

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПИРОЛИЗА СИНТЕТИЧЕСКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ (EVALUATION OF STEAM CRACKING OF GTL-NAPHTHA)

Кондратенко А.Д.

(научный руководитель: профессор Жагфаров Ф.Г.)

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

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. 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 [1]. Одним из таких является сочетание технологии Фишера-Тропша, или «газ в жидкость» (GTL) с процессом пиролиза (рис. 1).

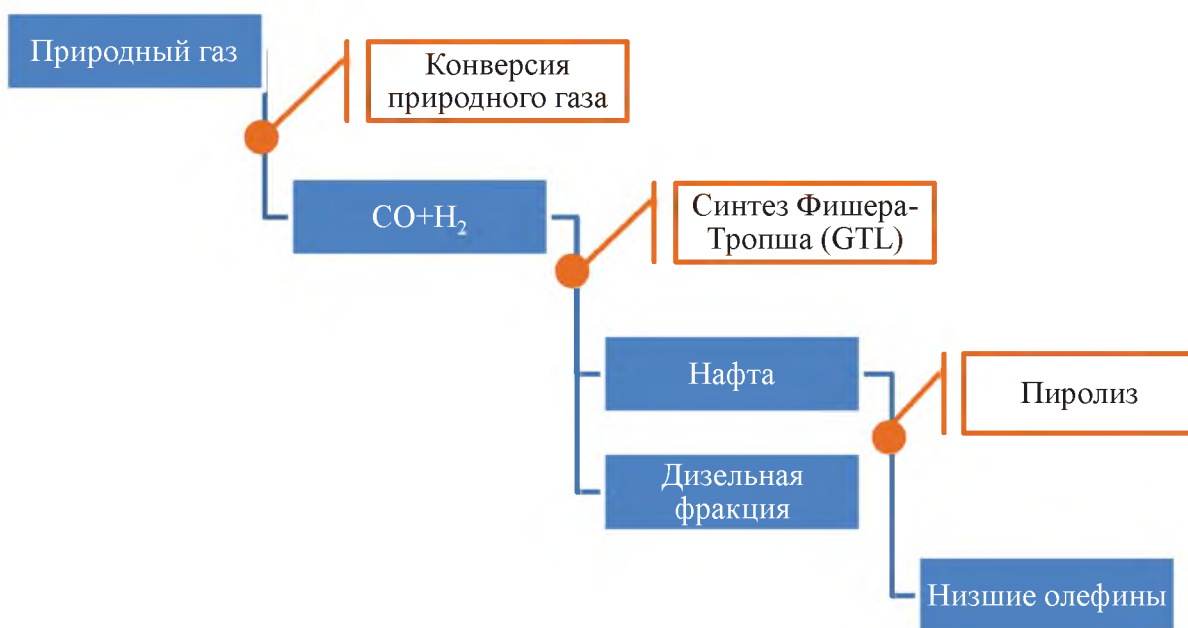


Рисунок 1. Схема получения низших олефинов из природного газа

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. (рисунок 2)



Рисунок 2. Динамика цен на нефть и газ (по данным [2])

Для комплексной оценки необходимо учитывать особенности пиролиза синтетического прямогонного бензина. Для сравнения выходов низших олефинов в процессе пиролиза были использованы нефтяная и синтетическая бензиновые фракции. Характеристики исходного сырья приведены в таблице 1.

Таблица 1.- Характеристика сырья

Бензиновая фракция	н-алканы	изо-алканы	Арены	Нафтены	Олефины	Кол-во 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	Отс.

Исследование процесса термического пиролиза жидких углеводородов 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. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 3.

На первоначальном этапе проводились опыты на нефтяном и на GTL-бензине. Исследования пиролиза синтетической бензиновой фракции показали высокие выходы низших олефинов, однако наблюдалось интенсивное образование кокса. В связи с этим, для снижения коксообразования в GTL-бензиновую фракцию был добавлен ингибитор –

диметилсульфид. Ингибиторы на основе соединений серы широко применяются в промышленности для уменьшения коксообразования и выхода CO.

При проведении опыта по пиролизу синтетической бензиновой фракции концентрация ингибитора составляла 350 ppm. Это позволило существенно снизить выход кокса при пиролизе GTL-бензиновой фракции. Однако соединения серы попадают в продукты пиролиза, что отрицательно сказывается на их дальнейшей переработке.

