

МЕТОДЫ БОРЬБЫ С КОКСООБРАЗОВАНИЕМ НА АМУРСКОМ ГАЗОХИМИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ

Аннотация: рассматриваются два основных подхода: реагентная обработка с использованием диметилдисульфида (ДМДС) и пассивация новых радиантных змеевиков. Показано, что ДМДС при высоких температурах разлагается с образованием серосодержащих соединений, которые формируют на поверхности металла защитную сульфидную плёнку и подавляют каталитическую активность стенок, а также вмешиваются в радикальные реакции в газовой фазе, снижая образование кокса. Пассивация новых змеевиков обеспечивает создание защитного слоя на их внутренней поверхности, что уменьшает скорость коксообразования, снижает коррозию и повышает срок службы оборудования. В результате применения данных методов достигается замедление нарастания коксовых отложений, увеличение междекоксового пробега и повышение эффективности работы печей.

Ключевые слова: пиролиз, печи пиролиза, змеевики печей пиролиза, коксообразование, пирометрический контроль, инструменты контроля закоксованности, декоксование.

METHODS OF COMBATING COKE FORMATION AT THE AMUR GAS CHEMICAL COMPLEX

Abstract: Two main approaches are considered: reagent treatment using dimethyl disulfide (DMDS) and passivation of new radiant coils. It has been shown that DMDS decomposes at high temperatures to form sulfur-containing compounds that form a protective sulfide film on the metal surface and inhibit the catalytic activity of the walls, as well as interfere with radical reactions in

the gas phase, reducing the formation of coke. Passivation of the new coils ensures the creation of a protective layer on their inner surface, which reduces the rate of coke formation, reduces corrosion and increases the service life of the equipment. As a result of the application of these methods, a slowdown in the build-up of coke deposits, an increase in coke mileage and an increase in furnace efficiency are achieved.

Keywords: pyrolysis, pyrolysis furnaces, coils of pyrolysis furnaces, coking, pyrometric control, coking control tools, decoxification.

На АГХК применяют следующие методы снижения коксообразования:

– реагентная обработка печей пиролиза. Перед разделением на два потока в технологический пар вводится диметилдисульфид (ДМДС), который способствует снижению коксообразования в змеевиках печей и снижению выхода СО.

ДМДС ведёт себя в змеевиках как серосодержащий ингибитор коксообразования: при высоких температурах пиролиза он разлагается с образованием сероводорода и радикалов, которые пассивируют поверхность металла и вмешиваются в радикальные реакции в газовой фазе.

При прохождении парогазовой смеси через змеевики печи пиролиза ДМДС сначала разлагается (обычно уже в зоне 500–700 °С) с образованием серосодержащих молекул и радикалов, включая H_2S , S- и органосернистые фрагменты. Эти продукты реагируют с железом, никелем и другими активными компонентами стали, из которых изготовлены змеевики, образуя на внутренней поверхности тонкую сульфидную плёнку (FeS , Fe_{1-x}S и др.). Такая плёнка пассивирует металл: она «отравляет» его каталитические центры, на которых в обычных условиях ускоряются дегидрирование и дальнейшая конденсация углеводородов до кокса, поэтому скорость каталитического коксообразования резко падает.

Параллельно серосодержащие фрагменты из ДМДС участвуют в радикальных реакциях в объёме газовой фазы: они связывают или «обрывают» высокоактивные углеродсодержащие радикалы, которые в противном случае полимеризуются и осаждаются на стенке в виде кокса. В результате меньше образуется твёрдых прекурсоров кокса, а часть потенциального кокса уводится в газообразные или жидкие продукты пиролиза. На практике это выражается в уменьшении скорости нарастания отложений, меньшем росте температуры стенки для поддержания нужной теплоотдачи и увеличении междекоксого пробега печи.

Иными словами, на змеевиках одновременно происходят два ключевых процесса: формирование защитного сульфидного слоя, который экранирует металл от каталитического участия в образовании кокса, и модификация химии газофазных радикальных реакций за счёт серосодержащих продуктов разложения ДМДС. Такое сочетание эффектов и даёт заметное снижение коксоотложений в печах пиролиза при сравнительно небольших дозировках ДМДС (как правило, десятые доли процента по сере к сырью);

– пассивация новых радиантных змеевиков. Для новых радиантных змеевиков требуется пассивация их внутренней поверхности. Пассивация ведет к образованию защитного хромо-оксидного слоя на внутренней стенке радиантных змеевиков. Пассивация должна выполняться только один раз во время первоначального пуска.

Пассивация новых радиантных змеевиков позволяет подготовить металл к работе в очень жёстких условиях пиролиза и с самого начала уменьшить скорость коксообразования и коррозионного износа труб.

Новый змеевик имеет «голую» активную металлическую поверхность (Fe, Ni, Cr и др.), которая обладает высокой каталитической активностью в реакциях дегидрирования и конденсации углеводородов – то есть сама стенка работает как катализатор образования кокса. Если сразу пустить сырьё на такой змеевик без пассивации, кокс начнёт

нарастать очень быстро, температура металла будет расти, а напряжённость по ползучести и термоусталости увеличится, что сокращает ресурс труб.

При пассивации через змеевики при контролируемой температуре пропускают парогазовую смесь с добавкой ДМДС. ДМДС реагирует с поверхностью металла и формируют тонкий защитный слой (чаще всего сульфиды Fe, Ni и др., иногда комбинированные покрытия), который «отравляет» каталитические центры на стали. В результате внутренняя поверхность змеевика становится менее активной в отношении образования кокса и менее склонной к науглероживанию и коррозии.

Кроме пассивации каталитической активности, такой стартовый защитный слой выравнивает «микродефекты» и снижает локальные перегревы, что тоже уменьшает вероятность интенсивного коксования и термических трещин в наиболее нагруженных зонах. Практически это даёт более плавное нарастание сопротивления печи, меньший рост температуры стенки, как следствие, более длинный первый междекоксый пробег и увеличенный срок службы нового змеевика.

Использованные источники:

1. Карпов А. Б., Жагфаров Ф. Г., Козлов А. М. Повышение энергоэффективности процесса пиролиза путем снижения коксообразования // Территория Нефтегаз. – 2015. – №11.

2. Towfighi, J.S., Sadrameli S.M., Niaei Aligholi Coke Formation Mechanisms and Coke Inhibiting Methods in Pyrolysis Furnaces // Journal of Chemical Engineering of Japan, 2002. – №35. – Pp. 923-937.

3. Патент № US6228253B1 USA. A method for removing and suppressing coke formation during pyrolysis: № US09/154,640: заявл. 23.02.1998: опубл. 05.06.2017 / Zalman Gundman – 10 с.