

MODEL HYDROGENACE DIENŮ V PYROLYZNÍM BENZINU

JIRÍ HANIKA^a a JAROMÍR LEDERER^b^aÚstav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bChemopetrol a.s., 436 70 Litvínov

Došlo dne 19.II.1999

Klíčová slova: hydrogenace, dieny, pyrolyzní benzin, zkrápěný reaktor

Obsah

1. Úvod
2. Kinetický model hydrogenace směsi dienů
3. Zpracování experimentálních dat
4. Vliv charakteru dvojné vazby na její reaktivitu
5. Závěr

1. Úvod

Hlavní monomery pro výrobu polyolefinů - ethylen a propylen, se vyrábějí v a.s. Chemopetrol Litvínov pyrolyzou uhlovodíkových směsí. Při tomto procesu však vzniká pestrá reakční směs produktů obsahující olefiny, dieny a aromatické uhlovodíky, která se následně destiluje na pyrolyzní frakce s různým bodem varu. Kvůli dalšímu zpracování vyšších pyrolyzních frakcí v jednotce hydrogenační dealkylace alkylaromatů a při úvahách o možném recyklování vyšších pyrolyzních frakcí zpět do pyrolyzního procesu je však nezbytné přítomné dieny selektivně zhydrogenovat. Tyto látky jsou velmi reaktivní, snadno polymerují a jsou považovány za prekurzory tvorby nežádoucích uhlíkových úsad při jejich opětovném zpracování v pyrolyzních reaktorech. Hydrogenace se provádí za zvýšeného tlaku vodíku (4,3 MPa) a proto lze s využitím platnosti Henryho zákona předpokládat, že všechny reakce probíhají při jeho stejné koncentraci v kapalné reakční směsi.

Parciální hydrogenace dienů (butadien, isopren, pentadien, cyklopentadien) na příslušné alkeny se obvykle provádí v kapalné fázi v reaktorech se zkrápěnou vrstvou palladiového katalyzátoru (např.¹²). Jedná se o následné reakce, přičemž v kinetických experimentech s analogickými uhlovodíky - cyklooligomery butadienu³⁻⁵ bylo ukázáno, že přeměna dienů probíhá rychle, zatímco následující konverze monoolefinů probíhá podstatně pomaleji, dokud dieny nevymizí z reakční směsi. Násobek v reaktivitě obou skupin uhlovodíků dosahuje až jednoho řádu^{1,3-5}. V reakční směsi dochází ke konkurenční adsorpci mnoha složek na povrchu katalyzátoru, což vede obvykle k tomu, že je možné reakční systém popsat souborem kinetických rovnic prvního řádu s ohledem na jednotlivé reakční složky^{4,5}.

Cílem předložené studie bylo navrhnout pseudoizotermní model, popisující chování hydrogenačního reaktoru na tzv. jednotce DPG, ve kterém byl lehký pyrolyzní benzin hydrogenován společně s určitým přídatkem C4 pyrolyzní frakce, obsahující cca 45 % butadienu, 25 % isobutylenu, 15 % 1-butenu, 10 % 2-butenů a malá množství butanu, isobutanu a C₃, resp. C₅ uhlovodíků. Pro komplexní model byly na základě kinetického rozboru hledány nejpravděpodobnější hodnoty rychlostních konstant všech individuálně probíhajících hydrogenačních kroků. V soulase s dřívějšími studiemi (např.^{1,4,5}) bylo předpokládáno, že všechny dílčí reakce jsou prvního řádu. Takový předpoklad je zřejmě oprávněný, pokud všechny reakční složky si vzájemně konkurují při adsorpci na povrchu katalyzátoru, přičemž žádná z nich není v reakční směsi dominantní z hlediska koncentrace nebo afinity k adsorpci na daném katalyzátoru². Současně bylo předpokládáno, že vliv vnitřní difuze na průběh všech dílčích reakcí je potlačen, protože použitý palladiový katalyzátor byl svojí aktivní složkou povrchově impregnován (typ „egg-shell“). Rozbor vlivu distribuce aktivní složky na uplatnění vnitřní difuze byl proveden např. v práci Haniky a Sporky⁶.

