

#### Сведения об авторах

**Нестерович Наталья Викторовна**, ассистент кафедры алгебры и математической логики, Тюменский государственный университет, г. Тюмень, тел. 89220761450, e-mail: n.v.nesterovich@utmn.ru

**Обухов Александр Геннадьевич**, д. ф.-м. н., профессор кафедры бизнес-информатики и математики, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89220014998, e-mail: aobukhov@tsogu.ru

#### Information about the authors

**Nesterovich N. V.**, Assistant at the Department of Algebra and Mathematical Logic, Tyumen State University, phone: 89220761450, e-mail: n.v.nesterovich@utmn.ru

**Obukhov A. G.**, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Business Informatics and Mathematics, Industrial University of Tyumen, phone: 89220014998, e-mail: aobukhov@tsogu.ru

## Химия и технология переработки нефти и газа

УДК 665.6:66.092-977

### СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА PERFECTION OF THE PYROLYSIS PROCESS

**Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил, Л. В. Трушкова**

E. R. Magaril, R. Z. Magaril, L. V. Trushkova

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

*Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень*

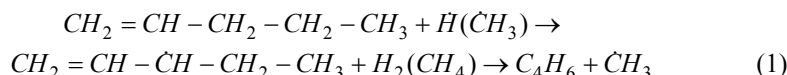
*Ключевые слова: эффективность пиролиза; относительная реакционная способность связей; водород*

*Key words: the effectiveness of pyrolysis; relative reactivity of chemical bond; hydrogen*

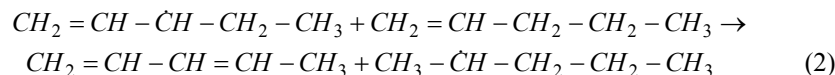
Производство этилена пиролизом углеводородного сырья в 2014 году составило более 160 млн т, а пропилена — более 80 млн т, и прогнозируется, что к 2020 году мощности производства этилена превысят 200 млн т [1], и резко увеличится производство пропилена. Это повышает значимость совершенствования процесса пиролиза, который является основным источником производства низших олефинов и в значительной степени определяет потенциал нефтехимической отрасли и для многих стран — потенциал промышленного производства в целом. Даже небольшое увеличение выхода целевых продуктов, повышение селективности процесса, снижение выхода жидких продуктов конденсации при существующей динамике производства этилена и пропилена приведут к значимой экономии дефицитного углеводородного сырья, топлива и других энергоресурсов [2]. Разработка методов повышения эффективности пиролиза возможна на основе понимания механизма процесса.

*Обсуждение механизма пиролиза олефинов.* Типичными реакциями для пиролиза являются свободнорадикальные реакции углеводородов. Считается, что молекулярные реакции также существенны [3]. Для радикальных реакций в пиролизе при распространении цепи шаг повторяющиеся реакции, регенерирующие радикалы являются типичными. Влияние стадий инициирования и обрыва цепей на выход продукта является низким, хотя они могут существенно влиять на степень конверсии. На начальных стадиях пиролиза высок выход  $\alpha$ -олефинов, последующие реакции которых влияют на состав конечных продуктов. Известно, что при пиролизе алканов реакции продолжения цепей обуславливаются в основном атомом водорода  $H$  и метильным радикалом  $CH_3$ . Предположение об аналогичном

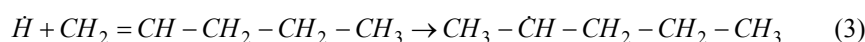
механизме пиролиза алкенов приводит к не соответствующему экспериментальным данным выводу о высоком выходе бутадиена по реакциям типа (1)



В. В. Воеводским [4] был предложен механизм термического разложения олефинов, включающий гипотетическую реакцию переноса атома водорода



Р. З. Магарил на основе кинетического анализа механизма В. В. Воеводского показал его некорректность и предположил протекание реакций присоединения ведущих цепь радикалов по  $\pi$ -связи [5, 6] по реакции типа



Механизм пиролиза олефинов, описанный с помощью реакции (3), позволяет прогнозировать состав продуктов пиролиза. Тем не менее требуется провести более углубленные экспериментальные исследования.

