

УДК 542.343+547.27+547.21

ПАРАФИНИСТЫЕ НЕФТИ КЕНКИЯКСКОГО И КАРАГАНДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ СОСТАВ ИХ БЕНЗИНОВ

Н.У. Алиев, Г.С. Сахатова

Университет им. Сулеймана Демиреля, г. Алматы, Казахстан

E-mail: aliev_n_50@mail.ru

Исследованы нефти месторождений Кенкияк и Караганда (Казахстан), а также проведен анализ индивидуального углеводородного состава их бензинов, на основании которого бензины названных нефтей рекомендованы в качестве сырья риформинга.

Ключевые слова:

Физико-химическая характеристика нефтей, углеводородный состав бензинов.

Key words:

Physical and chemical characteristics of oils, hydrocarbon composition of gasoline.

В связи с необходимостью перекачки казахстанской нефти по магистральным трубопроводам на мировой рынок и её переработки в перспективе в Казахстане необходимы детальные и систематические исследования химического состава и технологической характеристики как нефти в целом, так и отдельных ее фракций.

Известно, что метод структурно-группового анализа бензинов не дает полного представления об их индивидуальном углеводородном составе. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств высокопарафинистых нефтей кенкиякского и карагандинского месторождений (Казахстан) и анализ индивидуального углеводородного состава производных от них бензинов (н.к. – 150 °С).

Анализ бензина проводили по методам, включающим адсорбционное разделение на силикагеле [1] с последующим применением хроматографических методов [2, 3]. Анализ вели на хроматографе Цвет-2–65, используя капиллярную колонку длиной 50 см и внутренним диаметром 0,25 см, в качестве неподвижной фазы применяли динонилфталат.

Физико-химические характеристики нефтей месторождения Кенкияк, отобранных из скважины Г-90, и месторождения Караганда, отобранных из скважины Г-4, представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что указанные нефти малосернистые.

Содержание в бензине кенкиякской нефти парафиновых углеводородов – 67,25 %, нафтеновых – 28,02 %, ароматических – всего лишь 4,73 % и, соответственно, в карагандинской нефти: 69,48, 21,18, 9,54 %.

В табл. 2 представлены результаты и исследования углеводородного состава бензинов вышеописанных нефтей, из которых видно, что в бензине кенкиякской нефти содержание парафиновых углеводородов нормального строения и изостроения разнятся незначительно (27,05 и 30,29 %), циклопентановых – 15,08 %, циклогексановых – 12,94 % и всего лишь 4,73 % ароматических.

Однако несколько иное их распределение (табл. 3) в нефти месторождения Караганда: содер-

жание парафиновых углеводородов нормального строения в два раза ниже в сравнении с парафинами изостроения, в 1,6 раза меньше и содержание циклопентановых углеводородов и в равных концентрациях циклогексановые. А ароматических углеводородов в два раза больше, нежели в бензинах нефти Кенкияк.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика нефтей

Характеристика	Единица измерения	Место отбора	
		Караганда Скважина № Г-4	Кенкияк Скважина № Г-90
Глубина	м	884... 954	3904,5...3937
Плотность, d_{4}^{20}	г/см ³	0,8256	0,8100
Температура вспышки	°С	-10	ниже -20
Кинематическая вязкость при температуре, °С:	сСт	10	16,58
		20	13,55
		30	9,46
		40	6,76
		50	5,24
		70	3,69
Кислотное число	мг/100 мл	–	0,04
Кокс	мас. %	0,46	0,76
Зола		0,01	0,03
Сера		0,24	0,28
Сернокислотная смола		9,0	8,0
Мазут		24,0	20,0
Механические примеси		0,04	0,08
Вода		следы	следы
Соли	мг/л	–	81,84
Фракционный состав при температуре, °С:	мас. %	н.к.	89
		до 100	2,0
		150	10,0
		200	22,6
		250	32,0
		300	48,0
		к.к.	–
		47	
		9,5	
		23,0	
		35,0	
		45,0	
		55,0	
		325	

Если все парафиновые углеводороды принять за 100 %, то на долю парафинов нормального стро-

ения приходится 45,75 %, на парафины с третичным атомом углерода – 51,23 % и четвертичным – 31,02 %. Коэффициент разветвленности углеводородов для первой нефти равен 1,2, а для второй – 2.

