

Р.Б. АЛИЕВА, Г.Ф. МИРАЛАМОВ

ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ



Р.Б.Алиева , Г.Ф.Мираламов

ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ

Состав

Свойства

Переработка

Использование

“Заман” - 2000

Редактор д.т.н., профессор
Рецензент д.т.н., профессор,
засл. Деятель
Науки Азербайджана

Суитанов С.А.
Самедова Ф.И.

Р.Б.Алиева, Г.Ф.Мираламов

**Газовые конденсаты
(состав, свойства, переработка, использование)**

В книге приводятся данные о составе, свойствах, технологии переработки и использовании газовых конденсатов месторождений бывшего СССР. Дается разработанная авторами технология переработки газовых конденсатов различных регионов и технология получения на их основе топлив.

Приводятся подробные исследования газовых конденсатов Азербайджанской Республики и схема их комплексной переработки.

Монография рассчитана на специалистов, работающих в области газовой, нефтяной и нефтехимической промышленности, научных работников НИИ и студентов технических ВУЗов.

Р.Б. Алиева, Г.Ф.Мираламов . "Газовые конденсаты"

Издательство "Заман"-2000 стр.328

Лицензия АВN: 022039. Заказное издание

изд.код 045-2000

© Р.Б.Алиева -2000
Г.Ф.Мираламов

ОТ АВТОРОВ

Основу этой монографии составили многолетние исследования, выполненные в Научно-Исследовательском и Проектном Институте Газа (АзНИПИГаз), а также опытно-промышленные и промышленные внедрения их результатов на Азербайджанском газоперерабатывающем заводе (АзГПЗ) и другие предприятия.

Изучению газовых конденсатов посвящено очень мало работ, особенно это относится к газовым конденсатам Азербайджана. Поэтому основным базисом настоящей монографии является утверждение о том, что газовый конденсат наряду с нефтью является источником ценного сырья для нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить коллектив работников лаборатории АзНИПИГаз и АзГПЗ, принимавших непосредственное участие в экспериментальных работах по исследованию и разработке технологии получения топлив из газоконденсатов и во внедрении в промышленность их результатов.

Авторы благодарны также руководству Института, где выполнялись экспериментальные исследования, рецензенту зав.лаб. ИНХП АН АР д.т.н., проф. Ф.И.Самедовой и редактору д.т.н. проф. Султанову С.А. за ценные советы и замечания по материалам монографии. Авторы с благодарностью примут замечания и пожелания.

Р.Б.Алиева, Г.Ф.Мираламов

ВВЕДЕНИЕ

Газовые конденсаты отличаются от аналогичного нефтяного сырья высоким содержанием светлых продуктов, отсутствием смолистых соединений и различных примесей металлов и золы. Если учесть большое содержание в составе газовых конденсатов светлых продуктов (95-100%) и то, что прибыль, получаемая народным хозяйством при переработке каждой тонны конденсата в два с лишним раза больше, чем при переработке нефти, то крупные газоконденсатные месторождения можно вполне сопоставить с нефтяными (1).

Первые работы по исследованию газоконденсатных месторождений начаты во ВНИИгазе под руководством Великовского А.С. В 1959 году вышла монография А.С.Великовского и Б.В.Юшкина «Газоконденсатные месторождения» (2).

В 60-70-е годы развернулись научные исследования газоконденсатов. Систематические исследования по газовым конденсатам Средней Азии выполнены под руководством Сергиенко С.Р. и др. и в 1969 году вышла монография «Конденсаты Средней Азии» (3).

Состав и свойства газовых конденсатов Западной Туркмении представлены в монографии «Нефть и конденсаты Туркмении» (4). Большая работа по изучению состава газов и конденсатов месторождений Средней Азии проведена Наризной В.Е., Кулджаевым Б.А., Сергиенко С.Р.

На эксплуатируемых месторождениях извлечение конденсата от потенциала не превышает 50-60%. Опыт работы крупных зарубежных стран (США, Канада и др.) по извлечению конденсата из газа показал, что отбор от потенциала конденсата, содержащегося в газе, может составить более 95%. В США, с целью максимального извлечения газоконденсатных жидкостей, запрещена разработка газоконденсатных месторождений с запасом конденсата более 80 г/м³ без поддержания пластового давления, в связи с чем и построены специальные «Сайклинг-заводы».

ГАЗОКОНДЕНСАТНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СТРАН СНГ

Газоконденсатные месторождения Коми АССР - Вуктыльское, Печерогородское, Печорокожвинское, Пашнинское, Лаявожское - входят в состав Тимано-Печорской нефтегазоносной области, содержание стабильного конденсата в газе этих месторождений колеблется в пределах $90-360 \text{ г/м}^3$.

На территории Урало-Поволжья открыто более 177 месторождений, из них наиболее значительными являются Оренбургское, Астраханское. Содержание стабильного конденсата в газе этих месторождений колеблется в пределах $37-90 \text{ г/м}^3$.

Оренбургское месторождение является уникальным по содержанию топливного газа, наличию в составе газа жидких углеводородов, сернистых соединений и гелия.

Астраханское месторождение также является уникальным по содержанию сероводорода, углекислого газа и конденсата в газе.

Основные газодобывающие районы Северного Кавказа вступили в период падающей добычи, перспективные же горизонты, в основном, находятся на больших глубинах. Основными газоконденсатными месторождениями этого района являются Восточно-Камышанское, Русский хутор, Степное, Солончаковое I и II купол и ряд других.

Большинство конденсатов газоконденсатных месторождений Краснодарского края ароматизированные, бессернистые, с широким интервалом температур выкипания.

В Тюменской, Томской, Новосибирской областях и Краснодарском крае к настоящему времени открыто более 70 газовых и газоконденсатных месторождений.

Север Тюменской области относится преимущественно к газоносной области Западной Сибири. Здесь за последние годы открыты крупные газоконденсатные месторождения (Уренгойское, Ямбургское, Заполярное, Надымское, Юбилейное, Песцовое) с содержанием стабильного конденсата в газе $100-569 \text{ г/м}^3$.

Основными продуктивными газоконденсатными залежами являются для Уренгойского месторождения - БУ₈, БУ₁₄, БУ₁₂, БУ₅₋₆; для Ямбургского - нижний мел II, III; для Надымского - валанжин; для Юбилейного Б₁₋₆ неомк; для Песцовского - валанжин, БУ₁₁.

Основными газоконденсатными месторождениями Восточной Сибири являются Усть-Вилуйское, Средне-Вилуйское, Матахское. Конденсаты этих месторождений по характеристикам схожи с конденсатами Западной Сибири.

К газоконденсатным месторождениям Сахалинской области относятся Тунгор, Эрри и ряд других, которые не отличаются высоким содержанием стабильного конденсата в газе.

Газоконденсатные месторождения Украины расположены, в основном, в Восточной части республики и связаны с Днепровско-Донецкой впадиной и северными окраинами Донбасса. Здесь открыто более 60 газовых, газоконденсатных и нефтегазовых месторождений с общими запасами по промышленным категориям более 500 млрд.м³. К газоконденсатным месторождениям с высоким содержанием стабильного конденсата (100-1200 г/м³) относятся Бельское, Талалаевское, Гнедичевское, Богдановское, Глинско-Розбышевское, Рыбальское. Месторождения с большим запасом газа, но с меньшим содержанием стабильного конденсата в газе - Шебелинское, Ефремовское, Крестищенское.

Геологические данные свидетельствуют о наличии в недрах Азербайджана значительных газовых ресурсов. Широкому развитию газовой промышленности республики положило начало открытие в 1955-1956 гг. Карадагского газоконденсатного месторождения. Освоение акватории Южного Каспия показало, что восточная часть перспективной территории республики представляет собой зону преимущественного газонакопления. Здесь открыты газоконденсатные месторождения Бахар, Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира, Булла-море. Содержание конденсата в газе колеблется от 10 до 571 г/м³.

Основные газовые и газоконденсатные месторождения Средней Азии находятся на Среднеазиатской платформе, которая занимает большую часть территории Туркменской, Узбекской Республик и прилегающие районы Казахстана.

Природный газ большинства месторождений Туркмении содержит конденсата в довольно широких пределах: от 3 г/м³ (Восточная Туркмения) до 500 г/м³ (Западная Туркмения).

Основные газоконденсатные месторождения Восточной Туркмении сосредоточены в Мургабской нефтегазоносной области и приурочены к месторождению Шатлык. Значительные запасы конденсата сосредоточены в Западной Туркмении, где все месторождения харак-

теризуются наличием в газе конденсата. Наименьшими запасами конденсата обладают Центрально-Каракумская и Амударьинская области.

На территории Казахстана имеются крупные газоконденсатонефтяные и нефтегазоконденсатные месторождения.

СОСТОЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

Возросшая потребность народного хозяйства регионов в моторных топливах и нефтехимическом сырье может быть обеспечена как основным сырьем - нефтью, так и продуктами переработки газовых конденсатов.

В связи с этим большое значение имеет исследование и рациональное использование газовых конденсатов, в частности, создание технологических процессов по квалифицированной их переработке.

Заслуживает внимания и опыт накопленный в зарубежных фирмах по извлечению и использованию конденсатов.

ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ ЗА РУБЕЖОМ

Наибольшее количество газоконденсатных залежей находится в США в штатах Техас, Луизиана и Нью-Мексико. На эти штаты вместе с Калифорнией, Канзасом и Оклахомой приходится более 90% всего количества газоконденсатов, добываемых в США.

Относительно большое количество газоконденсата добывается в Канаде.

В 1980 году добыча газоконденсата в Великобритании составила 5 млн.т в год (5).

Главное направление использования газоконденсатов в этих странах переработка их на товарные продукты-автобензин и дизтопливо. переработка осуществляется на НПЗ или на заводах, специально рассчитанных на переработку газоконденсатного сырья.

Несмотря на некоторые особенности и отличия в способах переработки конденсатов на различных заводах, принципиальная схема их переработки, в основном, одинакова. Это очистка от сернистых

соединений газоконденсата или его отдельных фракций. фракционирование на легкий бензин, лигроин, дизельное топливо и компаундирование бензинов риформига и прямой перегонки.

Так как в газоконденсате некоторых месторождений содержится большое количество ароматических и нафтеновых углеводородов, газоконденсатное сырье широко используется в нефтехимии. Например, газоконденсат месторождения Лак (Франция) (6).

В США переработкой конденсатов на нефтеперерабатывающих заводах занимается фирма «Зль-пасо нэчурал гэз продактс». Фирмой пушены в эксплуатацию два НПЗ, способных перерабатывать вместе с нефтью большие количества газовых конденсатов.

Сочетание раздельной переработки газоконденсатного сырья и нефти на одном НПЗ осуществляет фирма «Континенталь Ойл К^о» (7).

На НПЗ в Биллингсе (штат Монтана) фирма построила четыре установки обессеривания, фракционирования, каталитического риформинга и фтористоводородного алкилирования, составивших блок для переработки $3180 \text{ м}^3/\text{сут.}$ газоконденсатов.

Фирмой «Гальф Ойл» эксплуатируется завод по переработке газоконденсата и природного газа. Завод расположен в 120 км юго-западнее Нового Орлеана. Комплекс состоит из секции переработки конденсата мощностью $3160 \text{ м}^3/\text{сут.}$, двух установок крекинга, двух установок каталитического риформинга и секции переработки газа мощностью 22,6 млн. $\text{м}^3/\text{сут.}$ в расчете на природный газ. Этот завод вырабатывает, кроме сжиженных газов, бензин и жидкое топливо, идущее на бытовые нужды (печное топливо) и на гидрокрекинг, получаемый здесь бензин идет на каталитический риформинг (8).

В работе (9) сообщается о газоперерабатывающем заводе фирмы «Колумбиа газ трансмиссион» на о. Пикэн-Айленд в 60 км южнее г. Аббевиль (штат Луизиана). Мощность завода по газу 25,5 млн. $\text{м}^3/\text{сут.}$ и по газоконденсату $28860 \text{ м}^3/\text{сут.}$ Здесь осуществляется стабилизация конденсата, который затем идет на выработку товарной продукции.

На конденсатоперерабатывающем комплексе фирмы «Скелли Ойл» (10) вблизи Велмы (штат Оклахома) работают две установки сероочистки по процессу «Мерокс» - одна для обработки сырья (газового конденсата), содержащего 0,08% общей серы и 0,04% меркаптановой, другая для очистки газового бензина, содержащего 0,16% общей серы и 0,11% меркаптановой. Применявшиеся ранее способы очистки - пропана

на молекулярных ситах, бутана - щелочной промывкой, газового бензина - щелочной промывкой с последующим окислением на медном катализаторе не давали достаточной степени очистки. Только применение процесса «мерокс» позволило решить проблему очистки.

На НПЗ в Кларксоне (Сарния, Канада) имеется установка по переработке газоконденсатов западноканадских месторождений, которая обеспечивает бензином район Онтарио и нефтехимическим сырьем (нафтой) завод в Варекке (провинция Квебек). Мощность установки 1,2 млн. т год. (11).

Отдельная переработка конденсата осуществляется в Канаде фирмой «Канадиен Ойл» в Боудуке (провинция Альберта). Производительность завода - 800 м³/сутки газоконденсата. Завод имеет установки: перегонную, очистки прямогонного бензина от серы (процесс «Мерокс»), гидроочистки (типа «Юнифайнинг») и платформинга. Завод может перерабатывать смесь газоконденсата с нефтью.

Завод в г. Оаквилле перерабатывает нефть и газоконденсат с выпуском широкого ассортимента от авиабензинов до дизтоплива.

Завод, построенный для США и Канады перерабатывает газоконденсатное сырье в количестве 740 м³/сут., или 662 м³ газоконденсата и 134 м³ легкой нефти. Продукцией завода является 60% бензина с октановым числом 92,7, 40% бензина с октановым числом 99,3, дизтопливо, выкипающее в пределах 169-329°C по ASTM и имеющее цетановое число 50.

В Англии добыча газоконденсата осуществляется из газовых месторождений британского сектора Северного моря (12).

Добыча газоконденсатов в Великобритании составляет около 5 млн. т в год, что обеспечивает сырьем 4 крупных этиленовых производства в Шотландии общей мощностью 2 млн. т в год (13).

Часть добываемого газоконденсата смешивается с нефтью на базе в Норт-Уолшеме и направляется на НПЗ фирмы «Карлес Капел энд Леонард» в Уорвиге. Завод в Уорвиге мощностью около 1200 м³/сут. (430 м³/сут. газоконденсата) специализирован на производстве высококачественных растворителей. Продукция завода - легкий прямогонный бензин, газойль и растворитель. Ассортимент можно изменить, ограничившись выработкой легкого прямогонного бензина и керосина.

Головная атмосферная установка прямой перегонки НПЗ в Хамберсайде рассчитана на работу по одному из следующих вариантов -

переработке 1000 м³/сут. нефти Киркукского месторождения. 8900 м³ в сутки нефти месторождения Хасси Массад или 5400 м³/сут. газоконденсата месторождения Рмельское. Эта установка дает нестабильную бензиновую фракцию, содержащую пропан, бутан, лигронна, растворителя, керосина или топлива для реактивных двигателей, легкий и тяжелый газойли и мазута. Широкая бензиновая фракция, после стабилизации поступает на вторичную перегонку, где разделяется на легкую и среднюю фракции, легкая фракция направляется на очистку «Мерокс» и далее - в товарный бензин, а средняя - в промежуточную емкость установки гидроочистки и каталитического риформинга. Дополнительным сырьем установки каталитического риформинга является уайт-спирит (14).

Фирма «Коноко» на НПЗ в Киллингхолме осуществляет совместную переработку нефти и газоконденсата морского месторождения «Викинг», который прямо на НПЗ смешивается с сырой нефтью. Для переработки газоконденсата используется около 20% мощности завода.

Две береговые базы для приема и первичной переработки северного морского газа расположены в графстве Йоркшир. Выделяемый из газа конденсат направляется на завод специальных химикатов фирмы Томас Несс в Мэкверс-Майн (графство Дурхем), где он смешивается с другими видами сырья с целью получения специальных растворителей и лакокрасочных материалов. На заводе перерабатывается 15 тыс. т/год сырья, из которых половину составляет газоконденсат (12). Для производства растворителей и специальных химических продуктов намечают использовать также конденсат, извлекаемый из природного газа морского месторождения Локтон, который направляется на береговую приемную базу в Анкеринге.

Только 25% конденсата, извлекаемого из природного газа в Англии, используется в качестве сырья для химической переработки. Основное количество конденсата перерабатывается на нефтепродукты на НПЗ в виду того, что выделяемые из природного газа количества конденсата недостаточны для того, чтобы оправдать крупные капиталовложения в специальный завод для переработки газового конденсата. Но в связи с резким увлечением добычи конденсата в ближайшие годы этот продукт приобретет важное значение для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности Англии.

Зарубежная информация свидетельствует об усиливающемся интересе к природному газу и конденсату как нефтехимическому сырью. Это, по видимому, связано с тем, что в нефтехимии значительно повышается ценность этого вида сырья (15).

Таким образом, анализ материалов зарубежной информации показывает, что газовые конденсаты США, Канады, Англии, в основном, направляются на НПЗ, где имеются специальные установки по переработке газоконденсатного сырья. Кроме того существуют специализированные заводы по переработке газового конденсата, и, в редких случаях, газовый конденсат перерабатывается в смеси с нефтью.

Главным направлением в использовании конденсатов остается переработка их на товарные продукты - авто-, авиабензин и дизельное топливо.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

На разных стадиях эксплуатации газоконденсатных месторождений состав (особенно фракционный) газоконденсатов меняется.

Знания о составе и свойств газоконденсатов необходимо для правильного выбора режима эксплуатации месторождения, рационального направления переработки, использования конденсатов и оценки геохимической истории газоконденсатной залежи.

Ниже приводится состав и физико-химические свойства газоконденсатов месторождений различных регионов.

1.1. ГАЗОКОНДЕНСАТЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЗЕРБАЙДЖАНА

Впервые промышленная разработка газоконденсатных месторождений в Советском Союзе была введена в Азербайджане в 50-х годах на Карадагской площади, первоначальная добыча которого составляла 300 тыс. тонн/год. Затем в последующие годы непрерывно вводились в эксплуатацию газоконденсатные месторождения на суше на площадях Зыря, Пирсагат, Южная и др.

Позже добыча газового конденсата производилась, в основном, на море.

В акватории Бакинского архипелага газовые конденсаты добываются с трех месторождений, которые расположены в непосредственной близости от п.о «Апшерон» на Юго-Западе месторождение «Бахар» и на Юго-Востоке месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира» и «Будла-море».

Газоконденсатное месторождение «Бахар» находится в 35-40 км к Юго-Востоку от г.Баку. Месторождение было введено в промышленную разработку в 1969 г. и является многопластовым.

Добыча ведется с V, VI, VII, VIII, IX и X горизонтов Балаханской свиты с глубины более 3000 м.

Газоконденсатное месторождение «Булла-море» введено в эксплуатацию в 1974 г. скважиной N 18 и 14. Глубина скважин 5000 м и более. На месторождении очень большой газовый фактор.

Потенциальное содержание конденсата в газе изменяется от 75 до 285 г м³.

Газоконденсатное месторождение «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира» было открыто в 1968 году и введено в эксплуатацию в середине 1970 года. Глубина скважин колеблется в пределах 4200-5000 м.

Наиболее крупными месторождениями являются площади им. «28 Мая», «Шах-Дениз»

Сбор и транспортировка добываемого в море газоконденсата производится по следующей схеме: скважина-морской газосборный пункт-подводный конденсатопровод-газосепарационная установка на материке: газ из газосепарационного пункта направляется в систему магистральных газопроводов, а углеводородный конденсат, пройдя дополнительную трехступенчатую дегазацию при давлениях 10, 6 и 1 ата смешивается с нефтью и откачивается на нефтеперерабатывающие заводы г. Баку. При таком положении, когда газоконденсат проходит многоступенчатую дегазацию и смешивается с нефтью, возможность использования его ценных качеств исключается.

Поэтому выявлялась настоятельная необходимость раздельного сбора, транспортировки и переработки газовых конденсатов на существующей установке переработки газоконденсатов Карадагского газоперерабатывающего завода, которая до 1981 года работала на привозном сырье с неполной загрузкой (15% от проектной мощности).

В связи с этим выполнялось ТЭО строительства конденсатопровода Дашгиль-Карадаг, который предусматривал сбор и транспорт газового конденсата месторождения Булла-море на газоперерабатывающий завод в Карадаге.

Строительство и ввод в эксплуатацию конденсатопровода «Дашгиль-Карадаг» позволило Азербайджанскому Газоперерабатывающему заводу перейти на использование в качестве сырья местного газоконденсата месторождения «Булла-море».

Технология процесса переработки этого газоконденсатного сырья и связанные с ее внедрением мероприятия разработаны в Азербайд-

1.2. ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЛОЩАДИ «ЮЖНАЯ»

Физико-химическая характеристика конденсата некоторых высоко-дебитных скважин, смеси конденсата всех действующих скважин а также смеси конденсата с нефтью показана в таблице 1.3.

Таблица 1.3.

Характеристика стабильного конденсата

Показатели	Смесь конденсата		Скважины				
	действующих скважин	действующих скважин с нефтью	23	16	9	20	6
Плотность, 20°C , 10^{-3} кг/м ³	0,7585	0,8314	0,7760	0,7842	0,7578	0,7059	0,7758
Фракционный состав, $^{\circ}\text{C}$							
и к	84	75	58	65	59	62	86
10% (об)	108	110	95	96	91	89	105
50% (об)	176	230	164	174	145	142	172
90% (об)	308	--	295	316	271	270	300
96% (об)	354	--	338	340	303	313	335
к к	354	365	349	341	317	313	339
отгон, % (об)	95,5	82	97,5	93	98	97	97
остаток, % (об)	4,4	13,2	1,8	--	2,0	1,8	2,4
потери, % (об)	0,1	4,8	0,1	--	--	1,2	0,6
Вязкость кинематическая при 20°C , м ² /с	1,37	3,86	1,398	1,6	1,06	1,057	1,85
Температура $^{\circ}\text{C}$							
помутнения	--	--	-16	-16	-26	-28	-10
начала кристаллизации	--	--	-24	-20	-30,8	-38	-16
застывания	-47	-46	-40	-26	-54	ниже (-) 60	ниже (-) 40

Показатели	Смесь конденсата		Скважины				
	действующих скважин	действующих скважин с нефтью	23	16	9	20	6
Сульфидирующиеся. % об.	24	34,5	21	22	26	14	17
Групповой углеводородный состав. % масс:							
ароматические	19,9	36,5	21,7	21,46	18,3	18,6	18,3
нафтеновые	12	9,5	3,9	3,93	12,25	4,07	17,1
парафиновые	68,1	54	74,4	74,61	68,45	77,33	64,6

Из данных таблицы видно, что конденсат имеет широкий фракционный состав (к.к. -360°C) и содержит, в основном, метановые углеводороды (около 70% масс.).

Выход бензиновой фракции с отбором до 180°C составляет 53%, дизтопливной фракции ($180-350^{\circ}\text{C}$) -46% от конденсата. Бензиновая фракция обладает низким октановым числом, равным 50, и содержит 0,021 % серы.

Из данных таблицы 1.4. видно, что в узких фракциях на долю парафиновых углеводородов приходится 54-68%, в том числе 28-39% изомерного строения.

Кривые, характеризующие физико-химические свойства отдельных 10-и градусных фракций, представлены на рис. 1.1 и 1.2, откуда следует, что с увеличением температуры кипения фракций увеличивается содержание метановых углеводородов и уменьшается количество нафтенных углеводородов, а ароматических - остается почти без изменения.

Начальные фракции конденсата площади «Южная» содержат, в основном, гексановые, гептановые и циклопентановые углеводороды.

Таблица 1.4.

Групповой углеводородный состав узких фракций

Фракции, °С	Выход, % мас	Содержание углеводородов, % мас				
		аромати- ческие	нафте- новые	Парафиновые		
				всего	нормально- го строения	изомерного строения
НК - 60	3,38	--	--	--	--	--
60-95	11,64	7,97	50,64	41,48	--	--
95-122	15,23	8,58	77,71	13,71	--	--
122-150	16,45	14,52	42,7	42,74	--	--
150-200	20,55	15,0	17,0	68,0	18,4	39,6
200-250	7,94	16,8	23,3	59,9	22,4	37,5
250-300	13,58	21,5	19,6	58,9	28,0	39,9
300-350	7,17	13,0	32,6	54,4	26,0	28,4
НК - 180	53,07	14,5	38,5	47,0	--	--

Преобладающее количество ароматических углеводородов приходится на долю ксиолов, содержащихся во фр. 122-150°С (Таблица 1.5).

Таблица 1.5.

Индивидуальный углеводородный состав узких фракций конденсата
месторождения «Южная»

Углеводороды	Выход фракций, об. %		
	60-95°С	95-122°С	122-150°С
н-бутан	0,005	--	--
і-пентан	0,9	--	--
п-пентан	3,305	--	--
і-гексан	15,2	0,41	--
п-гексан	19,9	1,46	--
і-гептан	21,6	8,68	0,56
п-гептан и цикло-гексан	9,870	13,30	1,85
і-октан	6,9	18,06	9,59
п-октан и метилциклогексан	1,0	7,47	3,73
этилциклопентан	--	3,46	4,89
бензол и этил-бензол	3,82	3,50	2,73
і-нонан	0,7	--	8,99
нонан	--	1,44	7,82
п-декан	--	--	--
толуол	2,8	8,55	7,17
ксиолы (о-, м-, п-)	--	2,62	12,78
циклопентановые	7,0	8,91	19,14
циклопентановые + ароматичес- кие	7,0	22,14	20,75
ИТОГО	100	100	100

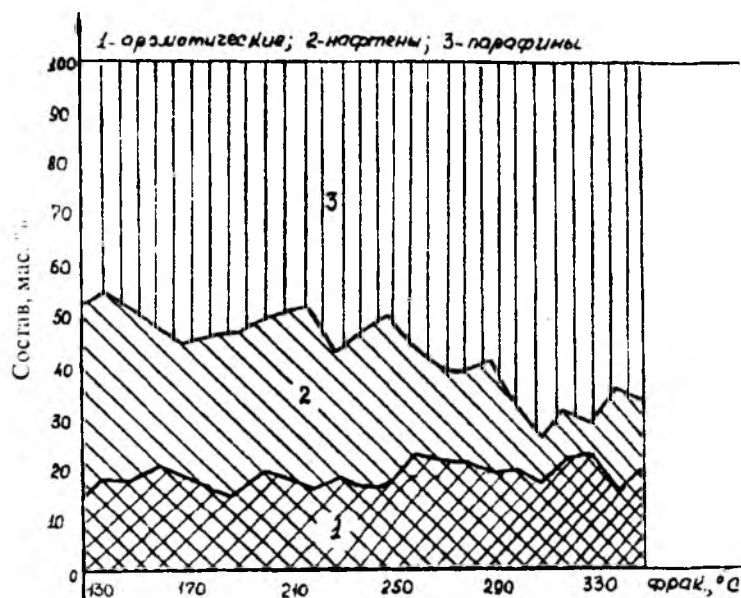


Рис 1.1. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Южная»

В целях изучения химической природы топливных фракций, 50-ти градусные фракции, выделенные из исследуемых газоконденсатов с пределами кипения 150-200°, 200-250°, 250-300°C, были разделены на углеводородные группы методом адсорбционной вытеснительной хроматографии.

Методика разделения заключается в следующем: в адсорбционную колонку длиной 1,5 м, состоящую из трех последовательно сужающихся секций $d=30, 18, 10$ мм, загружается рассчитанное количество силикагеля марки КСМ (размеры частиц 0,25-0,5 меш) и пропускается фракция в соотношении 1:1 к весу взятого силикагеля.

После окончания поглощения заливается вытеснитель-изопропиловый спирт, в количестве, равном весу взятой фракции; скорость пропускания регулируется давлением инертного газа (N_2).

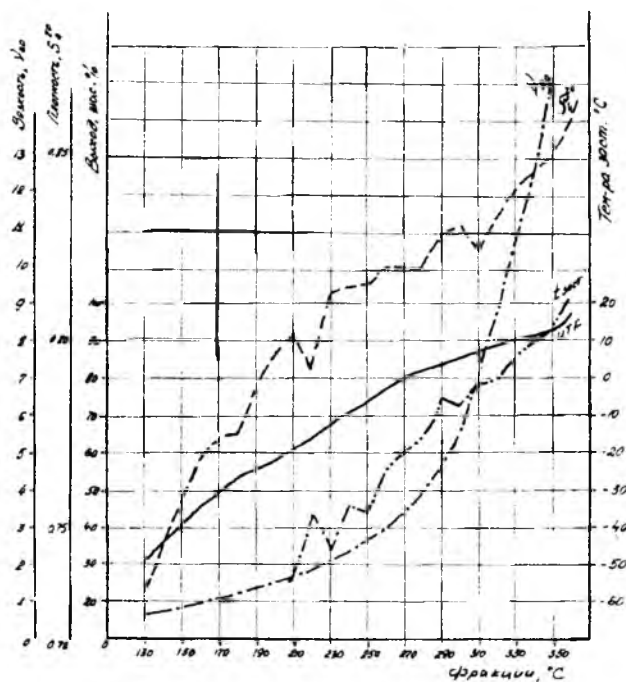


Рис 1.2. Кривые, характеризующие качества узких фракций конденсата м-я «Южная»

При этом отбираются следующие фракции углеводородов:

- а) парафино-нафтенная
- б) промежуточная
- в) ароматическая

Для фракций, выкипающих выше 300°C, а именно, 300-350°C, описанная выше методика является непригодной, ввиду большой вязкости

этих фракций перколяция не протекает даже под давлением инертного газа.

Поэтому применялся комбинированный метод, основанный на сочетании элюентной и вытеснительной хроматографии.

Адсорбент предварительно смачивается гексаном в соотношении 1:0.5; отношение фракции к адсорбенту 1:3, фракция разбавляется гексаном в соотношении 1:2 и затем пропускается через адсорбент.

После окончания поглощения заливается вытеснитель-изопропиловый спирт и отбираются те же фракции.

Выхода и характеристика отдельных групп углеводов, полученных в результате адсорбионного разделения 50-ти градусных фракций, приводятся в табл. 1.6.

Н-парафиновые углеводороды выделяются карбамидной депарафинизацией.

Для отдельных групп углеводов, выделенных из узких фракций конденсата месторождения «Южная», был определен структурно-групповой состав.

Установлено, что в парафино-нафтеновых углеводородах доля углерода, приходящаяся на парафиновые цепи, превышает долю углерода в нафтеновом цикле (табл. 1.7). Число нафтеновых колец в группе ароматических углеводородов увеличивается с повышением температуры кипения фракций (от 0,3 до 1,75 табл. 1.8). Получены инфракрасные спектры легкой и средней ароматики фракций 200-250°C, 250-300°C, 300-350°C, которые показывают, что во фракциях содержатся 1,2-, 1,2,4-, 1,2,4,5- замещенные бензолы (первые два резко преобладают в них) и сравнительно в небольшом количестве 1,3-, 1,4- и 1,3,5- замещенные бензолы (рис. 1.3-1.5).

Фракция 300-350°C состоит, в основном, из 1,3-, 1,2,4- и 1,2-замещенных бензолов, из которых первые два резко преобладают, в этой фракции содержание 1,3,5-замещенного бензола довольно заметно и превосходит содержание 1,2,4,5- замещенного бензола.

Непредельных углеводов и углеводов конденсированной ароматики в рассмотренных фракциях не было обнаружено, так как в спектрах отсутствуют поглощения в областях 1675-1645 см⁻¹, 900 см⁻¹.

Выход и характеристика отдельных групп углеводородов («Южная»)

Групповой состав										
Фракции, °С	Показатели	Парафины	Нафте- но и на- пара- фины	Промеж- фракции	Легкая арома- тика	Средняя ароматика	Тяжелая арома- тика	Смоля	Потери	Итого
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
150-200	Выход, %	16,30	54,68	11,82	6,09	--	--	0,69	10,42	100
	ρ_{11}^{20}	0,7490	0,7689	0,8560	0,8800	--	--	--	--	--
	$n_{D_1}^{20}$	1,4140	1,4240	1,4676	1,5290	--	--	--	--	--
	Мол. масса	187,20	169,30	151,55	192,20	--	--	--	--	--
200-250	Выход, %	17,45	59,75	6,53	4,17	2,10	--	0,08	9,2	100
	ρ_{11}^{20}	0,7563	0,7810	0,8135	0,8808	0,9160	--	--	--	--
	$n_{D_1}^{20}$	1,4196	1,4250	1,4700	1,5193	1,5340	--	--	--	--
	Мол. масса	194,50	176,20	151,50	183,60	208,10	--	--	--	--
250-300	Выход, %	21,20	49,50	8,57	1,34	1,04	0,94	2,00	15,41	100
	ρ_{11}^{20}	0,7686	0,7975	0,8900	0,9011	0,9360	--	--	--	--
	$n_{D_1}^{20}$	1,4290	1,4480	1,4840	1,5210	1,5310	1,5960	--	--	--
	Мол. масса	201,68	199,60	143,80	171,20	279,20	--	--	--	--
300-350	Выход, %	19,57	58,09	4,66	3,86	2,86	--	0,65	10,31	100
	ρ_{11}^{20}	0,7985	0,8367	0,8447	0,9458	0,9813	--	--	--	--
	$n_{D_1}^{20}$	1,4360	1,4550	1,4690	1,5300	1,5640	--	--	--	--
	Мол. масса	252,4	248,1	242,3	213,2	366,0	--	--	--	--

Таблица 1.7

Распределение углерода и содержание колец в i-парафино-нафтеновых углеводородах («Южная»)

Фрак- ции, °С	Групповой состав	n-/i-M			Распределение углерода в молекуле				Среднее число колец в молекуле		
		n_p^{20}	d_i^{20}	Молекуляр- масса	% C _α	% C _β	% C _γ	% C _δ	K _α	K _β	K _γ
150-200	n-парафины	1,4140	0,7490	187,2	0	0	0	100	0	0	0
	нафтено- изопарафины	1,4240	0,7689	169,3	0	26	26	74	0	0,55	0,55
200-250	n-парафины	1,4196	0,7563	194,6	0	0	0	100	0	0	0
	нафтено- изопарафины	1,4250	0,7610	172,2	0	40	40	60	0	0,87	0,87
250-300	n-парафины	1,4290	0,7686	201,8	0	0	0	100	0	0	0
	нафтено- изопарафины	1,4480	0,7975	199,6	0	20	20	80	0	0,5	0,5
300-350	n-парафины	1,4360	0,7985	252,4	0	0	0	100	0	0	0
	нафтено- изопарафины	1,4500	0,8367	248,1	0	31,5	31,5	68,5	0	1,3	1,3

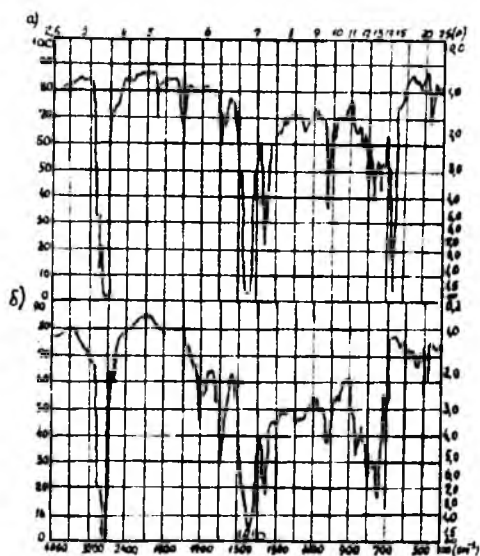


Рис. 1.3. ИК-спектры легкой ароматики, выделенной из фр. 200-250°C (а); ИК-спектры средней ароматики, выделенной из фракции 200-300°C (б)

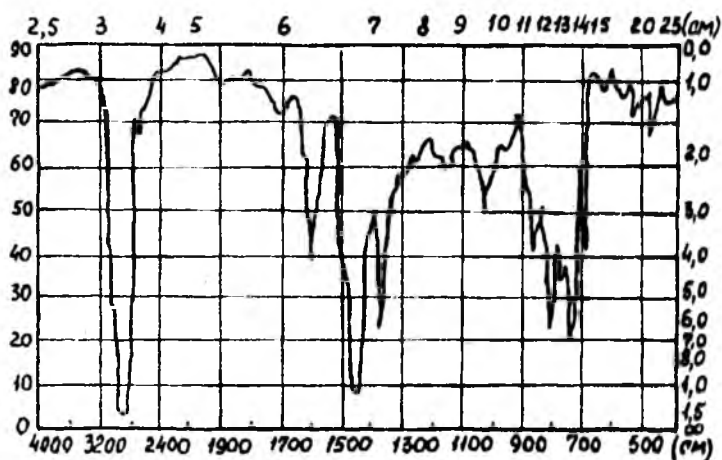


Рис. 1.4. ИК-спектры легкой ароматики, выделенной из фракции 250-300°C

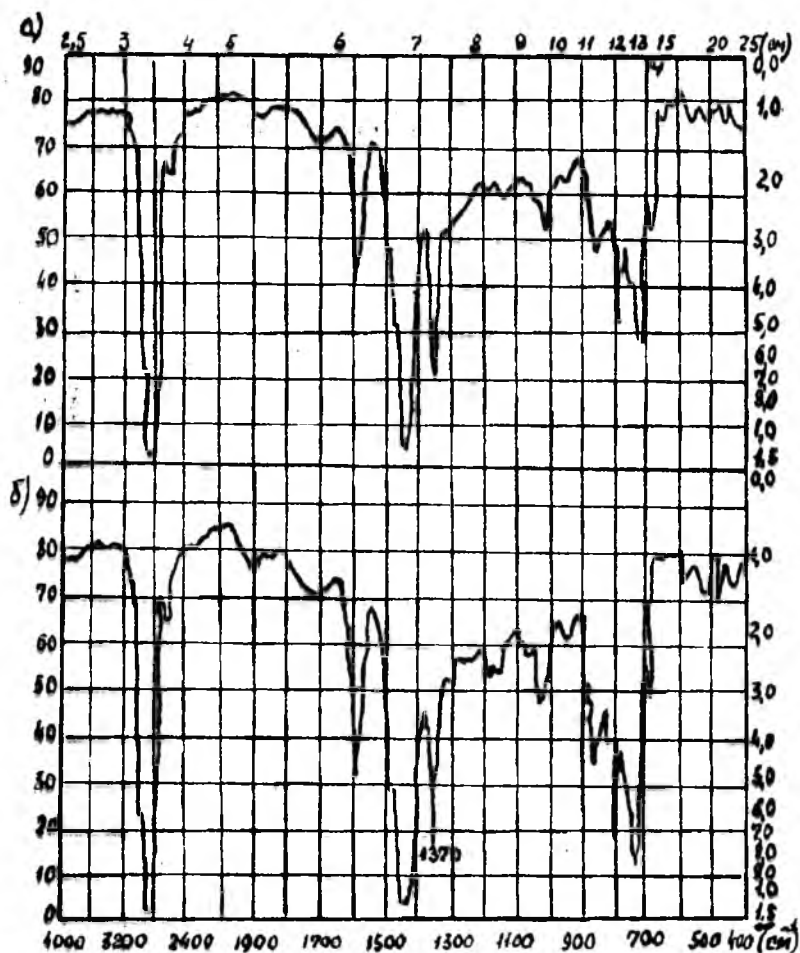


Рис 1.5. ИК-спектры легкой ароматики, выделенной из фр. 300-350°C (а); ИК-спектры средней ароматики, выделенной из фр. 300-350°C (б)

Таблица 1.8

Распределение углерода и содержание колеи в ароматических углеводородах (по методу Хельмхута) («Южная»)

Температурный предел отбора фракции, °С	Ароматические углеводороды	n-D-M			JR	Среднее число колеи в молекулах			Распределение углерода в молекуле						
		n_D^{20}	d_4^{20}	мол. масс.		Ko	Ka	Kn	$\%C_{10}$	$\%C_{11}$	$\%C_{12}$	$\%C_{13}$	$\%C_{14}$	$\%C_{15}$	$\%C_{16}$
150-200	легкие	1,5290	0,8800	122,2	1,0890	1,5	1,5	0	14,0	8	0	57	57	0	43,0
200-250	легкие	1,5293	0,8808	183,6	1,0889	1,4	1,4	0	13,4	7,66	7,6	56,5	56,5	0	43,5
250-300	средние	1,5340	0,9160	280,7	1,0760	1,7	1,4	0,3	16,2	7,6	8,8	1,7	54	7	46
	легкие	1,5210	0,9011	171,2	1,0655	1,47	1,1	0,37	12,5	6,4	7,83	51,5	63	11,5	37
	средние	1,5310	0,9452	279,2	1,0584	2,35	1,35	1,0	20,1	7,4	11,4	36,7	57	20,0	43,0
300-350	легкие	1,5300	0,9452	213,2	1,0574	2,45	1,27	1,2	15,5	7,1	11,8	45,7	76	30,8	24
	средние	1,5640	0,9813	366,0	1,0684	4,0	2,25	1,75	25,7	11,0	18,0	41	68	27	32

Таблица 1.9

Характеристика дистиллятов дизельных топлив

Показатели	Требования ГОСТ 305			Летнее фр. 230- 350°C	Зимнее фр 180-350°C		Арктическое фр 180-330°C		
	ДА	ДЛ	ДЗ	смесь конден- сатов	скв. 23	смесь конден- сатов с нефтью	смесь конден- сатов	смесь конден- сатов с неф- тью	скв. 23 фр 180- 340°C
Фракционный состав, °C, не выше									
50% (об)	255	280	280	258	263	250	235	233	242
90% (об)	330	360	340	320	315	319	296	286	284
Вязкость, кинематическая при 20°C, мм ² /с	1,5-4,0	3,0-6,0	1,8-5,0	4,0	4,11	3,95	3,04	3,36	3,53
Температура, °C:									
вспышки, не ниже	30	40	35	92	90	92	76	72	86
помутнения, не выше	--	-5	-25/-35	-10	-9	-18	-13	-23	-16
заствывания, не выше	-55	-10	-35/-45	-16	-18	-50	-23	-48	-28
Кислотность, мг КОН/100 см ³ , не более	5	5	5	1,76	3,83	--	3,5	1,91	2,56
Зольность, % не более	0,1	0,1	0,1	0,05	--	--	--	--	--
Содержание серы, % не более	0,2	0,2	0,2	0,063	--	--	--	--	--
Цетановое число, не менее	45	45	45	--	--	--	--	--	55
Выход на сырье, %	--	--	--	39,3	39,3	38,79	39,76	31,28	44,08

Таблица 1.10.

Характеристика фракций дизельных топлив после депарафинизации

Показатели	Зимнее			Арктическое		
	Смесь конденсатов		скв 23 230-350°C	Смесь конденсатов		скв 23 180-340°C
	230-350°C	с нефтью 180-350°C		180-350°C	с нефтью 180-330°C	
1	2	3	4	5	6	7
Фракционный состав, °C:						
10% (об)	220	212	228	207	219	220
50% (об)	248	255	265	241	248	244
90% (об)	307	303	327	300	295	282
96% (об)	--	--	--	310	305	300
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 20°C	3,92	4,24	4,5	3,2	3,56	3,21
Температура, °C:						
вспышки	70	78	80	70	82	78
понижения	-40	-40	-50	--	--	--
застывания	-50	ниже (-) 60	ниже (-) 60	ниже (-) 60	ниже (-) 60	ниже (-) 60
Кислотность, мг КОИ/100 см ³	2,0	19,31	2,92	1,0	8,68	0,73
Зольность, %	--	--	--	отсутст	--	--
Содержание серы, %	--	0,089	--	0,038	--	--
Испытание на медной пластинке	выд	--	--	выд	--	--
Цетановое число	--	--	--	48,6	--	--
Выход на конденсат, %	25,7	27,8	18,0	19,1	19,2	16,1

Примечание: Водорастворимые кислоты и щелочи, а также механические примеси отсутствуют

Характеристика дистиллятов осветительного керосина

Показатели	ГОСТ 4753 (ОСТ 3801407-86)		фр 190-320°C		
	КО-20	КО-25	смесь конденсатов	смесь конденсатов с нефтью	конденсат скв. 23 фр 190-340°C
Плотность при 20°C, 10^{-3} кг/м ³ , не более	0,830	0,805 (795)	0,8095	0,8308	0,8143
Фракционный состав: до 200(270)°C перегоняется, % (об), не менее	(80)	(-)50	70,5	80	71,0
98% (об), перегоняется, не выше	310	--	303	305	313
К К., °C, не выше	--	300 (290)	--	--	--
Цвет в условных марках, не более	3,0	2,0	3,0	3,5	3,0
Высота неконящего пламени, мм, не менее	20	25	23,0	19,5	23,5
Температура вспышки, °C, не ниже	40	40	82	80	80
Температура помутнения, °C, не выше	-12	-15	-19	-27	-12
Кислотность, мг КОН/100 см ³ , не выше	1,3	1,3 (1,0)	--	--	0,2
Содержание серы, %, не более	0,1	0,05 (0,015)	0,04	--	--
Зольность, %, не более	0,005	0,003 (0,002)	отс	отс	отс

1.3. ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «БАХАР»

Газоконденсатное месторождение «Бахар» введено в промышленную разработку в 1969 г.

Газоконденсат этого месторождения является парафинистым (64,8 мас. %), малосернистым (0,034 мас. %) (табл. 1.1)

Данные, характеризующие качество (рис. 1.6) и углеводородный состав (рис. 1.7) конденсата, свидетельствуют о том, что с утяжелением фракционного состава конденсата увеличиваются температура его застывания, вязкость и плотность. При этом наблюдается также увеличение содержания парафиновых и уменьшение количества нефтяных углеводородов, содержание же ароматических остается почти без изменения.

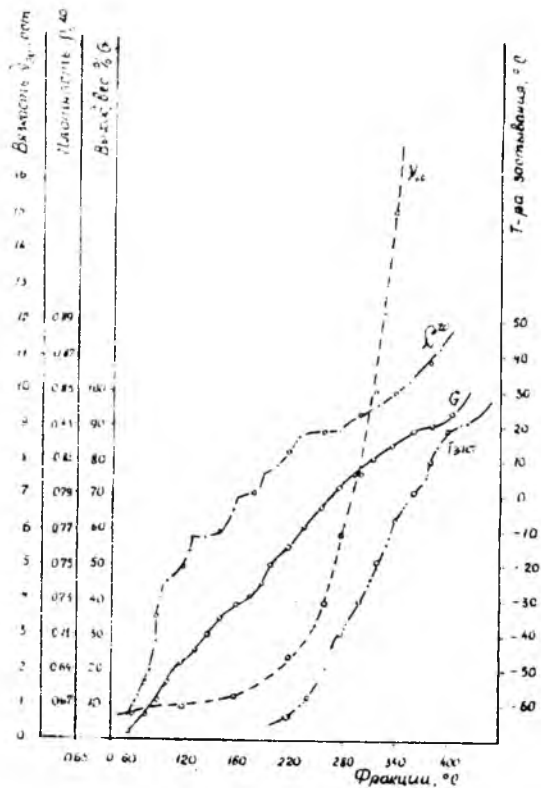


Рис. 1.6. Кривые характеризующие качества узких фракций конденсата месторождения «Бахар».

В узких топливных фракциях с повышением температуры кипения содержание наффиновых углеводородов нормального строения увеличивается от 6,5% во фракции 150-200°C до 66% во фракции 300-350°C (табл. 1.12).

В составе фр. нк-150°C газоконденсата преобладают метановые углеводороды -45,13%, нафтеновые углеводороды составляют 40,23% и ароматические -14,64% (табл. 1.13).

Метановые представлены углеводородами от C_2 до C_{10} как нормальной, так и изоструктуры в равной степени. Большая доля среди углеводородов изостроения приходится на монозамещенные структуры.

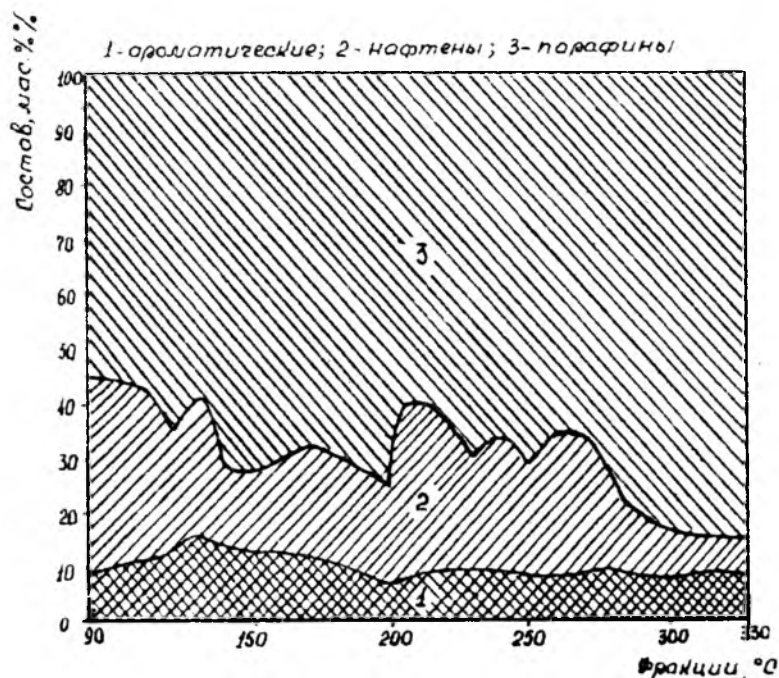


Рис. 1.7. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Бахар»

Таблица I.12.

