

УДК 625

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ

А.Д. Кондратенко ХТМ-17-02, магистрант II курса

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Российский государственный университет нефти и
газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»
г. Москва

Производство низших олефинов является одним из наиболее динамично развивающихся секторов нефтехимии. Этилен и пропилен — являются базовыми полупродуктами органического и нефтехимического синтеза, основой крупнотоннажного производства полимерных материалов. Для получения низших олефинов основными сырьевыми ресурсами служат нефть и природный газ, - в зависимости от доступности и стоимости. В США основным процессом получения этилена является пиролиз этана, содержание которого в добываемом природном газе достаточно велико. В Европе и на Ближнем Востоке превалируют процессы пиролиза углеводородов нефти и попутного нефтяного газа (прямогонного бензина, нефти, пропан-бутановой фракции) [1].

Низшие олефины являются одними из важнейших нефтехимических промежуточных продуктов и является сырьем для многих различных процессов. На сегодняшний день мощности установок пиролиза в мире оцениваются в 112,9 млн. т/год по этилену и 38,6 млн. т/год по пропилену. Помимо производства низших олефинов, установки пиролиза являются поставщиком бензола, доля которого в мировом производстве бензола составляет 39 % масс. Потребление этилена и пропилена с каждым годом увеличивается примерно на 5 %.

Исследование процесса термического пиролиза проводили в лабораторной установке проточного типа. Схема установки показана на рисунке 1. Процесс осуществляли в стальном реакторе U-образной формы диаметром 10 мм и длиной 250 мм.

Особенностью данного реактора является то, что он изготовлен из стали марки 08X18H10, по своему составу близкой к промышленным печам пиролиза, это позволяет получить более точные результаты. Реактор U-образной формы также позволяет моделировать наиболее уязвимые места промышленных установок. Таким образом лабораторная установка была приближена к условиям, в которых эксплуатируются промышленные печи пиролиза. На входе в верхней части реактора имеется штуцер для возможности подвеса в среднюю часть реактора металлического кольца для определения интенсивности коксообразования [2].

