

П. С. Столярова (асс.), А. Б. Карпов (доц.), Ф. Г. Жарфаров (д.т.н., проф., зав.каф.)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЭТАНОВОЙ ФРАКЦИИ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ НА КОКСООБРАЗОВАНИЕ

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, кафедра газохимии
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65/1; e-mail: zhagfarov.f@gubkin.ru

P. S. Stolyarova, A. B. Karpov, F. G. Zhagfarov

MODELING OF ETHANE FRACTION PYROLYSIS TAKING INTO ACCOUNT THE INFLUENCE OF SULFUR-CONTAINING INHIBITORS ON COKE FORMATION

Gubkin University

65/1, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: zhagfarov.f@gubkin.ru

Осуществлено кинетическое моделирование термического пиролиза этановой фракции на основе упрощенных молекулярных реакций. Представленная модель содержит реакции образования кокса, а также позволяет отразить снижение скорости коксообразования за счет добавления серосодержащих ингибиторов. Исходными данными для моделирования послужили характеристики печи пиролиза этановой фракции ПАО «Казаньоргсинтез» производительностью 18 т/ч по сырью, а также экспериментальные данные, полученные в результате исследования влияния серосодержащих ингибиторов.

Ключевые слова: коксообразование; серосодержащие ингибиторы; термический пиролиз

In this work kinetic modeling of thermal pyrolysis of ethane fraction on the basis of simplified molecular reactions is carried out. The presented model contains reactions of coke formation, and also allows to reflect the decrease of coke formation rate due to the addition of sulfur-containing inhibitors. The initial data for modeling were characteristics of the ethane fraction pyrolysis furnace of PJSC "Kazanorgsintez" with the capacity of 18 t/h by feed, as well as experimental data obtained as a result of the study of the influence of sulfur-containing inhibitors.

Key words: coking; sulfur-containing inhibitors; thermal pyrolysis

Основным процессом получения олефинов является термический пиролиз. В настоящее время много работ посвящено использованию различных видов сырья для термического пиролиза, например, полимерных материалов, отходов различных производств, остаточных фракций переработки нефти. Однако тяжелые виды сырья не могут обеспечить высокий выход этилена. На отечественных пиролизных установках перерабатываются традиционные виды сырья, к которым относятся бензиновая фракция, широкая фракция легких углеводородов и этановая фракция. При этом наибольший выход этилена достигается при применении этановой фракции¹.

Высокий спрос на олефины, из которых в дальнейшем получают полимерные материалы и продукты глубокой химической переработки с высокой добавленной стоимостью требует увеличения производства этилена и пропилена. В связи

с этим уже реализуются проекты (Амурский ГХК, «Этилен-600» ПАО «Нижнекамскнефтехим», Иркутский завод полимеров ООО «ИНК» и др.), при реализации которых пиролизные мощности в России могут увеличиться до 12.4 млн т в год².

Коксообразование, являясь одной из ключевых проблем термического пиролиза, требует и в настоящее время проведения исследований с целью его снижения и увеличения межремонтного пробега печей пиролиза. Коксовые отложения не только снижают выход целевых продуктов, но и приводят к сужению внутреннего диаметра змеевика, увеличению гидравлического сопротивления и уменьшению коэффициента теплопередачи.

Существующие модели термического пиролиза углеводородного сырья зачастую не включают реакции коксообразования. Вместе с тем, отдельные модели коксообразования не позволяют предоставить целостную картину протекания процесса. Помимо этого, влияние серосодержа-

Дата поступления 30.06.25

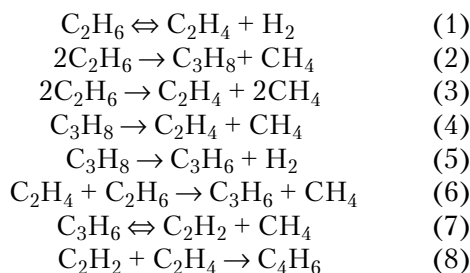
щих ингибиторов, которые наиболее распространены в промышленности, не рассматривается³.

Таким образом, актуальным представляется кинетическое моделирование процесса термического пиролиза ввиду отсутствия моделей, учитывающих влияние ингибиторов коксообразования при их различных концентрациях.

Основы моделирования

Моделирование проводилось на основе комбинации упрощенных молекулярных реакций, так как это позволяет избежать длительных вычислений, которые характерны для фундаментальных моделей, включающих большое количество элементарных реакций с участием радикалов. Реакции, основанные на радикальном механизме, заложены в производственном программном обеспечении SPYRO[®], которое ранее применялось на отечественных предприятиях, но в настоящее время доступ к нему ограничен из-за геополитической ситуации.