Фракция, °C	Выход, мас. %	Плотность, ρ_4^{20}	Температура застывания, °C	Углеводородный состав, мас%				
				Аромати- ческие	Нафте- новые	Парафиновые		
						Всего	нормаль- ного строения	изомерного строения
п.к.-60	4,43	0,6718	-60 н/з	--	--	--	--	--
60-95	8,83	0,7245	-60 н/з	8,3	35,6	56,1	--	--
95-122	13,13	0,7491	-60 н/з	10,9	19,6	69,5	--	--
122-150	11,45	0,7639	-60 н/з	12,9	18,1	69,0	--	--
150-200	12,40	0,7834	-60 н/з	11,2	14,7	74,1	6,5	67,6
200-250	14,72	0,8021	-31	8,5	30,1	61,4	28,0	33,4
250-300	14,72	0,8209	-4	7,9	16,1	76,0	46,6	29,4
300-350	8,86	0,8802	+14	5,1	11,9	83,0	66,0	17,0
350 и выше	8,88	0,8884	+39	--	--	--	--	--

Среди нафтеновых углеводородов преобладают циклогексановые (22,25% на фракцию и 55,3% на сумму нафтеновых), причем последние на 75% состоят из циклогексана и метилциклогексана, распределенных почти поровну. Циклопентановые углеводороды составляют 17,98% на исследуемую фракцию. Содержание ароматических углеводородов во фракции находится в пределах 12-14%, 40% которых приходится на долю толуола.

Таблица 1.13.

Углеводородный состав фракции НК-15°C газоконденсатов
месторождений Азербайджана

Углеводороды	% мас для месторождений		
	«Бахар»	«Булла-море»	«Сангачалы- Дуванный- Хара-Зира»
1	2	3	4
Метановые нормального строения			
в том числе C ₅	1,1	0,58	0,01
C ₆	5,3	3,64	2,67
C ₇	6,9	5,9	3,93
C ₈	5,4	2,54	3,79
C ₉	2,82	--	--
C ₁₀	0,27	--	--
н-парафиновые	21,79	12,78	10,40
Изостроения			
монозамещенные	15,04	13,15	7,17
дизамещенные	6,39	14,58	13,56
тризамещенные	1,4	6,18	8,79
тетразамещенные	0,97	2,11	1,44
Σ-изопарафинов	23,34	36,02	30,96
Σ-парафиновых	45,13	48,8	41,36
Циклопентановые			
C ₅	4,03	1,8	0,50
C ₆	5,1	4,12	3,30
C ₇	4,99	6,54	6,03
C ₈	1,25	8,73	12,41
C ₉	2,71	2,57	1,81
Σ-циклопентановых	17,98	23,76	24,05
Циклогексановые			
C ₆	7,3	4,03	4,04
C ₇	8,5	10,01	12,59

Углеводороды	% мас. для месторождений		
	«Бахар»	«Будла-море»	«Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»
1	2	3	4
C ₈	4.23	3.02	3.01
C ₉	2.22	0.94	0.87
циклогексановые	22.25	18.0	20.51
нафтеновых	40.23	41.76	44.56
	Ароматические		
C ₆	3.17	0.78	2.54
C ₇	5.9	1.2	4.87
C ₈	3.38	2.56	4.73
C ₉	0.1	0.3	0.07
Σ-ароматических	12.55	4.84	12.21
неидентифицированн	2.09	4.6	1.87
ые			

50-и градусные топливные фракции разделены на углеводородные группы. Разделение осуществлялся по вышеописанной методике.

Для отдельных групп углеводородов даны структурно-групповой состав (таблица 1.15, 1.16).

Выхода отдельных групп углеводородов 50-и градусных топливных фракций показаны в таблице 1.14.

В нафтен-изопарафиновых углеводородах с повышением температуры кипения фракций до 350°C число нафтеновых колец увеличивается вдвое, а доля атома углерода, приходящаяся на парфиновые цепи, превышая долю атома углерода в нафтеновом кольце, уменьшается с увеличением температуры кипения фракции с 70,27% до 52,4% (табл. 1.15).

Из рассмотрения структурно-группового состава ароматики, выделенной из 50-градусных фракций, (табл. 1.16) видно, что общее число колец увеличивается, доходя до максимума (2,05) во фракции 300-350°C; это увеличение происходит, в основном, за счет увеличения числа нафтеновых колец с 0,44 во фракции 150-200°C до 0,97 во фракции 300-350°C.

Число ароматических колец увеличивается незначительно с 0,73 до 1,08 во фракции 300-350°C.

Таблица 1.14.

Выход и характеристика отдельных групп углеводородов («Бахар»)

Фракции, °С	Показатели	Групповой состав					
		н-Пара- фины	Нафтен- изопара- фины	Промежу- точная фракция	Ароматичес- кие углево- дороды	Потери	Итого
150-200	Выход, % масс	11,42	60,0	18,83	4,46	5,39	100
	ρ_4^{20}	0,7343	0,7676	--	0,8739	--	--
	n_D^{20}	1,4170	1,4330	1,4410	1,5030	--	--
	Мол. масса	136	128	--	117	--	--
200-250	Выход, % масс	16,25	53,8	12,57	11,9	5,48	100
	ρ_4^{20}	0,7517	0,7947	0,8088	0,9135	--	--
	n_D^{20}	1,4244	1,4394	1,4680	1,5212	--	--
	Мол. масса	155,0	153,0	161,0	134,0	--	--
250-300	Выход, % масс	28,47	40,0	16,4	10,87	4,26	100
	ρ_4^{20}	0,7699	0,8024	--	0,9315	--	--
	n_D^{20}	1,4330	1,4480	--	1,5388	--	--
	Мол. масса	--	--	--	--	--	--
300-350	Выход, % масс	39,29	43,2	2,37	11,85	3,29	100
	ρ_4^{20}	0,8275	0,8302	--	0,9495	--	--
	n_D^{20}	1,4402	1,4542	1,4845	1,5394	--	--
	Мол. масса	--	218	--	184	--	--

Таблица 1.15.

Распределение углерода и содержание колец в нефтено-изопарафиновых углеводородах, выделенных из газоконденсата месторождения «Бахар»

Температурный предел отбора фракции, °С	п-Д-М			JR	Структурно-групповой состав						
	n_D^{20}	d_4^{20}	мол. масса	$n_D^{20} - \frac{d}{2}$	% C _a	%C _o	%C _n	%C _n	K _a	K _o	K _n
150-200	1.4330	0,7676	128	1,0492	--	29,73	29,73	70,27	--	0,64	0,64
200-250	1.4394	0,7947	153	1,0421	--	45,00	45,00	55,00	--	0,88	0,88
250-300	1.4480	0,8024	179	1,0468	--	31,19	31,19	68,61	--	0,74	0,74
300-350	1.4542	0,8302	218	1,0391	--	47,60	47,60	52,40	--	1,40	1,40

Таблица 1.16.

Распределение углевода и содержание колец в ароматических углеводородах, выделенных из к-та «Бахар»

Температурный предел отбора фракции, °C	n-Д-М			JR	Среднее число колец в молекуле			Распределение углерода в молекуле			
	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. масса	$n_D^{20} = \frac{d}{2}$	K_o	K_a	K_n	%C _a	%C _o	%C _n	%C _n
150-200	1,5030	0,8739	117	1,0661	1,17	0,73	0,44	51,62	78,49	26,87	21,51
200-250	1,5212	0,9135	134	1,0645	1,53	0,83	0,70	50,27	83,50	33,23	16,50
250-300	1,5388	0,9315	154	1,0731	1,64	1,11	0,53	57,99	72,58	14,59	27,42
300-350	1,5395	0,9495	184	1,0647	2,05	1,08	0,97	46,93	76,56	26,63	23,44

Доля атома углерода, приходящаяся на ароматическое кольцо, изменяется незначительно за исключением фракции 250-300°C, где она максимальна - 57,99%.

Характеристика топливных фракций (таблица 1.17.) показывает, что бензиновая фракция является низкооктановым, фракция реактивного топлива по качественным показателям имеет большие преимущества по сравнению с нефтяной фракцией. Фракции дизельного топлива отвечают требованиям, предъявляемым дизельным топливам марки «Летнее». Варьированием фракционного состава и при определенной технологии возможно получение дизельного топлива марки «Зимнее».

Таблица 1.17.

Характеристика топливных фракций конденсата месторождения «Бахар»

Показатели	Фракции, °С					
	НК-135°	135-230°	230-310°	НК-180°	180-310°	180-340°
Плотность, ρ_4^{20}	0.7211	0.7794	0.8351	0.7483	0.8168	0.8179
Фракционный состав, °С:						
НК	50	138	225	52	200	--
10% (об)	65	145	265	65	215	223
20% --((--	80	150	275	--	221	--
30%--((--	90	155	280	--	226	--
40%--((--	95	160	287	--	235	--
50%--((--	100	165	297	105	240	256
60%--((--	105	170	306	--	250	--
70%--((--	110	182	315	--	256	--
80%--((--	120	210	322	--	264	--
90%--((--	126	235	332	170	276	310
98%--((--	132	235	340	190	300	--
к.к. --((--	132	--	--	190	300	--
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	0.66	1.16	8.38	1.02	3.13	3.82
Т-ра застывания, °С	-60 н/з	--	-22	-60 н/з	-31	-12
Сод-е серы, % мас.	---	0.011	--	---	0.005	0.015

Продолжение таблицы 1.17.

Показатели	Фракции, °С					
	НК-135°	135-230°	230-310°	НК-180°	180-310°	180-340°
Содержание фактических смол, мг/100 мл	--	4,4	--	--	--	--
Термостабильность, мг/100 мл	--	7,2	--	--	--	--
Испытание на медной пластинке	--	выд	--	--	--	--
Кислотность, мг KOH/100 мл	--	0,0057	--	--	--	2,97
Октановое число (м.м.)	--	--	--	54,5	--	--
Т-ра вспышки, °С	--	28,5	76,5	--	81	80
Теплота сгорания, ккал/кг (низкая)	--	10343	--	--	--	--
Содержание ароматических углеводородов, % мас	--	17,0	--	--	--	--
Молекулярная масса	--	120	--	--	--	--
Комплексообразующие, %	--	--	23,1	--	--	--
Сульфурующиеся, % об	9,5	--	--	10	--	--
Углеводородный состав, % масс:						
ароматические	15,7	16,2	--	--	--	5,6
нафтеновые	43,8	35,7	--	--	--	22,3
парафиновые	40,5	48,1	--	--	--	72,1

1.4. ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «БУЛЛА-МОРЕ»

Газовый конденсат месторождения «Булла-море» является парафинистым (73,44 масс. %), бессернистым с широким фракционным составом (табл. 1.1.). Данные, характеризующие качество (рис. 1.8.) и углеводородный состав (рис. 1.9.) конденсата, свидетельствуют о том, что с утяжелением фракционного состава увеличиваются его температура застывания, вязкость и плотность.

В средних фракциях (122-200°C) наблюдается повышенное содержание нафтеновых углеводородов. Содержание ароматических углеводородов от фракции к фракции изменяется незначительно.

В узких топливных фракциях преобладающими являются метановые углеводороды (табл. 1.18.).

Хроматографический анализ фракции н.к. -150°C (табл. 1.13.) указывает на содержание метановых углеводородов 48,8%, нафтеновых 41,76% и ароматических - 9,44%. Среди нафтеновых углеводородов преобладают циклопентановые (23,76%).

Содержание ароматических углеводородов составляет порядка 9% с преобладанием C_8 .

Выхода углеводородных групп 50-и градусных топливных фракций показаны в таблице 1.19.

Как видно из данных таблицы, основную часть 50-и градусных фракций, выделенных из конденсата месторождения «Булла-море», составляют парафно-нафтеновые углеводороды, причем с повышением температуры кипения фракций содержание н-парафиновых углеводородов увеличивается с 15% во фракции 150-200°C до 30,7% во фракции 300-350°C.

При переходе к фракции 250-300°C количество н-парафинов резко возрастает с 18,25 до 28,88% дальнейшее увеличение температуры кипения до 350°C лишь на 2% увеличивает выход парафина.

Для нафтен-изопарафиновых и ароматических углеводородов, выделенных из указанных фракций, был определен структурно-групповой состав по методу п-Д-М (табл. 1.20, 1.21).

Из данных таблицы видно, что в нафтен-изопарафиновых углеводородах доля углерода, приходящаяся на парафиновые цепи, преобладает во всех фракциях над долей углерода в нафтеновом кольце.

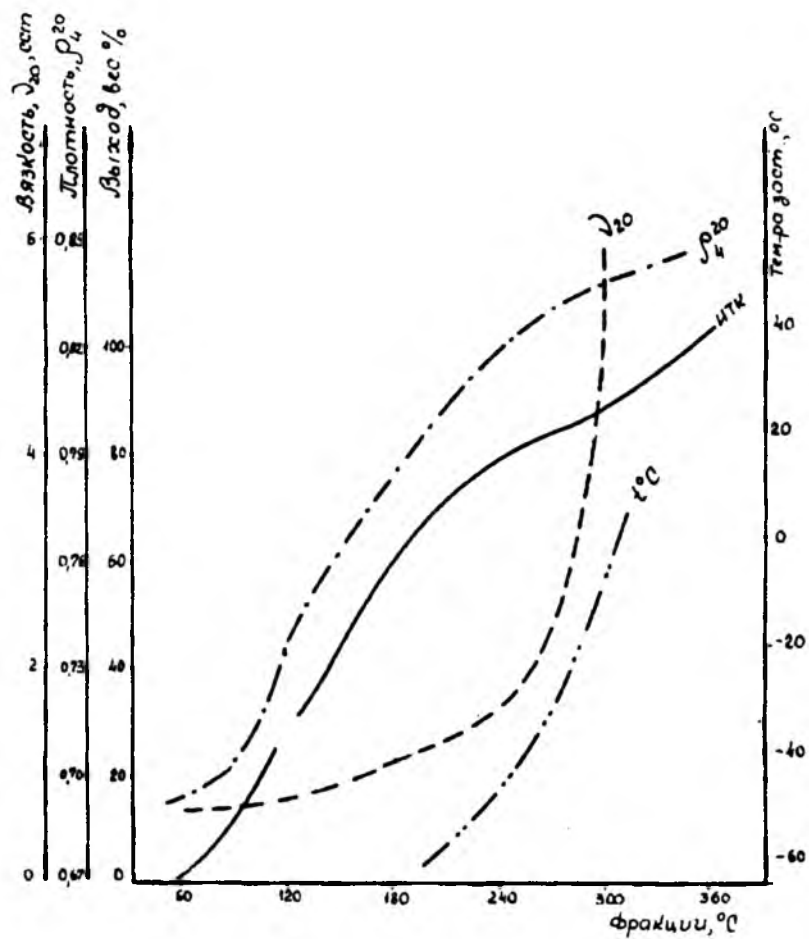


Рис. 1.8. Кривые, характеризующие качество узких фракций газоконденсата месторождения «Булла-море»

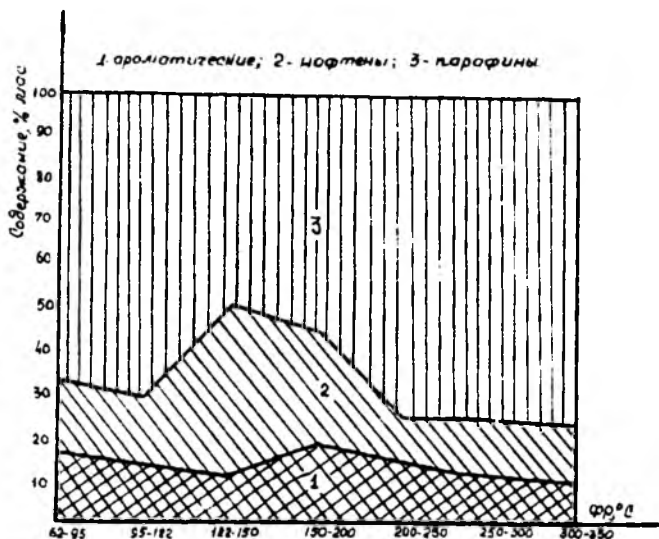


Рис. 1.9. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Булла-море»

Таблица 1.18.

Фракция, °С	Выход, мас.%	Плотность, ρ_4^{20}	Темпера- тура засты- вания, °С	Углеводородный состав, % мас		
				аромати- ческие	нафте- новые	пара- фино- вые
НК -62	1,6	0,6951	-60 н/з	--	--	--
62-95	8,83	0,7048	-60 н/з	16,5	16,7	66,8
95-122	18,09	0,7351	-60 н/з	14,6	14,9	70,5
122-150	14,24	0,7625	-60 н/з	11,0	40,0	49,0
150-200	25,10	0,7718	-60 н/з	18,9	26,4	54,7
200-250	14,09	0,8205	-42,0	14,3	25,7	60,0
250-300	6,33	0,8215	-8,0	12,1	25,4	61,5
300-350	8,7	--	--	--	--	--
>350	3,0	--	--	--	--	--

Таблица 1.19.

Выход и характеристика отдельных групп углеводородов («Булла-море»).

Фракции, °С	Показатели	Групповой состав					
		n-Парафины	Нафтен-изопарафины	Промежуточная фракция	Ароматические углеводороды	Потери	Итого
150-200	Выход, %	15.0	59.6	12.2	8.0	5.2	100
	масс						
	ρ_4^{20}	0.7207	0.7856	--	0.8995	--	--
200-250	n_D^{20}	1.4114	1.4366	1.4721	1.5156	--	--
	мол. масса	125	143	--	127	--	--
	Выход, %	18.2	52.3	19.0	7.5	3.0	100
250-300	масс						
	ρ_4^{20}	0.7570	0.8049	--	0.9133	--	--
	n_D^{20}	1.4295	1.4448	1.4490	1.5250	--	--
300-350	мол. масса	183	177	--	156	--	--
	Выход, %	28.88	47.12	12.0	7.0	5.0	100
	масс						
350-400	ρ_4^{20}	0.7822	0.8101	--	0.9383	--	--
	n_D^{20}	1.4376	1.4531	1.4832	1.5305	--	--
	мол. масса	201	213	--	189	--	--
400-450	Выход, %	30.7	53.3	--	13.0	3.0	100
	масс						
	ρ_4^{20}	0.7889	0.8265	--	0.9305	--	--
450-500	n_D^{20}	1.4433	1.4588	--	1.5246	--	--
	мол. масса	259	269	--	209	--	--

С повышением температуры кипения фракций от 150°С до 350° число наftenовых колец увеличивается вдвое (с 0,74 во фракции 150-200° до 1,58 во фракции 300-350°С).

В группе ароматических углеводородов как общее число колец, так и наftenовых, увеличивается соответственно с 1,39 до 2,08 и с 0,58 до 1,03 во фракции 300-350°С.

Таблица 1.20.

Распределение углерода и содержание колец в нафтено-изопарафиновых углеводородах, выделенных из конденсата месторождения «Булла-море»

Температур- ный предел отбора фракции, °C	п-Д-М			JR	Распределение углерода в молекуле				Среднее число колец в молекуле		
	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол масса	$n_D^{20} - \frac{d}{2}$	%C _а	%C _о	%C _н	%C _п	K _а	K _о	K _н
150-200	1.4366	0.7856	14	1.0438	--	41,15	41.15	58.85	--	0.74	0.74
200-250	1.4448	0.8049	177	1.0424	--	41,59	41.59	58.41	--	0.91	0.91
250-300	1.4531	0.8101	213	1.0481	--	25,74	25.74	74.26	--	0.69	0.69
300-350	1.4588	0.8265	269	1.0456	--	48.9	48.90	51,10	--	1.58	1.58

Таблица 1.21.

Распределение углерода и содержание колец в ароматических углеводородах, выделенных из конденсата месторождения «Булла-море»

Температурный предел отбора фракции, °C	п-Д-М			JR	Распределение углерода в молекуле				Среднее число колец в молекуле		
	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. масса	$n_D^{20} - \frac{d}{2}$	%C _a	%C _o	%C _n	%C _n	K _a	K _o	K _n
150-200	1,5156	0,8995	127	1,0659	1,39	0,81	0,58	51,77	81,31	29,57	18,69
200-250	1,5250	0,9133	156	1,0684	1,47	0,98	0,49	50,64	69,38	18,74	30,62
250-300	1,5305	0,9383	189	1,0614	2,02	0,98	1,04	41,36	73,69	32,33	26,31
300-350	1,5246	0,9305	209	1,0594	2,08	0,95	1,13	36,81	57,94	31,13	32,06

Доля атома углерода в ароматическом кольце, превалируя во всех фракциях над долей углерода в нафтеновом кольце, уменьшается с увеличением температуры кипения фракций с 51,77% (фр. 150-200°C) до 36,81 во фракции 300-350°C.

Число ароматических колец во всех фракциях остается почти постоянным (0,95-0,98).

ИК-спектроскопическое исследование ароматической части фракции 150-350°C (50°-ные фракции) газоконденсата месторождения «Булла-море» показывают, что мобильная группа во всех фракциях, за исключением средней и тяжелой ароматики начальных фракций, проявлена синглетной структурой с частотой 1380-1370 см^{-1} , показывающей отсутствие разветвления в боковой цепи.

Проявленная же дублетная полоса с частотой 1400 и 1380 см^{-1} указывает на наличие разветвления в боковой цепи средней и тяжелой ароматики первых двух 50°-ных фракций. Отсутствие полосы поглощения 725 и 1307 см^{-1} , проявление полосы в областях 1145, 1160 см^{-1} , а также наличие полосы поглощения третичного атома углерода в областях 1270, 1210, 830 указывают на изопропильную структуру радикала.

Обнаружены 5-и и 6-и членные нафтеновые кольца в качестве заместителей бензольного ядра.

В узких фракциях выше 300°C можно предположить присутствие конденсированной ароматики (бициклической).

Во всех фракциях имеют место монозамещенные бензольные кольца с превашированием их во фракциях 150-200° и 200-250°C.

В этих фракциях сравнительно в большом количестве проявлены и дизамещенные углеводороды. Три и тетразамещенные бензолы больше проявлены во фракциях, выкипающих в интервале температур 250-300°C и 300-350°C.

Топливные фракции газоконденсата месторождения «Булла-море» характеризуются данными таблиц 1.22, 1.23.

Бензиновые фракции бессернистые и характеризуются низкими октановыми числами. Фракции, выкипающие выше 150-180°C, могут быть использованы в качестве дизельных топлив марки «Летнее», а после депарафинизации - марок «Зимнее» и «Арктическое».

Таблица 1.22.

**Характеристика бензиновых фракций газоконденсата
месторождения «Булла-море»**

Показатели	Фракции. °С		
	НК-130	НК-180	НК-160
Плотность ρ_4^{20}	0.7344	0.7400	0.7362
Фракционный состав, °С:			
Н.К.	41	56	54
10% (об)	75	85	66
50% --«--	103	115	103
90% --«--	128	160	148
98% --«--	130	183	155
К.К. --«--	130	183	155
Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с	0.69	0.86	--
Массовая доля серы, %	отс	0.003	0.02
Содержание фактических смол, мг/100 мл	1.0	1.2	--
Углеводородный состав, %:			
ароматические	6.7	7.6	13.4
нафтеновые	55.9	52.6	53.7
парафиновые	37.4	39.8	32.9
Октановое число. (М.М.)	64.0	54.0	55.9

Таблица 1.23.

**Характеристика дизтопливных фракций газоконденсата
месторождения «Булла-море»**

Показатели	Фракции. °С			
	180-300	230-300	180-КК	230-КК
Плотность ρ_4^{20}	0.8180	0.8288	0.8268	0.8302
Фракционный состав, °С:				
Н.К.	176	215	185	218
10% (об)	183	223	205	223
50% --«--	235	247	265	280
90% --«--	280	275	365	368

Показатели	Фракции. °С			
	180-300	230-300	180-КК	230-КК
98% (об.)	294	302	--	--
Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с	3,11	5,8	4,82	7,03
Температура, °С:				
помутнения	-29	-18	--	--
застывания	-32	-26	+8,0	+12,0
вспышки	45,0	55,0	50,0	60,0
Массовая доля серы, %	--	--	0,04	0,05

1.5. ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «САНГАЧАЛЫ-ДУВАННЫЙ-ХАРА-ЗИРА»

Газовый конденсат месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира» является метанового основания (66,7%), бессернистый с широким температурным пределом выкипания (65-360°С) (таблица 1.1).

Данные, характеризующие качество (рис. 1.10) и углеводородный состав (рис. 1.11) конденсата, показывают, что с утяжелением фракционного состава повышаются его температура застывания, вязкость и плотность.

Начальные фракции богаты нафтеновыми углеводородами, с увеличением фракционного состава преобладающими становятся метановые углеводороды.

Хроматографический анализ фракции Н.К. -150°С (табл. 1.13) указывает на содержание в ней 41,36% метановых углеводородов, 30,96% которых приходится на долю изопарафиновых. Среди нафтеновых углеводородов более 50% приходится на долю циклопентановых.

Ароматические углеводороды состоят, в основном, из C₇ и C₈.

Выхода и характеристика углеводородных групп 50-и градусных топливных фракций, приведенных в табл. 1.24 свидетельствуют о том, что основную часть их составляют нафтен-изопарафины (50,68%). Содержание н-парафиновых углеводородов с повышением фракцион-

ного состава увеличивается от 13,32 для фракции 150-200°C до 34,59% для фракции 300-350°C.

Данные структурно-группового состава, рассчитанного по методу п-Д-М, показывают, что в нафтен-изопарафиновых (табл. 1.25) углеводородах число нафтеновых колец с повышением температуры кипения от 150-350°C резко возрастает с 0,22 до 1,44; доля же атома углерода, приходящаяся на парафиновые цепи, уменьшается с 61,66% до 48,19%.

Из результатов подсчета содержания колец и распределения углерода в ароматических углеводородах, приведенных в табл. 1.26, видно, что и здесь начиная с 200°C появляется средняя ароматика.

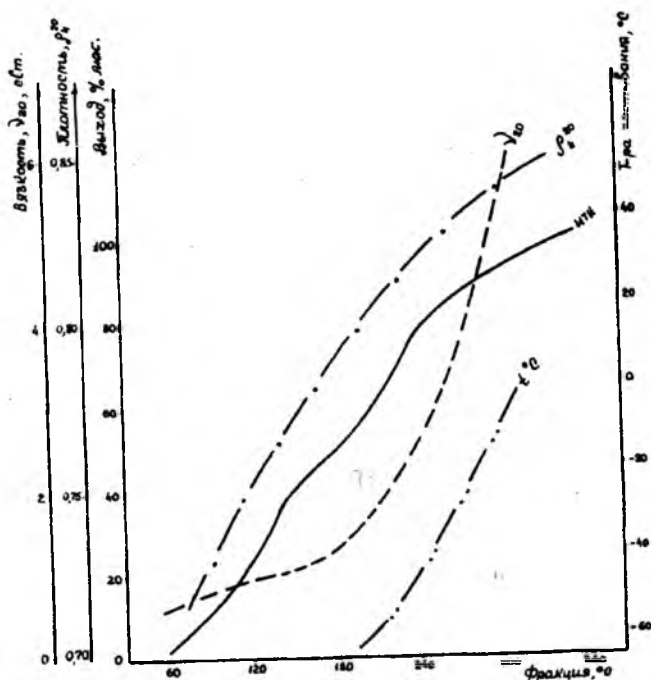


Рис. 1.10. Кривые, характеризующие качества узких фракций газоконденсата месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»

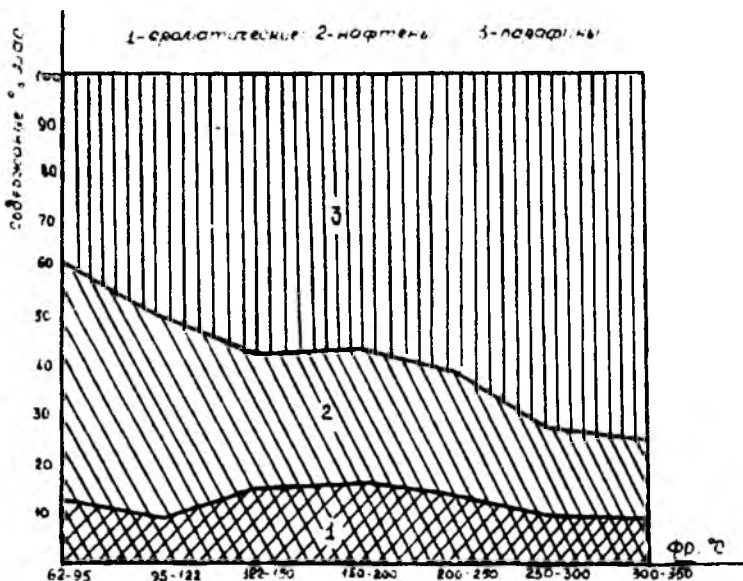


Рис. 1.11. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»

С увеличением температуры кипения фракции до 250-300°C общее число колец уменьшается до 1,35, а затем резко возрастает до 2,33, причем это происходит за счет сильного увеличения нефтяных колец (с 0,18 во фракции 250-300°C до 1,18 во фракции 300-350°C).

Доля атома углерода, приходящаяся на нефтяные кольца по мере повышения температуры кипения фракций до 300°C уменьшается, достигая здесь минимального значения -5,25%, а затем резко увеличивается во фракции 300-350°C.

Для парафиновых цепей имеется обратная зависимость в распределении % углерода, максимальное количество которого составляет 42,85% во фракции 250-300°C.

Таблица 1.24.

**Выход и характеристика отдельных групп углеводородов
(«Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»)**

Фрак- ции, °С	Показа- тели	Групповой состав					
		н-Пара- фины	Наф- тен- изопа- рафи- ны	Проме- жуточ- ная фрак- ция	Арома- тиче- ские углево- дороды	По- тери	Итого
150-200	Выход, %	23,32	50,68	15,00	8,00	3,0	100
	масс						
	ρ_4^{20}	0,7256	0,7687	0,7918	0,8731	--	
	n_D^{20}	1,4140	1,4290	1,4430	1,5020	--	
200-250	Мол. масса	140	127	132	119	--	
	Выход, %	22,4	47,6	12,2	12,3	5,50	100
	масс						
	ρ_4^{20}	0,7513	0,8037	0,8004	0,9182	--	
250-300	n_D^{20}	1,4236	1,4446	1,4450	1,5270	--	
	Мол. масса	156	165	157	145	--	
	Выход, %	26,0	37,0	20,0	12,0	5,0	100
	масс						
300-350	ρ_4^{20}	0,7890	0,8228	0,8136	0,9145	--	
	n_D^{20}	1,4385	1,4520	1,4810	1,5310	--	
	Мол. масса	180	186	180	176	--	
	Выход, %	34,59	44,0	4,28	14,28	2,85	100
	масс						
	ρ_4^{20}	--	0,8443	0,8747	0,9525	--	
	n_D^{20}	--	1,4620	1,4868	1,5391	--	
	Мол. масса	--	275	263	227	--	

Топливные фракции газоконденсата месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира» характеризуются данными, приведенными в таблицах 1.27-1.29.

Бензиновые фракции являются бессернистыми с содержанием ароматических углеводородов 14-18%. Октановое число находится в пределах 57-64 пунктов.

Таблица 1.25.

Распределение углерода и содержание колец в нафтено-изопарафиновых углеводородах конденсата
месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»

Температурный предел отбора фракции, °C	n-Д-М			JR	Структурно-групповой состав						
	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. масса	$n_D^{20} - \frac{d}{2}$	%C _a	%C _o	%C _n	%C _n	K _a	K _o	K _n
150-200	1,4290	0,7687	127	1,0447	--	38,34	38,34	61,66	--	0,22	0,22
200-250	1,4446	0,8037	165	1,0428	--	44,51	44,51	55,49	--	0,92	0,92
250-300	1,4520	0,8228	186	1,0406	--	51,81	51,81	48,19	--	1,22	1,22
300-350	1,4620	0,8443	273	1,0399	--	42,31	42,31	57,69	--	1,44	1,44

Таблица 1.26.

Распределение углерода и содержание колец в ароматических углеводородах конденсата месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»

Температур- ный предел отбора фракции, °С	n-Д-М			JR	Распределение углерода в молекуле				Среднее число колец в мол.		
	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол масса	$n_D^{20} - \frac{d}{2}$	%C _a	%C _o	%C _n	%C _n	K _a	K _o	K _n
150-200	1,5020	0,8731	119	1,0655	1,65	0,74	0,91	44,89	93,99	49,10	6,11
200-250	1,5270	0,9182	145	1,0678	1,51	0,96	0,55	53,10	75,96	22,86	24,04
250-300	1,5310	0,9145	176	1,0738	1,36	1,18	0,18	51,10	57,15	5,25	42,85
300-350	1,5391	0,9525	227	1,0629	2,33	1,18	1,15	41,5	68,93	27,43	31,07

Таблица 1.27.

**Физико-химическая характеристика бензиновых фракций газоконденсата
месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»**

Показатели	Фракция НК-180°C, скв.			Фракция НК - 130°C, скв		
	509	522+5 28	смесь 7- и скв	509	522+528	смесь 7-и скв
Плотность ρ_4^{20}	0,7409	0,7434	0,7402	0,7318	0,7252	0,7341
Фракционный состав, °C:						
НК	49	47	50	46	46	49
10% (об)	65	67	70	66	58	65
50% --«--	104	105	105	93	92	101
90%--«--	150	149	150	126	129	130
98%--«--	181	178	178	130	132	133
К К	181	179	178	134	134	133
Вязкость кинема- тическая при 20°C, мм ² /с	0,74	0,78	0,76	0,69	0,72	0,67
Фактические смолы, мг/100мл	1,1	0,9	1,2	0,8	0,7	0,9
Содержание серы, % мас	0,008	0,009	0,006	0,005	0,007	0,006
Углеводородный состав, % мас:						
ароматические	16,3	17,8	18,4	14,7	15,6	16,1
нафтеновые	38,0	30,8	23,7	51,2	46,8	43,8
парафиновые	45,7	51,4	57,9	34,1	37,6	40,1
Октановое число (М.М.)	59,3	57,6	59,4	64	--	--

Фракция реактивного топлива (130-230°C) по всем показателям отвечает требованиям, предъявляемым топливу марки ТС-1, по некоторым параметрам превосходя его (термическая стабильность).

Данные таблицы 1.29 показывают, что из конденсата варьированием фракционного состава возможно получить дизельные топлива марок «Летнее» и «Зимнее».

Характеристика фракции реактивного топлива

Показатели	Месторождение «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»		
	Скв. 509	Скв. 522+528	Смесь к-тов 7-и скв.
Плотность, ρ_{4}^{20}	0.7835	0.7838	0.7890
Фракционный состав, оС:			
Н.К.	125	127	125
10% (оо)	138	139	140
50% --(--)	157	159	156
90% --(--)	200	206	203
98% --(--)	225	227	226
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	1,2	1.15	1.27
Содержание серы, % мас	0,012	0,009	0,01
Меркаптановая сера	отс	--	отс
Содержание ароматических углеводородов, %	16,9	18,7	17,6
Температура, °C:			
начала кристаллизации	-60 н/к	-60 н/к	-60 н/к
помутнения	-60 н/м	-60 н/м	-60 н/м
Содержание фактических смол, мг/100 мл	3,18	4,6	5,2
Термическая стабильность, мг/100 мл	6,8	6,6	7,6
Теплота сгорания низшая, ккал/кг	10385	10332	10325
Испытание на медной пластинке	выд	выд	выд

Характеристика дизтопливных фракций конденсата месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»

Показатели / Фракции	Скважины											
	509				522+528				Смесь семи скважин			
	180-300°	230-300°	180° - КК	230° - КК	180-300°	230-300°	180° - КК	230° - КК	180-300°	230-300°	180° - КК	230° - КК
Плотность, ρ_4^{20}	0,8015	0,8196	0,8143	0,8310	0,8152	0,8219	0,8270	0,8300	0,8166	0,8205	0,8315	0,8370
Фракционный состав, °С:												
Н.К.	175	220	175	227	173	221	178	225	176	219	176	229
10% перег при т-ре	180	228	186	240	190	226	187	23	185	228	197	241
20% «--»	192	235	198	248	195	233	193	247	190	234	210	249
30% «--»	205	242	218	257	204	245	217	259	196	246	224	257
40% «--»	212	250	226	265	214	249	223	264	200	251	238	266
50% «--»	220	257	240	274	221	258	241	273	207	259	253	274
60% «--»	231	263	265	283	235	265	259	285	215	263	269	285
70% «--»	240	270	282	291	243	274	276	292	220	275	283	287
80% «--»	250	278	298	304	251	281	296	307	250	283	310	312
90% «--»	260	289	315	319	264	283	317	320	268	289	318	323
98% «--»	288	296	338	337	296	305	341	342	300	296	356	352
КК «--»	295	296	338	337	296	305	341	342	300	296	356	352
Вязкость	2,20	2,68	3,61	4,9	2,25	2,9	3,89	5,8	2,35	2,8	3,7	5,64
кинемат при 20°С, мм ² /с												
Т-ра помутнения, °С	-26	-19	--		-21,0	-22	--	--	-28	-18	--	--

Продолжение таблицы 1.29.

Показатели / Фракции	Скважины											
	509				522+528				Смесь семи скважин			
	180-300"	230-300"	180" - КК	230" - КК	180-300"	230-300"	180" - КК	230" - КК	180-300"	230-300"	180" - КК	230" - КК
Т-ра застывания, °С	-32,3	-2,6	-1	+7	-36,5	-33	-2	+6	-32,5	-22	-1	+9
Углеводородный состав, % мас.												
ароматические	15,0	16,9	17,8	--	15,9	--	18,8	--	--	--	--	--
нафтенные	31,5	25,4	24,3	--	32,3	--	26,4	--	--	--	--	--
парафиновые	53,5	57,7	57,9	--	51,8	--	54,8	--	--	--	--	--
Содержание серы, % мас	0,015	0,016	0,023	--	0,011	0,012	0,014	--	0,009	0,007	0,011	0,010
Цетановый индекс	57,0	57,8	--	55,6	55,9	56,1	--	56,8	57,1	--	--	56,2

1.6. ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ СРЕДНЕЙ АЗИИ

Основные газоконденсатные месторождения Средней Азии расположены на территории Туркмении и Узбекистана. Газовые, газоконденсатные и газоконденсатонефтяные месторождения Туркмении расположены, в основном, в восточной и западной части республики.

Газоконденсатные месторождения Узбекистана сосредоточены, в основном, в западной части. Для залежей этих месторождений характерно высокое содержание сероводорода.

Решение вопросов комплексной переработки газовых конденсатов Средней Азии может быть осуществлено только при детальном исследовании физико-химической характеристики конденсатов, группировке их по основным характеристикам: содержанию серы, углеводородному и фракционному составам.

Газовые конденсаты Западной Туркмении являются бессернистыми, парафино-нафтенного основания, часть из них легкие (конденсаты верхних горизонтов месторождений Котур-тепе, Барса-гельмес, Челекен и др.). Конденсаты же месторождений Гогран-Даг-Окаремского района относятся к более тяжелым (16).

Бензиновые фракции характеризуются низким содержанием ароматических углеводородов (до 12% мас.), нафтенных 33-41%, причем содержание пяти- и шестичленных углеводородов находится в соотношении близком 1:1 с некоторым превышением количества пятичленных; парафиновых углеводородов 53-69% с почти равным распределением изомеров изо- и нормальной структуры.

Газовые конденсаты Восточной Туркмении более ароматизированы, чем конденсаты Западной части, содержание ароматических углеводородов в среднем составляет 25-30%, нафтенных 29-35%, парафиновых 34-40% мас., в силу чего по химической природе их можно отнести к продуктам смешанного основания. Однако для некоторых конденсатов этого региона содержание ароматических углеводородов доходит до 55% (например Саман-Тепе) (табл. 1.30.) (90,91).

Исключение составляет конденсат месторождения Шатлык, в котором содержание метановых углеводородов доходит до 74,0-88,0% мас. Содержание ароматических углеводородов низкое и с утяжелением фракционного состава уменьшается (рис. 1.12).

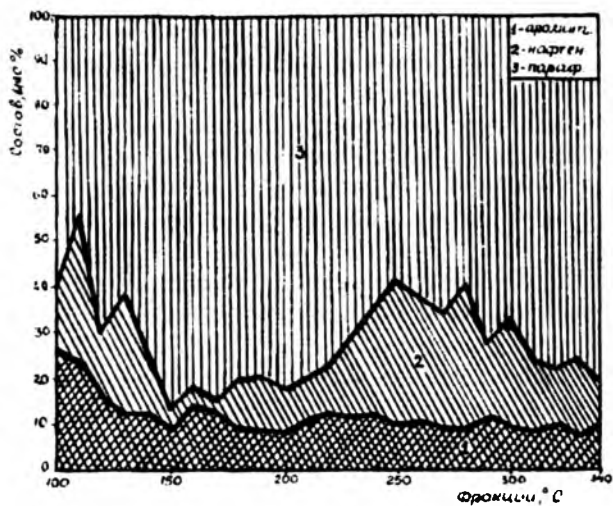


Рис. 1.12. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Шатлык».

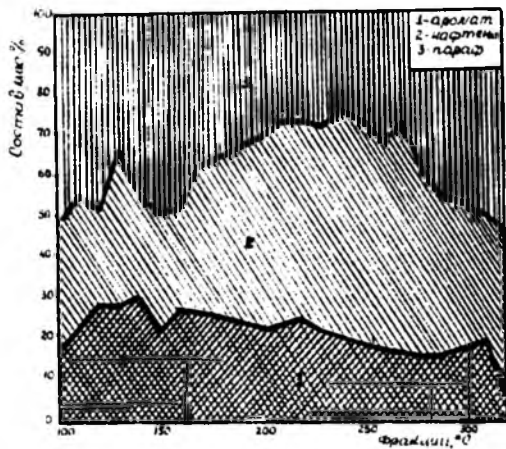


Рис. 1.13. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Ачак».

Бензиновые фракции газовых конденсатов Восточной Туркмении высокоароматизированы (35-40% мас). С утяжелением фракционного состава увеличивается содержание ароматических углеводородов с достижением максимума во фракции 122-150°C (рис. 1.13, 1.14).

Газовые конденсаты Узбекистана, в основном, парфинового основания, содержание ароматических углеводородов в них составляет 22-25%. Есть месторождения, в конденсате которых количество ароматических углеводородов доходит до 40% (Култук). Конденсаты месторождений Сев. Мубарек, Уртабулак, Карим, Каракум, Шуртан содержат в своем составе сернистые соединения. Конденсат месторождения Сев.Мубарек несмотря на не высокое содержание общей серы (0,14% мас.) в силу ее агрессивности он не выдерживает испытания на медной пластинке (табл. 1.31). Для бензиновых фракций газоконденсатов этого региона характерно значительное присутствие изопарафиновых углеводородов (от 27, 96 до 40,9% мас), основная доля которых приходится на дизамещенные структуры (17).

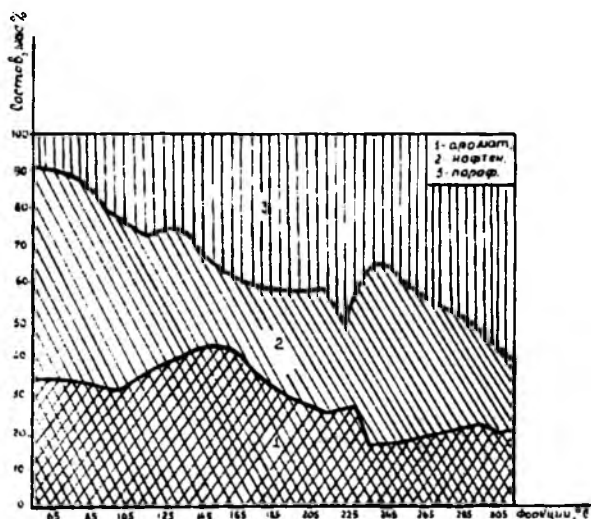


Рис. 1.14. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Наип».

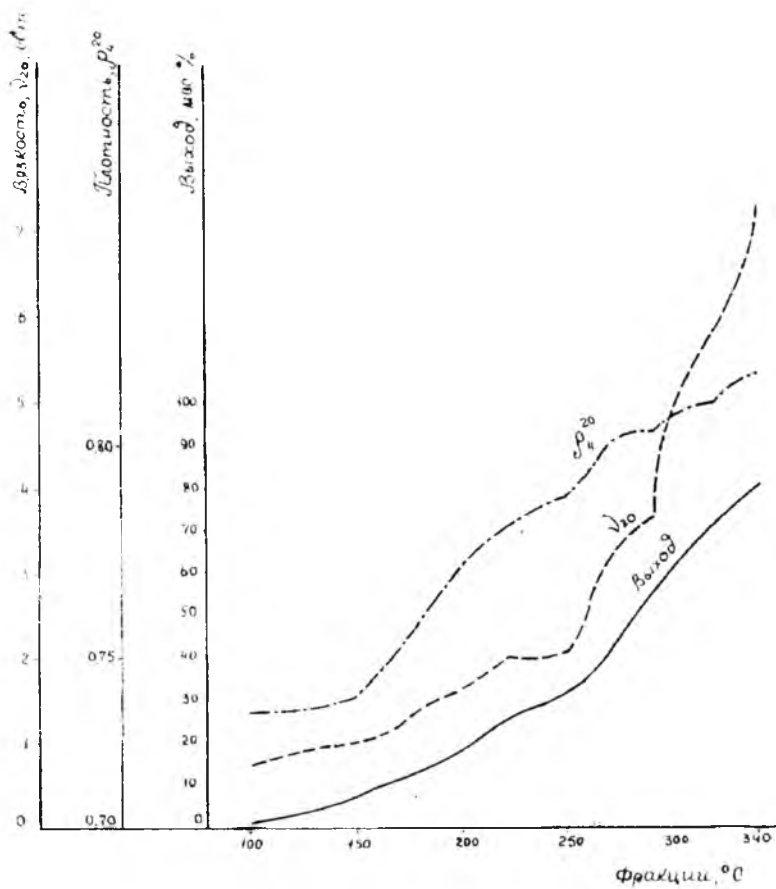


Рис. 1.15. Кривые, характеризующие качества узких фракций конденсата месторождения «Шатлык».

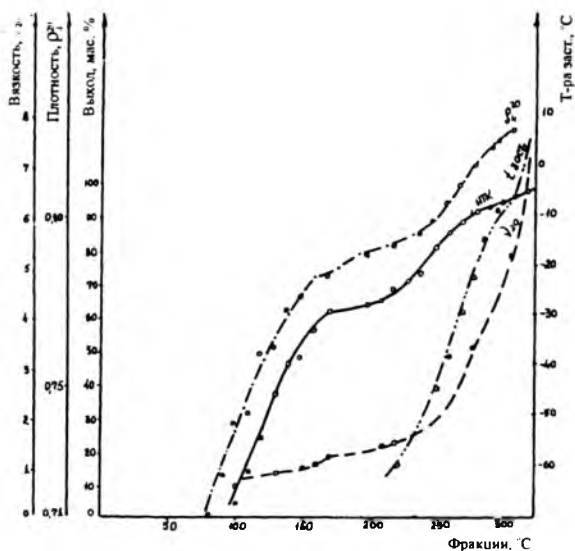


Рис. 1.16. Кривые характеризующие качества узких фракций конденсата месторождения «Ачак».

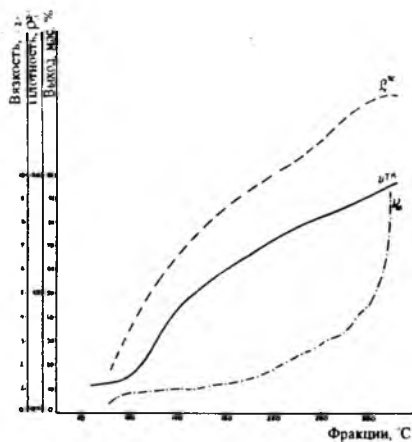


Рис. 1.17. Кривые, характеризующие качества узких фракций конденсата месторождения «Наип».

Таблица 1.30.