Среди нормальных парафиновых углеводородов в бензинах нефти месторождения Кенкияк преобладает *n*-гептан. На его долю приходится

около 24 % (относительно общей суммы *n*-парафинов). А в бензине второй нефти *n*-ундекан в той же концентрации (24 %). У циклопентановых для первой нефти максимальное содержание приходится на метил-2-цис-этилциклопентан (свыше 35 %) и соответственно для бензина второй нефти – 15 %.

Таблица 2. Индивидуальный углеводородный состав бензинов, мас. %

Индивидуальный состав	Кенкияк		Караганда		Индивидуальный состав	Кенкияк		Караганда	
	н.к. 150 °С	Нефть	н.к. 150 °С	Нефть		н.к. 150 °С	Нефть	н.к. 150 °С	Нефть
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Парафиновые углеводороды					1-Транс-2-диметил-циклопентан	1,44	0,33	0,73	0,07
Пропан	0,02	0,005	0,19	0,019	1-Цис-2-диметилциклопентан	0,52	0,11	0,25	0,03
<i>n</i> -Бутан	1,42	0,323	1,07	0,107	1,1,3-Триметилциклопентан	1,02	0,23	0,86	0,09
<i>n</i> -Пентан	3,82	0,87	3,06	0,31	1-транс-2-цис-3-триметилциклопентан	0,82	0,22	0,55	0,06
<i>n</i> -Гексан	0,45	0,011	1,28	0,13	Алкилциклопентан	0,23	0,005	0,16	0,02
<i>n</i> -Гептан	6,45	1,47	1,57	0,16	Метил-2-цисэтилциклопентан	5,43	1,23	1,44	0,14
<i>n</i> -Октан	1,27	6,29	1,45	0,15	Алкилциклопентан	0,15	0,03	0,16	0,02
<i>n</i> -Нонан	5,60	1,27	2,32	0,23	Алкилциклопентан	0,46	0,10	0,55	0,06
<i>n</i> -Декан	4,35	0,99	2,72	0,27	Алкилциклопентан	1,16	0,26	0,37	0,04
<i>n</i> -Ундекан	3,67	0,83	4,31	0,43	Алкилциклопентан	0,30	0,07	1,38	0,14
Изобутан	0,28	0,064	0,36	0,04	Алкилциклопентан	–	–	0,42	0,04
Изопентан	2,56	0,58	1,74	0,17	ВСЕГО	15,08	3,23	9,03	0,91
2,3-Диметилбутан	2,56	0,58	1,03	0,10	Циклогексановые углеводороды				
3-Метилпентан	1,63	0,38	1,40	0,14	Циклогексан	0,92	0,21	0,6	0,06
2,2,3-Триметилбутан	0,08	0,002	0,09	0,009	Метилциклогексан	5,82	1,32	4,56	0,46
2-Метилгексан	0,92	0,21	0,59	0,06	1-Транс-4-диметил-циклогексан	2,59	0,59	2,29	0,23
2,3-Диметилпентан	2,03	0,46	2,01	0,20	1-транс-2-диметилциклогексан	0,66	0,12	0,80	0,08
3-Метилгексан	2,48	0,56	1,97	0,20	1-транс-3-диметил-циклогексан	0,32	0,07	0,51	0,05
Изопарафин с третичным атомом С	0,03	0,001	0,07	0,007	Этилциклогексан	0,39	0,09	0,57	0,06
2,3-Диметилгексан	0,44	0,01	0,52	0,05	1,1,3-триметилилциклогексан	1,54	0,35	2,16	0,22
2-Метилгептан	3,42	0,79	2,20	0,22	Алкилциклогексан	0,70	0,17	0,19	0,02
4-Метилгептан	1,00	0,23	0,92	0,09	Алкилциклогексан	–	–	0,23	0,02
2,6-Диметилгептан	0,64	0,17	0,95	0,0095	Бутилциклогексан	–	–	0,53	0,05
Изопарафин С8	0,42	0,01	0,32	0,03	Алкилциклогексан	–	–	0,39	0,04
3-Метилгептан	2,17	0,49	2,43	0,24	ВСЕГО	12,94	2,92	12,95	1,29
2,3-Диметилгептан	0,88	0,20	1,12	0,11	Ароматические углеводороды				
4-Метилоктан	0,13	0,03	0,45	0,05	Бензол	0,89	0,20	0,89	0,09
3-Этилгептан	0,13	0,03	0,43	0,04	Толуол	0,42	0,10	0,35	0,03
2-Метилоктан	1,37	0,41	1,85	0,19	Этилбензол	0,55	0,12	0,97	0,10
Изопарафин С9	0,27	0,06	0,54	0,05	1,4-диметилбензол	1,75	6,59	0,77	0,08
3-Метилоктан	1,82	0,41	2,52	0,25	1,2-диметилбензол	1,14	0,28	0,77	0,08
2,6-Диметилоктан	0,52	0,12	2,68	0,27	Изопропилбензол	–	–	0,23	0,02
Изопарафин С10	0,46	0,10	0,39	0,04	<i>n</i> -Пропилбензол	–	–	0,34	0,03
5-Метилнонан	0,79	0,18	1,32	0,13	Метил-3-этилбензол	–	–	0,30	0,03
4-Метилнонан	1,02	0,23	1,54	0,15	1,3,5-триметилбензол	–	–	0,80	0,08
3-Метилнонан	–	–	0,27	0,03	1-метил-2-этилбензол	–	–	1,04	
2-Метилнонан	0,86	0,15	0,11	0,01	Изобутилбензол	–	–	0,87	0,09
Изопарафин с четвертичным атомом С	1,38	0,31	2,14	0,21	Вторбутилбензол	–	–	0,88	0,09
2,2-Диметилпентан	0,07	0,01	0,10	0,01	1,2,4-триметилбензол	–	–	1,35	0,14
2,2,3-Триметилбутан	0,09	0,02	0,10	0,01	ВСЕГО	4,73	1,09	9,54	0,96
3,3-Диметилпентан	0,07	0,01	0,08	0,008					
2,2-диметилгептан	1,33	0,40	1,95	0,20					
3,3-Диэтилпентан	0,23	0,052	0,21	0,02					
2,2-Диметилбутан	–	–	0,08	0,008					

