

2. Забытый «Спецназ» [Текст] / А. Боженек, А. Дерябин, И. Кедров и др. // Нефтехимия Российской Федерации. – 2014. - №22. – С. 16 – 19.
3. Энциклопедия полимеров [Текст]: в 3-х т. / В.А. Каргин, В.А. Кабанов, М.С. Акутин, и др. – Москва: «Советская энциклопедия», 1972 – 1977. – 3 т.

УДК 641.741

## **СНИЖЕНИЕ КОКСООТЛОЖЕНИЯ В ПЕЧАХ ПИРОЛИЗА С ПОМОЩЬЮ ПАССИВИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

*А.Б.Карпов, Ф.Г.Жагфаров*

*Москва, Российский государственный университет нефти и газа имени  
И.М. Губкина*

Одной из актуальных проблем процесса пиролиза углеводородов является коксование реакторной и закалочной аппаратуры.

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 выход целевого продукта.

Несмотря на то, что в настоящее время существуют разные технологии и реагенты для уменьшения образования кокса в процессе пиролиза, желаемый результат до сих пор не достигнут [1].

Вопросу снижения коксообразования в печах пиролиза посвящено большое количество исследований. При этом большинство работ направлены на поиски веществ, добавка которых тормозила бы образование кокса или его отложение на стенках. Механизм действия этих веществ разнообразен – от действительного ингибирования коксообразования до изменения адгезионных свойств поверхности и разрыхления слоя кокса.

Для исследования эффекта подавления коксования змеевиков печей пиролиза и сравнения ингибирующего действия 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 промышленных труб пирозмеевиков.

В результате проведенных экспериментов, выявлено, что добавки серосодержащих соединений при пиролизе углеводородов, существенно снижают отложения кокса и увеличивают выход низших олефинов. Для подавления коксообразования при высокотемпературном пиролизе среди

серо- и фосфорсодержащих соединений наиболее эффективными являются диметилдисульфид и трифенилфосфиноксид которые снижают коксообразование на 85-87%.

Недостатком ДМДС и ТФФО является высокая цена и отсутствие их производства в России. Поэтому, несмотря на несколько меньшее по сравнению с ДМДС снижение коксообразования, более перспективным можно считать ингибитор на основе ДМСО, средняя цена которого на 17% ниже ДМДС.

Другими известными методами пассивации для уменьшения образования кокса являются осаждение на поверхности реактора слоя оксидов кремния [2] или алюминия [3]. Также было установлено, что сочетание олова, сурьмы с соединениями кремния уменьшают образование кокса [4].

Для исследования эффекта подавления коксования змеевиков печей пиролиза и сравнения ингибирующего действия были испытаны соединения олова, сурьмы и висмута: дибутилловооксид, гексагидроантимонат (V) калия, ацетат-оксид висмута (III).

Соединения олова, сурьмы и висмута, являются эффективными ингибиторами коксообразования. Механизм действия данного типа ингибитора основан на подавлении активных центров, являющихся катализаторами коксообразования, в качестве которых выступает материал стенок печей пиролиза. Соединения олова по эффективности подавления активных центров не уступают соединениям серы, однако они менее агрессивны, не вызывают коррозию и пожаро- взрывобезопасны.

Кроме того, микроскопические исследования подтвердили, что при добавлении к сырью солей олова нитевидный кокс практически не образуется (рисунок 1а).