2. Kinetický model hydrogenace směsi dienů

V reakčním systému byl uvažován^{7,8} sled nezávisle probíhajících hydrogenací, přičemž nebyly uvažovány žádné izomerizační reakce (*cis-trans* izomerizace, migrace dvojné vazby). Všechny uvažované reakční složky a příslušné reakční produkty jsou uvedeny v tabulce I, kde jsou také označeny rychlostní konstanty k_i dílčích hydrogenací a uvedeny jejich konečné hodnoty po zpracování provozních dat. V několika případech bylo kvůli zjednodušení modelu předpokládáno, že reaktivita stejně substituované dvojné vazby je stejná (např. hydrogenace 1-butenu a 1-pentenu, 1,3-butadienu a 1,3-pentadienu). Hydrogenační reakce byly rovněž doplněny o monomerizaci dicyklopentadienu na cyklopentadien (konstanta k_{10}), která za střední teploty v reaktoru (417 K) probíhá značnou rychlostí. Současně byl uvažován konstantní tlak vodíku při hydrogenaci. V takovém případě lze reakční soustavu popsat soustavou diferenciálních rovnic, jejichž počet odpovídá počtu reakčních složek. Závisle proměnnými jsou koncentrace reakčních složek (složení reakční směsi) a nezávisle proměnnou je kinetická souřadnice W/F , která vyjadřuje zatížení katalyzátoru a je úměrná axiální souřadnici reaktoru:

$$dc_j / d(W/F) = \sum (-1)^m k_j c_j \quad (1)$$

Soustavu uvedených bilančních rovnic, v nichž sumace zahrnuje všechny reakce, kterými složka j vzniká nebo zaniká, doplňují počáteční podmínky, vyjadřující složení nastříkované reakční směsi:

$$c_j = c_j^0 \quad j = 1, \dots, n \quad (2)$$

Tabulka I

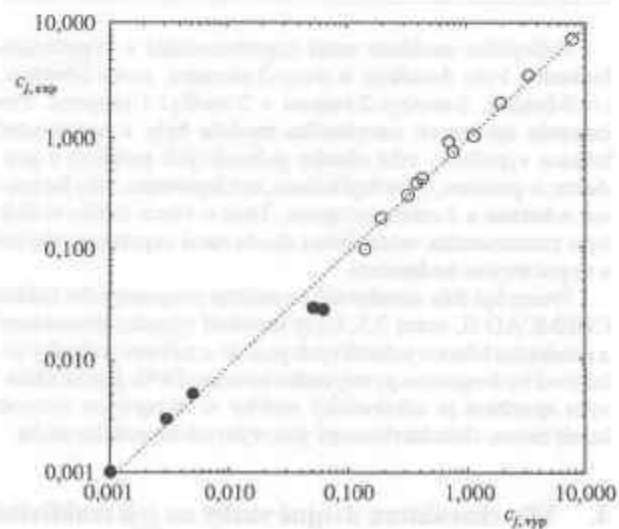
Hodnoty rychlostních konstant po konečné aproximaci pro pseudoizotermní reaktor (střední teplota 417 K, tlak 4,3 MPa)

Hydrogenace		Rychlostní konstanta	
složka	produkt	označení	hodnota [kg/h.kg _{kat}]
1,3-Butadien	<i>cis</i> -2-buten		0,09
1,3-Butadien	n-butan	k_2	0,00
1,3-Butadien	<i>trans</i> -2-buten	k_3	0,32
1,3-Butadien	1-buten		8,84
<i>cis</i> -2-Buten	n-butan	k_5	0,00
<i>trans</i> -2-Buten	n-butan	k_6	0,00
1-Buten	n-butan	k_7	1,49
2-Methyl-1-propen	2-methylpropan	k_8	0,30
Styren	ethylbenzen		5,08
Dicyklopentadien	cyklopentadien	k_{10}	6,80
Cyklopentadien	cyklopentan	ku	0,80
Cyklopentadien	cyklopenten	k_{12}	0,13
Cyklopenten	cyklopentan	kn	0,00
2-Methyl-1,3-butadien	2-methyl-1-buten	ku	0,26
2-Methyl-1,3-butadien	2-methyl-2-buten	k_{15}	0,30
2-Methyl-1-buten	2-methylbutan	k_{16}	0,00
2-Methyl-2-buten	2-methylbutan	kn	0,00
2-Methyl-1,3-butadien	2-methylbutan	k_{18}	7,05
1,4-Pentadien	1-penten	k_{19}	12,00
1-Penten	n-pentan	k_{20}	0,90
1,4-Pentadien	n-pentan	kn	4,00
<i>cis</i> -1,3-Pentadien	<i>cis</i> -2-penten	$k_{22} = k_{21}$	0,09
<i>cis</i> -2-Penten	n-pentan	k_{23}	0,00
<i>cis</i> -1,3-Pentadien	n-pentan	k_{24}	0,04
<i>trans</i> -1,3-Pentadien	<i>trans</i> -2-penten	$k_{25} = k_3$	0,32
<i>trans</i> -2-Penten	n-pentan	k_{26}	0,00
<i>trans</i> -1,3-Pentadien	n-pentan	k_{27}	0,00