После проведенного литературного обзора существующих моделей пиролиза этана и анализа экспериментальных данных за основу взята модель, основанная на 8 основных реакциях⁴:



Расчет скоростей приведенных реакций можно провести с помощью формул:

$$r_1 = k_1 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_2}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} - \frac{F_{\text{C}_2\text{H}_2} F_{\text{H}_2}}{F_\Sigma^2 K_1} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \right] \quad (9)$$

$$r_2 = k_2 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} \right] \quad (10)$$

$$r_3 = k_3 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} \right] \quad (11)$$

$$r_4 = k_4 \left[\frac{F_{\text{C}_4\text{H}_8}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} \right] \quad (12)$$

$$r_5 = k_5 \left[\frac{F_{\text{C}_4\text{H}_8}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} \right] \quad (13)$$

$$r_6 = k_6 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_6} F_{\text{C}_2\text{H}_4}}{F_\Sigma^2} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \right] \quad (14)$$

$$r_7 = k_7 \left[\frac{F_{\text{C}_3\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} - \frac{F_{\text{C}_2\text{H}_2} F_{\text{CH}_4}}{F_\Sigma^2 K_7} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \right] \quad (15)$$

$$r_8 = k_8 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_2} F_{\text{C}_2\text{H}_4}}{F_\Sigma^2} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \right] \quad (16)$$

где r_1 – r_8 – скорости реакций (1)–(8), моль·м⁻²·с⁻¹;
 k_1 – k_8 – константы скоростей реакций (1)–(8), с⁻¹
или моль⁻¹·с⁻¹;

F_i – мольный расход i -ого компонента, моль·с⁻¹;

F_Σ – суммарный мольный расход компонентов, моль·с⁻¹;

K_1, K_7 – константы равновесия реакций (1) и (7);

P – давление, Па;

T – температура, К;

$R = 8.314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Для учета коксообразования авторы⁵ основываются на том, что кокс в основном образуется из этилена, пропилена и бутадиена. Так, скорость коксообразования будет равна сумме трех скоростей, рассчитанных по формулам (17)–(19).

$$r_{c1} = k_{c1} \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_4}}{F_\Sigma} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^{1.34} \right] \quad (17)$$

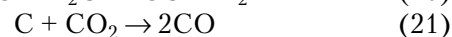
$$r_{c2} = k_{c2} \left[\frac{F_{\text{C}_3\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^{2.89} \right] \quad (18)$$

$$r_{c3} = k_{c3} \left[\frac{F_{\text{C}_4\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^{2.17} \right] \quad (19)$$

где r_{c1} – r_{c3} – скорости реакций коксообразования, моль·м⁻²·с⁻¹;

k_{c1} – k_{c3} – константы скоростей коксообразования, с⁻¹.

В работе⁶ предложена модель с учетом частичной газификации коксовых отложений. Помимо реакции кокса с водяным паром также протекает реакция углерода с углекислым газом, который может содержаться в сырье:



Скорость реакций (20) и (21) описывается формулами:

$$r_{c2} = k_{c2} \left[\frac{F_{H_2O}}{F_{\Sigma}} \cdot P \right] \quad (22)$$

$$r_{c5} = k_{c5} \left[\frac{F_{CO_2}}{F_{\Sigma}} \cdot P \right]^{0.31} \quad (23)$$

где r_{c4} – r_{c5} – скорости реакций образования монооксида углерода, моль·м⁻²·с⁻¹;

k_{c4} – k_{c5} – константы скоростей образования монооксида углерода, с⁻¹.

Исходные данные для моделирования, представленные в табл. 1, были взяты для промышленной печи пиролиза этановой фракции ПАО «Казаньоргсинтез» производительностью 18 т/ч по сырью. Данная печь является четырехпоточной с вертикальными змеевиками типа SMK в радиантной секции.

Таблица 1
Характеристики процесса

Показатель	Значение
Температура на входе в пирозмеевик, °С	640
Давление на входе, атм	3.5
Пар : сырье, кг/кг	0.3
Расход сырья (1 поток), кг/ч	4 500
Диаметр змеевика, мм	85

Наиболее популярным ингибитором коксообразования является диметилдисульфид (ДМДС). Именно он применяется на отечественных предприятиях, таких как ПАО «Казаньоргсинтез», ООО «Газпром нефтехим Салават» и ПАО «Нижнекамскнефтехим». Вместе с тем ДМДС имеет ряд недостатков: высокая пожаро- и взрывоопасность, коррозионная активность и токсичность ⁷. Помимо этого, ДМДС не производится в России, а импортируется преимущественно из Китая, а ранее – из европейских стран, поэтому поиск и подбор ингибиторов коксообразования не теряют своей актуальности.

