

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕКСЕНА-1 В СЫРЬЕ НА ВЫХОД ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ n-ГЕКСАНА

© В. О. Левин, К. П. Васильева, В. В. Потехин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: levilevin@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

После доработки 23 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Изучено влияние добавки α -олефина в сырье пиролиза на выход этилена, пропилена и дивинила (бу-тадиена-1,3) на примере модельной системы n-гексан–гексен-1 в условиях лабораторной установки термического пиролиза проточного типа. Установлено, что суммарный выход непредельных углеводов $C_2=C_4$ зависит от соотношения n-гексан:гексен-1 в исходной смеси и характеризуется максимальным значением при мольной доле гексена-1 в сырье 0.36. Обсуждаются основные направления реакций в присутствии α -олефина.

Ключевые слова: термический пиролиз; этилен; пропилен; дивинил; низшие олефины; n-гексан; гексен-1
DOI: 10.31857/S0044461820050102

Основным процессом получения низших олефинов C_2-C_4 и дивинила в промышленности остается пиролиз [1, 2]. Состав сырья существенным образом определяет выход этилена, пропилена и дивинила — ключевых продуктов, а также долю пироконденсата и кокса — побочных продуктов. В последние годы в промышленность активно внедряются установки получения пропилена и бутенов путем каталитического дегидрирования соответствующих алканов — процессы Catofin, Oleflex. Существенным преимуществом способа дегидрирования перед пиролизом является отсутствие образования тяжелых побочных продуктов — пироконденсата. Производственные мощности и сырьевой потенциал установок пиролиза значительно превосходят возможности производства олефинов методом дегидрирования. Этот баланс будет сохраняться в течение многих лет, поэтому поиск режима процесса, корректировка качественного и ко-

личественного состава углеводородов в сырье пиролиза с целью увеличения выхода целевых продуктов является актуальной задачей.

Процесс пиролиза происходит в соответствии с законами радикально-цепного механизма протекания химических реакций. Введением в сырье пиролиза веществ разной реакционной способности можно регулировать скорость и выход продуктов радикальных реакций. В ряду таких веществ находятся олефиновые углеводороды.

В качестве добавок к сырью пиролиза можно рассматривать различные олефинсодержащие фракции нефтехимических процессов глубокой переработки углеводородов. Прежде всего это процессы, сырьевыми компонентами которых являются целевые продукты пиролиза, например производство α -олефинов из этилена и в меньшей степени пропилена. В патентах [3–7] отмечается влияние олефина в сырье

