

Рис. 3. Графічна залежність індексу в'язкості олійно-оливних композицій від ріпакової чи соняшникової олій

Як бачимо з кривих залежності індексу в'язкості від компонентного складу оливно-олійних композицій, використання досліджуваних олій дає змогу істотно підвищити індекс в'язкості. Так, за вмісту в оливно-олійній композиції 10 % мас. ріпакової або соняшникової олії індекс в'язкості можна підвищити до 94 і 104 відповідно.

Подальше збільшення вмісту олії дає змогу отримати оливно-олійні композиції з вищим індексом в'язкості.

**Висновок.** Проведені дослідження показали, що ріпакова чи соняшnikова олія можуть використовуватись як ефективні добавки до нафтових олів з метою отримання високоіндексних змащувальних композицій.

1. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. – М., 1992. 2. Гулямов Ю.М. Програма “Український біодизель”: Міжнародна науково-технічна конференція “Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів”: Тези доп. 12–15 вересня 2005 р., м. Дніпропетровськ. – 2005. – С. 36 – 37. 3. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н., Геленов А.А. Топлива и смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. (Обзорная информация). – Вып. 4–5. – М., 1992. 4. Botz Otto. Application of refined high olein sunflower oil as base fluid: Тези доп. VIII Міжнар. наук.-техн. конф. “Розробка, виробництво та застосування мастильних матеріалів і присадок”. – Бердянськ – Львів, 2003. – С. 24.

УДК 66.092-977

О.М. Мацяк, В.У. Шевчук, Л.В. Баб'як, Май Суан Ба  
Національний університет “Львівська політехніка”

## РОЗДІЛЬНИЙ І СУМІСНИЙ ПІРОЛІЗ ЕТАНУ І ПРОПАНУ

© Мацяк О.М., Шевчук В.У., Баб'як Л.В., Май Суан Ба, 2006

**Вивчено закономірності роздільного і сумісного піролізу етану і пропану за температури 850 °С і рекомендовано оптимальний варіант здійснення промислового процесу піролізу названих вуглеводнів.**

**The regularities of separate and joint pyrolysis of ethane and propane have been studied at 850 °C. The optimal variant of industrial pyrolysis process has been recommended.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Нижчі алкени – етилен і пропілен – отримують в промисловому масштабі високотемпературним піролізом газоподібних та рідких вуглеводнів. Загальне світове виробництво етилену становить ~60 млн. тонн/рік, пропілену ~30 млн. тонн/рік [1]. В Україні на калузькому концерні “Лукор” працює виробництво нижчих алкенів піролізом бензину і легких газойлевих фракцій. Вартість нижчих алкенів, отримуваних шляхом піролізу, визначає техніко-економічні показники багатьох нафтохімічних виробництв, сировиною для яких є етилен і пропілен.

Тому розробка нових і вдосконалення існуючих процесів високотемпературного піролізу вуглеводнів з метою зниження собівартості етилену і пропілену має важливе значення для подальшого розвитку нафтохімічної промисловості.

За високотемпературного піролізу вуглеводневої сировини кінцева суміш продуктів реакції містить поряд з алкенами водень, арени, метан, етан, пропан. Для збільшення виходу основних цільових продуктів – етилену і пропілену, етан і пропан після розділення продуктів реакції знову направляють на піроліз. У зв'язку з цим виникає проблема оптимізації процесу піролізу названих вуглеводнів на промислових установках одержання нижчих алкенів.

**Аналіз досліджень та публікацій.** Закономірності піролізу індивідуальних алканових вуглеводнів  $C_1$ - $C_6$  достатньо вивчені і описані в багатьох оригінальних роботах і монографіях [2, 3, 4].

Термічна стійкість алканових вуглеводнів зменшується зі збільшенням їх молекулярної маси. За піролізу чистого пропану задана глибина перетворення вихідного компонента досягається за нижчої температури (для заданого часу реакції) або за меншого часу реакції (за заданої температури), ніж за піролізу чистого етану.

