

10. Агаев С. Г., Гребнев А. Н., Гурова А. А. Ингибирование асфальто-смоло-парафиновых отложений Вынгапуровского и Аганского месторождений нефти Тюменской области // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2009. – № 1. – С. 55–61.
11. Гребнев А. Н., Змелянский Е. О., Агаев С. Г. Асфальто-смоло-парафиновые отложения Вынгапуровского месторождения нефти / Нефть и газ Западной Сибири: материалы Всеросс. науч.-техн. конф. – Тюмень: ТюмГНГУ. – 2007. – С. 292–295.
12. Процесс парафинизации и его ингибирование при добыче и транспорте нефти / С. Г. Агаев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1997. – № 1. – С. 89–93.
13. Брановицкая С. В., Медведев Р. Б., Фиалков Ю. Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. – 216 с.
14. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швецов В. Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.

Сведения об авторах

Мозырев Андрей Геннадьевич, к. т. н., доцент, заведующий кафедрой переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. +79044908288, e-mail: andrgen@tyuiu.ru

Агаев Славик Гамид оглы, д. т. н., профессор, главный научный сотрудник кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89129911545

Гребнев Александр Николаевич, к. х. н., Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. +79199330550

Байда Александр Александрович, к. т. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89044626014, e-mail: bayda@tsogu.ru

Information about the authors

Mozyrev A. G., Candidate of Engineering, Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, phone: +79044908288, e-mail: andrgen@tyuiu.ru

Agaev S. G., Doctor of Engineering, Professor, Chief Researcher at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, phone: 89129911545

Grebnev A. N., Candidate of Chemistry, Industrial University of Tyumen, phone: +79199330550

Bayda A. A., Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, phone: 89044626014, e-mail: bayda@tsogu.ru

УДК 665.6:66.092-977

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

ENHANCEMENT OF THE HYDROCARBONS PYROLYSIS SELECTIVITY

Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил

E. R. Magaril, R. Z. Magaril

Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: пиролиз; селективность процесса; гомогенный катализатор; этилен

Key words: pyrolysis; process selectivity; homogeneous catalysis; ethylene

Процесс пиролиза углеводородного сырья — основной источник производства этилена, являющегося первичным продуктом, который обеспечивает производство пластмасс, синтетических смол, волокон и других продуктов. Его масштабы и необходимость наращивания нефтехимического потенциала делают весьма актуальной проблему повышения эффективности процесса. Производство этилена пиролизом углеводородного сырья в 2020 году, по прогнозам [1], составит более 200 млн. т. При таких масштабах производства этилена даже небольшое усовершенствование технологии процесса, направленное на повышение селективности по этилену, дает значительный экономический эффект [2].

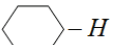
Хотя изучению механизма и кинетики термических реакций углеводородов посвящены многие исследования, это мало повлияло на практику пиролиза, поскольку развитие теории относилось в значительной степени к индивидуальным углеводородам. Разработка новых методов совершенствования процесса пиролиза возможна на основе анализа механизма протекающих радикально-цепных реакций.

Обсуждение механизма процесса пиролиза. Реакции продолжения цепей при пиролизе обуславливаются в основном тремя частицами — атомом водорода $\dot{H}$, метильным $\dot{C}H_3$ и этильным $\dot{C}_2H_5$ радикалами. О соотношении их влияния на процесс можно судить по соотношению концентраций водорода, метана и этана в продуктах пиролиза. Так, при выходе водорода 1,2 % масс., метана 16 % масс., этана 6 % масс. в процессе пиролиза бензиновых фракций, с учетом величин молекулярных масс, влияние атомов водорода, метильных и этильных радикалов на реакции замещения соотносится как 0.6:1.0:0.2. Таким образом, только третья часть цепей развивается на атомах водорода, а две трети — на радикалах, в основном метильных.

Атомы водорода и метильные радикалы значительно отличаются по соотношению их реакционной способности в реакциях замещения по различным связям С–Н. В работах Л. В. Гагариной, Н. В. Корзун и др. [3–5] установлены величины относительной реакционной способности атома водорода и метильного радикала, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Относительные реакционные способности $\dot{H}$ и $\dot{C}H_3$ при взаимодействии с различными связями С–Н

Тип реагирующей связи С–Н	Реакции атома водорода	Реакции метильного радикала
RCH_2-H	1*	1*
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ R-CH-H \end{array}$	1	4,5
$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ R_2-CH-H \end{array} (R_1, R_2 > CH_3)$	1	7
 -H	1	4,5

Примечание. «*» — принято.

