19. Арутюнов В. С. Использование попутного нефтяного газа в малой энергетике // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54, № 5. – С. 31–36.

20. Лалаев К. Э., Мастобаев Б. Н., Бородин А. В. Перспективы переработки попутного нефтяного газа предприятиями ОАО «Сибур Холдинг» // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 2. – С. 3–7.

Сведения об авторах

Лурье Михаил Абрамович, д. х. н., старший научный сотрудник Института нефте- и углехимического синтеза, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, тел. 8(3952)429757, e-mail: miklur@rambler.ru

Шмидт Федор Карлович, д. х. н., профессор Института нефте- и углехимического синтеза, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, тел. 8(3952)427698, e-mail: fkschmidt@mail.ru

Information about the authors

Lur'e M. A., Doctor of Chemistry, Senior Researcher, Institute of Petroleum and Carbon Chemistry, Irkutsk State University, phone: 8(3952)429757, e-mail: miklur@rambler.ru

Shmidt F. K., Doctor of Chemistry, Professor, Institute of Petroleum and Carbon Chemistry, Irkutsk State University, phone: 8(3952)427698, e-mail: fkschmidt@mail.ru

УДК 665.6:66.092-977

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПУТЕМ ВЛИЯНИЯ НА ИНИЦИИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

THE INCREASE IN THE EFFECTIVENESS OF THE PYROLYSIS BY AFFECTING THE INITIATION STAGE OF HYDROCARBONS THERMAL DECOMPOSITION

Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил

E. R. Magaril, R. Z. Magaril

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

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: радикально-цепные реакции; стадия инициирования цепей; пиролиз; аллен

Key words: radical chain reaction; chain initiation stage; pyrolysis; allene

Промышленность органического синтеза базируется в основном на углеводородном сырье, в процессе пиролиза которого получают различные углеводороды, прежде всего этилен, на основе которого производят значительную часть нефтехимической продукции. В качестве сырья пиролиза, проводимого с целью получения этилена, используются этан, пропан и бутан, содержащиеся в попутных газах нефтедобычи, газовые и низкооктановые бензины, полученные прямой перегонкой нефти. В странах с недостаточным количеством газообразных и легких жидких углеводородов с целью получения этилена в качестве сырья для пиролиза применяют любые нефтяные фракции. Прогнозируется, что к 2020 году мировое производство этилена составит 200 млн т/год [1]. Непрерывный рост мировой потребности в этилене обуславливает необходимость разработки более эффективных методов пиролиза, позволяющих увеличить выходы целевых продуктов [2–4]. С учетом знаний о радикально-цепном механизме термических реакций углеводородов, одной из возможностей влияния на процесс является воздействие на стадию инициирования цепей. Представляет значительный практический интерес ускорение термического распада углеводородов высокоэффективными иницирующими добавками. Согласно работе [5], бимолекулярные реакции инициирования цепей при пиролизе будут значимы только в случае, если они имеют энергию активации по меньшей мере на 170 кДж/моль меньше, чем конкурирующая реакция инициирования первого порядка. Этому условию удовлетворяют реакции углеводородов с алленом. На современном этапе возрастает интерес к процессу пиролиза биомассы [6–8], для которого исследование ускорения инициирования цепей с помощью аллена также может представлять интерес.

Влияние стадии иницирования цепей на кинетику термического распада углеводородов. Процесс термического распада углеводородов протекает с постоянной скоростью при равенстве скоростей образования и гибели радикалов, при этом концентрация радикалов $[\dot{R}]$ постоянна и определяется из равенства скоростей иницирования и обрыва цепей

$$v = k_0 \cdot [\dot{R}]^2, \quad (1)$$

где v — скорость иницирования цепей, k_0 — константа скорости обрыва цепей на радикалах. Тогда скорость реакции можно определить из уравнения (2)

$$V = k \cdot \sqrt{\frac{v}{k_0}} \cdot [M], \quad (2)$$

где $[M]$ — концентрация молекул, скорость реакции пропорциональна скорости иницирования цепей в степени $\frac{1}{2}$.