В качестве альтернативы ДМДС рассматриваются такие серосодержащие органические вещества, как диметилсульфид (ДМС) и диметилсульфоксид (ДМСО) ⁸.

ДМС является побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности и ввиду его летучести и воспламеняемости не нашел широкого применения, и большая часть ДМС применяется в качестве сырья при производстве ДМСО.

В табл. 2 представлены физические свойства серосодержащих ингибиторов. Как видно, ДМСО обладает значительно меньшим давлением насыщенных паров и более высокой температурой вспышки по сравнению с ДМДС и ДМС. Таким образом, с точки зрения пожаро- и взрывоопасно-

сти является наиболее предпочтительным. Однако имеет наиболее высокую стоимость в связи с высоким спросом, обусловленным широким применением в медицине.

Таблица 2
Физические свойства серосодержащих ингибиторов ^{7, 9, 10}

Показатели	ДМДС	ДМС	ДМСО
Плотность, г/см ³	1.1	0.8	1.1
Температура кипения при 760 мм рт. ст., °С	109.7	29.5	189.0
Давление насыщенного пара при 25 °С, мм рт. ст.	28.7	647.0	0.8
Энтальпия испарения, кДж/моль	33.8	27.0	40.8
Температура вспышки, °С	24.4	-36.7	85.0
Цена за 1 т, тыс. руб.	179	197	201

Механизм ингибирования у данных веществ один. При высокой температуре происходит разложение серосодержащего соединения с выделением сероводорода, а в случае ДМСО выделяется также SO₂ ¹¹. В свою очередь сероводород вступает в реакции с активными центрами коксообразования – железом и никелем – с образованием сульфидной пленки на внутренней поверхности пирозмеевика.

Для определения оптимального количества добавки ингибиторов проведена серия экспериментов пиролиза этановой фракции длительностью по 2 ч. В результате чего было выявлено, что при увеличении количества ДМДС от 0 до 65 ppm, удельная скорость коксообразования возрастает, что является противоречивым явлением. С увеличением концентрации ингибитора логично ожидать снижения образования кокса. Однако авторы ¹² также показали, что скорость пиролитического коксообразования возрастала с увеличением количества непрерывно добавляемого ДМДС при пиролизе *n*-гексана.

Увеличение скорости коксообразования при увеличении ДМДС можно объяснить увеличением количества радикалов, которые образуются в результате распада молекулы ДМДС и сероводорода. В свою очередь, увеличение концентрации радикалов приводит к возрастанию скорости гетерогенного некаталитического радикального образования кокса.

Увеличив время проведения эксперимента до 6 ч, наблюдался обратный эффект: при большем количестве непрерывно добавляемого ДМДС выход кокса снижается и затем асимптотически достигает постоянного уровня. Такое влияние ингибитора на процесс коксообразования можно объяснить тем, что при малой продолжительности эксперимента и небольших concentra-

циях ингибитора на поверхности змеевика каталитические центры сохраняют свою активность, в следствие чего процесс каталитического коксообразования продолжается вместе с образованием пиролизического кокса. При увеличении продолжительности эксперимента, а также увеличении концентрации ингибитора до оптимальной, каталитическая стадия коксообразования подавляется наиболее полно, и достижение практически постоянной скорости коксообразования при увеличении концентрации ингибитора свидетельствует об образовании лишь пиролизического кокса.

Для выявления зависимостей снижения скорости коксообразования от концентрации серосодержащего ингибитора взяты данные значений удельной скорости коксообразования, представленные в табл. 3 и полученные при добавлении ингибитора в диапазоне 50–300 ppm в расчете на этановую фракцию, при этом продолжительность эксперимента составляла 6 ч.

Таблица 3
Значения удельной скорости коксообразования

Ингибитор	Концентрация ингибитора, ppm					
	50	100	150	200	250	300
	Удельная скорость коксообразования, мг/см ²					
ДМДС	296.9	197.93	103.83	73.56	62.91	54.43
ДМС	344.2	273.3	192.3	101.2	92.3	70.86
ДМСО	364.4	291.6	197.9	113.1	84.8	63.6

Как видно из таблицы, наименьшая удельная скорость коксообразования при равных концентрациях ингибитора достигается при применении в качестве ингибитора ДМДС. В это же время ДМС и ДМСО незначительно уступают по данному показателю.