Аналіз літературних джерел показує, що за заданого тиску оптимальні умови перебігу реакцій термічного перетворення етану і пропану (температура, час реакції), за яких досягаються мінімально можливі сумарні питомі сировинні і енергетичні затрати в розрахунку на одержувані цільові продукти (етилен і пропілен), відрізняються між собою.

За сумісного піролізу вуглеводнів завдяки радикально-ланцюговому механізму процесу проявляється взаємний вплив компонентів на перебіг їх термічного перетворення. В зв'язку з цим розрахувати з достатньою точністю склад продуктів реакції сумісного піролізу етану і пропану, враховуючи результати термічного перетворення індивідуальних компонентів і простого правила адитивності, неможливо.

З більшою достовірністю можна розрахувати склад продуктів піролізу суміші етану і пропану під час використання математичних моделей, які ґрунтуються на дослідженні детального механізму термічного перетворення вуглеводнів, в тому числі проміжних продуктів [5]. Однак і в цьому випадку спостерігається розходження експериментальних і розрахункових результатів. Це пов'язано з великою кількістю кінетичних параметрів елементарних реакцій (декілька сотень) і недостатньою точністю їх числових значень. Думки дослідників і розробників процесів одержання нижчих алкенів стосовно доцільності роздільного чи сумісного піролізу етану і пропану не збігаються. У [6] вказується, що вихід етилену за сумісного піролізу етану і пропану зменшується

порівняно з тим, коли названі вуглеводні перетворюються окремо до такої самої глибини перетворення. Натомість в [5] показано, що за сумісного піролізу етану і пропану вихід етилену зростає на 1,5 % відн. порівняно з роздільним піролізом цих вуглеводнів. Ймовірно, що вказані розходження пов'язані з різним співвідношенням етану і пропану в сумішах, які подавались на піроліз.

Під час промислового здійснення процесу піролізу рідкої вуглеводневої сировини – бензинових та газойлевих фракцій – мольне співвідношення утворюваних етану та пропану  $C_3H_8:C_2H_6$  не більше від 1:4. Звичайно, на вказаних виробництвах процес піролізу етану проводять в окремій печі (етанова піч) в інтервалі температур 840–860 °С. Піроліз пропану можна проводити сумісно з етаном або в окремій печі за інших умов. Очевидно, роздільний піроліз доцільно проводити лише в тому випадку, коли сумарна селективність утворення цільових продуктів (етилену і пропілену) за достатньої глибини перетворення сировини буде значно більша, ніж за сумісного піролізу етану і пропану. Якщо сумарна селективність утворення цільових продуктів за сумісного піролізу етану і пропану близька або більша, ніж за їх роздільного піролізу, то економічно доцільніше проводити сумісний піроліз.

**Мета роботи** – вивчити закономірності роздільного і сумісного піролізу етану і пропану за температури 850 °С і рекомендувати оптимальний варіант здійснення промислового процесу піролізу названих вуглеводнів.

**Експериментальна частина.** Дослідження процесу піролізу етану і пропану та їх суміші проводились на лабораторній установці проточного типу за температури 850 °С і атмосферного тиску. Вихідна газова сировина з ємності подавалась в реактор, розташований в трубчастій електричній печі. Після виходу з реакційної зони продукти реакції охолоджувались і через транспортні шланги виводились в атмосферу. З потоку продуктів реакції систематично відбирались проби для їх аналізу.

Реактором була тонкостінна кварцова трубка з внутрішнім діаметром 4,1 мм. Замірялась температура зовнішньої стінки реакційної трубки. Довжина ізотермічної ділянки нагрівання в печі становила 20 см.

