

Нафтенновые фрагменты относительно легко дегидрируются с образованием активного водорода. В условиях опыта именно активный водород является основным восстановителем ЛГМК. Газообразные продукты в основном состоят из водорода и алканов, причем больше всего образуется метана, этана и пропана.

Таким образом, установлено, что наиболее высокой восстановительной активностью среди исследованных нефтей характеризуется нефть месторождения Каражанбас. Низкую активность нефтей Алибекмола и Кумколь можно объяснить наличием в них высокой доли легких фракций, которые при нагреве до 400°C газифицируются в присутствии водяного пара - продукта дегидратации гидрогетита, замедляя его термическую активность и выводя его из реакционной зоны.

УДК: 665.71

А.Б. Карнов, В.Ю. Василенко, Б.А. Сорокин

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОКСООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА

ФГБОУ ВПО образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина», г. Москва, Россия

В нефтехимической промышленности, пиролиз углеводородов (этана, ПБФ, нефти) является очень важным процессом для производства легких олефинов, таких как этилен, пропилен и 1,3-бутадиен, а также других 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 уменьшения образования кокса в процессе пиролиза, желаемого снижения отложений они не дают [1].

Формирование кокса представляет собой сложный процесс, объединяющий каталитический и термический механизмы уплотнения [2]. При температурах ниже 900 °С образование кокса в основном протекает по гетерогенно-каталитическому механизму. Никель и железо, входящие в состав сталей, из которых изготавливаются пирозмеевики, являются активными катализаторами процессов уплотнения.

При температурах выше 900 °С преобладает свободнорадикальное термическое коксообразование. При некаталитическом коксообразовании углеводороды термически разлагаются в газовой фазе в результате протекания свободно-радикальных реакций. Многие из этих реакций приводят к получению полезных соединений, таких как этилен, пропилен и тому подобное.

Однако различные реакции рекомбинации могут привести к получению молекул с большей длиной цепи, которые могут быть захвачены в поверхностных углеродных волокнах. С течением времени данные предшественники кокса растут и становятся коксом, полностью выстилающим поверхность реактора. Другие длинноцепные молекулы могут покинуть реактор и сконденсироваться на участке охлаждения. Конечным результатом данных некаталитических реакций будет образование дополнительного количества кокса и/или тяжелых конденсатов, следствием образования их обоих будет уменьшение количества получаемого этилена [3].

Для исследования эффекта подавления коксования змеевиков печей пиролиза 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.

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.

В результате проведенных экспериментов, выявлено, что добавки серосодержащих соединений при пиролизе углеводородов, существенно снижают отложения кокса и увеличивают выход низших олефинов. Механизм действия серосодержащих соединений в процессе пиролиза углеводородов заключается в образовании защитной пленки из сульфидов металлов на поверхности пиролизного реактора, которая подавляет каталитическую активность материала реакционной зоны в процессе образования кокса.

Механизм действия фосфорсодержащих соединений в процессе пиролиза углеводородов заключается в образовании защитной пленки из фосфатов и фосфидов на поверхности пиролизного реактора, которая подавляет каталитическую активность материала реакционной зоны на процесс коксообразования.

Таким образом показано, что для подавления коксообразования при высокотемпературном пиролизе среди серо- и фосфорсодержащих соединений наиболее эффективными являются диметилдисульфид и трифенилфосфиноксид, которые снижают коксообразование на 85-87%.

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., Карпов А.Б., Козлов А.М. Основные процессы глубокой химической переработки природного газа. – М.: Букстрим, 2013. – 172 с.

3 Хабибрахманов А.Ф. Ингибирование коксообразования при пиролизе углеводородов на примере индивидуальных соединений С6-С8: дисс. ... канд. техн. наук: - Казань: Казан.гос. технол. ун-т, 2010. – 120 с.

УДК 665.6/7

И.Р. Асфандиярова, Н.А. Лихачева

МИЛЛИСЕКУНДНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Салавате, Россия

Нефтеперерабатывающая промышленность России сталкивается в настоящее время с рядом серьезных проблем, одной из которых является низкая глубина переработки нефти в сравнении с западными странами. Большое значение в решении этой проблемы приобрели вторичные и особенно каталитические процессы. Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения каталитического крекинга.

Каталитический крекинг является основным актуальным процессом химической технологии, направленным на углубление переработки нефти, как за рубежом, так и в России. Сущность процесса заключается в разложении углеводородов, входящих в состав сырья под воздействием температуры в присутствии цеолитсодержащего алюмосиликатного катализатора. Целевой продукт установки каталитического крекинга – высокооктановый компонент бензина с октановым числом 90 пунктов и более, его выход составляет от 50 до 65% в зависимости от используемого сырья, применяемой технологии и режима.

При каталитическом крекинге в качестве сырья обычно используют широкие вакуумные фракции, причем как прямогонные, так и подвергнутые предварительной гидрообработке. Необходимость расширения сырьевой базы процесса обусловила в последние годы применение в качестве компонентов сырья утяжеленных нефтяных фракций, например мазута.

Всего на территории России действует 22 установки каталитического крекинга, из них:

- 12 установок первого поколения (Г- 43-102 с циркуляцией шарикового алюмосиликатного катализатора);
- 6 установок второго поколения (1А/1М, ГК- 3, Г- 43-103 с «кипящим» слоем микросферического цеолитсодержащего катализатора);
- 4 установки третьего поколения (Г-43-107, ГК-3).

Общая мощность установок трех поколений – 12 млн. тонн в год.