

ИНГИБИРОВАНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ КАК ФАКТОР РАЗВИТИЯ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.Д. Кондратенко, А.Б. Карпов, Ф.Г. Жагфаров, Н.А. Григорьева

ФГБОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Россия, 119991,
Москва, Ленинский пр., дом 65, корп. 1, e-mail: andrekondratenko@mail.ru

Аннотация. Ключевыми факторами конкурентоспособности нефтегазохимических мощностей в мире являются низкий уровень цен на нефтегазохимическое сырье, в сочетании с удобной и дешевой логистикой готовой продукции. В России для успешного развития нефтегазохимической отрасли требуется решить одну из ключевых проблем - устранить дефицит мощностей для производства мономеров (прежде всего пиролиза). В случае получения низших олефинов из метана возможно несколько вариантов не прямых процессов. Одним из таких является сочетание технологии Фишера-Тропша, или «газ в жидкость» (GTL) с процессом пиролиза. В статье рассмотрена целесообразность использования в качестве сырья для пиролиза синтетической бензиновой фракции, полученной в процессе Фишера-Тропша. Проведен анализ продуктов пиролиза и интенсивность коксообразования. Показано, что при пиролизе GTL-бензиновой фракции наблюдаются более высокие выходы низших олефинов, но более интенсивное образование кокса, чем при пиролизе прямогонного бензина, полученного из нефти. В промышленной практике, часто используются добавки для контроля выхода монооксида углерода. Наиболее широко используется группа добавок на основе соединений серы. Компоненты серы присутствуют в нефтяном сырье и соответственно в прямогонном бензине, используемом в процессе пиролиза. В дополнение к сокращению выхода CO, добавки серы минимизируют общий уровень коксования путем подавления каталитической активности металлической стенки змеевика. В статье подобран ингибитор для пиролиза синтетической бензиновой фракции на основе соединений серы и олова, который значительно снизил коксообразование. Это позволяет сократить расходы на регенерацию и делает целесообразным использование природного газа для получения этилена и пропилена посредством пиролиза GTL-бензиновой фракции.

Ключевые слова: пиролиз, коксообразование, низшие олефины, ингибитор коксообразования, синтетическая бензиновая фракция, этилен, пропилен.

Ключевыми факторами конкурентоспособности нефтегазохимических мощностей в мире являются низкий уровень цен на нефтегазохимическое сырье, в сочетании с удобной и дешевой логистикой готовой продукции. В России для успешного развития нефтегазохимической отрасли требуется решить одну из ключевых проблем - устранить дефицит мощностей, прежде всего, пиролиза, для производства мономеров [1].

Производство низших олефинов является одним из наиболее динамично развивающихся секторов нефтехимии. Этилен и пропилен – являются базовыми полупродуктами органического и нефтехимического синтеза, основой крупнотоннажного производства полимерных материалов.

При реализации проектов по строительству новых и модернизации действующих установок в области нефтехимии в России преобладают зарубежные инжиниринговые фирмы. Их выбирают в качестве гене-

ральных подрядчиков и передают им функции по управлению проектами. В результате иностранцы выполняют основную долю работ по проектам, включая разработку предпроектной и рабочей документации, а также поставку оборудования. На долю отечественных компаний остается лишь выполнение разрешительной документации, а также участие в подготовке рабочей документации. В условиях осложнения внешнеполитической обстановки, угрозы экономических санкций со стороны США и Евросоюза проблема импортозамещения в нефтехимии становится важной государственной задачей [2].

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 [3].

Цена на нефть зависит от колебаний цены на нефть. До 40% операционных затрат на установках пиролиза составляют затраты на сырье [4]. 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 (рис. 1).