Для оценки снижения скорости коксообразования от количества добавляемого ингибитора произведен по формуле (24) расчет параметра $x_{инг}$, который представляет отношение скорости коксообразования в присутствии ингибитора $r_{инг}$ к скорости коксообразования без ингибирования при термическом пиролизе $r_{терм}$.

$$x_{инг} = \frac{r_{инг}}{r_{терм}} \quad (24)$$

По полученным значениям построены зависимости параметра $x_{инг}$ от количества добавляемого ингибитора для трех серосодержащих ингибиторов, которые представлены на рис. 1. Полученные уравнения зависимостей использовались при моделировании процесса пиролиза с добавкой ингибитора.

Добавление серосодержащих ингибиторов не только снижает выход кокса, но и подавляет реакции газификации кокса, которые катализируются активными центрами никеля в сплаве пирозмееви-

ка и в результате которых образуется монооксид углерода.

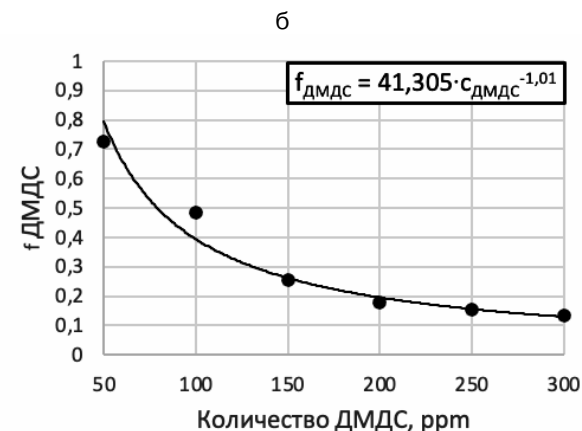
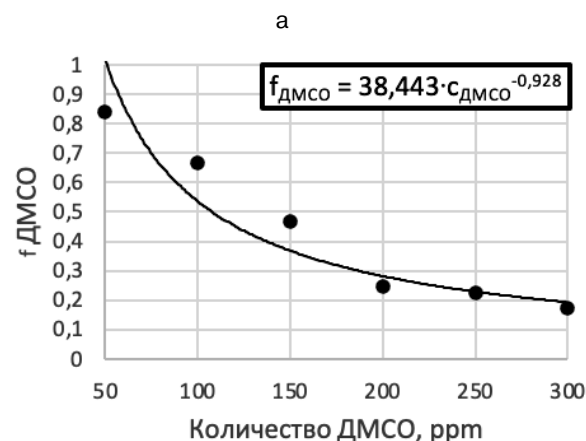
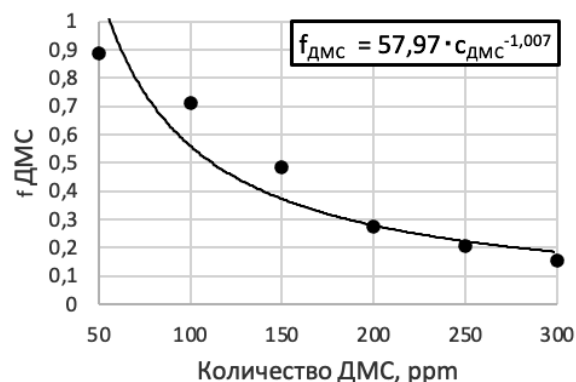


Рис. 1. Зависимость снижения коксообразования от количества: а – ДМС; б – ДМСО; в – ДМДС

В ходе же непрерывного добавления серосодержащих ингибиторов на внутренней поверхности змеевика с течением времени образуется сульфидная пленка, которая дезактивирует каталитическое действие Ni и Fe как для реакций газификации кокса, так и его образования. Снижение концентрации монооксида углерода в пирогазе позволит добиться повышения селективности процесса по этилену и пропилену.

Результаты моделирования

При моделировании задавались параметры на входе в пиролизник: 640 °С и 3.5 атм. В результате моделирования температура на выходе составила 863 °С, а давление – 1.6 атм. Рассчитанная температура менее 875 °С, что удовлетворяет требованиям регламента.

На рис. 2 представлены молярные выходы компонентов по длине пиролизника.

