

**А.Д. Кондратенко, А.Б. Карпов, А.М. Козлов**

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор **Ф.Г. Жагфаров**  
 Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПИРОЛИЗА**

Производство низших олефинов является одним из наиболее динамично развивающихся секторов нефтехимии. Этилен и пропилен – базовые полупродукты органического и нефтехимического синтеза, основа крупнотоннажного производства полимерных материалов. Для получения низших олефинов основными сырьевыми ресурсами служат нефть и природный газ, в зависимости от доступности и стоимости.

В случае получения низших олефинов из метана возможно несколько вариантов не прямых процессов. Одним из таких является сочетание технологии Фишера – Тропша с процессом пиролиза.

Цена на нефть зависит от колебаний цены на нефть. Большую часть операционных затрат на установках пиролиза составляют затраты на сырье. При определенных условиях цена на нефть, а соответственно, и на прямогонный бензин может стать настолько велика, что более целесообразным будет использование для получения низших олефинов природного газа [1].

Для комплексной оценки необходимо учесть особенности пиролиза синтетического прямогонного бензина. Для сравнения выходов основных продуктов в процессе пиролиза были использованы нефтяная и синтетическая фракция «НК-180». Групповой углеводородный состав, определенный по ГОСТ 32507-2013, нефтяной и GTL-бензиновых фракций приведен в таблице. Содержание серы (см. таблицу) определялось в соответствии ГОСТ 32139-2013.

Исследование процесса термического пиролиза проводили в лабораторной установке проточного типа. Процесс осуществляли в стальном реакторе U-образной формы. 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 (рис. 1). Температура в реакционной зоне поддерживалась постоянной на уровне  $820 \pm 1$  °С.

Таблица

Характеристика сырья

Бензиновая фракция	Алканы	Изоалканы	Арены	Нафтены	Олефины	Количество серы, ppm
Нефтяная	26,0	31,0	16,2	22,1	4,7	869
Синтетическая GTL	39,7	49,1	0,5	10,4	0,3	Отсутствует