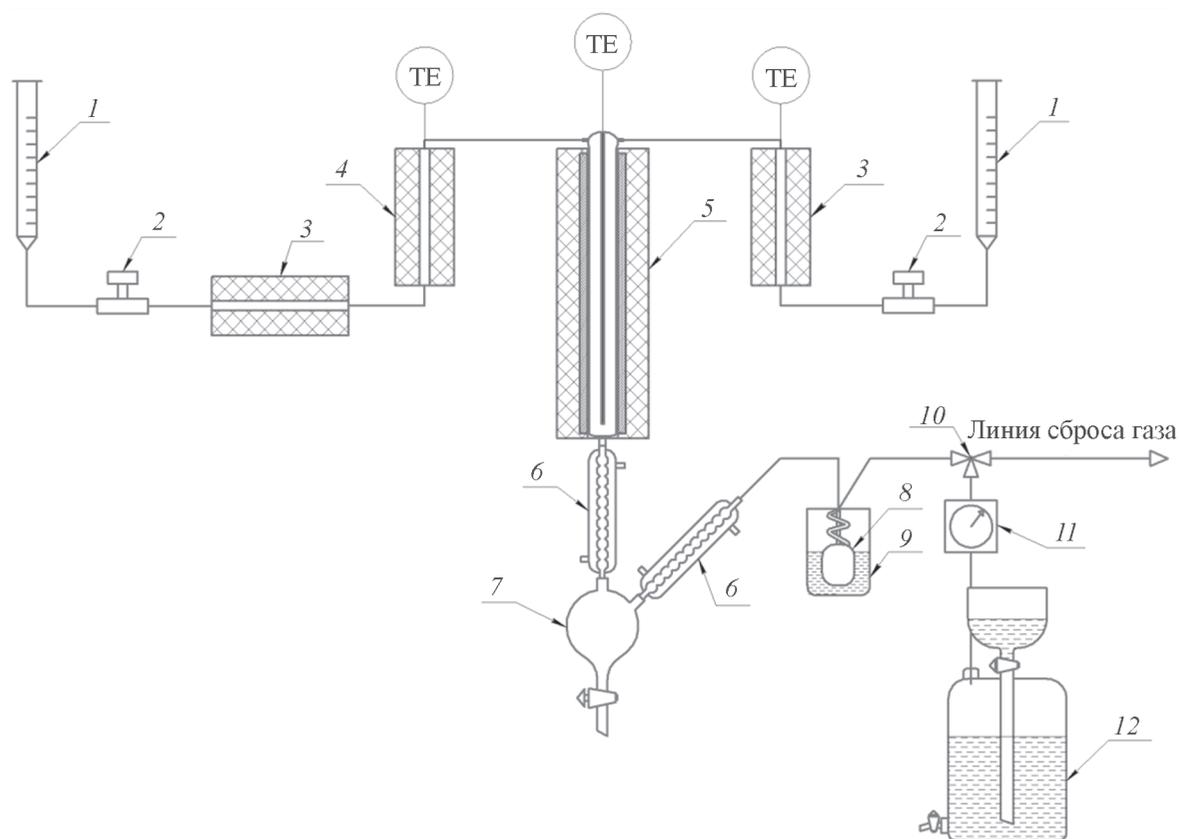


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки термического пиролиза углеводородов.

1 — бюретка, 2 — насос-дозатор, 3 — испаритель, 4 — перегреватель водяного пара, 5 — печь-реактор, 6 — холодильник, 7 — приемная колба, 8 — ловушка-приемник, 9 — сосуд Дьюара, 10 — трехходовой кран, 11 — газовый счетчик, 12 — газометр.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные, характеризующие состав пирогаза и выход продуктов пиролиза смеси гексан/гексен в зависимости от концентрации гексена-1, представлены в табл. 1 и 2. Тенденцию изменения суммарного выхода целевых продуктов: этилена, пропилена и дивинила — иллюстрирует график рис. 2. Кривая на рис. 2 имеет вид параболы с выраженной точкой максимума. Максимальный суммарный выход олефинов C_2-C_3 и дивинила 43.0 мас% достигается при концентрации в исходной реакционной смеси гексена-1 примерно 36 мол%.

Как уже отмечалось выше, процесс пиролиза углеводородов протекает в соответствии с основными положениями механизма радикально-цепных реакций. На схеме показаны предполагаемые направления протекания реакций, приводящие к образованию продуктов пиролиза в смеси н-гексан–гексен-1, в области низкой и высокой концентрации гексена-1, соответственно участки до и после точки экстремума на рис. 2.

От содержания углеводородного компонента в смеси будет зависеть скорость зарождения радикалов и их структура, что в конечном счете определит состав молекулярных продуктов радикально-цепного распада углеводородов исходной смеси. В случае низкой концентрации гексена-1 в смеси с н-гекса-

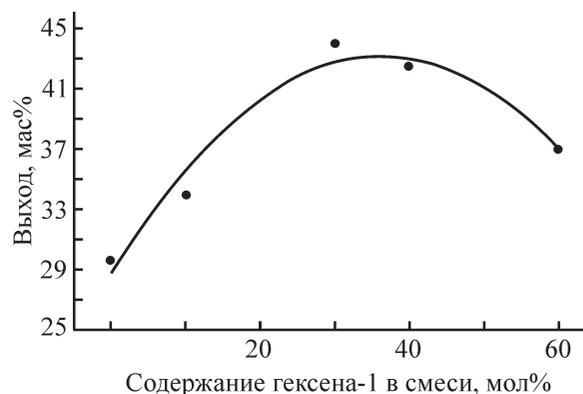


Рис. 2. Зависимость суммарного выхода этилена, пропилена и дивинила от состава смеси н-гексан–гексен-1.

