

УДК 665.71

# СНИЖЕНИЕ КОКСОТЛОЖЕНИЯ В ПЕЧАХ ПИРОЛИЗА С ПОМОЩЬЮ ИНГИБИТОРА КОКСООБРАЗОВАНИЯ

А.Б. КАРПОВ, Ф.Г. ЖАГФАРОВ, А.М. КОЗЛОВ

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Одна из основных проблем нефтегазохимической промышленности в России — дефицит мощностей по производству мономеров. Именно поэтому пиролиз в настоящее время один из наиболее актуальных и динамично развивающихся процессов нефтегазопереработки. В результате наращивания мощностей таких установок острее стала ощущаться проблема закоксовывания реакторной и теплообменной аппаратуры.

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. Для предотвращения этих явлений температуру в зоне реакции и на входе в реактор постепенно увеличивают. Через несколько недель работы давление на входе в реактор и температура труб достигают максимально допустимых уровней, печь останавливают на регенерацию. Длина пробега печи, как правило, ограничена от 30 до 70 дней в зависимости от конструкции змеевиков, сырья и параметров процесса. Частые процессы декоксовывания приводят к снижению производительности технологической линии, влияют на срок службы печи и увеличивают операционные расходы [1].

Исследования кинетики показывают, что природа кокса напрямую определяется скоростью коксоотложения. При малой скорости образуется графитоподобный кокс, а при большой — нитевидная поликристаллическая структура.

Однако графитоподобное упорядочение атомов углерода в кристаллической решётке присуще лишь коксу, образующемуся на металлической подложке.

При изучении влияния структуры углеводородов на коксоотложение можно предположить два механизма. В случае содержания в сырье нафтенов и аро-

матики первичные реакции происходят в газовой фазе, продукты реакций конденсируются в капли, которые выпадают на подложку и затвердевают; в случае *n*-алканов углеводород трансформируется в промежуточные газообразные вещества, которые подвергаются гетерогенным реакциям на подложке с образованием твёрдых углеродистых продуктов. Первый механизм для графитовой подложки приводит к образованию сферических частиц кокса, для кварцевой — к образованию плёнки, а на поверхности стали кокс откладывается в виде нарастающих друг на друга шарообразных частиц. Различие структур, получаемых на стали и кварце, по-видимому, объясняется различным смачиванием этих подложек каплями предшественников кокса. Структура кокса на стали объясняется захватом капель активными центрами металла и ростом кокса в виде полусфер [2].

Несмотря на то, что в настоящее время существуют разные технологии и реагенты для уменьшения образования кокса в процессе пиролиза, желаемый результат до сих пор не достигнут [1].

Таким образом, учитывая перечисленные выше проблемы и слабые стороны процесса пиролиза, требуется совершенствование и проведение исследовательских работ по разработке технологии ингибирования коксообразования.

Многочисленные исследования показали, что многие сернистые соединения оказывают ингибирующее воздействие на процесс коксообразования [3].

Принцип действия данных агентов заключается в том, что при попадании в зону реакции происходит их термическое разложение с выделением различных сернистых соединений и сероводорода. Действие образуемых продуктов двояко: с одной стороны, они создают на поверхности металла труб сульфидную плёнку, изолирующую металл от сырья, и тем самым препятствуя каталитическому коксообразованию; с другой — участвуют в гомогенных радикальных реакциях в газовой фазе, что также уменьшает коксообразование.