Среди циклогексановых преобладает метилциклогексан, около 45 % для первого месторождения и свыше 35 % для второго, и, соответственно, среди ароматических углеводородов превалирует 1,4-диметилбензол (свыше 36 %) и 1,2,4-триметилбензол (более 14 %).

Таблица 3. Групповой состав бензиновых фракций нефтей

Месторождение	Кенкиякское			Карагандинское		
	Число расшифрованных пиков	Содержание углеводородов (масс. %) на		Число расшифрованных пиков	Содержание углеводородов (масс. %) на	
		н.к. 150 °С	нефть		н.к. 150 °С	нефть
Нормальные парафины	9	27,05	6,06	9	17,07	1,80
С 3-тичным атомом	27	30,29	6,77	28	31,96	3,19
С 4-тичным атомом	5	1,79	0,89	6	2,52	0,26
Циклопентановые	13	15,08	3,23	14	9,03	0,91
Циклогексановые	8	12,94	2,92	12	12,95	1,29
Ароматические	5	4,73	1,09	13	9,54	0,96
ВСЕГО	67	91,88	20,96	82	83,97	8,41
Не расшифрованные	15	8,12	2,84	10	16,03	1,60

Наличие примесей других углеводородов и их структура оказывают влияние на физико-химические свойства жидких парафинов. Температура кипения *n*-алканов ниже, чем углеводородов изостроения. Повышение температуры кипения *n*-алканов происходит за счёт увеличения длины цепи, а изоалканов, кроме того, — за счёт увеличения числа алкильных цепей и колец в молекуле. *n*-алканы имеют наименьшую вязкость по сравнению с другими углеводородами такой же молекулярной массы.