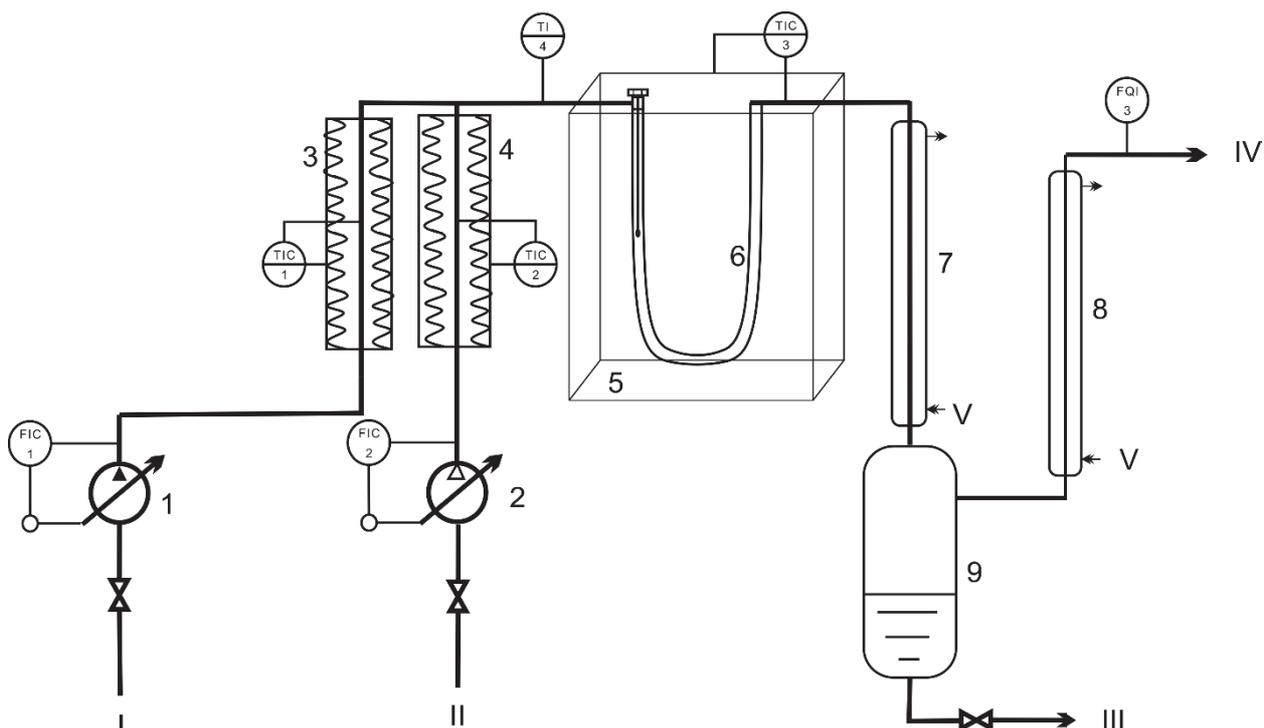


Рис. 1. Лабораторная установка термического пиролиза: 1, 2 – насосы; 3 – подогреватель пара; 4 – подогреватель УВС; 5 – печь; 6 – змеевик; 7, 8 – холодильник; 9 – емкость. Линии: I – вода; II – жидкое сырье; III – смола; IV – пирогаз; V – охлаждающая вода

Вода и сырье поступали в испарители, где поддерживалась определенная температура: для сырья – 300–320 °С; для воды – 500–520 °С. 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 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 методикой аналогичной ГОСТ 31371.7-2008 «Газ природный. Определением состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности» с использованием двух колонок и детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного.

На ачальном этапе проводились опыты на нефтяном и на GTL-бензине. Исследования пиролиза синтетической бензиновой фракции показали высокие выходы низших олефинов и низкое смолообразование, однако наблюдалось интенсивное образование кокса.

Коксообразование является общей проблемой, связанной с любым процессом пиролиза. Из-за высоких температур газ 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 достигают 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 [2].

В нефтяной промышленности для уменьшения коксообразования в настоящее время применяется диметилдисульфид (ДМДС), однако в России он не производится, ДМДС импортируется либо из стран ЕС, либо из Китая. В России ДМДС производства компаний Arkema или ChevronPhillips использует ПАО «Казаньоргсинез» и ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Результаты проведенных исследований показали, что по сравнению с нефтяной фракцией выход этилена при использовании GTL-фракции с ингибитором выше в среднем на 1 % масс, пропилена на 3 % масс (рис. 2).

Проведя аналогию с катализаторами риформинга нефтяной промышленности, где олово используется в качестве модификатора, повышающего стабильность катализатора, было решено испытать соединения олова в качестве ингибитора коксообразования при пиролизе. Основной причиной дезактивации катализаторов риформинга в цикле реакции является их закоксовывание. Повышение стабильности при введении модифицирующих металлов связано с воздействием на процесс коксоотложения.