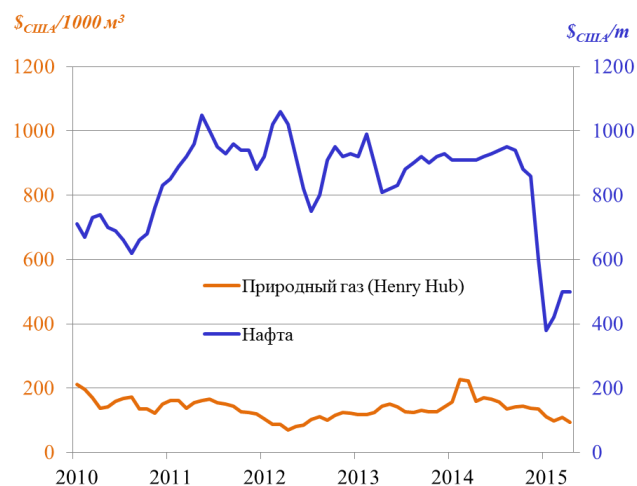


Рис.1. Динамика цен на природный газ и нефть (по данным [4])

Целью исследования является оценка эффективности процесса пиролиза синтетической бензиновой фракции и сравнение ее с традиционным сырьем. В ходе исследования планировалось определить выходы низших олефинов и интенсивность коксообразования при пиролизе нефтяной и синтетической бензиновой фракции, оценить влияние состава сырья на процесс пиролиза, определить возможность использования GTL-бензиновой фракции в качестве сырья для получения низших олефинов посредством пиролиза.

Для комплексной оценки необходимо учесть особенности пиролиза синтетического прямогонного бен-

зина. 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 табл. 1. Содержание серы (табл. 1) определялось в соответствии ГОСТ 32139-2013.

Таблица 1

Характеристика сырья, использованного при пиролизе

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

Исследование процесса термического пиролиза проводили в лабораторной установке проточного типа. 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 (рис. 2). Температура в реакционной зоне поддерживалась постоянной на уровне 820 ± 1 °C, измерение производили с помощью термопары «хромель-аломель» и контроллера «Овен ПЛК 100».

Дозировка воды и сырья осуществлялась с помощью перистальтических насосов-дозаторов «Longerpmr». Вода и сырьё поступали в испарители, где поддерживалась определённая температура для сырья – 300- 320 °C и для воды – 500-520 °C. После испарения водяной пар и сырьё поступали в верхнюю часть реактора и, далее, в реакционную зону.

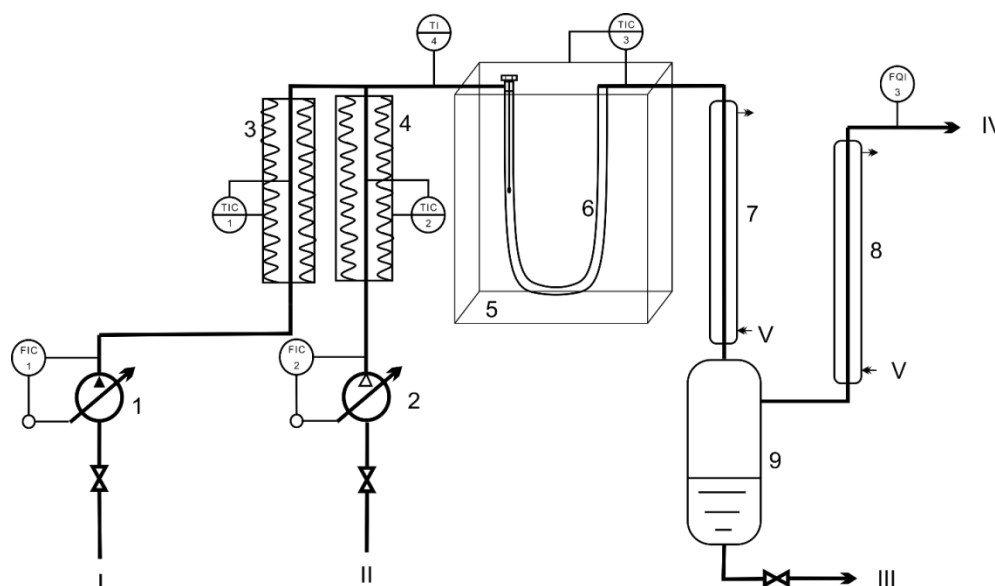


Рис.2. Лабораторная установка термического пиролиза: 1,2 – насосы; 3 – компрессор газообразного сырья; 4 – подогреватель УВС; 5 – печь; 6 – змеевик; 7, 8 – холодильник; 9 – емкость. Линии: I – вода; II – жидкое сырьё; III – смола; IV – пирогаз; V – охлаждающая вода