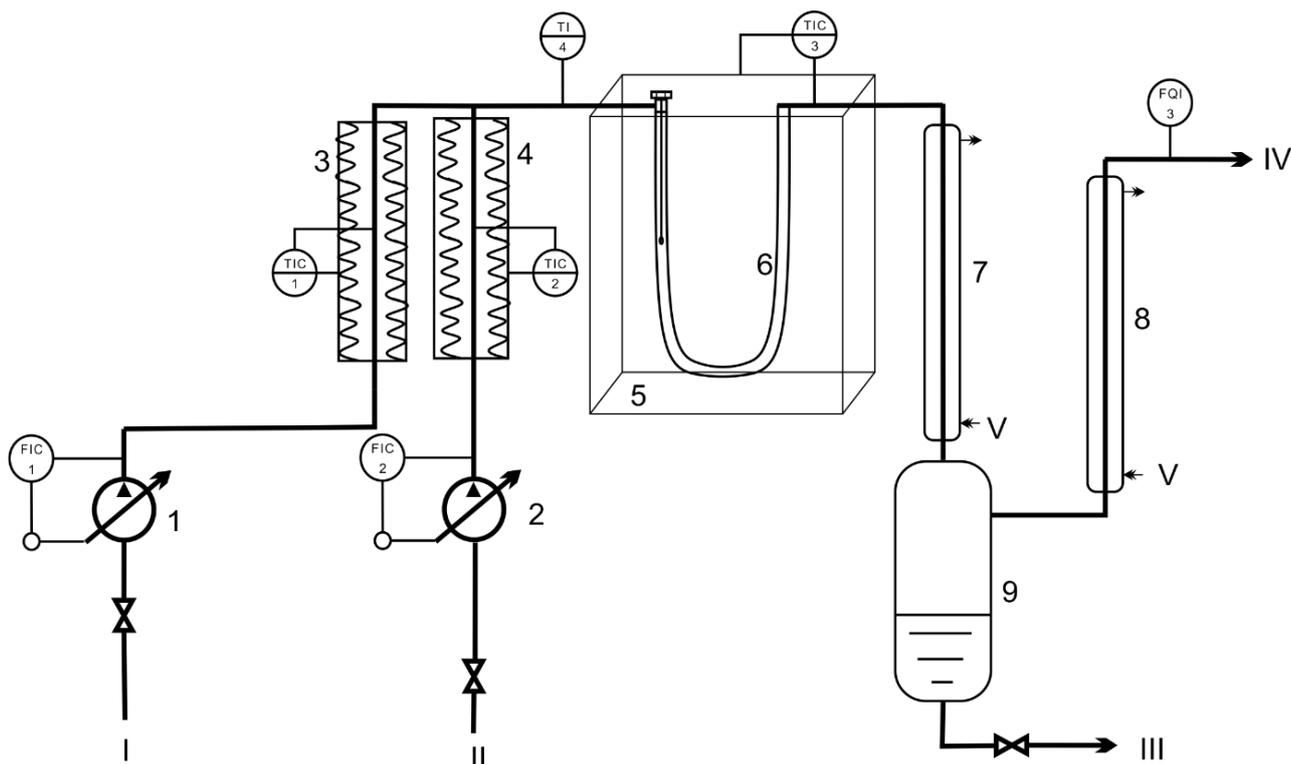


Рис. 1 – Лабораторная установка термического пиролиза:
1,2 — насосы, 3 — подогреватель пара; 4 — подогреватель УВС; 5 — печь; 6 — змеевик; 7, 8 — холодильники; 9 — ёмкость.
Линии: I — вода; II — жидкое сырьё; III — смола; IV — пирогаз; V — охлаждающая вода

Из-за высоких температур газа кокс непрерывно отлагается на стенках реактора, а также в теплообменниках технологической линии. Частицы кокса со стенок труб собираются в U-образных соединениях печи, создавая тем самым гидравлические сопротивления и препятствуя движению потока газа пиролиза. Постепенно отложения кокса в печи, ЗИА и линии теплообменников приводят к останову печи и необходимости регенерации. Слой кокса на стенках реактора со временем накапливается и уменьшает теплопередачу между металлом трубы и технологическим газом, также увеличивает перепад давления в реакторе. Кроме того, нарастание слоя кокса в реакторе снижает эффективный объём реакционной зоны и тем самым выход целевого продукта [3].

Для проведения исследования процесса пиролиза на лабораторной установке реактор помещали в электропечь. Температура в реакционной зоне поддерживалась постоянной на уровне 900 ± 1 °С.

Измерение температуры производили с помощью термопары «хромель-алюмель» и управлением на базе «Овен ПЛК 100».

Дозировка воды и сырья осуществлялась с помощью перистальтических насосов-дозаторов. Вода и сырьё поступали в испарители, где поддерживалась определённая температура для сырья — 300-320°С и для

воды — 500-520°C. После испарения водяной пар и сырьё поступали в верхнюю часть реактора и далее в реакционную зону.

Полученные пиролизом газообразные продукты охлаждались в водяном холодильнике, где начиналась конденсация водяного пара и смолы пиролиза. Воду и смолу пиролиза собирали в приёмник, пирогаз проходил через второй водяной холодильник. Температуру в холодильниках поддерживали 5-10 °С. Газообразные продукты пиролиза анализировали методом газовой хроматографии аналогичной.

Кроме того, измерение количества образующегося кокса были проведены методом синхронного термического анализа (СТА-анализа) на приборе фирмы «NETZSCH» (Германия). СТА-анализ сочетает методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) в рамках одного измерения.

Для проведения анализа использовалось кольцо, изготовленное из стали. После измерения площади кольцо подвешивалось в зоне протекания процесса пиролиза на время проведения опыта, после чего подвергалось регенерации в токе азот/кислород до нагрева в 850 °С, фиксируя при этом изменение массы и суммарный тепловой эффект. Далее рассчитывалась интенсивность коксообразования в расчете на всю реакционную зону процесса термического пиролиза.