Содержание *n*-алканов, составляющих основу жидких парафинов, колеблется в зависимости от способа их выделения и очистки в довольно широких пределах — от 90 до 99,5 %. В жидких парафинах, полученных при помощи избирательных растворителей, содержание соединений, образующих с карбамидом комплекс, составляет 93...95 мас. %. Содержание *n*-алканов, определённое хроматографическим методом в парафинах, полученных депарафинизацией дизельного топлива из сернистых нефтей спиртовым раствором карбамида, составляет около 96 мас. %.

С утяжелением фракционного состава жидких парафинов содержание в них нафтеновых углеводородов увеличивается. С увеличением молекулярной массы углеводородов возрастает содержание изоалканов.

Число колец в молекуле нафтеновых углеводородов от 1 до 4. По данным масс-спектрального анализа, в парафине, полученном депарафинизацией кристаллическим карбамидом, нафтеновых

углеводородов содержится: $C_nH_{2n-2} - 1$; $C_nH_{2n-4} - 0,6$; $C_nH_{2n-6} - 0,4$ мас. %.

Очень важно знать содержание и состав ароматических углеводородов, находящихся в жидких парафинах, поскольку эти показатели определяют метод их деароматизации. Содержание и состав ароматических углеводородов зависят от содержания их в исходном продукте и от методов выделения жидких парафинов. Содержание ароматических углеводородов во фракциях жидких парафинов, выделенных из керосино-газойлевых фракций кенкиякской нефти, представлено в табл. 4.

Таблица 4. Содержание ароматических углеводородов во фракциях жидких парафинов

Пределы выкипания фракций, °С	Выход фракций, мас. %	Температура застывания, °С	Содержание ароматических углеводородов, мас. %	Относительная плотность	Коэффициент преломления
208...260	5,29	-8,0	10,16	0,7851	1,4357
260...270	5,21	3,0	5,84	0,7817	1,4344
270...280	4,17	8,0	3,92	0,7827	1,4336
280...290	7,71	13,5	3,32	0,7820	1,4338
290...300	5,33	17,0	2,58	0,7830	1,4352
300...310	10,40	20,0	1,79	0,7854	1,4359
310...320	6,41	24,0	1,73	0,7891	1,4366
320...330	101,58	46,5	1,68	0,7898	1,4378
330...340	11,62	30,0	1,65	0,7947	1,4388
340...350	8,05	34,0	1,64	0,7977	1,4400
350...360	9,69	38,0	1,44	0,7992	1,4412

Как видно из табл. 4, жидкие парафины, полученные депарафинизацией спиртоводным раствором карбамида, содержат около 1,6 мас. % ароматических углеводородов в случае выделения их из гидроочищенного сернистого дизельного топлива. В основном это моно- и бициклические соединения.

Для жидких парафинов керосино-газойлевой фракции кенкиякской нефти, выделенных карбамидной депарафинизацией, в табл. 5 приведено содержание количества сераорганических соединений (в пересчёте на серу).

Как видно из табл. 5, в зависимости от содержания сераорганических соединений в сырье, способ выделения и методов очистки жидких парафинов последние содержат различные количества сераорганических соединений.