Рассмотрим термолит н-гексана. Первичное образование радикалов идет по реакции (3)

(при расчете теплового эффекта реакции использованы термодинамические данные [7]).

В реакции цепного распада н-гексана образуется н-пентен-1. Его распад по реакции (4)

требует затрат энергии на 51 кДж/моль меньше (при расчете использованы термодинамические данные, приведенные в [9, 10]).

Оценка скорости реакций (4) распада н-пентена-1 и (3) распада н-гексана показывает, что при одинаковых предэкспонентах распад н-пентена-1 происходит

$$\text{при } 800 \text{ К быстрее, чем гексана в } \frac{e^{\frac{292000}{R \cdot 800}}}{e^{\frac{342000}{R \cdot 800}}} = 10^{3.3}, \text{ то есть уже при очень малой}$$

степени распада н-гексана цепи иницируются на н-пентене-1, являющемся продуктом распада. Иницирование цепей за счет распада н-гексана, таким образом, не имеет значения.

Если даже предположить, что предэкспонента распада н-пентена-1 на порядок меньше предэкспоненты распада н-гексана, иницирование цепей все равно будет определяться распадом н-пентена-1.

Авторы экспериментально установили, что термический распад изобутена самоускоряется, и предположили, что самоускорение связано с протеканием реакций (5) и (6)

и иницированием цепей в результате реакции (7) образующегося аллена с изобутиленом

вследствие весьма невысокой эндотермичности последней реакции.

Расчет теплового эффекта реакции (7) по термодинамическим данным [7] дает величину всего 75 кДж/моль. Скорость иницирования цепей при этом равна

$$k \cdot [C_3H_4] \cdot [изо-C_4H_8],$$

где k — константа скорости реакции. При концентрации изобутена 10^{18} молекул·см⁻³ и концентрации аллена 10^{16} молекул·см⁻³ можно полагать, что скорость этой реакции равна $10^{-11} \cdot e^{-75000/RT} 10^{16} 10^{18}$ (где 10^{-11} — удельное число столкновения молекул при стерическом коэффициенте предположительно равном

$0,1 \frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}}$ (с учетом имеющихся экспериментальных данных для подобных

реакций [11])), а при температуре 800 К равна 10^{18} молекул·см⁻³·с⁻¹.

Инициирование за счет распада изобутилена по реакции (8)

требует затрат энергии 318 кДж/моль (по данным [9]).

Скорость данной реакции равна $10^{15} e^{-\frac{318000}{R \cdot 800}} 10^{18} = 10^{12}$ молекул·см⁻³·с⁻¹, где 10^{15} с^{-1} — частота колебаний молекул по реагирующей связи, то есть инициирование цепей на аллене в 10^6 раз быстрее мономолекулярного распада изобутилена.

Экспериментальные исследования инициирования алленом термического разложения углеводородов. Пиролиз проводили в кварцевых трубках диаметром 2–5 мм, помещаемых в трубчатую печь с известным температурным полем, при разбавлении гелием. Температуру замеряли платиноплатинородиевыми термопарами с точностью $\pm 2^\circ \text{C}$. Результаты пиролиза определяли хроматографически.

Влияние аллена на кинетику термического распада н-гексена-1 изучали при 823–893 К, концентрации н-гексена-1 в гелии 2–5 % мол.

Влияние аллена на термический распад н-гексана изучали в интервале 903–963 К при концентрации н-гексана в гелии 2–6 % мол., добавки аллена составляли $0,475 \pm 0,025$ % мол. на н-гексан. В части опытов для исследования влияния аллена на кинетику термического распада н-гексана концентрацию аллена варьировали в пределах $0,45 \div 13,8$ % мол. на н-гексан.

При исследовании влияния аллена на пиролиз бензиновых фракций нефти проводили пиролиз фракции 70–140 °С смеси тюменских нефтей. Пиролиз проводили при разбавлении гелием. Соотношение гелий : бензин составляло 1 : 3 моль/моль.

Результаты исследования влияния аллена на термический распад н-гексена-1 приведены на рис. 1.

