

ҚОСЧАҒЫЛ КЕН ОРНЫНЫҢ МҰНАЙЫНЫҢ ФРАКЦИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ГАЗДЫ ХРОМАТОГРАФИЯ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

Алимжанова М.Б., Мальцева К.А., Кенесов Б.Н., Камысбаев Д.Х.

Жұмыста масс-спектрометриялы газды хроматография әдісімен Қосчағыл кен орнының мұнайының фракциялық және химиялық құрамы зерттелді. Өткізілген зерттеу жұмыстары нәтижесінде «Қосшағыл» кен орнының мұнайы негізінен C₈-C₄₀ көмірсутектерінен тұратыны анықталды.

INVESTIGATION OF FRACTION OF THE OIL FIELD KOSCHAGYL BY GAS CHROMATOGRAPHY

Alimzhanova M.B., Maltseva K.A., Kenessov B.N., Kamysbaev D.Kh.

In this paper, using gas chromatography with mass spectrometric detection was set fractional and chemical composition of the oil field Koschagyl. Based on these data showed that crude oil deposits Koschagyl belongs to a class of highly paraffinic crude with low content of light fractions. Revealed that the oil field is dominated by Koschagyl branched hydrocarbons.

УДК 665.642:547.21:547.313: 541.64

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ТЕХНИЧЕСКОГО ПАРАФИНА

Р.К. Нурбаева, Д.К. Жамбакин, К.А. Кадирбеков, С.Р. Конуспаев
АО «Институт Химических Наук им. А.Б. Бектурова»

Проведен термический крекинг парафинов в непрерывном режиме. Разработана конструкция установки термического крекинга, позволяющая придавать ламинарность турбулентному потоку паров парафинов. Подобраны радикалообразующие добавки веществ, повышающие выход фракции длинноцепных α -олефинов. Найдены оптимальные условия рекомбинации, образующихся радикалов, приводящих к образованию длинноцепных α -олефинов. На основе разработанного метода создана конструкция пилотной установки, позволяющей вести наработки укрупненных количеств олефинов для разработки синтезов на его основе.

Длинноцепные α -олефины являются исходным сырьем для многочисленных нефтехимических синтезов. Среди них можно выделить многотоннажные процессы производства базовых смазочных масел, различных моющих средств, флотореагентов и т.д. Олефины используются не только в основном органическом синтезе, но и в тонком органическом синтезе при производстве различных лекарственных средств, душистых веществ и др. Особая важность этих соединений привело к тому, что появилась торговое название « α -олефины» /1/. Казахстан обладает уникальными источниками нефтяного сырья, среди которых выделяются нефти полуострова Мангыстау с большим содержанием твердых парафинов. Парафины мешают транспортировке нефти, так как откладываются на стенках трубопроводов и резервуаров, снижая их пропускную способность. Парафины повышают температуру замерзания нефти, что затрудняет их транспортировку в холодные зимние периоды года. В тоже время парафины являются ценным сырьем для нефтехимической промышленности. Основной путь переработки парафинов это перевод их в длинноцепные α -олефины путем термического и каталитического крекинга /1, 2/. Состав продуктов

термического и каталитического крекинга различен: при термическом крекинге образуются в основном линейные ненасыщенные углеводороды – α -олефины с концевой двойной связью. При каталитическом крекинге в продуктах распада увеличивается содержание углеводородов с разветвленной цепью, олефинов с двойной связью в середине молекулы, возможно протекание реакций циклизации и ароматизации /3/.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья для термического крекинга в настоящей работе взят твердый технический парафин с температурой плавления $52,7^{\circ}\text{C}$ (55°C), представляющий собой смесь *n*-алканов с числом углеродных атомов $\text{C}_{20}\text{-C}_{40}$. Для крекинга использовали гомогенизированный чистый парафин, «гач», полученный при депарафинизации дизельного топлива при производстве зимних видов топлива, а также использовали кубовые остатки после вакуумной ректификации продуктов крекинга, которые в основном состояли из непрореагировавшего парафина.