Физико-химическая характеристика газовых конденсатов Восточной Туркмении

Показатели	Месторождения							
	Ачак	Наши	Гутуртли	Наши, Ачак (смесь 3:1)	Бурд-еник	Шат-лык	Шат-лык скв. 312	Самантене
Плотность, ρ_4^{20}	0.7652	0.7817	0.7866	0.7900	0.7739	0.7578	0.7785	--
Фракционный состав, %								
Н К	96	84	96	85	80	82	105	90
10% (об)	125	107	117	106	108	117	126	121
50% (об)	170	152	161	153	150	186	225	235
90% (об)	242	258	257	240	259	267	305	316
98 (об)	276	308	297	260	290	316	327	--
К К	276	308	297	260	306	318	327	357
Вязкость, кинематическая при 20°C, мм ² /с	1.39	1.29	1.29	1.3	1.2	1.67	2.8	--
Температура оседания, °C								
пому-чения	-32	-25	-45	-49	-39	-6	+5	--
начала кристаллизации	-33	-26	-47	--	-44	--	--	--
запаивания	-56	-50	-58	-60	--	-10	-4	--
Содержание общей серы, % масс	0.03	0.01	0.03	--	--	0.02	отс	--

Показатели	Месторождения							
	Ачак	Наин	Гугур- тли	Наип. Ачак (смесь 3:1)	Беурд- ешик	Шат- лык	Шат- лык скв 312	Са- ман- тепе
Углево- дород- ный состав, % масс:								
арома- тические	20,5	26,3	29,6	---	20,4	8,7	10,8	54,7
нафте- новые	35,3	29,6	32,3	--	33,4	9,4	1,2	4,5
пара- финовые	44,2	44,1	38,1	--	46,2	81,9	88,0	40,8

1.7. ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

В пределах Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (НГП) открыто более 100 газовых, газоконденсатных (ГКМ) и газоконденсатно-нефтяных месторождений.

Открытые газоконденсатные месторождения сконцентрированы на севере тюменской области, Красноярском крае и Томской области в юрских и неокомских комплексах. Наиболее крупными являются Уренгойское, Заполярное, Северо-Соленинское, Южно-Соленинское, Пелятинское, Милбджинское и Лугинецкое.

Основные перспективные ресурсы конденсата сосредоточены на севере Тюменской области, где открыто более сорока газоконденсатных залежей в сеноманских и валанжинских отложениях. В валанжинских продуктивных пластах конденсатосодержание в газе колеблется от 100 г/м³ до 390 г/м³ и более, в то время как в верхних сеноманских залежах оно не превышает 0,3 г/м³.

К характерной особенности конденсатов северных месторождений Тюменской области (З.Сибирь) относится высокое содержание пропан-бутановой фракции (6-20%) в составе сырых конденсатов.

Таблица 1.31

Физико-химическая характеристика газовых конденсатов Узбекской республики

Показатели	Сев. Муба- рек смесь гориз.	Сев. Муб- рек	Юж. Мубарек XV гор.	Урта- булак XV гор.	Газли XII гор.	Карим XV гор.	Карак ум XV гор.	Учкыр смесь гориз.	Учкыр XV гор.	Шур- тан
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Плотность, ρ_4^{20}	0,7531	0,7494	--	0,8316	0,7767	0,7689	0,7768	0,7802	0,8093	0,7823
Фракционный состав, °C:										
Н К	84	63	70	106	83	105	98	74	87	64
10% (об)	100	100	110	154	116	120	120	120	135	100
50% --«--	125	145	143	250	148	175	162	144	196	165
90% --«--	180	220	190	330	196	252	240	220	262	310
К К	212	240	231	350	231	296	278	244	298	360
Вязкость кине- матическая при 20°C, мм ² /с	0,95	0,95	--	3,2	1,1	1,39	1,3	1,0	1,09	1,4
Содержание общей серы, % мас	0,14	0,02	--	0,65	0,01	0,09	0,06	0,055	0,02	0,1
Испытание на медной пластинке	н/выд.	выд.	--	н/выд.	выд.	н/выд.	сл/выд.	выд.	выд.	выд.

Продолжение таблицы 1.31.

Показатели	Сев. Муба- рек смесь гориз	Сев. Муб- рек	Юж. Мубарек XV гор	Урта- булак XV гор	Газли XII гор.	Карим XV гор	Карак ум XV гор	Учкыр смесь гориз	Учкыр XV гор	Шур- ган
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Т-ра зас- тывания, °С	n/-60	n/-60	---	-20	---	-56	-59	- 60 н/з	---	-21
Углеводородн ый состав, %										
мас:										
ароматичес- кие	--	22.9	10.9	23.2	24.2	25.8	26.0	--	33.7	--
нафтеновые	--	40.1	25.9	14.2	23.5	15.2	10.6	--	21.5	--
парафино- вые	--	37.0	63.2	62.6	52.3	59.0	63.4	--	44.8	--

Исключение составляют конденсаты Усть-Енисейского района, в которых отсутствуют легкие фракции (м-я Соленинское, Пеляткинское Медвежье).

Поэтому, при рассмотрении конденсата как сырья для производства моторных топлив интерес представляют, главным образом, конденсаты валанжинских пластов уренгойского месторождения. Характеристика конденсата показана в таблице 1.32.

Из анализа данных следует, что большинство конденсатов парафино-нафтенового основания, бессернистые с пределами кипения от 33-70 до 300-340°C и содержанием светлых до 90% мас.

Таблица 1.32.

Физико-химическая характеристика газовых конденсатов
Уренгойского месторождения

Показатели	скв 70 БУ-10	скв 46 БУ-14	скв 105	скв 108 БУ-8	скв 138 БУ-14	Сено- манск залежь
Плотность, ρ_4^{20}	0.6812	0.7378	0.7416	0.7515	0.7763	0.8638
Фракционный состав, °C:						
Н К	85	31	34	38	87	216
10% (об)	103	45	55	63	104	221
20% ₀₋₀₋₀	20	70	70	85	126	226
30% ₀₋₀₋₀	132	82	86	99	140	229
40% ₀₋₀₋₀	155	110	102	110	150	233
50% ₀₋₀₋₀	185	127	112	125	165	237
60% ₀₋₀₋₀	226	149	132	143	184	241
70% ₀₋₀₋₀	287	186	192	165	210	247
80% ₀₋₀₋₀	319	260	218	217	237	255
90% ₀₋₀₋₀	328	290	242	265	272	268
98% ₀₋₀₋₀	338	300- 92%	262	298-94%	330	285
К К	338	--	262	298	330	293
Содержание серы, % мас.	0.003	0.004	0.008	ОТС	0.02	0.023
Вязкость кини- матическая при 20°C, мм ² /с	1.38	0.85	0.8	1.32	1.61	4.0
Температура °C						
помутнения	--	-24	-51	--	-17	--
застывания	-38	-56	-60	-47	-30	-62

Показатели	скв. 70 БУ-10	скв. 46 БУ-14	скв. 105	скв. 108 БУ-8	скв. 138 БУ-14	Сено- манск. залежь
Углеводородный состав, % мас						
ароматические	19,7	12,5	11,1	12,8	--	--
нафеновые	47,6	22,3	51,0	51,3	--	--
парафиновые	32,7	64,2	37,0	35,9	--	--
Молекулярная масса	156	109	109	111	--	--
Сульфидиро- ующие, % об	15,0	8,0	9,0	10,5	--	--
Комплексообраз- ующие, % мас	--	20,0	--	2,0	--	--

Характер распределения углеводородных групп в газоконденсате Уренгойского месторождения (рис. 1.18.) показывает, что содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции не превышает 18% (фр. 150-200°C), преобладающую группу составляют нафено-метановые углеводороды. В отличие от конденсатов других районов характер распределения ароматических углеводородов от фракции к фракции является возрастающим.

Конденсаты Соленинского, Пеляткинского и Медвежьевского месторождений характеризуются повышенным содержанием нафеновых углеводородов (до 80%) при содержании ароматических углеводородов 10%.

Исследование отдельных фракций, выделенных из газоконденсатов Уренгойского месторождения показывает, что фракция НК-62° на 70% состоит из углеводородов изоструктуры и имеет октановое число порядка 81-84 пунктов.

В бензиновых фракциях (62-130° и 62-180°) содержание нафеновых углеводородов находится в пределах 40-70%, в том числе циклогексановых 27-34%, циклопентановых 15-19%.

Октановое число исследуемых фракций составляет порядка 54-64 п. (м.м.).

Содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях изменяется в пределах 2,5-18%, достигая максимального значения во фракции 150-200° (рис. 1.18.).

Физико-химическая характеристика фракций выделенных из Уренейского конденсата

Показатели	Фракции, °C									
	18-62	62-130	62-160	62-180	130-230	160-300	180-300	230-300	230	300
Выход, %масс	0,6	30,34	40,49	48,57	32,42	51,50	26,37	20,38	20,38	8,12
Плотность, ρ_4^{20}	0,7004	0,7200	0,7240	0,7320	0,7000	0,7070	0,8250	0,8450	0,8495	—
Фракционный состав, °C										
НК	30-32	63	62	63	133	153	181	235	232	300
10% (сб)	—	82	79	83	141	155	193	244	246	—
50% (сб)	52	100	93	110	169	199	230	280	282	—
90% (сб)	—	121	136	161	220	245	282	295	318	—
98% (сб)	—	132	163	179	236	280	295	300	334	—
К К	65	132	163	179	236	291	297	300	335	340
Вязкость	—	—	—	—	1,32	2,24	2,3	4,1	6,2	13,1
капематическая при +20°C, мм ² /с	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кислотность, мг KOH на 100 мл	—	0,0039	—	0,0042	0,006	0,008	0,07	0,076	0,1105	—
топлива	—	2,2	2,5	2,6	4,8	—	—	—	—	—
Фракционные смеси, мг на 100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
мл топлива	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Содержание воды	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
серы, %масс	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
и т.д.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
испытанной	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение таблицы 1.33.

Показатели	Фракции, °С									
	НК-62	62-130	62-160	62-180	130-230	160-300	180-300	230-300	> 230	> 300
Температура, °С.										
вспышки	--	--	--	--	30	47	56	--	140	
помутнения	--	н/-60	--	н/-60	н/-60	-31	-25	-12	+20	--
застывания	н/-60	н/-60	н/-60	--	н/-60	-41	-37	-25	-7	--
Октановое число в чистом виде.	84	63,1	59,6	54,0	--	--	--	--	--	
(М М)										
Цетановое число	--	--	--	--	--	46,4	48,1	49,8	53,7	
Испытание на медной пластинке	выд	выд	выд.	выд.	выд	выд	выд	выд	выд	выд
Термическая стабильность, мг/100 мл	--	--	--	--	4,3	--	--	--	--	--
Теплота сгорания низшая, ккал/кг	--	--	--	--	10300	--	--	--	--	--

Фракция 120-240° по основным показателям соответствует перспективному реактивному топливу типа РТ.

Фракция дизельного топлива (160-310°, 180-300° и 230-310°) соответствуют топливам типа «зимнее», «летнее» и компоненту дизельного топлива марки «арктическое». Содержание алкановых углеводородов, образующих комплекс с карбамидом, во фракции 200-320°C составляет порядка 14-18%, с превалированием н-алканов с числом углеродных атомов $C_{12}-C_{14}$.

Газовый конденсат месторождения «Медвежье» составляет исключение, он выкипает в пределах температуры 216-316°C, и до 80% состоит из нафтеновых углеводородов при практически отсутствии нормальных парафинов.

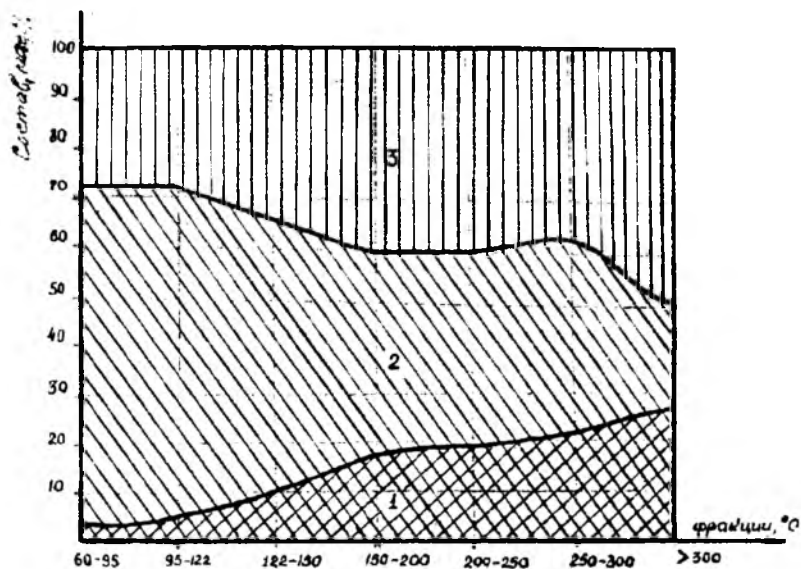


Рис. 1.18. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Уренгой».

Изучение углеводородного состава и строения составных компонентов представительного образца таких конденсатов имеет важное значение при подборе и расширении сырьевой базы нефтехимического синтеза.

Анализ ИК-спектров поглощения 15-и градусных фракций изопарафино-нафтенового концентрата, выделенного из деароматизированного газоконденсата, показал, что интенсивность полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям метиленовых групп нафтенных колец, в первых двух фракциях концентрата выше, чем в последующих. Интерпретация масс-спектров указывает на то, что в первых погонах концентрата преобладающими структурами нафтенных углеводородов являются моноалкилзамещенные ряда циклопентана и циклогексана. Это подтверждается и наличием на ИК-спектрах первых фракций концентрата полос поглощения кольцевых метиленовых групп высокой интенсивности.

Повышение относительной интенсивности C_nH_{2n-1} в ряду массовых чисел 96, 111, 125 с увеличением температуры кипения фракции может быть интерпретировано, как следствие наращивания шестичленных нафтенных колец метильными группами при сохранении одной длинной алифатической цепи. Наличие в масс-спектрах пиков малой относительной интенсивности для массовых чисел 139, 153 и 167, вероятно, связано с наличием в концентрате некоторого количества полналкилзамещенных нафтенных. Во фракциях, выкипающих выше 250°C в масс-спектрах начинают появляться пики характеризующих ионов ($C_nH^{+}_{2n-3}$), бициклических нафтенных структур.

Пики с массовыми числами 123 и 137 указывают на наличие нафтенных колец, относящихся к структурам бициклононана и декалина. Следует отметить, что в масс-спектрах присутствуют пики ионов ряда $C_nH^{+}_{2n-3}$ с массовыми числами 81, 95 и 109, относящихся к структурам соответственно бициклогексана, бициклопентана и бициклооктана. Не обнаружено также пиков характеристических ионов ряда $C_nH^{+}_{2n-5}$ и $C_nH^{+}_{2n-7}$, что свидетельствует об отсутствии в них три и тетрациклических структур (94).

1.8. ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ ЯКУТИИ (САХА)

В Якутии газовые конденсаты добываются из месторождений Мاستах, Средний Вилуй, Юрское, Иреляхское, Средне-Ботуобинское. По фракционному составу газоконденсаты Мастахского и Юрского месторождений относятся к более утяжеленным, а Средний Вилуй и Ирелях к относительно облегченным (табл. 1.34). Конденсат Ср. Ботуобинского месторождения состоит, в основном, из бензиновой фракции (92% выкипает до 190°C).

Для начальных фракций (до 150°C) конденсата Мастахского месторождения в отличие от других исследованных газоконденсатов характерно повышенное количество нафтеновых углеводородов (рис. 1.19), с утяжелением фракционного состава содержание их уменьшается, достигая минимума во фракции 250-300°C.

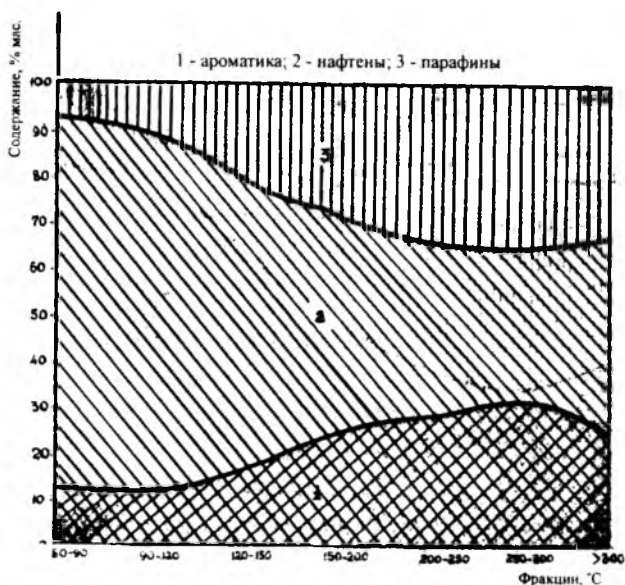


Рис. 1.19. Распределение углеводородных групп в газоконденсате месторождения «Мастах»

Таблица 1.34.

Физико-химические свойства газовых конденсатов месторождений Якутии (Саха)

Наименование показателей	Средний Виллой	Юрское	Ирелях	Мастах
Плотность, ρ_4^{20}	0,7548	0,7875	0,7233	0,7881
Фракционный состав, °C:				
Н.К.	52	51	76	62
10% (об)	72	86	85	88
20% --«--	88	98	90	94
30% --«--	95	109	95	106
40% --«--	105	120	103	128
50% --«--	114	136	111	159
60% --«--	125	158	122	182
70% --«--	138	183	134	218
80% --«--	184	223	160	256
90% --«--	250	270	182	300
98% --«--	295	310	240	320
К.К.	295	310	240	320
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	1,0	1,8	1,35	1,46
Содержание общей серы, % мас.	0,04	--	--	--
Температура помутнения, °C	-22	--	--	-22
Температура застывания, °C	-59	-56	-50	-44

1.9. ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

По Республике Коми исследованию подвергались газоконденсаты месторождений Вуктылское и Лаявожское. Вуктылское месторождение является самым высокодебитным.

Первоначальное содержание жидких углеводородов в газе этого месторождения составляло 500-700 мл на 1м³ газа.

Вуктыльский газоконденсат характеризуется широким фракционным составом (65-355°C), низкозастывающий, бессернистый (табл. 1.35.) метанового основания, содержание ароматических углеводородов варьируется в пределах 5-15% (рис. 1.20.).

Таблица 1.35.

Физико-химическая характеристика газовых конденсатов месторождений Коми

Показатели	Вуктыл	Лаявожское	Ванейвисское
Плотность, ρ_4^{20}	0,7626	0,7392	0,7500
Фракционный состав, °C:			
Н.К.	65	53	67
10% (об.)	86	83	90
20% --«--	100	95	100
30% --«--	114	104	110
40% --«--	129	114	122
50% --«--	149	123	130
60% --«--	171	134	144
70% --«--	228	149	162
80% --«--	247	167	190
90% --«--	305	200	230
96% --«--	347	238	--
К.К.	355	240	281
Остаток/потери	0,5/0,5	3,6/0,4	1,5/0,5
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	1,32	0,92	0,8
Температура застывания, °C	-50	н/-60	н/-60
Содержание общей серы, % мас.	0,025	0,01	0,39

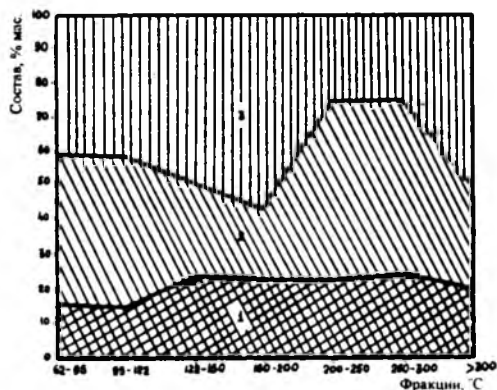


Рис. 1.20. Распределение углеводородных групп в газоконденсате Вуктыл

СЕРНИСТЫЕ ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ

В Средней Азии, Оренбургской, Астраханской областях и Республики Коми открыты крупные газоконденсатные месторождения, конденсаты которых содержат значительное количество сернистых соединений.

Очистка газоконденсатов и нефтепродуктов от сернистых соединений является одной из важнейших задач современной технологии нефтепереработки. Выбор способа очистки зависит от состава сырья, характера сероорганических соединений, а также требований к степени очистки.

Сероорганические соединения, содержащиеся в газовых конденсатах, являются источником химических соединений - сырья для современной химической и нефтехимической промышленности.

Поэтому представляет интерес и имеет важное значение исследование и изыскание простых, эффективных методов очистки газоконденсатов с извлечением сернистых соединений и максимальным улучшением качества топливных дистиллятов.

В периодической литературе имеются весьма ограниченные данные по очистке сернистых газовых конденсатов, что вероятно, объясняется тем, что в настоящее время, в основном, конденсаты перерабатываются совместно с нефтью.

Но, в связи с увеличением в общем балансе добычи, доли сернистых газовых конденсатов, вопрос их отдельной переработки и утилизации сернистых соединений приобретает самостоятельное значение.

Для выбора способа очистки газовых конденсатов, разработки рациональных путей использования и их технологической классификации необходимо анализировать имеющиеся работы в области очистки жидких углеводородных смесей и изучить состав и структуру сероорганических соединений газоконденсатов.

2.1. ГРУППОВОЙ СОСТАВ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Физико-химическая характеристика и групповой состав сернистых соединений газовых конденсатов представлены в табл. 2.1. и 2.2.

Данные таблицы 2.1 показывают, что максимальное содержание общей серы в газовых конденсатах доходит до 1,72%.

Для газового конденсата месторождения Уртабулак доля агрессивной серы составляет 20,6% отн., доля сульфидной серы - 21,6% отн., и велика доля неидентифицированной серы - 51,8% отн.

Газовые конденсаты месторождения Карим, Каракум содержат относительно небольшое количество общей серы, но доля агрессивной серы составляет 33,3% отн., в том числе - 11,1 и 8,3% отн. элементной серы, 22,2 и 25,5 отн. меркаптановой серы соответственно. В конденсате месторождения Сев. Мубарек содержится 0,042% мас. активных сернистых соединений, что составляет 30,21% отн. от общего содержания серы. Анализ состава сернистых соединений топливных фракций этого конденсата показал, что наибольшее количество меркаптанов содержится в бензиновых фракциях. По мере повышения температуры кипения фракций количество остаточной серы возрастает до 57,3-61,4% отн.

Конденсат Оренбургского месторождения содержит 65,29% отн. агрессивной серы, на долю наиболее активной серы - меркаптанов приходится 50,70% отн. от общей серы. Топливные фракции конденсата Оренбургского месторождения также содержат в большом количестве меркаптановую серу, основная часть которой сосредоточена в бензиновых фракциях.

Наибольшее количество элементарной серы сосредоточено в конечных фракциях, т.е. во фракциях реактивного и дизельного топлив.

Газовые конденсаты Кумжинского и Ванейвисского месторождений содержат большое количество агрессивной серы, представленной на 36,7% меркаптановой серой, наибольшее количество которой сосредоточено в бензиновых фракциях (18).

Таким образом, как показали исследования состава сернистых соединений газовых конденсатов ряда месторождений, они представлены на 20-65,2% агрессивной серой, в связи с чем конденсаты не выдерживают испытания на медную пластинку и требуют специальной очистки для дальнейшего получения из них кондиционных товарных продуктов.

Физико-химическая характеристика сернистых конденсатов (18.19)

Место- рождение, горизонт, скважина	Плот- ность, ρ_4^{20}	Вяз- кость, мПа/с	Отно- шение, моле- куляр- ная масса	Фракционный состав, °С						Температура, °С		Содер- жание общей серы, % мас
				ПК	10%	50%	90%	КК	Остаток/ потери	По- мутне- ния	Зас- пыва- ния	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Карим, XV гор.	0.7689	1.39	--	105	120	175	252	296	--	-48	-56	0.09
Каракум, XV гор	0.7768	1.30	--	98	120	150	240	278	--	-49	-59	0.06
Северный Мубарек, XV гор	0.7494	0.95	126	63	100	145	220	240	1.7/0.9	-59	-60	0.14
Ургабулак, XV	0.8316	3.20	165	106	154	250	330	350	1.2/1.8	-	-20	0.65
Оренбур- гское	0.7015	0.64	102	40	52	98	200	212	0.5/0.5	-60	-60	1.68
Астрахан- ское	0.8332	3.6	--	41	92	175	350 (88%)	>360	10/2	+12	-98	1.72
Карача- ганакское	0.7945	2.0	--	70	90	196	335	>365	7/0.8	-15	-24.5	0.5
Учкыр, XV гор	0.8070	1.33	--	75	104	153	310	345	1.5/0.5	н/-17	-26	0.21
Даяха- тыл XV гор	0.7720	0.84	120	95	109	147	272	324	1.2/0.8	-60	-60	0.07

Место- рождение, горизонт скважина	Плот- ность, ρ_4^{20}	Вяз- кость, мм/с	Отно- ситель- ная моле- куляр- ная масса	Фракционный состав, °С						Температура, °С		Содер- жание общей серы, % мас
				НК	10%	50%	90%	КК	Остаток/ потери	По- мутне- ния	Зас- ыха- ния	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Кокуй- ское, ве- рейский, скв 71	0.6648	0.47	86	34	42	72	148	186	1.2/6.8	-60	-60	0.03
Зап Прорва, XIII-I	0.7357	0.81	106	46	69	117	228	351	0.3/1.9	-60	-60	0.06
Каплым	0.7620	0.82	119	81	110	172	281	310	0.9/1.1	-60	-60	0.10
Зап	0.7540	0.95	119	80	91	130	221	360	0.8/2.2	-60	-60	0.13
Прорва, IX ₂												
Кокуй- ское, Баш- кирский, скв 7	0.6704	0.51	89	26	43	79	--	231	2.0/1.0	-60	-60	0.26
Совхоз- ное, скв 64	0.6820	0.49	92	24	44	86	169	183	0.2/1.8	-60	-60	0.41
Хаутак, XV скв 14	0.8452	3.43	148	75	125	242	310	360	3.2/0.8	-38	-42	0.64

Продолжение таблицы 2-1

Место- рождение, горизонт, скважина	Плот- ность, ρ_4^{20}	Вяз- кость, мм ² /с	Отно- ситель- ная моле- куляр- ная масса	Фракционный состав, °С						Температура, °С		Содер- жание общей серы % мас
				ПК	10%	50%	90%	КК	Остаток потери	По- мутне- ния	Зас- тыжа- ния	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Денгиз- куль, XV	0.8487	2.25	154	80	130	245	310	360	3.2/0.8	-12	-24	0.72
Бухаров- ское, скв 132	0.7346	0.87	118	64	87	127	186	206	2.4/0.6	-60	-60	1.68
Кумжин- ское, P ₁ +C ₃	0.7619	0.95	123	68	78	143	238	293	--	-46	-59	0.49
Ваней- вское P _ш	0.7708	1.01	129	99	108	153	243	295	--	-43	-59	0.046
Шуртан	0.7823	1.4	--	64	100	165	310	>360	3.5/0.5	--	-21	0.1

Групповой состав сернистых соединений газовых конденсатов (18.90.92)

Конденсаты месторождения	СТРА											
	Общая, % мас.	Меркаптановая		Элементарная		Сульфидная		Дисульфидная		Остаточная	Сероводородная	
		% мас	% ОПН	% мас	% ОПН	% мас	% ОПН	% мас	% ОПН		% ОПН	% мас
Карим	0,09	0,020	22,20	0,010	11,10	0,010	11,10	0,004	4,40	0,046	51,20	0,0004
Каракум	0,06	0,015	25,0	0,005	8,30	0,008	13,30	0,004	6,70	0,028	56,70	0,0002
Уртабулак	0,65	0,047	7,22	0,086	13,30	0,140	21,58	0,040	0,13	0,037	51,83	0,0001
Сев Мубарек	0,14	0,0325	23,21	0,098	7,00	0,015	10,71	0,0031	2,20	0,0796	56,87	Отсутв
НК-130°С	0,044	0,0321	72,90	0,0009	0,21	0,010	22,72	--	--	0,001	4,17	--
130° - КК	0,12	0,029	24,96	0,0056	4,66	0,014	11,66	0,0026	2,16	0,0688	57,30	--
НК-180°С	0,05	0,0326	65,20	0,0001	0,24	0,0147	29,40	--	--	0,0026	5,10	--
180°С-КК	0,108	0,0210	19,44	0,004	3,70	0,0138	12,77	0,0029	2,68	0,0663	51,40	--
Оренбургское	1,37	0,6946	50,70	0,200	14,59	0,2513	18,34	0,203	14,88	0,021	1,48	--
НК-130°С	0,977	0,6285	64,32	0,050	5,12	0,1828	18,71	0,001	0,102	0,114	11,76	--
130°-КК	1,010	0,5461	54,06	0,009	8,90	0,1672	16,55	0,1295	12,82	0,077	7,31	--
НК-180°С	1,01	0,6531	64,66	0,080	7,76	0,1908	18,42	0,0017	0,165	0,104	8,30	--

Продолжение таблицы 2.2.

Конденсаты месторождения	СЕРА											
	Общая % мас	Меркаптановая		Элементарная		Сульфидная		Дисульфидная		Остаточная	Сероводородная	
		% мас	% опп	% мас	% опп	% мас	% опп	% мас	% опп		% опп	% мас
180°С- КК	1,074	0,4336	40,96	0,130	12,10	0,1683	15,66	0,1084	10,00	0,228	21,21	--
Кум- жинское	0,49	0,180	36,73	0,078	15,91	0,050	10,20	0,50	10,20	0,057	11,63	0,075
Ваней- виское	0,46	0,160	34,78	0,006	13,04	0,053	11,52	0,060	13,04	0,181	39,34	0,010

2.2. СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

Познание характера и структуры сероорганических соединений газоконденсатов является ценной информацией, как для характеристики и рационального использования их, так и для раскрытия генезиса органических соединений серы природного происхождения.

Для исследования сероорганических соединений предложен ряд схем.

Основной частью этих схем являются методы выделения и дифференциации сероорганических соединений, так как они должны обеспечить наиболее полное извлечение этих соединений и эффективность применяемых аналитических методов для определения структурно-группового состава.

Однако, во многих случаях, данные по структурно-групповому составу несопоставимы из-за большого разнообразия применяемых аналитических методов выделения, разделения и изучения состава.

Поэтому исследование состава необходимо проводить по унифицированным схемам (20-23).

Проведение исследования состава сероорганических соединений по единой схеме дает возможность сопоставить полученные результаты и позволяет более строго оценить их потенциальные возможности.

Учитывая многокомпонентность, сложность и неидентичность состава изучаемых смесей, для определения структурно-группового состава максимально использованы спектральные методы исследования (ИК, УФ-спектроскопию, масс-спектрометрию), что позволяет несколько упростить схемы выделения и разделения сероорганических соединений (24,25).

Исследованы сероорганические соединения Оренбургского газоконденсата (26,27) состоящие, главным образом, из алифатических меркаптанов C_2-C_5 нормального и изомерного строения.

Исследованы также состав и строение сульфидов (28) фракции 33-175°C Оренбургского конденсата методами ГЖХ с использованием в качестве эталонов продуктов реакции фотохимического метилирования сульфидов (метиленатов) в сочетании с методами РГЖХ, хромато-масс-спектрометрии, ИК-и УФ-спектроскопии.

Ляниной И.К., Вольцевым А.А. (27) изучен структурно-групповой состав сероорганических соединений всех классов, присутствующих в стабильных конденсатах Оренбургского (фракция 40-200°C) и Совхозненского (фракция 40-170°C) месторождений.

Исследованные конденсаты представляют значительный интерес, так как сероорганические соединения Оренбургского конденсата на 86,2% представлены меркаптанами, а Совхозного на 93,6% -сульфидами.

Было установлено, что сероорганические соединения Оренбургского конденсата, в основном, представлены меркаптанами C_2-C_4 всевозможного строения (79%), причем меркаптанов разветвленного строения больше, чем нормального, наиболее высоко содержание меркаптановых C_3-C_4 .

Сульфиды концентрата I (Оренбургского) составляют 14% от суммы сероорганических соединений (в том числе 9,9% алифатических сульфидов и 3,6% тианоциклов).

Около 6% сероорганических соединений конденсата «Оренбург» представлены тиофенами.

В Совхозном конденсате сульфиды представлены, в основном, тианоциклоалканами, диалкил- и алкилциклоалкил сульфидами.

В целом составы сульфидов для двух месторождений довольно близки, за исключением алкилциклосульфидов, которые значительно преобладают в Совхозном конденсате.

Исследованию подвергались структурно-групповой состав сероорганических соединений конденсата месторождения «Уртабулак» Узбекистана (93).

Исследование этого конденсата представляет значительный интерес, так как он по составу близок к конденсатам месторождений Денгизкуль и Хаузақ.

Кроме того, изучение структуры сероорганических соединений газоконденсата месторождения Уртабулак является одним из этапов, позволяющих судить об особенностях структур сероорганических соединений сернистых газоконденсатов и выявления закономерностей в определенных структурах.

Исследование проводилось по схеме, позволяющей полностью охарактеризовать сульфидные и тиофеновые концентраты. Меркаптановую и сероводородную серу удаляли из газоконденсата спиртовой щелочью; демеркаптангизированный конденсат (содержание общей серы 0,6 мас.

%) подвергали дальнейшей обработке для исследования структурно-группового состава сероорганических соединений согласно методике (20).

Экстракцией 86,89 и 91%-ной серной кислотой при объемном отношении экстрагент-конденсат, равном 1:5, из газоконденсата Уртабулак получены концентраты I-III по методике (21,22).

Выделение сульфидов из концентратов I-III с целью их структурно-групповой идентификации проводили методом комплексообразования с азотнокислым серебром (23) применяя трехкратную обработку концентрата 52%-ным раствором азотнокислого серебра в 1 М растворе азотной кислоты.

ИК - спектры поглощения сульфидов и тиофенов записывали на регистрирующем спектрофотометре UR-20 для жидкой пленки толщиной 0,01-0,02 мм.

УФ - спектры поглощения получены на регистрирующем спектрофотометре Specord Vis. В качестве растворителя использовали гексан.

Масс-спектрометрический анализ проводили на приборе МХ-120 при энергии ионизирующих электронов 50 эВ, ток эмиссии 1,5 мА, температура ионного источника и системы напуска 250°C.

Структурно-групповой состав сульфидов и тиофенов рассчитывали по методикам (24,25).

Полнота извлечения сероорганических соединений из газоконденсата достигается применением второй части схемы, включающей хроматографическое разделение сернокислотного рафината. В результате отделяются тиофено-ароматические концентраты.

Газоконденсат Уртабулакского месторождения, залежи которого приурочены к карбонатной толще келловей-оксфордских отложений верхней юры (XV горизонт), относится к сернистым газоконденсатам ($S_{\text{общ}}$ 0,65 мас. %, порог термостабильности сероорганических соединений 140°C) и состоит на 90% из керосино-газойлевых фракций с пределами кипения 154-350°C (ρ_4^{20} - 0,8316). Сульфидная сера составляет 21,5%, остаточная - 51,9% от общего содержания серы (табл. 2.3).

Последовательное применение сернокислотной экстракции позволило извлечь 86,7% сульфидной серы (табл. 2.4) и получить концентраты сероорганических соединений I-III, в которых содержание тиофенов увеличивается при переходе от I к III концентрату от 27,2 до 33,3% от содержания сероорганических соединений в концентрате

(табл. 2.5). Содержание углеводов в этих концентратах также увеличивается от 19 до 60,7 отн. %.

Таблица 2.3.

Групповой состав соединений газоконденсата Уртабулак

Сера	Количество	
	мас. %	отн. %
Общая	0.650	100.0
Меркаптановая	0.047	7.2
Элементная	0.086	13.2
Сероводородная	Следы	~0.0
Сульфидная	0.140	21.5
Дисульфидная	0.040	6.2
Остаточная (по разности)	0.337	51.9

Таблица 2.4.

Извлечение сернокислотной экстракцией сероорганических соединений из демеркаптанизованного газоконденсата

Фракция	Масса	Выход по сере, мас. %	
		общая	сульфидн.
Конц I	0.85	17.8	54.0
Конц II	0.46	6.6	28.0
Конц III	0.13	1.2	4.7
Рафинат	92.88	64.7	4.0
Смолы	1.20		
Потери	4.48		

Концентраты I-III были подвергнуты дальнейшему разделению комплексообразованием AgNO_3 с органическими сульфидами (23) (табл. 2.6).

При переходе от концентрата I к концентратам II, III наблюдается низкий выход комплекса сульфидов на первых ступенях комплексообразования, а также ухудшается четкость разделения слоев, что, по-видимому, связано с увеличением растворимости и диссоциации ком-

илекса сульфидов с азотнокислым серебром по мере повышения молекулярной массы сероорганических соединений.

ИК- и УФ-спектры сульфиды I-III подобны друг другу.

Результаты УФ - и ИК-спектрального анализа позволяют предположить наличие алифатических, циклических и ароматических сульфидов в составе трех образцов сульфидов.

Таблица 2.5.

Характеристика концентратов сероорганических соединений, выделенных серноокислотной экстракцией из газоконденсата Уртабулак

Концентрат	Мол. масса	ρ_4^{20}	Сера, мас%		Сероорганические соединения, %
			общая	сульфидная	
I	208	0,9279	12,5	9,1	81,2
II	238	0,9134	9,2	7,1	68,4
III	233	0,8854	5,4	3,6	39,3

Таблица 2.6.

Характеристика сульфидов и тиофенов, выделенных из концентратов при комплексообразовании с азотнокислым серебром

Фракция	Выход, мас. %	Сера, мас. %	
		общая	сульфидная
Сульфиды I	65,3	16,2	14,1
Тиофены I	28,2	4,6	0,3
Потери	6,5		
Сульфиды II	58,5	11,4	11,2
Тиофены II	36,4	6,5	0,9
Потери II	5,1		
Сульфиды III	26,4	8,9	8,7
Тиофены III	66,4	4,6	1,2
Потери III	7,2		

Из результатов масс-спектрометрического анализа (табл. 2.7) следует, что основными компонентами сульфидов I-III являются

тиамоно - (52,4-63,2%), тиабциклоалканы (12,3-20,4%) и диалкилсульфиды.

Содержание диалкилсульфидов максимально (18,9%) в концентрате I, что свидетельствует о легкости взаимодействия алифатических сульфидов с серной кислотой. Максимум тианоциклоалканов приходится на сульфиды II, а тиабциклоалканов (20,4) - на сульфиды III. В небольшом количестве содержится во всех фракциях алкиларилсульфиды (1,7-8,7%). Алкилциклоалкилсульфиды обнаружены только в концентрате I. В сульфидах, выделенных 89 и 91%-ной серной кислотой, найдены тиатрициклоалканы в количестве 3,3-5,8%. В заметных количествах (5,8-7,1%) обнаружены тианданы, причем их количество возрастает при переходе от сульфидов I к сульфидам II, III.

Результаты ИК- и УФ-спектроскопии тиофенов аналогичны данным, полученным для тиофенов нефтяных дистиллятов авторами Парфенов, Ляпиной и другие (20).

Как видно из результатов масс-спектрометрического анализа тиофеновых концентратов (табл. 2.8), наиболее представительной структурной группой являются алкизамещенные тиофены (50,6-67,1%) и бензотиофены (17,1-23,1%) с примесью нафтенобензотиофенов и конденсированных нафтенобензотиофенов. В тиофеновых концентратах обнаружены в заметных количествах (7,1-14,3%) тианданы, не вступившие в комплексобразование с азотнокислым серебром. Этот факт свидетельствует о том, что тианданы, выделенные сернокислотной экстракцией из газового конденсата Уртабулак, представлены структурами, различно относящимися к взаимодействию с азотнокислым серебром.

Сравнение состава сульфидов Оренбургского, Совхозненского и Уртабулакского газоконденсатов выявило их структурную однородность.

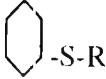
Основными представителями сульфидов указанных выше газоконденсатов являются алифатические и тианоциклоалканы.

В Совхозненском и Оренбургском газоконденсатах, характеризующихся невысокой температурой начала и конца кипения (40-200°C) преобладают диалкилсульфиды (70,6-64,5 мас. %). Для Уртабулакского газоконденсата, состоящего, в основном, из керосинно-газойлевых фракций, преобладающим типом структур являются тианоциклоалканы, характеризующиеся более высокими температурами кипения по сравнению с диалкилсульфидами.

Таблица 2

Распределение различных структур сульфидов, выделенных серноокислотной жстракцией из газового конденсата месторождения «Уртабулак»

Тип структуры	Сульфиды I, % от			Сульфиды II, % от			Сульфиды III, % от			Всего, % от
	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	Конденсата
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Тиаалканы R-S-R	18.9	12.4	0.1	10.0	5.9	0.02	5.8	1.5	Следы	0.12
Дикалокид тиаалканы	1.8	1.2	0.01	--	--	--	--	--	--	0.01
 -S-R										
Тиамоноциклоалканы	59.5	38.9	0.3	63.2	37.61	0.2	52.4	13.8	0.02	0.05
 S										
Тиабициклоалканы	12.3	3.0	0.01	13.0	7.6	0.03	20.4	5.4	0.01	0.1
 S										

Тип структуры	Сульфиды I, % от			Сульфиды II, % от			Сульфиды III, % от			Всего, % от
	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	Конденсата
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Тиаполициклоалканы ^x	--	--	--	3.3	2.0	0.01	5.8	1.5	следы	0.01
										
Тиаинданы	5.8	3.8	0.03	7.1	4.1	0.02	6.9	1.8	следы	0.1
										
Фенилтиаалканы	1.7	1.1	0.01	3.3	2.0	0.019	8.7	2.3	--	0.02
										

x-конденсированные кольца

Таблица 2 8.

Распределение различных структур тиофенов, выделенных серной кислотой из газоконденсата месторождения «Уртабулак»

Тип структур	Тиофены I. % от			Тиофены II. % от			Тиофены III. % от			Всего. % от конден- сата
	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	Сульфидов	Концентрата	Конденсата	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Тиофены (моноциклы)	67,1	18,9	0,16	50,6	18,4	0,09	53,2	35,3	0,05	0,3
$C_nH_{2n-4}S$										
Бензотиофены	17,1	4,8	0,04	22,0	8,0	0,03	23,1	15,4	0,02	0,1
$C_nH_{2n-8}S$										
Тиаинданы* $C_nH_{2n-8}S$	7,5	2,1	0,02	7,1	2,6	0,01	14,3	9,5	0,01	0,04
Нафтенобензотиофены $C_nH_{2n-10}S$	2,9	0,8	0,01	1,2	0,4	следы	3,5	2,3	следы	0,01
Динифтенобензотиофены $C_nH_{2n-12}S$	2,1	0,6	0,01	6,0	2,2	0,01	--	--	--	0,02
Дибензо-и нафтоотиофены $C_nH_{2n-14}S$	2,5	0,7	0,01	5,95	2,16	0,01	3,5	2,3	следы	0,02
Нафтенонафто-тиофены $C_nH_{2n-16}S$	0,04	0,01	следы	5,4	2,0	0,01	1,2	0,8	следы	0,01
Нафтенонафто-бензотиофены $C_nH_{2n-20}S$	0,8	0,2	--	1,8	0,7	следы	1,2	0,8	следы	0,01

* Система с конденсированными кольцами

Приведенные факты подтверждают выводы, сделанные для нефтяных сероорганических соединений, о зависимости количественного соотношения различных структур сероорганических соединений от их природы, химического типа и пределов кипения нефтей и газоконденсатов.

Для дальнейшего исследования и разделения оставшихся после сернокислотной экстракции сернистых соединений, рафинат сернокислотной экстракции, содержащий 0,42 мас. % общей, из них 0,006 мас. % сульфидной и 0,39 мас. % тиофеновой серы, подвергли хроматографическому разделению на алюмосиликатной крошке.

Нафтенопарафиновые углеводороды вымывали гексаном, а фракции 5-9, содержащие сероорганические соединения и ароматические углеводороды, элюировали спирто-бензол-ацетоновой смесью. Разделение фракций проводили по показателю преломления (табл. 2.9).

Для дальнейшего концентрирования сероорганических соединений концентрат «А», представляющий собой сумму хроматографических фракций 5-9 с содержанием общей серы 2,7 мас. % подвергли дополнительному хроматографированию на двойном сорбенте Al_2O_3 -силикагель по методике (20).

Таблица 2.9

Результаты адсорбционного разделения сернокислотного рафината (Собщ. 0,42 мас. %) по фракциям на алюмосиликатном катализаторе

Фракция	Выход, мас. % на конденсат	n_D^{20}	$S_{общ.}$ мас. %	Выход по $S_{общ.}$ мас. % на рафинат
Парафино-нафтены	74,46	1,4395	отсутствует	--
1	1,61	1,4940	--	--
2	1,16	1,5081	--	--
3	0,63	1,5140	--	--
4	1,69	1,5362	0,05	0,21
5	2,10	1,5420	0,88	4,75
6	1,55	1,5652	1,90	7,55
7	2,77	1,5862	2,98	21,20
8	2,80	1,5878	3,90	28,04
9	1,71	1,5740	5,75	25,32

Масс-спектрометрический анализ хроматографических фракций проводили на приборе МХ-1306. Расчет масс-спектров проводили по методике (29).

С целью повышения степени извлечения сероорганических соединений проводили предварительное разделение рафината сернокислотной экстракции на крошке алюмосиликатного катализатора. Результаты разделения приведены в таблице (2.9).

Как видно из данных (табл. 2.9), во фракции парафино-нафтеновых углеводородов и во фракциях 1-4, выход которых составляет около 80%, практически не содержатся сероорганические соединения.

В хроматографических фракциях 5-9, в которых элюируются сероорганические соединения, содержание серы постепенно повышается от 0,9 до 5,75 мас. %.

Согласно показателю преломления фракции 1-4 представляют собой моноподерные ароматические углеводороды. Во фракциях 5-9 концентрируются полиароматические углеводороды в смеси с сероорганическими соединениями. Снижение показателя преломления во фракции позволяет предположить, что в этой фракции, в основном, концентрируются сероорганические соединения сульфидного характера, в отличие от фракций 5-8, в которых сероорганические соединения, в основном, представлены гетероароматическими структурами.

Следовательно, применение алюмосиликатного катализатора в качестве сорбента позволяет четко отделить парафино-нафтеновые углеводороды и часть моноподерных ароматических углеводородов рафината от серосодержащих компонентов. Однако концентрация сероорганических соединений в хроматографических фракциях небольшая.

Поэтому серосодержащие хроматографические фракции были объединены и подвергнуты вторичному хроматографическому разделению на двойном сорбенте силикагель-оксид алюминия.

Результаты этого повторного разделения, приведенные в табл. 2.10, показывают, что максимальная концентрация общей серы наблюдается в четвертой хроматографической фракции, элюируемой пентан-бензольной смесью.

В конечных концентратах сероорганических соединений содержание серы примерно в 2 раза выше, чем в хроматографических фракциях 5-9 предварительного адсорбционного разделения на алюмосиликатной

крошке. Содержание сульфидной серы в 4-6 фракциях примерно одинаково.

Таблица 2.10.

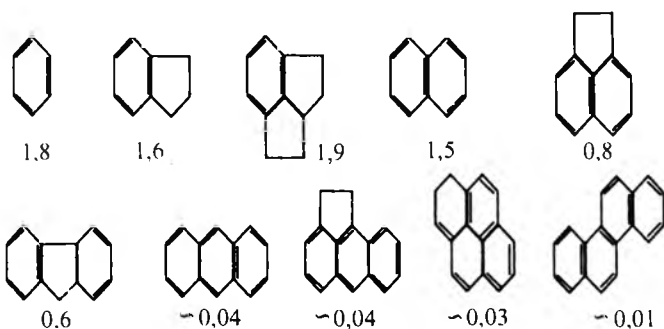
Результаты адсорбционного разделения на двойном сорбенте (силикагель: Al_2O_3) концентрата А ($S_{\text{общ}} = 2.7$ мас. %, $S_{\text{сульф}} = 0.17$ мас. %)

Фракция	Выход на конденсат	n_D^{20}	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{сульф}}$
1	3.7	1.5070	0.2	отсутствует
2	3.3	1.5830*	1.2	0.07
3	1.2	1.6150*	5.5	0.69
4	0.7	не определяли	9.9	0.7
5	0.7	--	8.8	0.8
6	0.3	--	6.6	0.7

* при 41°C

Выход концентратов (фракций 3-6) с содержанием общей серы от 5,5 до 9,9 мас. % составляет 2,9 мас. % от конденсата. Промежуточные фракции (1-2) с содержанием серы от 0,2 до 1,2 мас. % получены в количестве 7,0 мас. %.

Как следует из результатов масс-спектрометрического анализа, ароматические углеводороды (содержащие в 5-9-й хроматографических фракциях) представлены структурами типа (мас. % на конденсат):



Указанные выше инданы и бензоцикланы, в основном, представлены соединениями с числом углеродных атомов 9-10, нафталины и системы с 4 конденсированными кольцами C_{11} - C_{19} .

Серосодержащие соединения представлены структурами типа (табл. 2.11):

Количественное определение структурных групп сероорганических соединений во фракциях не приведены из-за малых их концентраций. Качественно, методом масс-спектрометрии, в этих фракциях удалось обнаружить присутствие тиаинданов и алкилтиофенов (фракции 1 и 2) и бензотиофенов, нафтобензотиофенов (фракция 2).

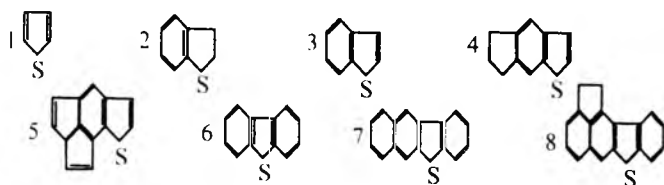
Среди сероорганических соединений фракций 3-6 значительно содержание бензотиофенов. Максимум распределения по молекулярным массам для бензотиофенов приходится на C_9 , для дибензотиофенов на C_{12} , для нафтобензотиофенов на C_{17} . В количестве 0,07-0,14 мас. % (на конденсат) присутствуют соединения меньшей степенью водородной ненасыщенности, представленные моно- и динафтобензотиофенами с 5-6-членными насыщенными кольцами.

