

Подавление каталитических центров коксообразования уменьшает количество полициклических углеводородов и, соответственно, кокса. Перспективные ингибиторы могут превзойти зарубежные аналоги. Авторы разработки предлагают использовать соединения олова в сочетании с бором.



А.Б. Карпов



А.Д. Кондратенко



А.М. Козлов



Ф.Г. Жагфаров

УДК 665.65

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА КОКСООБРАЗОВАНИЕ И СОДЕРЖАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЕ ПИРОЛИЗА

А.Б. Карпов, А.Д. Кондратенко, А.М. Козлов, Ф.Г. Жагфаров (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, РФ, Москва)

E-mail: karpov.a@gubkin.ru

В нефтехимической промышленности пиролиз углеводородов является очень важным процессом для производства легких олефинов. Коксообразование на внутренних стенках реакционных труб и следующей за ними теплообменной аппаратуре в процессе пиролиза является острой проблемой. В статье рассмотрены эффекты снижения коксообразования за счет использования водных и спиртовых растворов бор- и оловосодержащих веществ. Предложен способ определения полициклических углеводородов в смоле пиролиза методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Рассмотрены механизмы, препятствующие образованию ароматических структур и кокса в процессе пиролиза. Содержание полициклических ароматических углеводородов в смоле пиролиза при добавлении водного раствора ингибитора на основе олова и бора уменьшается в 1,7 раза, а при использовании спиртового раствора – в 4,8 раза. Из-за образования меньшего количества ароматических углеводородов и подавления каталитических центров коксообразования уменьшается количество полициклических углеводородов и, соответственно, кокса. Соединения олова в сочетании с бором по эффективности подавления активных центров не уступают соединениям серы, которые в настоящее время используются в промышленности.

Inhibitor impact on coke formation and aromatics in heavy pyrolysis resins

Karpov A.B., Kondratenko A.D., Kozlov A.M., Zhagfarov F.G. (Gubkin State Oil and Gas University, RF, Moscow)
E-mail: karpov.a@gubkin.ru

For the petrochemicals sector, hydrocarbon pyrolysis is commonly viewed critical for light olefins. Coke formation on internal reactor tubes and downstream heat exchangers is a pressing issue. This paper considers coke formation which could be essentially suppressed by water and alcohol solutions of boron and tin materials. It proposes a better way to identify polycyclic hydrocarbons in pyrolysis resins using highly efficient liquid chromatography tools. Several mechanisms were found to prevent aromatics and coke formation under pyrolysis. Polycyclic aromatics in pyrolysis resins could be cut 1.7 times by addition of tin and boron inhibitor water solutions and 4.8 times when alcohol solutions are used. When tin is combined with boron, active centre suppression efficiency appears similar to sulphur compounds which are in common industry use presently.

Keywords: pyrolysis, inhibition, coke formation, heavy resins, aromatics.

Общей проблемой, связанной с любым процессом пиролиза, является образование коксовых отложений, которые отлагаются на внутренних стенках реактора и следующей за ним теплообменной аппаратуре. 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.

Из-за высоких температур газа кокс непрерывно отлагается на стенках реактора, а также в теплообменниках технологической линии. Частицы кокса со стенок труб собираются в «калачах», создавая тем самым гидравлические сопротивления и препят-

Ключевые слова: пиролиз, ингибирование, коксообразование, тяжелая смола пиролиза, ароматические углеводороды.

Ключевыми факторами конкурентоспособности нефтегазохимических мощностей в мире являются низкий уровень цен на нефтегазохимическое сырье, удобная и малозатратная 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, пропан-бутановой фракции, нефти) является базовым процессом для производства легких олефинов, таких как этилен, пропилен и 1,3-бутадиен, а также других побочных продуктов.