Для проведения крекинга парафинов нами была собрана специальная установка, схема которой представлена на рисунке 1. Установка состоит из трубчатого реактора с внутренним диаметром 14 мм и длиной 260 мм. Реактор нагревается в специальной электрической печи, которая подключена к сети через ЛАТР, снабжена вольтметром для фиксирования напряжения, подаваемого на печь. Реактор снабжен специальным карманом для термопары, обеспечивающей контроль над температурой как внутри, так и снаружи реактора. /4, 5/.

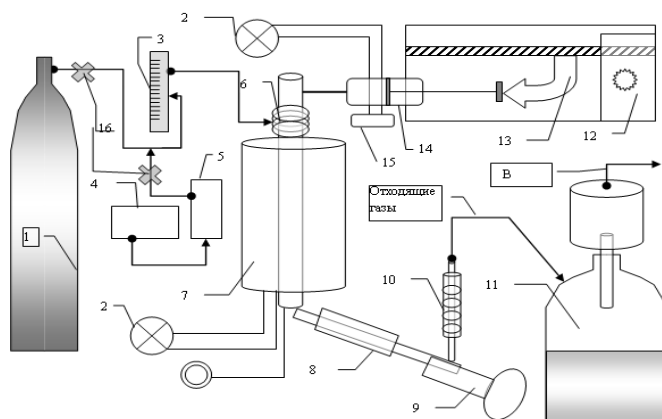


Рисунок 1 – Схема установки термического крекинга: 1 – Азот; 2 – латры; 3- измеритель скорости газа; 4- компрессор воздуха; 5 – ресивер; 6 – система подогрева газа; 7 – печь; 8 – прямой холодильник; 9 – сборник; 10 – обратный холодильник; 11 – газометр; 12 – система шестеренок; 13 – система дозированной подачи парафина; 14 – инжектор парафина; 15 – система подогрева парафина; 16 – вентили тонкой подачи

Контактный газ собирали в газометр и после каждого опыта определяли общее содержание олефинов на газоанализаторе МХТИ–3 по бром. Газоанализатор применяется для аналитического контроля в научно-исследовательских лабораториях, на предприятиях нефтяной, химической и других отраслей промышленности и предназначен для работы в климатических условиях, соответствующих исполнению по ГОСТ 15150–69.

Анализ газовых фракций проводили на хроматографе «Хром-4» на колонке из нержавеющей стали длиной 3 м, заполненной поропаком Q (или полисорбом). Регистрацию сигналов проводили на пламенно-ионизационном детекторе и детекторе по теплопроводности, газ носитель- гелий. Жидкие продукты реакции подвергали вакуумной дистилляции. Полученные целевые продукты характеризовали по показателю преломления, содержание непредельных углеводородов определяли по бромному числу. Углеводородный состав продуктов реакции и целевых фракций после вакуумной ректификации анализировали на хроматографе «Hewlett Packard», где для анализа была использована

капиллярная колонка HP-5 марки А698N (30м *0,25мм*0,15μм), газ-носитель азот, детектор пламенно-ионизационный и детектор электронного захвата, температура термостата 50-300°C с программированием, интервал 3°C.

Результаты и их обсуждение

Все продукты термического крекинга парафинов были подвергнуты тщательному анализу. Отдельно анализировали жидкие фракции, газообразные продукты реакции, а также твердые продукты реакции.

Состав продуктов анализировали хроматографическим методом, типичная хроматограмма пробы «олефин 1» вместе с хроматограммой исходного парафина представлена на рис.2.

Поскольку процесс термического крекинга парафинов идет по радикальному механизму, то скорости реакции и состав продуктов определяются кинетикой цепных реакций. Скорости зарождения, роста и обрыва цепи определяют скорость всего процесса и состава продуктов крекинга.