Таблица 2.11

Структурно-групповой состав тиофенов, содержащихся в хроматографических фракциях

Структура типа*	Фракция, мас. %				Всего, мас. % на конденсат
	3	4	5	6	
1	3,7	3,8	6,6	9,6	0,10
2	3,5	4,9	7,9	9,2	0,16
3	5,9	7,9	13,9	7,6	0,25
4	2,0	3,0	3,0	1,9	0,07
5	7,9	4,1	2,2	1,7	0,15
6	8,3	4,7	2,2	2,0	0,15
7	0,7	0,4	0,2		
8	--	0,3	0,3	0,4	следы

*



Распределение структурных групп тиофенов, содержащихся в газоконденсате месторождения Уртабудаг (мас. % на конденсат)

Гомологический ряд	Содержание структур по хроматографическим фракциям		Соединение структур в сернокислотном экстракте	Всего в конденсате
	3+4	5+6		
Тиофены (моноциклические)	0,003	0,07	0,3	0,4
Тиантанданы	0,07	0,09	0,04	0,2
Бензотиофены	0,13	0,12	0,1	0,35
Нафтенобензотиофены	0,04	0,03	0,01	0,08
Динафтенобензотиофены	0,13	0,02	0,02	0,17
Дибензотиофены	0,13	0,02	0,02	0,17
Нафтобензотиофены	0,01	следы	--	0,01
Нафтенонафтобензотиофены	следы	--	0,01	0,01

В табл. 2 12 сопоставлены структурно-групповой состав тиофенов, выделенных из сернокислотных концентратов и содержащих в продуктах адсорбционного разделения рафината.

Как видно из таблицы сернокислотной экстракцией извлечено 70% алкилтиофенов. Бензотиофены сконцентрированы, в основном, в хроматографических фракциях. Тиантанданы примерно в равных количествах распределены между хроматографическими и сернокислотными концентратами.

Нафтенобензотиофены, динафтенобензотиофены, дибензотиофены сконцентрированы, в основном, в хроматографических фракциях, причем максимум их приходится на 3+4 хроматографические фракции.

Эти данные свидетельствуют о том, что конденсированные гетероароматические соединения почти не выделяются при сернокислотной экстракции применяемыми методами.

Соотношение тиофенов, бензотиофенов и конденсированных бензотиофенов (в сумме) в конденсате составляет примерно 1:1:1.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Исследования показывают, что газовые конденсаты представляют собой смесь жидких углеводородов предельного характера, полученные в результате изменения термодинамических параметров процесса добычи газа на газоконденсатных месторождениях. Отличаются они от аналогичного нефтяного сырья высоким содержанием светлых продуктов, отсутствием смолистых соединений и различных примесей металлов и золы. Количество и состав газовых конденсатов зависит от характера залежи, сроков разработки и условий эксплуатации месторождения.

По характеру залежи различаются месторождения газовые, газоконденсатные, газоконденсатно-нефтяные и нефтегазоконденсатные.

Конденсированная из газа жидкая фаза имеет давление насыщенных паров выше 93325 Па (700 мм.рт.ст.) (деэтанализированный). Такой газовый конденсат является не стабильным и подлежит стабилизации. Преимущество нестабильного газового конденсата заключается в том, что он кроме жидких углеводородов ($C_{5+в}$) содержит газообразные углеводороды C_3 , C_4 и частично C_2 .

При стабилизации получается широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) и стабильный газовый конденсат. ШФЛУ является ценным сырьем нефтехимической промышленности. При существующей технологии и катализаторах на основе этих углеводородов можно обеспечить производство дефицитных продуктов.

Стабильные газовые конденсаты заметно различаются между собой как по фракционному, так и по углеводородному составу.

Преобладающими углеводородами в газовых конденсатах являются метановые. Но, есть газовые конденсаты, где содержание нафтеновых углеводородов доходит до 80%.

Нередко встречаются и такие газовые конденсаты, в составе которых велико содержание ароматических углеводородов.

Остальные показатели газовых конденсатов, (плотность, вязкость, температура начала кристаллизации, застывания и вспышки, моле-

кулярная масса, коэффициент преломления и другие), являются, без условно, функцией фракционного и углеводородного составов.

Ввиду отличия самих газовых конденсатов, бензиновые фракции, выделенные из них, также заметно отличаются друг от друга по углеводородному составу. Одни из них обладают резко выраженным метановым, другие нафтенным, а третьи ароматическим характером.

Фракции дизельного топлива различаются содержанием в них комплексобразующих с карбамидом.

Как указано выше, газовые конденсаты заметно различаются между собой по фракционному составу. Например, если выход фракции, выкипающей до 200°C для газовых конденсатов месторождений Азербайджана, Коми, Украины и ряда других составляет 50-60%, то для газовых конденсатов основных месторождений Туркмении, п/о Ямал и ряда других он доходит до 80%, а газовые конденсаты Коробковского, Тунгорского, Совхозного месторождений полностью выкипают до 173-180°C.

Высокое потенциальное содержание бензиновой фракции характерно и для газовых конденсатов, добываемых на истощенных площадях с пластовым давлением ниже 98×10^5 - 147×10^5 Па (100-150 кг с/см²).

В общем балансе добываемых газовых конденсатов наблюдается рост доли сернистых газовых конденсатов, содержание серы в некоторых находится в пределах от 0,01 до 1,72 %.

Газовые конденсаты в зависимости от физико-химической природы могут быть использованы для получения:

- пропана;
- сжиженных газов;
- высокооктанового компонента (легкие фракции);
- ароматических углеводородов;
- растворителя;
- сырья процессов каталитического риформинга, изомеризации и пиролиза;
- жидких н-парафиновых углеводородов;
- реактивного топлива;
- дизельного топлива;
- котельного топлива;

В связи с вышеизложенным, вопрос классификации газовых конденсатов приобретает важное значение.

Разработанная авторами (30) классификация охватывает только газоконденсаты Средней Азии, которые классифицируются, в основном, по содержанию ароматических углеводородов.

Технологическая классификация позволяет выделить основные группы газовых конденсатов, требующих определенной технологии переработки.

Основными показателями, определяющими выбор технологии переработки, являются групповой и углеводородный составы.

С этой точки зрения при составлении предложенной технологической классификации исходили из давления насыщенных паров, содержания серы в стабильных газовых конденсатах и в продуктах их переработки, содержания ароматических углеводородов в бензиновой фракции с концом кипения 200°C, содержания н-алкановых углеводородов во фракции дизельного топлива и возможности получения реактивного и дизельного топлив с депарафинизацией и без нее, фракционного состава (температуры конца кипения).

Совокупность значения этих показателей дает первичное представление о физико-химическом характере этого или другого газового конденсата с определением направления и технологии его переработки и использования.

Нормы, приведенные по роду, классу, типу, виду и группе газовых конденсатов, представлены в таблице и графы, относящиеся к ним взаимно не связаны.

Пределы давления насыщенных паров газовых конденсатов указывают на возможность использования газовых конденсатов для получения пропана или сжиженных газов.

Пределы содержания серы в газовых конденсатах и в отдельных их дистилятных топливах предложены согласно результатам исследований газоконденсатов различных месторождений и исходя из зависимостей, проявляемых между содержанием серы и коррозионностью газовых конденсатов и их дистилятных топливных фракций и требований стандарта на них.

Тип газового конденсата определяется содержанием ароматических углеводородов в бензиновой фракции газовых конденсатов, который указывает на пригодность его как сырья для выделения ароматических углеводородов, каталитического риформинга, или же пиролиза.

Для бензиновой фракции газовых конденсатов с содержанием ароматических углеводородов более 20% экономически эффективно предварительная экстракция. Анализ материалов исследований показал, что по составу все газовые конденсаты, содержащие в бензиновой фракции ароматических углеводородов >20% отличаются содержанием нафтеновых порядка 25%, что указывает на возможность использования их, при проведении предварительной экстракции ароматических, в качестве сырья каталитического риформинга.

Бензиновые фракции газовых конденсатов с содержанием ароматических углеводородов 10-20% целесообразно направить на каталитический риформинг.

Бензиновые фракции газовых конденсатов третьего типа (содержание ароматики <10%) могут быть использованы в качестве сырья пиролиза. При содержании в этих бензинах нафтеновых углеводородов более 38%, последние рекомендуются в качестве сырья каталитического риформинга. Однако, в газовых конденсатах с низким содержанием ароматики (<10%) значительно ниже (менее 38%) и содержание нафтеновых углеводородов.

Несмотря на метановый характер большинства газовых конденсатов не все из них могут быть направлены на выделение жидких н-алканов, используемых в производстве белково-витаминных концентратов и синтетических моющих средств.

Возможность использования фракции дизельного топлива газовых конденсатов в качестве сырья для производства жидких парафинов определяется:

- наличием в ней достаточного количества н-алкановых углеводородов (выше 18%);
- содержанием фракции, перегоняющейся от 200 до 300-320°C.

Исследования показали, что содержание н-алканов во фракции дизельного топлива газовых конденсатов изменяется в пределах от 6 до 50%.

В качестве сырья для выделения н-алканов можно использовать фракции дизельного топлива газовых конденсатов месторождений Восточной Туркмении (Шатлык, Ачак, Наип, Гугуртли), некоторые газовые конденсаты Узбекистана, Коми (Вуктыльское), Днепровско-Донецкой впадины, Западной Украины (Ефремовское, Машевское и

другие) и Азербайджана (Бахар, Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира и Булла-море).

По имеющимся данным газосы конденсаты Западной Сибири низкопарафинистые и с точки зрения наличия сырья для получения жидких парафинов, этот район считается не благоприятным.

Таким образом, в основу классификации газосы конденсатов входят: давление насыщенных паров, содержание серы в газосы конденсатах и в его фракциях, содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции с концом кипения 200°C , содержание *n*-алкановых углеводородов во фракции дизельного топлива ($200-320^{\circ}\text{C}$), возможность получения реактивного и дизельного топлив с депарафинизацией и без нее и фракционный состав (температура конца кипения), совокупность значений которых дает представление о физико-химическом характере того или иного газосы конденсата с определением эффективного направления переработки его и квалифицированного использования в народном хозяйстве.

Показатели, входящие в основу классификации, определяют для газосы конденсатов, предварительно подготовленных в соответствии с требованиями стандартов, на методы их анализа.

В зависимости от давления насыщенных паров газосы конденсаты делятся на два рода: нестабильные (D_1) и стабильные (D_2).

К нестабильным (деэтанализованным) относятся газосы конденсаты с давлением насыщенных паров выше 93325 Па (700 мм.рт.ст.) и содержат в своем составе кроме углеводородов $C_{5-в}$ и углеводородов C_3 , C_4 и частично C_2 .

К стабильным (дебутанизированным) относятся газосы конденсаты с давлением насыщенных паров не выше 93325 Па, состоящие из углеводородов $C_{5-в}$.

С целью ликвидации потерь легких углеводородов все газосы конденсаты с давлением насыщенных паров выше 93325 Па подлежат стабилизации. Полученная при этом широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) содержит пропан, бутан и частично пентаны (*i*-и *n*-структуры), которые являются ценным сырьем нефтехимической промышленности.

В зависимости от содержания серы стабильные газосы конденсаты делятся на три класса:

I-малосернистые или бессернистые

II-сернистые

III-высокосернистые

Содержание серы в конденсатах и в продуктах его перегонки для I, II и III классов должно соответствовать нормам и требованиям, приведенным в табл. 3.1.

Если фракции, полученные из малосернистых газовых конденсатов, содержат серу выше указанных для I класса пределов, то этот газовый конденсат должен быть отнесен к газовым конденсатам класса II.

Если фракции, выделенные из сернистого газового конденсата, содержат серу не выше пределов, указанных для продуктов, получаемых из малосернистого газового конденсата, то этот конденсат должен быть отнесен к конденсатам класса I.

В том случае, когда одно или все дистиллятные топлива, получаемые из сернистых газовых конденсатов, содержат серу выше указанных для этого класса пределов, то этот газовый конденсат должен быть отнесен к газовым конденсатам класса III.

Газовые конденсаты III класса могут быть отнесены ко II классу лишь тогда, когда все дистиллятные топлива, выделенные из них, содержат серу не выше пределов, указанных для продуктов сернистых газовых конденсатов.

Таким образом, класс газового конденсата определяется не только содержанием серы в газовом конденсате, но и количеством серы в отдельных его фракциях.

В зависимости от содержания ароматических углеводородов в бензиновой фракции (до 200°C) газовые конденсаты делятся на три типа. A₁, A₂, A₃ (табл.3.1.).

К I типу относятся газовые конденсаты с содержанием ароматических углеводородов в бензиновой фракции выше 20%.

При этом экономически эффективно предварительная экстракция ароматических углеводородов с использованием рафината как сырья каталитического риформинга с целью получения ароматических углеводородов и высокооктановых компонентов.

К II типу относятся газовые конденсаты с содержанием в бензиновой фракции ароматических углеводородов 10-20%, при содержании нафтеновых углеводородов не ниже 38% целесообразно использовать бензиновую фракцию как сырье каталитического риформинга.

Газовые конденсаты III типа характеризуются содержанием ароматических не выше 10%.

Этот тип сырья пригоден для пиролиза, но может быть использован и для каталитического риформинга при высоком значении нафтеновых углеводородов.

В зависимости от содержания н-алкановых углеводородов во фракции 200-320°C, обуславливающих возможность получения топлива для реактивных двигателей, зимних дизельных топлив без депарафинизации или с ее применением и жидких парафинов для микробиологической и химической промышленности, газовые конденсаты делятся на четыре вида: H₁, H₂, H₃, H₄.

H₁ - газовые конденсаты высокопарафиновые, во фракции 200-320°C которых содержание комплексобразующих от 25 и более % масс.

Из этих газовых конденсатов реактивное и зимнее дизельное топлива могут быть получены с депарафинизацией. Эти газовые конденсаты могут быть использованы для получения жидких н-алканов, предназначенных как сырье для синтеза белково-витаминных концентратов (БВК).

H₂ - газовые конденсаты парафиновые с содержанием комплексобразующих во фракции 200-320°C от 18 до 25%.

Из этих газовых конденсатов реактивное и зимнее дизельное топлива могут быть получены без депарафинизации. Газовые конденсаты этого вида пригодны для выделения жидких н-парафинов.

H₃ - газовые конденсаты малопарафиновые с содержанием комплексобразующих во фракции 200-320°C меньше 18%, но не ниже 14%.

Эти газовые конденсаты пригодны для получения реактивного и зимнего дизельного топлив без депарафинизации и не пригодны для выделения жидких н-парафиновых углеводородов. Фракции дизельного топлива этих газовых конденсатов могут использоваться для выделения н-алканов в смеси с высокопарафинистым сырьем.

H₄ - безпарафиновые газовые конденсаты с содержанием во фракции дизельного топлива комплексобразующих менее 14%. К таковым относятся и газовые конденсаты облегченного фракционного состава, не содержащие фракций дизельного топлива или перегоняющиеся не выше 250°C и газовые конденсаты истощенных площадей с пластовым давлением 98×10^5 - 147×10^5 Па (100-150 кг/см²).

Технологическая классификация газовых конденсатов

Р о д	Давление насы- щенных паров. Па	К л а с с	Массовая доля серы, % мас , в				Т и п	Массовая доля ароматических углеводородов в бензине (конс кипания 200°С),%		В и л	Массо- вая доля n-алка- нов во фр (200- 320°С). %	Т-ра засты- вания газо- вого кон- ден- сата, °С	Депара- финиза- ция	I р у п а	Т-ра кон- ца пере- гон- ки, °С
			газо- вом кон- ден- сате	дистиллятных топливах				Пре- делы	Сырье процес- са						
				бен- зинс (ко- нец кипе- ния 200°С)	реак- тив- ном топ- ливе (135- 200°С)	дизель- ном топ- ливе (200- 320°С)									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Д ₁	выше 93325 (700 мм рт Ст.)	I	не выше 0,05	не выше 0,03	не выше 0,01	не выше 0,03	А ₁	выше 20	Экстрак- ции и катали- тичес- кого рифоро- минга	Н ₁	выше 25	не ниже -15	Требует- ся для полу- чения реактив- ного, дизель- ного топлив и жидких n-алка- нов	Ф ₁	выше 320°С
		II	0,51- 0,8	не выше 0,1	не выше 0,1	не выше 0,5								Ф ₂	251- 320
		III	выше 0,8	выше 0,1	выше 0,1	выше 0,5									
Д ₂	ниже 93325						А ₂	10-20	Катали- тичес- кого рифоро- минга при содер- жании нафте- нов	Н ₂	18-25	-10- -25	Не тре- буется для по- лучения реактив-	Ф ₃	ни- же 250

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
									выше 38°				ного и дизель- ного топлива требуется для по- луче- ния жид- ких н-ал- канов			
							А-	ниже 10	ниже 10		НЗ	14-18	-40-60	Не тре- буется для по- лучения реактив- ного и дизель- ного зимнего топлива приго- ден для получе- ния жид- ких н-ал- канов в смеси с высоко- парафи- нистым сырьем		

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
										Не	может	быть	Не пре- бывает для по- лучения реактив- ного, дисель- ного, зимнего топлива, не при- годен для по- лучения жидких охлаж- дов		

В зависимости от фракционного состава (температура конца кипения) газовые конденсаты подразделяются на три группы:

Φ_1 - газовые конденсаты высококипящие с температурой выпаривания выше 320°C .

Φ_2 - газовые конденсаты промежуточного фракционного состава с концом кипения от 250 до 320°C .

Φ_3 - газовые конденсаты облегченного фракционного состава, выпаривающие до температуры 250°C .

В таблице 3.1 указаны нормы и требования на показатели, входящие в основу классификации газовых конденсатов.

При индексации для каждого газового конденсата указывается:

род - D_1 D_2

класс - I, II, III;

тип - A_1 , A_2 , A_3 ;

вид - H_1 , H_2 , H_3 , H_4 ;

группа - Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 .

Сочетание обозначений класса, типа, вида и группы составляет шифр технологической характеристики газовых конденсатов.

Пример:

Газовый конденсат месторождения Шатлык обозначается шифром: $IA_2H_1\Phi_1$, т.е. конденсат класса I, типа A_2 (по содержанию ароматических углеводородов в бензиновой фракции), вида H_1 (по содержанию палканов во фракции дизельного топлива), группы Φ_1 (по фракционному составу).

Уренгойский газовый конденсат залежи БУ-14- $IA_2H_3\Phi_2$.

Оренбургский газовый конденсат - $IIA_2H_4\Phi_3$.

Газовый конденсат месторождения Бахар - $IA_2H_2\Phi_1$.

Газовый конденсат месторождения Сев.Мубарек - $IIA_2H_4\Phi_3$.

В зависимости от степени подготовки газового конденсата при индексации используются буквы D_1 и D_2 .

Газовые конденсаты классифицируются в начальной стадии разработки месторождения. По мере эксплуатации месторождения контролируются показатели технологической классификации газовых конденсатов и при изменении даже одного из них производится корректировка технологического шифра.

Для классификации газовые конденсаты подвергают анализу по показателям и методам, указанным в табл. 3.2.

Результаты технологической классификации газовых конденсатов оформлены и выпущены в виде официального издания отраслевого стандарта (31.32).

Таблица 3.2.

Показатели	Метод испытаний
1. Давление насыщенных паров P_n (мм.рт.ст.)	ГОСТ 1756
2. Массовая доля серы в газовом конденсате и дис- селиятивных топливах, %	ГОСТ 19121
3. Фракционный состав (температура конца кипения) газового конденсата, °C	ГОСТ 2177
4. Массовая доля ароматических углеводородов, %	ГОСТ 6994
5. Массовая доля n-алканов, %	ГОСТ 15095
6. Температура застывания, °C	ГОСТ 20287

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СЕРНИСТЫХ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ И ИХ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

4.1. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ОЧИСТКА

Проводили гидроочистку газовых конденсатов месторождений Северный Мубарек (табл. 4.1, 4.2) и Оренбургское (табл. 4.3-4.5) на промышленном алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе.

Изучали влияние температуры, давления, объемной скорости подачи сырья и количества подаваемого водорода на степень гидроочистки конденсата при условиях выбора минимальной температуры процесса, способствующей исключению деструкции углеводородной части при удовлетворительной степени гидрообессерования (рис. 4.1) (90).

Оптимальными условиями гидроочистки установили:

температура, °C	- 325
давление, МПа	- 3,0
объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	- 1,5
количество подаваемого водорода, л/ч	- 200
катализатор	- Al-Co-Mo

Таблица 4.1.

Физико-химическая характеристика газового конденсата месторождения Северный Мубарек и его топливных фракций

Показатель	Исход- ный* газовый конденсат	Фракция, °C			
		НК-180	180-КК	НК-130	130- КК
Выход на сырой кон- денсат, % масс.	-	74,64	24,61	38,93	59,88
Плотность, ρ_4^{20}	0,7494	0,7456	0,7937	0,7264	0,7838

Показатели	Исход- ный* газовый конденсат	Фракция, °С			
		НК-180	180-КК	НК-130	130- КК
Фракционный состав, °С					
Н К	63	63	181	63	130
10% (об)	100	75	191	75	138
50% -----	145	118	211	100	167
90% -----	220	161	247	130	223
98% -----	240	178	264	155	255
К К	240	178	264	155	255
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	0,95	0,81	2,0	0,78	1,82
Сера общая, % мас.	0,14	0,05	0,108	0,044	0,12
в т.ч. меркаптановая	0,0325	0,326	0,021	0,0321	0,029
Температура, °С					
вспышки (в закры- том тигле)	-	-	50	-	30
начала кристаллиза- ции	-58	-	-24	-	-50
застывания	ниже -50	-	-50	-	-60
Кислотность, мг KOH/100 мл топлива	1,56	0,19	0,07	0,19	0,56

* Все фракции и исходный конденсат испытания на медную пластинку не выдерживают

Таблица 4.2

Физико-химическая характеристика газового конденсата и фракции реактивного топлива после гидроочистки

Показатели	Газовый конденсат	Фракция реактивного топлива 130-240°C
Плотность, ρ_4^{20}	0,7501	0,7750
Фракционный состав, °C: Н К		
10% (об)	70	135
50% -----	110	146
90% -----	155	175
98% -----	225	235
98% -----	240	250

Показатели	Газовый конденсат	Фракция реактивного топлива 130-240°C
Кинематическая вязкость при +20°C, мм ² /с	1,05	1,30
Содержание общей серы, % масс.,	0,004	0,001
в т.ч. меркаптановой	отс	отс
Температура, °C:		
вспышки (в закрытом тигле)	-	30
застывания	-60	-60
Кислотность, мл КОН/100 мл топлива	0,19	0,20
Фактические смолы, мл/100 мл топлива	2,4	2,0
Термическая стабильность, мл/100 мл топлива	-	1,5
Высота неконящего пламени, мм	-	29,0
Йодное число, г йода/100 г продукта	0,00	0,00
Теплота сгорания низшая, ккал/кг	-	10350

Примечание. Газовый конденсат и фракция реактивного топлива после гидроочистки выдерживают испытания на медную пластинку, в них отсутствуют сероводород, водо-растворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода.

Сравнение данных табл. 4.1 и 4.2 показывает, что после гидроочистки общее содержание серы в газовом конденсате значительно уменьшилось. Испытания на медную пластинку газовый конденсат выдерживает. Меркаптановая сера в нем отсутствует, тогда как в исходном газовом конденсате содержание меркаптановой серы было 0,032% мас.

Фракция реактивного топлива, выделенная из газового конденсата, по качеству соответствует топливу марки ТС-1 за исключением содержания меркаптановой серы (0,029 вместо 0,005% мас.), в связи с чем потребовалась очистка (табл. 4.1). Гидроочистку проводили при

оптимально выбранных условиях для дистиллятного реактивного топлива.

Температура, °C	350
Давление, МПа	4,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5
Количество подаваемого водорода, л/ч	200
Катализатор	Al-Co-Mo

Данные гидроочищенной фракции (табл. 4.2.) показывают, что реактивное топливо по всем показателям соответствует требованиям ГОСТа, а по калорийности, термической стабильности, содержанию фактических смол превосходит их. Меркаптановая сера в гидрогенизате отсутствует, что положительно влияет на термическую его стабильность (1,5 мг/100 мл вместо допустимых 6,0).

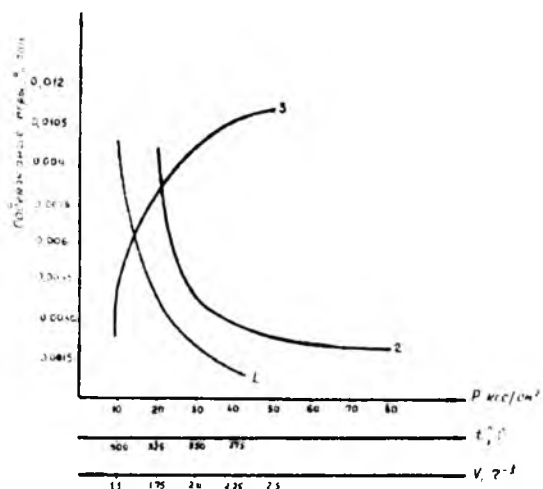


Рис. 4.1. Влияние технологических параметров на процесс гидроочистки

- 1- Температура (при $P=30 \text{ кгс/см}^2$, $V=1,5 \text{ час}^{-1}$, $H_2=200 \text{ л/ч}$)
- 2- Давление (при $T=325^\circ\text{C}$, $V=1,5 \text{ час}^{-1}$, $H_2=260 \text{ л/ч}$)
- 3- Объемная скорость (при $P=30 \text{ кгс/см}^2$, $T=325^\circ\text{C}$, $H_2=200 \text{ л/ч}$)

Из очищенного газового конденсата месторождения Северный Мубарек возможно получение фракций Н.К-62°C и 62-180°C, используемых как компонент бензина. Фракция 62-180°C может служить сырьем для риформинга (содержание нафтеновых углеводородов в ней 37%), а фракция 180°C - КК- компонентом дизельного топлива. Фракция 130-250°C, выделенная из газового конденсата (выход 55,6%), после гидроочистки соответствует топливу РТ или ТС-1.

Газовый конденсат Оренбургского месторождения и выделенные из него топливные фракции содержат значительное количество сернистых соединений: 1% в автобензине и 1,14% во фракции реактивного топлива (табл.4.3).

Установили оптимальные режимы процесса гидроочистки конденсата Оренбургского месторождения и его топливных фракций.

Гидроочистку конденсата и выделенных из него фракций вели на гидрирующей установке проточного типа и промышленном алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе при следующем режиме:

	Газовый конденсат	Фракция НК=180°C
Температура, °C	350	350
Давление, МПа	5,0	5,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,5	0,75
Количество подаваемого водорода, л/ч	250	200

Для удаления образующего сероводорода продуктов гидроочистки подвергали зашелачиванию 30%-ным раствором едкого натра в количестве 1% мас. на продукт.

Таблица 4.3.

Физико-химическая характеристика топливных фракций конденсата
Оренбургского месторождения

Показатели	Фракции, °C	
	140-250	НК-180
Плотность, ρ_4^{20}	0,7868	
Фракционный состав, °C		
Н.К.	150	88
10% (об)	157	102

Показатели	Фракции, °С	
	140-250	НК-180
50% (об.)	175	124
90% --α--	211	162
98% --α--	228	-
К.К.	230	184
остаток, потери	-	1,3/0,7
Содержание общей серы, % мас.	1,14	1,0
Выход фракции на выветренный конденсат, %мас	36,0	79,4

Таблица 4.4.

Физико-химическая характеристика конденсата Оренбургского месторождения (скв. 37) и его бензиновой фракции после гидроочистки

Показатели	Конденсат	Компонент бензина фр. НК-180°С
Плотность, ρ_4^{20}	-	-0.7527
Фракционный состав, °С:		
Н.К.	90	87
10% (об.)	108	100
50% --α--	136	121
90% --α--	210	159
98% --α--	261	174
К.К.	261	165
Отгон, % (об.)	97,5	98,5
Кинематическая вязкость при +20°С, мм ² /с	1,0	-
Кислотность, мг КОН/100 мл	0,22	0,07
Содержание фактических смол, мг/100 мл	3,0	2,1
Содержание общей серы, % мас.	0,039	0,085
Йодное число, г/100 г	0,0	0,0

Примечание: Конденсат и бензиновая фракция выдерживают испытания на медную пластинку, в них отсутствуют сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода.

Таблица 4.5.

Физико-химическая характеристика фракции реактивного топлива конденсата Оренбургского месторождения после гидроочистки

Показатели	Фракция 140-230°C
Плотность, ρ_4^{20}	0.7865
Фракционный состав, °C:	
Н.К.	143
10% (об)	152
50% --α--	176
90% --α--	211
98% --α--	230
Кинематическая вязкость, при 20°C, мм ² /с	1.3
Содержание общей серы, %мас.	0.04
в т.ч. меркаптановой	отс
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	8.1
Температура начала кристаллизации, °C	ниже -60
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	33
Кислотность, мг KOH/100 мл топлива	0.3
Содержание фактических смол, мг/100 мл топлива	4.0
Гермическая стабильность, мг/100 мл топлива	4.2
Высота не коптящего пламени, мм	28
Теплота сгорания низшая, ккал/кг	10380
Йодное число, г йода/100 г	0.0
Зольность, %	0.001

Примечание: Испытания на медную пластинку выдерживает при 100°C. Водорастворимые кислоты и щелочи, сероводород, механические примеси отсутствуют.

После гидроочистки содержание общей серы снизилось до 0,039% мас. для конденсата и 0,085% мас. для бензина (табл. 4.4).

Гидроочищенный конденсат можно самостоятельно перерабатывать на реактивное топливо или автомобильный бензин.

Гидроочищенная фракция НК-180°C по всем показателям отвечает требованиям ГОСТа на автомобильный бензин, а по количеству фактических смол и по кислотности даже превосходит это требование.

Однако, по октановому числу (47,8) она не соответствует ни одной марке бензина и поэтому может рассматриваться лишь как компонент его.

Гидроочистка фракции реактивного топлива (140-230°C) была проведена при следующем оптимально выбранном режиме на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе.

Температура, °C	375
Давление, МПа	5,0
Объемная скорость подачи сырья, ч-1	0,5
Количество подаваемого водорода, л/ч	250

Таким образом, условия гидроочистки конденсата Оренбургского месторождения и его топливных фракций почти одинаковые.

Температура, °C	350-375
Давление, МПа	5,0
Количество подаваемого водорода, л/ч	200-250

После гидроочистки фракции 140-230°C получили реактивное топливо, по всем показателям удовлетворяющее требованиям, предъявляемым к топливу марки РТ, а по некоторым константам и превышающее эти требования (табл. 4.5). Небольшое содержание ароматических углеводородов (8,15) может способствовать улучшению характеристики сгорания топлива.

4.2. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА

Адсорбционный процесс находит широкое применение в качестве эффективного метода выделения и разделения различных нефтепродуктов.

Очистку от сернистых соединений осуществляют с применением искусственных и естественных пористых тел, к которым принадлежат опоки, окись алюминия, бокситы, силикагели, цеолиты и т.д.

Как показал анализ литературных данных по адсорбции сероорганических соединений, существующие методы очистки проводятся, в основном, при температурах 300-400°C и в результате адсорбционно-

каталитических процессов происходит либо разложение сероорганических соединений, либо перевод их в неактивные формы.

Для предотвращения каталитического воздействия адсорбентов и извлечения сернистых соединений без их трансформации в сероводород, процесс адсорбции проводили в более мягких режимных условиях при температурах 20-110°C.

В качестве сырья для адсорбционной очистки использовали фракцию 140-250°C конденсата Оренбургского месторождения (скв. 37) с содержанием серы 1,63% мас., конденсат месторождений Северный Мубарек ($S_{\text{общ}}=0,14\%$ мас.), Уртабулак ($S_{\text{общ}}=0,65\%$ мас.), а также искусственную смесь, приготовленную из топливной фракции 130-280°C конденсата Вуктыльского месторождения с содержанием серы 0,93% мас.

Первоначальные исследования проводили на индивидуальных сорбентах: активированном угле, отбеливающей глине.

Как показали результаты, в присутствии этих сорбентов обессеривание либо совсем не происходит, либо протекает в незначительной степени (на 66%). Для повышения сорбционной способности этих адсорбентов использовали органическое вещество - диметилформамид (ДМФА) (рис. 4.2).

Удовлетворительные результаты получили на активированном угле, пропитанном ДМФА, глубина обессеривания при этом достигала 83%.

В дальнейшем для повышения степени обессеривания использовали различные комбинации двойных сорбентов. Таким образом, достигали степень обессеривания 97%.

С применением к двойному сорбенту полярного органического вещества ДМФА степень обессеривания удалось повысить до 98%.

Это достигали на двойном сорбенте активированный уголь+алюмосиликат+ДМФА. Для этого сорбента изучали влияние объемной скорости подачи сырья на глубину обессеривания искусственной смеси с содержанием серы 0,93% мас., в том числе 0,26% мас. меркаптановой серы.

Как видно из данных рис. 4.3, уменьшение объемной скорости от 1,5 ч⁻¹ до 0,5 ч⁻¹ благоприятно сказывается на глубину обессеривания (степень очистки возрастает от 78,1% до 98%).

При изучении влияния соотношения активированный уголь:алюмосиликат от 1:0,5 до 0,5:1 выявили, что увеличение доли алюмосиликата в смеси, существенного влияния на степень обессеривания не оказывает.

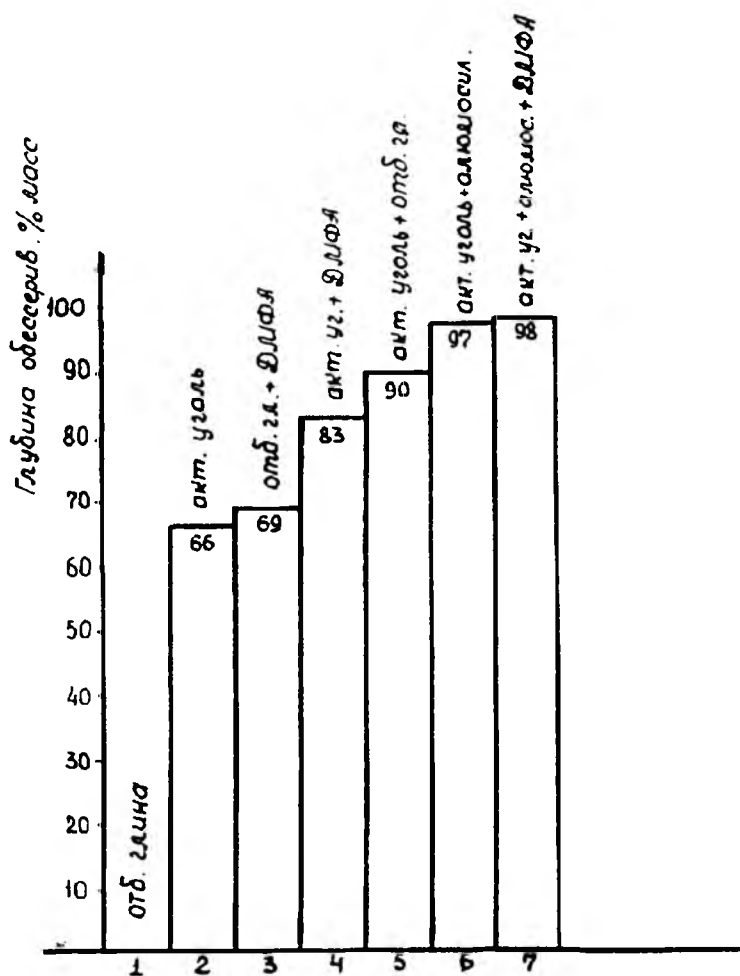


Рис. 4.2 Зависимость глубины очистки от типа адсорбента

Определили оптимальные условия очистки: соотношение активированный уголь/алюмосиликат 1:1, объемная скорость подачи сырья $0,5 \text{ ч}^{-1}$ и соотношение носителя к адсорбенту 0,1:1, при которых обеспечивается эффект процесса обессеривания: общая сера снижается с 0,93 до 0,02% мас., меркаптановая сера до 0,003% мас. Объемная скорость подачи сырья зависит от требуемой глубины очистки и содержания серы в исходном продукте. Так, например, для конденсата месторождения Северный Мубарек оптимальная скорость подачи сырья 2 ч^{-1} .

В результате проведенных исследований установили, что адсорционный метод целесообразно применять для очистки сернистого сырья с содержанием серы до 0,2% масс.

Разработали принципиальную технологическую схему адсорбционной очистки сернистых продуктов (рис.4.4).

Сырье - газовый конденсат или нефтяной дистиллят, выкипающий в пределах $50-300^{\circ}\text{C}$ с содержанием общей серы 0,1-0,3% подается через теплообменник Т-1, где предварительно нагревается за счет адсорбата, в теплообменник Т-2. Здесь сырье нагревается до температуры опыта и подается в адсорбер А-1. Адсорбат сверху адсорбера А-1, охлаждаясь в Т-1, поступает в емкость Е-1. По окончании стадии адсорбции в А-1 подача сырья переключается в А-2, а в А-1 подается водяной пар для десорбции и регенерации адсорбента. Водяной пар вместе с сернистым концентратом, проходя через конденсатор-холодильник, поступает в скруббер, где сернистый концентрат (десорбат) отделяется от воды и поступает в емкость Е-2. Продолжительность стадий адсорбции составляет 2-4 часа в зависимости от содержания сернистых соединений в сырье, стадии десорбции - 2-3 часа.

Испытание рекомендуемого процесса на пилотной установке проводили на смеси конденсатов месторождений Уртабулак и Кара-Кум, взятymi в соотношении 1:2,4 с тем, чтобы в полученной смеси конденсат содержал общую серу составило не более 0,2% масс.

Преимущества рекомендуемого смешанного сорбента состоит в том, что применение его позволяет вести процесс при относительно невысоких температурах ($100-120^{\circ}\text{C}$). Кроме того, наряду с уменьшением содержания серы происходит уменьшение содержания ароматических углеводородов, что очень важно при очистке фракций реактивных топлив газовых конденсатов или нефтяного происхождения.

Процесс опробован на опытной установке.

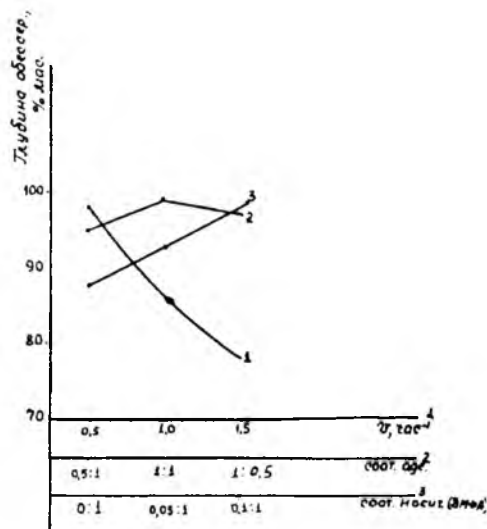


Рис. 4.3 Зависимость глубины обессеривания от показателей адсорбции (акт. уг. + алюмосиликат)

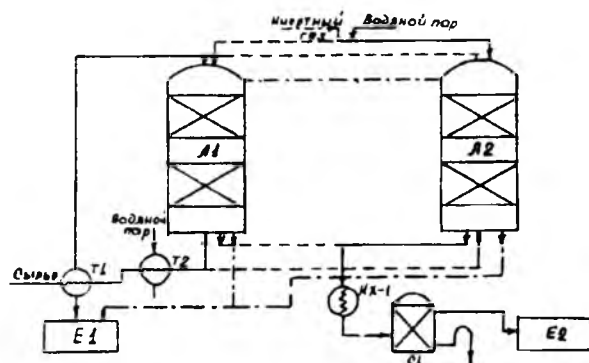


Рис. 4.4. Принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки сернистых конденсатов

4.3. ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА

В данном разделе приводятся результаты исследований по подбору и изучению эффективных экстрагентов для извлечения сернистых соединений из газовых конденсатов.

В периодической литературе имеются ограниченные сведения об экстракционной очистке газоконденсатного сырья (33-37). Эти работы относятся, в основном, к очистке путем использования щелочи (NaOH), надкарбоновых кислот.

Изучали экстрагирующую способность как одинарных, так и смешанных экстрагентов по отношению к сернистым соединениям, входящим в состав газоконденсата месторождения «Оренбург» и искусственных смесей. Исследованный конденсат представляет собой смесь конденсатов, отобранных из различных скважин с содержанием общей серы 1,37% мас., в том числе 0,65% меркаптановой.

Вначале для очистки использовали водные растворы моно- и диэтиламина (МЭА и ДЭА) в концентрациях обычно применяемых в промышленности при алканоламиновой очистке газов от сероводорода (15-25% мас.), а также чистый МЭА и 50% раствор ДЭА. Концентрация растворов амина может изменяться в широких пределах (с учетом коррозии аппаратуры).

Растворы ДЭА имеют такую же массовую концентрацию, как и растворы моноэтаноламина, но эквивалентная концентрация раствора ДЭА ниже, в связи с чем растворы ДЭА могут быть более концентрированными.

Как видно из данных табл. 4.6 при применении МЭА и ДЭА и их водных растворов в различных концентрациях достигается низкая степень обессеривания. Максимальная глубина очистки при использовании МЭА составляет 50,3%, причем даже с незначительным повышением температуры степень обессеривания резко снижается до 30%.

Как следует из результатов исследований, уменьшение содержания общей серы в рафинате происходит и за счет удаления до 50% меркаптановой серы.

Для ДЭА и его водных растворов максимальная глубина очистки составляет 34%, что значительно ниже, чем для МЭА-растворов. Понижение глубины очистки в случае ДЭА-растворов объясняется пониженной щелочностью ДЭА по сравнению с МЭА.

Факт же понижения степени очистки с увеличением концентрации ДЭА можно объяснить повышением вязкости растворителя, что приводит к уменьшению актов соприкосновения молекул экстрагента с молекулами экстрагирующего вещества.

Одним из путей интенсификации экстракционных процессов является использование растворителей смешанного состава. Растворитель в процессе экстракции должен обладать высокой растворяющей способностью по отношению к целевым компонентам, большой плотностью, низкой вязкостью, отсутствием токсичных и коррозионных свойств, доступностью и т.д. Ни один из практикуемых в настоящее время экстрагентов не отвечает полностью всем этим требованиям, поэтому представляет интерес исследовать процесс экстракции с использованием смешанных растворителей, применяемых в промышленности для извлечения ароматических углеводородов. Для этого прежде всего исследовали ряд экстрагентов в отдельности: метанол, диметилформамид, диэтиленгликоль, диметилсульфоксид и др.

Действие этих растворителей основано на использовании слабых дипольных взаимодействий между экстрагентом и экстрагируемым соединением.

Обессериванию подвергали топливную фракцию, выделенную из конденсата месторождения «Оренбург» с содержанием серы 1,63% мас., а также искусственную смесь, приготовленную из топливной фракции конденсата месторождения «Вуктыл» путем введения амил-, децилмеркаптанов, элементной серы, тиофена, с содержанием общей серы 1,18% мас. и 0,75% мас.

Экстракцию проводили в делительной воронке, а при повышенных температурах - в аппарате для постоянных концентраций.

При жидкостной экстракции дистиллятов получали малосернистый рафинат, который после отделения от экстракта промывали водой для удаления остатков растворителя (10% воды на сырье).

На рис. 4.5. представлены результаты очистки вышеперечисленными растворителями. При очистке метанолом выяснили, что увеличение соотношения метанола к сырью улучшает процесс очистки, но в то же время ухудшает выход рафината из-за увеличения степени гомогенности системы.

Таблица 4.6

Результаты очистки конденсата месторождения «Оренбург» водными растворами моно- и дигидроаминнов

Концентрация растворителя, % мас.	Число ступеней экстракции	Соотношение раст. к сырью на каждой ступени, (об)	Температура экстракции, °C	Содержание общей серы, % мас.		В т.ч. меркаптановой серы, % мас.		Степень удаления, %	Выход рафината, % мас.
				д/экст.	п/экст.	д/экст.	п/экст.		
МДА									
100	3	2:1	25	-	-	-	-	-	-
	I	«	«	1.37	0.8	0.654	-	40.7	-
	II	«	«	0.8	0.73	-	-	46.07	-
	III	«	«	0.73	0.67	--	0.325	50.3	90
35	2	5:1	25	1.37	0.71	--	0.338	48	95
25	2	5:1	25	--	0.8	--	0.344	40	90
10	2	10:1	25	--	0.78	--	0.340	42	92
25	2	5:1	40	--	0.97	--	0.543	30	97
ДДА									
50	2	5:1	25	1.37	1.02	0.654	0.58	25	99
35	«	«	«	«	0.98	«	0.576	29	98
25	«	«	«	«	0.9	«	0.583	34	98
10	«	10:1	«	«	0.97	«	0.57	30	97

При очистке диэтиленгликолем (ДЭГ) увеличение соотношения растворителя к сырью не оказывает заметного влияния на степень извлечения сернистых соединений.

Данные работы (37) по исследованию диметилформамида (ДМФА) в качестве экстрагента для очистки легких погонов сернистых нефтей показывают, что ДМФА с 10% воды в больших соотношениях может обеспечить обессеривание нефтепродуктов. Этот растворитель является наиболее перспективным для экстракционного разделения средних фракций из сернистых и высокосернистых нефтей.

На примере газоконденсатного сырья подробно исследовали обессеривающую способность ДМФА. Данные рис. 4.5 показывают, что ДМФА является более эффективным по сравнению с метанолом и ДЭГ-ом.

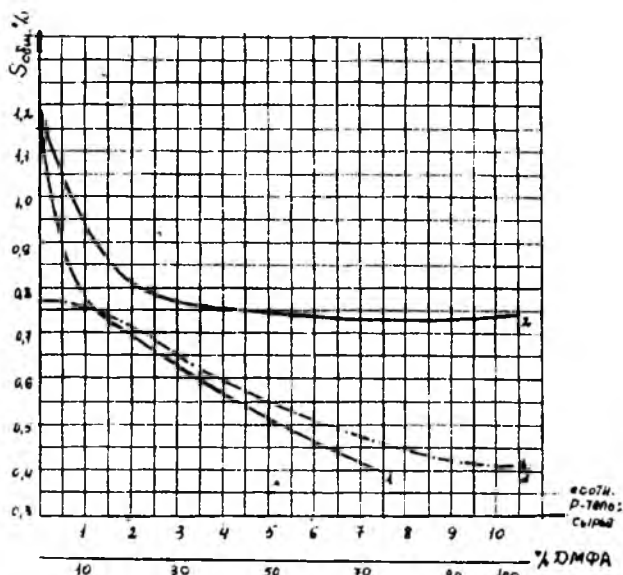


Рис. 4.5. Зависимость содержания общей серы в рафинате от отношения растворителя к сырью:

1. CH_3OH
2. ДЭГ
3. ДМФА

В дальнейшем изучали влияние содержания воды в ДМФА на процесс экстракции (рис. 4.6). Установили, что содержание воды в ДМФА до 5% не влияет на эффект экстракции, а дальнейшее увеличение количества воды снижает глубину очистки. Поэтому в дальнейшем опыты проводили без применения воды.

Влияние температуры и соотношения ДМФА, к сырью на процесс экстракции представлены на рис. 4.7.

Оптимальными условиями очистки ДМФА в зависимости от содержания серы в исходном сырье, являются: температура 25-50°C, кратность ДМФА к сырью от 4:1 до 10:1.

Таким образом, с применением ДМФА удастся достигнуть глубину очистки 96% для топливной фракции 140-250°C, выделенной из конденсата месторождения «Оренбург».

Применение двойных растворителей, таких как метанол+ДЭГ, метанол+ДМФА, диэтиленгликоль+диметилформамид, не дали ожидаемого эффекта обессеривания. Двойные растворители для извлечения ароматических углеводородов стали изучать сравнительно недавно, а для удаления сернистых соединений они не исследованы.

В дальнейшем для подбора и получения эффективных сорбентов, экстрагирующих сернистых соединений газовых конденсатов, исследовали еще ряд растворителей (табл. 4.7).

Таблица 4.7.

