



УДК 665.71

## ПРИМЕНЕНИЕ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ GTL-НАФТЫ

### THE USE OF TIN-CONTAINING COMPOUNDS TO INHIBIT COKE FORMATION FOR STEAM CRACKING OF GTL-NAPHTHA

**Кондратенко Андрей Дмитриевич**

инженер кафедры газохимии,  
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)  
имени И.М. Губкина  
kondratenko.a@gubkin.ru

**Kondratenko Andrei Dmitrievich**

Engineer of the Gaschemistry Department,  
Gubkin University  
kondratenko.a@gubkin.ru

**Аннотация.** В статье рассмотрена целесообразность применения технологии Фишера-Тропша для получения синтетической нефти с последующим использованием ее в качестве сырья для пиролиза. Предложен и испытан комбинированный ингибитор коксообразования для пиролиза синтетической бензиновой фракции.

**Annotation.** The expediency of Fischer-Tropsch technology application for obtaining synthetic naphtha with its subsequent use as a raw material for steam cracking is considered in the article. A combined coke-formation inhibitor for the steam cracking of a synthetic gasoline fraction was proposed and tested.

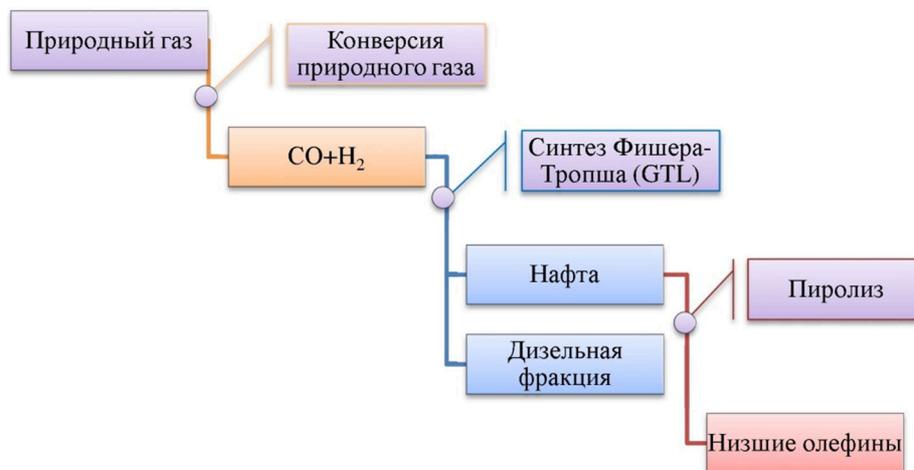
**Ключевые слова:** пиролиз, GTL, ингибитор, коксообразование, природный газ, этилен.

**Keywords:** steam cracking, GTL, inhibitor, coking, natural gas, ethylene.

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 [1].

В случае получения низших олефинов из метана, который является основным компонентом природного газа возможно несколько вариантов не прямых процессов. Одним из таких является сочетание технологии Фишера-Тропша, или «gas-to-liquid» (GTL) с традиционным процессом пиролиза (рис. 1). Помимо нефти, получаемой при синтезе Фишера-Тропша, в качестве продукта получается значительное количество дизельной фракции. Особым достоинством продуктов процесса Фишера-Тропша в отличие от продуктов, полученных из нефти, является практически полное отсутствие в их составе серосодержащих соединений, что устраняет образование токсичных оксидов серы при сгорании таких моторных топлив в двигателях и тем самым решает одну из наиболее актуальных экологических проблем использования нефтяных моторных топлив. Положительным также является незначительное содержание ароматических углеводородов, что особенно важно для дизельных топлив [2].

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.



**Рисунок 1** – Схема получения низших олефинов из природного газа

Особенностью данного реактора является то, что он изготовлен из стали, по своему составу близкой к промышленным печам пиролиза, это позволяет получить более точные результаты. Реактор U-образной



формы также позволяет моделировать наиболее уязвимые места промышленных установок. Таким образом лабораторная установка была приближена к условиям, в которых эксплуатируются промышленные печи пиролиза. На входе в верхней части реактора имеется штуцер для возможности подвеса в среднюю часть реактора металлического кольца для определения интенсивности коксообразования.

При проведении экспериментов проводилось сравнение выходов основных продуктов пиролиза, а также интенсивности коксообразования при пиролизе синтетической бензиновой фракции, полученной в процессе Фишера-Тропша, и нефтяной прямогонной бензиновой фракции. Результаты проведенного исследования показали, что по сравнению с пиролизом нефтяного бензина при пиролизе GTL-фракции наблюдается значительно более интенсивное образование углеродистых отложений ввиду отсутствия в GTL-бензине соединений серы – ингибиторов коксообразования [3].

Из-за высоких температур газа кокс непрерывно отлагается на стенках реактора, а также в теплообменниках технологической линии. Частицы кокса со стенок труб собираются в «калачах», создавая тем самым гидравлические сопротивления и препятствуя движению потока газа пиролиза. Постепенно отложения кокса в змеевиках печи, закалочной-испарительном аппарате (ЗИА) и линии теплообменников приводят к останову печи и необходимости регенерации.

