московский ордена ОКТЯБРЬСКОЙ революции и ордена трудового КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ им. И.М. ГУБКИНА

На правах рукописи УДК 661.715.7

Костина Галина Валентиновна

ОБРАЗОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ

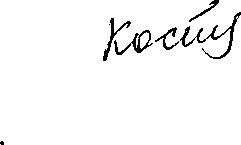
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор химических наук, профессор ШРОВ Ю.М.

Научный консультант кандидат химических наук, младший научный сотрудник ГРЕЙШ А.А.

Москва



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ



*S'*



*11*

*19*

*ге*

*&е*

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
   1. Современное состояние процесса пиролиза
      1. Основные виды сырья и продукты пиролиза . .
      2. Влияние условий проведения процесса на выход и состав жидких продуктов пиролиза. .
      3. Влияние фракционного и химического

состава сырья на выход и состав жидких продуктов пиролиза

* 1. Образование ароматических углеводородов при

пиролизе углеводородного сырья

* + 1. Образование ароматических углеводородов

при пиролизе парафиновых соединений . . .

* + 1. Образование ароматических углеводородов при пиролизе циклических соединений ....
    2. Образование ароматических углеводородов при пиролизе этилена, пропилена и дивинила.

Заключение 43

1. МЕТОДИКИ ЭЕШЖРИМЕНТМЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
   1. Методика проведения эксперимента и анализа

продуктов на импульсной установке с применением

 

1. 

 

1. 

 

1. 

для исследования механизма пиролиза . . . . *SB*

з

* 1. Методика проведения эксперимента и анализа продуктов на проточной установке
     1. Описание экспериментальной установки,

методики проведения экспериментов и анализа продуктов *60*

* + 1. Характеристики сырья пиролиза *6Л*
    2. Обработка экспериментальных данных и

определение ошибок измерений £4

* 1. Методики приготовления используемых меченых углеводородов
     1. Получение этилена-1и пропилена-2- I4C *GS'*
     2. Получение дивинила-1,3-^^С *66*
     3. Получение пиперилена-З-^^С *66*

1. ИЗУЧЕНИЕ РОМ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА В ОБРАЗОВАНИИ БЕНЗОЛА ПРИ ПИРОЛИЗЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОИЗОТОПА УГЛЕРОДА 14С
   1. Изучение закономерностей образования низших олефинов и бензола при пиролизе н-гексана. . . . *ТО*
   2. Изучение термических превращений этилена и его

роль в образовании бензола *Тб*

* 1. Изучение термических превращений пропилена и

его роль в образовании бензола цри пиролизе. . . *68*

1. РОЛЬ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ БЕНЗОЛА

В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

* 1. Изучение механизма термических превращений

дивинила

* 1. Исследование пиролиза пиперилена //4
  2. Исследование пиролиза гексадиенов и изучение

роли циклопентадиена в реакции термической ароматизации /54

1. ОБОБЩЕННАЯ СХЕМА. ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА
   1. Термодинамический расчет некоторых молекулярных

реакций ароматизации W

* 1. Обоснование схемы образования бензола в условиях

высокотемпературного пиролиза *W5*

* 1. Термодинамическое и кинетическое обоснование

радикальных реакции ароматизации ../40

1. ПИРОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКИХ ВЫХОДОВ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ И БЕНЗОЛА
   1. Влияние режимных параметров на результаты

пиролиза прямогонного бензина *156*

* 1. Влияние химического состава сырья на результаты пиролиза смесей углеводородов и технических

фракций Ж

вывода

ЛИТЕРАТУРА *№*

ВВЕДЕНИЕ

Пятилетний план развития народного хозяйства СССР на 1981­1985 гг. предусматривает увеличение выпуска нефтехимической продукции на 30-33%. Намечено освоить крупнотоннажное производ­ство ароматических углеводородов и этилена [і].

В последние годы заметна тенденция к утяжелению нефтяных фракций, направляемых на пиролиз для получения низших олефинов

и ароматических углеводородов [2] . При этом увеличивается вы-

\

ход побочных жидких продуктов реакции, так называемых смол пи­ролиза, которые являются дисперсными системами, где, по пред­ставлениям, развиваемым З.И.Сюняевым, центрами агрегативных ча­стиц служат ароматические структуры. Большие ресурсы смол пиро­лиза создают основу для увеличения цроизводства ароматических углеводородов. В связи с этим в нашей стране и за рубежом раз­рабатывают и внедряют схемы комплексной переработки смол пиро­лиза, направленные на получение ароматических углеводородов, поскольку себестоимость бензола цри этом в 1,5 раза меньше, чем при образовании его в процессе каталитического риформинга C3,4j.