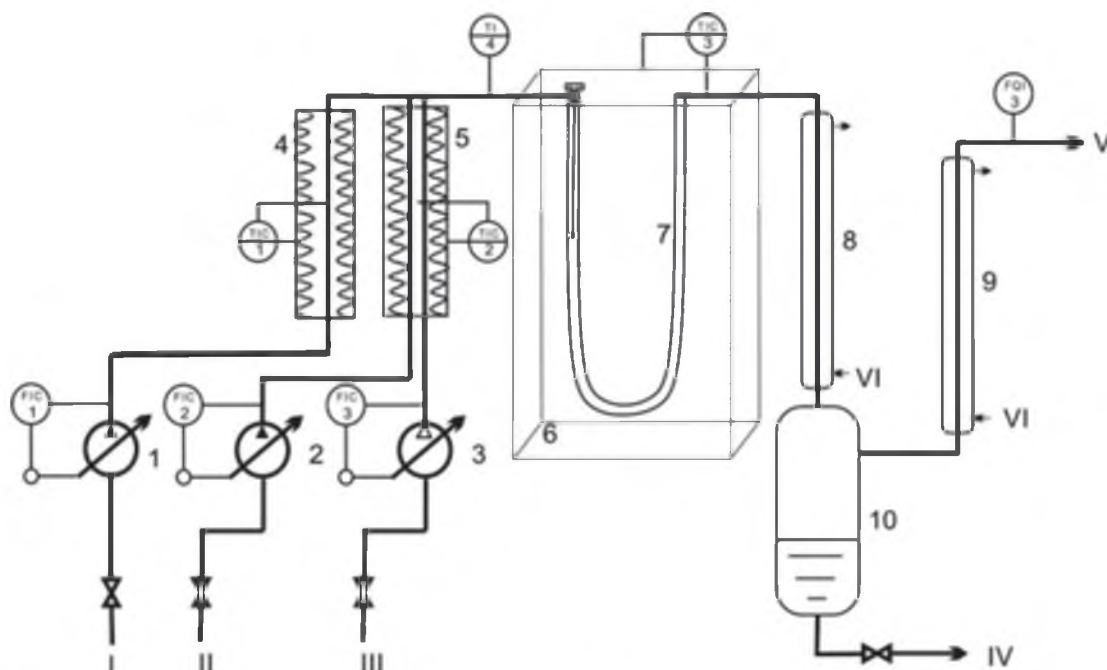


Рисунок 3. Схема лабораторной установки термического пиролиза: 1,2 — насосы, 3 — компрессор газообразного сырья; 4 — подогреватель пара; 5 — подогреватель УВС; 6 — печь; 7 — змеевик; 8, 9 — холодильник; 10 — ёмкость.

Линии: I — вода; II — жидкое сырьё; III — газообразное сырьё; VI — охлаждающая вода; V — пирогаз; VI — смола

В таблице 2 приведено распределение серы в сырье и продуктах пиролиза, полученное в результате двух двухчасовых опытов по пиролизу синтетической и нефтяной бензиновых фракций. Содержание серы определяли по ГОСТ Р 53367-2009 и ГОСТ Р 53203-2008.

Таблица 2. -Содержание серы в сырье и продуктах пиролиза

Бензиновая фракция	В введенном сырье, мг	В газе пиролиза, мг	В смоле пиролиза, мг	Осталось в реакторе, мг
Нефтяная	101	20	20	61
Синтетическая GTL	21	13	2	6

Результаты проведенных исследований показали, что по сравнению с нефтяной фракцией выход этилена при использовании GTL-фракции выше на 1%<sub>масс</sub>, пропилена на 3%<sub>масс</sub> (рисунок 4).