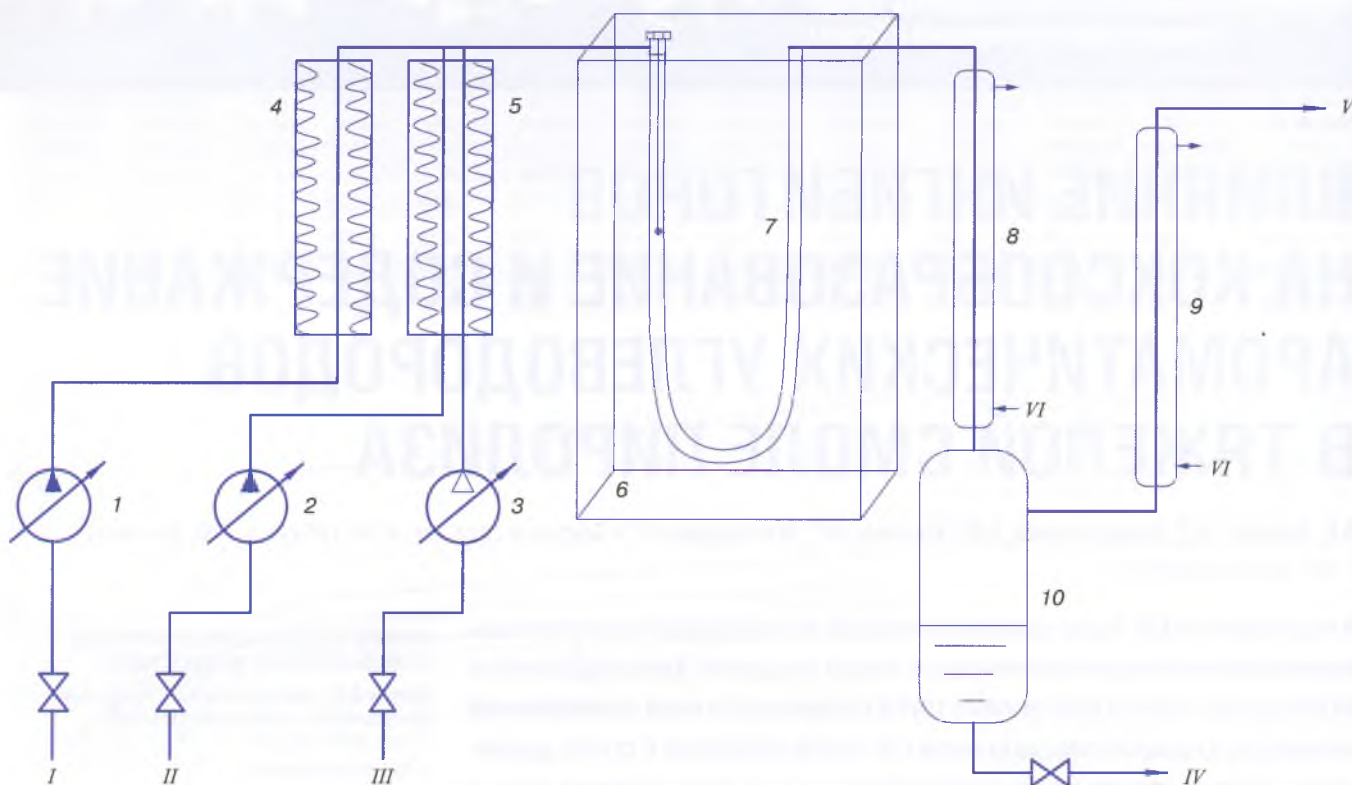


Рис. 1. Схема лабораторной установки термического пиролиза:

1, 2 – насосы; 3 – компрессор газообразного сырья; 4 – подогреватель пара; 5 – подогреватель углеводородного сырья (УВС); 6 – печь; 7 – змеевик; 8, 9 – холодильник; 10 – емкость.

Линии: I – вода; II – жидкое сырье; III – газообразное сырье; IV – смола, V – пирогаз; VI – охлаждающая вода

ствую движению потока газа пиролиза. Постепенно отложения кокса в змеевиках печи, закально-испарительном аппарате (ЗИА) и линии теплообменников приводят к останову печи и необходимости регенерации.

