

УДК 541.126

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОПИЛЕНА ПРИ СОПРЯЖЕННОМ ПИРОЛИЗЕ ПРОПАНА И ЭТИЛЕНА

© 2020 г. Н. М. Погосян¹, М. Дж. Погосян¹, С. Д. Арсентьев¹, Л. А. Тавадян¹,
Л. Н. Стрекова², В. С. Арутюнов², *

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения,
Ереван, 0014 Республика Армения

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, 119991 Россия

*E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 13.09.2019 г.

После доработки 05.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Экспериментально показано, что при пиролизе пропана в двухсекционном проточном реакторе введение в исходную смесь этилена повышает выход пропилена. При определенных условиях содержание этилена в смеси на входе и выходе из реактора остается постоянным. При высоких температурах процесс может сопровождаться образованием смолообразных продуктов. Отсутствие побочных кислородсодержащих продуктов делает сопряженный крекинг пропана и этилена более привлекательным по сравнению с окислительным пиролизом пропана.

Ключевые слова: пиролиз, окислительный пиролиз, сопряженные процессы, этилен, пропан, пропилен

DOI: 10.31857/S002824212003017X

Олефины являются важнейшими продуктами основного органического синтеза. Это промежуточные звенья большого числа органических синтезов и основа производства наиболее крупнотоннажных полимеров. Продукты на их основе востребованы во многих отраслях химической промышленности. Одним из главных направлений промышленного использования легких олефинов – этилена и пропилена – является производство полиэтилена и полипропилена, а также получение их оксидов. В связи с быстрым ростом потребления этилена и пропилена ведется постоянный поиск надежных источников дешевого и доступного сырья для их получения и более эффективных технологий их производства.

Основной промышленный процесс получения пропилена – пиролиз жидкого углеводородного сырья (нафты). Однако преобладающим продуктом пиролиза нефти является этилен, все большая доля мирового производства которого приходится на пиролиз этана, выделяемого из природного газа. В связи с этим острой проблемой становится создание целевых процессов получения пропилена, причем желательно из более дешевого и доступного газового сырья [1].

В качестве перспективного направления в разработке целевых процессов получения пропилена

рассматривается гомогенный селективный оксикрекинг легких алканов [2–7]. Исследование каталитического оксикрекинга не выявило каких либо заметных его преимуществ по сравнению с некаталитическим процессом [3, 4]. Возможность повышения эффективности термического пиролиза пропана путем добавок непредельных соединений, например, этилена, ранее практически не рассматривалась, так как уже давно было установлено, что при невысоких температурах они оказывают ингибирующее влияние на процесс [8–13]. Однако полученные нами результаты по сопряженному окислению этилена и метана [14, 15] показали возможность существенного увеличения выхода пропилена по мере увеличения концентрации метана в смеси. Значительное повышение выхода пропилена по сравнению с окислением одного пропана наблюдалось и при совместном окислении пропана и этилена [16]. При этом процесс может быть организован так, что этилен в нем практически не расходуется, т.е. открывается возможность создания высокоэффективного процесса получения пропилена непосредственно из пропана. Эти результаты показывают перспективность сопряженной конверсии широкодоступных легких углеводородов, которую можно рассматривать, как потенциальный

метод получения пропилена и других олефинов. Переход с дефицитной нефти на более дешевое газовое сырье позволил бы существенно удешевить и быстро нарастить производство пропилена [17].

Цель данной работы – исследование пиролиза пропана в присутствии этилена как один из возможных вариантов получения пропилена в процессах сопряженного крекинга газообразных углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали методику двухсекционного струевого реактора, разработанную в [18]. Эксперименты проводили в проточных условиях в двухсекционном кварцевом реакторе, который представлял собой два цилиндрических объема, соединенных между собой перегородкой. Длины первой и второй секций реактора составляли 160 и 170 мм при диаметре обеих секций 45 мм. Для предотвращения диффузии продуктов реакции из второй секции в первую, секции отделены друг от друга перегородкой, представляющей собой пакет кварцевых трубок с внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 мм. Реактор снабжен торцевыми герметичными отводами для термодпар, помещенных в предварительно пассивированные борной кислотой чехлы из кварцевого стекла. Через эти же отводы отбирались пробы для хроматографического анализа продуктов реакции. Все эксперименты проводили при давлении $P = 660$ торр и времени пребывания смеси во второй секции реактора 4.5 с. В первой секции реактора температура составляла 470°C , а во второй варьировалась в интервале температур $550\text{--}775^\circ\text{C}$.