Таблица 1
Состав газообразных продуктов термического пиролиза смесей н-гексан–гексен-1

| Компонент пирогаза | Состав пирогаза, мас%/мол% при начальной концентрации гексена-1 в сырье, мол% | | | | |
|--|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0 | 10 | 30 | 40 | 60 |
| Водород [H ₂] | 1.46 17.38 | 1.10 13.97 | 0.74 10.05 | 0.70 9.74 | 0.51 7.55 |
| Метан [CH ₄] | 11.30 16.82 | 11.16 17.72 | 10.14 17.21 | 9.94 17.29 | 8.23 15.23 |
| Этан [C ₂ H ₆] | 3.30 2.62 | 2.71 2.29 | 2.14 1.94 | 2.82 2.62 | 3.55 3.50 |
| Этилен [C ₂ H ₄] | 37.60 32.01 | 40.72 36.94 | 39.03 37.85 | 36.91 36.69 | 33.20 35.11 |
| Пропан [C ₃ H ₈] | 0.92 0.50 | 0.78 0.45 | 0.70 0.43 | 0.51 0.32 | 0.62 0.45 |
| Пропилен [C ₃ H ₆] | 18.10 10.27 | 20.25 12.25 | 21.04 13.60 | 22.11 14.65 | 24.50 17.27 |
| Изобутан [C ₄ H ₁₀] | 0.10 0.04 | 0.02 0.01 | 0.02 0.01 | 0.03 0.01 | 0.03 0.02 |
| н-Бутан [C ₄ H ₁₀] | 0.42 0.17 | 0.15 0.07 | 0.13 0.06 | 0.12 0.06 | 0.15 0.08 |
| Пропандиен [C ₃ H ₄] | 0.05 0.03 | 0.08 0.05 | 0.09 0.06 | 0.34 0.24 | 0.51 0.38 |
| Ацетилен [C ₂ H ₂] | 0.26 0.24 | 0.26 0.25 | 0.34 0.36 | 1.55 1.66 | 1.60 1.82 |
| <i>транс</i> -2-Бутен [C ₄ H ₈] | 0.13 0.06 | 0.17 0.08 | 0.24 0.12 | 0.56 0.28 | 0.69 0.36 |
| Бутен-1 [C ₄ H ₈] | 8.05 3.43 | 8.67 3.93 | 8.50 4.12 | 8.44 4.19 | 9.12 4.82 |
| Изобутилен [C ₄ H ₈] | 0.02 0.01 | Следы | Следы | 0.02 0.01 | 0.03 0.02 |
| 2,2-Диметилпропан [C ₅ H ₁₂] | 0.06 0.02 | 0.04 0.01 | 0.11 0.04 | 0.20 0.08 | 0.14 0.06 |
| <i>цис</i> -2-Бутен [C ₄ H ₈] | 0.12 0.05 | Следы | 0.21 0.10 | 0.30 0.15 | 0.36 0.19 |
| Дивинил [C ₄ H ₆] | 1.84 0.81 | 2.70 1.27 | 4.28 2.15 | 6.00 3.09 | 7.15 3.92 |
| Циклопентан [C ₅ H ₁₀] | 0.02 0.01 | 0.05 0.02 | 0.03 0.01 | 0.10 0.04 | 0.06 0.03 |
| Изопентан [<i>i</i> -C ₅ H ₁₂] | Следы | 0.02 0.01 | 0.02 0.01 | 0.02 0.01 | 0.02 0.01 |
| н-Пентан [н-C ₅ H ₁₂] | 0.02 0.01 | 0.11 0.04 | 0.02 0.01 | 0.05 0.02 | 0.04 0.02 |
| Моноксид углерода [CO] | 0.96 0.82 | 0.50 0.45 | 0.75 0.73 | 1.12 1.11 | 1.18 1.25 |
| Диоксид углерода [CO ₂] | 1.09 0.59 | 0.76 0.44 | 0.85 0.53 | 1.13 0.71 | 1.20 0.81 |

ном источником образования радикальных частиц, а именно атомов водорода и метильных радикалов [8], в основном является н-гексан. В присутствии гексена-1 образовавшийся атом водорода присоединяется