*Относительная реакционная способность связей C-H при пиролизе.* Пиролиз проходит по радикально-цепному механизму, при котором цепи развиваются атомами водорода и метильными радикалами. Вид образующихся радикалов определяется соотношением реакционной способности различных связей C-H, и последующий распад образующихся радикалов определяет состав продуктов.

Авторами были проведены работы по определению относительной реакционной способности связей C-H в углеводородных молекулах при взаимодействии с атомами водорода и метильными радикалами. Пиролиз проводили при 993–1073 К и атмосферном давлении. Реакции проходили в кварцевых трубках малого диаметра, помещенных в трубчатую печь. Продукты анализировали хроматографически. Процесс проводили в трех вариантах, используя различные разбавители: углеводороды разбавляли водородом, инертным газом (гелием) и гелием с добавкой к углеводородной смеси 60 % мол. пропилена.

В случае разбавления гелием с добавкой пропилена атомы водорода взаимодействуют с пропиленом и замещаются метильными радикалами, что дает возможность определить относительную реакционную способность различных типов связей при взаимодействии с  $\dot{C}H_3$ . В случае разбавления смеси углеводородов водородом метильные радикалы замещаются атомами водорода, и может быть определена относительная реакционная способность связей при взаимодействии с атомами водорода. В случае разбавления гелием атомы водорода и метильные радикалы реагируют совместно, при этом определяется эффективная относительная реакционная способность — реакционная способность связей относительно смеси метильных радикалов и атомов водорода.

Такой подход позволил авторам определить кинетику взаимодействия углеводородов с атомами водорода, метильными радикалами и их смесью. Отношение констант скорости пиролиза молекул смеси определяется отношением сумм реакционных способностей имеющихся в них связей C-H. Так, при пиролизе смеси пропана и н-бутана отношение константы скорости разложения бутана к константе скорости разложения пропана равно

$$\frac{1 \cdot 6 + x \cdot 4}{1 \cdot 6 + x \cdot 2},$$

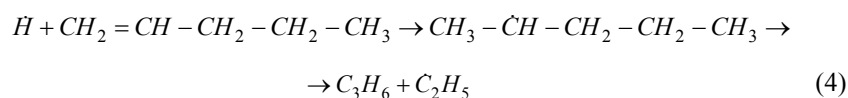
где 1 — относительная реакционная способность связи  $C-H$  в метильной группе,  $x$  — относительная реакционная способность связи  $C-H$  в группах  $CH_2$ .

Для определения относительной реакционной способности связи  $C-H$ , сопряженной с двойной связью, нами был проведен пиролиз смеси тетралина с пропаном. В результате были получены значения относительной реакционной способности связи  $C-H$ , сопряженной с двойной при разбавлении водородом — 2, при разбавлении гелием — 5, при разбавлении гелием с добавкой пропилена — 8.

В результате исследования многих углеводородных смесей получены величины относительных реакционных способностей, приведенные в таблице 1.

Исследование механизма реакций индивидуальных олефинов при пиролизе. Авторами проведены исследования пиролиза смеси пентена-1 с пропаном. Пиролиз проводили при общем атмосферном давлении, температуре 963 К и мольном соотношении компонентов  $[C_3H_8] : [C_5H_8] : [\text{разбавитель}]$  равном  $2 \div 3 : 2 \div 10 : 87 \div 96$ .

Полученные результаты представлены в таблице 2. Из данных (см. табл. 2) видно, что при замене инертного разбавителя на водород сильно увеличивается роль реакции присоединения водорода по  $\pi$ -связи (4)



и снижается роль реакций, приводящих к образованию бутадиена:

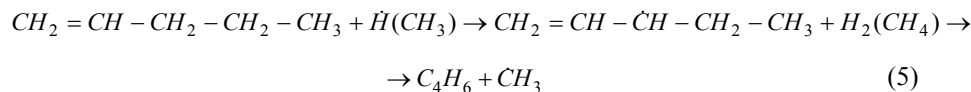
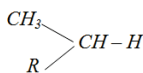
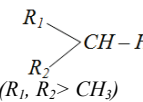
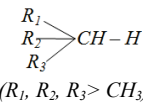
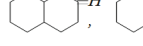
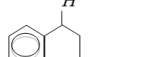