Рис. 1. Влияние добавления аллена на кинетику распада н-гексена-1 при различной температуре: 1, 1' — 823 К, 2, 2' — 873 К, 3, 3' — 923 К; 1, 2, 3 — н-гексен-1; 1', 2', 3' — н-гексен-1 с добавкой 0,5 % мол. аллена

Как видно из полученных данных, при добавлении аллена распад н-гексена-1 значительно ускоряется. Удельная скорость распада н-гексена-1 в присутствии

0,5 % мол. аллена увеличивается в 2,6 раза при 823 К и в 1,7 раза при 923 К. На рисунке 2 приведены результаты исследования влияния концентрации аллена на кинетику пиролиза н-гексена-1 при температуре 873 К. Состав продуктов распада почти такой же, как и в отсутствие аллена (таблица 1).

Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости термического распада н-гексена-1 от концентрации аллена при 873 К

Таблица 1

Состав продуктов распада н-гексена-1 в чистом виде и в присутствии 0,5 % мол. аллена при 873 К

Показатель	н-гексен-1	н-гексен-1 + 0,5 % мол. C_3H_4
Начальная концентрация C_6H_{12} в гелии, % мол.	14,0±15,0	2,0±5,0
Время реакции, с	0,3–1,0	0,115–0,55
Глубина разложения, %	8,2–18,8	7,0–24,2
Число опытов	10	10
Выход, моль/100 молей разложившегося C_6H_{12} :		
CH_4	26,6 ± 0,7	24,9 ± 0,1
C_2H_6	9,7 ± 0,1	9,4 ± 0,2
C_2H_4	66,3 ± 0,8	65,2 ± 0,8
C_3H_6	67,1 ± 0,5	69,4 ± 0,3
C_4H_8-1	16,9 ± 0,3	16,7 ± 0,3
$C_4H_6-1,3$	23,9 ± 0,4	24,2 ± 0,7
$C_5H_{10}-1$	10,8 ± 0,3	9,5 ± 0,3

На рисунке 3 приведены результаты исследования влияния аллена на кинетику термического распада н-гексана. При добавке аллена скорость распада значительно увеличивается, при 903 К удельная скорость распада н-гексана возрастает в 7,5 раз, а при 963 К — в 3,3 раза.

Рис. 3. Влияние добавления аллена на кинетику распада н-гексана при различной температуре: 1, 1'—903 К, 2, 2'—923 К, 3, 3'—943 К, 4, 4'—963 К; 1, 2, 3, 4 — н-гексан; 1', 2', 3', 4' — н-гексан с добавкой 0,5 % мол. аллена

На рисунке 4 приведены результаты исследования влияния концентрации аллена на кинетику пиролиза н-гексана при температуре 903 К.

Селективности образования продуктов распада н-гексана при пиролизе в чистом виде и в присутствии 0,5 % мол. аллена одинаковы (табл. 2).

Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости термического распада н-гексана от концентрации аллена при 903 К

Таблица 2

Отношение выходов продуктов распада н-гексана к выходу этилена (моль/моль) при 903 К при пиролизе чистого гексана и гексана с добавкой 0,5 % мол.аллена

Показатель	Гексан	Гексан + аллен
Конверсия гексана, %	3,60 ± 12,99	5,60 ± 11,30
CH ₄	0,54 ± 0,02	0,55 ± 0,01
C ₂ H ₅	0,09 ± 0,02	0,09 ± 0,02
C ₃ H ₆	0,48 ± 0,03	0,52 ± 0,02
C ₄ H ₈ -1	0,29 ± 0,02	0,30 ± 0,01
C ₅ H ₁₀ -1	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01
Число опытов	4	5

На рисунке 5 приведены кинетические кривые образования метана, этана, этилена и пропилена при пиролизе бензина при 1 073 К, при этой же температуре с добавкой 0,3 масс. % аллена и с добавкой 0,5 масс. % аллена при 1 053 К. Аллен значительно ускоряет пиролиз. При 1 073 К максимальный выход этилена при пиролизе бензиновой фракции достигается при времени пиролиза 0,6–0,7 с, а максимальный выход пропилена — при времени пиролиза 0,4–0,5 с. В присутствии аллена максимальный выход этилена при этой температуре достигается за 0,17–0,30 с, а пропилена — менее чем за 0,17 с.