Витрата сировини за одиницю часу замірялась реометром. Час перебування газової суміші в зоні реакції (час реакції) розраховували, враховуючи об'єм реакційної трубки в ізотермічній ділянці печі; витрати сировини і температури реакційної зони; час реакції знаходився в межах 0,2–0,8 с. Згідно з розрахунками тепло- і масопередачі, за вказаних умов час нагрівання вихідної газової сировини до температури, дуже близької до температури зовнішньої стінки реактора (різниця температур газу і стінки реактора не перевищує 5 °С), в декілька разів менша від вказаного вище часу реакції. В реакційній зоні реалізується ізотермічний режим реактора ідеального витіснення.

Вивчався процес піролізу етану, пропану і суміші цих вуглеводнів складу (% об.):  $C_2H_6$  – 80,  $C_3H_8$  – 20. Аналіз вихідної суміші і продуктів реакції ( $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_4+$ ) проводився на газовому хроматографі ЛХМ-72 з полум'яно-іонізаційним детектором. Сталева колонка завдовжки 2,5 м з внутрішнім діаметром 4 мм, заповнена оксидом алюмінію (фракція 0,25–0,315 мм), на який нанесено 4 % мас. поліметилсилоксанової рідини ПМС-100. Температура термостата колонок становить 323 К. Газ-носії – водень, витрата через колонку дорівнює приблизно 0,55 см<sup>3</sup>/с. Витрата повітря дорівнює приблизно 5,5 см<sup>3</sup>/с. Дозування газової суміші здійснюється дозатором хроматографа (об'єм дози – 0,5 см<sup>3</sup>).

Водень аналізували на хроматографі ЛХМ-72 з детектором за теплопровідністю на колонці, заповненій активованим вугіллям марки СКТ. Колонка сталева з внутрішнім діаметром 4 мм та завдовжки 1,5 м. Температура термостата колонок – 323 К. Газ-носії – азот, витрата через колонку – приблизно 0,55 см<sup>3</sup>/с. Дозування газової суміші здійснювали дозатором хроматографа (об'єм дози 0,3 см<sup>3</sup>).

Враховуючи визначений хімічний склад сировини і продуктів реакції, розраховували ступінь перетворення вихідних компонентів, селективність утворення етилену і пропілену і їх вихід, сумарну селективність утворення цільових продуктів в розрахунку на прореаговану сировину. Результати експериментальних досліджень наведено в табл. 1.

**Аналіз одержаних експериментальних результатів.** *Роздільний піроліз етану і пропану* (табл. 1).

## Роздільний піроліз етану і пропану

Час реакції, с	Склад продуктів, % об.							Ступінь перетворення вуглеводню, %	Вихід етилену, %	Вихід пропілену, %	Селективність утворення етилену, %	Селективність утворення пропілену, %	Сумарна селективність, %
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4+</sub>	H <sub>2</sub>						
Піроліз етану													
0,28	4,34	17,60	34,34	0,15	0,25	3,0	35,62	69	61	-	88	-	88
0,40	5,46	16,19	34,80	0,15	0,25	3,15	35,66	71	61	-	86	-	86
0,47	6,32	13,2	36,19	0,15	0,50	3,2	36,33	77	64	-	84	-	84
0,78	6,82	10,82	36,89	0,30	1,00	3,3	39,10	81	65	-	80	-	80
Піроліз пропану													
0,22	30,63	1,50	27,84	6,00	7,00	3,00	24,04	87	40	15	46	17	63
0,33	32,24	1,58	29,00	5,10	6,75	3,20	22,13	89	41	14	46	16	62
0,38	33,23	1,58	29,00	3,90	5,50	3,25	23,53	91	43	12	47	13	60
0,64	34,22	1,58	29,35	3,00	4,75	3,31	23,78	93	44	11	47	12	59