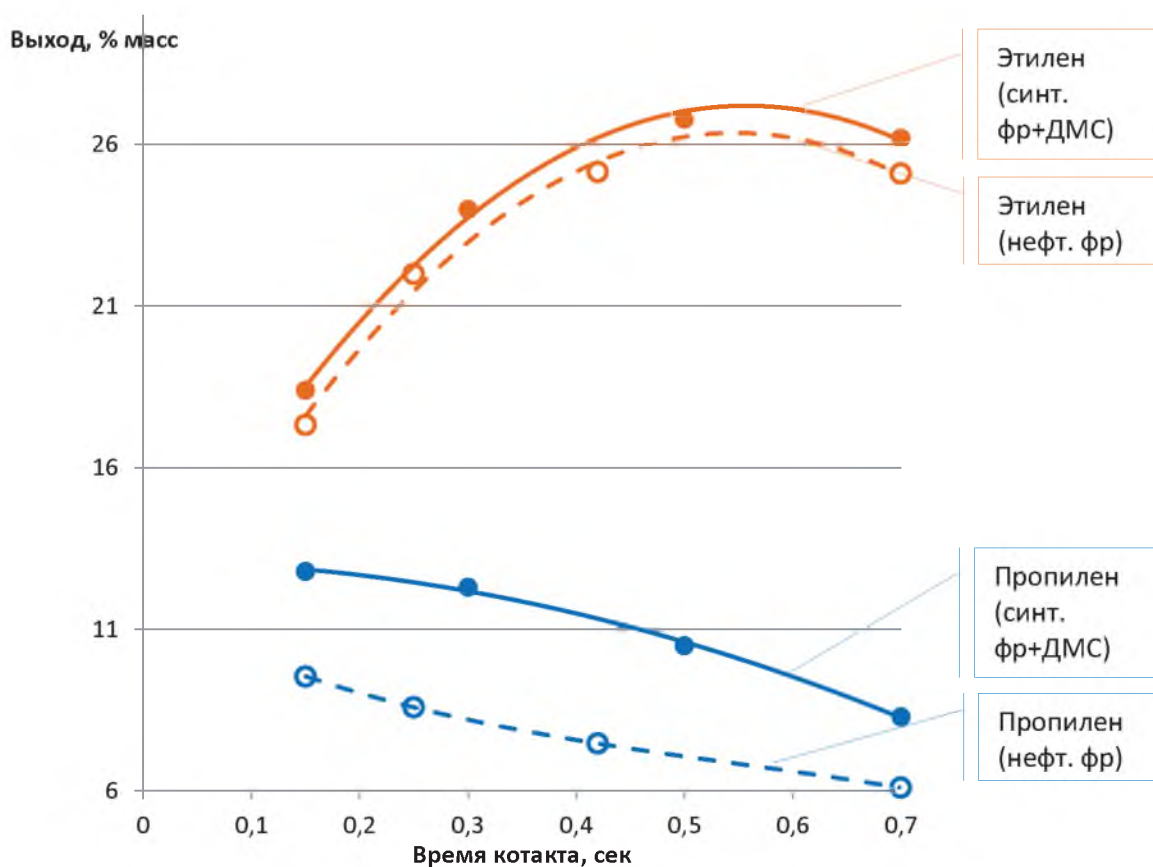


Рисунок 4. Выход низших олефинов при пиролизе нефтяной бензиновой фракции и синтетической бензиновой фракции с добавлением диметилсульфида при различном времени контакта (температура в реакторе – 900 °С, разбавление паром – 0,7)

Одной из проблем, на установках пиролиза является образование кокса на стенках реактора. Накопление кокса при термическом пиролизе углеводородов приводит к снижению теплопередачи, сокращению сечения змеевика и повышению перепада давления. Потери из-за остановок печи для удаления кокса, уменьшение селективности по олефинам, потери энергии, связанные с накоплением кокса на стенке реактора, имеют важные негативные последствия для экономики процесса пиролиза, возрастают затраты на регенерацию. Кроме того, науглероживание труб может привести к механическим повреждениям и прогарам [3].

Для дальнейшего снижения коксообразования был испытан комплексный ингибитор на основе соединений олова, который в сочетании с соединениями серы позволил существенно снизить коксообразование при пиролизе нефтяного 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.

Для определения количества образующегося кокса использовали термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Для проведения анализа использовалось кольцо, изготовленное из стали 08Х18Н10. 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 (рис. 5) показали, что в присутствии комплексного ингибитора на основе соединений олова образование кокса идет менее интенсивно. Кроме того, соединения олова загрязняют продукты пиролиза в гораздо меньшей степени.