Результат одного из термогравиметрических анализов представлен на рисунке 2.

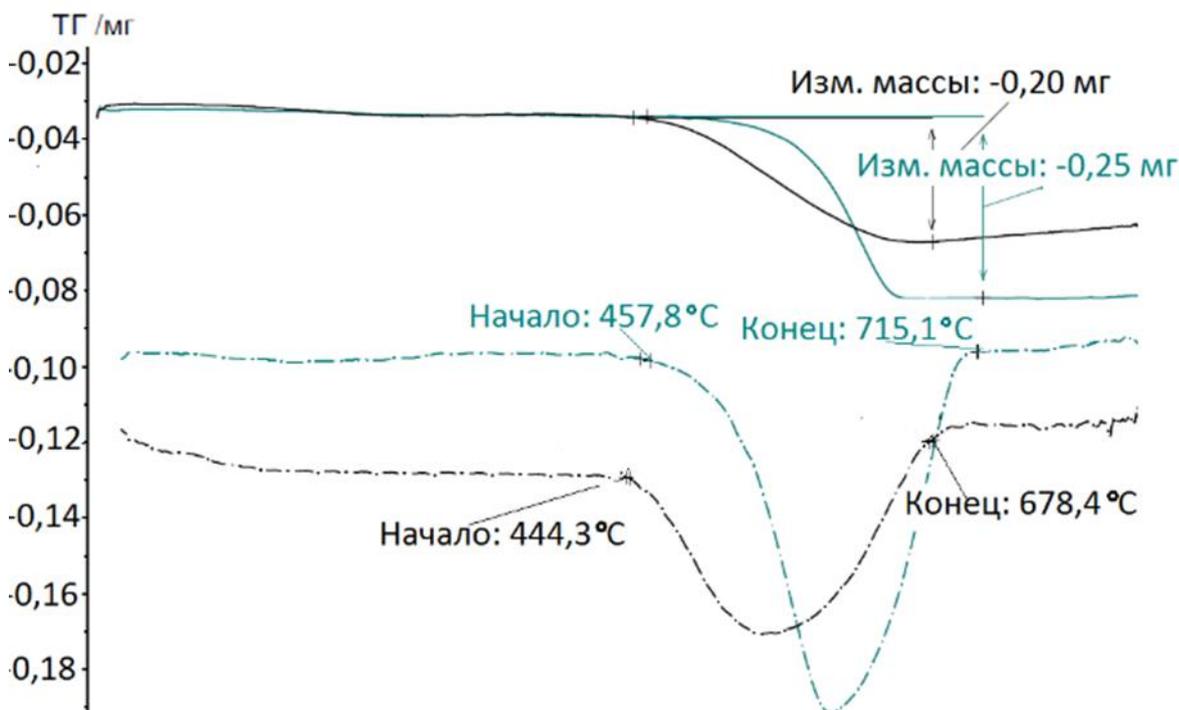


Рис. 2 – Результат термогравиметрического анализа (голубым цветом представлен образец без ингибитора коксообразования)

Таким образом, применение термогравиметрического анализа является удобным способом для измерения интенсивности коксообразования при пиролизе нефтяного сырья. Данный метод позволяет испытывать новые ингибиторы в лабораторных условиях и не занимает много времени.

Список литературы:

1. *А.Б. Карпов, И.В. Мещерин, А.Л. Липидус, Ф.Г. Жагфаров, А.Д. Кондратенко* Оценка эффективности процесса пиролиза с использованием GTL-бензиновой фракции // НефтеГазоХимия №1, 2016. - С. 14-18
2. *А.Д. Кондратенко, А.Б. Карпов, Ф.Г. Жагфаров, Н.А. Григорьева* Ингибирование коксообразования как фактор развития глубокой переработки синтетических углеводородов // Math Designer, № 1, 2016. С. 65-69
3. *А.Б. Карпов, Ф.Г. Жагфаров, А.М. Козлов* Снижение коксоотложения в печах пиролиза с помощью ингибитора коксообразования // Нефтепереработка и нефтехимия №11, 2015. - С. 21-25