по месту двойной связи гексена-1 [на схеме — направления (6), (7)] [10]. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные, показывающие заметное снижение выхода молекулярного водорода в присут-

Таблица 2
Выход продуктов на пропущенное сырье термического пиролиза смесей н-гексан–гексен-1

| Продукт | Выход продуктов пиролиза, мас%, при начальной концентрации гексена-1 в сырье, мол% | | | | |
|--|--|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 30 | 40 | 60 |
| Этилен | 19.35 | 21.80 | 26.70 | 24.20 | 18.60 |
| Пропилен | 9.30 | 10.80 | 14.40 | 14.40 | 14.20 |
| Дивинил | 0.95 | 1.40 | 2.90 | 3.90 | 4.20 |
| Пирогаз | 51.40 | 53.50 | 68.40 | 65.00 | 56.10 |
| Пироконденсат, в том числе непреращенное сырье | 48.60 | 46.30 | 30.60 | 32.10 | 38.90 |
| Кокс | — | 0.20 | 1.00 | 2.90 | 5.00 |

Васильева Ксения Павловна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3538-6698>

Потехин Вячеслав Вячеславович, д.х.н., доцент,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6572-3723>

Список литературы

- [1] *Amghizar I., Laurien A. V., Van Geem K. M., Marin G. B.* New trends in olefin production // *Engineering*. 2017. V. 3. N 2. P. 171–178. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.006>
- [2] *Левин В. О., Потехин В. М., Кудимова М. В.* Производство низших олефинов как базис развития газонефтехимии в России // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2017. № 6. С. 28–36.
- [3] Pat. US 3529032 (publ. 1970). Cracking of olefins.
- [4] Pat. CN 103788989 (publ. 2014). Steam cracking method.
- [5] Pat. CN 103588608 (publ. 2014). Butadiene preparation method.
- [6] Pat. DE 1233846 (publ. 1967). A process for the thermal cracking of olefins.
- [7] Pat. CN 103788989 (publ. 2012). A kind of steam cracking method.
- [8] *Шевелькова Л. В., Гусельников Л. Е., Бах Г., Циммерман Г.* Ингибирование-иницирование при пиролизе углеводородов // *Успехи химии*. 1992. № 4. Т. 61. № 4. С. 792–814 [*Shevelkova L. V., Guselnikov L. E., Bach G., Zimmermann G.* Inhibition–initiation in the pyrolysis of hydrocarbon mixtures // *Russ. Chem. Rev.* 1992. V. 61. N 4. P. 433–445. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1992v061n04ABEH000955>].
- [9] *Магарил Е. Р., Магарил Р. З.* Повышение эффективности процесса пиролиза путем влияния на инициирование термического распада углеводородов // *Изв. вузов. Нефть и газ*. 2018. № 3. С. 131–137. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2018-3-131-137>
- [10] *Ямпольский Ю. П.* Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия, 1990. С. 148–151.
- [11] *Магарил Р. З.* Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. С. 158–170.
- [12] *Левин В. О., Потехин В. В., Потехин В. М., Холоднов В. А., Мешков А. В.* Оптимизация пиролиза бензиновых фракций газового конденсата Западной Сибири с получением низших олефинов и дивинила // *ЖПХ*. 2019. Т. 92. № 11. С. 1441–1453. <https://doi.org/10.1134/S0044461819110112> [*Levin V. O., Potekhin V. V., Potekhin V. M., Kholodnov V. A., Meshkov A. V.* Optimization of the pyrolysis of naphtha fractions of the West Siberian gas condensate to obtain lower olefins and divinyl // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 11. P. 1537–1548. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110119>].
- [13] *Литвинцев И. Ю.* Пиролиз // *Chem. J.* 2006. N 5. P. 42–46.
- [14] *Yang F., Fuquan D., Peng Z., Erjiang H., Yu C., Zuohua H.* Comparative study on ignition characteristics of 1-hexene and 2-hexene behind reflected shock waves // *Energy & Fuels*. 2016. V. 30. N 6. P. 5130–5137. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02910>