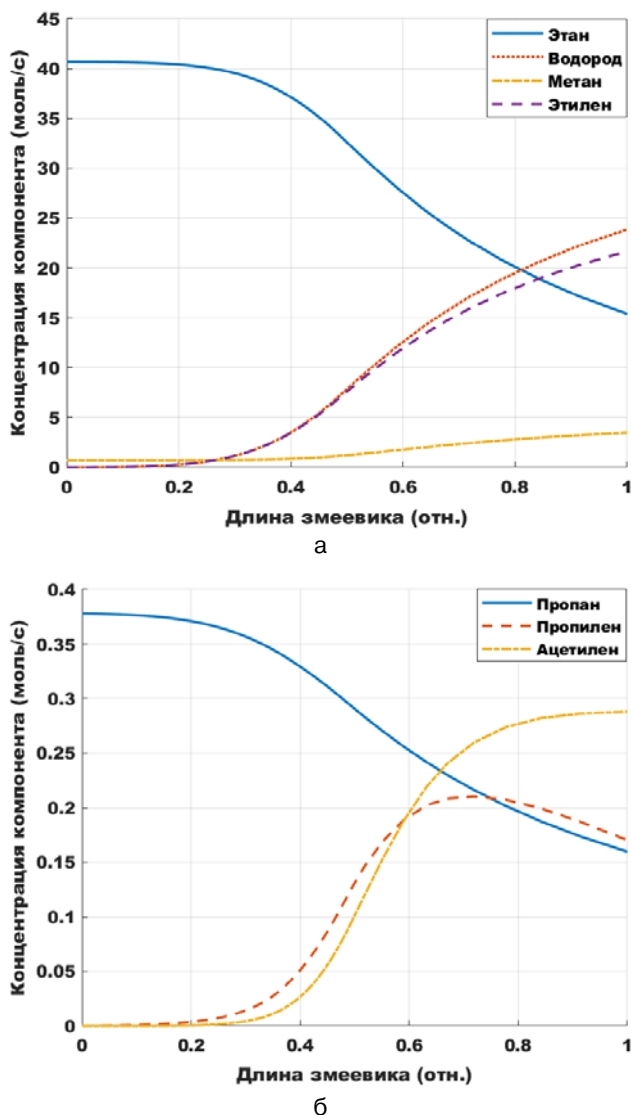


Рис. 2. Молярные выходы компонентов по длине пиролизника

Литература

1. Каратун О.Н., Горбунова С.А. Пиролиз. Состояние и перспективы развития // Научный журнал Российского газового общества. – 2024. – №3(45). – С.120-127.
2. Мощное производство и слабый рынок. Особенности этиленовой отрасли РФ [Электронный ресурс]. – URL: <https://glycols.ru/2022/05/06/ehilen-v-rossii/> (дата обращения: 05.05.2025).
3. Жагфаров Ф.Г., Столярова П.С., Карпов А.Б. Кинетические модели пиролиза с ингибированием кок-

Так, конверсия этана достигает 62.2%, а выход этилена в расчете на этановую фракцию составляет 48.62%, что согласуется с промышленными параметрами, так как средние показатели на промышленной установке составляют 65 и 50.5 % соответственно. Однако толщина коксовых отложений за 45 дней более 40 мм, что не допускает проведение процесса в таком режиме.

На основании полученных выше зависимостей снижения коксообразования от количества добавляемого ингибитора смоделировано влияние серосодержащих ингибиторов на отложение кокса. На рис. 3 отражены значения толщины коксовых отложений по длине змеевика после 45 дней работы при добавлении 50, 150 и 250 ppm ДМДС.

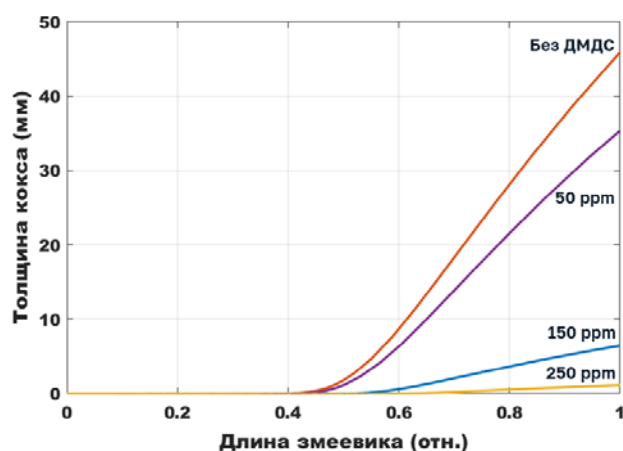


Рис. 3. Толщина коксовых отложений при различных концентрациях ДМДС

Таким образом, разработанная нами математическая модель процесса пиролиза учитывает как основные реакции разложения, так и реакции коксообразования с частичной газификацией кокса, позволяет прогнозировать влияние различных концентраций ингибитора на процесс коксообразования и выбирать оптимальные режимы работы оборудования.