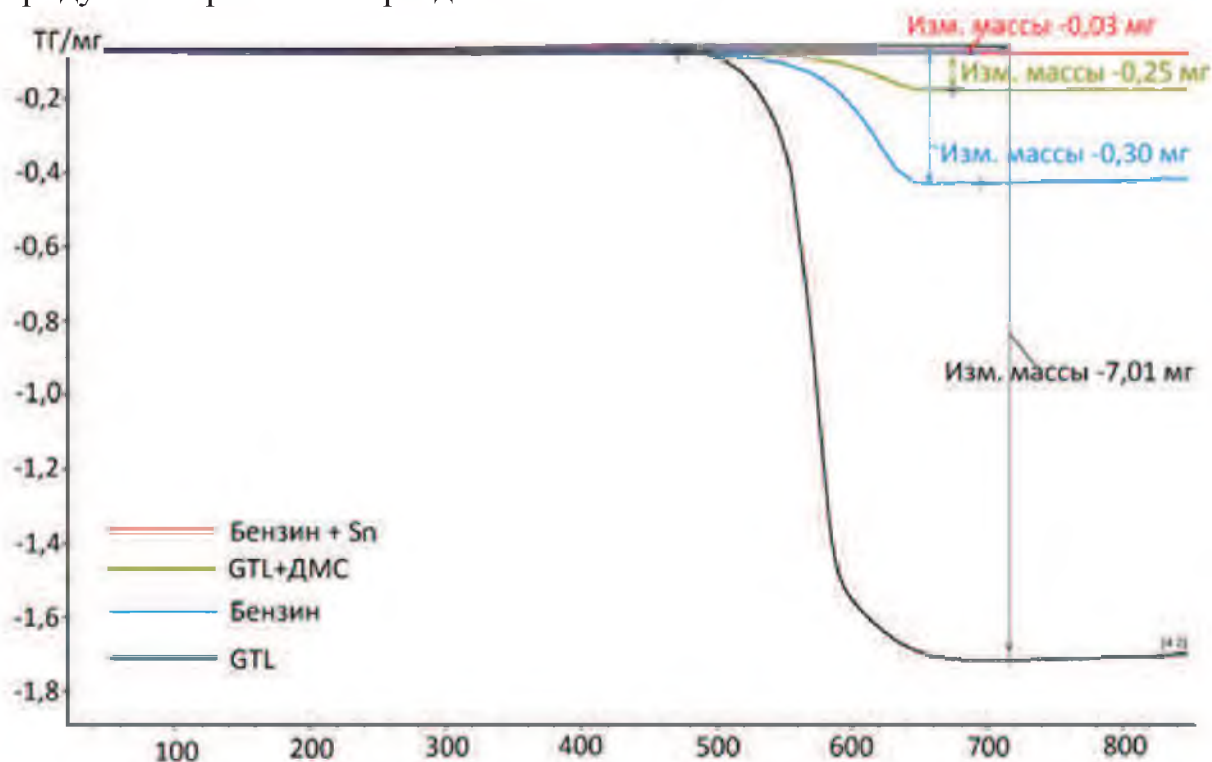


Рисунок 5. Результаты ТГ-анализа

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 (рисунок 6). 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. Таким образом, подтверждается

предположение, что олово блокирует каталитические центры на поверхности стали змеевка. Кроме того, можно сделать вывод, что соединения олова блокируют образование метастабильных промежуточных карбидов, образуя прочные, термически стабильные поверхностные соединения, на которых нитевидный кокс не может быть сформирован [4].