Слой кокса на стенках реактора труб со временем накапливается и уменьшает теплопередачу между металлом трубы и технологическим газом, также увеличивает перепад давления в реакционных змеевиках. Кроме того, нарастание слоя кокса в реакторе снижает эффективный объем реакционной зоны и тем самым выход целевого продукта. Для предотвращения этих явлений температуру в зоне реакции и на входе в змеевик постепенно увеличивают. Через несколько недель работы давление на входе в печные змеевики и температура труб достигают максимально допустимых уровней, печь останавливают на регенерацию. Длина пробега печи, как правило, ограничена от 30 до 70 сут в зависимости от конструкции змеевиков, состава сырья и параметров процесса. Частые процессы

декоксования приводят к снижению производительности технологической линии, влияют на срок службы печи и увеличивают операционные расходы [1].

На основе экспериментальных исследований сделан вывод, что кокс, отлагающийся в реакторе пиролиза, может образовываться двумя путями:

- гетерогенным разложением молекул углеводородов на стенке змеевика или на частицах металла, извлеченных из металлической поверхности и остающихся на поверхности растущего слоя кокса;
- при реакциях присоединения в объеме змеевика, которым особенно благоприятствуют полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в сырье.

Для подавления первого механизма коксообразования используются различные серосодержащие соединения, такие как диметилдисульфид (ДМДС). Однако при добавлении серосодержащих компонентов увеличивается содержание серы в жидких и газообразных продуктах пиролиза. Этот показатель особенно важен при перера-

ботке и использовании тяжелой смолы пиролиза, так как сера отравляет никелевые и палладиевые катализаторы селективного гидрирования, а также попадает в товарные бензолную и нафталиновую фракции.

К тому же в России диметилдисульфид не производится и импортируется либо из стран ЕС, либо из Китая. В настоящее время ДМДС производства Arkema или Chevron Phillips использует ПАО «Казаньоргсинез» и ПАО «Нижнекамскнефтехим» [2].

Ранее были испытаны соединения олова, сурьмы и висмута, которые показали себя эффективными ингибиторами коксообразования [3]. Механизм действия данного типа ингибиторов основан на подавлении активных центров, являющихся катализаторами коксообразования, в качестве которых выступает материал стенок печей пиролиза.

Аналогичным свойством обладают и соединения бора, однако в работе [4] отмечено, что спиртовые растворы борной кислоты проявляют большую эффективность по сравнению с водными. Данный факт может указывать на то, что данный ингибитор

проявляет способность препятствовать образованию кокса как по первому, так и по второму механизму.

Для подтверждения данного предположения и сравнения ингибирующего действия были испытаны бор- и оловосодержащие соединения в водных и спиртовых растворах. Эксперименты проводились в реакторе, изготовленном из легированной стали AISI 304, приближенной по составу к материалу промышленных труб пирозмеевиков.

Исследование процесса термического пиролиза жидких и газообразных углеводородов проводили на 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 «хромель – алюмель», контроль и управление процессом реализованы на базе «Овен ПЛК 100».

Дозировка воды и сырья осуществлялась с помощью перистальтических насосов-дозаторов. Вода и сырье поступали в испарители, где поддерживалась определенная температура для сырья – $400\text{--}420^\circ\text{C}$ и для воды – $500\text{--}520^\circ\text{C}$. После испарения водяной пар и сырье 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 приемник, пирогаз проходил через второй водяной холодильник. Температуру в холодильниках поддерживали $5\text{--}10^\circ\text{C}$.

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).