Результаты экстракции конденсата месторождения «Оренбург» различными растворителями ($S_{\text{общ}} = 1.37\% \text{ мас.}$)

N	Растворители	Число ступеней экстракции	Соотношение растворителя к сырью	Содержание общей серы, П/Э, % мас.	Степень обессеривания, %	Выход рафината, %
1	Фурфурол	1	6:1	0.23	83,1	65
2	N-метилпирролидон	1	6:1	0.28	79,5	85
3	Уксусный ангидрид+6% H ₂ O	1	6:1	0.38	72,2	80
4	Диметилсульфоксид (ДМСО)	1	6:1	0.36	74.2	76
5	Фурфурол	3	4:1	0.09	93.4	60
6	Уксусный ангидрид	3	3:1	0.11	90	42

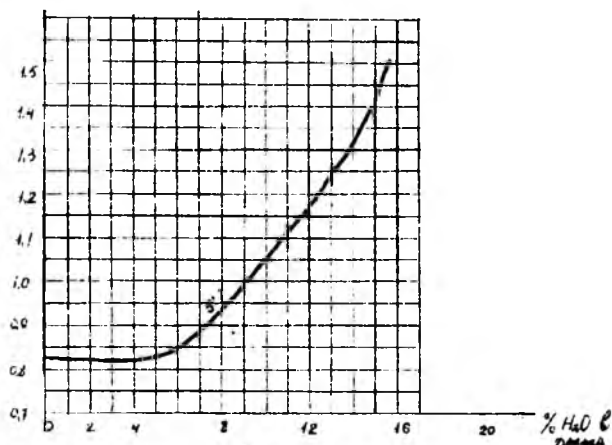


Рис. 4.6. Зависимость содержания $S_{\text{общ}}$ в раффинате (фр. 140-250° «Оренбург») от количества H_2O в ДМФА при $T=25^\circ\text{C}$

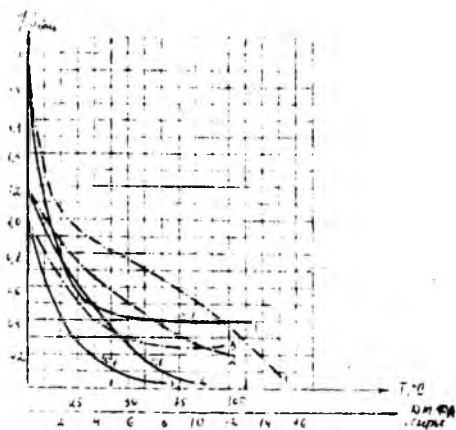


Рис. 4.7. Зависимость содержания $S_{\text{общ}}$ при очистке ДМФА от температуры (-), кратности растворителя к сырью (---):

1. Сырье 140-250° «Оренбург»
2. --- 130-280° «Вуктыль»
3. --- НК-180° «Оренбург»

Экстракцию проводили перекрестным током в делительной воронке в одну ступень при постоянном соотношении растворитель:сырье 6:1. Как видно из табл. 4.7 среди исследуемых растворителей наибольшей селективностью по отношению к сернистым соединениям обладают N-метилпириролидон, диметилсульфоксид, уксусный ангидрид с водой.

Ввиду высокой растворимости испытуемого сырья в пиридине, уксусной кислоте, морфолине указанные растворители использовали в смеси с водой. Надо отметить, что при добавлении воды к названным растворителям, выход рафината составил всего 50-70% при степени обессеривания 64-65%, а дальнейшее увеличение количества воды приводил к уменьшению избирательности этих растворителей.

Применением в качестве экстрагента 45%-ного раствора этилендиамина, степень очистки достигалась 40,8%. Для увеличения степени очистки и глубины извлечения меркаптанов к этилендиамину добавляли 10%-ный раствор NaOH в качестве 12-20% на растворитель, и экстракцию осуществляли в несколько ступеней. Максимальная степень обессеривания при этом составляла 67%, причем при увеличении числа ступеней от 2 до 3 и кратности растворителя от 3:1 до 4:1 степень очистки изменялась незначительно.

Трех-ступенчатой экстракцией фурфуролом при соотношении растворитель:сырье 4:1 можно достичь 93,4% степени очистки при выходе рафината 60%. Уксусный ангидрид и диметилсульфоксид дают при однократном контакте степень обессеривания 72,2-74% и использование этих растворителей является экономически более выгодным в связи с приведенными выше требованиями к экстрагентам.

Поэтому, дальнейшие исследования проводили с диметилсульфоксидом и уксусным ангидридом.

Изучали влияние воды на растворяющую способность уксусного ангидрида (рис. 4.8) по отношению к углеводородам сырья. Эффективный антирастворитель должен, максимально изменяя растворяющую способность не уменьшать избирательность растворителя. Содержание воды изменяли от 0 до 15% мас. Увеличение количества воды в уксусном ангидриде до определенного предела (10% мас.) ведет к уменьшению растворяющей способности растворителя по отношению к парафино-нафтеновым углеводородам газового конденсата и соответственно повышению выхода рафината, с одновременным увеличением избирательности его по отношению к сернистым соединениям.

С целью сопоставления экстракционной способности уксусного ангидрида и уксусной кислоты проводили экстракцию сернистых соединений из конденсата месторождения «Оренбург» уксусной кислотой с добавками воды в качестве антирастворителя.

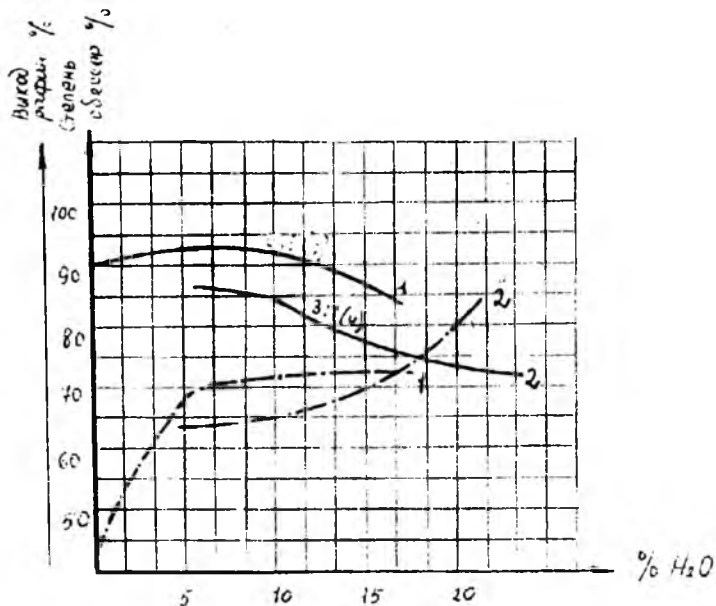


Рис 4.8. Зависимость степени обессеривания (—) к-та м-я «Оренбург» и выхода рафината (-----) от кол-ва H₂O в:

1. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$:
2. CH_3COOH при 4-х ст. соотн 3:1

При добавлении воды к уксусному ангидриду образуется небольшое количество уксусной кислоты и благодаря синергетическому эффекту образующийся растворитель уксусный ангидрид - уксусная кислота-вода, обладает лучшей избирательностью, чем чистый уксусный ангидрид или безводная уксусная кислота.

Как видно из рис. 4.8, уксусный ангидрид с 10% мас., воды при 3-х ступенчатой экстракции дает обессеривание в 93%, выход рафината 72% и конденсат выдерживает пробу на медную пластинку.

Уксусная кислота при этих условиях дает 85%-ое обессеривание при выходе рафината 66%.

Изучали влияние кратности растворителя к сырью и температуры экстракции на избирательную и растворяющую способность уксусного ангидрида (рис. 4.9). Как видно из результатов анализа, при увеличении кратности растворителя к сырью и повышении температуры, выход рафината уменьшается, понижение температуры и уменьшение соотношения растворитель:сырье способствуют уменьшению растворяющей способности и увеличению выхода рафината; в то же время при понижении температуры от 25° до 10° избирательная способность уксусного ангидрида уменьшается и степень очистки снижается с 75% до 62%. Поэтому, оптимальными условиями экстракции следует считать температуру 25°C, кратность растворителя к сырью 2:1.

Применение в качестве эффективного экстрагента диметилсульфоксида обуславливается тем, что он совершенно не токсичен и не вызывает коррозию. К тому же освоено промышленное производство его из отходов целлюлозно-бумажного производства (38). Используемый в качестве избирательного экстрагента диметилсульфоксид характеризуется следующими показателями: $d_4^{20} = 1,1$; $n_D^{20} = 1,4790$; $T_{заст} = +18^\circ\text{C}$; $T_{кип} = 189^\circ\text{C}$ при 760 мм рт.ст. (с разложением).

При выборе режима экстракции изучали влияния кратности растворителя к сырью, температуры, продолжительности контактирования на степень извлечения сернистых соединений, содержащихся в Оренбургском газоконденсате.

Результаты экспериментов иллюстрируются на рис. 4.10.

Как видно из рисунка, с увеличением кратности растворителя к сырью от 1:1 до 6:1 степень обессеривания возрастает с 37,2% до 72,2% при дальнейшем возрастании кратности растворителя к сырью (вдвое) степень извлечения сернистых соединений изменяется всего на 7%. Повышение температуры экстракции от 25° до 50° не влияет на избирательность процесса очистки, сказывается только на увеличение растворяющей способности ДМСО по отношению к сырью, что в свою очередь отражается на уменьшении выхода рафината. Оптимальной температурой экстракции считается +30°C, т.е. температура, соответствующая минимальному времени наступления равновесия фаз, необходимого для их отделения.

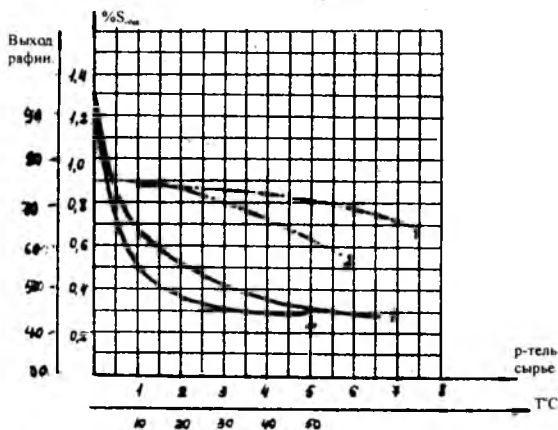


Рис. 4.9. Зависимость содержания % S_{общ} (-) и выхода рафината (-- -) от:
 1. Кратности $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 10\%\text{H}_2\text{O}$: сырье
 2. Температуры экстракции

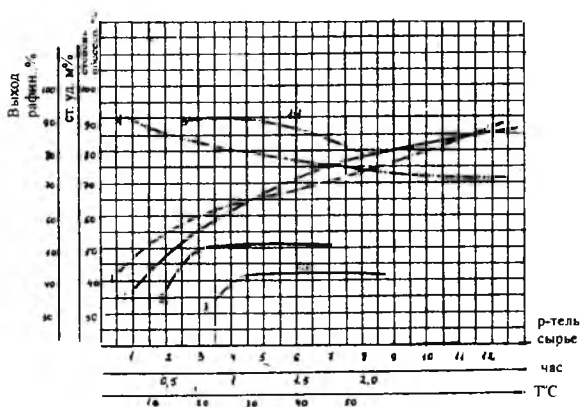


Рис. 4.10. Зависимость степени обессеривания (-), ст. удаления меркап. (-- -), выхода рафината (-- -) от:
 1. Кратности ДМСО:сырье
 2. Продолжительности экстракции
 3. Температуры, °C

При изучении влияния времени контактирования на степень обессеривания выявили, что с увеличением продолжительности экстрагирования от 0,5 до 1 часа, степень извлечения сернистых соединений увеличивается на 14%, дальнейшее увеличение продолжительности экстрагирования до 1,5 часа не ведет к заметному увеличению степени очистки. Поэтому оптимальным временем контакта при экстракции ДМСО следует считать -45мин.

Как видно из рис. 4.10 по мере увеличения кратности растворителя к сырью, выход рафината уменьшается. При большом соотношении экстрагента к сырью 12:1, он составляет 70,6% масс.

Для уменьшения растворяющей способности ДМСО по отношению к углеводородам рафината в качестве антирастворителей использовали воду и диэтиленгликоль. Изучали влияния воды и ДЭГ-а, введенных в ДМСО, на степень извлечения сернистых соединений и выход рафината.

Как показывают результаты опытов (рис. 4.11), добавка воды 2,5-10% мас. уменьшает растворяющую способность ДМСО по отношению к углеводородам сырья и увеличивает выход рафината до 90%, но при этом снижается избирательность растворителя по отношению к сернистым соединениям на 12%. Следовательно, вода не может быть применена в качестве антирастворителя при извлечении сернистых соединений.

Результаты опытов, проведенных с добавлением в ДМСО диэтиленгликоля в количестве 20-40% показывают, что добавление 30% ДЭГа в ДМСО приводит к увеличению выхода рафината, не затрагивая при этом избирательную способность экстрагента.

Так как однократной экстракцией ДМСО при максимальном отношении растворитель:сырье 12:1 степень обессеривания достигала лишь 85,4%, для увеличения степени очистки экстракция проводилась перекрестным током в несколько ступеней ДМСО и смешанным растворителем ДЭГ+ДМСО (табл. 4.8).

Как показывают результаты экспериментов пяти-ступенчатой экстракцией смешанным растворителем ДМСО+ДЭГ содержание общей серы снижается от 1,37% до 0,085, конденсат выдерживает испытание на медную пластинку, но выход очищенного конденсата составляет всего 70%.

Так как при экстракции перекрестным током на каждой ступени приходится добавлять свежий растворитель, а количество рафината пос-

Таблица 4.8.

Растворитель	Соотношение растворитель: сырье, %	Сод-е ДЭГ в ДМСО, % мас.	Число степеней экстракции	Сод-е общей серы в рафинате, % мас.	Температура экстракции, °С	Сод-е меркаптановой серы, % мас.	Степень обессеривания, %	Выход рафината, % мас.	Сод-е общей серы в экстракте, % мас.
ДМСО	3:1	--	5	0,1	30	0,03	93	60	3,2
ДМСО +ДЭГ	3:1	30	5	0,08	25	0,025	93,4	70	4,5

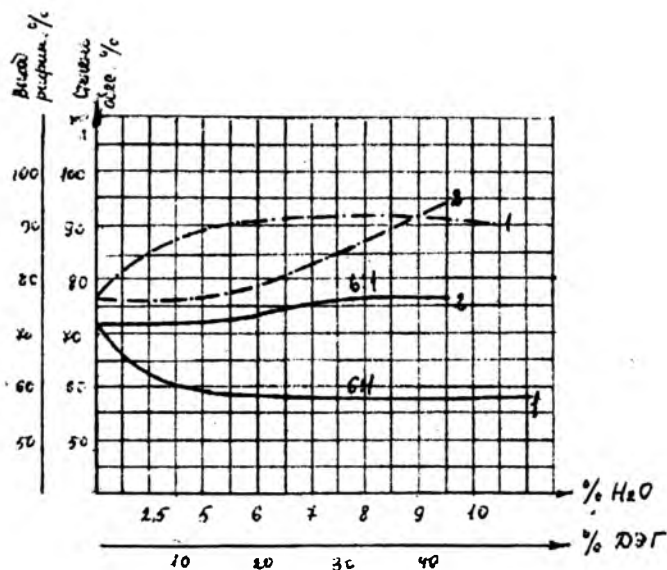


Рис. 4.11. Зависимость степени обессеривания (-) и выхода рафината (- -) от:
 1 - количества H₂O в ДМСО;
 2 - количества ДЭГ в ДМСО.

ле каждой ступени уменьшается, то для снижения относительного расхода растворителя и увеличения выхода рафината, экстракцию осуществляли в противотоке. Противоточную экстракцию проводили в делительных воронках по методике А.Альдерса. Подобный процесс рассматривается как ступенчато-непрерывный, так как он применяется для моделирования непрерывного процесса, происходящего в экстракционных колоннах.

Изучали влияния числа ступеней экстракции от 2 до 6 и относительного расхода растворителя на степень очистки и выход рафината.

Результаты противоточной экстракции сведены в табл. 4.9.

Как видно из таблицы, степень обессеривания увеличивается как при увеличении относительного расхода растворителя, так и при увеличении числа ступеней от 2 до 6, на 16%. Необходимая степень обессеривания (93%) наступает при 6-ти ступенчатой экстракции ДМСО при соотношении ДМСО:сырье 3:1. Выход рафината достигает 88,2%.

Противоточная экстракция конденсата месторождения «Оренбург» по методике Альдерса ($S_{\text{общ}} = 1.37\% \text{ масс.}$)

Растворитель	Число степеней экстракции	Соотношение растворитель: сырье	Содержание общей серы, % мас.	Содержание меркаптановой серы, % мас	Степень обессеривания, %	Выход рафина, %	% $S_{\text{общ}}$ в экстракте
ДМСО	2	1:1	0.72	0.29	43	92	1.9
ДМСО	2	3:1	0.42	0.17	69.2	85	2.4
ДМСО	6	1:1	0.32	0.21	76.6	90	4.57
ДМСО	6	3:1	0.10	0.009	93.2	88.2	9.32

Одним из преимуществ противоточного процесса по сравнению с перекрестным током является то, что при противоточной экстракции получается только один экстракт, поэтому он имеет более высокое содержание сернистых соединений ($\%S_{\text{общ}} = 9.32\% \text{ мас.}$), чем экстракт, полученный перекрестным током.

Таким образом, противоточный процесс следует предпочесть экстракции перекрестным током вследствие более высокого выхода рафина (88%), меньшего расхода растворителя (3:1 по сравнению с 15:1) и более концентрированного экстракта.

4.4. РЕГЕНЕРАЦИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА (ДМСО)

Простой и экономичный способ регенерации растворителя является важным условием его успешного промышленного применения.

Исследовали возможности регенерации ДМСО из экстрактного раствора водой, в количестве от 10 до 100% мас. на экстрактный раствор. При добавлении 20-30% горячей воды с температурой порядка 40°C раствор оставался гомогенным, но при дальнейшем увеличении количества воды до 50% мас. он становился мутным, расслоение при этом наступало только через 3 часа; верхний слой - концентрат сернистых соединений, а нижний - ДМСО+вода. Увеличение количества воды до 100% не приводит к дальнейшему выделению экстракта.

Регенерация ДМСО путем отгонки воды экономически не целесообразно ввиду того, что вода обладает большой теплотой парообразования, что потребует значительных эксплуатационных расходов. Поэтому, растворитель регенерировали методом вторичной экстракции с использованием пентана в качестве вторичного экстрагента.

Изучали влияния кратности пентана к экстракционной фазе и числа ступеней экстракции на регенерацию ДМСО (рис.4.12).

В результате промывки н-пентаном получали промежуточный продукт и вторичный экстрактивный раствор. В зависимости от кратности н-пентана к сырью экстракции сернистые соединения первичного экстрактивного раствора распределяются между промежуточным продуктом и вторичным экстрактивным раствором.

Как видно из рисунка 4.12 оптимальными условиями регенерации ДМСО является соотношение пентана к экстрактивному раствору 1:1 (об.%).

В результате подробного изучения вопросов, связанных с экстракцией сернистых соединений ДМСО разработали технологическую схему процесса (рис.4.13).

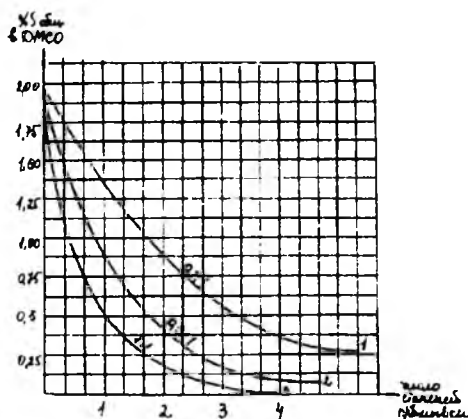


Рис.4.12. Зависимость содержания $S_{общ}$ в ДМСО от числа ступеней промывки пентаном при кратности н-пентана к экстракту:

1. 0,1 : 1 (об.%)
2. 0,5 : 1 ;
3. 1:1.

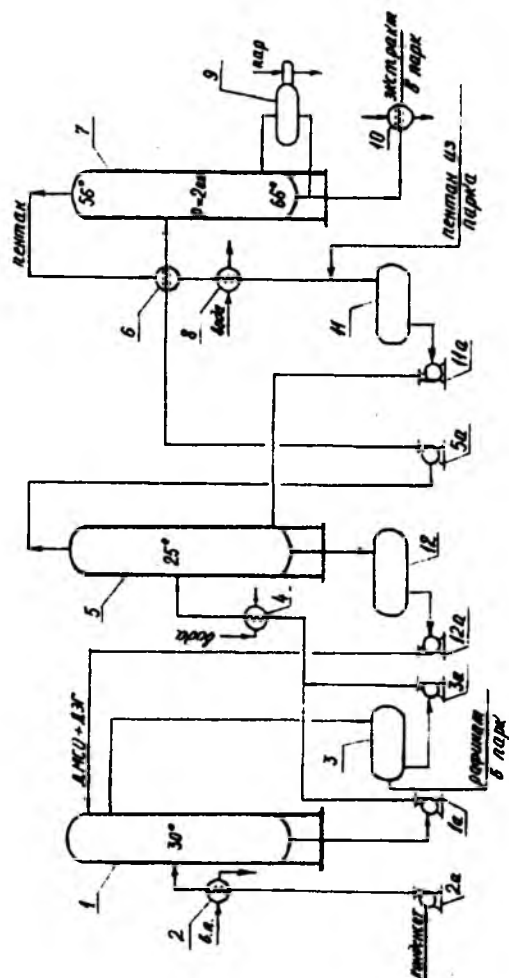


Рис.4.13. Принципиальная технологическая схема экстракционной очистки конденсатов от сернистых соединений.

4.5. ОЧИСТКА ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИИ ОТ МЕРКАПТАНОВ

Одним из основных показателей топливных фракций является содержание общей серы. Очень часто, даже при соответствии содержания общей серы требованиям стандарта, фракция не может быть использована в качестве топлива из-за значительного содержания в ней меркаптанов.

Меркаптаны являются наиболее агрессивными сернистыми соединениями. Их наличие в топливных фракциях ухудшает эксплуатационные свойства последних и отрицательно влияет на работоспособность двигателя.

Основными процессами по селективному удалению из нефтепродуктов меркаптанов являются щелочная экстракция (10, 96-98) и каталитическое окисление непосредственно в топливе (99-102).

Наиболее распространенным в этом перечне является процесс «Мерокс».

Процесс двухстадийный - в первой стадии проводится экстракция легкоудаляемых меркаптанов раствором едкого натра и на второй стадии осуществляется перевод оставшихся во фракции меркаптанов в дисульфиды окислением кислородом воздуха на высокоактивном катализаторе «Мерокс».

Несмотря на эффективность данного процесса (снижение содержания меркаптанов в топливах с 0,11 до 0,0005% мас.) его недостатки очевидны и заключаются в многостадийности, использовании агрессивных щелочных растворов, формировании больших объемов сточных вод, применении специальных сортов стали.

Очень интересны работы в направлении гетерофазного окисления меркаптанов в присутствии растворителей, в качестве которых применяются различные индивидуальные кислородосодержащие соединения (103).

Эти работы привлекательны тем, что в них отсутствуют этапы регенерации применяемых растворителей, так как оставаясь в составе топлив, они способствуют повышению его эксплуатационных характеристик.

Необходимо изыскать более дешевых и эффективных растворителей, в качестве которых были изучены различные отходы или побочные продукты химических производств.

Основой для выбора растворителей являлось наличие в их составе достаточного количества кислородосодержащих соединений.

Разработан процесс очистки топливных фракций от меркаптанов контактированием последних с кислородосодержащими соединениями, входящими в состав отхода производств (побочный продукт-ОП) окиси пропилена в присутствии металлического катализатора в виде пластин или порошка.

Сырьем процесса служила топливная фракция 150-300°C с содержанием меркаптанов от 0,1 до 0,4% мас.

Выбранный растворитель имел следующий состав, % мас.: углеводороды- 33,0; альдегиды- 19,0; кетоны- 48,0.

Процесс очистки от меркаптанов проведен в реакторе, в которой помещены металлические пластинки с определенной поверхностью, либо определенное количество металлического порошка. Очистка проведена при нагревании с перемешиванием.

Содержание меркаптанов в топливной фракции до и после очистки определено методом потенциометрического титрования. Степень очистки топливной фракции от меркаптанов - X - определена по формуле:

$$X = \frac{C_1 - C_2}{C_1} 100, \%$$

где C_1 - начальное содержание меркаптанов в топливной фракции, % мас.

C_2 - конечное содержание меркаптанов в топливной фракции, % мас.

Изучено влияние основных факторов на степень очистки топливных фракций от меркаптанов.

К основным факторам, влияющим на конечный результат процесса, отнесены - температура, удельная поверхность металлических пластин или удельное количество металлического порошка, количество добавляемого растворителя и время контактирования топливной фракции с катализатором.

Оптимальные условия определены для процессов, проводимых с применением в качестве катализаторов как металлических пластин, так и металлического порошка (медный).

Графические зависимости, представленные на рис. 4.14 и 4.15 позволили определить закономерности течения процесса демеркаптанзации и оптимальные значения основных параметров.

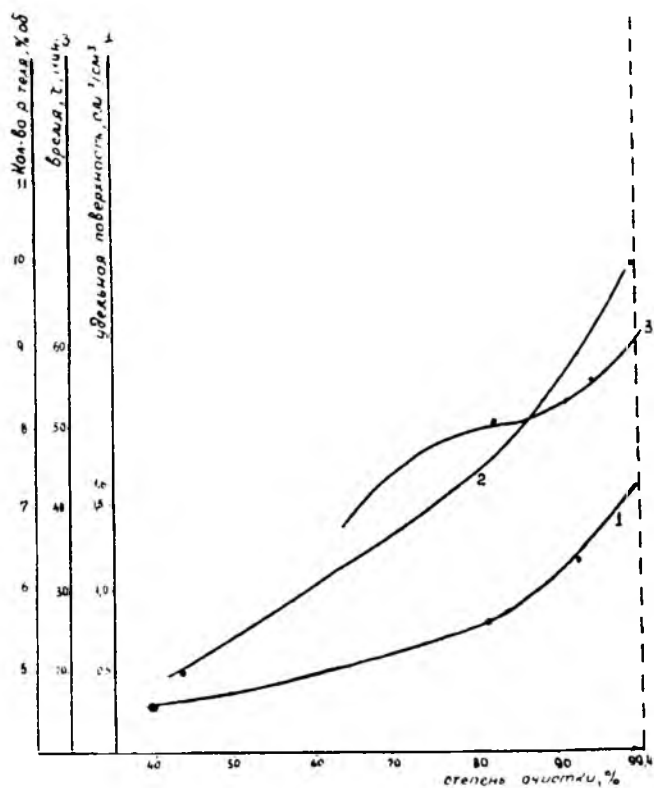


Рис. 4.14. Влияние удельной поверхности металла, количество растворителя и времени контакта на степень очистки топливной фракции.

- 1- Удельная поверхность катализатора
- 2- Количество растворителя
- 3- Время проведения реакции.

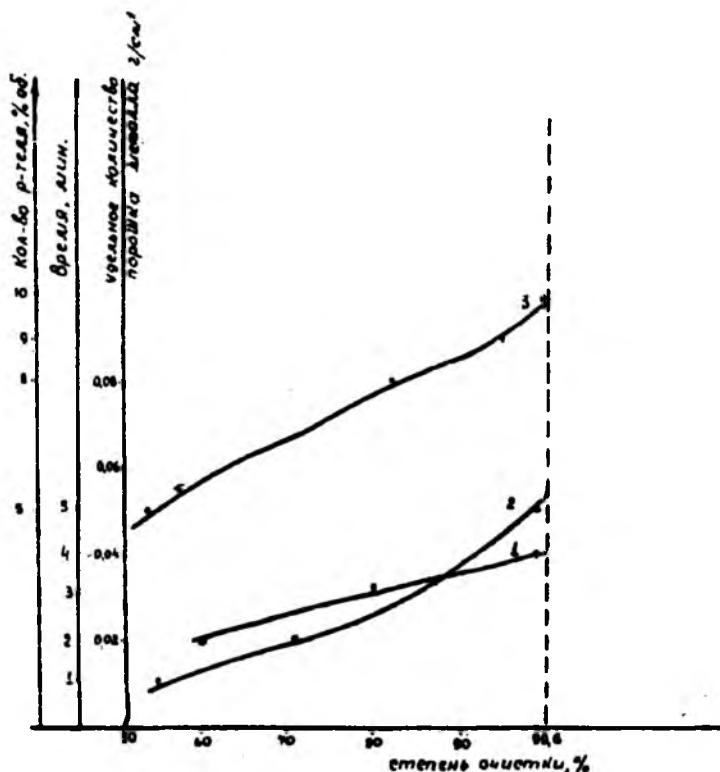


Рис.4.15. Влияние удельного количество металла, количества растворителя и времени контакта на степень очистки топливной фракции.

Для процесса, проводимого с металлическими пластинами, максимальная степень очистки-99,4% достигается при следующих значениях основных параметров - время 60 мин, температура 110°C, удельная поверхность 1,2-1,6см²/см³ и количество растворителя- 10% об.; соответствующие параметры при проведении процесса с применением металлического порошка следующие: время - 5 мин., температура - 110°C, удельное количество металлического порошка - 0,04 г/см³ и количество растворителя - 10% об.

С целью установления наиболее эффективного компонента, входящего в состав отхода производства, проведены исследования с осуществлением процесса при оптимальных условиях с использованием в качестве растворителя каждого компонента в отдельности.

Установлено что, каждый из компонентов в отдельности не дает должной степени очистки. Для кислородосодержащего соединения типа альдегид максимальная степень очистки достигает 65%, следовательно высокую степень очистки, достигаемую при использовании смеси кислородосодержащих соединений, можно объяснить проявлением синергизма.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДИЦИОННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ ИЗ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

5.1. ХАРАКТЕРИСТИКА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

Важнейшим источником удовлетворения растущих потребностей в моторных топливах является привлечение альтернативных видов сырья. Для этих целей целесообразно более полно использовать газовые конденсаты, добываемые на газоконденсатных месторождениях страны.

Исследовали бензиновые фракции газовых конденсатов Азербайджана, Средней Азии и северных районов страны.

Вследствие различной химической природы газовых конденсатов, выделенные из них бензиновые фракции также различаются по углеводородному составу (табл. 5.1-5.7).

Исследования индивидуального углеводородного состава прямогонных бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов основных месторождений методом газожидкостной хроматографии показали, что они являются благоприятным сырьем как для получения на их основе моторных топлив, так и для их дальнейшей химической переработки (табл. 5.4-5.7).

Так, для бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов Мастахского и Средне-Вилуйского месторождений, характерным является большое содержание циклановых углеводородов (49,41-51,18% мас). изопарафиновые представлены, в основном, монозамещенными структурами (19,16 и 13,65% мас. соответственно).

Значительное содержание изопарафиновых и циклановых углеводородов в бензиновой фракции, выделенной из газового конденсата Мастахского месторождения, обуславливает высокое значение ее октановой характеристики (76 по моторному методу).

Таблица 5.1.

Физико-химическая характеристика бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов месторождений северных регионов

Показатели	Месторождения					
	Урен- гойс- кое	Вук- тыль- ское	Лая- вож- ское	Мастах- ское (смесь)	Мастах- ское (скв. 30)	Сред- не- Виллой- ское
Октановое число (м.м.)	69	58,3	54,2	76,0	69,0	68
Фракционный состав, °С:						
Н.К.	63	48	60,0	36,0	43,0	35
10% (об)	89	68	80,0	58,0	66,0	61,0
50% --«--	106	98	103,0	87,0	101,0	94,0
90% --«--	138	128	131,0	122,0	151,0	149,0
К.К.	156	147	148,0	156,0	163	162,0
Содержание серы, % мас.	отс	отс	отс	0,002	0,004	0,006
Содержание фактических смола, мг/100 мл топлива	4,5	отс	отс	1,2	0,25	1,36
Углеводород- ный состав, % мас.:						
ароматические	9,2	8,84	5,0	2,45	7,1	14,6
нафthenовые	49,8	34,24	30,0	51,19	70,5	49,3
парафиновые	41,0	56,92	65,0	46,36	22,4	36,1

Таблица 5.2..

**Физико-химическая характеристика бензиновой фракции
газовых конденсатов Узбекистана**

Показатели	Месторождения				
	Северный Мубарек, смесь горизонт.	Южный Мубарек, смесь горизонт.	Учкыр скв. 14 XIV - горизонт	Учкыр скв 34 XV- гори- зонт	Газли, смесь гори- зонт
Октановое число по (м.м.)	--	--	65	65	61
Фракционный состав, °С: Н.К.	81	77	65	78	64
10% (об)	100	95	86	93	94
50% --«--	115	112	130	123	115
90% --«--	146	134	155	150	140
К.К.	165	159	185	166	160
Содержание об- щей серы, % мас.	0,05	0,01	0,008	0,03	0,01
Испытание на медной пластин- ке	не выд.	выдерж.	выдерж.	выдерж.	вы- держ.
Фактические смолы, мг/100 мл топлива	отс.	0,9	отс.	отс.	отс.
Плотность ρ_4^{20}	0,7340	0,7360	0,7729	0,7692	0,7600
Углеводородный состав: % мас.:					
ароматичес- кие	15,0	4,8	27,69	49,79	46,1
нафтеновые	20,0	26,48	47,21	24,21	25,0
парафиновые	65,0	68,66	25,10	26,0	28,9

Таблица 5.3.

**Физико-химическая характеристика бензиновых фракций газовых конденсатов
месторождений Азербайджана**

Показатели	Месторождения					
	Сангачалы- Дуванный-Хара- Зира		Булла-море		Бахар	
			смесь бензин Аз. ГПЗ	смесь скв.		
Плотность, ρ_4^{20}	0,7341	0,7402	0,6937	0,7362	0,7011	0,7883
Фракционный состав, °С						
Н.К.:	41	50	38	41	50	52
10% (об)	65	70	57	66	65	65
50% --«--	101	105	83	103	100	105
90% --«--	130	150	11	148	126	170
98% --«--	133	178	--	155	132	190
К К	133	178	141	155	138	190
Содержание: Общей серы, % мас :	0,006	0,005	0,01	0,02		
фактических смола, мг/100 мл топлива	0,9	1,2	отс	--	--	--
Углеводородн ый состав, % мас.:						
ароматичес- кие	16,1	18,4	--	13,4	15,7	
нафthenовые	43,8	23,7	--	53,7	43,8	
парафино- вые	40,1	57,9	--	32,9	40,5	
Октановое число (м.м.)	46	59,4	68	55,9	63	54,5

Таблица 5.4.

Углеводородный состав бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов месторождений Якутии (Саха)

Углеводороды	Содержание компонентов, % мас. в газоконденсате м-й	
	Мастях	Средне-Вилюйское
Н-парафиновые:		
пентан	5,52	1,42
гексан	2,65	4,03
гептан	2,07	7,24
октан	2,78	6,69
Σ Н-парафиновых	13,11	19,38
Изопарафиновые:		
монозамещенные	19,16	13,65
дизамещенные	10,11	2,75
тризамещенные	3,34	0,35
тетразамещенные	0,64	--
Σ -изопарафиновых	33,25	16,75
Σ - парафиновых	46,36	36,13
Циклановые углеводороды:		
циклопентановые	15,87	8,83
циклогексановые	85,31	40,58
Σ -циклановых	51,18	49,41
Ароматические углеводороды:		
C ₆	0,3	0,74
C ₇	0,33	6,56
C ₈	1,48	7,05
C ₉	0,35	0,11
Σ -ароматических	2,46	14,46
Компоненты максимально присутствующие во фракции:		
циклогексан	18,72	7,99
метилциклогексан	12,27	19,50

Таблица 5.5.

Углеводородный состав фр. Н.К.-150°C газового конденсата
Уренгойского месторождения

Углеводороды	Содержание на сумму метаноэфтеновых, %	Относительное распределение в группах
Метановые:		
C ₁	0,066	0,14
C ₂	1,848	3,88
C ₃	6,273	13,19
C ₄	14,223	29,90
C ₅	13,914	29,25
C ₆	11,247	23,64
Σ-метановых	47,571	
Циклопентановые:		
C ₅	1,751	9,88
C ₆	2,839	16,02
C ₇	5,924	33,43
C ₈	4,746	26,79
C ₉	2,459	13,88
Σ-циклопентановых	17,719	
Циклогексановые:		
C ₆	4,087	11,77
C ₇	15,925	45,88
C ₈	11,411	32,8
C ₉	3,287	9,47
Σ-циклогексановых	34,710	--
Σ-нафтенных	52,429	--
Σ-метановых+нафтенных	100,00	--

Таблица 5.6.

**Углеводородный состав фракций НК-150°C газоконденсатов
месторождений Азербайджана**

Углеводороды	Содержание, % мас. для месторождений		
	Бахар	Булла-море	Сангача- лы-Дуван- ный-Хара- Зира
Метановые			
Нормального строения			
в том числе C ₅	1,1	0,58	0,01
C ₆	5,3	3,54	2,67
C ₇	6,9	5,9	3,93
C ₈	5,4	2,54	3,79
C ₉	2,82	--	--
C ₁₀	0,28	--	--
ΣН-парафиновых	21,79	12,78	10,40
Изостроения			
монозамещенные	15,04	13,15	7,17
дизамещенные	6,39	14,58	13,56
тризамещенные	1,4	6,18	8,79
тетразамещенные	0,97	2,11	1,44
Σ-изопарафинов	23,34	36,02	30,96
Σ-парафиновых	45,13	48,8	41,36
Циклопентановые			
C ₅	4,03	1,8	0,50
C ₆	5,1	4,12	3,30
C ₇	4,99	6,54	6,03
C ₈	1,25	8,73	12,41
C ₉	2,71	2,57	1,81
Σ-циклопентановых	17,98	23,76	24,05
Циклогексановые			
C ₆	7,3	4,03	4,04
C ₇	8,5	10,01	12,59
C ₈	4,23	3,02	3,01
C ₉	2,22	0,94	0,87

Продолжение таблицы 5.6.

Углеводороды	Содержание, % мас. для месторождений		
	Бахар	Булла-море	Сангача- лы-Дуван- ный-Хара- Зира
Σ- циклогексановых	22,25	18,0	20,51
Σ-нафтеновых	40,23	41,76	44,56
Ароматические			
C ₆	3,17	0,78	2,54
C ₇	5,9	1,2	4,87
C ₈	3,38	2,56	4,73
C ₉	0,1	0,3	0,07
Σ-ароматических	12,55	4,84	12,21
неидентифицирован- ные	2,09	4,6	1,87

Таблица 5.7.

Углеводородный состав бензиновых фракций НК-122°C, выделенных из газовых конденсатов месторождений Узбекистана

Углеводороды	Содержание, % мас. для месторождений				
	Север- ный Муба- рек XV гори- зонт	Южный Муба- рек XII гори- зонт	Учкыр XIV горизонт	Учкыр XV гори- зонт	Газли XIII гори- зонт
Н-парафиновые:					
пентан	0,02	1,80	0,61	2,83	0,08
гексан	3,44	7,30	1,80	4,27	1,64
гептан	13,72	15,79	9,84	7,64	7,7
октан	10,51	2,51	5,91	4,97	0,97
Σн-парафиновых	27,69	27,40	18,16	19,71	10,42
Изопарафиновые:					
монозамещенные	17,16	7,58	4,95	5,31	4,69
дизамещенные	19,16	31,98	22,42	21,80	29,94

Углеводороды	Содержание, % мас. для месторождений				
	Север- ный Муба- рек XV гори- зонт	Южный Муба- рек XII гори- зонт	Учкыр XIV горизонт	Учкыр XV гори- зонт	Газли XIII гори- зонт
тризамещенные	0,82	1,35	2,55	0,85	0,48
Σ-изопарафиновых	37,14	40,91	29,92	27,96	35,11
Σ-парафиновых	64,83	68,34	48,08	47,67	45,53
Циклановые:					
Циклопентановые	1,52	2,64	2,46	3,26	2,02
Циклогексановые	18,39	23,84	22,63	19,23	23,27
Σ-циклановых	19,91	26,48	25,09	22,49	25,29
Ароматические:					
C ₆	3,50	1,00	6,34	7,66	4,70
C ₇	11,76	4,21	20,49	22,18	24,48
Σ-ароматических	15,26	5,21	26,83	29,84	29,18
Компоненты, максимально присутствующие во фракции:					
метилциклогексан	12,381	15,560	19,091	15,954	17,631
толуол	11,745	4,213	20,486	22,178	24,482

Во фракции НК-150°C конденсата Уренгойского месторождения преобладают нафтеновые углеводороды (до 52,45 мас.) изопарафиновые представлены монозамещенными (табл. 5.5) (39).

В составе фракции НК-150°C газового конденсата месторождения Бахар преобладают метановые углеводороды 45,13% мас, циклановые углеводороды составляют 40,32 и ароматические 12,55 мас. (табл. 5.6).

Метановые представлены углеводородами от C₅ до C₁₀ в равной степени как нормальной, так и изоструктуры. Большая доля углеводородов изостроения приходится на монозамещенные структуры. Среди циклановых углеводородов преобладают циклогексановые (22,25% на фракцию и 55,3% на сумму нафтеновых), причем последние на 75% состоят из циклогексана и метилциклогексана, распределенных

почти поровну. Циклопентановые углеводороды составляют 17,98% на исследуемую фракцию. Содержание ароматических углеводородов во фракции находится в пределах 12,4%, 40% которых приходится на долю толуола.

Закономерность распределения индивидуальных углеводородов во фр. НК-150°C газовых конденсатов месторождений Булла-море и Сан-гачалы-Дуваный-Хара-Зира несколько отлична от таковой для конденсата месторождения Бахар. Среди метановых преобладают углеводороды изоструктуры (33-36%). Среди нафтенowych большая доля приходится на циклопентановые углеводороды. Количество циклопентана и циклогексана меньше, чем в конденсате месторождения Бахар.

Фракция 62-105°C, выделенная из смеси конденсатов трех месторождений, составленной соответственно их дебуту, содержит бензола 3,68%, циклогексана 10%, метилциклопентана 6,57%.

Для бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов месторождений Узбекистана (табл. 5.7), характерно значительное присутствие изопарафиновых углеводородов (от 27,96 до 40,9% мас.), причем основная доля приходится на дизамещенные структуры (от 19,16 до 31,8% мас.).

В составе бензиновой фракции, выделенной из газового конденсата месторождения Оренбургское, преобладают изопарафиновые углеводороды (34,6% мас.), а н-парафиновые и нафтеновые углеводороды содержатся в количестве 26,9 и 23,2% мас., соответственно. Ароматические углеводороды (13,2% мас.) представлены, в основном, толуолом - 4,7 и ксилолами -6% мас. (40).

Подробное изучение физико-химических свойств и индивидуального состава позволяет выявить определенные закономерности распределения отдельных групп углеводородов в бензиновых фракциях, выделенных из газовых конденсатов различных месторождений.

Бензиновые фракции, выделенные из конденсатов месторождений северных регионов, отличаются повышенным содержанием нафтенowych углеводородов, сравнительно высокое значение их октановых характеристик обуславливается повышенным содержанием углеводородов изостроения в начальных фракциях.

Несмотря на значительное содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях, выделенных из конденсатов месторождений

Средней Азии, Азербайджана и др., октановая характеристика их не превышает 60-65 пунктов по моторному методу.

Таким образом, изучение физико-химических свойств и индивидуального углеводородного состава представленных бензиновых фракций позволяет предположительно определить региональную особенность технологии переработки газовых конденсатов с целью производства на их основе кондиционных автомобильных бензинов.

Так, с учетом благоприятного углеводородного состава конденсатов месторождений северных регионов можно предположить, что наиболее рациональным подходом к их переработке являются применение процессов фракционирования с дальнейшим повышением октановой характеристики выделенных бензиновых фракций введением высокооктановых добавок.

При переработке конденсатов месторождений Средней Азии, Азербайджана и др. необходимо сочетать процесс фракционирования с процессами облагораживания выделенных бензиновых фракций различными технологическими приемами, как введением добавок, так и процессами термического, каталитического крекинга, риформинга и депарафинизации.

5.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ АВТОБЕНЗИНОВ ИЗ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

Исследования показывают, что бензиновые фракции газоконденсатов являются низкооктановыми и для доведения их до кондиции требуется в определенной степени облагораживание. Существуют различные способы облагораживания бензиновых фракций - каталитический, термический и введение добавок или присадок. Работы, проводимые в этих направлениях, в основном, посвящены бензинам, полученным из нефтяного сырья. Работы же, посвященные газоконденсатным бензинам, ограничены. В ИК СО АН, ГрозНИИ, ВНИПИгазе проводились работы по каталитическому облагораживанию газоконденсатных бензиновых фракций. Разработанные для этой цели катализаторы имеют ряд недостатков, таких как повышенное газообразование, преобладание в процессе реакции ароматизации и повышенное коксообразование.

Термическое облагораживание газоконденсатных бензиновых фракций, проводимое в присутствии метана (метарформинг) на Шебелинском ГПЗ, позволяет довести бензиновую фракцию до кондиции по октановой характеристике (до 72-76 пунктов).

Третье направление - введение добавок или присадок. К присадкам относятся тетраэтилсвинец (ТЭС) или тетраметилсвинец (ТМС), применение которых на сегодня сводится к минимуму или запрещается вовсе, исходя из экологических соображений.

Широкое распространение находят исследования по получению кондиционных бензинов с введением высокооктановых добавок. Применяемые высокооктановые добавки - алкилаты, бензины каталитического риформинга и др. все более уступают свое место кислородосодержащим соединениям, особенно спиртам. Этому направлению посвящено очень много исследований. Проведенные институтом ВНИИ НП обширные работы в этой области на нефтяном бензине позволили в опытно-промышленных условиях получить и испытать на технике спирто-бензиновые смеси из нефтяного сырья.

5.3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ВЫСООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

Для установления вклада в октановую характеристику бензиновой фракции как природы функциональной группы, так и строения углеводородной цепи молекулы кислородосодержащего соединения (КС), изучали детонационную стойкость бензиновых смесей, включающих в качестве высокооктановых компонентов представителей различных классов этих соединений (рис. 5.1-5.5). Физико-химические и антидетонационные свойства использованных для этой цели КС представлены в табл. 5.8.

Для приготовления смесевого топлива индивидуальные КС смешивали в различных соотношениях с бензиновой фракцией, выделенной из газового конденсата месторождения Средний-Вилуй, основные характеристики которой представлены в табл. 5.1. Октановое число

полученных компаундов определяли по моторному методу на установке ИТД-2М (ГОСТ-511-66).

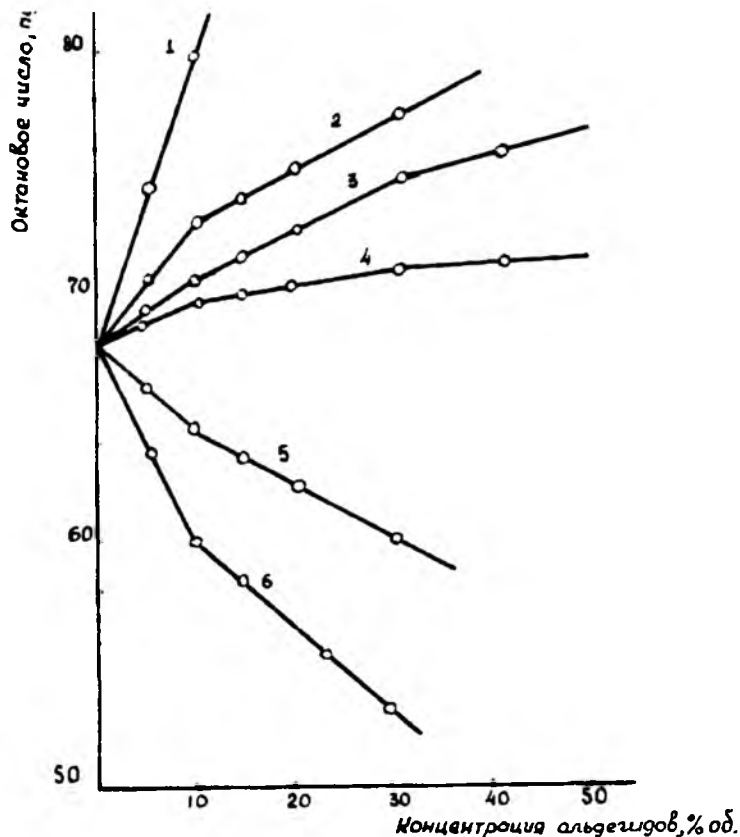


Рис. 5.1. Зависимость детонационной стойкости бензиновых смесей от концентрации в них альдегидов

- 1-бензальдегид;
 2-пропионовый альдегид;
 3-н-масляный альдегид; 4-кротоновый альдегид;
 5-н-капроновый альдегид; 6-н-каприловый альдегид

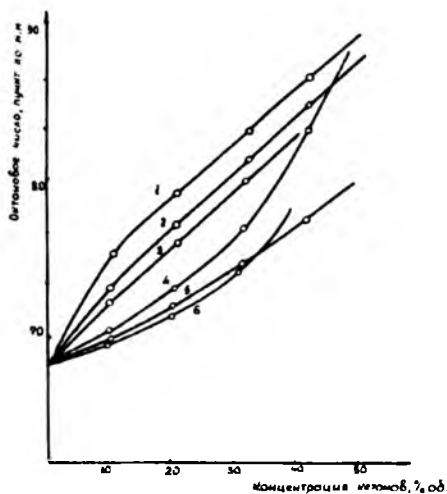


Рис. 5.2. Зависимость детонационной стойкости бензиновых смесей от концентрации в них кетонов
1-метилбутилкетон; 2-метилпропилкетон; 3-циклогексанон;
4-метилэтилкетон; 5-ацетон; 6-ацетилацетон.