В публикациях зарубежных учёных рассматриваются фосфорные соединения как достаточно эффективные ингибиторы коксоотложения, а именно трифенилфосфиноксид. Механизм действия основан на термическом разложении с образованием радикалов, которые вступают в реакцию с металлом труб, образуя защитную плёнку, изолирующую

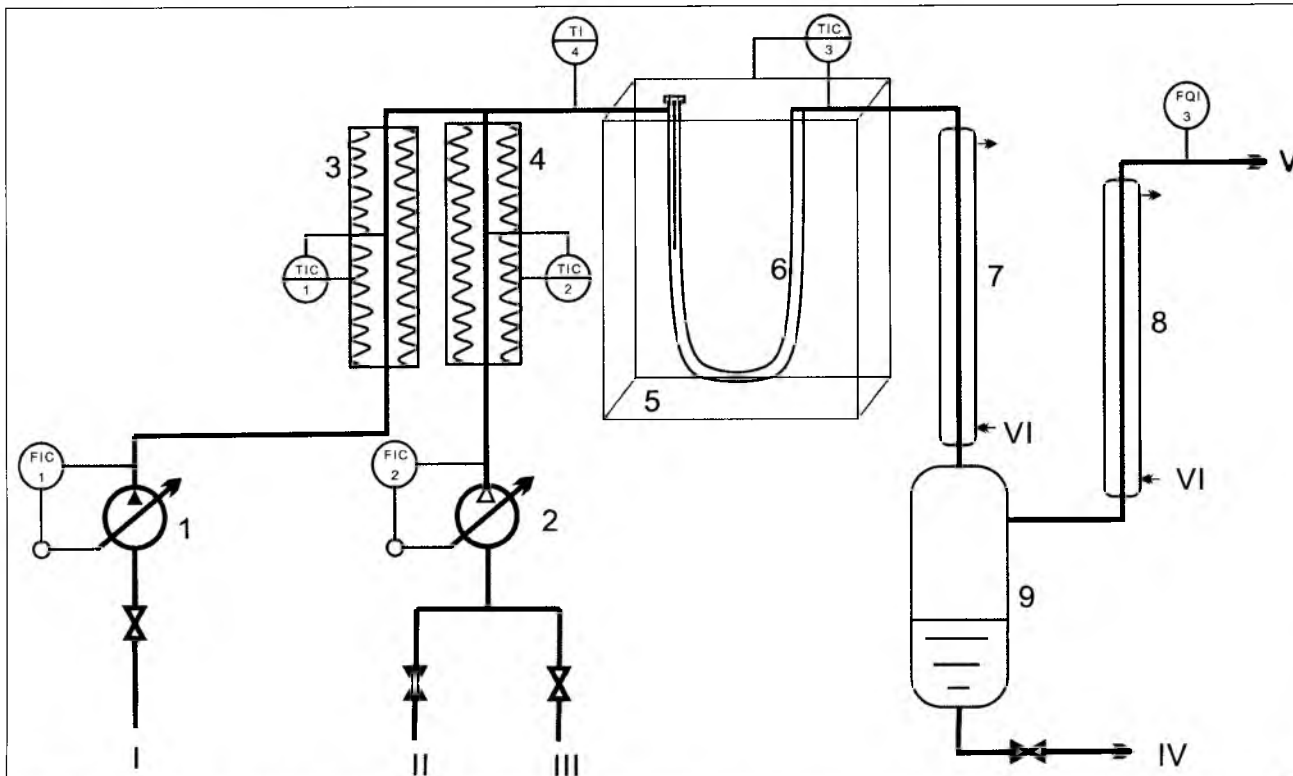


Рис. 1. Схема лабораторной установки термического пиролиза:

1, 2 — насос; 3 — подогреватель пара; 4 — подогреватель УВС; 5 — печь; 6 — змеевик; 7, 8 — холодильник; 9 — ёмкость.  
Линии: I — вода; II — жидкое сырьё; III — газообразное сырьё; VI — охлаждающая вода; V — пирогаз; VI — смола

металлические стенки от реакционной среды, тем самым снижая каталитическое коксообразование.

В целом способы и механизмы ингибирования коксообразования модифицированием внутренней поверхности труб пиролиза введением специальных добавок в сырьё пиролиза (серо-, фосфор- и борсодержащих) являются малоизученными.

