединений серы.

Наиболее перспективным считается способ online-нанесения ингибирующего покрытия для предотвращения образования и осаждения кокса на внутренних стенках. В качестве активного элемента ингибитора предлагается вводить соединения сурьмы и олова, которые могут являться эффективными катализаторами газификации кокса в процессе пиролиза.

На основе патентных исследований было выявлено, что в последние годы за рубежом широкое распространение получил процесс пассивации иницирующего коксообразования никеля на катализаторах крекинга. Чаще других

в качестве пассиваторов предлагаются различные соединения сурьмы.

Для исследования эффекта подавления коксования змеевиков печей пиролиза и сравнения ингибирующего действия были испытаны соединения олова, сурьмы и висмута: дибутиловооксид, гексагидроантимонат (V) калия, ацетат-оксид висмута (III).

Соединения олова, сурьмы и висмута являются эффективными ингибиторами коксообразования. Механизм действия данного типа ингибитора основан на подавлении активных центров, являющихся катализаторами коксообразования, в качестве которых выступает материал стенок печей пиролиза. Соединения олова по эффективности подавления активных центров не уступают соединениям серы, однако они менее агрессивны, не вызывают коррозию и пожаро- и взрывобезопасны.

Как видно из СТА-кривых (рис.), выгорание кокса с применением ингибитора

на основе олова протекает более интенсивно – температурное окно выжигания кокса на 26,7 °С меньше, чем без применения ингибитора, к тому же оно смещено в сторону меньших температур. Данное изменение можно объяснить тем, что в случае с применением ингибитора выгорание нитевидного кокса начинается при более низкой температуре и количество данного типа кокса существенно меньше, что подтверждает предположение о том, что олово блокирует каталитические центры на поверхности стали змеевика. Таким образом, применение ингибиторов коксообразования способствует снижению энергетических затрат на процесс регенерации ввиду уменьшения температуры регенерации и, соответственно, необходимого количества подводимого тепла, что, в свою очередь, влияет на объем сжигаемого топлива и приводит к уменьшению выбросов диоксида углерода.

Литература:

1. Energy statistics of OECD countries: beyond 2020 documentation (2015 edition). URL: http://wds.iea.org/wds/pdf/OECDBES_Documentation.pdf (дата обращения 19.11.2015).
2. Manufacturing Energy Consumption Survey (MECS). URL: <http://www.eia.gov/consumption/manufacturing/data/2010/> (дата обращения 19.11.2015).
3. Tao Ren, Martin Patel, Kornelis Blok Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy* 31, 2006. P. 425–451.
4. Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Козлов А.М. Основные процессы глубокой химической переработки природного газа. М.: Букстрим, 2013. 172 с.
5. Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Василенко В.Ю., Сорокин Б.А. Совершенствование технологии пиролиза путем применения ингибиторов коксообразования // *НефтеГазХимия*. 2014. № 4. С. 24–27.
6. Brown HL. Energy analysis of 108 industrial processes. Washington, DC, The Fairmont Press, Inc., 1996. 314 pp.
7. Kaiser V, Cintio D, Picciotti R., Ethylene plant energy analysis. Spring national meeting of American Institute of Chemical Engineers. Houston, NY, American Institute of Chemical Engineers, 1993.
8. Yabe A, Ohmori T, Okuma K, Nonouchi Y, Hijikata K. Energy and exergy analysis of high temperature naphtha cracking process in an ethylene center. International symposium on advanced energy conversion system and related technologies, Nagoya, Japan. Nagoya, Japan, The Japanese Society of Chemical Engineers, 1995.
9. Chang H. Personal communication on exergy analysis of separation processes in steam cracking. Dep. of Chemical Engineering at the Tamkang University in Taipei Taiwan, 2003.

References:

1. Energy statistics of OECD countries: beyond 2020 documentation (2015 edition). URL: http://wds.iea.org/wds/pdf/OECDBES_Documentation.pdf (дата обращения 19.11.2015).
2. Manufacturing Energy Consumption Survey (MECS). URL: <http://www.eia.gov/consumption/manufacturing/data/2010/> (дата обращения 19.11.2015).
3. Tao Ren, Martin Patel, Kornelis Blok Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy* 31, 2006. P. 425–451.
4. Zhagfarov F.G., Karpov A.B., Kozlov A.M. *Osnovnye processy glubokoj himicheskoy pererabotki prirodnogo gaza* [The main processes of deep chemical processing of natural gas]. Moscow, Bookstream, 2013. 172 pp.
5. Zhagfarov F.G., Karpov A.B., Vasilenko V.Yu., Sorokin B.A. Sovershenstvovanie tehnologii piroliza putem primeneniya ingibitorov koksoobrazovaniya [Pyrolysis technology improvement by the use of coke formation inhibitors]. *NefteGazoHimija = Oil&Gas Chemistry*, 2014, No. 4. P. 24–27.
6. Brown HL. Energy analysis of 108 industrial processes. Washington, DC, The Fairmont Press, Inc., 1996. 314 pp.
7. Kaiser V, Cintio D, Picciotti R., Ethylene plant energy analysis. Spring national meeting of American Institute of Chemical Engineers. Houston, NY, American Institute of Chemical Engineers, 1993.
8. Yabe A, Ohmori T, Okuma K, Nonouchi Y, Hijikata K. Energy and exergy analysis of high temperature naphtha cracking process in an ethylene center. International symposium on advanced energy conversion system and related technologies, Nagoya, Japan. Nagoya, Japan, The Japanese Society of Chemical Engineers, 1995.
9. Chang H. Personal communication on exergy analysis of separation processes in steam cracking. Dep. of Chemical Engineering at the Tamkang University in Taipei Taiwan, 2003