

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНГИБИРОВАНИЯ КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ**

**Карпов А.Б., Сорокин Б.А., Василенко В.Ю.**

**научный руководитель д-р техн. наук Жагфаров Ф.Г.**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина»*

Одна из основных проблем нефтегазохимической отрасли в России является дефицит мощностей для производства мономеров. Именно поэтому процесс пиролиза является в настоящее время одним из наиболее актуальных и динамично развивающихся процессов нефтегазопереработки. В результате наращивания мощностей установок пиролиза более остро стала ощущаться проблема закоксовывания реакторной и теплообменной аппаратуры.

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.

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, температура змеевиков, а также температура на входе в реактор должны быть постепенно увеличены. Через несколько недель работы давление на входе или температура труб достигает максимально допустимый уровень, 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 [1].

Исследования кинетики показывают, что природа кокса находится в прямой связи со скоростью коксоотложения. При малой скорости образовывался графитоподобный кокс, а при большой - нитевидная поликристаллическая структура.

Однако графитоподобное упорядочение атомов углерода в кристаллической решетке присуще лишь коксу, образуемому на металлической подложке.

При изучении влияния структуры углеводородов на коксоотложение можно выявить два механизма. В случае содержания в сырье нафтенов и ароматики первичные углеводороды реагируют 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 твердых углеродистых продуктов. Первый механизм для графитовой подложки приводит к образованию сферических частиц кокса, для кварца - к образованию пленки, 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 и ростом кокса в виде полусфер [2].

Несмотря на то, что в настоящее время существуют технологические процессы и реагенты для уменьшения образования кокса в процессе пиролиза, желаемого снижения отложений они не дают [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 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 препятствуя каталитическому коксообразованию; с другой — участвуют в гомогенных радикальных реакциях в газовой фазе, что также уменьшает коксообразование.

Также в публикациях зарубежных ученых рассматриваются фосфорные соединения как достаточно эффективные ингибиторы коксоотложения. В работе иранских и немецких ученых большое внимание уделяется фосфорорганическим ингибиторам коксообразования, а именно трифенилфосфиноксиду. Механизм его действия основан на термическом разложении с образованием радикалов, которые вступают в реакцию с металлом труб, образуя защитную пленку, изолирующую металлические стенки от реакционной среды, тем самым снижая каталитическое коксообразование.

Малоизученными являются способы и механизмы ингибирования коксообразования, которые связаны с модифицированием внутренней поверхности труб пиролиза - введением специальных добавок к сырью пиролиза серу- фосфор- и борсодержащие добавки).

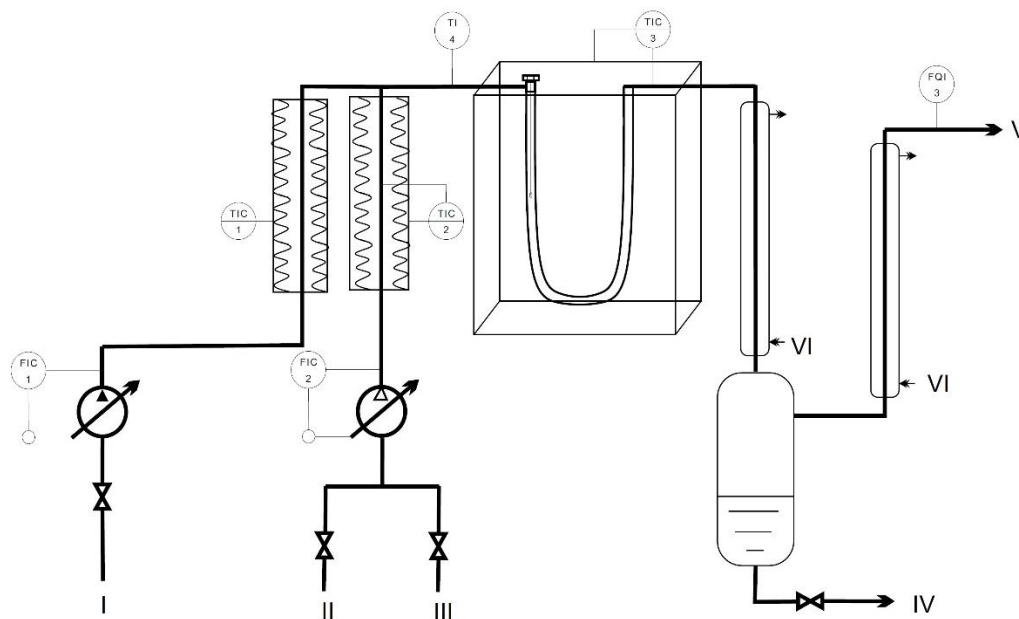
Для исследования эффекта подавления коксования змеевиков печей пиролиза и сравнения ингибирующего действия были испытаны органические серо- и фосфорсодержащие соединения: диметилдисульфид (ДМДС), диметилсульфид (ДМС), диметилсульфоксид (ДМСО), трифенилфосфин (ТФФ), трифенилфосфиноксид (ТФФО), три-о-тулилфосфин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