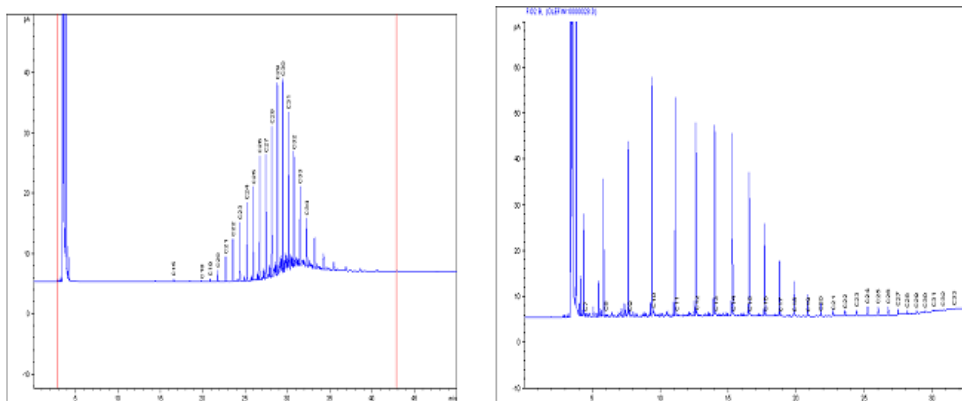


Рисунок 2 - Хроматограммы исходного твердого парафина и пробы «олефин 1»

В парафине содержатся линейные алканы с числом углеродных атомов от C₂₀ до C₄₀ и эти молекулы относительно инертны в химических реакциях. Молекулы алканов не имеют дипольного момента, нет гетероатомов, поэтому при зарождении цепи, которая определяет скорость процесса, в системе необходимы вещества инициирующие процесс, но не входящие в состав продуктов реакции.

При оптимальной температуре процесса от 590 до 610 °C в атмосфере азота, скорости подачи расплавленного парафина 1,1 мл/мин, конверсии парафина 62,5 % и выходе олефиновой фракции 14,0 % вводили добавки различных радикалообразующих веществ /6/.

В качестве добавок использовали полярные молекулы воды, этилового и изобутилового спиртов. Если при введении воды скорость и состав продуктов реакции меняются незначительно, содержание олефинов не меняется, то при введении в систему добавок спиртов, особенно изобутилового спирта, содержание олефинов растет до 20,0 %, конверсия увеличивается до 72,1 %. Очевидно, что благодаря объемному маслянистому радикалу, изобутиловый спирт смешивается с расплавленным парафином и приводит к тому, что полярные молекулы активно участвуют в зарождении цепи реакции /7,8/.

Количество изобутилового спирта к парафину изменяли в следующих интервалах 0,322 – 1,610 % от веса парафина (таблица 1). При росте концентрации до 1,288 % выход жидких фракций составляет 12,0 %, а при концентрации 1,610 % возрастает до 20,0 %.

Методом ГЖХ установлен состав жидких продуктов термического крекинга парафина (таблица 2). Из 7 образцов олефинов 2 – 5 образцы были подвергнуты анализу после вакуумной ректификации, а образцы 1, 6 и 7 анализировали без разгонки. Состав продуктов сгруппирован по соединениям (включая в него различные изомеры).

Таблица 1 - Состав жидких продуктов при термическом крекинге твердого парафина с добавкой изобутилового спирта 590–610 °С. Скорость подачи парафина 1,1 мл/мин

Кол-во добавки %,вес	Выход жидких олефинов % от веса парафина	Характеристика олефинов		
		кол-во олефинов в газах по ВГ ₂ , %	бромное число после ректификации	n_D^{20} , продуктов ректификации
-	14,0	48,0	97,4	1,4450
0,322	12,0	43,6	84,0	1,4550
0,644	12,0	45,8	79,4	1,4550
0,966	12,0	47,0	88,0	1,4570
1,288	12,0	48,0	76,4	1,4570
1,610	20,0	51,8	88,6	1,4570

Таблица 2 – Углеводородный состав жидких продуктов термического крекинга твердого парафина

