

ДК 665.71

Совершенствование технологии пиролиза путем применения ингибиторов коксообразования

Ф.Г. ЖАГФАРОВ, д.т.н., проф., чл.-корр. РАЕН, зам. зав. кафедрой газохимии
А.Б. КАРПОВ, аспирант
В.Ю. ВАСИЛЕНКО, бакалавр
Б.А. СОРОКИН, бакалавр

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина
 (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 65, корп. 1). E-mail: firdaus_jak@mail.ru

В нефтехимической промышленности пиролиз углеводородов является очень важным процессом для производства низших олефинов. Общей проблемой, связанной с любым процессом пиролиза, является образование кокса, который отлагается на внутренних стенках реактора и следующей за ним теплообменной аппаратуре. В условиях осложнения внешнеполитической обстановки и угрозы экономических санкций проблема импортозамещения в нефтехимии становится важной государственной задачей, поэтому требуется совершенствование и проведение исследовательских работ по разработке отечественной технологии ингибирования коксообразования. В статье рассмотрены применяемые и перспективные ингибиторы коксообразования, рассмотрены их преимущества и недостатки. Показано, что в качестве отечественной технологии онлайн-нанесения ингибирующего покрытия на внутреннюю поверхность змеевиков печей пиролиза возможно использовать соли металлов.

Ключевые слова: пиролиз, отечественные технологии, ингибирование коксообразования, змеевики, олефины, нефтехимия

Ключевыми факторами конкурентоспособности нефтегазохимических мощностей в мире являются низкий уровень цен на нефтегазохимическое сырье, удобная и дешевая логистика готовой продукции, а также низкий удельный уровень капитальных затрат при строительстве новых и расширении существующих мощностей.

В России для успешного развития нефтегазохимической отрасли необходимо решить одну из ключевых структурных проблем – устранить дефицит мощностей для производства мономеров (прежде всего пиролиза) [1].

В нефтехимической промышленности пиролиз углеводородов (этана, ЛБФ нефти) является очень важным процессом для производства легких олефинов, таких как этилен, пропилен и 1,3-бутадиен, а также других побочных продуктов.

Общей проблемой, связанной с любым процессом пиролиза, является образование кокса, который отлагается на внутренних стенках реактора и следующей за ним теплообменной аппаратуре. Несмотря на то что в настоящее время существуют технологические процессы и реагенты для предотвращения образования кокса в про-

цессе пиролиза, желаемого снижения отложений они не дают.

К тому же в условиях осложнения внешнеполитической обстановки, угрозы экономических санкций со стороны США и Евросоюза пробле-

ма импортозамещения в нефтехимии становится важной государственной задачей [2]. При реализации проектов по строительству новых и модернизации действующих установок в области нефтехимии в России преобладают зарубежные инженеринговые фирмы. Их выбирают в качестве генеральных подрядчиков и передают им функции по управлению проектами. В результате иностранцы выполняют основную долю работ по проектам, включая разработку предпроектной и рабочей документации, а также поставку оборудования. На долю отечественных компаний остается лишь выполнение разрешительной документации, а также участие в подготовке рабочей документации.

Важнейшая проблема, препятствующая импортозамещению в сфере нефтехимии, заключается в необходимости приобретения лицензий иностранных компаний. Проекты технологических установок пиролиза в основном выполняются зарубежными лицензиарами Linde AG, ABB Lummus

Формирование кокса представляет собой сложный процесс, который объединяет механизмы гетерогенного катализа, гомогенный и гетерогенный механизмы



Global, Kellogg Brown & Root, Stone & Webster и др. Материальное исполнение печей, а также требования к реагентам (в частности, ингибиторам) закладываются исходя из возможностей зарубежных производителей оборудования и поставщиков материалов и комплектующих. Лицензиары ведут так называемые вендерные листы, где указаны рекомендуемые производители оборудования, материалов и реагентов, а это обычно иностранцы. Российские компании лицензиарам не известны и игнорируются. Не желая рисковать и использовать незнакомое им российское оборудование и технологии, при попытке замены на российский аналог лицензиары отказываются от ответственности.

На действующих в России предприятиях используется более 40 % технологий, введенных в эксплуатацию в 1960–1970-х гг. и ранее, и почти 30% технологических процессов, ввод которых был осуществлен в 1970–1980-е гг. [1]. В результате технологические процессы на отечественных предприятиях отличаются высокой энерго- и ресурсоемкостью (в том числе и на стадии декоксования в процессе пиролиза).

Таким образом, с учетом перечисленных выше проблем и слабых сторон процесса пиролиза требуется совершенствование и проведение исследовательских работ по разработке отечественной технологии ингибирования коксообразования.

