

Литература

1. Гончаров, И.В. Катагенез органического вещества баженовской свиты юго-востока Западной Сибири / И.В. Гончаров, В.В. Самойленко, Н.В. Обласов. и др. // Нефтяное хозяйство. – 2013. - № 10. – С. 32-37
2. Гончаров, И.В. Генетические типы и природа флюидов углеводородных залежей юго-востока Западной Сибири / И.В. Гончаров, Н.В. Обласов, А.В. Сметанин и др. // Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 1. – С. 8-13.
3. Самойленко, В.В. Геохимия органического вещества баженовской свиты юго-востока Западной Сибири и генетически связанных с ним флюидов [Текст]: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.09: защищена 28.11.11: утв. 30.08.12 / Самойленко Вадим Валерьевич. - Т., 2011. - 181с.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА ИЗ
СМЕСИ КАЗАХСТАНСКОЙ И ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НЕФТИ**

Г. Ю. Назарова, Г. Р. Бурумбаева, Г. Ж. Сейтенова

Научные руководители, д.т.н., профессор Э. Д. Иванчина, д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия

Новый этап развития Казахстана, имеющего уникальные запасы углеводородов, связан в основном с развитием нефтегазового комплекса. На территории Казахстана выявлено и учтено 214 месторождений нефти (81 разрабатывается), из которых два месторождения по величине начальных извлекаемых запасов являются гигантскими, 4 – крупнейшими и 9 – крупными. На Мангистаускую область приходится около 30% добываемой нефти, Кызылординскую – 13 %, Актюбинскую – 11 %, Атыраускую – 46 % [1].

Как и всякое природное сырье, нефти Западного Казахстана значительно различаются по физико-химическим характеристикам в зависимости от географического расположения нефтяных месторождений, геологического возраста и глубины залегания. Различие в физико-химических показателях нефти напрямую связано со способами транспортировки и переработки нефтяного сырья и качеством получаемых из них нефтепродуктов. Углеводородный состав нефтей настолько сложен, что даже современные методы не позволяют точно определить содержание отдельного углеводорода в нефти.

Вместе с тем, приоритетным направлением развития экономики Республики Казахстана - является разработка и внедрение технологий, адаптированных к сырьевым условиям Республики и позволяющих перерабатывать тяжелые, вязкие и высокосернистые нефти с получением моторных топлив и минеральных масел [2].

При этом решение основных задач по совершенствованию процессов переработки нефтяного сырья и обеспечению качественной, экономически целесообразной переработки нефти возможно только при более полной изученности состава и индивидуальных особенностей нефти.

Каталитический крекинг является универсальным процессом при переработке тяжелых фракций углеводородов. В качестве сырья процесса используют вакуумный дистиллят, смесевое сырье (остатки масляных производств) и мазуты (на специально запроектированных установках).

На примере переработки вакуумного дистиллята, полученного из смеси казахстанской и Западно-Сибирской нефти, в процессе каталитического крекинга получены продукты процесса, средний выход которых на сырье составил:

- жирный газ, богатый пропан пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями – 33 % масс.;
- бензиновая фракция (30-215 °С) – 44 % масс.;
- дизельная фракция 195-270 °С – 8 % масс. ;
- тяжелый газойль (270-420 °С) – 10 % масс.;
- кокс – 5 % масс.

Важными параметрами, определяющими состав и выход фракций в процессе каталитического крекинга, являются групповой и фракционный состав сырья, содержание серы и металлов в сырье.

В работе представлены результаты определения группового состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга, а именно вакуумного дистиллята, полученного при вакуумной перегонке мазута смеси казахстанской и Западно-Сибирской нефти на комбинированной установке глубокой переработки мазута КТ-1/1, бензиновой фракции с установки каталитического крекинга, легкого и тяжелого газойля.

Вакуумный дистиллят после вакуумной перегонки направляется на гидроочистку, после чего он используется как сырье процесса каталитического крекинга. Фракционный состав сырья 350-520 °С, при этом во фракциях нефти с температурой кипения выше 200 °С циклические углеводороды характеризуются смешанным (гибридным) характером. Обычно циклические углеводороды содержат боковые парафиновые цепи.