Используя данные таблицы 1, сопоставим вероятность образования первичных радикалов при пиролизе н-гептана при атаке его метильным радикалом и водородом. В случае реакций метильного радикала вероятность образования первичных радикалов с учетом относительной реакционной способности при взаимодействии с различными связями С–Н и числа этих связей равна

$$\frac{6}{6 + 4,5 \cdot 2 \cdot 2 + 3 \cdot 2 \cdot 7} = \frac{6}{66} = 0,091.$$

Для реакций атома водорода вероятность образования первичных радикалов составляет $\frac{6}{16} = 0,375$, то есть более чем в четыре раза выше, чем в случае метильных радикалов.

Распад первичных радикалов дает значительно больший выход этилена, чем распад вторичных радикалов с различным положением свободной валентности.

При реакциях замещения метильного радикала с н-гептаном образование радикалов $CH_3CH_2\dot{C}HCH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2\dot{C}HCH_2CH_2CH_3$ происходит с веро-

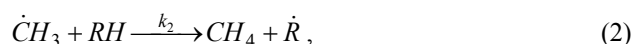
ятностью $\frac{6 \cdot 7}{66} = \frac{42}{66}$. Их распад дает бутен и пентен. В случае же атома водорода вероятность образования таких радикалов $\frac{6}{16}$, что в 1,7 раза меньше. Таким образом, в промежуточных продуктах, возникающих в результате продолжения цепи метильным радикалом, концентрация α -олефинов C_{4+} значительно больше, чем в случае продолжения цепи атомами водорода.

Увеличение выхода этилена при замене водяного пара (инертного разбавителя) на водород известно из работ [6–9]. Представляет интерес вопрос о минимальном количестве водорода, необходимого для получения требуемого эффекта.

Влияние водорода на процесс пиролиза. При введении в пиролизуемое сырье водорода протекает реакция



Она осуществляется со значительно большей скоростью, чем реакция



поскольку константа скорости реакции (1), k_1 , значительно больше константы скорости реакции (2), k_2 [10].

При пиролизе бензина с молекулярной массой 98 и подаче 2 % масс. водорода соотношение мольных концентраций водорода и углеводородов равно единице. Таким образом, метильные радикалы в значительной степени замещаются атомами водорода. При этом, так как в реакции

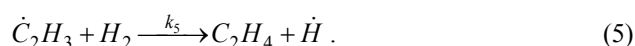


k_3 много больше k_2 , водород играет роль гомогенного катализатора процесса.

При данной температуре пиролиза выход этилена в зависимости от времени реакции проходит через максимум, что обусловлено большей скоростью расходования этилена по сравнению со скоростью его образования. Наиболее вероятной причиной расходования этилена является реакция (4а)



В присутствии водорода с реакцией (4а) конкурирует реакция (5)



При этом константа скорости реакции (5), k_5 , на порядок больше константы скорости реакции (4а), k_4 .

Отношение мольных концентраций $\frac{[H_2]}{[C_2H_4]}$ при выходе этилена 28 % масс. будет равно 1 при концентрации водорода 2 % масс.

Фактически требуемое количество водорода несколько меньше 2 % масс. за счет водорода, вновь образующегося в процессе пиролиза.

Таким образом, введение водорода повышает селективность по этилену и препятствует расходованию этилена при введении водорода в количестве порядка 2 % масс. Следует еще отметить, что повышение концентрации водорода значительно снижает скорость выделения пироуглерода на стенках реакционного змеевика [6]. Скорость выделения пироуглерода при введении 2 % масс. водорода снижается примерно в 2 раза, что значительно увеличивает длительность межремонтного пробега.

Следует отметить, что введение 2 % масс. водорода снижает расход водяного пара, используемого в качестве разбавителя углеводородного сырья, на 18 % масс.