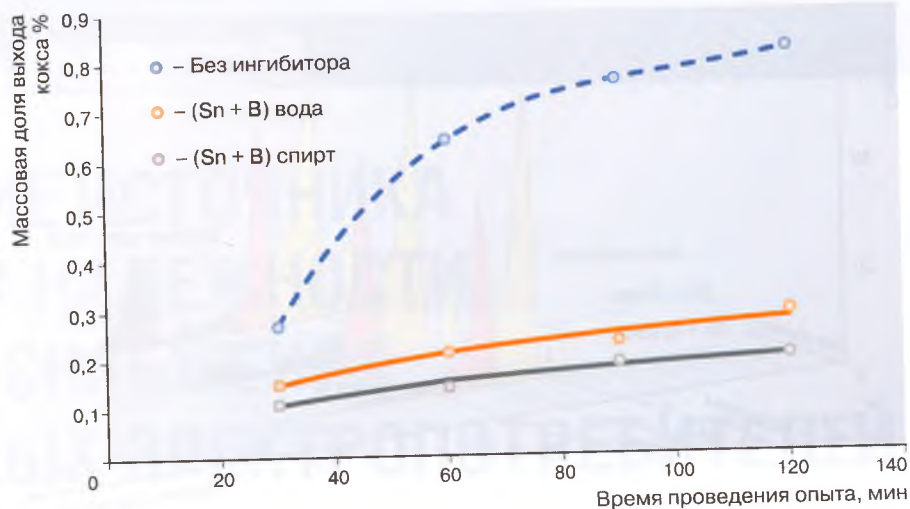


Рис. 2. Зависимость выхода кокса от раствора применяемого ингибитора (параметры процесса: температура – 820°C , время контакта – $0,3\text{ с}$, разбавление сырья водяным паром – 30%)

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 «азот/кислород», фиксируя при этом изменение массы и суммарный тепловой эффект.

Определение состава жидких продуктов пиролиза методом газовой хроматографии требует продолжительного и дорогостоящего анализа. Определить массовые доли моноароматических (МАУ), диароматических (ДАУ) и три- + ароматических углеводородов (T_+ -АУ) также возможно с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. Проведя анализ данным методом, можно быстро и с точностью $0,1\%$ определить содержание полиароматических углеводородов в смоле пиролиза.

Образец смолы разбавляли гептаном и известный объем вводили в высокоэффективный жидкостной хроматограф, снабженный полярной колонкой. Неподвижная фаза колонки обладает слабыми удерживающими способностями по отношению к неароматическим углеводородам, но определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов. Вследствие этого ароматические углеводороды разделяются в зависимости от числа

ароматических колец, т. е. на соединения МАУ, ДАУ, T_+ -АУ.

Колонка соединена с дифференциальным рефрактометром, который детектирует различные соединения по мере их элюирования из колонки. Сигнал детектора непрерывно регистрируется системой накопления данных. Амплитуду сигналов, соответствующих соединениям в образце смолы, сравнивают с сигналами, полученными при анализе эталонных растворов. Это сравнение позволяет определить массовые доли в процентах МАУ, ДАУ, T_+ -АУ в смоле.

Многочисленные исследования коксогенности различных углеводородов при пиролизе показывают, что полициклические соединения при высоких температурах приводят в основном к образованию кокса. Возможность ароматической конденсации определяется благоприятными термическими условиями образования ароматических структур из неароматических и более полициклических структур по сравнению с менее конденсированными. Таким образом, содержание ароматических углеводородов, особенно полициклических, которые способны вступать в реакцию поликонденсации, в смоле пиролиза напрямую связано с интенсивностью коксообразования.

В результате проведенных экспериментов выявлено, что добавки растворов солей олова и бора (рис. 2) при пиролизе углеводородов существенно снижают отложения кокса. Для подавления коксообразования

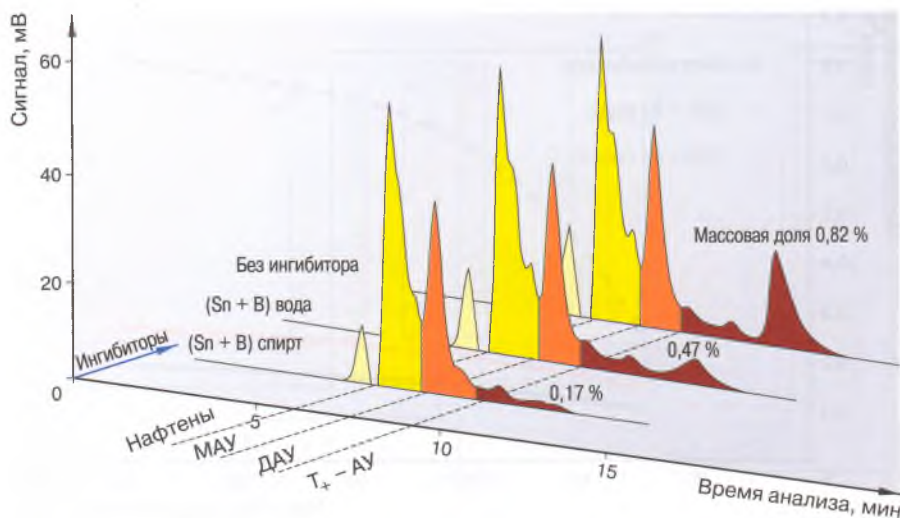


Рис. 3. Хроматограммы смолы пиролиза в зависимости от раствора применяемого ингибитора (параметры процесса: температура – 820 °С, время контакта – 0,3 с, разбавление сырья водяным паром – 30 %)

при высокотемпературном пиролизе наиболее эффективными являются спиртовые растворы, которые снижают коксообразование до 75 %.