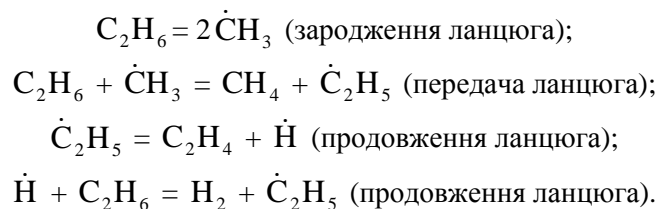
Отримані результати досліджень піролізу етану і пропану узгоджуються з літературними даними. За піролізу етану зі збільшенням часу реакції збільшується ступінь перетворення вихідного компонента і зменшується селективність утворення етилену; в межах вказаного часу реакції до 0,78 с вихід етилену зростає. За піролізу пропану зі збільшенням часу реакції і відповідним збільшенням ступеня перетворення вихідного компонента селективність утворення пропілену і сумарна селективність утворення цільових продуктів зменшуються, селективність утворення етилену змінюється неістотно. За вказаної температури 850 °С і однакового часу реакції ступінь перетворення етану менший, ніж ступінь перетворення пропану.

*Сумісний піроліз етану і пропану* (табл. 2).

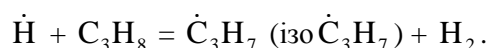
Порівняльний аналіз роздільного і сумісного піролізу етану і пропану показує, що для однакового часу реакції за сумісного піролізу ступінь перетворення етану менший, а пропану більший, ніж за їх роздільного піролізу. За майже однакового часу реакції (0,38–0,4 с) (табл. 2) ступінь перетворення чистого етану становить 71 %, в суміші з пропаном – 67 %; ступінь перетворення чистого пропану – 91 %, в суміші з етаном – 97 %.

Окрім того, слід зазначити, що склад продуктів термічного перетворення пропану залежить від вмісту етану у вихідній суміші. За піролізу чистого пропану паралельно утворюються етилен і пропілен. Як бачимо з табл. 1, селективність утворення пропілену становить 12–17 %. За піролізу суміші пропану і етану селективність утворення пропілену з пропану не перевищує 2 %.

Вказані особливості сумісного піролізу етану і пропану (гальмування реакції розкладу етану, прискорення реакції розкладу пропану і зміна складу продуктів його перетворення), очевидно, зумовлені радикально-ланцюговим механізмом процесу піролізу вуглеводнів. За термічного перетворення етану стадії зародження, передачі і продовження ланцюга включають такі елементарні реакції:

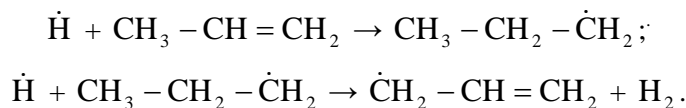


Основними ведучими радикалами за піролізу етану є  $\dot{\text{H}}$  і  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ . За наявності в реакційній суміші пропану найбільш активний радикал  $\dot{\text{H}}$  взаємодіє з пропаном згідно з реакцією



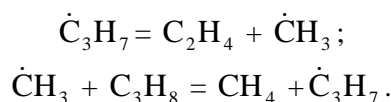
Внаслідок такої взаємодії прискорюється розклад пропану.

Інгібуючий ефект пропану стосовно піролізу етану ймовірно зумовлений взаємодією активного радикала  $\dot{\text{H}}$  з пропіленом, який утворюється за піролізу пропану:



В обох випадках замість активного радикала  $\dot{\text{H}}$ , який є ведучим за піролізу етану, утворюються менш активні радикали – пропільний  $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$  і алільний  $\dot{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ . Це призводить до зменшення швидкості перетворення етану.