Одним из методов определения группового состава нефти и тяжелых нефтяных фракций является метод жидкостно-адсорбционного хромато-графического разделения на силикагеле или оксиде алюминия, разработанный ВНИИ НП. Данный метод позволяет определить содержание в нефти насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов и смол.

С применением данного метода выполнены лабораторные анализы по определению группового сырья и продуктов процесса каталитического крекинга. Для десорбции углеводородов были использованы растворители

с различной полярностью. Насыщенные углеводороды были извлечены гексаном, ароматические углеводороды смесью гексан: толуол (6:1), смолы смесью этилового спирта и бензола 1:1. Из полученных фракций произвели отгон растворителя. Фракции были разделены по показателю преломления на парафинонафтеновую фракцию и фракцию ароматических углеводородов с применением рефрактометра ИРФ-22, точность измерения показателя преломления проверена по показателю преломления дистиллированной воды.

Результаты, выполненных лабораторных анализов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Групповой состав сырья и продуктов процесса каталитического крекинга

Группа углеводородов	Сырье	Легкий газойль	Тяжелый газойль
Парафины+Нафтены	73,31	37,30	25,50
Ароматические углеводороды	23,31	60,90	71,90
Смолы	3,56	1,80	2,60
Сумма	100,0	100,0	100,0

Определено, что вакуумный дистиллят с установки каталитического крекинга характеризуется высоким содержанием насыщенных углеводородов – 73,31 % масс. Содержание ароматических углеводородов и спиртобензольных смол в сырье составляет 23,31 и 3,56 % масс., соответственно.

Легкий газойль с установки каталитического крекинга характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов (60,9 % масс.), при этом содержание смолистых веществ в легком газойле установки каталитического крекинга составило 1,8 % масс.

Тяжелый газойль с установки каталитического крекинга характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов – 71,9 % масс., при этом содержание смол в тяжелом газойле составляет 2,6 % масс., а содержание парафиновых углеводородов – 25,5 % масс.

Бензин, полученный в процессе каталитического крекинга, является одним из основных компонентов в схеме компаундирования [3]. В то же время содержание непредельных углеводородов, серы и бензола в товарном продукте является одним из определяющих критериев в процессе компаундирования бензинов различных марок, количество которых в товарных бензинах, в большей степени, зависит от качества бензинов каталитического крекинга.

Выполнены лабораторные анализы бензина с установки каталитического крекинга С-200 КТ-1/1 методом газо-жидкостной хроматографии. Исследования проведены с применением газового хроматографа «ХРОМАТЕК – КРИСТАЛЛ 5000» исполнение 2 с пламенно-ионизационным детектором, программного обеспечения «Хроматэк Аналитик» для управления, сбора и обработки хромато-графической информации, капиллярной колонки ДВ-1, 100*0,25*0,5.

В таблице 2 приведены результаты определения группового состава бензиновой фракции.

Таблица 2

Групповой состав бензиновой фракции с установки каталитического крекинга

Группа углеводородов	Содержание, % масс.
Н-парафины	3,511
И-парафины	27,526
Нафтены	9,453
Ароматические углеводороды	41,456
Олефины	16,335
Оксигенаты	0,116
Неидентифицированные углеводороды	1,902
Сумма	100,000

Результаты определения группового состава бензиновой фракции с установки каталитического крекинга показали, что, бензин характеризуется высоким содержанием олефиновых, изопарафиновых и ароматических углеводородов. Такой состав обусловлен химизмом процесса каталитического крекинга. Олефиновые углеводороды образуются в ходе реакций крекинга и деалкилирования ароматических углеводородов и нафтенов сырья. Высокое содержание ароматических углеводородов и изопарафинов обусловлено протеканием реакций изомеризации парафинов и перераспределения водорода, в ходе, которой реагентами являются нафтены и олефины, а продуктами ароматические углеводороды и изопарафины [4].

Таким образом, исследуемое сырье является благоприятным в технологии каталитического крекинга с точки зрения получения высокого выхода бензиновой фракции и жирного газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями, поскольку в составе вакуумного дистиллята более 70 % насыщенных углеводородов. Полученные фракции в дальнейшем будут исследованы с применением хромато-масс-спектрометрии. Результаты работы будут использованы при адаптации математической модели процесса каталитического крекинга к установке С-200 КТ-1/1 одного из нефтеперерабатывающих заводов Казахстана.