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

Процесс осуществляется в стальном реакторе, имеющем U-образную форму с 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 помещен в электропечь. Температура в реакционной зоне поддерживалась постоянной на уровне  $850 \pm 1$  °С, измерение производили с помощью термопары «хромель-алюмель» и управлением на базе ОВЕН ПЛК 100.

Дозировка воды и сырья осуществлялась с помощью перистальтических насосов-дозаторов Longepump. Вода и сырье поступали в испарители, где поддерживалась определенная температура: для сырья - 400-420 °С и для воды - 500-520 °С. После

испарения водяной пар и сырье поступали в верхнюю часть реактора и далее в реакционную зону.



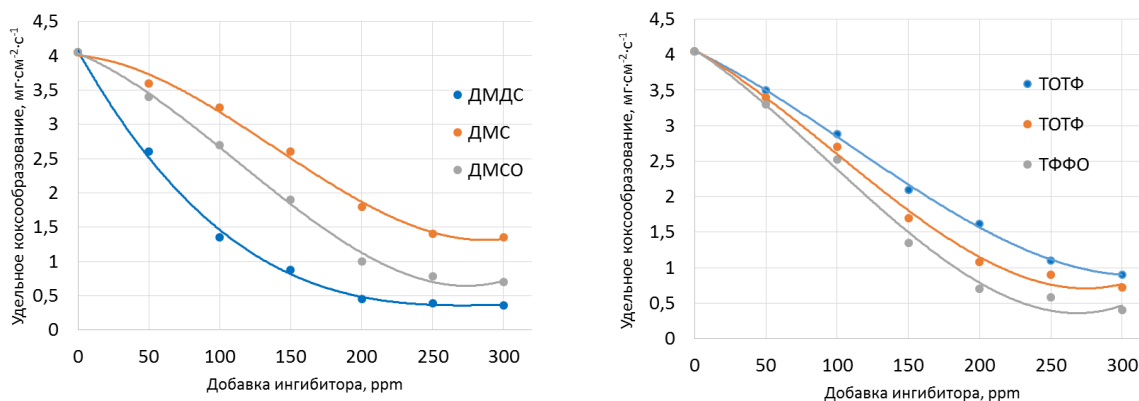
**Рисунок 1 – Схема лабораторной установки термического пиролиза**

Полученные при пиролизе газообразные продукты охлаждались в водяном холодильнике, где начиналась конденсация водяного пара и смолы пиролиза. Воду и смолу пиролиза собирали в приемник, пирогаз проходил через второй водяной холодильник. Температуру в холодильниках поддерживали 5-10 °С.

Газообразные продукты пиролиза анализировали методом газожидкостной хроматографии в соответствии с ASTM D 2163 «Стандартный метод определения содержания углеводородов в сжиженных нефтяных газах и смесях пропана/пропилена с помощью газовой хроматографии».

Для определения количества образующегося кокса проводился ТГ-ДСК анализ. 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.

По результатам проведенных экспериментов была определена зависимость дозировки соответствующего ингибитора на коксообразование (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Зависимости удельного коксообразования от дозировки ингибиторов**

В результате проведенных экспериментов, выявлено, что добавки серосодержащих соединений 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 трифенилфосфиноксид которые снижают коксообразование на 85-87%.

Недостатком ДМДС и ТФФО является высокая цена и отсутствие их производства в России. Поэтому, несмотря на несколько меньшее по сравнению с ДМДС снижение коксообразования, более перспективным можно считать ингибитор на основе ДМСО, цена которого на 35% ниже ДМДС. 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.

#### Список литературы

1 Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Василенко В.Ю., Сорокин Б.А. // НефтеГазоХимия №4, 2014. - 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.