۵-۱۴۱/۱۳۸۲

۴۷۶۳۲

In the Name of Allah

۵- ۱۲۱ ۲۸۳۲

Chemical Engineering Department
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

دانشگاه تربیت مدرس
تهران - ایران

Suppression of Coke Formation in Thermal Cracking by Coke Inhibitors

BY

Aligholi Niaei

Supervisor: Prof. J. Towfighi

A Thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy

February 2003

۴۵۶۳۲

دانشگاه تربیت مدرس

۱۳۸۲/۴/۵-

تاییدیه هیات داوران

آقای علیقلی نیائی رساله دکتری ۲۴ واحدی خود را با عنوان Suppression of coke formation in thermal cracking by coke inhibitors در تاریخ ۸۱/۱۱/۱۴ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهائی این رساله را از نظر فرم و محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری مهندسی شیمی با گرایش فرآیند پیشنهاد می‌کنند. ۲۸ب۵

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	امضاء
۱ـ استاد راهنما:	آقای دکتر توفیقی	
۲ـ استادان مشاور:	آقای دکتر صدرعاملی	
	آقای دکتر	
۳ـ استادان ممتحن:	آقای دکتر حق طلب	
	آقای دکتر امیدخواه	
	آقای دکتر سلطانیه	
	آقای دکتر سهرابی	
۴ـ مدیر گروه:	آقای دکتر زرین قلم	

(یا نماینده گروه تخصصی)

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان‌نامه/رساله مورد تایید است.

امضای استاد راهنما:

بسمه تعالی

آیین‌نامهٔ چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس، مبیّن بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

مادّهٔ ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

مادّهٔ ۲ در صفحهٔ سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد/رسالهٔ دکتری نگارنده در رشتهٔ مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۸۱ در دانشکدهٔ فنی مهندسی دانشگاه تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر صفوت وفقی ، مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر محتبی حیدرعلی و مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ـــــ از آن دفاع شده است.»

مادّهٔ ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهداکند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

مادّهٔ ۴ در صورت عدم رعایت مادّهٔ ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ‌شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرّس، تأدیه کند.

مادّهٔ ۵ دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در مادّهٔ ۴ را از محلّ توقیف کتابهای عرضه‌شدهٔ نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

مادّهٔ ۶ اینجانب مصطفی نهائی دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام‌خانوادگی: مصطفی نهائی

تاریخ و امضا: ۸۱/۱۱/۱۴

Dedicated to:

My Mother and Memory of My Father

&

My Wife

and My Kindly Childs, Parvaneh & Peyman

Acknowledge

- Professor J. Towfighi for his supervision and support through the course of this work
- Dr. M. Sadrameli for his co-supervision
- Mr. Zahmatkesh, Amir Kabir Petrochemical Complex for his financial and scientific support
- Dr. Taeb, Head of Research and Development of Petrochemical.
- Olefin Research Group Members (Mr. E. Masoumi, Mrs. G. Saedi, Dr. Karmzadeh, Mrs. Hosseini, Mr. Aalizadeh) for helping in my work
- Arak Petrochemical Complex for the preparing the H.C. feed and utility of experiments.
- Tabriz Petrochemical Complex for the preparing the organosulfurous compounds.
- Varian Chrompack Co. for preparing valuable suggestions in analysis system
- Dr. Shahrokhi, Dr Pishvaei,... for stimulating, discussions in construction of control system
- The Department of Chemical Engineering
- My Family for their helping and grateful cooperation.

ABSTRACT

The main purpose of this research was to: 1. Develop a coking model for thermal cracking of naphtha. 2. Study coke inhibition methods using different coke inhibitors.

Developing a coking model in naphtha cracking reactors requires a suitable model of the thermal cracking reactor based on a reliable kinetic model. To obtain reliable results all these models shall be solved simultaneously. For this purpose ORG reaction network was used and tuned by experimental data. The detailed mechanistic kinetic scheme in this network, involves over 542 reactions and 91 molecular and radical species. Finally, a coking model with 24 coke precursors in five groups was obtained.

Regarding coke inhibition, different additives were studied. These compounds chemically interfere with the surface and gas phase reactions, thus preventing the build up of coke in the reactor. Our experiments showed that the organosulfourous compounds such as DMDS and Disulfideoil can inhibt coke formation and CO production. Also results obtained from our experiments in thermal cracking of naphtha in the presence of Triphenyl phosphine and Triorto-tolyl phosphine showed that using these compounds results in lower coking rates in comparison with organosulfourous compounds.