Групповой состав углеводородов		Состав неперегнанных продуктов			Состав перегнанных продуктов			
		Олефин 1	Олефин 6	Олефин 7	Олефин 2	Олефин 3	Олефин 4	Олефин 5
Парафины		42,22	50,66	44,42	26,12	38,17	44,41	36,89
Изопарафины		0,61	0,65	0,66	0,07	1,39	-	0,95
Ароматические УВ		1,77	1,66	9,41	1,96	9,26	-	9,92
Нафтеновые		7,24	1,66	3,71	1,18	1,61	0,29	0,12
Другие вещества		2,40	0,17	0,19	9,43	9,16	14,46	9,7
Σ Длинноцепные олефины		44,66	45,03	41,61	61,24	40,41	40,84	42,42
из них: α-олеф	Линейные α-олефины	35,86	37,62	37,59	50,70	33,5	39,62	37,97
	Изо-α-олефины	1,03	1,04	0,4	4,63	1,48	0,71	2,18
	Диены	6,81	5,81	2,47	5,64	1,54	0,74	1,61
в том числе:	α-олефины до C ₁₄	34,73	32,81	28,02	60,32	34,02	38,03	35,4
	α-олефины C ₁₅ -C ₂₄	7,08	11,66	12,44	0,65	2,5	3,04	6,36
	α-олефины выше C ₂₅	1,89	-	-	-	-	-	-
Бромное число		88,6	72,6	78,4	99,2	71,3	74,4	74,6
Показатель преломления		1,4305	1,4305	1,4305	1,4305	1,4305	1,4305	1,4305
Количество идентифицированных и обнаруженных веществ		84/98	64/98	62/98	87/161	90/161	59/161	63/161

В таблице 3 представлен состав наработанных фракций олефинов. Если в неперегнанных продуктах реакции содержатся легкие олефины, типа пропилена, бутилена или изобутилена, то в продуктах вакуумной ректификации их нет, и олефины обнаруживаются начиная с C₇, т.е. с гептена.

Полученные термическим крекингом парафина длинноцепные α-олефины C₆-C₁₈, используются нами для синтеза поли-α-олефиновых и алкилбензольных базовых смазочных масел.

Из анализа полученных экспериментальных данных и их обсуждения можно сделать следующие выводы.

Разработаны условия проведения термического крекинга парафина для синтеза длинноцепных α-олефинов в непрерывном режиме при атмосферном давлении при температурах 590 – 610°С и регулируемых скоростях подачи.

Таблица 3 – Состав продуктов (длинноцепных олефинов) термического крекинга парафинов при 590 – 610°C.

№ п/п	Название	Состав неперегнанных продуктов			Состав перегнанных продуктов			
		Олефин 1	Олефин 6	Олефин 7	Олефин 2	Олефин 3	Олефин 4	Олефин 5
1.	Бутилены	2,68	0,72	-	-	-	-	-
2.	Бутадиен	0,29	0,49		-	-	-	-
3.	Пентены	2,50	2,17	1,15	-	-	-	-
4.	Пентадиены	1,86	0,60	0,31	-	-	-	-
5.	Гексены	5,35	2,66	2,44	-	-	-	1,10
6.	Гексадиены	4,14	1,70	-	-	-	-	-
7.	Гептены	2,91	1,94	1,95	0,08	2,92	-	-
8.	Октены	3,05	1,17	1,22	0,66	2,12	0,54	0,39
9.	Нонены	1,69	0,90	1,43	3,70	1,72	0,83	-
10.	Децены	2,05	2,92	4,33	13,20	3,83	1,23	1,24
11.	Ундецены	3,02	3,18	4,34	17,43	10,68	4,11	13,5
12.	Додецены	2,94	2,88	2,48	6,81	9,61	14,01	9,34
13.	Тридецены	3,21	4,91	-	4,93	3,2	3,89	5,53
14.	Тетрадецены	0,26	2,60	3,86	4,34	0,33	7,64	5,08
15.	Пентадецены	1,31	2,07	1,81	-	0,41	0,27	2,53
16.	Гексадецены	1,02	0,20	1,66	-	0,44	-	0,56
17.	Гептадецены	1,80	3,28	1,69	-	-	1,52	1,15
18.	Октадецены	1,42	3,98	3,42	0,68	0,45	6,43	-
19.	Олефины C ₁₈ и более	4,32	3,62	7,36	3,77	1,81	-	0,39
20.	Диены C ₇ -C ₂₀	0,52	3,02	2,16	5,64	2,79	0,37	1,61
Сумма олефинов	44,66	45,03	41,61	61,24	40,41	40,84	42,42	

Разработана конструкция установки крекинга с регулированием подачи паров парафина с ламинарного в турбулентный поток.

Собрана и функционирует пилотная установка для наработки длинноцепных α -олефинов для последующих нефтехимических синтезов.