Рис. 5. Выходы продуктов пиролиза бензиновой фракции 70–140 °С: этилена (1), пропилена (2), метана (3), этана (4). (а) — без добавки аллена при 1 073 К; (б) — с добавкой 0,3 масс. % аллена при 1 073 К; (в) — с добавкой 0,5 масс. % аллена при 1 053 К

Пиролиз с алленом значительно увеличивает выход этилена и пропилена при оптимальном времени пиролиза. При обычном пиролизе (1 073 К) максимальный выход этилена составил 28,5 масс. %, при пиролизе с алленом — 32,5 масс. %; выходы пропилена при максимальном выходе этилена составили 21 и 23 масс. %, а максимальные выходы пропилена — 22,5 и 24 масс. %. Выходы этана и метана при обычном пиролизе и при добавлении аллена можно считать одинаковыми. С добавкой аллена пиролиз при снижении температуры до 1 053 К дает примерно такие же результаты, как при 1 073 К без аллена — выходы этилена и пропилена такие же или на 0,5–1 масс. % больше.

Таким образом, теоретически обосновано, что инициирование цепей при реакции аллена с олефинами может быть намного быстрее других реакций инициирования. Ускоряющее влияние аллена связано с инициированием цепей в результате протекания бимолекулярного образования радикалов при диспропорционировании аллена с углеводородом.

Установлено, что ввод в пиролизуемое сырье аллена при неизменном режиме увеличивает выход этилена, что повышает энергоэффективность процесса производства этилена.

В промышленном пиролизе газов C_3 – C_4 и бензинов аллен образуется при самых высоких температурах в конце пиролизного змеевика в результате реакций последовательного отщепления атома водорода от пропилена $C_3H_6 \rightarrow \dot{C}_3H_5 + \dot{H} \rightarrow C_3H_4 + \dot{H}$. При этом аллен не оказывает существенного влияния на результаты процесса. Если же аллен рециркулировать в сырье в зону относительно невысоких температур, селективность процесса по этилену возрастает.

Полученные результаты открывают возможность усовершенствования пиролиза нефтяного сырья путем проведения процессов в присутствии эффективного инициатора — аллена.

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: www.media.corporateir.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 [et al.] // Practical Advances in Petroleum Processing. – 2006. – Vol. 1. – P. 149–168.
3. Клементьев А. И., Магарил Р. З., Магарил Е. Р. Повышение эффективности пиролиза путем инициирования // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2014. – № 4. – С. 100–103.
4. Магарил Е. Р., Магарил Р. З. Повышение селективности пиролиза углеводородного сырья // Известия высших учебных заведений. – Нефть и газ. – 2017. – № 4. – С. 121–125.
5. Benson S. W. Some Recent Developments in the Gas-Phase Pyrolysis of Hydrocarbons (Chapter 1) // Advances in Chemistry Series. – 1970. – P. 1–19.
6. Aqsha A., Tijani M. M., Mahinpey N. Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley straw) and the comparison of their product yields // WIT Transactions on Ecology and the Environment. – 2014. – Issue 190 (2). – P. 1007–1015.
7. Modern methods of thermochemical biomass conversion into gas, liquid and solid fuels / W. M. Lewandowski [et al.] // Ecological Chemistry and Engineering. – 2011. – Issue 18 (1). – P. 39–47.
8. Pyrolysis analysis and solid residue stabilization of polymers, waste tyres, spruce sawdust and sewage sludge / M. Grigante [et al.] // Waste and Biomass Valorization. – 2010. – Issue 1 (4). – P. 381–393.
9. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич [и др.]. – М.: Наука, 1974.
10. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Мир, 1985. – 460 с.
11. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций: справочник. – М.: Наука, 1970. – 350 с.

Сведения об авторах

Магарил Елена Роменовна, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой экономики природопользования, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, тел. 8(343)3743320, e-mail: magaril67@mail.ru

Магарил Роман Зеликович, д. т. н., профессор, профессор-консультант кафедры переработки нефти и газа, Тюменский промышленно-индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)256925, e-mail: png@isogu.ru

Information about the authors

Magaril E. R., Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of 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

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