Слой кокса на стенках реактора труб со временем накапливается и уменьшает теплопередачу между металлом трубы и технологическим газом, также увеличивает перепад давления в реакционных змеевиках.

Кроме того, частые декоксования снижают производительность печи, а также отрицательно сказываются на змеевике печи, уменьшая срок его службы из-за применения высоких температур при выжиге кокса.

Для снижения коксообразования в GTL-бензиновую фракцию в качестве ингибитор было добавлено серосодержащее соединение – диметилсульфид (ДМС) в количестве. Однако содержание соединений серы в сырье обуславливает и их содержание в продуктах пиролизе, в частности, в пирогазе. Поэтому для сокращения расходов на дальнейшую очистку газа пиролиза от серосодержащих соединений было решено добавить соединения олова в качестве ингибитора коксообразования для пиролиза GTL-бензина.

Результаты проведенных исследований показали, что по сравнению с нефтяной фракцией выход этилена при использовании GTL-фракции с ингибитором выше на 6 % масс, пропилена на 5 % масс. (табл. 1), а уровень коксообразования ниже, чем при пиролизе нефтяного бензина. При этом оптимальное время контакта при температуре 820–830 °С составляет 0,4–0,5 секунд. При дальнейшем увеличении времени контакта, происходит соответственно увеличение коксообразования.

**Таблица 1** – Выход составы пирогаза и выход продуктов при пиролизе

Компонент	GTL-бензин		Нефт. бензин	
	в пирогазе	на сырье	в пирогазе	на сырье
Изобутан	0,01 %	0,02 %	0,02 %	0,04 %
Изобутилен	0,97 %	2,14 %	2,50 %	4,21 %
н-бутан+бутены	1,06 %	4,34 %	6,46 %	10,89 %
Бутадиен	0,14 %	0,29 %	0,42 %	0,68 %
н-Пентан	0,09 %	0,27 %	2,52 %	5,47 %
C6	0,05 %	0,16 %	1,09 %	2,82 %
C7+	0,01 %	0,02 %	0,14 %	0,42 %
Метан	32,45 %	20,48 %	30,06 %	14,48 %
Диоксид углерода	0,45 %	0,79 %	0,31 %	0,41 %
<i>Этилен</i>	<i>28,81 %</i>	<i>31,83 %</i>	<i>29,83 %</i>	<i>25,15 %</i>
Этан	2,82 %	3,34 %	2,59 %	2,34 %
<i>Пропилен</i>	<i>7,71 %</i>	<i>12,78 %</i>	<i>5,91 %</i>	<i>7,47 %</i>
Пропан	0,20 %	0,34 %	0,04 %	0,06 %
Водород	23,05 %	1,82 %	17,56 %	1,06 %
Монооксид углерода	2,17 %	0,39 %	0,55 %	0,46 %
ВСЕГО	100 %	79,08 %	100 %	75,97 %

Таким образом для синтетической бензиновой фракции подобран комбинированный ингибитор на основе серо- и оловосодержащих соединений Это позволяет сократить расходы на регенерацию и делает целесообразным использование природного газа для получения этилена и пропилена посредством пиролиза GTL-бензиновой фракции [4]. Следует отметить, что данный ингибитор можно применять не только для синтетической бензиновой фракции, но и для пиролиза углеводородов с ультранизким содержанием соединений серы.

**Литература:**

1. Кондратенко А.Д., Карпов А.Б., Козлов А.М. Использование синтетической бензиновой фракции в качестве сырья для пиролиза // Молодая нефть. – Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, 2016. – С. 200–204.
2. Перспективы освоения Штокмановского ГКМ с применением технологии Фишера-Тропша / А.Д. Кондратенко [и др.] // Труды X Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием с элементами научной школы имени профессора М.К. Коровина по теме: «Арктика и ее освоение». – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – С. 349–351.
3. Использование синтетической бензиновой фракции в качестве сырья для пиролиза / А.Д. Кондратенко [и др.] // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. – 2016. – С. 132–133.
4. Кондратенко А.Д., Карпов А.Б., Жагфаров Ф.Г. Оценка эффективности пиролиза GTL-бензиновой фракции // Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России: Сборник тезисов, 2016. – С. 227.

**References:**

1. Kondratenko A.D., Karpov A.B., Kozlov A.M. Use of synthetic petrol fraction as raw materials for pyrolysis // Young oil. – Siberian Federal University, Institute of oil and gas, 2016. – P. 200–204.
2. The prospects of development of the Shtokman GKM with use of technology of Fischer-Tropsh / A.D. Kondratenko [etc.] // Works X of the All-Russian scientific youth conference with the international participation with elements of school of sciences of a name of professor M.K. Korovin of a subject: «Arctic and its development». – National research Tomsk Polytechnic University, 2017. – P. 349–351.
3. Use of synthetic petrol fraction as raw materials for pyrolysis / A.D. Kondratenko [etc.] // Processing of hydrocarbonic raw materials. Complex decisions. – 2016. – P. 132–133.
4. Kondratenko A.D., Karpov A.B., Zhagfarov F.G. Assessment of efficiency of pyrolysis of GTL petrol fraction // Current problems of development of an oil and gas complex of Russia: Collection of theses, 2016. – P. 227.