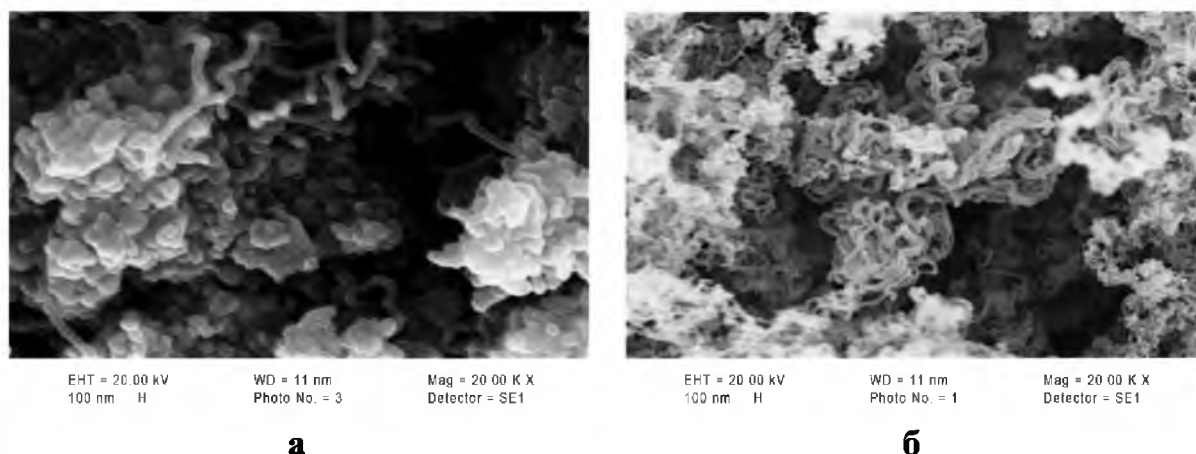


Рисунок 1 – Морфология коксовых отложений с применением дибутилловооксида (а) и без ингибитора (б)

На рисунке 1б показано, что большая часть кокса при отсутствии ингибитора имеет вид спиральных нитей. Этот тип кокса имеет структуру с высокой плотностью.

Морфология кокса в присутствии дибутилловооксида в качестве ингибитора коксообразования (рисунок 1а) состоит в основном из слившихся шариков. В некоторых местах, наблюдаются выросты иглообразных волокон между шаровым коксом. Рядом с нитями, образуются кластеры капелек неправильной формы, что можно объяснить, попаданием капель смолы на поверхность и образованием кокса.

Сравнение морфологии осажденного кокса в присутствии ингибитора и без него показывает, что процент пористости кокса в присутствии ингибитора больше, и очевидно, что подтверждается экспериментами, что в этом случае слой кокса тоньше.

Таким образом, в случае применения ингибиторов уменьшается фактор снижения теплопроводности змеевиков и увеличивается время работы печи. С другой стороны, процесс выжига кокса протекает легче, при этом снижается время декоксования, а также расход воздуха и пара на регенерацию.

#### **Список литературы**

1. Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Василенко В.Ю., Сорокин Б.А. // НефтеГа-зоХимия. — 2014. — № 4. — С. 24-27
2. Brown A. M., Hill M. P. The characterization of carbon deposit morphologies using insitu scanning electron-microscopy / ACS symposium series. — 1155 16th st, NW, Washington, DC 20036: Amer. chemical soc. — 1982. — Т. 202. — С. 193-222.
3. Schietekat C. M. et al. Computational fluid dynamics-based design of finned steam cracking reactors // AIChE Journal. — 2014. — Т. 60, № 2. — С. 794-808.
4. Пат. 0086461 EP. A process for reducing the formation of coke in a thermal cracking process and antifoulant composition: A1 19830824 (EN); заявл. 10.02.83; опубл. 24.08.83.

УДК 665.6

### **УВЕЛИЧЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА ОАО «НАФТАН»**

*С.Л. Рутковский*

*Беларусь, Новополоцк, Полоцкий государственный университет*

В последние годы состояние нефтеперерабатывающей отрасли Беларуси радикально изменилось. Это в первую очередь связано со строительством модернизацией НПЗ во всем мире, из-за чего изменились требования на рынке нефтепродуктов. Мировая тенденция такова, что происходит постоянный рост требований к качеству нефтепродуктов [1]. Нефтепродукты белорусских НПЗ, в частности ОАО «Нафтан», не соответствуют требованиям современного рынка нефтепродуктов. Это является причиной плохого