Анализ продуктов проводили хроматографически. Кислородсодержащие продукты, бутан и бутилен анализировали на колонке с Полисорб-1 ($l = 5$ м, $d = 3$ мм, $Q = 30$ см³/мин). Анализ метана, водорода, кислорода и монооксида углерода проводили на колонке с молекулярными ситами с размером пор 5 \AA ($l = 3$ м, $D = 3$ мм, $Q = 30$ см³/мин), а разделение пропилена, этилена и этана – на колонке с силикагелем ($l = 3$ м, $d = 3$ мм, $Q = 30$ см³/мин). Температура всех колонок была 98°C . В качестве детектора использовали катарометр.

Хроматографический анализ показал, что на выходе из первой секции реактора концентрации продуктов реакции ниже пределов чувствительности аналитической аппаратуры, т.е. при указанных условиях в первой секции реактора не наблюдается заметного превращения реагентов. Относительно высокая температура в первой секции была выбрана с тем, чтобы уменьшить градиент температуры во второй секции реактора. Более подробно схема установки и методика проведения экспериментов описаны в [15].

Поскольку в проточных условиях процесс протекает при постоянном давлении, образование продуктов реакции приводит к увеличению объема газов. Поэтому при определении селективности образования продуктов вводили поправочный коэффициент, учитывающий изменение объема в ходе реакции. Для определения поправочного коэффициента α на выходе из реактора установлен реометр, измеряющий скорость потока отходящих газов. Коэффициент α вычисляли по формуле $V_{\text{вых}}/V_{\text{вх}}$, где $V_{\text{вых}}$ и $V_{\text{вх}}$ – объемные скорости потока на выходе и входе реактора соответственно.

В предыдущей работе [16] мы исследовали окислительный пиролиз пропана с добавками этилена. Экспериментально было показано, что в смеси с мольным составом $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 4.5 : 8 : 1$ в интервале температур $550\text{--}770^\circ\text{C}$ этилен в ходе реакции практически не расходуется, что позволяло получать с высоким выходом пропилен фактически при окислении пропана. Постоянство концентрации этилена объясняется тем, что при сопряженном окислительном крекинге пропана и этилена этилен является не только реагентом, но и одним из продуктов окислительного крекинга пропана. Поэтому при определенном составе смеси и условиях процесса расход этилена на образование продуктов реакции компенсируется его образованием при конверсии пропана. Таким образом, при организации циклического процесса с промежуточным выделением продуктов (за исключением этилена) нет необходимости дополнительного ввода этилена в исходную смесь, что позволяет рассматривать такой процесс как целевую конверсию пропана в пропилен и делает его достаточно привлекательным.

Однако присутствие кислорода, делая более мягкими условия процесса (относительно низкие температуры осуществления реакции) и повышая отношение выхода пропилена к выходу этилена, примерно на 10%, снижает общий выход олефинов из-за превращения части исходных реагентов и целевых продуктов в оксиды углерода [16]. Поэтому в данной работе была исследована возможность получения пропилена чисто термическим сопряженным пиролизом пропана и этилена в отсутствие кислорода. Были проведены две серии экспериментов с различными составами исходной реакционной смеси. В первой серии изучали крекинг пропана в смеси с азотом (состав $\text{N}_2 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2$), а во второй – превращение пропана при замещении азота таким же количеством этилена (состав $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты, полученные при крекинге указанных смесей, включая темпе-

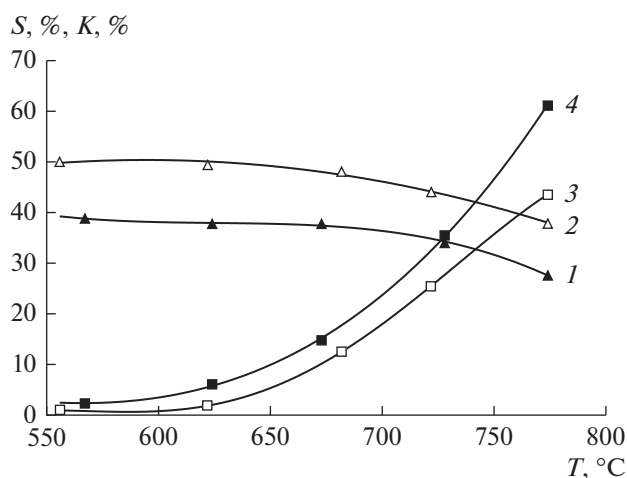


Рис. 1. Зависимость селективности (S) образования пропилена (1, 2) и конверсии (K) пропана (3, 4) при крекинге пропана в отсутствие этилена (▲, ■) и в его присутствии (△, □).