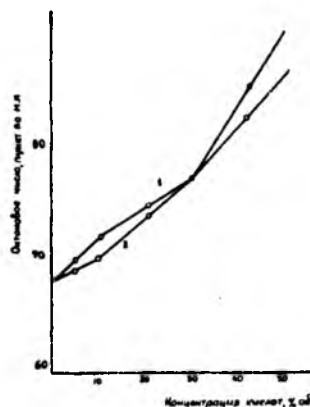


Рис. 5.3. Зависимость детонационной стойкости смесей бензина с КС от концентрации в них жирных кислот:
1-уксусной; 2-валериановой

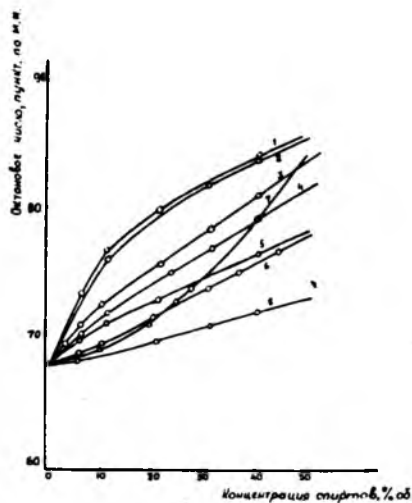


Рис. 5.4. Зависимость детонационной стойкости бензиновых смесей от концентрации в них спиртов:
 1-метанол; 2-этанол; 3-изобутанол; 4-н-бутанол;
 5-н-пентанол; 6-втор.гексанол; 7-втор.амиловый спирт; 8-н-гексанол;

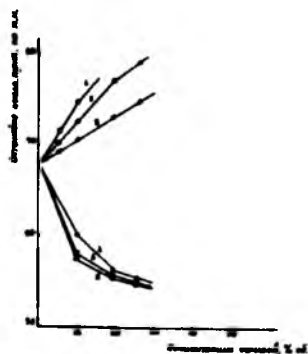


Рис. 5.5 Зависимость детонационной стойкости бензиновых смесей от концентрации в них простых и сложных эфиров
 1-метилтретбутиловый; 2-диизопропиловый; 3-этилацетат;
 4-дипропиловый; 5-диизоамиловый; 6-дибутиловый.

Таблица 5.8.

Физико-химические свойства кислородосодержащих соединений и значение фактора приемистости к ним прямогонной бензиновой фракции, выделенной из газового конденсата месторождения Средний-Вилуй (КС=10%)

Наименование кислородсодержащего соединения	Температура кипения КС, °С	Октановое число КС	Фактор приемистости бензиновой фракции к КС, $\frac{dOЧМ}{dC_{КС}}$
Спирты			
Метиловый	64,7	96-100	0,86
Этиловый	78,3	98	0,80
н-Бутиловый	100,0	92	0,38
изо-Бутиловый	176,7	110	0,46
н-Амиловый	137,8	89	0,30
втор. Амиловый	128,0	104,8	0,10
н-Гексиловый	157,2	86	0,06
втор. Гексиловый	123,0	100,0	0,16
Кетоны			
Ацетон	56	95	0,20
Ацетилацетон	139	101	0,13
Метил-этилкетон	80	99	0,24
Метил-пропилкетон	93	108	0,52
Метил-бутилкетон	127	110	0,80
Циклогексанон	157	113,6	0,60
Альдегиды			
Пропионовый	50	94,6	0,5
н-масляный	75	86,4	0,26
н-капроновый	128	76,9	-0,37
н-каприловый	168,5	67,9	-0,8
кротоновый	-	103,7	0,17
Бензальдегид	179,0	78,0	1,25
Эфиры			
Диизоамиловый	174,0	75,3	-1,0
Дипропиловый	89,5	72,7	-0,8
Дибутиловый	140,0	74,7	-1,05
Дипропиловый	68,4	--	0,46
Метилтретбутиловый	-	102,0	0,70
Этилацетат	77,1	108,1	0,40

Наименование кислородосодержащего соединения	Температура кипения КС, °С	Октано-вос число КС	Фактор приемистости бензиновой фракции к КС, $\frac{dOЧМ}{dC_{кс}}$
Кислоты			
Уксусная	118.1	102.0 (расч)	0.38
Масляная	164.0	108.0 (расч)	0.20
Валериановая	186.4	97.7 (расч)	0.20

Для оценки эффективности КС по повышению детонационной стойкости бензиновой фракции можно было бы использовать функцию $y = d(OЧМ)/dC_{кс}$ выражавшую изменение октановых чисел смесей (ОЧМ) от концентрации (% об) в них кислородсодержащих соединений ($C_{кс}$). Эта функция хорошо отражает физическую суть явления, но имеет недостаток - изменяется с концентрацией. Кроме того, зависимость октанового числа от концентрации КС иногда пересекается (рис. 5.6-5.8) и при низких концентрациях может быть эффективно одно КС, а при высоких - другое.

К таким же результатам можно прийти, если использовать для оценки эффективности добавляемых компонентов их смешительную характеристику, так называемое октановое число смешения, которое как показано в (41) для данного компонента непостоянно и зависит от массы и состава бензина, а также присутствия других компонентов.

Обращает на себя внимание (рис.5.2-5.5) постоянство функции $\frac{d(OЧМ)}{dC_{кс}}$ в пределах разбавления до концентрации кислородсодержащего соединения в смеси равной 10%. Очевидно: именно в этом диапазоне концентраций и проявляется влияние самой природы соединения на повышение детонационной стойкости горючей смеси в отличие от более концентрированных смесей, когда довольно ощутимый вклад в эту характеристику вносят закономерности горения самих КС.

В связи с изложенным, эффективность антидетонаторов оценивали при стремлении системы к бесконечному разбавлению ($C \rightarrow 0$) по

фактору приемистости бензиновой фракции к КС, представляющему собой тангенс угла наклона касательной к графику функции на участке $C_{КС} \leq 10\%$ об.

Фактор приемистости бензиновой фракции к КС определяли экстраполированием к нулевой концентрации производных, найденных графическим дифференцированием экспериментальных кривых (октановое число смеси - %об. добавки, рис. 5.1-5.5).

Результаты исследований по изучению эффективности кислородосодержащих соединений к повышению детонационной стойкости прямогонной бензиновой фракции, выделенной из газового конденсата Средне-Вилуйского месторождения представлены в табл. 5.8.

Как видно, фактор приемистости углеводородов к альдегидам, простым и сложным эфирам изменяется в широких пределах от отрицательных значений $f = (-1,059 \div -0,37)$ для соединений понижающих детонационную стойкость бензиновой фракции (дибутиловый, дипропиловый и диизоамиловый эфиры, капроновый и каприловый альдегиды), до положительных $f = 0,06 \div 1,25$ для соединений, повышающих ее детонационную стойкость (диизопропиловый и метилтретбутиловый эфиры, этилацетат, пропионовый и масляный альдегиды и бензаальдегид).

С другой стороны фактор приемистости углеводородов прямогонной бензиновой фракции ко всем изученным кетонам, спиртам и кислотам является положительным. Эти кислородосодержащие соединения вне зависимости от их строения только повышают детонационную стойкость бензиновой фракции, хотя и в разной степени, что зависит уже от строения их углеводородной цепи.

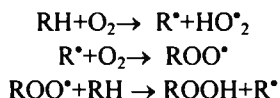
Возможность возникновения детонации в двигателе в большой степени зависит от способности углеводородов топливной смеси сопротивляться окислению в паровой фазе с образованием пероксида; чем труднее окисляются углеводороды в паровой фазе, тем медленнее накапливаются пероксиды и тем труднее возникает детонация (42).

В соответствии с перекисной теорией Баха и Энглера, окисление органических веществ молекулярным кислородом в паровой фазе протекает через промежуточное образование пероксисоединений, обладающих непрочной связью $-O-O-$, последние образуются путем присоединения к окисляемому веществу молекулы кислорода без разрыва ее на атомы.

Механизм и особенности реакций окисления органических веществ исследованы академиком Н.Н.Семеновым в 30-х годах нашего столетия (42,43), результатом чего явилось открытие цепных реакций, протекающих по механизму вырожденного разветвления.

Сущность таких реакций заключается в том, что часть промежуточно образующихся пероксидных соединений распадается на радикалы, а остальная часть на конечные устойчивые продукты.

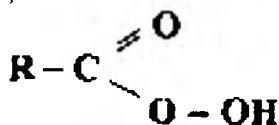
Исходя из этих представлений окисление углеводов протекает по схеме:



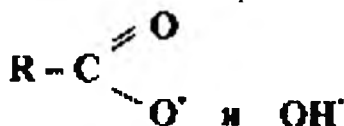
Образовавшийся в качестве промежуточного продукта окисления гидропероксид ROOH, распадаясь частично на радикалы обуславливает автоускорение процесса. Его распад происходит по связи -O-O- (как наиболее слабой с энергией 125-170 кДж/моль).

По аналогичному механизму протекает окисление и других органических веществ, в частности кислородосодержащих соединений, таких как альдегиды, кетоны, спирты и эфиры.

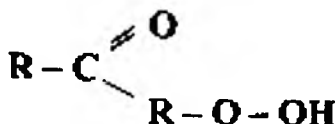
При этом в окисляемых альдегидах обнаруживаются молекулы пероксисоединения типа,



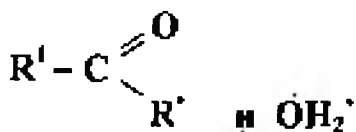
распадающиеся в процессе окисления на радикалы



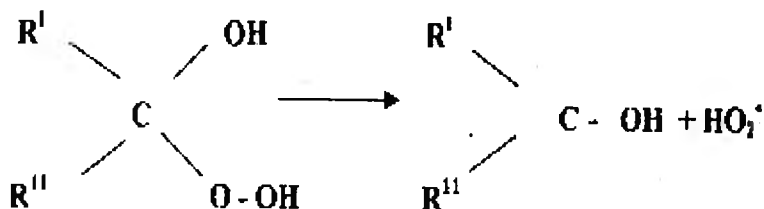
Окисление кетонов протекает через кетоналкилгидропероксид типа:



дающий вырожденное разветвление путем образования радикалов.

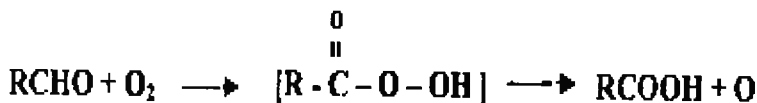


При окислении спиртов первично образуются гидроксилалкилгидропероксиды с иницированием процесса за счет вырожденного разветвления типа:

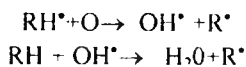


При парофазном окислении углеводородов наиболее энергетически затрудненной является стадия, обеспечивающая первоначальное образование радикалов, скорости накопления которых малы. Поэтому процессам окисления углеводородов присущи периоды индукции, т.е. начальные периоды развития реакции, когда скорость реакции ничтожна и возрастание ее во времени происходит медленно. Для сокращения периода индукции и интенсификации процессов окисления углеводородов используют соединения, обеспечивающие центрами цепи окисления. К последним относятся кислородсодержащие соединения, например альдегиды.

Иницирование реакции окисления углеводородов альдегидами вызывается окислением последних. Предполагается, что этот процесс связан с образованием атомарного кислорода, проходящим через нестабильную надкислоту, как промежуточное соединение:

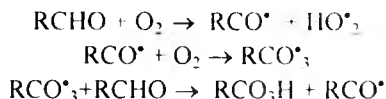


Взаимодействие этого атома кислорода с молекулой топлива ведет к инициированию дополнительных первичных цепей:

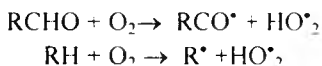


Хотя бесспорно установлено, что добавление высших альдегидов к смесям углеводородов-кислород облегчает окисление, отсутствуют экспериментальные доказательства участия в этой реакции атомов кислорода.

Во всяком случае образование надкислоты является ценным процессом, состоящим из следующих реакций (44).



Фактически для объяснения роли альдегидов как агентов распространения цепи необязательно предполагать образование надкислоты промежуточного продукта. Требуется лишь, чтобы реакция кислорода с альдегидом являлась значительно более легким путем образования центров цепи, чем его взаимодействие с молекулами топлива.



Вычисленная энергия активации для реакции ацетаальдегида с кислородом равна - 96,4 КДж/моль (45).

Вместе с тем отрыв водородного иона вторичного углеводорода в реакции его окисления является процессом эндотермическим с тепловым эффектом около 176 (46,47).

Из этих величин видно, что инициирование новых цепей из альдегидов значительно более быстрый процесс, чем аналогичная реакция с участием углеводородных молекул.

Эти соображения и объясняют полученные нами результаты эксперимента по изучению эффективности кислородосодержащих соединений по улучшению детонационных свойств бензинов.

Изложенные здесь результаты исследований хорошо объясняют положительные факторы приемистости углеводородов бензиновой фракции к кислородосодержащим соединениям. Исходя из величин факторов приемистости можно провести анализ эффективности этих соединений, используемых в качестве присадки к бензиновой фракции, улучшающей ее детонационные свойства.

Как видно (табл. 5.8) в большой степени на эффективность кислородосодержащих соединений оказывает влияние строение углеводородной части молекулы, причем эта закономерность совпадает с ранее описанными закономерностями влияния строения углеводородов на их детонационную стойкость, то есть с уменьшением длины углеводородной цепочки, с увеличением степени ее разветвленности и компактности эффективность кислородосодержащих соединений в повышении детонационных свойств углеводородов увеличивается. Наиболее эффективные среди них можно расположить в ряд: бензальдегид > метанол > этанол > метилбутилкетон > метилтретбутиловый эфир > циклогексанон.

Несколько неожиданным и до сих пор никем не описанным фактом явилось снижение детонационной стойкости углеводородов от добавления к ним дибутилового, дипропилового и диизоамилового эфиров, а также капронового и каприлового альдегидов. В этих случаях имеет место отрицательный фактор приемистости углеводородов к этим альдегидам и простым эфирам.

Этот случай созвучен аномально завышенной и противоречащей перекисной теории детонационной стойкостью непредельных углеводородов, которые по данному показателю располагаются между напарафиновыми и изопарафиновыми углеводородами. Чтобы объяснить это явление, высказывается предположение, что перекиси, образующиеся при окислении непредельных углеводородов, малоустойчивы. Они быстро разлагаются, поэтому накопление их в несгоревшей части рабочей смеси происходит довольно медленно (48).

Исходя из этих соображений полученный нами отрицательный фактор приемистости углеводородов к некоторым альдегидам и простым эфирам можно объяснить сравнительно большой термической устойчивостью перекисей, образующихся при окислении этих кислородосодержащих соединений. Здесь имеет место обратная картина, когда они

накапливаются до критических концентраций и вызывают взрывной характер горения топливной смеси, т.е. детонацию.

Для окончательного выбора высокоэффективного кислородсодержащего соединения, для его использования в качестве высокооктанового компонента при приготовлении спирто-бензиновой топливной смеси (СБС) учитывали их доступность и стоимость.

Исходя из этих позиций наиболее приемлемым кислородсодержащим соединением для приготовления спирто-бензиновых смесей (СБС) является метанол.

5.4. ВЫБОР ЭФФЕКТИВНОГО СТАБИЛИЗАТОРА СПИРТО-БЕНЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Метанол, используемый для приготовления спиртобензиновых смесей, наряду с высоким октановым числом, низкой стоимостью, чистотой продуктов сгорания, обладает некоторыми недостатками, из которых наиболее существенным является его гигроскопичность. Различие плотностей бензина и метанола, а также высокая растворимость последнего в воде приводит к тому, что попадание в смесь даже небольших количеств воды ведет к немедленному ее расслоению. При расслоении топлива образуются две фазы: верхняя, богатая углеводородами и бедная метанолом, и нижняя - обогащенная водой и метанолом. Состав последней и обуславливает ненормальную работу двигателя, так как при ее всасывании в карбюратор происходит остановка автомобиля.

В связи с этим, очень важным при разработке композиционного топлива на основе СБС и, особенно, для низкотемпературных погодных условий Крайнего Севера (в среднем - 50°C) является вопрос стабильности спирто-бензиновой смеси.

Поэтому для использования содержащих метанол топлив необходимы подходящие к климатическим условиям Севера температуры их расслоения.

При этом следует учитывать также влияние на температуру расслоения композиции СБС содержания в ней воды.

Для проведения исследований по изучению влияния воды на температуру расслоения композиций СБС, а также для исследования

вопросов, связанных с их стабилизацией использовали прямогонные бензиновые фракции, выделенные из газовых конденсатов Средне-Вилуйского, Мастахского и Юрского месторождений Якутии.

Стабильность метанолбензиновых смесей определяли по расслоению их при понижении температуры. Температуру расслоения принимали равной температуре помутнения, определяемой по ГОСТ 5066.

Содержание воды как в топливных фракциях, так и в метанолбензиновых смесях определяли по методу Карла-Фишера (49).

Поведение смесей топлив с метанолом в присутствии воды представлено кривыми рисунка 5.6. Как видно при одном и том же содержании воды и в области небольших ее количеств, заметна значительная разница в стабильности метанол-бензиновых смесей, содержащих 5% метанола, приготовленных на основе Средне-Вилуйской бензиновой фракции, от остальных смесей, приготовленных на основе Мастахской и Юрской бензиновых фракций. Полученные результаты, очевидно, можно объяснить разницей в углеводородном составе газоконденсатных фракций и особенно в разнице содержания в них ароматических углеводородов, которая является весьма ощутимой (14.6% об. для фракций СВК против 2.5-6.7 для остальных месторождений).

Это согласуется с результатами, полученными в (50), где показано ощутимое влияние степени ароматизации бензиновых фракций на стабильность метанол-бензиновых фракций смесей и в (51), где изучено изменение свободной энергии спиртов, и в частности, метанола, при растворении в органических жидкостях, таких как циклогексан, парафины, четырехлористый углерод и бензол.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что ароматические углеводороды являются стабилизаторами метанол-бензиновых смесей. Однако сравнительно малое содержание этих углеводородов в исследуемых газоконденсатных бензиновых фракциях не позволяет достичь ощутимых результатов по снижению температуры расслоения смесей. Так, при содержании воды в СБС, равном $2 \times 10^{-3}\%$ мас. температура расслоения метанол-бензиновых смесей самая низкая и равная -3°C , что явно неприемлемо для использования их в условиях севера.

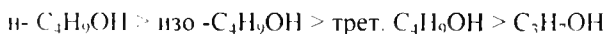
В связи с этим, провели исследования по изучению возможности использования C_3 - C_4 алифатических спиртов в качестве стабилизаторов метанол-бензиновых смесей.

Стабилизирующее действие этих спиртов оценивали по температуре расслоения СБС.

Алифатические спирты были использованы реактивные, марки ЧДА.

На рис. 5.7 представлена зависимость температуры расслоения метанол-бензиновых смесей, приготовленных на основе прямогонной бензиновой фракции Мастахского газового конденсата, от природы и концентрации (% об) вводимого спирта, при постоянном содержании метанола во всех смесях, равном 10% об.

Как видно, все изученные спирты обладают стабилизирующим воздействием на метанол-бензиновые смеси: при этом стабилизирующее действие спиртов зависит от их природы. Так, наиболее эффективным стабилизатором среди изученных спиртов является н-бутиловый, затем изобутиловый. По своей стабилизирующей способности спирты C_3 - C_4 можно расположить в ряд:



При окончательном выборе наиболее благоприятного стабилизатора среди изученных спиртов учитывали фактор приемистости прямогонной бензиновой фракции к этим спиртам. Как видно из данных таблицы 5.8 по этому показателю лучшим является изобутанол, для которого $f=0.46$ против $f=0.38$ для н-бутанола.

Исходя из этого, изобутанол, сочетающий в себе как хорошие стабилизирующие свойства метанол - бензиновых смесей, так и хорошие детонационные свойства, является наилучшим из изученных спиртов для использования в качестве стабилизатора спирто-бензиновых смесей.

Для разработки рецептуры композиционного топлива, содержащего метанол и изобутанол изучали влияние на температуру расслоения СБС как количества спиртовой добавки (% об), содержащей метанол и изобутанол, так и их соотношения ($C_1:C_4$) в спиртовой добавке. Результаты этих опытов для СБС, приготовленных на основе прямогонных бензиновых фракций Мастахского, Средне-Видлюйского и Уренгойского газоконденсата, представлены на рис. 5.6-5.10. Как видно

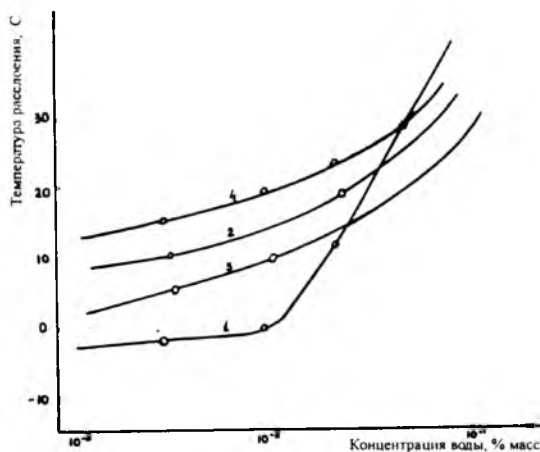


Рис. 5.6. Влияние концентрации воды на температуру расслоения метанол-бензиновых смесей (содержание метанола -5% об), полученных на базе прямогонных газоконденсатных бензиновых фракций месторождений:
1- Средне-Вилуйского; 2- Уренгойского; 3- Булла-море; 4-Мастахского.

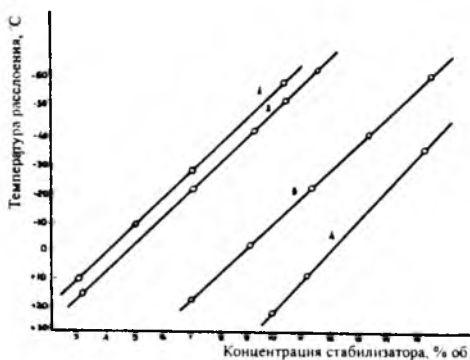


Рис. 5.7. Зависимость температуры расслоения метанол-бензиновых смесей, содержащих 10% об. метанола и стабилизированных спиртами C_3 - C_4 от концентрации последних:
1-н-бутиловый спирт; 2- изобутиловый спирт;
3- трет. бутиловый спирт; 4- изопропиловый спирт.

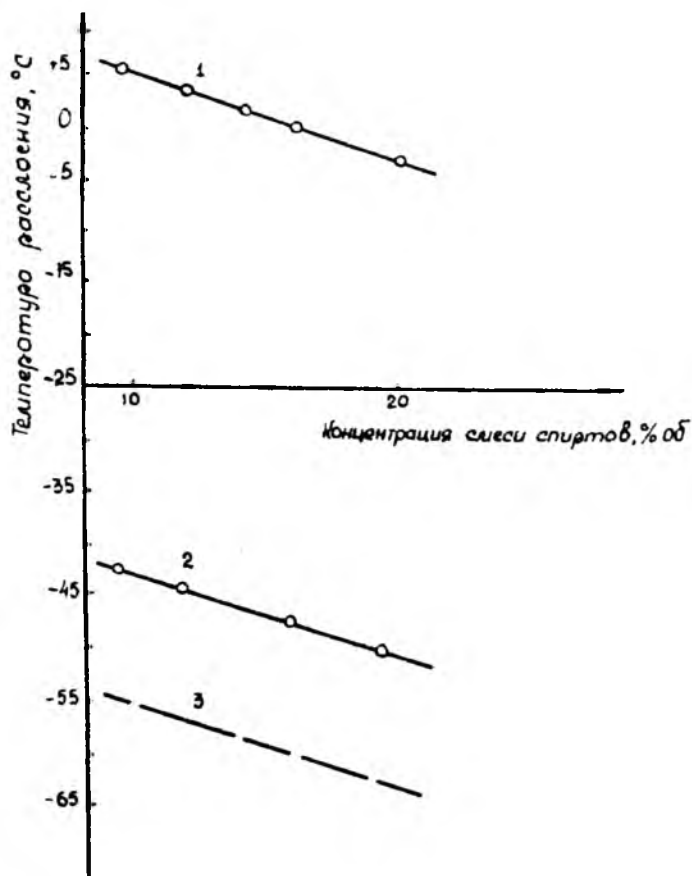


Рис. 5.8. Зависимость температуры расслоения метанол-бензиновых смесей, приготовленных на основе Мастахской бензиновой фракции и стабилизированных изобутанолом, от концентрации (%об) спиртов $C_nH_{2n+1}OH + C_4H_9OH$ в смеси при объемном соотношении последних, равном: 1-2:1; 2-1:1; 3-0,75:1

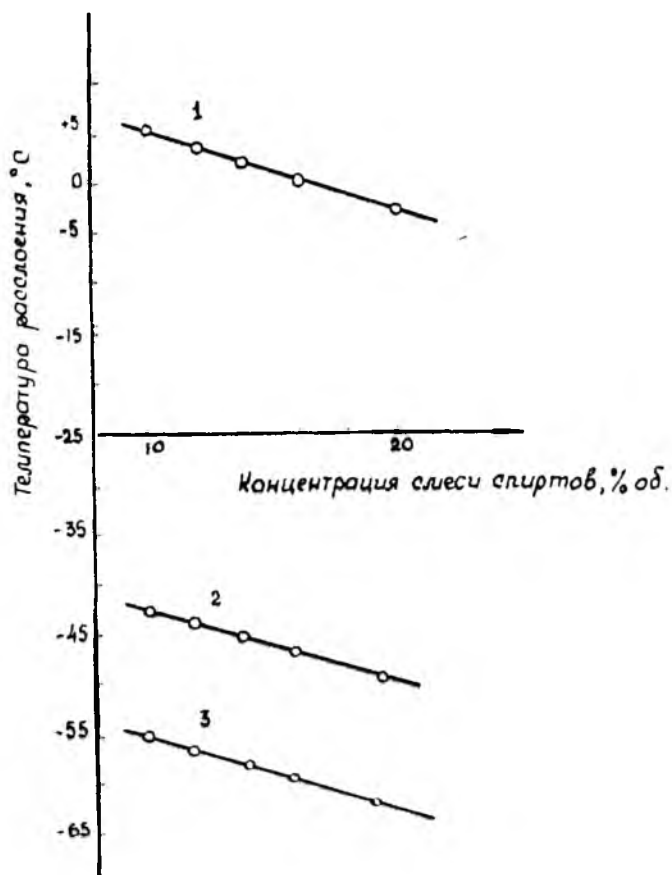


Рис. 5.9. Зависимость температуры расслоения метанол-бензиновых смесей, приготовленных на основе бензиновой фракции из Уренгойского конденсата и стабилизированных изобутанолом, от концентрации % об. спиртов $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в смеси при объемном соотношении метанол:изобутанол, равным: 1-2:1; 2-1:1; 3-0,75:1

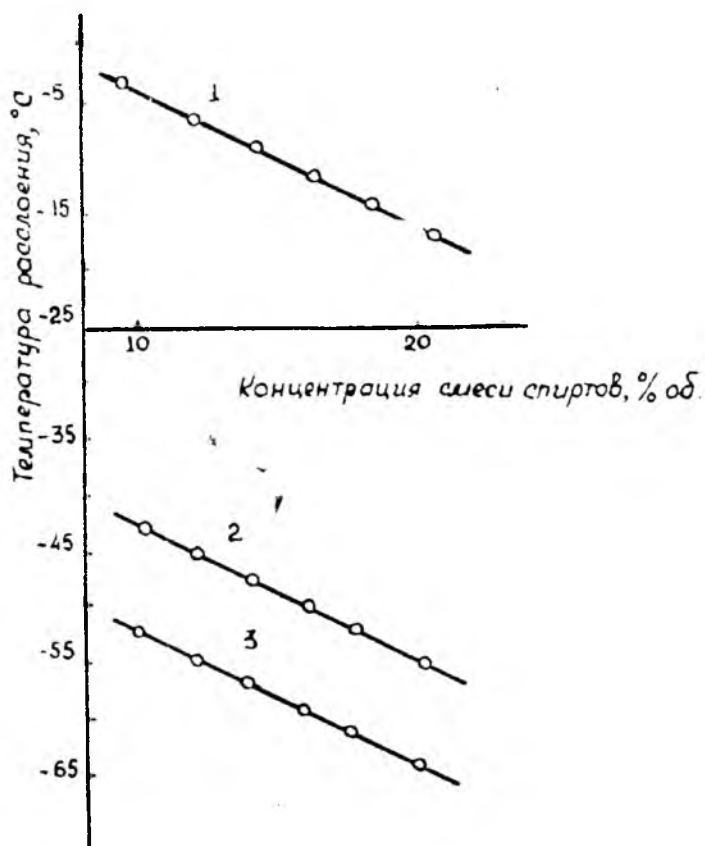


Рис. 5.10. Зависимость температуры расслоения метанол-бензиновых смесей, приготовленных на основе Средне-Видной бензиновой фракции и стабилизированных изобутанолом, от концентрации (% об.) спиртов $C_2H_5OH-C_3H_7OH$ в смеси при объемном соотношении метанолизобутанол, равном: 1-2:1, 2-1:1; 3-0,75:1

из этих данных, наблюдается слабая зависимость температуры расслоения СБС от количества (% об.) вводимой спиртовой добавки. В то же время стабильность СБС в большой степени зависит от соотношения добавляемых спиртов метанол-изобутанол.

Наблюдается также совпадение закономерностей для температуры расслоения СБС, приготовленных на основе бензиновых фракций Мастахского, Юрского и Уренгойского месторождений, которые в то же время отличаются от закономерностей, для температуры расслоения СБС, приготовленных на основе Средне-Вилуйской бензиновой фракции.

Такое совпадение и различие, очевидно, можно объяснить однородностью по химическому составу Мастахской и Юрской бензиновых фракций и таковым различием их с бензиновой фракцией Среднего Вилуя.

Исходя из изложенного температура расслоения СБС является функцией двух переменных (соотношения спиртов и количества их в СБС).

Представляет большой практический интерес определить математическую зависимость этих переменных с тем, чтобы для любых входных параметров можно было бы всегда оценить стабильность СБС по температуре расслоения. Эта задача сводится к нахождению зависимости, связывающей три переменных x , y и z , где z -функция температуры расслоения, а x и y независимые переменные, соотношение и количество используемых для СБС спиртов.

Для решения этой задачи использован специальный метод нахождения эмпирической формулы для переменных (52).

В табл. 5.9 представлены зависимости, найденные этим методом для оценки стабильности СБС, полученных на базе прямогонных бензиновых фракций Мастахского и Юрского, а также Средне-Вилуйского конденсатов.

Проблема гигроскопичности, остро стоящая при использовании метанол-бензиновых смесей, также должна учитываться и для метанол-бензиновых смесей, стабилизированных изобутанолом.

Подтверждением этому служат проведенные эксперименты по влиянию концентрации воды (% об.) в СБС на стабильность композиционного топлива.

Результаты этих экспериментов показывают (рис. 5.11), что присутствие в метанол-бензиновых смесях, стабилизированных изо-

бутанолом, даже небольшого количества влаги резко снижает их стабильность.

Так, для бензометанольной смеси, приготовленной на базе Мстахской бензиновой фракции, содержащей 10% об. метанола и 10% об. изобутанола с температурой расслоения равной минус 50°C, добавка всего $1,4 \times 10^{-1}\%$ об. воды снижает температуру расслоения СБС до минус 30°C. Этот факт необходимо учитывать при хранении, транспортировке, использовании СБС.

Таблица 5.9.

Математическая зависимость стабильности СБС от соотношения и количества используемых спиртов

Наименование базовой прямой бензиновой фракции, используемой для приготовления СБС	Математическое выражение для зависимости температуры расслоения СБС (z) от соотношения (X) и количества (y) используемых спиртов	$\frac{X}{C_4H_{10}OH}$ об.	Y %	Z эксп., °C	Z расч., °C	Δ %
Мастахская Юрская	$Z = 0,78Y + 48,33X - 83,33$	2:1	10	5:3	5:5	3:6
		1:1	10	-44,1	-42,8	2,0
		1:1	20	-50	-50,6	1,1
		0,75:1	10	-55,3	-54,9	0,7
		0,5:1	10	-67,3	-66,9	0,6
Средне-Вилуйская	$Z = -1,25Y + 38,5X - 68,5$	2:1	10	4:1	4:0	2:4
		1:1	10	-43	-42,5	1,1
		1:1	20	-54	-55,0	0,9
		0,75:1	10	-52	-52,1	0,2
		2:1	20	-17	-16,5	2,9

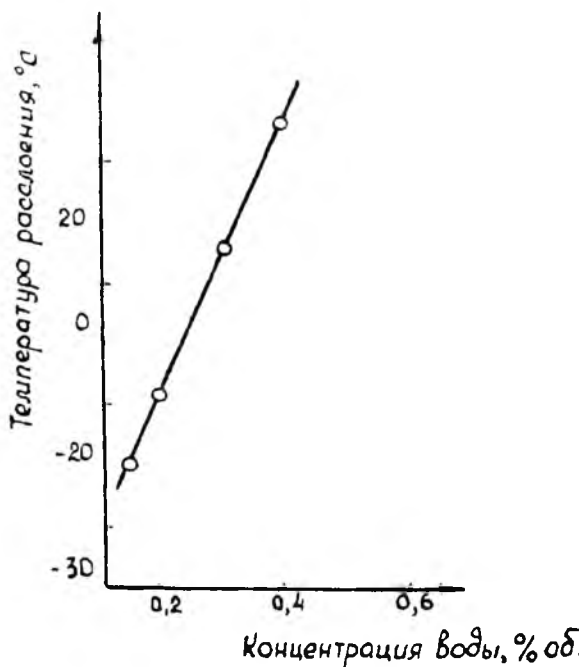


Рис. 5.11. Влияние концентрации воды на температуру расслоения метанол-бензиновых смесей, стабилизированных изобутанолом (10% об. CH_3OH +10% об. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)

5.5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТАНОЛА И ИЗОБУТАНОЛА НА ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА СБС

Как показано в (41) при компаундировании изменяется общий объем смешиваемых компонентов. Такое изменение объясняется силами межмолекулярного взаимодействия, когда молекулы растворяемого ве-

щества попадают в поле действия сил молекул растворителя и межмолекулярное расстояние (упаковка молекул) в растворе изменяется по сравнению с исходными жидкостями. При этом суммарный объем двух смешиваемых компонентов может оказаться больше или меньше суммы объемов компонентов. Для тяжелых компонентов или компонентов широкого фракционного состава изменение невелико и не превышает 0,1-0,2% общего объема. Однако при смешивании низкокипящих компонентов с более тяжелыми, изменение объема возрастает и может составить 0,5-1,0%.

С целью исследования закономерностей, связанных с изменением объема при приготовлении метанол-бензиновых смесей, стабилизированных изобутанолом, изучали влияние на это изменение концентрации каждого компонента в 3-х компонентной смеси при постоянной температуре равной 20 °С.

Опыты проводили на установке, состоящей из бюретки объемом 53 см³ с точностью определения до 0,01 см³. Для того, чтобы избежать ошибок, связанных с изменением добавляемых к смеси компонентов, последние вводили в бюретку из идентичной бюретки. После перемешивания смеси и отстоя в течении 20 минут производили измерение объема смеси. По разности между суммарным объемом введенных в смесь компонентов и объемом, полученным при их смешивании, определяли изменение объема.

Каждый опыт повторяли три раза. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 5.10. Как видно, с изменением состава смесей изменяются их объемы от 0,2 до 0,8%. Однако такое изменение связано с изменением концентрации в смесях лишь одного компонента - метанола. Причем имеет место пропорциональная зависимость (концентрация смеси -% изменения ее объема) с коэффициентом пропорциональности, равным 0,025%.

$$\Delta V = 0,025 \times C, \text{ где}$$

C - концентрация метанола в смеси, % об

ΔV - изменение объема в смеси, % об.

Зависимость изменения объема бензиновых смесей, стабилизированных изобутанолом от состава компонентов при температуре 20°C

№№ опытов	Состав компонентов, % об.			Среднее изменение объема СБС
	бензиновая фракция	Метанол	Изобутанол	
1	76,0	8,0	16,0	0,20
2	68,0	16,0	16,0	0,40
3	52,0	32,0	16,0	0,80
4	44,0	40,0	16,0	0,75
5	60,0	32,0	8,0	0,80
6	60,0	8,0	32,0	0,20

Что же касается изобутанола и углеводородов бензиновой фракции, то как видно из опытов 3 и 5, с изменением концентрации изобутанола в смесях в два раза (от 8 до 16% об.), а также из опытов № 1 и 6, с изменением концентрации бензиновой фракции в СБС от 60 до 76% изменение объема смеси не наблюдается. Из этого следует, что изменение концентрации этих компонентов в СБС не влияет на изменение объема смеси, кроме того, наблюдаемое изменение объема спирто-бензиновой смеси с изменением в ней концентрации метанола независит от природы изучаемых бензиновых фракций. Изменение объема СБС с изменением концентрации метанола в них наблюдали одинаковое для всех смесей, полученных на основе бензиновых фракций Матахского, Юрского и средне-Виллюйского газовых конденсатов.

Полученные результаты экспериментов, связанных с изучением влияния природы компонентов на изменение объема их смеси, можно объяснить, если связать эти закономерности с изменением свободной энергии растворения спиртов различных по своей природе в углеводородах (51). В этой работе показано, что свободная энергия растворения спиртов в циклогексане больше, чем в парафинах, что связано с тем, что упаковка линейных спиртов в циклогексане, имеющем конфигурацию «кресла» более рыхлая, чем в парафинах, т.е. межмолекулярные расстояния увеличены. Если учесть, что по составу прямые бензиновые фракции, на примере которых изучалось изменение объема, до 60% мас. состоят из циклогексановых углеводородов, то

эффект увеличения объема смеси под влиянием метанола становится понятным.

Что касается инертности изобутанола к изменению объема смеси, то этот факт можно объяснить его полярностью. Так, чем больше атомов углерода в алифатической цепи спирта, тем менее он полярен, т.е. уменьшается вклад гидроксильной группы в полярность молекулы спирта, и неполярные вещества взаимодействуют с ним сильнее. Это способствует тому, что межмолекулярные расстояния (упаковка молекул) в растворе не изменяются по сравнению с углеводородами, в основном представляющими смесь (53).

5.6. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПИРТО-БЕНЗИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ МНОГОФАКТОРНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Завершающей стадией приготовления товарных бензинов является компаундирование различных компонентов с доведением его показателей до требований соответствующих ГОСТ-ов (54).

При разработке рецептуры товарных бензинов необходимо учитывать тот факт, что детонационная стойкость смеси различных компонентов не является аддитивным свойством (55).

Исходя из этого, большое значение имеет определение октановой характеристики метанол-бензиновых смесей, стабилизированных изобутанолом при компаундировании и оптимизации компаундирования (55-57).

С целью получения математической зависимости, определяющей связь между качеством смеси и относительным содержанием в ней бензиновой фракции, метанола и изобутанола, эффективно применение симплекс-решетчатого планирования (58,59).

При этом предполагается, что детонационная стойкость смеси (отклик) зависит только от количественного соотношения компонентов смеси и не зависит от общего объема смеси.

Расположение экспериментальных точек при этом виде планирования для получения модели второго порядка представлено в таблицах 5.11-5.13, которые отражают матрицу планирования эксперимента и полученные результаты для спирто-бензиновых смесей, полученных на

основе бензиновых фракций газовых конденсатов Средне-Вилуйского, Мастахского и Юрского месторождений.

Зависимость октанового числа смеси от состояния входящих в нее компонентов выражали в виде полинома второго порядка, так как из практики известно, что октановые характеристики бензинов нелинейны.

$$\text{'O}_p = \sum a_i X_i + \sum B_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

$$1 \leq i \leq n \quad 1 \leq i \leq j \leq n$$

Где 'O_p - октановое число бензина, рассчитываемое по полиному;

$a_i (i=1, n)$ - коэффициенты, равные значениям октановых чисел исходных компонентов;

B_{ij} - коэффициенты, определяемые по результатам опытов;

X_i - значение компонента в долях от единицы;

n - число компонентов, входящих в смесь (в рассматриваемом примере $n=3$);

Формула для определения коэффициентов при парных взаимодействиях факторов имеет вид:

$$B_{ij} = 4 \eta_{ij} - 2 (\eta_i - \eta_j) \quad (2)$$

где η_{ij} - отклики в точках 4-6 таблицы (значение октановых чисел парных смесей),

η_i, η_j - значение величин октановых чисел исследуемых компонентов (отклики в точках 1-3 таблицы).

Коэффициенты полинома, рассчитанные по формуле (2), приведены в графе 10 табл. 5.11-5.13. Таким образом, полином (1) для расчета октановых чисел бензинов запишется в виде: для смесей, полученных на базе бензинов:

Мастахского газового конденсата

$$\text{'O}_p = 100,0 X_1 + 110,0 X_2 + 76,4 X_3 - 26,0 X_1 X_2 - 8,8 X_1 X_3 - 4,8 X_2 X_3$$

Средне-Виллюйского газового конденсата

$$\bar{O}_p = 100X_1 + 10X_2 + 71X_3 - 6X_1X_2 - 6X_1X_3 - 4,8X_2X_3$$

Юрского газового конденсата

$$\bar{O}_p = 100,0X_1 + 110X_2 + 73,9X_3 - 10,0X_1X_2 - 11,8X_1X_3 - 7,4X_2X_3$$

Оценку точности значений октановых чисел, предсказуемых полиномом, проводили по методике Шеффе.

В предложенной Шеффе методике расчета полиномиальных коэффициентов используются данные всех опытов, представленных в определенных узлах симплексной решетки.

Следовательно, решетка (3,2) представляет собой насыщенный план до полинома второго порядка точки (1-6). Для проверки модели на адекватность было поставлено несколько дополнительных опытов (точки 7-10), результаты которых не использовались при расчете коэффициентов полинома. При этом выбирали соотношение и состав компонентов наиболее часто используемых в производственных условиях для получения товарных бензинов.

Для проверки модели на адекватность в проверочных точках 7-10 определялась дисперсия предсказуемого по полиному значения $\bar{O}_p$ в любой точке факторного пространства.

Для квадратичного полинома:

$$\sigma^2 \{ \bar{O}_p \} = -\frac{\sigma^2}{r} \left(\sum_{1 \leq i \leq n} \alpha_i^2 j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq 1} \alpha_i^2 j \right) = -\frac{\sigma^2}{r} \varepsilon$$

Где σ - дисперсия ошибок измерения октановых чисел,

r - число параллельных наблюдений в каждом опыте (в данном случае $r=2$)

α_i, α_{ij} - оценки коэффициентов полинома, равные $4X_iX_j$, соответственно.

Таблица 5.11.

Матрица планирования эксперимента и полученные результаты определения детонационной стойкости спиртобензиновых смесей, приготовленных на основе газоконденсатной бензиновой фракции, выделенной из Средне-Вилуйского газового конденсата

№№ пп	Факторы (конденсаты)			Октановое число			Расчетное октановое число		Коэффициенты полинома α_i, B_{ij}
	CH ₃ OH X ₁	изо- C ₄ H ₉ OH	бензин X ₃	I изме- рение	II изме- рение	Среднее значение	по линей- ной модели	по квад- ратичной модели	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	-	-	100,2	99,8	100,0	--	--	100 $\gamma_{Op} = 100,0X_1 +$
2	-	1	-	100,7	110,3	110,0	--	--	110,0 $+110X_2 + 71,0X_3 -$
3	--	--	1	70,6	71,4	71,9	--	--	71,0 $6,0X_1X_2 - 6,0X_1X_3 -$
4	0,5	0,5	--	103,1	103,9	103,5	--	--	-6,0 $-4,8X_2X_3$
5	0,5	--	0,5	84,3	83,7	84,0	-	--	-6,0
6	--	0,5	0,5	89,0	89,0	89,0	--	--	-4,8
7	0,04	0,09	0,87	75,9	75,1	75,7	75,7	75,1	--
8	0,03	0,13	0,84	76,3	75,7	76,0	76,9	76,2	--
9	0,05	0,15	0,80	77,2	76,8	77,4	78,3	77,4	--
10	0,06	0,09	0,85	75,5	74,7	75,1	76,2	75,5	--

Таблица 5.12.

Матрица планирования эксперимента и полученные результаты определения детонационной стойкости спиртобензиновых смесей, приготовленных на основе бензиновой фракции, выделенной из Матахского газового конденсата

№№ пп	Факторы (конденсаты)			Октановое число			Расчетное октановое число		Коэффициенты полинома α_i , $B_{i,j}$
	CH ₃ OH X ₁	изо- C ₄ H ₉ OH	бен- зин X ₃	I изме- рение	II изме- рение	Сред- нее значе- ние	по линей- ной модели	по квадра- тичной модели	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	--	--	99,7	100,3	100,0	--	--	100,0 $\rho = 100,0X_1 +$
2	-	1	--	109,6	110,4	110,9	--	--	110,0 $+110,0X_2 + 76,4X_3 -$
3	--	--	1	76,0	76,8	76,4	--	--	76,4 $-26,0X_1X_2 - 8,8X_1X_3 -$
4	0,5	0,5	--	103,8	103,2	103,5	--	--	-26,0 $-4,8X_2X_3$
5	0,5	--	0,5	86,4	85,6	86,0	--	--	-8,8
6	--	0,5	0,5	92,3	91,7	92,0	--	--	-4,8
7	0,09	0,16	0,75	82,6	83,6	83,0	83,9	83,5	--
8	0,05	0,15	0,80	80,8	81,2	81,0	82,6	81,5	--
9	0,04	0,06	0,90	78,1	78,9	78,5	79,4	78,7	--
10	0,07	0,18	0,75	82,6	83,4	83,0	84,1	82,7	--

Таблица 5.13.

Матрица планирования эксперимента и полученные результаты определения детонационной стойкости спиртобензиновых смесей, приготовленных на основе бензиновой фракции, выделенной из Юрского газового конденсата

№№ пп	Факторы (конденсаты)			Октановое число			Расчетное октановое число		Коэффициенты полинома $\alpha_i, B_{i,j}$
	CH ₃ OH X ₁	изо- C ₄ H ₉ OH	бен- зин X ₃	I изме- рение	II изме- рение	Сред- нее значе- ние	по линей- ной модели	по квадра- тичной модели	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	--	--	100,2	99,8	100,0	-	--	100,0 $\cdot O_p = 100,0 X_1 +$
2	--	1	--	109,7	110,0	110,0	--	--	110,0 $+ 110X_2 + 73,0X_3 -$
3	--	--	1	74,3	73,5	73,9	--	--	73,9 $- 10,0X_1X_2 -$
4	0,5	0,5	--	102,1	102,9	102,5	--	--	-10,0 $- 11X_1X_3 -$
5	0,5	--	0,5	83,7	84,3	84,0	--	--	-11,8 $- 7,4X_2X_3$
6	--	0,5	0,5	89,7	90,5	90,1	--	--	7,4
7	0,04	0,09	0,87	76,2	77,0	76,6	78,2	77,1	--
8	0,05	0,08	0,87	76,6	77,0	78,1	78,1	77,0	--
9	0,06	0,08	0,86	76,1	76,0	76,5	78,3	77,1	--
10	0,04	0,07	0,89	75,8	76,4	76,1	77,4	76,5	--

Величина $\frac{\sigma^2}{\Gamma}$ зависит от условий эксперимента, а значение ϵ только от состава и соотношения компонентов. Однако поскольку дисперсия σ^2 обычно известна, то находилась оценка дисперсии S^2 единого измерения с 32 степенями свободы.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta i_1^2 + \sum_{i=1}^n \Delta i_2^2}{N} = 0,055$$

Где Δi_1 - разница между первым измерением октанового числа и средним двух измерений в каждом опыте

Δi_2 - то же самое, но для второго измерения

$N=10$ (число опытов)

Теперь проверка адекватности полинома (найденного) по описываемому процессу может быть произведена с помощью критерия Стьюдента

$$t_{\alpha, f} = \frac{(\bar{O}_p - \bar{O})\sqrt{\Gamma}}{S\sqrt{1 + \epsilon}}$$

Где $\alpha=0,05$ - уровень значимости,

$f=10$ - число степеней свободы,

$\bar{O}_p$ - предсказанное значение октанового числа по полиному в проверяемой точке

$\bar{O}$ - усредненное фактическое октановое число в той же точке

Используя формулы для ϵ и $t_{\alpha, f}$ получили для смеси, составленной на основе прямогонной бензиновой фракции Юрского газового конденсата

$$(7) t_{0,05;10}=1,08$$

$$t_{0,05;10}=0 \quad (8)$$

$$(8) t_{0,05;10}=1,25$$

$$t_{0,05;10}=0,82 \quad (10)$$

Табличное значение t критерия для $f=10$ и 5% уровня значимости составляет 2,23.

Поскольку экспериментальное значение величины $t_{\alpha, \Gamma}$ во всех четырех точках (представляющих практический интерес) меньше табличного, то с вероятностью равной 0,95 можно считать, что полином, описывающий октановые характеристики бензинов адекватен.

Отметим, что линейная модель вида

$$\bar{O}_p = \sum_{i=1}^m \alpha_i x_i$$

Где α_i - октановые числа исходных компонентов в точках 7-10, оказалась неадекватной.

Такие же результаты были получены и для остальных смесей, т.е. полиномы, описывающие октановые характеристики этих композиций адекватны.