Symbole v kinetických rovnicích značí: i - reakce; j - reakční složka; n - počet hydrogenovaných složek; $m = 0$, resp. 1 pro vznik, resp. zánik složky j reakcí i .

3. Zpracování experimentálních dat

Kinetický model byl založen na představě, že v systému probíhá 18 paralelních reakcí prvního řádu při střední teplotě 417 K a průměrném tlaku 4,3 MPa. Vyhodnocení provozních měření, při kterých byl při různém složení nástřiku (tj. při různém poměru C4 frakce a pyrolyzního benzínu) monitorován obsah složek v reakčním produktu, bylo provedeno metodou pokusu a omylu⁷⁸. Při výpočtu byly upravovány přímo hodnoty rychlostních konstant, pro které bylo dosaženo přijatelného souhlasu mezi vypočtenou a naměřenou hodnotou koncentrace jednotlivých složek na výstupu z reaktoru. Pro ilustraci správnosti navrženého modelu pseudoizotermního reaktoru je na obrázku 1 dokumentována velmi dobrá shoda mezi experimentálním a vypočteným složením reakční směsi na výstupu z reaktoru pro vybrané provozní měření. Údaje svědčí o dosažení velmi blízkých hodnot koncentrací jak dienu, tak alkenů.



Obr. 1. Experimentální ($c_{j,exp}$) a vypočtené ($c_{j,vyp}$) hodnoty koncentrace dienu a alkenů v produktu hydrogenace (• dieny, ○ olefiny)

Tabulka II

Porovnání relativních rychlostních konstant dienu a alkenů (hodnoty vztaženy k nejrychlejší reakci); střední teplota 417 K

Hydrogenace		Rychlostní konstanta		
složka	produkt	označení	hodnota	
1,4-Pentadien	1-penten	k'_{19}	1	
1,3-Butadien	1-buten	k'_4	0,74	
2-Methyl-1,3-butadien	2-metylbutan	k'_{18}	0,59	
Dicyklopentadien	cyklopentadien	k'_{10}	0,57 ^{a)}	
Styren	ethylbenzen	k'_9	0,42	
1,4-Pentadien	n-pentan	k'_{21}	0,33	
1-Buten	n-butan	k'_7	0,13	
1-Penten	n-pentan	k'_{20}	0,08	
Cyklopentadien	cyklopentan	fc'_i	0,07	
1,3-Butadien	<i>trans</i> -2-buten	fc'_3	0,026	
<i>trans</i> -1,3-Pentadien	<i>trans</i> -2-penten	k'_{25}	0,026	
2-Methyl-1-propen	2-methylpropan	k'_8	0,025	
2-Methyl-1,3-butadien	2-methyl-1-buten	k'_{14}	0,02	
2-Methyl-1,3-butadien	2-methyl-2-buten	k'_{15}	0,02	
Cyklopentadien	cyklopenten	k'_{12}	0,01	
1,3-Butadien	<i>cis</i> -2-buten	k'_1	0,008	
<i>cis</i> -1,3-Pentadien	<i>cis</i> -2-penten	k'_{22}	0,007	
<i>cis</i> -1,3-Pentadien	n-pentan	k'_{24}	0,003	