ратурную зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена при их пиролизе, представлены на рис. 1–3.

Данные, представленные на рис. 1, показывают, что при крекинге пропана в присутствии этилена конверсия пропана немного снижается по сравнению с его конверсией при крекинге пропан-азотной смеси. То есть, как в присутствии [17], так и в отсутствие кислорода в исходной смеси, этилен также замедляет превращение пропана. Качественный состав продуктов крекинга пропана в обоих случаях был одинаков для всех исследованных смесей. На рис. 2 приведены данные, полученные при проведении процесса в отсутствие этилена. Видно, что с повышением температуры (повышением жесткости процесса) закономерно снижается выход пропилена за счет повышения выхода этилена и метана.

При крекинге пропана в присутствии этилена при соотношении $C_2H_4 : C_3H_8 = 1 : 2$ было установлено, что этилен в ходе процесса практически не расходуется, а его парциальное давление и на входе в реактор и на выходе из него составляет ~220 торр. На рис. 3 приведены результаты, полученные при проведении процесса крекинга пропана в присутствии этилена.

Кроме основных продуктов крекинга пропана, показанных на рис. 2 и 3, было установлено также образование этана, бутана и бутиленов. Зависимость селективности их образования от температуры приведена в табл. 1. Из результатов, приведенных в табл. 1, следует, что этилен не только эффективно промотирует образование пропилена, но и положительно влияет на выход бутиленов.

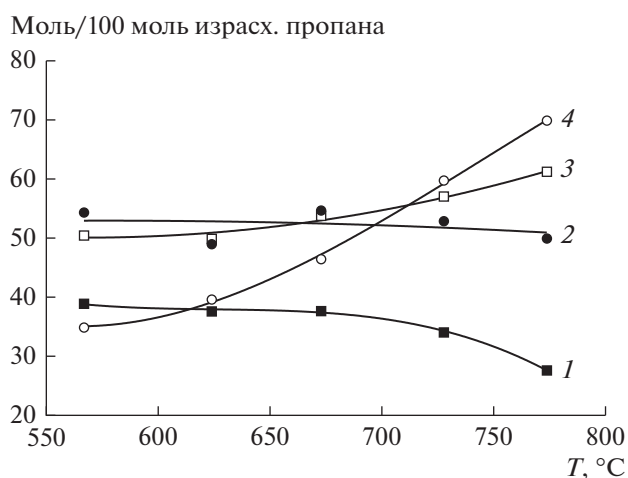


Рис. 2. Зависимость селективности образования основных продуктов крекинга пропана от температуры при проведении процесса в отсутствие этилена. 1 – C_3H_6 , 2 – H_2 , 3 – C_2H_4 , 4 – CH_4 . $P = 660$ торр, $N_2 : C_3H_8 = 1 : 2$, $\tau = 4.5$ с.

Ингибирующее влияние легких олефинов и других ненасыщенных соединений на крекинг алканов было отмечено уже давно [8–13]. Добавки этилена тормозят пиролиз пропана при мольных отношениях $[C_2H_4]_0/[C_3H_8]_0 = 0.0–1.0$ в диапазоне температур 760–830 К [11] и 773–929 К [13]. При 1019 К тормозящий эффект исчезает и наблюдается незначительное увеличение скорости реакции пиролиза пропана, а также увеличение выхода водорода, метана и пропилена [13]. В [10] показано, что при 833 К при крекинге пропана добавка 1.6 и 4.4% этилена уменьшает выход