Таблица 2

*Влияние водорода на результаты пиролиза фракции 85–150 °С
($T = 810\text{ }^{\circ}\text{C}$, общее давление равно атмосферному)*

Время реакции, с	Продукты реакции	Массовый выход, %	
		Без водорода	При введении
0,15	CH ₄	11,9	7,5
	C ₂ H ₄	26,3	30,0
	C ₃ H ₆	17,5	20,6
	Углеводороды C ₄	11,9	3,8
	Жидкие продукты C ₅₊	34,4	20,0
0,50	CH ₄	13,1	8,1
	C ₂ H ₄	31,9	33,8
	C ₃ H ₆	19,4	16,3
	Углеводороды C ₄	6,3	3,8
	Жидкие продукты C ₅₊	24,4	22,5
0,70	CH ₄	14,4	9,4
	C ₂ H ₄	31,3	35,0
	C ₃ H ₆	18,8	14,4
	Углеводороды C ₄	5,6	3,8
	Жидкие продукты C ₅₊	23,8	22,5
0,90	CH ₄	15,6	10,6
	C ₂ H ₄	30,6	35,6
	C ₃ H ₆	17,5	11,3
	Углеводороды C ₄	6,3	3,8
	Жидкие продукты C ₅₊	25,6	20,0
1,30	CH ₄	18,1	12,5
	C ₂ H ₄	26,3	35,7
	C ₃ H ₆	12,5	8,8
	Углеводороды C ₄	6,9	3,8
	C ₅₊	33,8	16,3

На моделирующей лабораторной установке при пиролизе фракции бензина 85–150 °С после введения 2 % масс. водорода в зависимости от времени реакции выход этилена увеличивался на 6,0–35,8 % отн. при снижении выхода жидких продуктов на 11,9–48,9 % отн. (табл. 2). Из данных (см. табл. 2) следует, что при времени пиролиза больше 0,5–0,7 с введение 2 % масс. водорода ингибирует реакции этилена, приводящие к снижению его выхода, а также образование продуктов конденсации.

Таким образом, метильные радикалы и атомы водорода, через которые в основном развиваются цепи при пиролизе углеводородов, резко отличаются по селективности в реакциях замещения по С–Н связям. Атомы водорода значительно менее селективны, чем метильные радикалы, вследствие этого величина отношения [H]:[CH₃] в реакционной смеси сильно влияет на результаты пиролиза, с ростом этого отношения увеличивается вероятность образования первичных алкильных радикалов и в результате возрастает выход этилена.

Одновременно водород ингибирует реакции, приводящие к снижению выхода этилена, и снижает выход пироуглерода. Необходимое для получения требуемого эффекта повышения селективности по этилену количество водорода составляет около 2 % масс.

Список литературы

1. Global Ethylene Market Outlook: Low Cost Feedstocks Fuel The Next Wave Of Investments In North America and China. Inaugural Ethylene Forum Online, www.media.corporate-ir.net/media_files/IROL/11/110877/05_Global_Ethylene_Market_Outlook_Eramo.pdf
2. Catalytic processes for light olefin production. (Chapter 5) / X. Q. Wang [and etc.]. – Practical Advances in Petroleum Processing, eds. C. S. Hsu, P. R. Robinson. – New York: Springer Science – Business Media, Inc., 2006. – Vol. 1 – P. 149–168.
3. Корзун Н. В., Гагарина Л. В., Барабаш В. Б. Относительная реакционная способность связей C–H при пиролизе смесей углеводородов // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59, № 8. – С. 1888–1893.
4. Корзун Н. В., Гагарина Л. В. Относительная реакционная способность различных связей C–H углеводородов // Нефтехимия. – 1985. – Т. 25. – № 4. – С. 514–523.
5. Закономерности пиролиза углеводородных смесей / Н. В. Корзун [и др.] // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59, № 8. – С. 1894–1898.
6. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: КДУ, 2010. – 280 с.
7. Корзун Н. В., Магарил Р. З. Термические процессы переработки нефти. – М.: КДУ, 2008. – 96 с.
8. Demidenko M., Magaril R., Magaril E. Aqueous vapour substitution for hydrogen in the process of pyrolysis // WIT Transactions on Ecology and the Environment. – 2014. – Vol. 190 (2). – P. 855–860.
9. Демиденко М. Н., Магарил Р. З., Магарил Е. Р. Замена водяного пара на водород в процессе пиролиза // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2014. – № 6. – С. 95–99.
10. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозажигательных реакций: справочник. – М.: Наука, 1970. – 352 с.

Сведения об авторах

Магарил Елена Роменовна, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой экономики природопользования, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, тел. 83433743320, e-mail: magaril67@mail.ru

Магарил Ромен Зеликович, д. т. н., профессор, главный научный сотрудник кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)256925, e-mail: png@tsogu.ru

Information about the authors

Magaril E. R., Doctor of Engineering, Professor, Head at the Department of the Environmental Economics, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, phone: 83433743320, e-mail: magaril67@mail.ru

Magaril R. Z., Doctor of Engineering, Professor, Senior Researcher at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)256925, e-mail: png@tsogu.ru