^a Monomerizace dicyklopentadienu na cyklopentadien

Tabulka III

Hodnoty substituentů pro 1-alkeny

Alken	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	k_i	$\Sigma\sigma^*$	ΣE_s
1-Buten	H	H	H	ethyl	0,13	1,37	3,65
1-Penten	H	H	H	propyl	0,08	1,36	3,36
2-Methyl-1-propen	H	H	methyl	methyl	0,03	0,98	2,48
Styren	H	H	H	fenyl	0,42	2,07	1,17

Nejlépšeho souhlasu mezi experimentální a vypočtenou hodnotou bylo dosaženo u *trans*-2-pentenu, *trans*-2-butenu, *cis*-2-butenu, 2-methyl-2-butenu a 2-methyl-1-propenu. Pro kontrolu správnosti navrženého modelu byly z hmotnostní bilance vypočteny také obsahy jednotlivých parafinů v produktu: n-pentanu, 2-metylbutanu, cyklopentanu, ethylbenzenu, n-butanu a 2-methylpropanu. Také u všech těchto složek byla zaznamenána velmi dobrá shoda mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami.

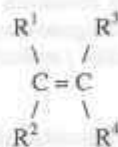
Proces byl dále simulován s využitím programového balíku CHEMCAD-II, verze 2.5, který umožnil výpočet hmotnostní a entalpické bilance jednotlivých proudů a zařízení jednotky selektivní hydrogenace pyrolyzního benzínu DPG, jejímž klíčovým aparátem je adiabatický reaktor se zkrápnou vrstvou katalyzátoru, charakterizovaný pístovým tokem reakční směsi.

4. Vliv charakteru dvojně vazby na její reaktivitu

Z důvodu lepšího porovnání rychlostí hydrogenace jednotlivých složek byly získané hodnoty rychlostních konstant

normalizovány a jsou podle velikosti seřazeny do tabulky II. Relativní rychlostní konstanty byly vztaženy k nejrychlejší reakci, která v hodnoceném systému probíhá, tj. k hydrogenaci 1,4-pentadienu na 1-penten.

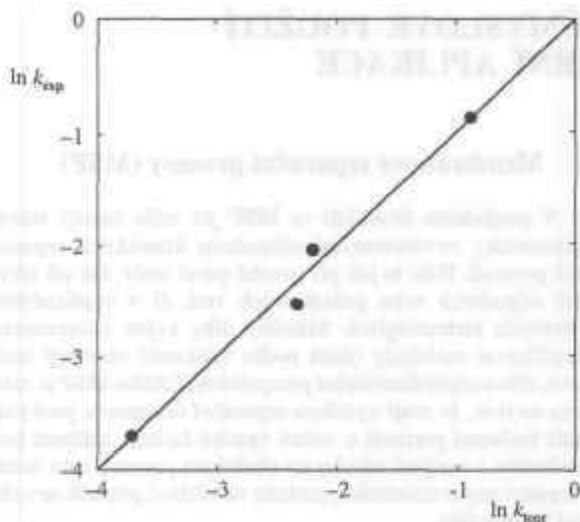
V případě porovnávání reaktivity 1-alkenů se obvykle předpokládá^{11,12}, že alkeny se stejně substituovanou dvojnou vazbou se hydrogenují srovnatelnou rychlostí. Při korelaci kinetických dat se vychází z parametrů pro sterické a polární vlivy¹⁰. Substituenty dvojně vazby jsou označeny podle vzorce:



Konstanty modifikované Taftovy rovnice jsou pak dány součtem příspěvků polárního σ^* a sterického E_s vlivu jednotlivých substituentů R¹, R², R³ a R⁴, následující tabulka III uvádí výpočet polárních a sterických vlivů na hydrogenační reaktivitu, vyjádřenou logaritmem relativní rychlostní konstanty, pro substituované dvojně vazby v řadě 1-alkenů. Stejný postup byl poprvé navržen v práci¹¹.

Data uvedená v tabulce III byla zpracována rovněž metodou dvojitě lineární regrese, která ukázala velice pěkný souhlas mezi vypočtenými (podle regresní rovnice) a naměřenými hodnotami logaritmu rychlostní konstanty v řadě 1-alkenů (1-buten, 1-penten, 2-methyl-1-propen a styren, viz obrázek 2). Získaná regresní rovnice má pak následující tvar:

$$\ln k = -7,39 + 2,97 a^* + 0,306 E_s \quad (3)$$



Obr. 2. Porovnání teoretických rychlostních konstant hydrogenace 1-alkenů vypočítaných podle rovnice (3) s experimentálními konstantami

Vysoká hodnota korelačního koeficientu (0,986) svědčí o silném vztahu mezi reaktivitou dvojné vazby a charakterem její substituce.