Формирование кокса представляет собой сложный процесс, который объединяет механизмы гетерогенного катализа, гомогенный и гетерогенный механизмы.

При температурах промышленного пиролиза – от 650 до 900 °С – может формироваться кокс трех типов, отличающихся строением (макроструктурой): волокнистый нитевидный ленточный (дендрит) или игольчатый, слоистый анизотропный, образующий прочную пленку, и аморфный («пушистый»), изотропный, образующий относительно непрочную пленку черного цвета [3].

Из-за высоких температур газа кокс непрерывно отлагается на стенках реактора, а также на теплообменниках технологической линии. Частицы кокса со стенок труб собираются в U-образных соединениях в печи, образуя тем самым гидравлические сопротивления и препятствуя движению потока газов пиролиза. Постепенно отложения кокса в печи, ЗИА и в линии теплообменников становятся настолько большими, что аппаратура должна быть очищена (рис. 1).

Слой кокса на стенках реактора постепенно накапливается и уменьшает теплопередачу между металлом трубы и технологическим газом, а также увеличивает перепад давления в реакторе. Кроме того, нарастание кокса в реакторе также уменьшает эффективный объем реакционной зоны, тем самым уменьшая выход продукта. Для того чтобы компенсировать это,

Рис. 1

Отложения кокса на внутренних стенках оборудования



температура змеевиков, а также температура на входе в реактор должна быть постепенно увеличена. Через несколько недель работы давление на входе или температура труб достигает максимально допустимого уровня, и печь должна быть остановлена для коксоудаления. В зависимости от конструкции змеевиков, сырья и параметров процесса длина пробега печи, как правило, ограничена от 30 до 70 дней. Частые процессы декоксования приводят к снижению производительности технологической линии, влияют на срок службы печи и увеличивают операционные расходы.

Во время процесса очистки от кокса поток углеводородного сырья перекрывают, и в печь подается только пар-разбавитель, который медленно реагирует с отложившимся коксом. При этом температуру в змеевиках постепенно повышают (рис. 2).

Через некоторое время к пару добавляют воздух, а скорость его подачи медленно повышают по мере продвижения удаления кокса (рис. 3). Кислород воздуха и водяной пар вступают в реакцию с коксом с образованием

Общей проблемой, связанной с любым процессом пиролиза, является образование кокса, который отлагается на внутренних стенках реактора и следующей за ним теплообменной аппаратуре

Рис. 2

Изменение температуры в процессе коксоудаления

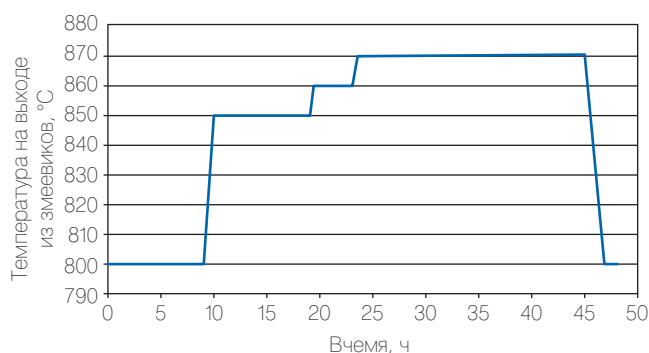
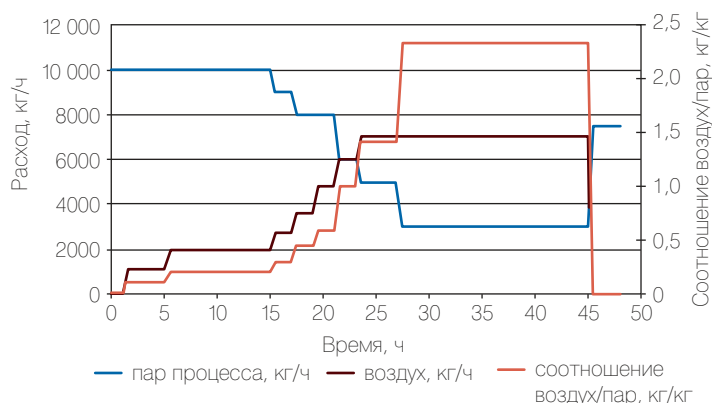


Рис. 3

Изменение температуры в процессе коксоудаления



оксидов углерода. Удаление кокса со змеевиков может занять от нескольких часов до двух дней. Очистка теплообменников, как правило, занимает больше времени, так как печь должна быть охлаждена и кокс удаляется с помощью механических средств.