Для исследования эффекта подавления коксования змеевиков печей пиролиза и сравнения ингибирующего действия были испытаны органические серо- и фосфорсодержащие соединения: диметилдисульфид (ДМДС), диметилсульфид (ДМС), диметилсульфоксид (ДМСО), трифенилфосфин (ТФФ), трифенилфосфиноксид (ТФФО), три-*o*-тулилфосфин (ТОТФ). Эксперименты проводились в реакторе, изготовленном из легированной стали AISI 304, приближённой по составу к материалу промышленных труб пирозмеевиков.

Исследование процесса термического пиролиза пропан-бутановой фракции проводили в лабораторной установке проточного типа, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Процесс осуществляли в стальном реакторе U-образной формы диаметром 10 мм и длиной 250 мм. На входе в верхней части реактора имеется штуцер для возможности подвеса в среднюю часть реактора металлического кольца для определения интенсивности коксообразования. Реактор помещали в электропечь. Температура в реакционной зоне поддерживалась постоянной на уровне  $850 \pm 1^\circ\text{C}$ , измерение производили с помощью термопары «хро-

мель-алюмель» и управлением на базе «OWEN PLC 100».

Дозировка воды и сырья осуществлялась с помощью перистальтических насосов-дозаторов «Longerpump». Вода и сырьё поступали в испарители, где поддерживалась определённая температура для сырья —  $400-420^\circ\text{C}$  и для воды —  $500-520^\circ\text{C}$ . 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 началась конденсация водяного пара и смолы пиролиза. Воду и смолу пиролиза собирали в приёмник-пирогаз, проходящий через второй водяной холодильник. Температуру в холодильниках поддерживали  $5-10^\circ\text{C}$ .

Газообразные продукты пиролиза анализировали методом газовой хроматографии в соответствии с ГОСТ 33012-2014 «Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии».

Для определения количества образующегося кокса проводили термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (ТГ-ДСК). Для проведения анализа использовали кольцо, изготовленное из той же стали, что и лабораторный реактор. Кольцо подвешивалось в зоне протекания процесса пиролиза на время проведения опыта. Затем закоксованное кольцо подвергали регенерации в токе воздух/кислород, фиксируя при этом изменение массы и суммарный тепловой эффект.

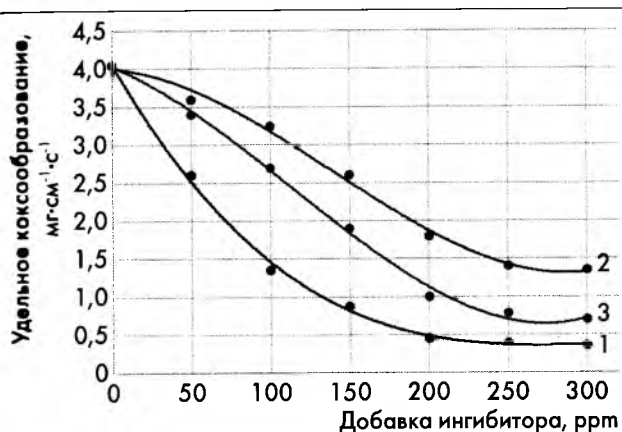


Рис. 2. Зависимости удельного коксообразования от дозировки серосодержащих ингибиторов:

1 — ДМДС; 2 — ДМС; 3 — ДМСО

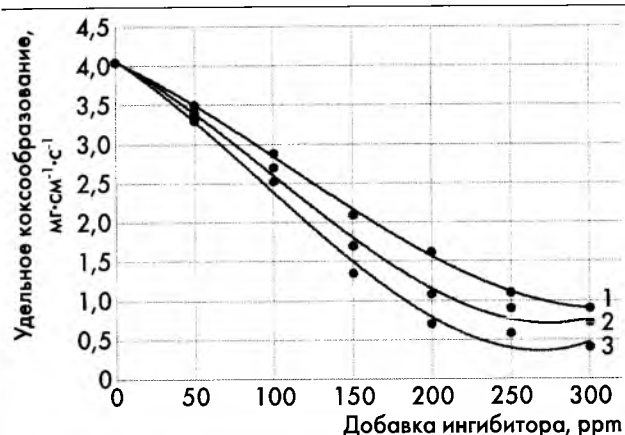


Рис. 3. Зависимости удельного коксообразования от дозировки фосфорсодержащих ингибиторов:

1 — ТОТФ; 2 — ТОТФ; 3 — ТФФО

По результатам проведённых экспериментов была определена зависимость дозировки соответствующего ингибитора на коксообразование.