5.7. РЕЦЕПТУРЫ И ИСПЫТАНИЕ СПИРТО-БЕНЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Компаундирование является завершающим процессом приготовления бензинов, поэтому подготовка и проведение его обуславливают качество товарной продукции, соответствие ее требованиям стандартов.

Рецептура товарного бензина основывается на показателях качества компонентов и задание по выпуску отдельных марок бензина. Поэтому при компаундировании очень важно целесообразное и экономически выгодное соотношение компонентов для каждой партии бензина.

Основными показателями качества товарных бензинов, являющихся СБС с учетом условий Северных районов помимо предусмотренных ГОСТом, являются их стабильность, т.е. способность не расслаиваться в климатических условиях региона, а также содержание метанола в СБС, показатель которого ограничивается требованиями к бескоррозионной эксплуатации карбюраторных автомобильных двигателей, а также требованиями Минздрава к безопасной эксплуатации метанольного бензина.

С учетом изложенного, температура расслоения СБС принимается равной минус 50°C. Что касается второго требования, то согласно Пос-

геновлению Совета Министров СССР за № 911 от 09.81 г. было дано заключение Минздрава СССР на добавление до 15% метанола к бензину.

С учетом изложенных требований была разработана рецептура композиционных газоконденсатных автобензинов на базе прямогонных бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов с использованием исследованных высокооктановых добавок (смеси спиртов, МТБЭ, и побочных продуктов хим. промышленности - табл.5.14).

Опытные образцы композиционных газоконденсатных автобензинов, изготовленных по разработанной рецептуре на базе бензиновых фракций газоконденсатов месторождений Булла-море (III), Мастах (I) и Ср.Вилуй (III) Якутии прошли испытания во ВНИИ НП по комплексу методов квалификационной оценки, утвержденного Госкомиссией по испытаниям топлив, масел, смазок и спецжидкостей при Госстандарте СССР от 19 мая 1980 г.

Таблица 5.14.

Рецептура композиционных газоконденсатных автобензинов (КГА)

Бензино- вая фракция газокон- денсатов месторож- дений	Содержание высокооктановых компонентов, % мас.						ОЧ п.п.	
	Фр. C ₄ -C ₅	CH ₃ ОН	C ₄ H ₉ ОН	МТБЭ	Эфир- ная голо- вка	ПП-1 (бен- тол)	Ис- ход- ного бен- зина	Ком- по- зи- ции
Булла- море (Азерб.) I	8,3	--	--	15	--	--	68,5	76,5
II	--	10	15	--	--	--	--	76,0
III	--	--	--	--	--	22,5	--	76,5
IV	--	--	--	11	--	13	--	76,4
V	--	5	7	11	--	--	--	76,6
Уренгой (Зап. Сибирь)								
I	20	--	--	15	--	--	65,2	76,0
II	--	10	15	--	--	--	--	76
III	--	--	--	--	--	28	--	76

Бензиновая фракция газоконденсатов месторождений	Содержание высокооктановых компонентов, % мас.						ОЧ п.п.	
	Фр. C ₄ -C ₅	СН ₃ ОН	С ₄ H ₉ ОН	МТБЭ	Эфирная головка	ПП-1 (бен-тол)	Исходного бензина	Композиции
Мастах (Якутия)								
I	--	10	16	--	--	--	76	85.3
II	--	7	14	11	--	--	--	85.3
III	--	--	--	--	--	33	--	85.3
Средний Вилюй (Якутия)								
I	--	9	12	--	--	--	71	76.2
II	--	--	--	10	--	--	--	76.2
III	--	7	--	--	12,5	--	--	76.2 (эксп)
IV	--	--	--	--	--	15	--	76.0

Таблица 5.15.

Физико-химические и антидетонационные свойства бензина ГКА-93 (Мастах)

Наименования показателей	Требования ГОСТ 2084 на бензин АИ-93	Композиционный газоконденсатный автобензин ГКА-93
Детонационная стойкость:		
1) октановое число по моторному методу, пункт	не менее 85,0	85,3
2) октановое число по исследовательскому методу, пункт	не менее 93	93,3
Масса свинца, г на 1 кг	не более 0,5	отс
Фракционный состав, °С:	--	--
НК.	--	38

Продолжение таблицы 5.15.

Наименования показателей	Требования ГОСТ 2084 на бензин АИ-93	Композицион- ный газокон- денсатный автобензин КГА-93
10% (об)	н/в 55	52
50% --«--	н/в 100	76
90% --«--	н/в 160	117
К.К.	н/в 185	161
остаток, % об	н/в 1,5	1,3
Давление насыщенных паров, мм рт. Ст.	500-700	586
Па	66661	78127
Концентрация фактических смол, мг на 100 мл	не более 5,0	2,0
Индукционный период, мин	н/н 900	1200
Массовая доля серы, %	не более 0,10	0,02
Кислотность, мг КОН на 100 мл	3,0	0,3
Испытание на медной пластинке	выд.	выд.
Плотность, при 20°C, г/см ³	--	0,739
Механические примеси и вода	отс	отс
Водорастворимые кислоты и щелочи	отс	отс

Таблица 5.16.

Физико-химические и антидетонационные свойства бензина ГКА-76
(Ср.Виллой и Азерб. ГПЗ)

Наименование показателей	Требования ГОСТ 2084 на бензин А-76	Композиционный газоконденсатный автобензин	
		КГА-76 СВ	КГА-76А (Булла- море Аз. ГПЗ)
Детонационная стойкость:			
Октановое число по моторному методу, пункт	не менее 76,0	76,4	76
Содержание свинца, г/кг	не более 0,24	отс	отс

Наименование показателей	Требования ГОСТ 2084 на бензин А-76		Композиционный газоконденсатный автобензин	
			КГА-76 СВ	КГА-76А (Булла- мор Аз. ГПЗ)
Фракционный состав, °С:	лет- него	зим- него		
Н.К.	35	--	46	43,5
10% (об)	70	55	60	64
50% --«--	115	100	89	87
90% --«--	180	160	117	113
К.К.	195	185	133	131
Остаток, % об	1,5	1,5	1,0	1,0
Давление насыщен- ных паров, мм рт ст	500	500-700	438	387
Па	66661	93325	58395	51569
Кислотность, мг КОН на 100 мл бензина	3,0		0,21	0,4
Концентрация фактических смол, мг на 100 мл	5,0		4,6	3,2
Индукционный период, мин.	900		1200	1200
Массовая доля серы, %	0,1		0,02	отс
Испытания на мел- ной пластинке	выд.		выд.	выд.
Водорастворимые кислоты и щелочи	отс.		отс.	отс.
Механические при- меси и вода	отс.		отс.	отс.
Плотность при 20°C, г/см ³	--		0,746	0,741

Физико-химические свойства образца бензина КГА-93 по показателям, предусмотренным комплексом методов квалификационной оценки

Наименование показателей	Временные нормы по показателям качества на бензин марки АИ-93	Композиционный газо-конденсатный автобензин КГА-93 (Мастах)
Содержание мех. примесей	--	0,0003
Химическая стабильность (суммарное количество продуктов окисления), мг на 100 мл	не более 100	33,7
Физическая стабильность (потери от испарения), %	не более 3,0	2,3
Углеводородный состав, % мас.:		
ароматические		3,0
непредельные		0,1
парафино-нафтеновые		67,9
метанол+изобутанол		28,1
Склонность к образованию паровых пробок:		
$\frac{V_{\text{н}}}{V_{\text{а}}} = 20$, при °C		55,6
$\frac{V_{\text{н}}}{V_{\text{а}}} = 36$, при °C		61,9
Температура помутнения, °C		-60
Содержание меркаптановой серы, % мас	--	0,0016
Отложение во впускной системе, мг	не более 100	10,4
Склонность к обледенению карбюратора (изопропиловый эквивалент)	не менее 1,0	3,0
Антидетонационные свойства:		
а) октановое число бензина по исследовательскому методу (ОЧИМ)	не менее 93,0	93,3
б) ОЧИМ фракций, выкипающих до 100°C	--	93,8
в) ОЧИМ фракций, выкипающих выше 100°C	--	82,7

Наименование показателей	Временные нормы по показателям качества на бензин марки АИ-93	Композиционный Газо-конденсатный автобензин КГА-93 (Мастах)
г) R100(разность между ОЧИМ бензина и фракции, выкипающей до 100°C)	до 1,0	-0,5
д) КРДС (коэффициент распределения детонационной стойкости)	не ниже 0,75	1,13

Таблица 5.18.

Физико-химические и антидетанационные свойства бензина КГА-76 по показателям, предусмотренным комплексом методов квалификационной оценки

Наименование показателей	Временные нормы по показателям качества на бензин марки А-76	Композиционный газоконденсатный автобензин	
		КГА-76 (Ср.Вилуй, I)	КГА-76 (III) (Булла-море, АзГПЗ)
Содержание мех. примесей	--	0.0003	отс
Химическая стабильность (суммарное количество продуктов окисления), мг на 100 мл	не более 100	18,2	--
Физическая стабильность (потери от испарения), %	не более 3,0	0,91	0,9
Углеводородный состав, % мас.:	--	--	31,1
ароматические	--	--	31,1
испредельные	--	--	--
нарафино-нафтеновые	--	--	--

Наименование показателей	Временные нормы по показателям качества на бензин марки А-76	Композиционный газоконденсатный автобензин	
		КГА-76 (Ср.Вилуй.1)	КГА-76 (III) (Булла-море. АзГПЗ)
Коррозионная агрессивность в условиях конденсации воды, г/м ²	не более 6,0	не опред.	1,3
Содержание меркаптановой серы, % мас.	--	0,0032	отс.
Отложение во впускной системе, мг	не более 10 0	27,8	18
Склонность к обледенению (изопропиловый эквивалент)	не менее 1,0	более 3,0	--
Склонность к образованию паровых пробок			
$\frac{V_n}{V_n} = 20$, при °С	--	65,2	61,2
$\frac{V_n}{V_n} = 36$, при °С	--	70,2	--
Температура помутнения, °С	--	ниже -48	--
Антидетонационные свойства:			
а) октановое число бензина по исследовательскому методу	--	84,0	79
б) октановое число фракций, выкипающих до 100°С, по исследовательскому методу	--	85,9	--

Наименование показателей	Временные нормы по показателям качества на бензин марки А-76	Композиционный газоконденсатный автобензин	
		КГА-76 (Ср.Виллой.1)	КГА-76 (III) (Булла-море. АЗГПЗ)
в) октановое число по исследовательскому методу фракций, выкипающих выше 100°C		79.0	--
г) R100 (разность между ОЧИМ всего бензина и фракций, выкипающих до 100°C)		-1.9	--
д) КРДС (коэффициент распределения детонационной стойкости)	не менее 0.8	0.9	1.05

Таким образом, результатами испытаний композиционных бензинов КГА-93 и КГА-76 показано, что эксплуатационные свойства их находятся на уровне требований, предусмотренных комплексом методов квалификационной оценки.

Кроме того, композиционный бензин КГА-93 (I) испытывался в ВНИИ НП в стендовых условиях на двигателе модели М-412 по ГОСТ 14846-81. Оценочными показателями являлись мощности двигателя и удельный расход топлива. Оценка производилась в сравнении с этилированным бензином АИ-93 без изменения регулировок двигателя, установленных заводскими ТУ.

Результаты сравнительных испытаний в стендовых условиях показали, что на режимах внешней скоростной характеристики во всем диапазоне частоты вращения коленчатого вала работа двигателя на образце композиции была устойчивой.

Признаков детонационной работы двигателя отмечено не было. Часовой расход испытываемого образца на режимах внешней скоростной характеристики был в среднем на 55 меньше часового расхода

этилированного бензина АИ-93. Минимальный удельный расход опытного образца на 3% ниже минимального удельного расхода товарного этилированного бензина АИ-93.

При работе на режимах нагрузочной характеристики при частоте вращения коленчатого вала, равной 3400^{-1} , соответствующей максимальному крутящему моменту, двигатель устойчиво работал на образце КГА-93 при достижении нагрузки, равной 32% от максимальной. При большем прикрытии дроссельной заслонки (дальнейшее снижение нагрузки) двигатель работал с перебоями, о чем свидетельствовало падение мощности и резкое снижение температуры отработавших газов. На тех же режимах нагрузочной характеристики, где двигатель работал устойчиво, отмечено увеличение удельного расхода испытываемого образца примерно на 11% по сравнению с этилированным бензином АИ-93. По мере прикрытия дроссельной заслонки (снижение нагрузки) удельный расход образца КГА-93 по сравнению с этилированным бензином АИ-93 возрастает.

Отмеченные особенности работы двигателя на образце КГА-93 связаны с обеднением смеси и уменьшением теплоты сгорания за счет присутствия в составе образца кислородсодержащих компонентов. Поэтому обеспечение устойчивой работы по режимам нагрузочной характеристики требует подбора регулировки карбюратора (увеличения проходного сечения жиклеров).

Дорожные испытания опытно-промышленных партий КГА-93 (Мастах) и КГА-76А (Булла-море) проводили на месторждении Мастах (Якутии) и Азерб.ГПЗ на двигателях автомобилей марки Урал-375 и ГОС № 96-12 (водовоз). Установлена удовлетворительная работа двигателей: детонация практически не возникала, двигатель легко запусклся, не перегревался, сразу останавливался при выключении зажигания.

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОЦЕНКИ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Для успешной работы промышленной установки по переработке газового конденсата помимо разработки оптимальных параметров процесса и контроля за соблюдением технологического режима существенное значение имеет контроль за качеством получаемого автомобильного бензина.

Одним из основных показателей его качества, труднодоступного для контроля в промышленных условиях функционирования установки, является детонационная стойкость, отклонение от нормы которой резко сказывается на эксплуатацию автотехники. Исходя из изложенного логически обоснованным и весьма актуальным является разработка экспрессивного, нетрудоемкого и легко доступного в промышленных условиях метода оценки антидетонационных свойств бензиновых фракций.

Явление детонации в двигателе неразрывно связано с характером процесса сгорания топливной смеси в цилиндре. До настоящего времени явление детонации и механизм реакции сгорания еще недостаточно полно изучены из-за чрезвычайной сложности самих процессов и трудности их экспериментального исследования. Явление детонации обнаруживается по характеру работы двигателя, при этом температура стенок цилиндра начинается резко возрастать, температура выхлопных газов падать, а из выхлопного патрубка появляются клубы черного дыма. Большие работы по исследованию и изучению детонационного сгорания в двигателе проведены Н.Н.Семеновым, и др. (43,44).

Существуют два принципиальных метода оценки антидетонационных качеств топлив: а) оценка топлива на двигателе, б) метод лабораторного химического анализа топлив.

Совершенствование методов определения детонационной стойкости бензинов с применением одноцилиндрового двигателя в 20-х и 30-х годах привело к разработке современных стандартных методов исследовательского и моторного с использованием двигателя типа «ВОКЕШ»,

выпускаемого одноименной моторостроительной фирмой, но как видно из таблицы 6.1 условия работы двигателя различны.

Таблица 6.1

Условия определения октановых чисел по моторному и исследовательскому методам

Показатели	Исследовательский метод	Моторный метод
Число оборотов двигателя, об/мин.	600	900
Температура всасывания, °C	52 (воздух)	149
Опережение зажигания, градусы до верхней мертвой точки	13	Переменное в зависимости от степени сжатия

При обоих методах воздух для приготовления рабочей смеси нагревается до 52°C, но при моторном испытании топливо-воздушная смесь перед поступлением в камеру сгорания дополнительно нагревается до 149°C.

Октановые числа, найденные по исследовательскому (ИОЧ) и моторному (МОЧ) методам, различны, обычно (но не всегда) исследовательский метод дает более высокое значение октанового числа, чем моторный. Разность между обоими значениями обусловлена химическим составом бензина и называется «чувствительностью бензина».

В обоих методах при оценке детонационной стойкости топлив используются одинаковые первичные эталонные топлива-слабо детонирующий изооктан (1,2,4-триметилпентан) и легко детонирующий н-гептан.

Изооктановый эквивалент, чаще называемый октановым числом, является мерилем антидетонационных качеств топлив. Октановое число изооктана принимается за 100, н-гептана за 0.

Лабораторный метод оценки детонационной стойкости топлив основан на том, что углеводороды различных групп, входящих в состав фракций, обладают различной стойкостью к детонации. Так, наименьшей детонационной стойкостью обладают нормальные парафиновые углеводороды. С увеличением числа углеродных атомов в цепи нормальных парафиновых углеводородов их детонационная стойкость

ухудшается. Переход от нормальной к изомерной структуре всегда сопровождается улучшением антидетонационных свойств парафиновых углеводородов. Но для изомерных парафинов с увеличением числа углеродных атомов в прямой цепи молекулы их детонационная стойкость уменьшается. Увеличение степени разветвленности молекулы, компактные и симметричные расположения метильных групп и приближение их к центру молекулы способствуют повышению детонационной стойкости изопарафиновых углеводородов.

Детонационная стойкость нафтенowych углеводородов выше, чем у нормальных парафиновых, но ниже, чем у ароматических с тем же числом атомов углерода в молекуле. С уменьшением длины цепи, увеличением ее разветвленности и компактности антидетонационные свойства нафтенowych углеводородов улучшаются.

Ароматические углеводороды обладают высокой детонационной стойкостью. В отличие от других классов углеводородов их детонационная стойкость с увеличением числа углеродных атомов в молекуле не снижается: следовательно, анализируя химический состав топлива и определяя содержание групп углеводородов, входящих в его состав, можно получить представление о антидетонационных качествах топлива. Так в (48.60.61) оценку детонационной стойкости бензиновых фракций проводят анализом их индивидуального состава с последующим подсчетом суммарной антидетонационной стойкости по количеству и величине антидетонационной стойкости каждого углеводорода в отдельности.

Оба описанных выше метода оценки антидетонационных свойств топлив обладают рядом недостатков. Для оценки топлив на двигателе требуется дорогостоящее оборудование и квалифицированное обслуживание.

Кроме того существенным недостатком моторного метода является длительность определения и необходимость использования для одного определения больших количеств топлива (около 600 см³), что зачастую является препятствием в научно-исследовательской работе.

Что касается лабораторного метода оценки антидетонационных свойств бензинов, то он не может быть признан удовлетворительным, т.к. помимо сложности и длительности исполнения самого метода, далеко не удовлетворительна точность его определения.

С целью разработки нетрудоемкого легкодоступного способа проводили исследования по разработке экспресс-метода оценки моторных свойств бензиновых фракций (72).

Исходя из того, что работа автомобильного двигателя основана на сгорании в нем, т.е. окислении порции бензина и кроме того, оценку детонационной стойкости топлив, принятой в бывшем СССР (по ГОСТ 11-66) проводят также при сгорании, т.е. окислении порции бензина, то для разработки экспресс-метода было использовано различие в способности к окислению углеводородов, представляющих бензиновую фракцию. Такой подход при создании экспрессивного метода дает возможность максимально приблизить лабораторную оценку антидетонационных свойств бензинов к оценке их на двигателе.

Для окисления органических соединений широко применяют как неорганические, так и органические реагенты (62), из них для окисления углеводородов был использован перманганат калия. С использованием этого окислителя углеводороды окисляются атомарным кислородом в момент выделения при разложении KMnO_4 . Реакционная способность углеводородов различных классов в реакции окисления перманганатом различна, так как бензол практически не окисляется, n-парафины окисляются довольно медленно. Сравнительно легко окисляются алкилбензолы, циклопарафиновые и парафино-циклопарафиновые углеводороды.

Исходя из изложенного, использование KMnO_4 в качестве окислителя для отработки экспресс-метода оценки детонационной стойкости, представляется возможным для прямогонных бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов, и представленных, в основном, циклопарафиновыми и парафино-циклопарафиновыми углеводородами с малым содержанием ароматических углеводородов и практически отсутствием бензола.

Для разработки экспресс-метода оценки детонационной стойкости помимо прямогонных бензиновых фракций были использованы высокооктановые индивидуальные углеводороды, такие как циклогексан (ОЧМ-77) и метилциклогексан (ОЧМ-71) а также низкооктановые индивидуальные углеводороды, такие как n-пропилциклогексан (ОЧМ-14) и изобутилциклогексан (ОЧМ-28).

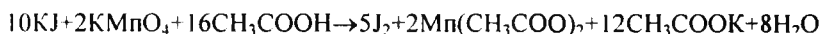
На основе прямогонных бензиновых фракций и индивидуальных углеводородов были составлены смеси углеводородов с различной детонационной стойкостью.

Для проведения реакции окисления перманганатом в кинетической области реакцию смесь, состоящую из углеводородов образца бензина и водного раствора KMnO_4 , гомогенизировали уксусной кислотой марки «хч». Кроме того, для уменьшения концентрации воды в реакционной смеси, для приготовления последней использовали максимально возможную концентрацию водного раствора KMnO_4 , равную 0,4 н.

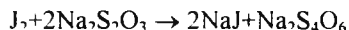
Реакция окисления углеводородов в среде уксусной кислоты протекает по схеме:



Для оценки глубины превращения углеводородов в реакции окисления по истечении определенного времени реакцию обрывали введением в реакционную смесь водного раствора йодистого калия по схеме:



По количеству выделившегося йода определяли количество перманганата калия, израсходованного на окисление топлива реакцией йода с тиосульфатом натрия:



Определение количества активного кислорода, пошедшего на титрование проводили следующим образом.

В 100 мл коническую колбу с пробкой вводят определенный объем окисляемой бензиновой фракции, определенный объем уксусной кислоты и затем раствор перманганата калия. Колбу тут же устанавливают в термостат для проведения реакции окисления в изометрическом режиме. По истечении времени реакции в колбу, не вынимая ее из термостата, вводят раствор йодистого калия в дистиллированной воде. Закрытую колбу вынимают из термостата, встряхивают и оттитровывают выделившийся йод раствором 0,1 N тиосульфата натрия.

Количество мг атомарного кислорода, пошедшего на окисление 100 мл топлива, рассчитывали по формуле:

$$g = \frac{8,0N(a - \frac{B}{10N})}{C} 100,$$

где 8.0 - количество (мг) атомарного кислорода, выделяемого 10 мл.
 0,4 н водного раствора KMnO_4 , введенного в реакцию смесь, мл
 а-объем 0,4 н раствора KMnO_4 , введенного в реакцию смесь, мл
 в- объем 0,1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, введенного в реакцию смесь.

мл

с-объем окисляемого бензина

Для разработки метода оценки детонационной стойкости прямогонных бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов окислением углеводородов перманганатом калия, изучали влияние на процесс окисления концентрации в реакционной системе KMnO_4 и углеводородов, времени и температуры реакции.

Влияние этих параметров на процесс окисления углеводородов оценивали по фактору чувствительности, которого определяли из соотношения:

$$f = \frac{g_2 - g_1}{\text{ОЧ}_1 - \text{ОЧ}_2} = \frac{\Delta g}{\Delta \text{ОЧ}}$$

Где g_1 и g_2 - количество атомарного кислорода, пошедшего на окисление двух образцов бензиновых фракций с октановым числом соответственно ОЧ_1 ОЧ_2 .

Таким образом, фактор чувствительности - это величина, равная количеству атомарного кислорода, приходящегося на единицу октанового числа для двух образцов бензиновых фракций, окисляемых в одинаковых условиях. Очевидно, чем больше эта величина, тем точнее будет метод оценки детонационной стойкости.

При окислении углеводородов бензиновой фракции водным раствором KMnO_4 реакционная смесь неоднородна и состоит из двух практически нерастворимых фаз - водной и углеводородной.

В связи с этим процесс окисления осложнен диффузионными затруднениями и в большой степени зависит от скорости перемешивания реакционной смеси.

Как показали результаты экспериментов скорость перемешивания подвержена большим колебаниям во времени и поэтому показатели процесса от опыта к опыту не воспроизводятся удовлетворительно. Все это привело к необходимости гомогенизировать реакционную смесь для чего в последнюю добавляли абсолютную уксусную кислоту. При добавлении к реакционной смеси, состоящей из водного раствора 0,4 н KMnO_4 и углеводородов бензиновой фракции, уксусной кислоты концентрация KMnO_4 уменьшается, а концентрация углеводородов увеличивается. Результаты исследований по изучению влияния концентрации перманганата калия, концентрации CH_3COOH , времени и температуры реакции окисления на ее глубину и фактор чувствительности представлены на рис. 6.1-6.3. Как видно с увеличением концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси с 576,9 до 824,6

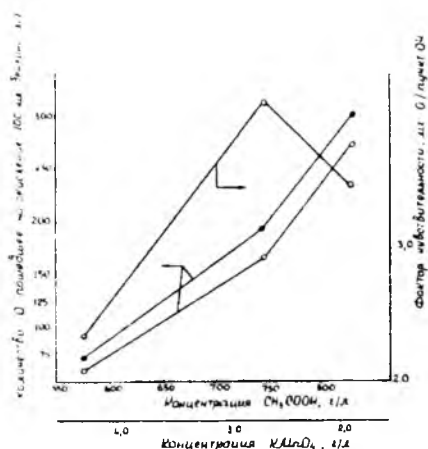


Рис. 6.1 Влияние концентрации KMnO_4 и углеводородов бензиновой фракции в реакционной смеси на глубину окисления углеводородов и фактор чувствительности (температура реакции 30°C , время реакции 5 минут)

- - бензиновой фракции с $\text{OЧ}=73,5$ пункт
- - бензиновой фракции с $\text{OЧ}=68,0$ пункт

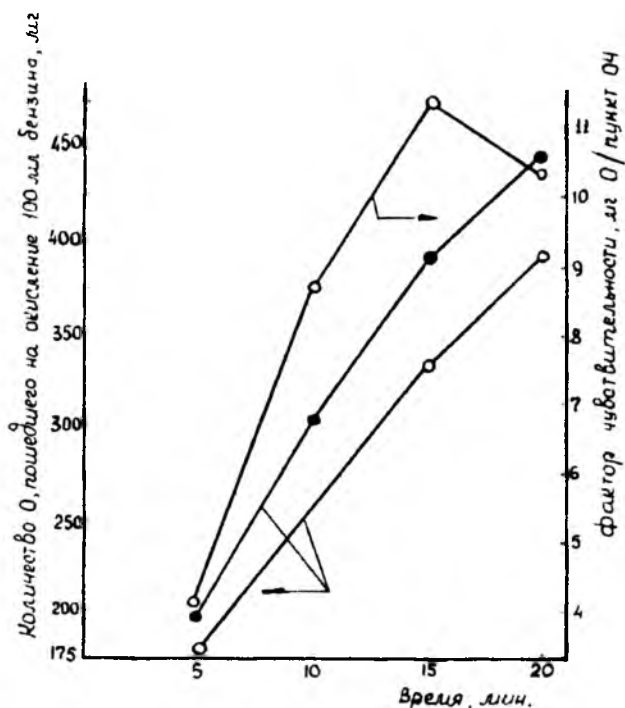


Рис. 6.2. Влияние времени на глубину окисления и фактор чувствительности в реакции углеводородов бензиновой фракции с KMnO_4 в среде CH_3COOH (температура 30°C , концентрация KMnO_4 - 2,77 г/л концентрация CH_3COOH - 744,7 г/л)

- - для бензиновой фракции с $\text{OЧ}=73,5$ пункт
- ° - для бензиновой фракции с $\text{OЧ}=68,0$ пункт

г/л глубина окисления обеих бензиновых фракций с различным значением октановых чисел непрерывно увеличивается, очевидно это согласуется с соответствующим увеличением концентрации углеводородов в реакционной смеси, что касается фактора чувствительности, то с увеличением концентрации уксусной кислоты до 744,4 г/л этот показатель увеличивается до величины 4,07 мг О/пункт ОЧ, при

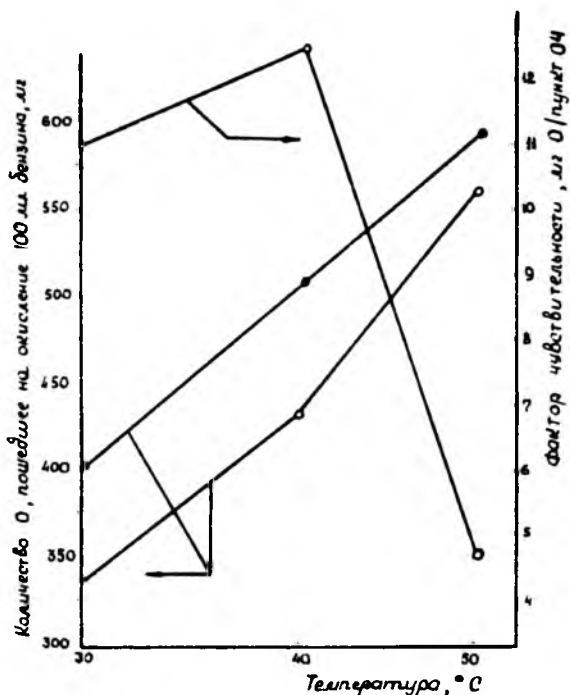


Рис. 6.3. Влияние температуры на глубину окисления и фактор чувствительности в реакции углеводородов бензиновой фракции с KMnO_4 в среде CH_3COOH (времени реакции - 15 мин., концентрации KMnO_4 - 2,77 г/л концентрации CH_3COOH - 744,7 г/л)

- - для бензиновой фракции с $\text{OCH}=73,5$ пункт
- - для бензиновой фракции с $\text{OCH}=68$ пункт

дальнейшем увеличении концентрации уксусной кислоты он падает. Наблюдаемые изменения объясняются тем, что с увеличением в реакционной смеси концентрации уксусной кислоты свыше 744,74 г/л начинает выравниваться глубина окисления углеводородов двух бен-

линовых фракции с различным октановым числом. Аналогичная картина в изменении глубины окисления углеводородов двух бензиновых фракций наблюдается и при изменении времени и температуры реакции. Так, с увеличением времени и температуры реакции непрерывно увеличивается глубина окисления углеводородов, однако начиная с времени 1 минут и температуры реакции 40°C начинает выравниваться глубина окисления углеводородов двух бензиновых фракций с различным октановым числом и тем самым начинает снижаться величина фактора чувствительности.

Исходя из вышесказанного оптимальными условиями окисления углеводородов бензиновой фракции 0,4 и водным раствором перманганата калия в уксусной среде является время реакции 15 минут, температура реакции 30°C, концентрация уксусной кислоты в реакционной смеси 744,7 г/л.

Для того, чтобы установить существует ли соответствие между двумя наборами чисел (октановых чисел бензиновых фракций и чисел, равных количеству мг атомарного кислорода, пошедшего на окисление этих фракций) и установить зависимость между ними, уже описанный числовой ряд октановых чисел 73,5; 72,0 и 68,0, соответствующие бензиновым фракциям Мастахского, Юрского и Средне-Виллойского газоконденсатов, был расширен добавкой к этим образцам бензинов индивидуальных компонентов (циклогексан, метилциклогексан, изобутилциклогексан и н-гептан).

Исходя из этого был получен следующий числовой ряд октановых чисел для бензиновой фракции: 78,0; 73,5; 68,0; 65,4.

При окислении этих бензиновых фракций KMnO_4 в выше описанных оптимальных условиях получен ряд чисел величин «g», равных количеству мг атомарного кислорода, пошедшего на окисление этих фракций: 415,2; 396,8; 354,4; 336,6; 299,1.

Статистической обработкой для набора чисел этих двух числовых рядов методом наименьших квадратов найдено регрессионное уравнение:

$$\text{ОЧ} = 110,45 - 0,1085 \text{ g};$$

где ОЧ-октановое число бензиновой фракции

g- число мг атомарного кислорода, пошедшего на окисление этой фракции

Экспериментальные данные по определению детонационной стойкости бензиновых фракций удовлетворительно описываются этим уравнением с коэффициентом корреляции 0,98.

По результатам исследования разработана методика оценки детонационной стойкости прямогонных бензиновых фракций, новизна и значимость которой подтверждена авторским свидетельством (63). Методика проста в оформлении, не требует специального дорогостоящего оборудования и квалифицированного обслуживания.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

7.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ФРАКЦИЙ РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВ

Фракции реактивного топлива газовых конденсатов, в основном, характеризуются данными, приведенными в табл. 7.1, из которой следует, что оптимальной фракцией реактивного топлива газоконденсатов большинства месторождений, отвечающей по всем показателям техническим требованиям без применения вторичных процессов, является фракция 135-230°C.

Фракция реактивного топлива, выделенная из газоконденсатов различных скважин Уренгойского месторождения в пределах температур выкипания 135-230°C, характеризуется плотностью 0,781-0,790 кг/м³, кинематической вязкостью 1,28-1,48 сСт, теплотой сгорания 43195-43362 КДж/кг, термической стабильностью 3,4-6,0 мг/100 мл топлива, содержанием ароматических углеводородов 13,4-19,75 масс, концентрацией фактических смол от 3,4 до 6,08 мг/ 100 мл топлива.

Таким образом, перечисленные показатели дают возможность рассматривать газоконденсаты Валанжинской залежи Уренгойского месторождения как благоприятное сырье для получения реактивного топлива марки ТС-1 (табл. 7.2).

Данные таблиц 7.3.-7.6. показывают, что благоприятным сырьем для получения реактивного топлива являются и газоконденсаты месторождений Ачак, Наип, Гугуртли, Вуктыл, Бахар, Сангачалы-Дуваный-Хара-Зира, Булла-море, Мастах и Ср.Вилуи.

Фракции авиакеросинов, выделенные из газовых конденсатов месторождений Ачак, Наип, Гугуртли Восточной Туркмении по физико-химической характеристике соответствуют топливу типа ТС-1 (табл. 7.3).

Из смеси газоконденсатов месторождений Наип и Ачак изготовили опытный образец авиакеросина, выкипающего в пределах температур 135-230°C. Выход фракции составлял 50% на выветренный конденсат.

Характеристика фракций авиакеросинов газоконденсатов месторождений

Фракции, °С	Плотность, ρ_4^{20}	Фракционный состав, °С:					Вязкость кинематическая при 20°С, мм²/с	Температура, °С		
		НК	10%	50%	90%	98%		помутнения	н-кристаллизации	застывания
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
УРЕНГОЙ										
120-240	0.788	135	145	160	190	237	1.8	--	-58	--
135-230	0.790	133	141	169	220	236	1.32	н/-60	н/-60	н/-60
150-290	0.8091	160	175	201	250	281	2.0	--	-48	--
160-310	0.797	153	165	199	245	291	2.06	--	--	-21
ВУКТЫЛЬ										
120-240	0.7888	125	135	173	218	246	1.41	-57	-58	н/-60
140-250	0.7895	151	160	191	239	250	1.49	-38	-45	-51
145-285	0.7818	130	150	195	255	272	2.03	-37	-41	-49
160-285	0.7936	159	173	210	272	280	1.86	-32	-35	-51
190-270	0.8028	197	204	225	265	275	2.28	--	-29	-35
ЮЖНАЯ										
120-240	0.7785	138	147	175	221	237	1.31	-53	-54	н/-60
140-250	0.7781	149	168	186	234	248	1.46	-44	-48	-52
145-285	0.7887	143	158	200	255	265	1.8	-31	-37	-42
160-280	0.7897	161	169	201	265	279	1.85	--	-30	-36
190-270	0.8040	197	208	232	267	278	2.51	-30	-33	-36

Фрак- ции, °C	Плот- ность, ρ_4^{20}	Фракционный состав, °C					Вязкость кинема- тическая при 20°C, мм ² /с	Температура, °C		
		НК	10%	50%	90%	98%		помут- нения	и-крис- тализа- ции	застыва- ния
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
БАХАР										
130-230	--	135	161	181	214	255	--	--	--	--
110-230	--	128	138	168	211	225	--	--	--	--
110-240	0.7750	130	140	176	220	240	1.31	--	-55	-56
150-300	0.8071	136	154	208	265	275	2.23	-32	-34	-35
190-260	0.8036	194	206	231	260	276	2.57	-22	-26	-30
160-270	0.7933	165	180	221	260	275	2.19	-30	-33	-35
БУЛЛА-МОРЕ										
130-230	0.7783	126	140	165	210	234	1.16	и/-60	--	--
180-300	0.8180	176	183	235	280	294	3.11	-28	32.5	--
САНАЧАЛЫ-ДУВАННЫЙ-ХАРА-ЗИРА										
130-230	0.7838	125	140	158	203	226	1.27	и/-60	--	--
180-300	0.8166	176	185	207	268	300	2.35	-28	-32	--
РУССКИЙ ХУТОР										
140-250	0.7685	145	155	186	237	251	1.49	-27	-34	-40
145-205	0.7737	140	151	205	270	279	1.49	-22	-26	-42
190-270	0.7912	194	198	232	250	277	2.54	--	-16	-18
160-290	0.7841	161	169	210	268	279	1.88	--	-21	-25

Продолжение таблицы 7.1.

Фрак- ции, °С	Плот- ность, ρ_{4}^{20}	Фракционный состав, °С					Вязкость кинема- тическая при 20°С, мм ² /с	Температура, °С		
		НК	10%	50%	90%	98%		помут- нения	н-крис- тализа- ции	застыва- ния
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ЕФРЕМОВСКОЕ										
140-235	0,7856	132	139	169	211	230	1,32		-58	--
150-300	0,7987	138	160	196	255	272	1,7	-30	-41	--
БАНКА-ЖДАНОВА										
120-240	0,7816	132	144	167	219	235	1,24		ниже (-) 60	
130-240	0,7830	139	145	162	192	237				
120-250	0,7877	135	144	167	215	236	1,29		-58	
АЧАК										
140-290	0,7948	138	148	180	243	278	1,63	-26	-44	--
160-260	0,7990	165	175	192	224	251	1,75	-25	-54	-60
130-240	0,7868	135	145	172	210	232	1,32	-59	ниже (-) 60	--
НАИИ										
130-240	0,7907	135	145	169	205	230	1,29	--	ниже (-) 60	--
160-260	0,7974	170	172	201	252	261	1,84	-38	-47	-52
ГУГУРГУЛИ										
130-240	0,7905	138	148	171	208	230	1,39	-59	-60	--
160-260	0,7928	162	170	189	222	255	1,66	-49	-50	-54

Продолжение таблицы 7.1

Фракции, °С	Плотность, ρ_4^{20}	Фракционный состав, %					Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с	Температура, °С		
		НК	10%	50%	90%	98%		помутнения	н-кристаллизации	застывания
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
МАСТАХ										
135-230	0.8123	135	154	182	222	235	1.89	--	н/-60	--
150-300	0.8400	148	104	205	259	292	2.5	---	--	-55
160-290	0.8237	165	181	226	274	289	2.4	-48	--	-56.6
Ср.ВИЛЮЙ										
120-250	0.8127	133	139	155	222	238	1.4	--	н/-60	--
120-290	0.8160	120	131	150	260	290	1.54	-8	-41	

Таблица 7.2.

**Физико-химическая характеристика реактивного топлива из газоконденсатов
Уренгойского месторождения**

Показатели	Скважин					
	83	108	105	138	46	70
1	2	3	4	5	6	7
Плотность при 20°C, кг/м ³	781	785	788	783	795	790
Фракционный состав, °C:						
Н.К.	135	134	135	135	130	128
10% (об)	142	146	149	142	140	140
50% --«--	168	178	180	168	169	167
90% --«--	219	222	215	220	220	218
98% --«--	235	238	232	231	239	236
Вязкость кинематическая, мм ² /с						
при 20°C	1,43	1,37	1,41	1,29	1,31	1,28
при минус 40°C	4,81	5,10	--	4,7	4,6	4,22
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	43362	43249	43304	43241	43211	43195
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива	0,007	--	0,0171	0,018	0,005	0,006
Температура, опр в закрытом тигле, °C	29	29	--	29	32	30
Температура начала кристаллизации, °C	н/-6	н/-60	н/-60	н/-60	н/-60	н/-60
Термическая стабильность при 150°C, мг/100 см ³ топлива	4,3	4,0	5,0	5,0	6,0	3,4
Массовая доля ароматических, %	18,0	17,3	13,4	18,0	19,4	19,7
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³	4,5	3,8	3,1	2,8	5,1	4,8
Массовая доля общей серы, %	0,019	0,03	--	0,02	отс	0,026
Массовая доля меркаптановой серы, %			отсутствует			
Массовая доля сероводорода, %			отсутствует			
Испытание на медной пластинке при 100°C, 3 час			выдерживает			

Физико-химическая характеристика этой фракции, приведенная в табл. 7.3, показывает, что она по всем показателям отвечает требованиям ГОСТа на топливо типа РТ, а по таким основным показателям как термическая стабильность и плотность, превышает их.

Удовлетворительная термическая стабильность, как известно, может способствовать увеличению скорости, дальности полета и улучшению охлаждающей способности топлив.

Опытный образец топлива прошел испытания на термическую стабильность в динамических условиях в ГНИИХ.

Результаты испытания показали, что при перекачке топлива через фильтр при температуре 150-180°C в течении 5 часов, перепад составляет не более 10 КПа, отложения на трубке подогревателя при этом отсутствовали (0,0 балл).

Таким образом, фракция 135-230°C, выделенная из газоконденсатов - Ачак, Наип и Гугуртли вполне может быть рассмотрена как топливо марки РТ.

Если технология производства этого топлива из нефтей включает в себя и вторичные процессы переработки, то топливо РТ, полученное из газовых конденсатов одной только первичной перегонкой, может способствовать расширению его ресурсов при сравнительно меньших затратах на его производство.

Данные таблицы 7.1 свидетельствуют о том, что фракции 130÷140°-225÷230°C, выделенные из газоконденсатов Азербайджана могут рассматриваться как реактивное топливо.

Из данных таблицы также следует, что расширение фракционного состава авиакеросинов сопряжено с ухудшением его низкотемпературной характеристики, для улучшения которой потребуется вовлечение в технологию вторичного процесса - депарафинизацию.

Оценка качества фракции реактивного топлива в соответствии с требованиями ГОСТа приводится в табл. 7.4 из которой видно, что они по всем показателям отвечают требованиям, предъявляемым к топливу марки ТС-1.

Физико-химические свойства фракции 135-230°C, выделенной из смеси конденсатов трех месторождений Бахар, Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира, Булла-море (табл. 7.4), свидетельствуют о возможности использования всех газовых конденсатов, добываемых в Азербайджане как сырье для производства реактивного топлива.

Таблица 7.3.

**Физико-химическая характеристика реактивного топлива из газоконденсатов
Восточной Туркмении**

Показатели	Наип 130- 240°C	Ачак 130- 240°C	Гугуртли 130- 240°C	Смесь конденсатов Наип, Ачак 135- 230°C
Плотность при 20°C, кг/м ³	790	780	798	791
Фракционный состав, °C:				
Н.К.	135	135	138	135
10% (об.)	145	145	148	141
50% --«--	169	172	171	170
90% --«--	205	210	208	220
98% --«--	230	232	230	236
Вязкость кинематическая, мм ² /с:				
при 20°C	1,29	1,32	1,39	1,39
при минус 40°C	--	--	--	4,63
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	43270	43224	43291	43165
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива	0,3	0,27	0,23	0,005
Температура вспышки, определенная в закрытом тигле, °C	28	28	30	34
Т-ра начала кристаллизации, °C	-60	-59	-59	-60
Гермическая стабильность, 5ч при 150°C, мг/100 см ³ топлива	4,9	4,8	1,4	2,2
Массовая доля ароматических, %	20,1	18,8	13,2	16,2
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³	2,4	4,0	2,81	4,0
Массовая доля общей серы, %	0,007	0,01	0,016	0,002

Показатели *	Наип 130- 240°C	Ачак 130- 240°C	Гугуртли 130- 240°C	Смесь конденсатов Наип, Ачак 135- 230°C
Массовая доля меркаптановой серы, %	--	--	--	следы
Массовая доля сероводорода, %	--	--	--	отс
Испытание на медной пластинке при 100°C. 3 часа	--	--	--	выд
Зольность, %	--	--	--	0,002
Содержание механических примесей и воды	--	--	--	отс
Массовая доля нафталиновых уг-ов	--	--	--	0.85
Термическая стабильность динамическим методом	--	--	--	10
Перепад давления на фильтре за 5ч. kPa	--	--	--	0,0

Крупным газоконденсатным месторождением Коми является Вуктылское. Первоначальное содержание жидких углеводородов (газоконденсата) в газе этого месторождения было наивысшее.

Основные показатели, характеризующие фракции реактивного топлива Вуктылского газоконденсата, приведены в табл. 7.1, откуда следует, что в составе этого сырья имеется фракция, по основным показателям соответствующая требованиям, предъявляемым нормой к реактивным топливам без применения каких либо вторичных процессов. Это фракция - 135-230°C.

Подробная характеристика фракции 135-230°C, выделенной из Вуктылского конденсата, приводится в табл. 7.5. Данные таблицы показывают, что указанная фракция по всем показателям отвечает требованиям, предъявляемым к топливу марки РТ (104), за исключением термической стабильности, которая находится на уровне 9,2 мг вместо 6

мг/100 см³ топлива. В связи с этим полученное топливо может рассматриваться как топливо марки ТС-1 или компонент топлива РТ.

В качестве представительной пробы для изучения возможности получения реактивного топлива из газоконденсатов Украины выбран газовый конденсат Ефремовского месторождения. Конденсат Ефремовского месторождения является парафинистым, малосернистым, обладает широким фракционным составом (конец кипения выше 350°C). Качество 10-и градусных фракций показывает, что в этом конденсате с утяжелением фракционного состава увеличивается содержание парафиновых углеводородов, а содержание ароматических углеводородов снижается от 21-22% до 35% во фракции 300-350°C. Количество нафтеновых углеводородов находится в пределах 20-37%.

Физико-химические свойства отдельных фракций, в том числе фракции реактивного топлива, выделенной из газового конденсата (табл. 7.1), показывают, что из конденсата месторождения Ефремовское возможно получить фракцию реактивного топлива ТС-1 (фр. 140-235°C) и Т-1 (фр. 150-300°C), по основным показателям удовлетворяющие требованиям ГОСТа.

Характеристика топлива ТС-1, полученного из конденсата Ефремовского месторождения (табл. 7.5), показывает, что это топливо по всем показателям отвечает требованиям норм за исключением содержания ароматических углеводородов (24,4 вместо не более 22%, предусмотренных ГОСТом).

Известно, что содержание ароматических углеводородов в топливе ограничивается исходя из того, что эта группа углеводородов обладает низкой термической стабильностью, имеет неблагоприятные характеристики горения, гигроскопичность.

Исследования показали, что несмотря на сравнительно высокое содержание в составе топлива ТС-1 ароматических углеводородов, термическая стабильность его на порядок лучше (1,4 мг/100см³ топлива вместо 18 мг), предусмотренной ГОСТом.

Фракция топлива Т-1, полученная из конденсата, по низкотемпературным свойствам не отвечает требованиям норм, что требует вторичной переработки.

Конденсаты Мастахского и Юрского месторождений по фракционному составу относятся к наиболее утяжеленным (конец кипения выше

310°C), Иреляхский и Ср. Ботубинский является облегченными (конец кипения не выше 240°C).

Таблица 7.4.

Физико-химическая характеристика авиакеросина из конденсатов Азербайджана

Показатели	Бахар	Санчагалы- Дуванный- Хара-Зира	Булла- море	Смесь 3-х конден- сатов Азербай- джана
Плотность при 20°C, кг/м ³	777	783	778	784
Фракционный состав, °C:				
Н.К.	136	125	126	140
10%(об)	144	138	140	146
50% --«--	170	157	165	171
90% --«--	211	200	210	222
98% --«--	229	225	234	240
Вязкость кинематическая, мм ² /с:				
при 20°C	1.25	1.2	1.26	1.44
при минус 40°C	4.00	4.5	--	5.10
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	43404	43479	--	43375
Кислотность, мгКОН на 100 см ³ топлива	--	--	--	0.35
Т-ра вспышки, определен- ная в закрытом тигле, °C	--	32.0	--	28
Т-ра начала кристаллиза- ции, °C	-58	-60н/к	н/-60	н/-60
Термическая стабильность, 5ч при 150°C, мг/100 см ³	4,0	6.8	--	12.4
Массовая доля аромати- ческих, %	8.9	16.9	11.7	12.7
Концентрация фактичес- ких смол, мг/100 см ³	5,0	3.8	---	4.6
Массовая доля общей серы, %	0.023	0.012	0.01	0.03
Массовая доля меркапта- новой серы, %	--	отс	--	отс

Продолжение таблицы 7.4.

Показатели	Бахар	Санчагалы- Дуванный- Хара-Зира	Булла- море	Смесь 3-х конден- сатов Азербай- джана
Массовая доля сероводо- рода, %	отс	отс	отс	отс
Испытание на медной пластинке при 100°C, 3 час	выд	выд	выд	выд
Зольность, %	отс	отс	отс	отс

Таблица 7.5.