Таблица 1

#### Относительные реакционные способности связей

| Тип связи                                                                                                         | Эффективная относительная реакционная способность | Относительная реакционная способность в реакциях с радикалами |              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------|
|                                                                                                                   |                                                   | $\dot{H}$                                                     | $\dot{C}H_3$ |
| $RCH_2 - H$                                                                                                       | 1*                                                | 1*                                                            | 1*           |
|                                | 3                                                 | 1                                                             | 4,5          |
| <br>( $R_1, R_2 > CH_3$ )      | 4,5                                               | 1                                                             | 7            |
| <br>( $R_1, R_2, R_3 > CH_3$ ) | 10                                                | 4                                                             | 14           |
|                                | 3                                                 | 1                                                             | 4,5          |
|                                | 3                                                 | 1                                                             | 4,5          |
|                                | 5                                                 | 2                                                             | 8            |
| $H_2C = CHR$                                                                                                      | 24                                                | 27                                                            | —            |

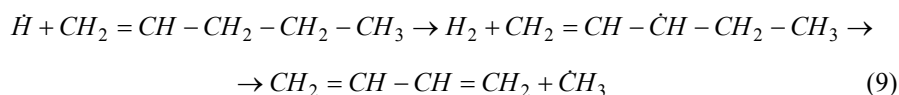
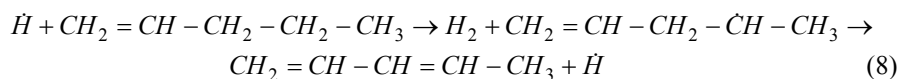
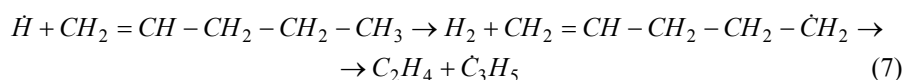
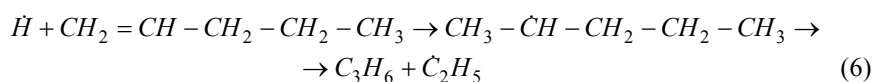
Примечание. «\*» — принято.

*Результаты пиролиза смеси пропана с пентеном-1 при 963 К и общем атмосферном давлении (моль/моль разложившегося пентена-1)*

| Продукт  | Пиролиз в гелии | Пиролиз в водороде |
|----------|-----------------|--------------------|
| $C_3H_6$ | 127,5           | 176,3              |
| $C_4H_6$ | 75,3            | 40,3               |

Знание относительных реакционных способностей различных типов связей в углеводородных молекулах может дать представление о механизме реакций индивидуальных углеводородов.

Так, в случае пиролиза пентена-1, разбавленного водородом, механизм реакции описывается следующей схемой:



Относительная реакционная способность пентена-1 при пиролизе в водороде с учетом данных по относительной реакционной способности различных типов связей, представленных в таблице 1, и числа этих связей, равна

$$27 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 1 \cdot 2 + 3 \cdot 1 = 36.$$

Вклад реакций (6)–(9) в данном случае описывается следующим соотношением (%): 75:8,3:5,6:11,1.

Для пентена-1 при разбавлении гелием механизм пиролиза описывается той же схемой с изменением роли реакций. Относительная реакционная способность пентена-1 в инертном разбавителе равна

$$24 \cdot 1 + 5 \cdot 2 + 3 \cdot 2 + 1 \cdot 3 = 43.$$

Вклад реакций (6)–(9) описывается соотношением величин (%): 55,8:7:14:23,2.

Таким образом, при пиролизе в инертном разбавителе распад пентена-1 за счет реакции присоединения по  $\pi$ -связи происходит в значительно меньшей степени, чем в водороде. По-видимому, к  $\pi$ -связи присоединяются в основном атомы водорода.