В результате экспериментов было выявлено, что добавки серосодержащих соединений (рис. 2) при пиролизе углеводородов существенно снижают отложения кокса и увеличивают выход низших олефинов. Для подавления коксообразования при высокотемпературном пиролизе среди серо- и фосфорсодержащих соединений наиболее эффективными являются диметилдисульфид и трифенилфосфин-оксид (рис. 3) которые снижают коксообразование на 85-87%.

К недостаткам ДМДС и ТФФО относятся их высокая цена и отсутствие производства в России. Поэтому, несмотря на несколько меньшее по сравнению с ДМДС снижение коксообразования, более перспективным можно считать ингибитор на основе ДМСО, средняя цена которого на 17% ниже ДМДС (рис. 4). К тому же ДМСО является побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности и вовлечение его в качестве ингибитора в процесс пиролиза может также стать значительным фактором в суммарной экономической эффективности.

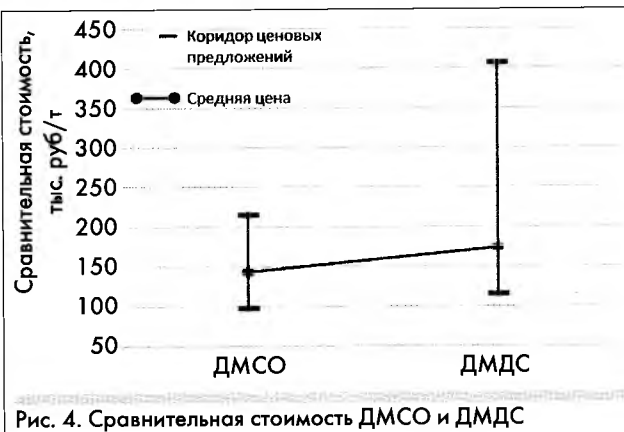


Рис. 4. Сравнительная стоимость ДМСО и ДМДС

Другими известными методами уменьшения образования кокса являются осаждение на поверхности реактора слоя оксидов кремния [4] или алюминия [5]. Также было установлено, что сочетание олова, сурьмы с соединениями кремния уменьшает образование кокса [6].

Помимо этого на основе патентных исследований было выявлено, что в последние годы за рубежом для снижения отравляющего действия никеля в промышленности широко применяют процесс пассивации тяжёлых металлов 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: дибутилловооксид, гексагидроантимонат (V) калия, ацетат-оксид висмута (III).

По результатам проведённых экспериментов, была определена зависимость дозировки соответствующего ингибитора на коксообразование (рис. 5).

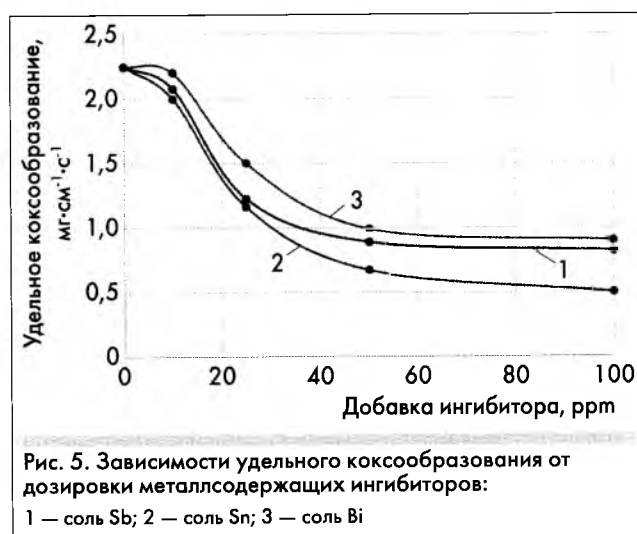


Рис. 5. Зависимости удельного коксообразования от дозировки металлосодержащих ингибиторов:

1 — соль Sb; 2 — соль Sn; 3 — соль Bi

Соединения олова, сурьмы и висмута являются эффективными ингибиторами коксообразования. Механизм действия данного типа ингибитора основан на подавлении активных центров коксообразования, в качестве которых выступают используемые добавки в материале стенок печей пиролиза.

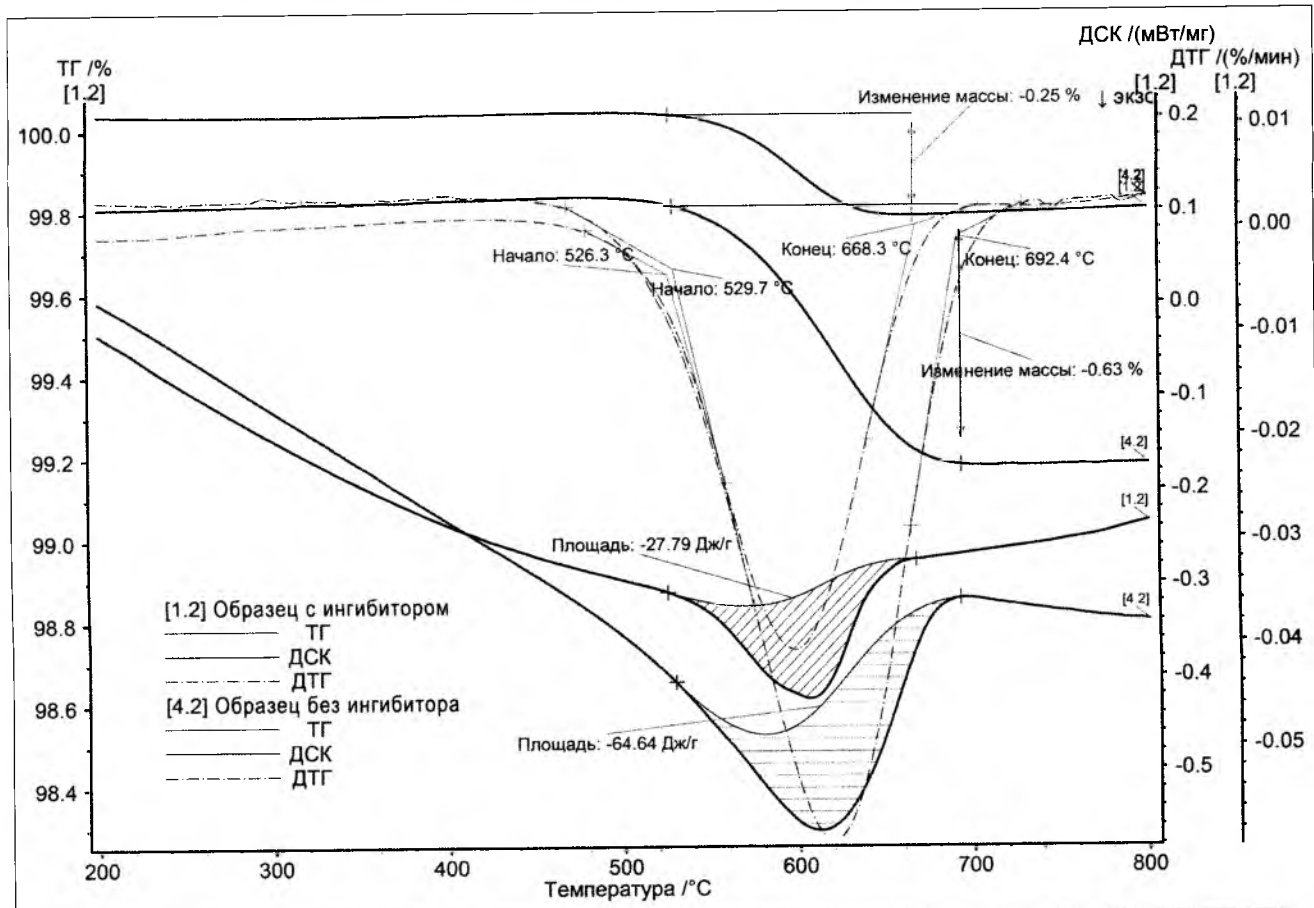


Рис. 6. СТА-кривые процесса регенерации образца стали с применением ингибитора и без

Соединения олова по эффективности подавления активных центров не уступают соединениям серы, однако они менее агрессивны, не вызывают коррозию, пожаро- и взрывобезопасны.

Как видно из кривых синхронного термического анализа (СТА), выгорание кокса с применением ингибитора на основе олова протекает более интенсивно — температурное окно выжигания кокса на 26,7 °C меньше, чем без ингибитора, к тому же оно смещено в сторону меньших температур (рис. 6). Данное изменение можно объяснить тем, что в случае применения ингибитора выгорание нитевидного кокса начинается при более низкой температуре и коли-

чество данного типа кокса существенно меньше. Таким образом, подтверждается предположение, что олово блокирует каталитические центры на поверхности стали змеевка.