Литература

1. Надиров Н. К. Нефтегазовый комплекс Казахстана // Нефть и газ. – 2000. - № 3. – С9.
2. Буканова А. С. Нефти Казахстана // вестник АГТУ. – 2008. - №2(43). С. 236 – 238.
3. T. Adzamic, K. Sertic-Bionda, M. Muzic. Моделирование крекинга с флюидизированным катализатором с непрерывной экстрагируемой десульфуризацией. Нефтегазовые технологии. - № 5. – 2011. – С. 79 – 82.
4. Хаджиев С. Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. – М.: Химия, 1982, – 276 с.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИ ПРОПИЛЕНА И ДРУГИХ ЦЕННЫХ ОКСИГЕНАТОВ**

А. Н. Очеретько, А. Ю. Рябов

Научный руководитель, старший научный сотрудник С.В. Кудряшов
*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Томск, Россия*

В настоящее время окись пропилена, широко применяемая в нефтехимическом синтезе для производства растворителей, ПАВ, спиртов, полиуретана, производится в основном гидропероксидным методом, который позволяет достигать 95–99% выхода окиси пропилена при взаимодействии пероксида водорода и пропилена в присутствии титан-кремниевого катализатора. Однако, высокая стоимость, как катализатора, так и пероксида водорода, а также зависимость экономической эффективности метода от рынка сбыта побочных продуктов, заставляет искать более дешёвые способы производства окиси пропилена [1].

В настоящее время для получения химической продукции, упрочнения поверхности различных материалов, очистки воздуха от вредных примесей и т.д. исследуется возможность применения различных видов газовых разрядов. Их привлекательность заключается в высокой химической активности неравновесной плазмы, что обусловлено образованием большого количества активных частиц (возбуждённых молекул, радикалов) в её объёме. В таких условиях реакции с большой энергией активации могут протекать селективно и с высокой скоростью при более низких температурах, без участия катализаторов. Среди различных типов разряда привлекает внимание барьерный (БР), который формируется между электродами, хотя бы один из которых покрыт диэлектриком [2]. БР имеет низкие требования к составу сырья и позволяет обрабатывать его при атмосферном давлении и комнатной температуре в установках проточного типа.

Однако практическая реализация методов синтеза ценных продуктов и обработки углеводородного сырья с использованием плазмохимии сдерживается многокомпонентностью неравновесной плазмы и множеством одновременно протекающих в ней процессов, что приводит к сложности диагностики активных частиц и, как следствие, к трудности исследования механизмов плазмохимических реакций.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение закономерностей процесса окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны действия разряда, определение оптимальных условий получения окиси пропилена.

Эксперименты по окислению газообразных олефинов в барьерном разряде проводились в плазмохимическом реакторе коаксиальной конструкции (рис. 1). Конструкция реактора позволяла эффективно выводить продукты реакции из зоны действия разряда путём их растворения в плёнке октана (воды), стекающей в охлаждаемый приёмник. Плёнка образуется из подаваемых одновременно с газовой смесью в реактор его паров, конденсирующихся на охлаждаемых стенках реактора.

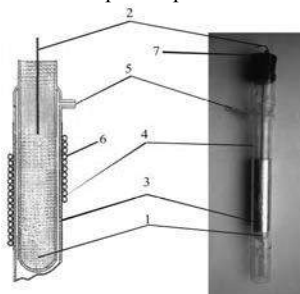


Рис. 1. Схема и внешний вид плазмохимического реактора с барьерным разрядом: (1) высоковольтный электрод (насыщенный при комнатной температуре раствор NaCl), (2) медный электрод, (3) заземленный электрод, (4) разрядный промежуток, (5) – входной итуцер, (6) – охлаждающий змеевик (на фото не показан), (7) – изолирующая пробка (на схеме не показана).

Окисление этилена, пропилена, бутилена в БР, показало, что основными продуктами их окисления являются соответствующие окиси, карбонильные и гидроксильные соединения (таблица 1). Продукты глубокого окисления и отложения на стенках реактора не обнаружены. Селективность образования окисей в ряду этилен – бутилен имеет тенденцию к росту.

Были проведены исследования влияния различных экспериментальных параметров на процесс окисления газообразных олефинов на примере пропилена. В результате изучения влияния параметров высоковольтных импульсов напряжения и величины разрядного промежутка на состав продуктов окисления и конверсию