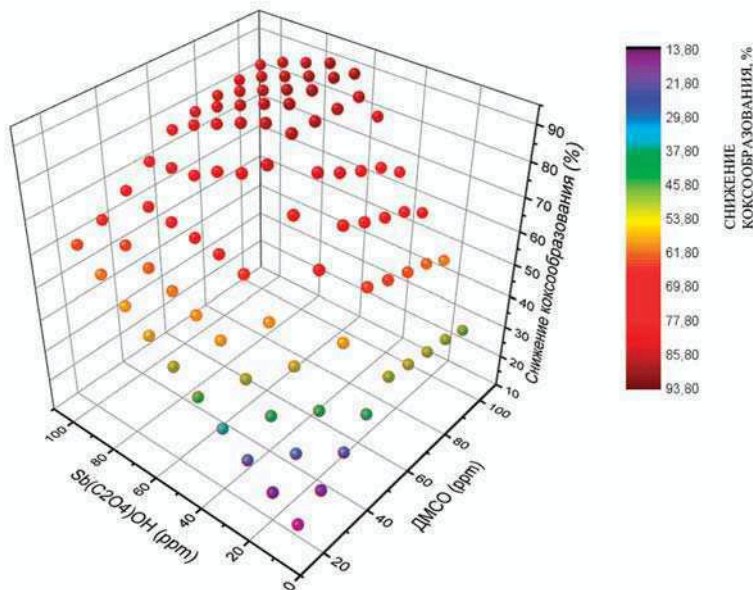
Необходимость применения технологии ингибирования коксообразования обусловлена увеличением срока службы труб печей пиролиза и заочно-испарительной аппаратуры, времени между этапами декоксования змеевиков, следовательно, увеличением объема выработки целевых продуктов, а также сокращением объема ремонтных 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 направлено на поиски веществ, добавка которых тормозила 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.

Другое направление уменьшения коксообразования состоит в шлифовке поверхности пирозмеевика или подборе соответствующих материалов. Однако недостатками этих

Рис. 4

Влияние сурьмы и ДМСО на коксообразование



методов являются высокая стоимость изготовления змеевиков, а также трудность восстановления покрытий в случае повреждения при абразивном износе.

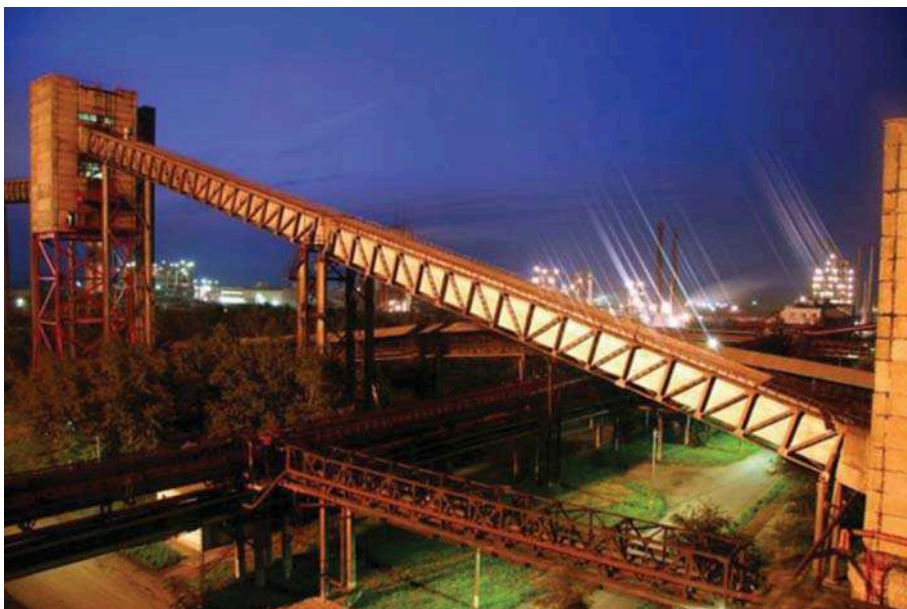
На некоторых пиролизных установках в России в качестве ингибитора коксообразования используют поташ. При этом получают мягкий кокс, который легко поддается газификации. Но, к сожалению, данный ингибитор имеет существенные недостатки. В первую очередь, он не увеличивает пробег печей, во-вторых, значительно повышает 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 (DMDS) или дитретбутилполисульфид (TBPS 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 DMDS производства компаний Arkema или ChevronPhillips использует ОАО «Казаньоргсинез» и ОАО «Нижнекамскнефтехим» [4]. 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-, фосфорсодержащие ингибиторы и неорганические соли хотя и медленно, но образуют на по-



Необходимость применения технологии ингибирования коксообразования обусловлена увеличением срока службы труб печей пиролиза и закалочной-испарительной аппаратуры, времени между этапами декоксования змеевиков, следовательно, увеличением объема выработки целевых продуктов, а также сокращением объема ремонтных работ

верхности труб неорганические соли, которые оказывают такое же влияние на процесс пиролиза, что и кокс, но удаляются 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 онлайн-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.