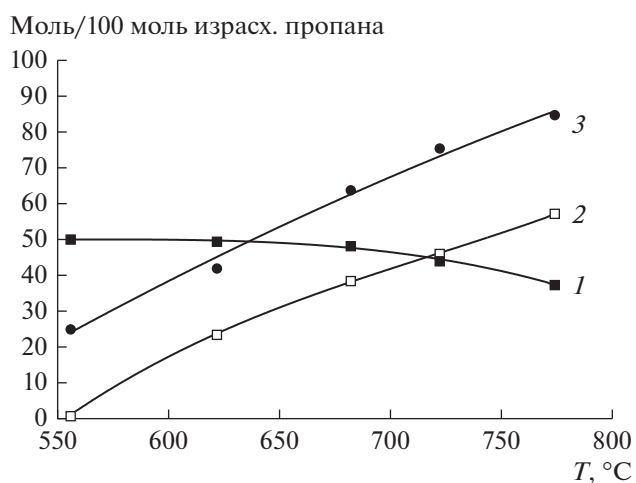


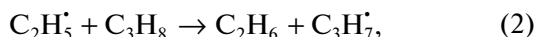
Рис. 3. Зависимость селективности образования основных продуктов крекинга пропана от температуры при проведении процесса в присутствии этилена. 1 – C_3H_6 , 2 – H_2 , 3 – CH_4 . $P = 660$ торр, $C_2H_4 : C_3H_8 = 1 : 2$, $\tau = 4.5$ с.

Таблица 1. Зависимость селективности образования этана, пропилена, бутана и бутиленов от температуры при крекинге пропана в отсутствие и в присутствии этилена

$T, ^\circ\text{C}$	Выход продукта, моль/100 моль израсходованного C_3H_8							
	$\text{N}_2 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2$				$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2$			
	C_2H_6	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_2H_6	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8
556	—	—	—	—	0.00	50.00	—	0
567	—	38.83	0.00	0.00	—	—	—	—
622	—	—	—	—	0	49.40	0	0
624	0.00	37.73	1.51	1.51	—	—	—	—
673	3.38	37.69	0.92	0.92	—	—	—	—
682	—	—	—	—	2.00	48.20	0.54	0.54
722	—	—	—	—	3.12	43.90	1.25	1.25
728	3.33	34.06	1.15	0.64	—	—	—	—
774	2.90	27.63	1.26	1.00	3.18	37.4	1.15	2.92

водорода и этилена и увеличивает выход этана и пропилена. Исследование крекинга пропана с добавками этилена, меченного изотопом ^{14}C , позволило установить, что при температурах 803–853 К этилен практически полностью превращается в этан [9]. Этот вывод был подтвержден в [12] для температуры 890 К, но уже при 959 К лишь небольшая часть этана образовалась из добавленного этилена.

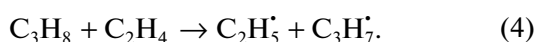
Ингибирование крекинга пропана этиленом и образование этана при низких температурах может быть объяснено реакциями



в которых более активный атом водорода замещается менее активным этильным радикалом. При более высоких температурах роль реакции (2) снижается за счет роста скорости мономолекулярного распада этильного радикала



Ускоряющее действие этилена на пиролиз пропана в [13] приписывают реакции инициирования цепи



Однако необходим тщательный кинетический анализ процесса.

Из табл. 1 следует, что в отсутствие этилена при повышении температуры выше 670°C концентрации бутана и бутиленов растут. Но при за-

мене азота на этилен закономерность их накопления изменяется: начиная с $T > 728^\circ\text{C}$, концентрация бутиленов растет быстрее, чем бутана, что может быть связано с превращением в этих условиях бутана в бутилены, механизм образования которых взаимосвязан. Видимо, замена азота в исходной смеси этиленом приводит к изменению механизма процесса, что в свою очередь приводит к изменению закономерностей образования продуктов реакции.

Концентрации остальных веществ и расход пропана с повышением температуры растут до 774°C . При крекинге реакционной смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2$ при температурах 774°C и выше визуально наблюдалось образование смолообразных продуктов, образующих на стенках выходных коммуникаций желтый налет. С повышением температуры образование смол усиливается. В то же время при крекинге смеси $\text{N}_2 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2$ (т.е. в отсутствие этилена) при тех же условиях образования смолистого налета не наблюдалось. Из этого следует, что усиление образования смолистых веществ обусловлено наличием в исходной смеси этилена.

Если при проведении крекинга пропана в отсутствие этилена не прерывая процесс постепенно заменять азот на этилен, то, начиная с определенной концентрации этилена, начинает наблюдаться смолообразование. При обратном процессе постепенной замены этилена на азот при температуре 770°C при достижении парциального давления азота 120 торр смолообразование прекращается. Хотя в смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2$ смолообразование начинается только при температуре

выше 770°C, при последующем понижении температуры оно прекращается только при температуре ниже 730°C. К прекращению смолообразования также приводит замена 80 торр этилена на 80 Торр кислорода.