5. Závěr

Výsledky studie ukázaly, že lze v hydrogenační jednotce s roční kapacitou až 200 000 tun pyrolyzního benzínu zpracovávat navíc i určité množství C_4 frakce a dále potvrdily adekvátnost kinetického modelu k popisu provozních dat z jednotky selektivní hydrogenace dienů ve směsi pyrolyzního benzínu a C_4 frakce. Dá se tedy říci, že dieny v obou technologických proudech lze hydrogenovat současně, přičemž větší možnost přidavku recyklované C_4 frakce do pyrolyzního benzínu je však omezena teplotním nárůstem v loži katalyzátoru (maximální provozní teplota činí 483 K).

Model je založen na představě simultánního nezávislého průběhu dílčích hydrogenací jednotlivých složek směsi. Kinetický rozbor provozních dat potvrdil dobrou selektivitu používaného palladiového katalyzátoru pro hydrogenaci dienů v C_4 frakci a v lehkém pyrolyzním benzínu. Ukázalo se, že rychlost hydrogenace dvojné vazby za podmínek procesu je dobře korelovatelná se stupněm její substituce a současně klesá v následujícím pořadí:

vinylová skupina > konjugovaná dvojná vazba >

> pětičlenný kruh >> trans dvojná vazba > cis dvojná vazba

Autoři děkují Grantové agentuře ČR za částečnou finanční podporu při zpracování této práce, grant č. 104/99/1479.

LITERATURA

- Somers A., Shah Y. T., Paraskos J.: Chem. Eng. Sci. 31, 759 (1976).
- Goossens E., van den Brink F., Donker R. A.: 1st Int. Symp. Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fraction, Oostende, Belgium, February 17-19, 1997.
- Sporka K., Hanika J., Růžička V., Pouček J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 38, 166 (1973).
- Hanika J., Sporka K., Růžička V.: Sborník VŠCHT Praha C23, 47 (1976).
- Hanika J., Svoboda I., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 46, 1031 (1981).
- Hanika J., Sporka K.: Chem. Prum. 34, 182 (1984).
- Hamplová M.: Diplomová práce. VŠCHT, Praha 1991.
- Hanika J., Hamplová M.: Model hydrogenace dienů v pyrolyzním benzínu. 39. konference CHISA '92, Seč u Chrudimi, 9.-11.9.1992.
- Hanika J., Lederer J.: Simultaneous Hydrogenation of Dienes and Olefins using Palladium Catalyst in Plant Trickle Bed Reactor. 1st Eur. Congress on Catalysis, Montpellier, September 12-17, 1993.
- Taft R. W.: Steričeské efekty v organické chemii (Newman M. S., ed.), kap. XIII. Izd. Inostr. Lit., Moskva 1960.
- Červený L.: Kandidátská disertační práce. VŠCHT, Praha 1969.
- Červený L., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 1570 (1969).

J. Hanika^a and J. Lederer^b (^aDepartment of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, ^bChemopetrol Inc., Litvínov): **Model of Diene Hydrogenation in Pyrolysis Gasoline**

A kinetic model of hydrogenation of a diene-olefin multi-component reaction system, pyrolysis gasoline and the C_4 -hydrocarbon fraction was evaluated. Identification of kinetic constants of 18 individual reactions by a trial and error method was based on plant experiments carried out in a trickle-bed reactor of a DPG unit for selective hydrogenation of dienes using palladium/alumina catalyst CHEROX 40-05. All individual reactions were first order with respect to reaction components and the reaction system was described as pseudo-isothermal (411 K). Simultaneous hydrogenation of all dienes and olefins in the feed made it possible to compare the double bond reactivities in dependence on molecular structure of individual hydrocarbons. Hydrogenation rates of the double bond decrease in the following order: vinyl group > conjugated double bond > double bond in a five-membered ring >> trans double bond > cis double bond. A dicyclopentadiene depolymerization to cyclopentadiene and subsequent hydrogenation to cyclopentene were also observed.