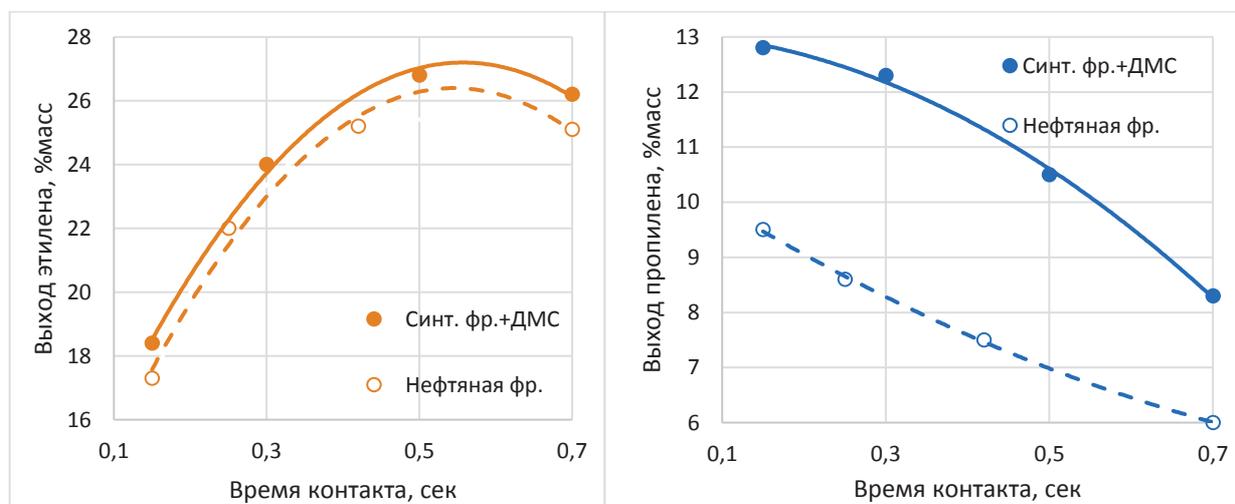


Рис. 2. Выход этилена и пропилена при пиролизе

В дальнейшем для снижения образования кокса был испытан комплексный ингибитор на основе соединений олова в сочетании с соединениями серы. Он позволил существенно снизить коксообразование при пиролизе GTL-бензина. Предположительно, механизм действия данного типа ингибитора заключается в подавлении активных центров, являющихся катализаторами коксообразования, в качестве которых выступает материал стенок печей пиролиза. По-видимому, на стенке реактора осаждаются соединения олова, тем самым блокируя каталитически активные поверхностные центры.

Измерение количества образующегося кокса проводили методом синхронного термического анализа (СТА-анализа) на приборе фирмы «NETZSCH» (Германия). СТА-анализ сочетает методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) в рамках одного измерения. Для проведения анализа использовалось кольцо, изготовленное из стали. Кольцо подвешивалось в зоне протекания процесса пиролиза на время проведения опыта, после чего подвергалось регенерации в токе азот/кислород, фиксируя при этом изменение массы и суммарный тепловой эффект. Результаты ТГ-анализа показали, что в присутствии комплексного ингибитора на основе соединений олова образование кокса идет менее интенсивно.

Как видно из кривых синхронного термического анализа (СТА-анализа), выгорание кокса с применением ингибитора на основе соединений олова протекает более интенсивно – температурный интервал выжигания кокса меньше, чем в других опытах, к тому же он смещен в сторону меньших температур (рис. 3). Данное изменение можно объяснить тем, что в случае применения ингибитора выгорание нитевидного кокса начинается при более низкой температуре и количество данного типа кокса существенно меньше [3]. Таким образом, подтверждается предположение, что олово блокирует каталитические центры на поверхности стали змеевика.