Кроме того, можно сделать вывод, что соединения олова и других исследуемых металлов блокируют образование метастабильных промежуточных карбидов, образуя прочные, термически стабильные поверхностные соединения, на которых нитевидный кокс не может быть сформирован.

Также микроскопические исследования подтвердили, что при добавлении к сырью солей олова нитевидный кокс практически не образуется (рис. 7, 8).

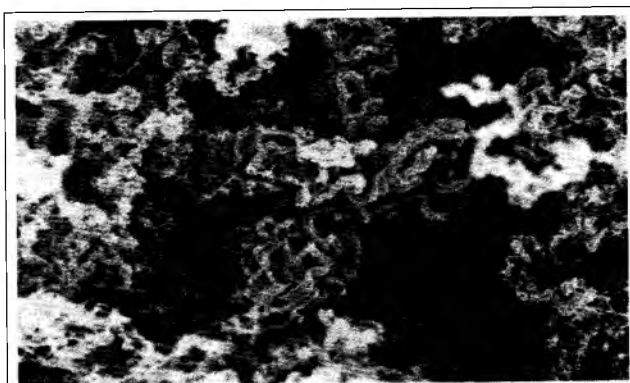


Рис. 7. Морфология коксовых отложений без применения ингибитора

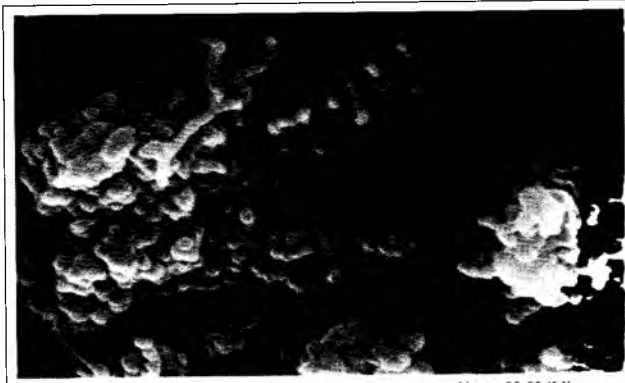


Рис. 8. Морфология коксовых отложений с применением ингибитора

Для изучения морфологии и состава коксовых отложений на стали была проведена серия экспериментов при тех же условиях (температура — 850°C, время контакта — 0,5 с, продолжительность эксперимента — 1,5 ч) в присутствии дибутилоловооксида как ингибитора и без него. Осаждённый кокс анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рис. 7 и 8 представлены микрофотографии кокса, осаждённого во время пиролиза пропан-бутановой фракции для случая с ингибитором и без.