Домінуюча роль реакції утворення етилену з пропану за сумісного піролізу етану і пропану, мабуть, зумовлена протіканням вищеописаної реакції радикала  $\dot{\text{H}}$  з  $\text{C}_3\text{H}_6$  з утворенням радикала  $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$ . Радикал  $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$  в кінцевому рахунку розкладається з утворенням етилену і метану за реакціями:





Таблиця 2

## Піроліз суміші (об'ємне співвідношення етан : пропан = 4:1 )

Час реакції, с	Склад продуктів , % об.							Ступінь перетворення пропану, %	Ступінь перетворення етану, %	Вихід етилену, %	Вихід пропілену, %	Селективність утворення етилену, %	Селективність утворення пропілену, %	Сумарна селективність, %
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4+</sub>	H <sub>2</sub>							
0,27	12,65	15,75	31,78	0,45	0,75	3,0	35,62	96	65	52	2	83	2	85
0,39	13,76	14,61	32,02	0,30	0,50	3,15	35,66	97	67	52	1	80	1	81
0,45	14,14	13,20	32,48	0,15	0,50	3,2	36,33	99	70	54	1	78	1	79
0,75	15,72	8,62	32,94	0,06	0,25	3,3	39,10	99	79	58	1	74	1	75





Як вказувалось вище, для оцінки доцільності реалізації в промисловому масштабі роздільного чи сумісного піролізу найважливіше значення має сумарна селективність утворення цільових продуктів за заданої достатньої глибини перетворення вихідної сировини.

Як зрозуміло з наведених даних, за сумісного піролізу етану і пропану, часу реакції 0,39 с сумарна селективність утворення цільових продуктів становить 87 %, причому з цільових продуктів переважно утворюється етилен. За роздільного піролізу і майже такого самого часу реакції 0,4–0,38 с досягається близький ступінь перетворення етану 71 % і пропану 91 %. Селективність утворення етилену з етану – 86 %, сумарна селективність утворення цільових продуктів з пропану – 60 %. Згідно з розрахунком за роздільного піролізу і мольного співвідношення пропану і етану, які подаються окремими потоками в реактори, 1:4, сумарна селективність утворення етилену і пропілену становить ~80 %.

Отже, для заданих умов піролізу і співвідношення етану і пропану сумарна селективність утворення цільових продуктів фактично однакова за роздільного і сумісного піролізу. За сумісного піролізу утворюється насамперед етилен, а за роздільного піролізу з пропану, окрім етилену, утворюється пропілен.

Як бачимо, за вказаного мольного співвідношення  $C_3H_8:C_2H_6 = 1:4$  сумарна селективність утворення цільових продуктів ~80% близька до селективності утворення етилену з етану ~86%. Очевидно, і за мольних співвідношень  $C_3H_8:C_2H_6$ , менших за 1:4, сумарна селективність утворення цільових продуктів буде фактично однаковою для сумісного і роздільного піролізу, оскільки вона визначається насамперед селективністю утворення етилену з етану.

Ціни на етилен і пропілен, в тому числі світові ціни, відрізняються неістотно. Тому у промисловому виробництві нижчих алкенів шляхом піролізу рідкої вуглеводневої сировини доцільно здійснювати сумісний піроліз етану і пропану, які виділяються з продуктів реакції.

**Висновок.** За роздільного і сумісного піролізу етану і пропану і мольного співвідношення  $C_3H_8:C_2H_6 \leq 1:4$  сумарна селективність утворення етилену і пропілену з вихідної сировини фактично однакова. За сумісного піролізу етану і пропану насамперед утворюється етилен, за роздільного піролізу з пропану, окрім етилену, утворюється пропілен.

1. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л. и др. *Пиролиз углеводородного сырья.* – М., 1987. 2. *Химия нефти и газа / Под ред. В.А. Проскуракова.* – М., 1989. 3. Жоров Ю.М. *Кинетика промышленных органических реакций.* – М., 1989. 4. Магарил Р.З. *Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов.* – М., 1970. 5. Froment G.F., Van de Steine B.O., Sumedha O. *Selectivities and yields in cocracking ethane and propane // Oil and Gas J.*–1979.– V. 77, № 16.– P. 87–90. 6. Froment G.F., Van de Steine B.O., Van Damme P.S. *Thermal cracking of ethane and ethane-propane mixtures // Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Devel.*– 1976. – V.15, № 4. – P. 495–504.