Превращениям углеводородов в условиях пиролиза посвящены работы Райса, А.В.Фроста, В. В. Воеводе кого, А.Д.Степуховича, Р.З.Магарила, Р.А.Калиненко и многих других советских и зару­бежных ученых. Накоплены данные по кинетике и термодинамике первичных реакций распада углеводородов. Данные о вторичных ре­акциях конденсации, приводящих к образованию ароматических про­дуктов, ограничены. Противоречивы данные о промежуточных цроду- ктах реакции ароматизации. В области пиролиза одним из наименее ясных является вопрос о путях образования ароматических углево­дородов.

Знание механизма образования ароматических углеводородов при пиролизе позволит интенсифицировать процесс их получения. Поэтому представляется целесообразным выявление промежуточных цродуктов и стадий образования ароматических углеводородов,глав­ным из которых является бензол. Для выявления химизма их образо­вания при пиролизе можно использовать метод меченых молекул. Ис­следуя бинарные смеси, где один из компонентов содержит метку, можно получить информацию о промежуточных продуктах изучаемой реакции.

Целью работы является изучение стадий образования аромати­ческих углеводородов при пиролизе, на примере бензола, и выявле­ние методов регулирования их выхода.

Основные этапы работы: изучение кинетики образования бензо­ла при пиролизе; выявление роли этилена и пропилена в образова­нии бензола; выявление роли диеновых углеводородов Сдивинила, пиперилена, циклопентадиена, гексадиенов) в термической аромати­зации; исследование влияния химического состава бензинов и ре­жимных параметров пиролиза на выходы ароматических углеводородов.

Научная новизна работы. Впервые проведено исследование ме­тодом меченых молекул механизма образования бензола при пиролизе. Выполнены исследования по пиролизу индивидуальных меченых этиле­на, пропилена, дивинила, пиперилена и их смесей g н-гексаном.

Показано, что низшие олефины принимают участие в образова­нии бензола через промежуточное получение диеновых углеводородов. В условиях высокотемпературного пиролиза непосредственно из эти­лена и пропилена бензол образуется в незначительных количествах.

Установлено, что диеновые углеводороды - дивинил и пипери- лен - способны переходить друг в друга. Показано, что именно ди­еновые углеводороды являются основными предшественниками арома­тических в условиях пиролиза.

Установлено, что циклопентадиен в присутствии доноров сво­бодных радикалов образует бензол. Циклопентадиен является одним из промежуточных продуктов при образовании ароматических углево­дородов в условиях пиролиза.

Полученные экспериментальные и расчетные термодинамические и кинетические данные согласуются с механизмом образования аро­матических путем последовательного присоединения метальных ради­калов к диеновым углеводородам - дивинилу и циклопентадиену.

Практическая ценность работы. На основании предложенной схемы образования ароматических углеводородов обоснована возмож­ность регулирования их производства в зависимости от химического состава сырья введением в него доноров диеновых углеводородов или метальных радикалов.

На основании исследований смесей по пиролизу модельных угле­водородов и технического сырья различного химического состава ус­тановлено, что наиболее целесообразным для получения ароматичес­ких углеводородов является сырье, содержащее парафиновые и нафте­новые углеводороды в соотношении ~ 2:3 .