References

1. Karatun O.N., Gorbunova S.A. *Piroliz. Sostoyaniye i perspektivy razvitiya* [Pyrolysis. State and prospects of development]. *Nauchnyi zhurnal Rossiyskogo gazovogo obshchestva* [Scientific Journal of the Russian Gas Society], 2024, no.3(45), pp.120-127.
2. <https://glycols.ru/2022/05/06/ehilen-v-rossii/> (date of reference: 05.05.2025).
3. Zhagfarov F.G., Stolyarova P.S., Karpov A.B. *Kineticheskiye modeli piroliza s ingibirovaniyem koksoobrazovaniya* [Kinetic models of pyrolysis with

сообразования // Научный журнал Российского газового общества. – 2024. – №4(46). – С.36-43.

4. Sundaram K.M., Froment G.F. Modeling of thermal cracking kinetics - I // *Chemical Engineering Science*. – 1977. – V.32. – Pp.601-608.
5. Barza A., Mehri B., Pirouzfard V. Mathematical Modeling of Ethane Cracking Furnace of Olefin Plant with Coke Formation Approach // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2018. – V.16, №9. – P.20170243.
6. Shokrollahi Yancheshmeh M.S., Seifzadeh Haghighi S., Gholipour M.R., Dehghani O., Rahimpour M.R., Raeissi S. Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 215-216. – Pp.550-560.
7. PubChem Compound Summary for CID 12232, Dimethyl Disulfide [Электронный ресурс] // National Center for Biotechnology Information: [сайт]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Disulfide> (дата обращения: 18.03.2025).
8. Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Gyulmaliev A.M. Assessment of Kinetic Indicators of Coke Formation in the Course of Steam Cracking with the Use of Inhibitors // *Solid Fuel Chemistry*. – 2023. – V.57, №S1. – Pp.6-11.
9. PubChem Compound Summary for CID 1068, Dimethyl sulfide [Электронный ресурс] // National Center for Biotechnology Information: [сайт]. - URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-sulfide> (дата обращения: 18.03.2025).
10. PubChem Compound Summary for CID 679, Dimethyl Sulfoxide [Электронный ресурс] // National Center for Biotechnology Information: [сайт]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Sulfoxide> (дата обращения: 18.03.2025).
11. Aerssens J., Pappijn Cato A.R., Van de Vijver R., Van Geem K.M. Steam cracking of sulfur containing compounds: A fundamental modelling study // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – V. 485.
12. Jidong Wang, M. Reyniers, G. Marin. Influence of Dimethyl Disulfide on Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – V.46. – Pp.4134-4148.
- inhibition of coke formation]. *Nauchnyi zhurnal Rossiyskogo gazovogo obshchestva* [Scientific Journal of the Russian Gas Society], 2024, no.4(46), pp.36-43.
4. Sundaram K.M., Froment G.F. [Modeling of thermal cracking kinetics - I]. *Chemical Engineering Science*, 1977, vol.32, p.601-608.
5. Barza A., Mehri B., Pirouzfard V. [Mathematical Modeling of Ethane Cracking Furnace of Olefin Plant with Coke Formation Approach]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2018, vol.16, no.9, p. 20170243.
6. Shokrollahi Yancheshmeh M.S., Seifzadeh Haghighi S., Gholipour M.R., Dehghani O., Rahimpour M.R., Raeissi S. [Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol.215-216, pp.550-560.
7. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Disulfide> (date of reference: 18.03.2025).
8. Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Gyulmaliev A.M. [Assessment of Kinetic Indicators of Coke Formation in the Course of Steam Cracking with the Use of Inhibitors]. *Solid Fuel Chemistry*, 2023, vol.57, no.S1, pp.6-11.
9. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-sulfide> (date of reference: 18.03.2025).
10. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Sulfoxide> (date of reference: 18.03.2025).
11. Aerssens J., Pappijn Cato A.R., Van de Vijver R., Van Geem K.M. [Steam cracking of sulfur containing compounds: A fundamental modelling study]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, vol.485.
12. Jidong Wang, Reyniers M., Marin G. [Influence of Dimethyl Disulfide on Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, vol.46, pp.4134-4148.