Key Words: Thermal cracking, Coke Formation, Modeling, Coke inhibition

چکیده

هدف اصلی از این تحقیق شامل دو قسمت زیر میباشد:

۱-توسعه یک مدل سینتیکی کک در شکست حرارتی نفتا

۲-مطالعه روشهای نشست کک با استفاده از انواع بازدارنده ها

توسعه یک مدل سینتیکی کک در شکست حرارتی نفتا نیازمند یک مدل سینتیکی مناسب بر اساس مکانیزم رادیکالی می باشد. برای بدست آوردن نتایج قابل اعتماد میبایست مدل راکتور، مدل سینتیکی کک و مدل سینتیکی شکست حرارتی نفتا بطور همزمان حل گردد.به این منظور نرم افزار تهیه شده در گروه تحقیقاتی اولفین مبنا قرار گرفته و پس از تطابق با نتایج تجربی پایلوت مورد استفاده قرار گرفت. مدل سینتیکی این نرم افزار شامل ۵۴۲ واکنش و ۹۱ ملکول وجزء رادیکالی میباشد.در نهایت مدل سینتیکی با ۲۴ عامل پیشتاز در ۵ گروه بدست امد.

به منظور کاهش نشست کک در فرایند کراکینگ حرارتی نفتا بازدارنده های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفت. این بازدارنده های شیمیائی با تحت تاثیر دادن سطح و ایجاد پوشش بازدارنده، از نشست کک جلوگیری و یا سرعت آن را کاهش می دهند. آزمایشات ما نشان دادند که ترکیبات گوگردی مانند DMDS و Disulfideoil میتوانند تشکیل کک و تولید CO را بطور محسوسی کاهش دهند. همچنین نتایج تجربی نشان دادند که شکست حرارتی نفتا در حضور تری فنیل فسفین و تری ارتو تولیل فسفین کک کمتری را در مقایسه با ترکیبات گوگردی ایجاد می کنند.

کلید واژه : شکست حرارتی – تشکیل کک – مدلسازی – بازدارندگی کک

TABLE OF CONTENTS

NOMENCLATURE IV
LIST OF TABLES VI
LIST OF FIGURES VII

Chapter 1
Thermal Cracking Process 1

1.1 Introduction 1
1.2 Pyrolysis of Hydrocarbons 1
1.3 Commercial Cracking Yields 4
1.4 Commercial Cracking Furnaces 6
Furnace Design
Coil Arrangement
1.5 Coking and Decoking of Furnaces and Quench Coolers 8
1.6 Quenching of Hot Cracked Gas 9

1.7 Hydrocarbon Fractionation Section 13

1.8 Other Processes and Feedstocks 15

1.9 Objective of The Present Work 18

1.10 Outline of The Present Work 19

Chapter 2
Design & Setup of Thermal Cracking Computer Controlled Pilot Plant System

2.1 Introduction 20
2.2 Experimental Setup 21
2.2.1 Feed Section 22
2.2.2 Preheating Section 23
2.2.3 Reactor Section 25
2.2.4 Quench Section 28
2.2.5 Analysis Section 29
2.2.5.1 Light Hydrocarbon Analyzer Channel 30
2.2.5.2 CO/CO2 Analyzer Channel 31
2.2.5.3 Star Workstation Network 32
2.2.6 Computer Control System 34

2.2.6.1 Hardware 34
2.2.6.2 Software 35

2.3 Experimental Procedures 39
2.3.1 Pyrolysis Procedure 39
2.3.2 Decoking Procedure 39

Chapter 3
Mechanisms & Modeling of Coke Formation

Introduction 40

3.1 Coke Formation 41
3.1.1 Mechanisms of Coke Formation 41
3.1.1.1 Catalytic Coking Mechanism 41
3.1.1.2 Radical Coking Mechanism 42
3.1.1.3 Polyaromatic Condensation 44
3.1.1.4 Carry over Coking 45

3.1.2 Pyrolysis Reaction 46
3.1.3 Coke Formation Models in Thermal Cracking 49
3.1.4 Mathematical Modeling of Cracking Coils 52

3.2 Experiments of Pyrolysis and Coke Formation 55
3.2.1 Experimental Study of Thermal Cracking of Naphtha 56
3.2.2 Experimental Study of Coke Formation 63

3.3 Development of a Coking Model 67
3.3.1 Industrial Case Study 75

Chapter 4

Coke Inhibiting Methods in Pyrolysis Furnaces

Introduction 79

4.1 Coke Reduction Techniques 79
4.1.1 Coke Reduction by Addition of Inhibitors 80
4.1.2 Alteration of the Reactor Surface Chemistry 86

4.1.3 Tube Materials of the Reactors 88
Effect of Tube Material 88
Effect of Polishing 91
Effect of Alonization of Surface 92
Effect of Silica Coating 93

4.1.4 Effect of Feed Composition 94

4.2 Experiments on the Effect the Coke Inhibitors on Coking Rate 96
4.2.1 Effect of Organosulforous Compounds 96
4.2.2 Effect of Organo phosphorous Compounds 105

4.4 SEM and EDAX Analysis of Deposited Coke & Cracking Coil 108
4.4.1 Scanning Electron Microscopy 108
4.4.2 The Morphology of Deposited Coke in Pilot Plant Coil 109
4.4.3 SEM Analysis of Industrial Coke 111
4.4.4 SEM & EDAX Studies of Metal Samples 114
4.4.5 Effect of the High Temperature on the Oxidation of the Coils 121