Данные результаты полностью коррелируются с результатами определения $T_+ - АУ$ в смоле пиролиза методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (рис. 3).

Как видно из хроматограмм, размер и параметры пиков, соответствующих нафтенам и МАУ, не изменяются в зависимости от ингибитора. Площадь пиков, соответствующих ДАУ, а соответственно, и их массовая доля изменяются незначительно. Содержание $T_+ - АУ$ в смоле пиролиза при добавлении водного раствора ингибитора на основе олова и бора $(Sn + B)_{вода}$ уменьшается почти в 1,7 раза, а при использовании спиртового раствора $(Sn + B)_{спирт}$ – в 4,8 раза.

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

Повышенную эффективность спиртового раствора ингибитора возможно объяснить, если рассмотреть два механизма поликонденсации: низкотемпературный (до 700–750 °С) и высокотемпературный (выше 750 °С). При низкотемпературном механизме продукты уплотнения синтезируются в результате поликонденсации исходных веществ или реакционноспособных продуктов их превращения (олефинов, образующихся из парафинов). Высокотемпературный механизм связан с поликонденсацией ароматических углеводородов, предварительно формирующихся из исходных веществ, например благодаря дегидроконденсации, дегидроциклизации и ароматизации.

Радикалы, образующиеся при распаде спирта, препятствуют образованию ароматических структур из олефинов, приводя, таким образом, к обрыву реакций ароматизации.

В результате из-за образования меньшего количества ароматических углеводородов и подавления каталитических центров коксообразования уменьшается количество полициклических углеводородов и, соответственно, кокса.

Таким образом, в случае применения ингибиторов уменьшается фактор снижения

теплопроводности змеевиков и увеличивается время работы печи. С другой стороны, процесс выжига 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, а 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, а перспективные ингибиторы могут превзойти зарубежные аналоги.

Список литературы

1. План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года. – [Электронный ресурс.] – Режим доступа: <http://www.minenergo.gov.ru/press/doklady/11723.html> (Дата обращения: 20.12.2014)
2. Chevron Phillips Chemicals Company LP: сайт ООО «ТРАСТ ХИМ ГРУПП». – [Электронный ресурс.] – Режим доступа: <http://trastcg.com/036767035/0488721828.htm> (Дата обращения: 12.11.2015)
3. Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Василенко В.Ю., Сорочкин Б.А. Совершенствование технологии пиролиза путем применения ингибиторов коксообразования // Нефтегазохимия. – 2014. – № 4. – С. 24–27.
4. Dwight K. Reid, David R. Forester. Method for retarding corrosion and coke formation and deposition during pyrolytic hydrocarbon processing // Патент 4756820 US. опубл. 12.07.88.

References

1. Plan razvitiya gazo- i neftekhimii Rossii na period do 2030 goda [Development plan for gas and petrochemical industry of Russia for the period to 2030]. Available at: <http://www.minenergo.gov.ru/press/doklady/11723.html> (accessed 20.12.2014).
2. Chevron Phillips Chemicals Company LP. Available at: <http://trastcg.com/036767035/0488721828.htm> (accessed 12.11.2015).
3. Zhagfarov F.G., Karpov A.B., Vasilenko V.Yu., Sorokin B.A. Sovershenstvovaniye tekhnologii piroliza putem primeneniya ingibitorov koksoobrazovaniya [Improvement of pyrolysis technology by applying coke formation inhibitors]. *NefteGazoKhimiya – Oil and Gas Chemistry*, 2014, no. 4, pp. 24–27.
4. Dwight K. Reid, David R. Forester. *Method for retarding corrosion and coke formation and deposition during pyrolytic hydrocarbon processing*. Patent US, no. 4756820, 1988.