Полученные пиролизом газообразные продукты охлаждались в водяном холодильнике, где начиналась конденсация водяного пара и смолы пиролиза. Воду и смолу пиролиза собирали в приёмник, пирогаз проходил через второй водяной холодильник. Температуру в холодильниках поддерживали 5-10 °С.

Газообразные продукты пиролиза анализировали методом газовой хроматографии по аналогичной методике [5] с использованием двух колонок, датчика теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора.

На первоначальном 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. Кокс отлагается на внутренних стенках реактора и теплообменной аппаратуре, располагающейся за реактором. Несмотря на то, что в настоящее время существуют технологические процессы и реагенты для уменьшения образования кокса в процессе пиролиза, желаемого снижения интенсивности отложений они не дают [6].

В нефтяной промышленности для уменьшения коксообразования в настоящее время применяется диметилдисульфид (ДМДС) [7], 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» [8]. Однако помимо вопроса импортозамещения стоит отметить, что серосодержащие соединения в сырье пиролиза приводят к появлению сероводорода и других соединений серы в продуктах пиролиза.

Для снижения коксообразования в GTL-бензиновую фракцию был добавлен ингибитор – диметилсульфид (ДМС), применяемый в нефтехимических процессах как модификатор катализаторов гидрокрекинга, гидродесульфуризации, риформинга. Оптимальной концентраций ингибитора-диметилсульфида, при которой в смолу пиролиза попадает наименьшее количество серы и обеспечивается достаточное снижение коксообразования, является значение 350 ppm. В этом режиме выход кокса при пиролизе GTL-бензиновой фракции существенно ниже.

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. 3).

Помимо отложений кокса нежелательным является образование монооксида углерода. Окись углерода, получаемая в процессе пиролиза, действует как яд на катализатор Pd/Al₂O₃, используемый в последующем процессе селективного гидрирования ацетилена [9].

В промышленной практике, часто используются добавки для контроля выхода монооксида углерода. Наиболее широко используется группа добавок на основе соединений серы. Компоненты серы присут-

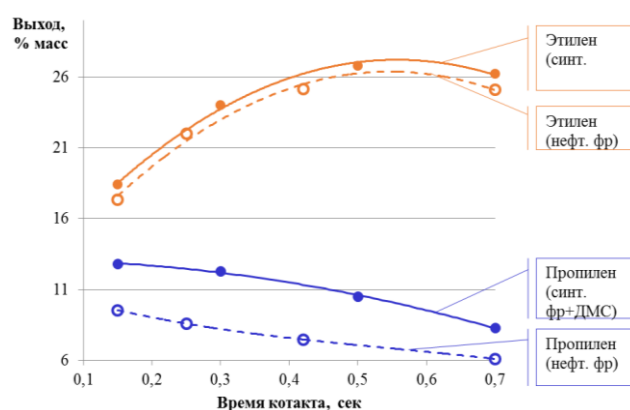


Рис. 3. Выход этилена и пропилена при пиролизе

ствуют в нефтяном сырье и соответственно в прямомгонном бензине, используемом в процессе пиролиза.

В дополнение к сокращению выхода СО, добавки серы, минимизируют общий уровень коксования путем подавления каталитической активности металлической стенки змеевика [10].

По аналогии с катализаторами риформинга нефтяной промышленности [11] было решено испытать соединения олова в качестве ингибитора коксообразования. 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 [12]. 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, при этом фиксировали изменение массы и суммарный тепловой эффект. Результаты ТГ-анализа показали, что в присутствии комплексного ингибитора на основе соединений олова образование кокса идет менее интенсивно.