Эти выводы подтверждают и результаты пиролиза других смесей углеводородов.

При пиролизе смеси бутена-1 с н-бутаном (1:1) при 993 К выход этилена при разбавлении гелием составил 80,6, при разбавлении водородом 89,6 моль/сумму молей разложившихся углеводородов, что соответствует увеличению доли распада бутена-1 за счет присоединения по  $\pi$ -связи при использовании в качестве разбавителя водорода до 79,4 % (при пиролизе в инертном разбавителе — 64,9 %).

Полученные результаты показывают, что при использовании в качестве разбавителя водорода, за счет реакции присоединения атома водорода к  $\pi$ -связи алкенов  $C_4$  и выше, увеличивается выход низших олефинов — целевых продуктов пиролиза, и подавляется образования бутадиена.

Ранее нами было показано [7], что значительно меньшая селективность взаимодействия разных типов связей *C-H* с атомами водорода, чем с метильными радикалами, приводит к увеличению выхода этилена при пиролизе, кроме того, водород ингибирует конденсацию этилена.

Замена части водяного пара, используемого в качестве разбавителя сырья процесса пиролиза, на водород в отношении 9:1 в результате влияния водорода на термические реакции алканов и алкенов позволяет повысить селективность процесса по низшим олефинам, минимально необходимое количество водорода составляет порядка 2 % масс. При этом удельный расход тепловой энергии на производство этилена и пропилена [8, 9], а соответственно, затраты на производство, снижаются.

Таким образом, получены величины относительных реакционных способностей различных типов связей *C-H* при взаимодействии с атомами водорода и метильными радикалами, и эффективные относительные реакционные способности при разбавлении сырья инертным разбавителем. Использование этих значений позволяет углубить знания о пиролизе сырья данного состава и дает возможность управлять эффективностью процесса.

Показана высокая относительная реакционная способность  $\pi$ -связей в реакциях присоединения атома водорода, которая приводит при добавлении к разбавителю сырья процесса пиролиза водорода к преимущественному превращению алкенов  $C_{4+}$  в целевые продукты пиролиза и снижению образования бутадиена и, следовательно, жидких продуктов его конденсации, существенно повышая эффективность процесса.

#### *Библиографический список*

1. Global Ethylene Market Outlook: Low Cost Feedstocks Fuel The Next Wave Of Investments In North America and China. Inaugural Ethylene Forum Online. – Available at: [http://www.media.corporate-ir.net/media\\_files/IROL/11/110877/05\\_Global\\_Ethylene\\_Market\\_Outlook\\_Eramo.pdf](http://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. Sadrameli S. M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review // Fuel. – 2015. – Vol. 140. – P. 102–115.
4. Воеводский В. В. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. – М: Изд-во АН СССР, 1955.
5. Magaril R. S. Some Problems of the Cracking Mechanism of the Hydrocarbons // Symposium on Refining Petroleum for Chemicals. – 1969. – Vol. 14, № 4. – P. D68–D75.
6. Magaril R. S. Some Problems of the Cracking Mechanism of the Hydrocarbons // Refining Petroleum for Chemicals (Chapter 6). – 1970. – Vol. 97. – P. 110–122.
7. Magaril E., Magaril R. Increasing the Selectivity of the Hydrocarbon Feedstock Pyrolysis // WIT Transactions on Ecology and the Environment. – 2014. – Vol. 186. – P. 529–534.
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.

#### *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. 8(343)3743320, e-mail: [magaril67@mail.ru](mailto:magaril67@mail.ru)

**Магарил Роман 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](mailto:png@tsogu.ru)

**Трушкова Любовь Васильевна**, к. х. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)256925, e-mail: [png@tsogu.ru](mailto:png@tsogu.ru)

#### *Information about the authors*

**Magaril E. R.**, Professor, Doctor of Engineering, Head of the Department of the Environmental Economics, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, phone: 8(343)3743320, e-mail: [magaril67@mail.ru](mailto:magaril67@mail.ru)

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

**Trushkova L. V.**, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)256925, e-mail: [png@tsogu.ru](mailto:png@tsogu.ru)