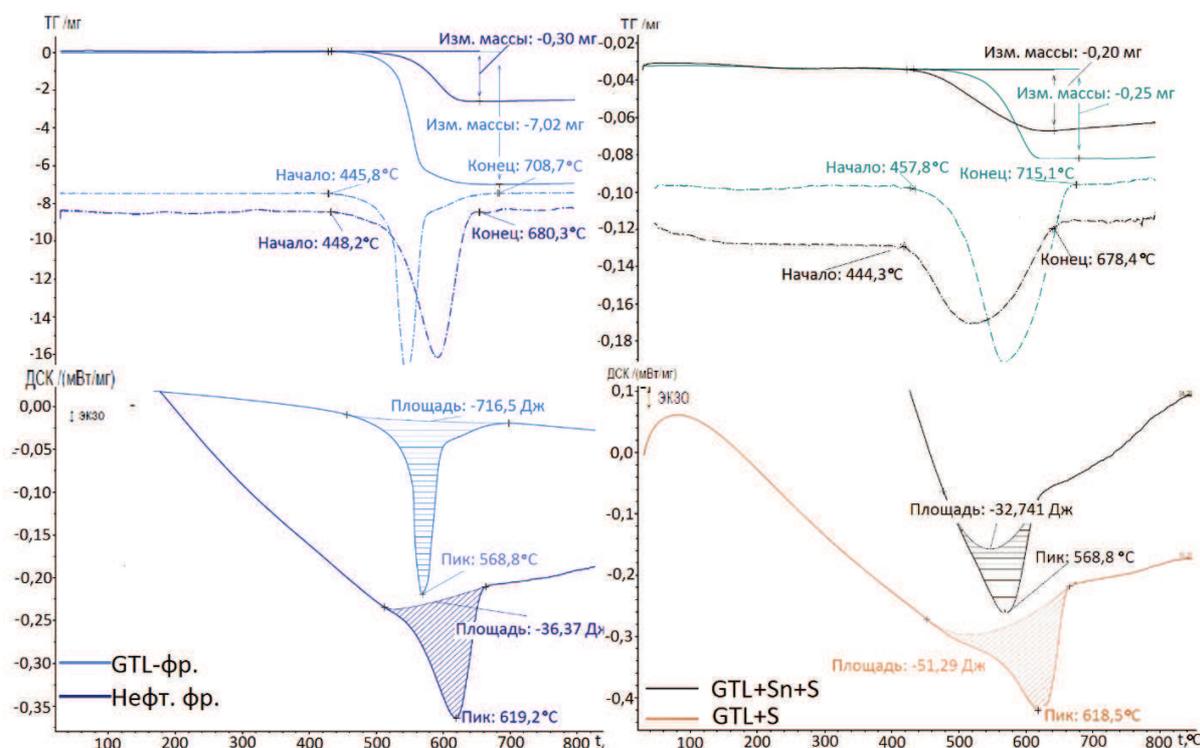


Рис. 3. Результаты синхронного термического анализа

Таким образом, показано, что при пиролизе синтетической бензиновой фракции наблюдаются повышенные выходы низших олефинов. Подобран комбинированный ингибитор на основе серо- и оловосодержащих соединений для пиролиза GTL-бензина, который значительно уменьшает образование кокса на стенках реактора. Это позволяет сократить расходы на регенерацию и делает целесообразным использование природного газа для получения этилена и пропилена посредством пиролиза GTL-бензиновой фракции.

Проблема создания отечественных технологий в области нефтехимии в настоящее время весьма актуальна. С каждым годом потребность в продуктах пиролиза растет, равно как и потребность в повышении эффективности процесса пиролиза. При этом ингибирование коксообразования и подбор альтернативного сырья является одним из наиболее важных ключей к повышению эффективности данного процесса.

### Список литературы

1. Оценка эффективности процесса пиролиза с использованием GTL-бензиновой фракции / А.Б. Карпов, И.В. Мещерин, А.Л. Лapidус [и др.] // НефтеГазоХимия. 2016. № 1. С. 14–18.
2. Совершенствование технологии пиролиза путем применения ингибиторов коксообразования / Ф.Г. Жагфаров, А.Б. Карпов, В.Ю. Василенко [и др.] // НефтеГазоХимия. 2014. № 4. С. 24–27.
3. Карпов А.Б., Жагфаров Ф.Г., Козлов А.М. Снижение коксоотложения в печах пиролиза с помощью ингибитора коксообразования // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 11. С. 21–25.

УДК 665.752

## И.Л. Олейник, В.А. Рудко

Научный руководитель – доктор технических наук *Н.К. Кондрашева*  
Санкт-Петербургский горный университет

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

**Содержание ванадия в нефтях.** В тяжелых нефтях в больших концентрациях находится множество различных металлов, значительная часть которых приходится на ванадий и никель. Содержание ванадия в отечественных месторождений приведено в табл. 1.