На основе кривых синхронного термического анализа (СТА-анализа) можно заключить, что выгорание кокса с применением ингибитора на основе соединений олова протекает более интенсивно – температурный интервал выгорания кокса меньше, чем в других опытах, к тому же, он смещен в сторону меньших температур (рис. 4). Данное изменение можно объяснить тем, что в случае применения ингибитора выгорание нитевидного кокса начинается при более низкой

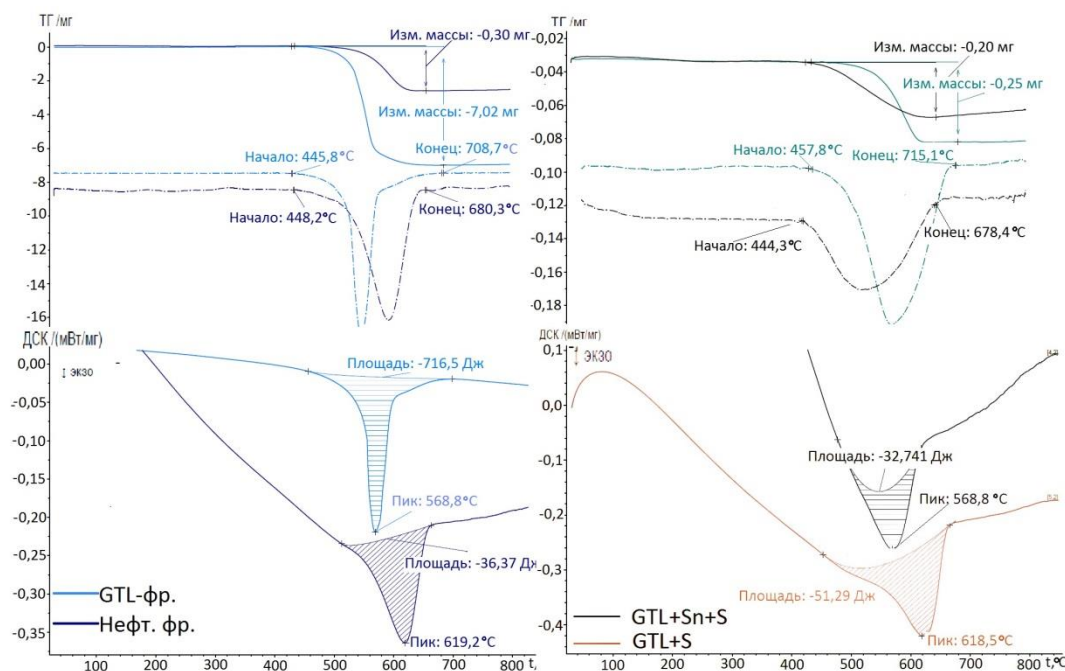


Рис. 4. Результаты синхронного термического анализа

температуре и количество данного типа кокса существенно меньше [13].

Таким образом, подтверждается предположение, что олово блокирует каталитические центры на поверхности стали змеевка.

Этим 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. Предложенный способ 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. Ингибирование коксообразования и подбор альтернативного сырья являются наиболее важными путями повышения эффективности этого процесса.

Литература

1. План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года. – 2012. [Электронный ресурс] URL: <http://www.minenergo.gov.ru/press/doklady/11723.html>.
2. Материалы к VII заседанию Консультативного совета. Тема заседания: «Импортозамещение в нефтепереработке». – 2014. [Электронный ресурс] URL: <http://www.oil-gas.ru/news/id1504>.
3. **Mathebula, N.** GTL naphtha: Performance of this new feedstock in Steam Cracking / N. Mathebula // *Petchem*

Feedstock Conference Shenzhen, China, 2007. [Электронный ресурс] URL: <http://www.cmtevents.com/eventdatas/070523/pdf/Sasol.pdf>.