На рис. 7 показано, что большая часть кокса при отсутствии ингибитора имеет вид спиральных нитей, отмечается высокая плотность его структуры.

Морфология кокса в присутствии дибутилоловооксида в качестве ингибитора коксообразования (см. рис. 8) состоит в основном из слипшихся шариков. В некоторых местах наблюдаются выросты иглообразных волокон между шаровым коксом. Рядом с нитями образуются кластеры капелек неправильной формы, что можно объяснить попаданием капель смолы на поверхность и образованием кокса.

Сравнение морфологии осаждённого кокса в присутствии ингибитора и без него показывает, что процент пористости кокса в присутствии ингибитора больше и слой кокса тоньше (подтверждено экспериментами).

Таким образом, в случае применения ингибиторов уменьшается фактор снижения теплопроводности змеевиков и увеличивается время работы печи. С другой стороны, процесс выжигания кокса протекает

легче, при этом снижается время декоксования, а также расход воздуха и пара на регенерацию.

Проблема создания отечественных технологий в области нефтехимии в настоящее время весьма актуальна. Потребность в продуктах пиролиза с каждым годом будет расти, равно как и потребность в совершенствовании и повышении эффективности процесса пиролиза. При этом ингибирование коксообразования является одним из наиболее важных эксплуатационных характеристик, повышающих эффективность данного процесса, перспективные ингибиторы могут даже превзойти зарубежные аналоги.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Василенко В.Ю., Сорокин Б.А. // НефтеГазоХимия. — 2014. — № 4. — С. 24-27.
2. Жагфаров Ф.Г. Разработка процесса каталитического пиролиза углеводородного сырья: Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. — М.: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. — 258 с.
3. Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Козлов А.М. Основные процессы глубокой химической переработки природного газа. — М.: Букстрим, 2013. — 172 с.
4. Brown A.M., Hill M.P. The characterization of carbon deposit morphologies using insitu scanning electron-microscopy / ACS symposium series. — 1155 16th st, NW, Washington, DC 20036: Amer. chemical soc. — 1982. — Т. 202. — С. 193-222.
5. Schietekat C. M. et al. Computational fluid dynamics-based design of finned steam cracking reactors // AIChE Journal. — 2014. — Т. 60, № 2. — С. 794-808.
6. Пат. 0086461 EP. A process for reducing the formation of coke in a thermal cracking process and antifoulant composition: A1 19830824 (EN); заявл. 10.02.83; опубл. 24.08.83.

УДК 622.279.23

## ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ РОССИИ

### Статья 11. ПРЕДПРИЯТИЕ ООО «НЯГАНЬГАЗПЕРЕРАБОТКА» (АО «СИБУР ТЮМЕНЬ ГАЗ»)

И.А. ГОЛУБЕВА, Е.В. РОДИНА

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

В предыдущих двух статьях были рассмотрены состояние и перспективы развития трёх первых из семи газоперерабатывающих предприятий Западной Сибири, принадлежащих компании СИБУР и входящих в состав АО «СибурТюменьГаз»: Нижневартовского, Южно-Балыкского и Белозерного, построенных до начала 1980-х годов; все они предназначены для переработки попутных нефтяных газов [1,2]. Этой статьёй авторы начинают рассмот-

рение заводов, введённых после 1980 г. (Муравленковский, Красноленинский, Губкинский) [3,4].

Технологии этих заводов отличаются от технологий, применяемых на рассмотренных ранее заводах. Нижневартовский ГПЗ (1 очередь) и Южно-Балыкский ГПЗ, введённые в 1975-1979 гг., основаны на технологии маслоабсорбции. Белозерный ГПЗ и Нижневартовский ГПЗ-4 работают по схеме низкотемпературной конденсации (НТК) с турбодетандером,