Найдены эффективные значения времен контакта для получения максимального выхода ароматических углеводородов. Установлено, что одновременно высокий выход низших олефинов и ароматических углеводородов может быть получен при пиролизе прямогонного бен­зина при 850°С увеличением времени контакта от 0,5 до 1,0 сек. Выход бензола при этом увеличивается на 3,1$, то есть в 1,3 ра­за и составляет 14,2%мас, а выход этилена уменьшается незначи­тельно (на 1,7$) и составляет 33,3$мас.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры и времени контакта на образова­ние ароматических углеводородов при пиролизе различных видов сырья в области температур 600-900°С и времени контакта 0,2-7,2 сек. Отмечено увеличение реакционной способности в отношении бензолооб­разования в ряду этилен <пропилен <ДИВИНИЛ 5:ПИПЄрИЛЄН. С целью установления промежуточных стадий реакции ароматизации использо­ваны углеводороды, меченные радиоактивным изотопом углерода ^С: этилен-**I- 14с,** пропилен-2 **-14с,** дивинил-1,3- **14с,** пиперилен-3- **14с.**
2. Исследован пиролиз этилена, пропилена и бинарных смесей н-гексана с этиленом-I-^C и пропиленом-2-^^С. Установлено, что низшие олефины принимают участие в образовании ароматических угле­водородов. Из сравнения мольных радиоактивностей продуктов пиро­лиза бинарных смесей следует, что получение бензола из этилена и пропилена протекает преимущественно через промежуточное образова­ние дивинила. Согласно данным радиометрического анализа, бензол не является продуктом взаимодействия трех молекул этилена.
3. Исследованы термические превращения дивинила, пиперилена и смесей н-гексан - дивинил-1,3-, этилен-1-^С - дивинил. С по­мощью метода меченых молекул установлено, что основным предшест­венником образования бензола является дивинил. Выход бензола воз­растает с увеличением содержания дивинила в исходной смеси эти­лен - дивинил. Полученные данные позволяют считать, что молеку­лярное взаимодействие этилена с дивинилом при 800°С не играет су­щественной роли в образовании бензола. Характер и количественный состав продуктов пиролиза дивинила и пиперилена показал, что

диены С4 и с5 способны переходить друг в друга, поэтому пиперилен, как и дивинил, вносит существенный вклад в реакцию ароматизации.

Показано, что одним из основных продуктов пиролиза пиперилена является циклопентадиен.

1. Изучены превращения в условиях пиролиза циклопентадиена и его смесей с пропиленом. Установлено, что циклопентадиен, терми­чески устойчивый при 800°С, в присутствии пропилена, являющегося источником радикалов, способен превращаться в бензол. Выход бензо­ла из циклопентадиена возрастает с увеличением содержания в смеси донора радикалов. Полученные данные позволяют считать, что циклопентадиен является одним из промежуточных продуктов реакции ароматизации.
2. Исследованы термические превращения изомеров гексадиена. Показано, что по реакционной способности в отношении бензолооб­разования гексадиены превосходят пиперилен. Основными продуктами превращений гексадиенов при 700°С являются циклопентадиен, ме­тан, этилен и пиперилен. Установлено, что гексадиены не являют­ся промежуточными продуктами при образовании бензола в условиях пиролиза. Полученные данные позволяют считать, что ароматизация гексадиенов протекает через промежуточное образование циклопен­тадиена.
3. На основании полученных экспериментальных и литературных данных предложена схема образования бензола в условиях высокотем­пературного пиролиза. В соответствии с этой схемой дивинил присо­единяет метильный радикал с образованием пентенильного радикала, который может переходить в пиперилен за счет отщепления Н-атома. Полученные данные указывают, что пиперилен в условиях пиролиза образует циклопентадиен. При присоединении метильного радикала

к циклопентадиену образуется метилциклопентенил, который изоме- ризуется в циклогексенил, дальнейшие превращения последнего при­водят к формированию бензола. Проведена оценка термодинамических и кинетических параметров (энтальпий и энергий активации) пред­полагаемых промежуточных реакций ароматизации, которая подтвер­дила вероятность их осуществления.

1. Предлагаемая схема образования бензола подтверждена резуль­татами пиролиза модельной смеси: циклогексана, как источника ди­еновых углеводородов, и изооктана, как донора метильных радикалов. Установлено взаимное активирующее влияние нафтеновых и парафиновых углеводородов, приводящее к увеличению выхода бензола. Найдено оптимальное соотношение парафиновых и нафтеновых углеводородов (приблизительно 2:3) для получения максимального выхода бензола

в условиях пиролиза.

1. Исследован пиролиз прямогонного бензина при 800 и 850°С. Показано, что в соответствии с предлагаемой схемой ароматизации для получения максимального выхода бензола следует создавать условия, способствующие образованию значительных количеств ме­тильных радикалов и диеновых углеводородов. Так, при увеличении температуры процесса от 800 до 850°С и времени контакта от 0,5 до 1,0 сек выход бензола увеличивается примерно в 1,7 раза и составляет *14,2%* мае.
2. Исследован пиролиз бензинов различного химического состава. Показано, что выход бензола при пиролизе зависит от соотношения парафиновых и нафтеновых углеводородов в сырье и увеличивается при приближении этого соотношения к 2:3. Установлено, в соответ­ствии со схемой ароматизации, что выход бензола можно регулиро­вать добавлением к бензину диеновых углеводородов. Выход бензола при пиролизе бензина с добавкой 10% гогаерилена может быть уве­личен примерно в 2 раза.