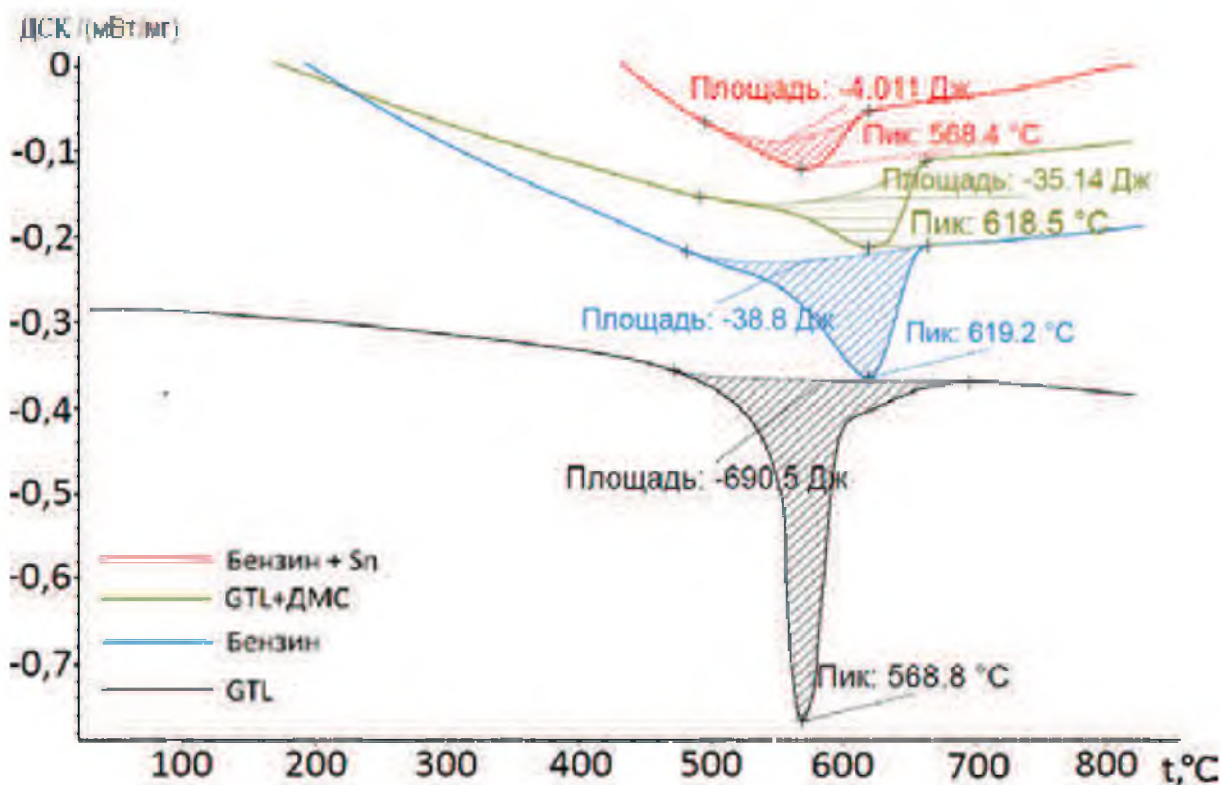


Рисунок 6. Результаты ДСК-анализа

Для определения содержания олова в продуктах двухчасовых опытов пиролиза нефтяной и синтетической бензиновых фракций использовали метод атомно-адсорбционной спектрометрии. Результаты анализа приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что соединения олова отсутствуют в пирогазе, однако в результате исследования смолы пиролиза было обнаружено незначительное содержание олова в смоле пиролиза.

Таблица 4.- Распределение олова в сырье и продуктах пиролиза

Бензиновая фракция	В введенном сырье, мг	В газе пиролиза, мг	В смоле пиролиза, мг	В сконденсированной воде	Осталось в реакторе, мг
Нефтяная	5,00	Отс.	0,06	0,33	4,61
Синтетическая GTL	5,00	Отс.	Отс.	0,34	4,66

Это подтверждает предполагаемый механизм ингибирования посредством осаждения соединений олова на стенке реактора.

Таким образом, показано что при пиролизе синтетической бензиновой фракции наблюдаются повышенные выходы низших олефинов. При использовании комплексного ингибитора на основе серо- и оловосодержащих соединений значительно уменьшается образование кокса на стенках реактора, что позволяет сократить расходы на регенерацию и делает целесообразным использование природного газа для получения этилена и пропилена посредством пиролиза GTL-фракции.

### **Список использованных литературных источников**

1. М. Синев Великая «сланцевая революция» // Пластикс №12 (118), 2012. – С. 18-23
2. Российская нефтехимия и дешевая нефть: конкурентоспособность и риски // информационно-аналитический центр RUPEC, август 2015. – 40 с.
3. Ф.Г. Жагфаров, А.Б. Карпов, В.Ю. Василенко, Б.А. Сорокин. Совершенствование технологии пиролиза путем применения ингибиторов коксообразования // НефтеГазоХимия №4, 2014. - С. 24-27
4. Карпов А.Б., Жагфаров Ф.Г., Козлов А.М. Снижение коксоотложения в печах пиролиза с помощью ингибитора коксообразования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт №11, 2015. – С. 21-25