Таблица 5. Содержание сераорганических соединений в жидких парафинах

Сера, мас. %	Парафин, выделенный из дизельного топлива, мас. %	
	высокосернистого	гидроочищенного
общая	0,22...0,31	0,010...0,08
меркаптановая	0,004...0,00	отсутствует
сульфидная	0,001...0,007	0,0...0,007
дисульфидная	отсутствует	отсутствует
остаточная	0,194...0,296	0,010...0,073

Выводы

1. Исследованы парафинистые нефти кенкиякского и карагандинского месторождений и индивидуальный состав их бензинов.
2. Показано, что содержание *n*-алканов, составляющих основу жидких парафинов кенкиякской нефти может колебаться в зависимости

от способа их выделения и очистки в довольно широких пределах – от 90 до 99,5 %.

3. Исследование структурно-группового состава жидких парафинов кенкиякской нефти показало, что содержание ароматических углеводородов во фракции при 300...400 °С с повышением ее молекулярной массы понижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков О.В., Восторов И.А. Спутник хроматографиста. – Воронеж: Водолей, 2004. – 528 с.
2. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. – М.: Наука, 2009. – 508 с.

3. Алтаева Г.С., Сахатова Г.С., Алиев Н.У. Хроматографическое исследование *n*-парафинов керосино-газойлевой и дизельной фракций Мангышлакской нефти // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия химическая. – 2003. – № 5. – С. 172–175.

Поступила 18.07.2012 г.

УДК 542.343+547.27+547.21

ОКИСЛЕНИЕ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСИ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖЕТИБАЙ И УЗЕНЬ (КАЗАХСТАН)

Н.У. Алиев, Г.С. Сахатова

Университет им. Сулеймана Демиреля, г. Алматы, Казахстан
E-mail: aliev_n_50@mail.ru

Методом многофакторного планирования экспериментов определены оптимальные параметры процесса окисления до оксислот товарных жидких парафинов, выделенных из нефтей месторождений Узень и Жетибай (Казахстан).

Ключевые слова:

Жидкие парафины, состав керосино-газойлевой фракции, окисление, оксикислоты, метод многофакторного планирования экспериментов, варьирование независимых параметров процесса.

Key words:

Liquid paraffin, kerosine-gasoil fraction, oxidation, hydroxy acids, method of experiment factorial design, varying the independent parameters of the process.

Регулирование и направление процесса окисления в сторону образования того или иного целевого продукта зависит главным образом от условий реакции и природы катализатора, поэтому вопрос о поиске оптимума процесса весьма важен [1]. Известно, что для установления оптимальной величины параметров, влияющих на процесс, широко применяется метод однофакторного планирования эксперимента, сущность которого заключается в изменении величины одного из параметров при сохранении постоянными остальных. Однофакторным методом установлено, что для получения оксикарбоновых кислот оптимальными условиями являются: температура – 150 °С; количество катализатора – 0,55 мас. % на сырьё; скорость подачи воздуха 0,6 л/ч на 1 г сырья; продолжительность реакции 12 ч. При этих условиях выход оксикарбоновых кислот составляет 82 % к оксидату [2]. Недостатком этого метода является то, что в нём практически не учитывается взаимное влияние параметров. Существующий метод многофакторного планирования экспериментов, который предполагает

одновременное изменение всех влияющих на процесс параметров, позволяет установить силу взаимодействия параметров и максимально сократить число опытов.

В данной статье представлены результаты исследования по установлению оптимальных условий получения оксикарбоновых кислот по методу Бокса—Уильсона при окислении товарных жидких парафинов на гетерогенном алюмомарганцевосиликатном катализаторе.

Физико-химическая характеристика взятого сырья, а именно смеси нефтей месторождений Жетибай и Узень, следующая: интервал выкипания – 240...350 °С; плотность при 20 °С – 0,7770 г/см³; температура застывания +17 °С; n_D^{20} – 1,4250; содержание ароматических углеводородов – 0,5 %, серы – 0,0014 %.

Для качественной и количественной оценки товарных жидких парафинов, полученных из указанных нефтей, был использован метод газожидкостной хроматографии. Анализ жидкого парафина проводили на хроматографе с пламенно-ионизационным де-