4. Российская нефтехимия и дешевая нефть: конкурентоспособность и риски // информационно-аналитический центр RUPEC (авг. 2015 г.). [Электронный ресурс] URL: <http://rupec.ru/analytics/31937>.

5. ГОСТ 31371.7-2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. – М.: Стандартинформ, 2009. – 21 с.

6. **Жагфаров, Ф.Г.** Совершенствование технологии пиролиза путем применения ингибиторов коксообразования / Ф.Г. Жагфаров, А.Б. Карпов, В.Ю. Василенко, Б.А. Сорокин // *НефтеГазоХимия*. – 2014. – № 4. – С. 24-27.

7. Salari, D. Coke Formation Reduction in the Steam Cracking of Naphtha on Industrial Alloy Steels Using Sulfur-Based Inhibitors / D. Salari, A. Niaeiy, M. Reza, S. Reza // *International journal of chemical reactor engineering*. – 2010. – Vol. 8. – P. 3-27.

8. Chevron Phillips Chemicals Company LP. – 2015. [Электронный ресурс] URL: <http://trastcg.com/036767035/0488721828.htm>.

9. **Лапидус, А.Л.** Газохимия: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / А.Л. Лапидус, И.А. Голубева, Ф.Г. Жагфаров. – М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2013. – 405 с.

10. **Schietekat, C.M.** Catalytic Coating for Reduced Coke Formation in Ethylene-Producing Steam Crackers: Experimental and Model Validation / C.M. Schietekat, P.A. Reyniers // Presentation at the 2014 Spring National Meeting. New Orleans: LA, 2014.

11. Патент РФ № 2259233. Полиметаллический катализатор риформинга, содержащий платину и олово, его получение и применение // 2005.
12. Технический паспорт СТА-анализатора фирмы NETZSCH. – 41 с.

13. **Карпов, А.Б.** Снижение коксоотложения в печах пиролиза с помощью ингибитора коксообразования / А.Б. Карпов, Ф.Г. Жагфаров, А.М. Козлов // Нефтепереработка и нефтехимия №11, 2015. – С. 21-25.

INHIBITION OF COKE FORMATION AS DEVELOPMENT FACTOR OF DEEP CONVERSION OF SYNTHETIC HYDROCARBONS

A.D. Kondratenko, A.B. Karpov, F.G. Zhagfarov, N.A. Grigorieva

Key factors for the competitiveness of petrochemical facilities in the world are the low level of prices of petrochemical raw materials, combined with a comfortable and cheap logistics of finished products. In Russia, for the successful development of the petrochemical industry is required to solve one of the key challenges - to eliminate the deficit of capacities for the production of monomers (mainly steam cracking). In the case of obtaining lower olefins from methane there are several options for indirect processes. One of these is the combination of technology Fischer-Tropsch, or "gas to liquid" (GTL) with the traditional steam cracking process. The article discusses the feasibility of using as a raw material for steam cracking of synthetic gasoline fraction obtained from the Fischer-Tropsch process. The steam cracking products and the coking rate were analyzed. It is shown that in the steam cracking of GTL-gasoline fraction observed higher yields of lower olefins, but more intensive coke formation than in the steam cracking of straight run gasoline derived from crude oil. The additions are using to control of carbon monoxide output in industrial practice. The most widely used group of additives based on sulfur compounds. Sulfur components present in the crude oil and straight-run gasoline used in the pyrolysis process. In addition of reducing the output of CO sulfur additives minimize the overall level of coking by inhibiting the catalytic activity of the metal coil wall. In the article, the inhibitor of sulfur- and tin-based compounds was selected for steam creaking of synthetic gasoline fraction, it significantly reducing the coking. This reduces the costs for regeneration and makes feasible the use of natural gas to produce ethylene and propylene by steam cracking of GTL-gasoline fraction.

Keywords: steam cracking, coking, lower olefins, coking inhibitor, synthetic gasoline fraction, ethylene, propylene.