Таким образом, при отсутствии кислорода наличие в исходной реакционной смеси этилена промотирует смолообразование при пиролизе пропана. Поэтому во избежание смолообразования сопряженный крекинг пропана и этилена необходимо проводить при сравнительно низких температурах, не превышающих 770°C. Однако снижение температуры приводит к снижению конверсии пропана, то есть к уменьшению выхода пропилена. Это наглядно видно на рис. 1, на котором представлены температурные зависимости селективности образования пропилена и конверсии пропана при крекинге пропана в отсутствие и в присутствии этилена. Например, при температуре 770°C в случае присутствия этилена в условиях экспериментов конверсия не достигает и 50%, то есть необходимо либо увеличивать продолжительность пиролиза, либо переходить к циклической организации процесса.

Промышленные процессы пиролиза углеводородов при высоких температурах как в присутствии катализатора, так и без него, всегда сопровождаются образованием некоторого количества смол и кокса, что требует периодической регенерации катализатора. Поэтому выяснение механизма смолообразования и разработка методов борьбы с ним является важной задачей для всех газохимических процессов, включая целевые процессы получения пропилена.

Полученные результаты показывают, что сопряженная конверсия пропана в смеси с этиленом позволяет заметно повысить селективность образования пропилена, хотя конверсии пропана при этом несколько ниже, чем при конверсии смеси пропана с азотом. При температурах от 560 до 680°C селективность образования пропилена в обеих смесях изменяется незначительно. При дальнейшем повышении температуры наблюдается сравнительно резкое увеличение конверсии пропана при некотором снижении селективности образования пропилена. Снижение селективности образования пропилена, вероятно, связано с тем, что с повышением температуры увеличиваются как доля превращения пропана в побочные продукты, так и скорость процессов дальнейшего превращения самого пропилена.

ВЫВОДЫ

Показано, что при пиролизе пропана, присутствие в смеси этилена способствует повышению выхода пропилена. При этом этилен несколько замедляет процесс пиролиза пропана относи-

тельно его пиролиза в присутствии азота. При высоких температурах введение этилена в исходную смесь может приводить к смолообразованию. Отсутствие побочных кислородсодержащих продуктов делает сопряженный крекинг пропана и этилена более привлекательным по сравнению с их сопряженным оксипиролизом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Со стороны ФИЦ ХФ РАН работа выполнена в рамках Программы ФНИ государственных академий наук, номер темы 47.16, номер государственной регистрации ААА-А17-117040610283-3. Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 47.16. Номер темы 0082-2014-0004. Номер государственной регистрации: ААА-А17-117040610283-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Погосян Нарек Михайлович – к. х. н., н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-0913-2037>

Погосян Михаил Джангирович – к. х. н., с. н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-4750-8165>

Арсентьев Сергей Дмитриевич – д. х. н., зав. лабораторией “Катализ”, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-9146-3304>

Тавадян Левон Агасиевич – д. х. н., научный руководитель Института, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-2548-5839>

Стрекова Людмила Николаевна – к. х. н., доцент, в. н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9987-5963>

Арутюнов Владимир Сергеевич – д. х. н., профессор, г. н. с., ORCID – <http://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Макарян И.А., Шмелев В.М., Алдошин С.М. // НефтеГазХимия. 2014. № 4. С. 19.
2. Layokun S.K. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979. V. 18. № 2. P. 241.
3. Burch R., Crabb E.M. // Applied Catalysis A: General. 1993. V. 100. P. 111.
4. Beretta A., Forzatti P., Ranzi E. // J. Catal. 1999. V. 184. P. 469.
5. Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 790.
6. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 6.

7. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 1. С. 47.
8. Степухович А.Д., Швер Э.С. // Журн. физической химии. 1953. Т. 27. № 7. С. 1013.
9. Медведева Н.И., Нейман М.Б., Торсуева Е.С., Кравчук И.П. // Журн. физической химии. 1960. Т. 34. № 12. С. 2780.
10. Zalotai L., Berces T., Marta F. // Kém. Közlemények. 1974. V. 41. P. 237.
11. Dombi A., Huhn P. // Int. J. Chem. Kinet. 1986. V. 18. P. 241.
12. Kaminski A.M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1984. V. 87. № 2. P. 111.
13. Kaminski A.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 34. № 1. P. 57.
14. Погосян Н.М., Погосян М.Дж. // Химический журнал Армении. 2009. Т. 62. № 3–4. С. 316.
15. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 35.
16. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 612.
17. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. В кн.: Технологическое горение. Под ред. Алдошина С.М., Алымова М.И., Арутюнова В.С. и др. М.: РАН, 2018. С. 114.
18. Лукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12. № 5. С. 789.