Для определения возможности применения ингибиторов на основе сурь-

мы были проведены исследования на установке лабораторного типа при атмосферном давлении. Корпус реактора и смесительная камера были выполнены из легированной стали AISI 304 (08X18H10), приближенной по составу к материалу труб пирозмеевиков печей (X23H18 [3]).

В эксперименте в качестве ингибитора был испытан комплексный состав соединения сурьмы в диапазоне дозировки до 100 ppm совместно с добавкой серосодержащего соединения – диметилсульфоксида.

В качестве сырья каталитического пиролиза была использована фракция прямогонного бензина с пределами выкипания 45–167 °С, относительной плотностью $\rho_{20}^4 = 0,7090$ и содержанием ароматических углеводородов 5 %. опыты пиролиза бензина проводили при температуре 800 °С, условном времени контакта 0,5 с и степени разбавления сырья водяным паром 70 % масс.

По результатам эксперимента было выявлено, что соединения сурьмы в сочетании с ДМСО значительно уменьшают коксообразование в первые 24 часа работы установки – в то время, когда обычно происходит самое интенсивное науглероживание змеевиков (рис. 4).

Наибольший эффект был достигнут при сочетании 80 ppm сурьмы и около 100 ppm ДМСО, коксообразование при этом снижалось более чем на 90% по сравнению с экспериментами без использования ингибиторов.

Таким образом, в данной работе была определена перспективность использования солей металлов для онлайн-нанесения ингибирующего покрытия на внутреннюю поверхность змеевиков печей пиролиза.

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 ключей к повышению эффективности данного процесса, а перспективные ингибиторы могут даже превзойти зарубежные аналоги. [НТХ](#)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года. 2012. Адрес доступа: <http://www.minenergo.gov.ru/press/doklady/11723.html> (дата обращения 20.12.2014).
2. Материалы к VII заседанию Консультативного совета. Тема заседания: «Импортозамещение в нефтепереработке». – Дата обновления: 04.07.2014. Адрес доступа: <http://www.oil-gas.ru/news/id1504/> (дата обращения 20.12.2014).
3. Жигфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Козлов А.М. Основные процессы глубокой химической переработки природного газа. – М.: Букстрим, 2013. – 172 с.
4. Chevron Phillips Chemicals Company LP. Адрес доступа: <http://trastcg.com/036767035/0488721828.htm> (дата обращения 19.12.2014).

IMPROVEMENT OF STEAM CRACKING TECHNOLOGY BY APPLICATION INHIBITORS OF COKE FORMATION

Zhagfarov F.G., Doctor of Technical Sciences, Professor of the Gaschemistry Department

Karpov A.B., graduated

Vasilenko V.Yu., bachelor

Sorokin B.A. bachelor

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (Leninskiy prosp., 65, korp.1, 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: firdaus_jak@mail.ru

ABSTRACT

In the petrochemical industry, the steam cracking of hydrocarbons is an important process for the production of olefins. A general problem related with any of the steam cracking process is the coke formation, which is deposited on the inner walls of the reactor followed immediately by the heat exchangers. In the context of complications foreign political situation and the threat of economic sanctions, the problem of import substitution in the petrochemical industry has become an important state problem, so we need to improve, research and development national technology for inhibiting coke formation. The article considers used and perspective inhibitors of coke formation, their advantages and disadvantages. It is shown, that as a domestic technology «on-line» deposition inhibiting coating on the inner surface of the coils of the steam cracking furnace is possible use a salt of metals.

Keywords: steam cracking, national technology, inhibition of coke formation, coils, olefins, petrochemicals

REFERENCES

1. *Plan razvitiya gazo- i neftekhimii Rossii na period do 2030 goda* [Development plan for gas and petrochemical industry of Russia until 2030]. Available at: <http://www.minenergo.gov.ru/press/doklady/11723.html> (accessed 20.12.2014)
2. *Materialy k VII zasedaniyu Konsul'tativnogo soveta. Tema zasedaniya: «Importozameshcheniye v neftepererabotke»* [Materials for the VII session of the Consultative Council meeting theme: «Import substitution in refining»]. Updating date: 04.07.2014. Available at: <http://www.oil-gas.ru/news/id1504/> (accessed 20.12.2014).
3. Zhagfarov F.G., Karpov A.B., Kozlov A.M. *Osnovnyye protsessy glubokoy khimicheskoy pererabotki prirodnogo gaza* [The main processes of deep chemical processing of natural gas]. Moscow, Bookstream Publ., 2013. 172 p.
4. *Chevron Phillips Chemicals Company LP*. Available at: <http://trastcg.com/036767035/0488721828.htm> (accessed 19.12.2014).