Chapter 5

Conclusions and Future Works Proposed 125

5.1 Conclusions 125
5.1.1 Coke Formation and Modeling 125
5.1.2 Coke Inhibition 126
5.1.3 SEM and EDAX Analysis 127

5.2 Future Work Proposed 129

REFERENCES 130

NOMENCLATUE

C_i	Concentration of coke (mole/m^3)
Cp	Heat capacity (J / mole. °K)
d_t	Tube diameter (m)
F	Molar flow rate (mole/hr)
Fr	Friction factor
G	Total mass flux of the process gas (kg / m^2 .s)
h_p	Process gas convection coefficient (W/m^2 °K)
h_o	Outside convection heat transfer coefficient (W/m^2 °K)
h_i	Inside convection heat transfer coefficient (W/m^2 °K)
$-\Delta H$	Heat of reaction (J /mole)
k	Thermal Conductivity of tube (W/m^2 °K)
m	Mass flow rate (kg/h)
M_m	Average molecular weight (kg / mole)
N_{ij}	Stochiometery factor
Nu	Nusselt number
Pr	Prandtle number
P_t	Total pressure (bar)
Q	Heat flux (W / m^2)
r	Tube radius (m)
r_e	External tube radius (m)
r_i	Internal tube radius (m)
r_{ci}	Coking reaction rate of precursor i (mole / m^3 .s)
Re	Reynolds number
t_c	Coke thickness(m)
t	Time (hr)
T	Temperature (°K)
U	Overall heat transfer coefficient (kJ/kg.°K.m^2)
Z	Axial reactor coordinate (m)

Greek letters

α Coking factor

ζ Parameter of tube bend

ρ_c Coke density (kg/m^3)

Abbreviations

ARPC Arak petrochemical complex

EOR End of run

FID Flame ionization detector

LHA Light hydrocarbon analysis

ORG Olefin research group

PIONA Parraffins, isoparraffins, olefins, naphthenes and aromatics

TCD Thermal conductivity detector

LIST OF TABLES

Table 1.1 Ethylene Yields From Various Feedstocks 6

Table 2.1 Basic information of pilot plant 26
Table 2.2 Specification of analysis systems 33
Table 2.3 Overview of automatic control signals 34

Table 3.1 Typical reactions of the model for thermal cracking of naphtha 48
Table 3.2 Kinetic parameters of coke formation 51
Table 3.3 Specification of Naphtha Feed (%wt) 56
Table 3.4 Kinetic parameters of coke formation model 72
Table 3.5 Comparison of cracking/coking conditions between industrial furnaces and lab scale reactors 74
Table 3.6 Input data of Naphtha cracking furnace (Arak Olefin furnace) 77

Table 4.1 Physical properties of common presulfiding (Organsulforous) compounds 82
Table 4.2 The relative rates of coking as feed composition 95
Table 4.3 Comparison of the characteristics of DMDS and Disulfideoil 97
Table 4.4 Comparison of the sulfur content in DMDS and Disulfideoil 97
Table 4.5 Comparison of the metal content in DMDS and Disulfideoil 98
Table 4.6 Results of CO and coking experiments with DMDS and Disulfideoil 102
Table 4.7 Analysis of cross sectional area of inner surface points in Figure 20 118
Table 4.8 Analysis of cross sectional area of inner surface white and gray spots 118

LIST OF FIGURES

Fig. 1.1 Schematic diagram of a cracking furnace 2

Fig. 1.2 Steam Cracking Flow sheet 3

Fig. 1.3 Coil Arrangement type in Thermal Cracking Process 8

Fig. 2.1 P&ID of TMU Thermal Cracking Pilot Plant 21

Fig. 2.2 Schematic and specification of the Feed Section 22

Fig. 2.3 Schematic and detail specification of the hydrocarbon and steam preheaters. 24

Fig. 2.4 Schematic and detailed specification of the reactor and its furnace 27

Fig. 2.5 Schematic and specification of the quench section 28

Fig. 2.6 Schematic of LHA and CO / CO2 channel in the first gas chromatograph 29

Fig. 2.7 The LHA analysis chromatograms 30

Fig. 2.8 The CO / CO2 analysis chromatograms 31

Fig. 2.9 The LHA analysis chromatogram presented in star workstation screen 32

Fig. 2.10 The set points and Controller setting is adjusted in control software screen 36

Fig. 2.11 The set points and Controller setting is adjusted in control software screen 36

Fig. 2.12 The analog output channel of each heaters (left), digital outlet widow for manually activate of pumps (right) 37

Fig. 2.13 The controlled Reactor Zone Temperature vs time is presented in control software screen 37

Fig. 2.14 Zones 1- 4 controller output value (volt) vs time is presented in control software screen 38

Fig. 2.15 The logger setting window in control software screen 38

Fig. 3.1 Steps of Formation of Filamentous Coke with Catalytic Mechanism 42