Установлен индивидуальный состав продуктов реакции термического крекинга до и после вакуумной ректификации. В составе неперегнанных продуктов крекинга обнаружено до 98 соединений, а после ректификации до 161 соединений.

Подобраны радикалообразующие добавки веществ, которые увеличивают выход α -олефинов, не входя в состав конечных продуктов. Оптимальной добавкой является изобутиловый спирт, где имеется полярная гидроксильная группа и объемистый изобутиловый радикал.

Список литературы

1. Бадрик Д.Л., Леффлер У.Л. // Нефтехимия. М., ЗАО «Олимп-Бизнес». –2005. –С.496.
2. Нурбаева Р.К., Курбангалиева Г.В., Конуспаев С.Р. Переработка тяжелого и остаточного нефтяного сырья термическим крекингом // Хим. Журн. Казахстана. – 2005. № 2. – С.58-75.
3. Лавровский К.П., Винницкий О.М., Румянцева А.Н., Мусаев И.А., Санин П.И. О механизме крекинга высших алканов // Нефтехимия. –1973. – Т.13. – № 3. – С. 422 - 430.
4. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Касенова Б.А, Сарсекова А.Т. Термический крекинг парафинов в синтезе α - олефинов. Нефтепереработка и нефтехимия-2003: Материалы научно-практической конференции, УФА. – 2003. – С. 160.
5. Предпатент 15170 РК. Реактор для осуществления термического крекинга

/Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Касенова Б.А.; опубл. 15.09.2005, Бюл. №9

6. Предпатент 22040 РК. Способ получения α -олефиновых углеводородов /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т., Курбангалиева Г.В.; опубл. 15.12.2009, Бюл. №12

7. Заключение по заявке №2009/0306.1 от 06.01.2010 на выдачу инновационного патента РК. Способ получения альфа-олефиновых углеводородов /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т., Нурлыбаев И.Н.

8. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Жамбакин Д.К. Добавки при синтезе длинноцепных α -олефинов термическим крекингом парафинов // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2009. № 3. –С.120- 127.

COMPOSITION OF TECHNICAL PARAFFIN'S THERMAL CRACKING PRODUCTS

R.K. Nurbayeva, D.K. Zhambakin, K.A. Kadirbekov, S.R. Konuspayev

Paraffin's thermal cracking in a continuous mode is done. The construction of thermal cracking's setup is developed, which is allowed to give laminar way to a turbulent stream of steams of paraffin. We found radical forming additives that raise yield of fractions of long-chained α -olefines. Optimum conditions of recombination of formed radicals, leading to formation of long-chained α -olefines are found. On the basis of the developed method, the construction of the pilot setup, which allows making enough quantities of olefines for working out synthesises on its basis, is created.

ТЕХНИКАЛЫҚ ПАРАФИННИҢ ТЕРМИЯЛЫҚ КРЕКИНГ ӨНІМДЕРІНІҢ ҚҰРАМЫ

Р.К. Нурбаева, Д.К. Жамбакин, К.А. Кадирбеков, С.Р. Конуспаев

Үздіксіз режимде парафиндердің термиялық крекингісі жүргізілді. Парафиндер буының турбулентті ағымына ламинарлықты беретін термиялық крекинг қондырғысының конструкциясы жасалды. А-олефиндер фракцияларының шығымын арттыратын радикал түзгіш қоспалар алынды. Ұзынтізбекті α -олефиндер түзілуіне әкелетін, түзілген радикалдар рекомбинациясының оптималды жағдайлары табылды. Жасалған әдіс бойынша α -олефиндер негізінде синтездер жасау үшін ірі мөлшерде α -олефиндерді алуға мүмкіндік беретін пилотты қондырғының конструкциясы жасалды.

УДК 541.128

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ПАЛЛАДИЕВОМ И НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.С. Афанасьева, А.Б. Ауезов, А.К. Коканбаев

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы

В данной статье описаны сравнительные характеристики процессов гидрирования рапсового и соевого масел на никелевом и палладиевом катализаторах при одинаковом давлении и различных температурах. Получена зависимость скорости гидрирования льняного масла от размеров частиц палладиевого катализатора. Приведены преимущества палладиевого катализатора.