Характеристика топливной фракции из конденсатов

Показатели	Вукгыл, 135-230°C	Ефремовское, 140-235°C
Плотность при 20°C, кг/м ³	776	785
Фракционный состав, °C:		
Н.К.	126	132
10% (об)	140	139
50% ----	165	169
90% ----	208	211
98% ----	232	230
Вязкость кинематическая, мм ² /с:		
при 20°C	1.28	1.32
при минус 40°C	4.7	4.3
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	43438	43157
Кислотность, мгКОН на 100 см ³ топлива	0.3	0.31
Т-ра вспышки, определенная в зак- рытом тигле, °C	29	--
Т-ра начала кристаллизации, °C	-60	-58
Гермическая стабильность, 5ч при 150°C, мл/100 см ³	9.2	1.4
Массовая доля ароматических, %	17.0	23.4
Концентр. фактических смол, мл/100 см ³	2.0	6.4
Массовая доля общей серы, %	0.04	0.034

Показатели	Вуктыл, 135-230°C	Ефремовское, 140-235°C
Массовая доля меркаптановой серы, %	следы	следы
Массовая доля сероводорода, %	отс	отс
Испытание на медной пластинке при 100°C, 3 час	выд	выд
Зольность, %	отс	отс
Содержание механических примесей и воды	0,07	--

Таким образом, в качестве сырья для получения авиакеросина рассмотрены газовые конденсаты Мастахского, Ср.Вилуйского и Юрского месторождений.

Фракция авиакеросина, выделенная из указанных конденсатов, характеризуется данными, приведенными в табл. 7.6, откуда следует, что фракция, выкипающая в пределах температур 135-240°C, по всем показателям соответствует требованиям ГОСТ на топливо ТС-1.

Расширение фракционного состава фракции в сторону утяжеления сопровождается повышением температуры начала кристаллизации, что для кондиции потребует вовлечения в технологию вторичного процесса переработки - депарафинизацию.

Таблица 7.6.

Физико-химические свойства фракции авиакеросина
из газовых конденсатов Якутии

Показатели	Фракции, °C		
	120-240 Средне-Вилуйск	135-250 Юрский	135-230 Мастах
Плотность при 20°C, кг/м ³	800	812,8	812,3
Фракционный состав, °C:			
Н.К.	120	136	135
10%(об)	130	145	154
50% ---	162	175	182
90% ---	206	230	222
98% ---	238	248	235

Показатели	Фракции, °С		
	120-240 Средне-Вилюйск	135-250 Юрский	135-230 Мастах
Вязкость кинематическая, при 20°С, мм ² /с	1,3	1,25	1,89
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	43040	42933	43144
Кислотность, мгКОН на 100 см ³ топлива	0.015	0.038	--
Т-ра вспышки, определенная в закрытом тигле, °С	28	28	29
Температура начала кристаллизации, °С	-60	-60	-60н/з
Термическая стабильность, 5ч при 150°С мг/100 см ³	4.8	9.2	6.5
Содержание ароматических углеводов, %	20	18.2	18
Концентр. фактических смол, мг/100 см ³	2.4	2.8	-
Содержание общей серы, %	0.03	отс	--
Меркаптановой серы, %	отс	отс	--
Испытание на медной пластинке при 100°С, 3 час	выд	выд	выд
Зольность, %	отс	отс	отс

7.2. ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФРАКЦИЙ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

Расширение фракционного состава топливных фракций как в сторону облегчения, так и в сторону утяжеления приведет к расширению их ресурсов и получению других марок топлив (Т-1, Т-2, РТ и др).

Облегчение фракционного состава способствует получению на основе газоконденсатов еще одной марки авиатоплива Т-2.

Утяжеление же фракционного состава лимитируется показателем температуры начала кристаллизации.

Для улучшения этого показателя потребуется: удаление высокоплавких углеводородов (депарафинизация) или превращение их в углеводороды других классов (термическая или каталитическая обработка), компаундирование топливной фракции с низkozастывающими топливами или же добавление к ним соответствующих присадок.

При смешивании высоkozастывающих топлив с низkozастывающими аддитивного изменения температуры начала кристаллизации и застывания не происходит, а наблюдается смешение их в сторону высоkozастывающего компонента. Поэтому приходится добавлять слишком большое количество низkozастывающего топлива (до 80%), что практически вряд ли целесообразно.

Попытки подобрать присадки, снижающие кристообразование углеводородов, пока не дали положительных результатов.

Наиболее приемлемым является процесс депарафинизации, который можно осуществить либо методом образования комплекса *n*-алканов с карбамидом, либо адсорбцией на синтетических цеолитах.

Фракции реактивного топлива, выделенные из конденсатов и имеющие не благоприятные низкотемпературные свойства (табл. 7.7), подвергали процессу депарафинизации с использованием карбамида. Количество карбамида, в зависимости от углеводородной природы топливной фракции, варьировалось в пределах 40-60% на сырье.

Депарафинизацию проводили в лабораторной механической мешалке при комнатной температуре. В качестве активатора и растворителя применяли изопропанол. Для усиления активирующих свойств изопропанола в него добавляли воду в количестве 5%. Время перемешивания 60 минут.

В результате получили авиатоплива марки Т-1 (табл. 7.7), по всем показателям соответствующие требованиям ГОСТа.

Данные показывают, что путем депарафинизации достигается улучшение низкотемпературной характеристики топлив до кондиции (-60°C), не ухудшая при этом других качеств.

Депарафинизацию проводили и с помощью адсорбции на синтетическом цеолите 5А.

Изучали влияние отдельных параметров на качество денормализата, в частности, на температуру начала кристаллизации.

Таблица 7.7.

Характеристика фракции авиакеросина Т-1

Показатели	Фракция газооконденсатов месторождений					
	Вуктыл 145-285°C		Ачак 145-290°C		Ефремовское 145-300°C	
	до де-пар	п/де-параф	до де-пар	п/де-параф	до де-пар	п/де-параф
Плотность при 20°C, кг/м ³	781	801	794	814	798	801
Фракционный состав, °C:						
Н.К.	130	145	138	140	138	143
10% (об)	150	156	148	156	160	164
50% --«--	195	197	180	190	196	199
90% --«--	255	262	243	248	255	255
98% --«--	272	278	257	263	272	275
Вязкость кинематическая, мм ² /с:						
при 20°C	2.03	2.05	1.63	1.57	1.7	1.81
при -40°C	--	10.14	--	6.68	--	8.9
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	43552	43266	43124	43224	--	43228
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива	--	1.46	--	0.3	--	0.27
Г-ра вспышки, определенная в закрытом тигле, °C	--	34	--	38	--	41
Г-ра начала кристаллизации, °C	-41	-60	-38	-60	-41	-60
Гермическая стабильность, в статических условиях при 150°C, 5 ч, концентрация осадка, мг на 100 см ³	--	н/к	--	н/к	--	н/к
Массовая доля ароматических углеводородов, %	--	14.2	--	2.3	--	1.8
Массовая доля ароматических углеводородов, %	--	19.3	17.6	21.5	19	21.7

Показатели	Фракция газооконденсатов месторождений					
	Вуктыл 145-285°C		Ачак 145-290°C		Ефремовское 145-300°C	
	доде-пар	п/де-параф	доде-пар	п/де-параф	доде-пар	п/де-параф
Концентр. фактических смол, мг/100 см ³	--	5,6	--	5,8	--	5,2
Содержание общей серы, %	--	0,046	--	0,02	--	0,07

В результате достигнуто снижение температуры начала кристаллизации фракции от -34°C до -56-63°C при выходе депарафината 91-88% соответственно.

Характеристика фракции до и после депарафинизации приведена в таблице 7.8.

Таблица 7.8.

Характеристика фракции топлива Т-1 конденсата до и после цеолитовой депарафинизации

Показатели	Свойство	
	до депарафинизации	после депарафинизации
Плотность при 20°C, кг/м ³	768,5	792,9
Коэффициент рефракции, n_D^{20}	1,4365	1,4415
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	1,49	1,59
t-ра начала кристаллизации, °C	-34	-60 н/к
Термическая стабильность, 5ч при 150°C, мг/100 см ³	13,0	10
Углеводородный состав, %:		
парафиновые	73,9	60,1
нафтеновые	14,9	22,8
ароматические	11,2	17,1

Данные табл. показывают, что в результате депарафинизации на молекулярных ситах возможно получить топливо с удовлетворительной низкотемпературной характеристикой.

Преимуществом процесса депарафинизации на молекулярных ситах перед карбамидной, в данном случае, является то, что в случае использования цеолита, кроме низкотемпературной характеристики топлива, наблюдается некоторое улучшение его термической стабильности, видимо, в результате затрагивания ситами высокомолекулярные гетероорганические соединения, содержащиеся в топливе.

7.3. СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

Как известно, химическая природа бензинов в настоящее время подвергнута детальному изучению вплоть до выделения отдельных индивидуальных углеводородов.

Керосиновые фракции, особенно газоконденсатные, относятся к малоизученным объектам. Между тем, знание химической природы этих топлив позволило бы не только квалифицированно направлять свойства и состав топлива и разрабатывать необходимые компоненты и присадки, а также новые эффективные методы их производства, как это в свое время было сделано для бензинов.

Методика изучения группового и структурно-группового углеводородного состава, заключается в разделении их на углеводородные группы путем адсорбционной хроматографии на силикагеле с последующей обработкой карбамидом полученной смеси парафино-нафтеновых углеводородов и расшифровкой нафтено-изо-парафиновых и ароматических групп углеводородов методами газожидкостной хроматографии и спектроскопии.

В качестве представительного образца выбирали фракции реактивных топлив ТС-1 и Т-1, выделенные из конденсата месторождения Вуктыл; Т-1 из конденсата Ефремовского и ТС-1 из конденсата Ачакского месторождений.

При адсорбционном разделении отобрали следующие группы углеводородов: 1) парафино-нафтеновые; 2) промежуточные между парафино-

Таблица 7.9

Характеристика 50-градусных фракций, выделенных из конденсата месторождения «Вуктыл»

Тем- пера- тур- ные пре- делы от- бора фрак- ций, °С	Вы- ход на кон- ден- сат, % мас	Плот- ность при 20°С, кг м ⁻³	Тем- пера- тура нача- ла кри- стал- лиза- ции, °С	Вяз- кость кине- мати- чес- кая при 20°С мм ² /с	Со- дер- жание об- щей серы % мас	Ко- эф- фи- ци- ент ре- фрак- ции.	Мо- леку- ляр- ная мас- са	Структурно-групповой состав (n-d-M)							RI $n_D^{20} - \frac{d}{2}$
								Сод-ние атома углерода				Число колец			
								C ₁	C ₂₋₄	C ₅	C ₆	K ₁	K ₂	K ₃	
140-190	20	767,5	-60 н/з	1,03	0,021	1,4288	126	7,35	37,55	30,20	62,45	0,116	0,596	0,48	1,04
190-240	13,5	797,3	-46	1,81	0,047	1,4397	140	2,58	53,86	51,28	46,14	0,05	0,96	0,91	1,04
240-290	11,2	822,7	-22	3,41	0,053	1,4519	169	1,82	58,67	56,85	41,33	0,04	1,24	1,2	1,04

нафтенной и ароматической; 3) ароматические; 4) смолистые вещества.

Полученную смесь парафино-нафтенных углеводородов подвергали разделению при помощи карбамида на углеводороды образующие и не образующие с ним комплекс.

Подсчеты структурно-группового состава пятидесяти-градусных фракций реактивного топлива Вуктылского газоконденсата (табл. 7.9). показывают, что с утяжелением фракционного состава доля углеродных атомов, приходящаяся на ароматические кольца, уменьшается примерно в 4 раза (от 7,35 до 1,82%). Доля атомов углерода, приходящаяся на нафтенные кольца при этом, увеличивается почти в 2 раза. Объясняется это, как следует и из таблицы, уменьшением от фракции к фракции числа ароматических и увеличением нафтенных колец.

На долю нафтенно-изопарафинов в топливах Т-1 Ефремовского и ТС-1 Ачакского газоконденсатов приходится примерно 70% общего количества углеводородов, содержащихся в указанных топливах. Ароматические углеводороды представлены легкой ароматикой.

Структурно-групповой анализ Ачакского газоконденсата показал, что в нафтен-изопарафинах доля атомов углерода, приходящаяся на парафиновые примерно в 2 раза превышает долю атомов углерода в нафтеновом цикле, а в группе ароматических углеводородов доля атомов углерода в ароматическом кольце значительно превышает долю атомов углерода в нафтеновом цикле, а также приходящуюся на парафиновые цепи.

Число ароматических колец составляет 0,85 из общего числа колец 1,52 у Т-1 Ефремовского и 1,008 из общего числа 1,49 у ТС-1 Ачакского газоконденсатов.

Для выделенных *n*-алканов определена закономерность распределения отдельных углеводородов методом газожидкостной хроматографии. Результаты показывают, что максимальное содержание *n*-алканов приходится на долю C_{11} - C_{13} . Для изоалканов это относится к C_{13} - C_{15} углеводородам.

Состав ароматических углеводородов топливных фракций газоконденсатов месторождений Ачак, Наип, Гугуртли, Бахар, Банка, Жданова был определен по ультрафиолетовым спектрам поглощения. Из данных, сведенных в табл. 7.10, следует, что ароматические углеводороды, содержащиеся в этих продуктах, в основном, представлены моноцик-

лическими. Содержание би- и трициклических (нафталиновых, фенантроновых) углеводородов незначительно.

Таблица 7.10.

Состав ароматических углеводородов по ультрафиолетовым спектрам поглощения

№ шифра	Наименование месторождения	Бензолные	Нафталиновые	Фенантроновые
438	«Банка- Жданова»	4,6	0,15	0,055
439	«Ачак»	5,1	0,15	0,019
440	«Бахар»	8,7	1,7	0,38
441	«Гугуртли»	7	0,32	0,18
442	«Наип»	11,6	1,0	0,33

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Нормативными документами предъявляются жесткие требования к качеству и составу дизельного топлива для быстроходных дизелей.

Вырабатываются трех видов дизельных топлив: для быстроходных двигателей (с числом оборотов коленчатого вала более 1000 об/мин), для двигателей средней быстроходности (500-1000 об/мин) и для тихоходных (до 500 об/мин).

Топливо по ГОСТу для быстроходных двигателей вырабатывается из малосернистых нефтей и представляет собой газойлевые или керосиносоляровые фракции, как правило, прямой перегонки или с содержанием до 20% продуктов каталитического крекинга.

Для двигателей, работающих при 500-1000 об/мин, в качестве дизельного топлива используют соляровое масло, получаемое прямой перегонкой нефти и представляющее собой фракцию с началом кипения 240-260°C, 55-60% которой выкипает до 350°C.

Типичная схема переработки нефти с получением фракций моторного топлива представляет собой обычную атмосферную перегонку.

Для расширения сырьевой базы производства дизельных топлив используются самые разнообразные органические соединения природного и синтетического характера. Так, предлагается использовать в качестве топлива для дизельных двигателей растительные масла, масло земляного ореха, этанол и метанол с добавками, повышающими цетановое число (64). Вместе с тем рассматривается вопрос о производстве синтетических топлив из сланцев и угля (65).

Газовые конденсаты большинства месторождений представляют ценнейший источник углеводородного сырья и могут использоваться в качестве сырья для получения топлив.

Большую актуальность приобретает проведение исследований дизельных фракций газоконденсатов, добываемых в различных регионах, что в свою очередь позволит путем организации самостоя-

тельной переработки газоконденсатного сырья обеспечить отдаленные районы топливом и отказаться от привозного дорогостоящего топлива.

8.1. ФРАКЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Основные физико-химические свойства фракций, выделенных из газоконденсатов (табл. 8.1) показывают, что фракции, выкипающие выше 160°C могут быть рассмотрены как дизельные топлива для быстроходных дизелей. Варьируя глубиной отбора (температура конца кипения) можно получить ту или другую марку топлива.

В табл. 8.2 и 8.3 приводятся данные, полученные в результате исследования фракций дизельных топлив, выделенных из газоконденсатов различных месторождений.

Данные табл. 8.2 свидетельствуют о том, что фракции $150\div 180\text{--}300^{\circ}\text{C}$ газоконденсатов по всем показателям соответствуют нормам ГОСТ на дизельное топливо зимней марки. Выход топлива в зависимости от фракционного состава исходного сырья колеблется до 40%.

Дизельному топливу летней марки соответствуют фракции $190\div 200\text{--}310\div 350^{\circ}\text{C}$ (табл. 8.3).

Арктическую марку топлива можно получить из газовых конденсатов Вуктылского, Лая-Вожского, Мастахского месторождений вследствие снижения температуры начала и конца перегонки (начало перегонки $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ и конец $270\text{--}290^{\circ}\text{C}$).

8.2. ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА ШИРОКОГО ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА (ШФС)

Авторы работы (67) в качестве дизельного топлива предложили газовые конденсаты месторождений Западной Сибири. Проведенные исследования и широкие эксплуатационные испытания автотракторной техники на этих газоконденсатах показали отсутствие нарушений в работе этой техники. Отмечено, что дымность отработанных газов при использовании газоконденсатного топлива на 8-10% меньше, чем при работе на дизельном топливе стандартном, вследствие меньшего содер-

Характеристика дизельных фракций газоконденсатов

Фракция, °С	Фракционный состав, °С			Вязкость кинематическая при +20°С, мм ² /с	Плотность при 20°С, г/см ³	Температура, °С			Содержание серы, %	Кислотность мКОН/100 мл	Углеводородный состав, %		
	10%	50%	90%			закипающая	понижения	выкипающая			ароматический	нафтеновый	парафиновый
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Месторождение «Русский хутор»													
170-330	190	238	298	--	--	--	-11-	--	--	--	--	--	--
170-340	201	240	299	3,0	0,7967	-18	-5	70	0,16	0,55	7,6	21,0	71,4
180-330	207	242	295	3,2	0,7960	-22	-10	76	--	1,46	13,6	11,2	75,2
180-350	220	251	327	3,62	0,7983	-2	-3	78	0,083	3,19	12,3	14,0	73,7
190-340	213	248	306	3,71	--	-8	-3	--	--	--	--	--	--
Месторождение «Бахар»													
160-320	192	243	300	--	0,8080	-16	--	--	0,055	3,95	7,7	27,7	64,6
170-310	202	244	290	2,85	0,8089	-19	-26	72	0,011	4,35	6,4	25,2	68,4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
170-340	206	247	307	3.57	0.8125	-8	-15	78	0.02	3.56	6,6	25,3	68,1
180-340	223	256	310	3.82	0.8179	-8	-12	80	0.015	2,97	5,6	22,3	72,1
170-385	208	260	332	3.7	0.8188	+2	-5	74	0.023	6,72	7,9	21,4	70,7
Месторождение «Вуктыл»													
170-350	199	236	318	3.15	--	-7	-28	--	0.061	--	--	--	--
170-320	198	230	289	2.84	0.8172	-23	-30	71	--	--	--	--	--
200-350	211	247	319	3.52	--	-7	-24	80	0.083	0,99	--	--	--
Месторождение «Южная»													
180-350	205	235	296	3.04	0.8172	-13	-23	76	--	3,5	--	--	--
200-350	--	258	320	4.0	0.8145	-10	-16	92	0.063	1,76	--	--	--
Месторождение «Пирсаат»													
160-330	188	227	297	--	0.8139	--	-20	62	--	4,56	12,0	33	--
170-340	192	230	305	2.78	--	-	--	--	--	--	--	--	--
180-330	208	236	274	3.21	0.8153	-54	-24	76	0.018	4,2	18,4	6,5	75,1
180-340	212	240	292	3.85	0.8256	-43	-20	82	0.043	3,83	21,0	10,6	68,4
180-350	215	246	320	4.17	0.8259	-44	-18	82	--	-3,47	16,8	5,4	77,8

Продолжение таблицы 8.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Месторождение «Мастах»													
135-310	176	218	288	2,1	0,8291	-39	--	31	0,009	--	32,5	48,3	19,2
160-КК	189	211	317	4,4	0,8533	-6	--	45	0,01	--	--	--	--
160-310	182	245	296	3,45	0,8410	-37	-26	43	0,01	--	32,7	46,7	20,6
160-290	181	226	274	2,4	0,8237	-56,5	-48	--	0,01	--	27,6	53,6	18,8
180-300	198	240	290	3,76	0,8521	-37	-28	65	0,01	--	30,2	50,6	19,2
Месторождение «Уренгой»													
100-КК	--	185	--	1,38	0,8121	-33	--	--	--	--	--	--	--
180-300	193	230	282	2,30	0,8250	-37	-25	56	0,01	--	--	--	--
160-300	155	199	245	2,24	0,8010	-41	-31	47	0,02	--	--	--	--
160-310	181	219	278	2,06	0,8080	--	--	44	--	--	--	--	--
Месторождение «Ср.Вилуй»													
120-290	131	170	260	1,54	0,8089	-41	-18	--	0,01	--	--	--	--
150-290	179	201	250	2,0	0,8160	-35	-22	30	0,01	--	--	--	--
Месторождение «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»													
180-300	185	207	268	2,35	0,8166	-32,5	-28	--	0,009	--	--	--	--

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
180- KK	197	253	318	3,7	0,8315	-1,0	--	--	0,011	--	--	--	--
230- 300	228	259	289	2,8	0,8205	-22	-18	---	0,007	--	--	--	--
230- KK	233	274	323	5,64	0,8370	+9	--	--	0,01	--	--	--	--
Месторождение «Булда-море»													
180- 300	183	235	280	3,11	0,8180	-32	-29	--	--	--	--	--	--
180- KK	205	265	365	4,82	0,8268	+8	--	--	-	--	--	--	--
230- 300	223	247	275	--	0,8288	-18	-2	--	--	--	--	--	--
230- KK	223	280	--	7,03	0,8302	16	--	--	--	--	--	--	--
Месторождение «Напп»													
180- KK	216	240	285	3,14	0,8209	-24	-19	81	0,02	--	--	--	--
160- 260	172	201	252	1,84	0,7974	-47	-38	42	--	--	--	--	--
Месторождение «Ачак»													
180- KK	207	239	268	2,58	0,8285	-30	-14	72	0,02	--	--	--	--
140- 290	148	180	243	1,63	0,7948	-44	-25	--	--	--	--	--	--
160- 260	175	192	224	1,75	0,7990	-54	-24	40	--	--	--	--	--
150- KK	161	200	260	2,47	0,7933	-43	-34	48	--	--	--	--	--

Продолжение таблицы 8.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
120- КК	128	178	245	1.61	0.7901	-45	-36	35	--	--	--	--	--
100- КК	120	175	240	1.41	0.7893	-48.5	-38.5	23	--	--	--	--	--
Месторождение «Итхуртин»													
180- КК	209	227	288	2.69	0.8999	-32	-27	72	---	--	--	--	--
120- 260	170	189	222	1.66	0.7928	-50	-49	44	--	--	--	--	--
Месторождение «Гфремовское»													
180- 310	--	241	288 (96%)	3.25	0.8106	-28	-11	54	0.038	--	--	--	--
180- 350	---	250	316 (96%)	3.59	0.8129	-24	-10	78	0.04	--	--	--	--
Месторождение «Банка-Жданова»													
180- 310	215	240	271	3.15	0.8073	--	-28	81	0.03	--	--	--	--
180- КК	216	240	285	3.52	0.8091	-49	-28	--	--	--	--	--	--
200- 300	218	234	265	2.87	0.8023	--	-26	76	0.03	--	--	--	--
Месторождение «Агран-Даг»													
200- 300	225	242	277	3.16	0.8063	-26	-22	92	0.06	--	--	--	--
200- 350	230	362	322	3.99	0.8090	-19	-12	97	0.09	--	--	--	--

Фракции газовых конденсатов, имеющих свойства ДЗ (66)

Показатели	ГОСТ 305 ДЗ	Месторождения											
		Бахар, фр 180-300°С	Дукан-ный фр 180-300°С	Вук-тыльское, фр 150-300°С	Печеро-городское фр 150-300°С	Ваней-висское, фр 150°С-КК	Кум-жинское, фр 150-300°С	Печеро-гож-винское фр 140-300°С	Кара-Кумское фр 180-300°С	Карим фр 180-300°С	Урен-гойское фр 180-300°С (скв 70)	Урен-гойское фр 180-300°С (скв 46)	Мас-тахское фр 180-300°С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Цета-новое число Фрак-ционный состав, °С	не менее 45	51,3	52,7	51,0	52,0	53,0	52,0	54,0	49,0	52,0	47,6	48,9	46,8
50% (об)	не выше 280	241	250	198	209	199	190	202	209	210	228	227	240
96% (об)	не выше 340	308	318	281	276	280	278	274	266	285	280	300	296
Вяз-кость кинематическая при 20°С, мм²/с	не менее 1,8-5,2	3,40	2,60	1,75	2,05	1,80	1,89	1,80	2,10	2,20	2,24	2,28	3,70

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Темпе- ратура, °C													
засты- вания	не выше -35	-38	-50	-35	-47	-53	-38	-40	-45	-37	-42	-39	
помут- нения	не выше -25	-14	-30	-25	-27	-34	-32	-31	-36	-38	-25	-39	
вспыш- ки	не ниже 35	42		48	54	50	46	40	64	50	58	55	31
Содер- жание, % мас													
общей	не более 0,2	0,06		0,037	0,044	0,46	0,40	0,026	0,06	0,05	0,01	0,01	0,009
серы	не более 0,01	отс	отс	0,003	0,01	0,22	0,20	0,008	отс	отс	отс	отс	отс
меха- ничес- ких приме- сей	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс
воды	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс	отс

Продолжение таблицы 8.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
фрак- ционес- кисл смет мл 100 мл	не более 80	--	--	15	10	11	20	--	--	--	--	--	--
кисл- лот- ность, мл КОН 10 0 мл	не более 8	--	--	2,60	1,0	2,1	1,6	0,48	0,57	0,57	0,07	0,071	--
Плот- ность при 20°C, г/см	не более 0,840	0,818	0,7985	0,7897	0,7888	0,7987	--	0,7866	0,7979	0,8019	0,8273	0,8231	0,8521
Выход фрак- ции, %	--	41,7	39,4	26,2	33,0	29,4	--	39,4	31,5	31,6	--	--	--

Таблица 8.3

Фракции газовых конденсатов, имеющие свойства ДЛ и ДА (66)

По- каза- тели	100% 305, 82 ДЛ	Месторождения											100% 305, 82 ДА	Месторождения			
		На- пи- 190 С- КК	Альк- фр 190 С- КК	Гу- гир- ли 190 С- КК	Ка- ма- мале 160 фр 210- 350 С	Ка- ма- кум 160 фр 200- 350 С	Ма- ма- кос фр 150 С	Пе- бе- кос фр 150- 310 С	Гф- ре- кос фр 180 310 С	Гф- ре- кос фр 180- 350 С	Рв- око фр 180- 330 С	На- ма- кос фр 150- 360 С		Вук- пале ское фр. 150- 270 С	Дая- Вос- ское фр 150 С- КК	Ва- сти- кос фр 150 С- КК	Ма- ма- кос фр 160- 290 С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Не- ко- но- ное чис- ло фрак- ций, всес- тав. г	не ме- нее 15	50	50	50	58	53	63	58	48	50	47	41	не менее 45	49	52,2	54	45,6
300° (об)	не вы- ше 280	240	239	227	278	260	247	238	241	250	242	221	не выше 255	176	188	182	226
900° (об)	не вы- ше 360	292	279	288	360	330	355	306	288	316	295	360	не выше 330	235	251	262	289

Продолжение таблицы 8.3.

[illegible]

Продолжение таблицы 8.3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
об- шей серы	не бо- лее 0,2- 0,5	0,02	0,02	--	0,05	0,04	0,02	0,004	0,038	0,04	--	0,02	не более 0,2- 0,4	0,031	0,014	0,09	0,01
мер- кап- тано- вой серы	не бо- лее 0,01	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	не более 0,01	0,003	отс	0,001	отс
фак- ти- чес- ких смол, мг./ ЮЮ мл	не бо- лее 40											28,0	не более 30	--	6,0	18,0	отс
Кис- лот- ность мг KOH /100 мл	не бо- лее 5,0											0,924	не более 5,0	1,4	3,4	1,1	--
Плот- ность при 20°C, г/см ³	не бо- лее 0,860	0,8209	0,7959	0,7919	0,8167	0,8045	0,8030	0,8079	0,8106	0,8129		0,7960	не более 0,830	0,7764	0,7872	0,7783	0,8237

жания высококипящих углеводородов. Существенным недостатком этих топлив считается пониженная вязкость. Поэтому необходимо для этих топлив отработать оптимальный фракционный состав.

Для этого исследовали различные фракции газоконденсатов многих месторождений и определили, что температура начала перегонки дизельных топлив ШФС не должна быть ниже 80°C (66,68,69).

Несмотря на это, вопрос минимальной вязкости дизельных топлив ШФС подлежит решению. В ПО «Норильскгазпром» при получении дизельного топлива ШФС для увеличения кинематической вязкости в него добавляли 25 об. машинного масла (70). Авторами не указывается количество фактических смол в получаемом таким путем топливе, хотя с уверенностью можно сказать, что в данном случае достижение требований ГОСТа по одному параметру приводит к его нарушению по другому. Таким образом, считаем, что только применением присадок можно получить топливо, удовлетворяющее требованиям современного двигателя с одновременным расширением сырьевых ресурсов за счет расширения фракционного состава.

8.3. УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ШФС

Проводили исследования по улучшению эксплуатационных характеристик дизельных топлив ШФС. В первую очередь эти исследования относились к области улучшения вязкостных (противоизносных) свойств топлив, снижения температуры застывания и повышения цетановой характеристики.

В качестве противоизносной присадки апробировали полиизобутилен молекулярной массой 10000, производимый Сумгаитским ПО «Оргсинтез». В качестве топлива использовали фракцию Уренгойского конденсата (скв. 138) с интервалами кипения 90-310°C и кинематической вязкостью 1,3 сСт при 20°C.

Изменение физико-химических свойств фракции в зависимости от содержания полиизобутилена представлено в табл. 8.4 и на рис. 8.1.

Введение полиизобутилена позволяет повысить противоизносные свойства топлива и снизить его температуру застывания на 9°C. Однако, при этом резко возрастает количество фактических смол и при введении

0,4-0,85% мас. присадки количество их достигает 430 мг 100 мл топлива.

Таблица 8.4.

Изменение свойств дизельного топлива в зависимости от содержания полиизобутилена

Показатели	Содержание полиизобутилена, % мас					
	0	0.2	0.4	0.85	1.2	1.7
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	1.4	1.55	1.7	2.0	2.3	2.7
Температура, °C						
понижения	-18	-18	-18	-19	-19	-19
застывания	-39	-40	-41	-43	-45	-48
Количество фактических смол, мг 100 мл топлива	30	150	240	430	630	--

В связи с этим исследования направляли на подбор присадок на базе сополимеров эфиров и α -олефинов; полимеров метакрилонитрила и спиртов C_{10} - C_{16} , позволяющих снизить количество фактических смол в топливе.

Молекулярная масса вязкостных полимерных присадок составляла 2000-10000. Результаты исследований приведены в табл. 8.5, 8.6.

При сравнении присадок сополимера эфира метакриловой кислоты с α -олефином и полиизобутиленом видно, что, хотя количество фактических смол при добавлении первой присадки меньше, однако низкотемпературные свойства хуже. Присадки же сополимера метакриловой кислоты (МАК) и спиртов C_{10} - C_{16} (табл. 8.6) превосходят полиизобутилен по показателям фактических смол и не уступают ему по депрессорным свойствам. Хотя и в этом случае количество фактических смол остается выше нормы.

В целях снижения смолообразования, противоизносную присадку использовали в сочетании с антиокислителем. В результате этого количество фактических смол уменьшилось на 25%, депрессорные свойства не ухудшились. Однако достичь показателей, предусмотренных ГОСТом по смолам, и в этом случае не удалось (табл. 8.7).

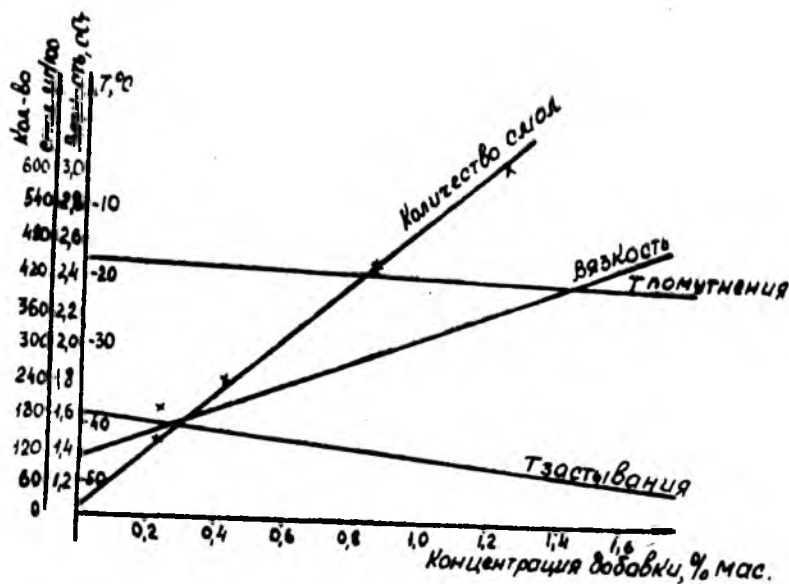


Рис. 8.1. Влияние концентрации добавки на свойства дизельного топлива (полиизобутилен)

Таблица 8.5.

Изменение свойств дизельного топлива от введения присадки сополимер
эфира и α -олефина

Показатели	Содержание присадки, % мас			
	0,0	0,3	0,6	0,9
Вязкость кинематическая при 20°C, мм²/с	1,40	1,44	1,52	1,58
Количество фактических смол, мг/100 мл	30	150	200	285
Температура, °C:				
застывания	-39	-40	-41	-42
помутнения	-18	-18	-18	-18

Таблица 8.6.

Изменение свойств дизельного топлива от введения присадки
сополимер МАК и спиртов $C_{10}-C_{16}$

Показатели	Содержание присадки, % мас			
	0,0	0,3	0,6	0,9
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	1,40	1,45	1,52	1,60
Количество фактических смол, мг/100 мл	30	145	190	270
Температура, °C:				
застывания	-39	-42	-45	-47
помутнения	-18	-18	-19	-20

Таблица 8.7.

Изменение свойств дизельного топлива от введения присадки сополимер
МАК и спиртов $C_{10}-C_{16}$ в сочетании с антиокислителем

Показатели	Содержание присадки, % мас			
	0,0	0,3	0,6	0,9
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	1,40	1,45	1,52	1,60
Количество фактических смол, мг/100 мл	30	115	140	210
Температура, °C:				
застывания	-39	-42	-45	-47
помутнения	-18	-18	-19	-20

Известно, что смолы (до определенной концентрации) способствуют улучшению противоизносных свойств топлива. Поэтому необходимо связать эти два параметра в целях определения их оптимальных величин.

Для перевода дизельного топлива с летней марки на зимнюю проводили работы по подбору присадки, обладающей депрессорными свойствами.

Проведенные исследования позволили выделить присадку АзНИИ-продукт конденсации нафталина с двумя молекулами хлорпарафина в присутствии хлористого алюминия.

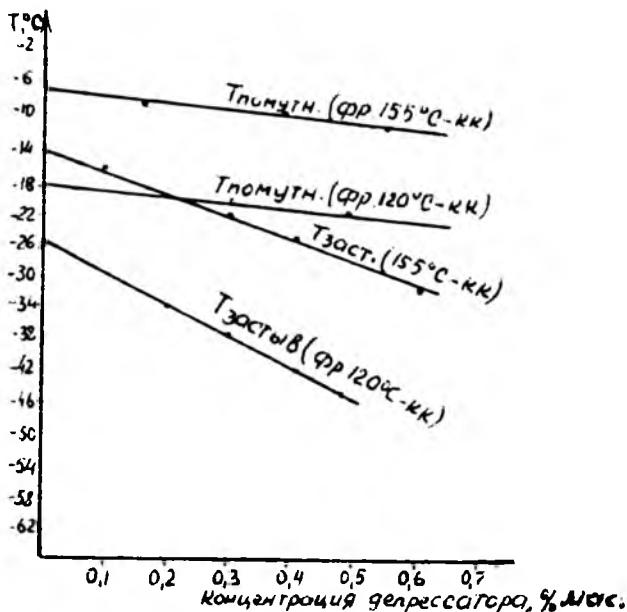


Рис. 8.2. Зависимость изменения температуры застывания и помутнения газоконденсатных дизтопливных фракций от введения депрессатора (АзНИИ)

Для исследования изменения температуры застывания в качестве базового топлива изучали фракции 120°С-КК и 155°С-КК, выделенные из конденсата Мастахского месторождения (скв. 30). Температура застывания этих фракций соответственно равна -26 и -15°С, температура помутнения -19 и -7°С.

Зависимость изменения температур застывания и помутнения указанных фракций от введения присадки АзНИИ представлена на рис. 8.2. Как видно из рисунка, максимальный температурный градиент составляет 14-16°С. В результате этого фракция 120°С-КК удовлетворяет требованиям на зимнее топливо. В связи с высокой температурой застывания (-15°С) фракция 155°С-КК не соответствует ГОСТу на зимний вид топлива, хотя и в этом случае значительно улучшается прокачиваемость дизельного топлива в топливной системе.

Вместе с тем, снижая температуру застывания фракций дизельного топлива, депрессатор незначительно снижает температуру помутнения.

Это явление хорошо объясняется механизмом действия депрессатора. Наличие депрессатора не препятствует образованию мельчайших кристаллов парафина при низких температурах. Однако после образования этих кристаллов на их поверхности адсорбируется депрессатор, создавая пограничный смазывающий слой, который препятствует агрегированию мелких кристаллов в кристаллическую решетку. В связи с этим депрессатор не способен снизить температуру помутнения топлива (стадия зарождения кристаллов), но сдвигает температуру его застывания (стадия образования кристаллической решетки).

Существующие присадки, повышающие цетановую характеристику, как было сказано ранее, обладают рядом недостатков, наиболее существенными из которых являются пожаро- и взрывоопасность (для нитропроизводных) при их использовании, сложность синтеза и применение дорогостоящих реагентов.

В связи с изложенным при подборе присадки и составления композиций руководствовались соображениями доступности соединений и безопасности их применения.

Из всех исследуемых образцов присадок следует выделить фракцию кислородсодержащих продуктов, являющихся отходом нефтехимического производства. Результаты исследований представлены на рис. 8.3.

В качестве исследуемых образцов дизельных топлив изучали фракцию 120-280°C Южно-Соленинского месторождения с базовым цетановым числом 37 и фракцию 150-320°C Карачаганакского месторождения с базовым цетановым числом 53.

Как видно из рис. 8.3 максимальный эффект по повышению цетановой характеристики достигается при введении добавки в количестве 10% масс. Добавка состоит, в основном, из четырех компонентов, ни один из которых не является носителем высокоцетановой характеристики. В данном случае проявляется эффект синергизма. Причем наибольший эффект достигается при введении композиции в низкоцетановое топливо (увеличение цетанового числа достигается 13 пунктов).

Применение композиции подобного рода позволит, с одной стороны, решить проблему использования дизельных топлив широкого фракционного состава, имеющих низкие цетановые характеристики, с другой стороны, утилизировать промышленные отходы.

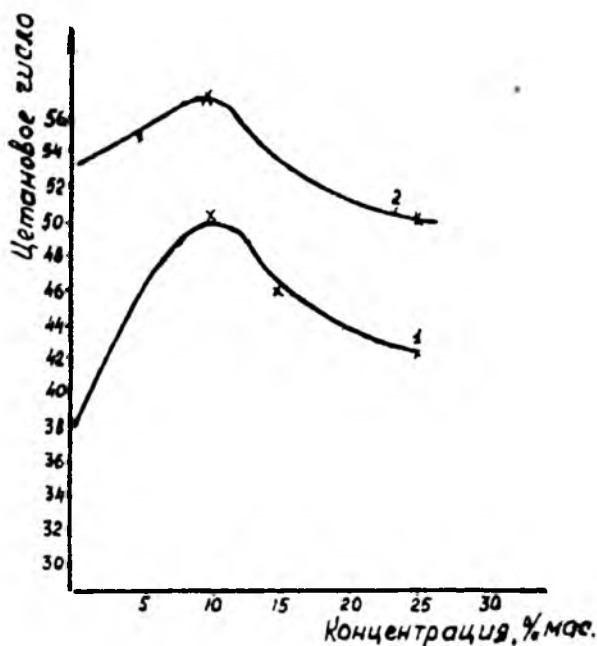


Рис. 8.3. Зависимость изменения цетановой характеристики топлива от концентрации добавки.

ОП-побочный продукт производства окиси пропилена

8.4. СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Для проведения стендовых испытаний были подготовлены образцы дизельных топлив стандартных (проба 2 и 3 ДЛ) и широкого фракционного состава (проба 1 и 4 ГШЛ) из газовых конденсатов месторождений Азербайджана (табл. 8.8).

Для увеличения противоизносных свойств в пробу N 4 было введено 0,5% вязкостной присадки на базе сополимера МАК и спиртов C_{10} - C_{16} в сочетании с антиокислителем.

Таблица 8.8.

Физико-химические свойства проб дизельного топлива

Показатели	Проба N			
	1	2	3	4
Цетановое число	34	45	45	35
Фракционный состав, °C:				
50% _н (об)	170	260	236	155
96% _н (об)	296	320	332	312
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	1.50	1.62	2.10	1.38
Температура, °C:				
застывания	-21	-10	-12	-26
помутнения	-13	-5	-5	-17
Содержание общей серы, %	0.006	0.100	0.017	0.0006
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	37	41	40	28
Испытание на медной пластинке	выд	выд	выд	выд
Содержание механических примесей	отс	отс	отс	отс
Содержание воды	отс	отс	отс	отс
Содержание фактических смол, мг/100 мл	18	31	23	44
Кислотность мг KOH/100 мл	2.75	2.28	0.028	0.031
Йодное число, г/100 мл	1.71	1.68	1.40	1.80
Зольность, %	0.004	0.0036	0.004	0.0087
Кокемоность 10%-ного остатка, % масс	0.11	0.11	0.11	0.0063

Стендовые испытания проводили на экспериментальной установке в лаборатории автотракторных дизелей Челябинского политехнического института.

Целью стендовых испытаний дизеля являлось определение его основных показателей, характеризующих рабочий цикл дизеля при работе на газоконденсатных топливах. При испытаниях оценивали мощностные показатели, характеризуемые эффективной мощностью дизеля N_e и средним эффективным давлением P_e ; экономические показатели часовым расходом топлива и удельным эффективным расходом топлива G_t ; показатель, косвенно характеризующий тепловую

напряженность двигателя, температура отработанных газов t_r ; показатели, характеризующие газовые нагрузки на детали двигателя - максимальное давление газов в цилиндре двигателя $P_{\max}$, максимальная быстрота нарастания газов в цилиндре двигателя $W_{p.\max}$.

В качестве объекта исследований был выбран многоцелевой дизель Д-6 производства Уральского турбомоторного завода. Дизель Д-6 имеет открытую камеру сгорания. Этот способ смесеобразования наиболее чувствителен к виду топлива, что и определило выбор для испытаний дизеля Д-6.

Методика стендовых испытаний предусматривала получение основных показателей работы дизеля, топливной аппаратуры и выбор необходимой контрольно-измерительной аппаратуры.

Во время стендовых испытаний снимались нагрузочные характеристики дизеля Д-6, поскольку они наиболее полно раскрывают особенности рабочего цикла при работе дизеля на различных видах топлива.

Испытуемые газоконденсатные топлива отличаются по плотности от стандартных образцов топлива на 6-8%. Так как плотность определяет цикловую подачу топлива, то в соответствии с этим при работе дизеля на газоконденсатных топливах наблюдается снижение мощности на 2%.

Такое колебание мощностных показателей характерно и при работе дизеля на различных видах дизельного топлива, которые отличаются плотностью. В случае необходимости мощностные показатели можно восстановить увеличением цикловой подачи топлива, что обеспечивается перерегулировкой топливного насоса высокого давления на увеличение хода регулирующего органа.

Однако в практике эксплуатации колебания мощностных показателей дизелей из-за различной плотности практически не ощущаются, так как дизели, в основном, работают на частичных нагрузках. Поэтому нецелесообразно производить перерегулировку двигателя при переводе его на газоконденсатное топливо.

Одинаковые мощностные показатели дизеля обеспечиваются при различных часовых расходах топлива, что говорит о различной экономичности рабочего цикла в зависимости от вида топлива.

Наиболее экономичный рабочий цикл обеспечивается на пробах N 1 и 4 (показатели рабочего цикла на этих пробах одинаковы). Экономичность рабочего цикла на пробах N2 и 3 соответствует экономичности на стандартном нефтяном дизельном топливе. Меньшим

часовым расходам соответствуют и меньшие удельные эффективные расходы газоконденсатных топлив проб N 1 и 4.

Это позволяет сделать вывод, что экономические показатели двигателя на газоконденсатных топливах не уступают таковым при работе на нефтяном дизельном топливе.

При работе на газоконденсатных топливах наблюдается тенденция к снижению температуры отработанных газов, что говорит об удовлетворительной тепловой напряженности дизеля.

На всех испытываемых образцах максимальное давление газов в цилиндре двигателя и быстрота их нарастания практически одинаковы. Следовательно, элементы двигателя будут испытывать практически одинаковые нагрузки.

Здесь необходимо отметить, что одинаковые газовые нагрузки обеспечиваются на топливах с различными цетановыми числами. Это происходит вследствие изменения моментов воспламенения топлив. Запоздывание воспламенения топлив с пониженным цетановым числом сдвигает характеристику выгорания топлива в направлении увеличивающихся объемов надпоршневой полости, что и способствует предотвращению увеличения газовых нагрузок при работе дизеля на пробах N 1 и 4. На всех испытываемых топливах пуск и рабочий цикл дизеля протекал удовлетворительно.

8.5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

8.5.1 УСТАНОВКИ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ АЗЕРБАЙДЖАНА

Схема и технология процесса переработки рассчитаны на газоконденсатное сырье месторождения «Булла-море».

Место переработки - реконструированная установка Азербайджанского газоперерабатывающего завода.

Схема установки с учетом внесенных изменений приведена на рис. 8.4, согласно которой нестабильный конденсат из головных сооружений (ГС) Дашигиля поступает в приемные газосепараторы (С-1) завода.

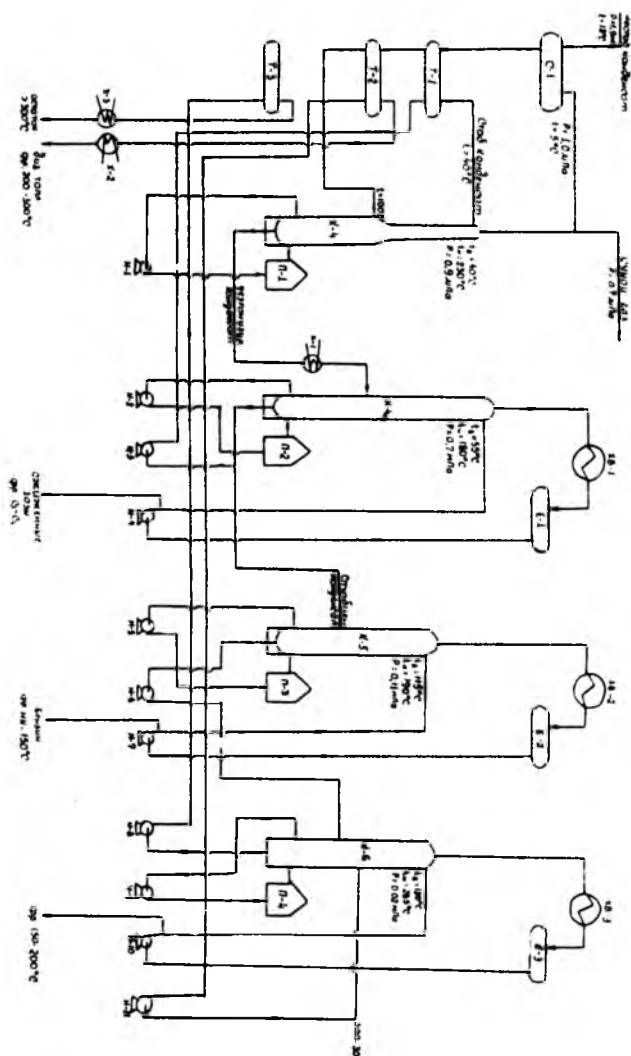


Рис. 8.4. Принципиальная схема установки переработки нестабильного газового конденсата месторождения "Булла-море" (АзГПЗ)

В теплообменниках конденсат, подогреваясь до температуры 100°C за счет тепла нижнего и бокового продукта колонны К-6, поступает в адсорбер К-4. Температура верха и низа колонны поддерживается циркулирующей части кубового продукта через трубчатый подогреватель П-1.

Избыток нижнего продукта абсорбера К-4 подается в К-4а. Пары верха К-4а пропан-бутановая фракция, пройдя холодильник ХВ-1, отводится с установки.

С низа колонны К-4 а стабильный конденсат подается в К-5. Здесь при $P=0,11$ МПа происходит выделение бензиновой фракции НК- 150°C . Пары фракции НК- 150°C выходят с верха К-5 при температуре $t=115^{\circ}\text{C}$, проходят холодильник ХВ-2 и с температурой 40°C поступают в емкость орошения Е-2. Отсюда часть бензиновой фракции насосом Н-7 подается в колонку К-5 в качестве орошения, а балансовый избыток насосом Н-7 откачивается в товарный парк в качестве готовой продукции.

Тепло в колонку К-5 сообщается рибойлированием кубового продукта через печь П-3. Для этого часть фракции 150°C -КК забирается из куба колонны насосом П-5 прокачивается через П-3.

Избыток кубового продукта фр. 150°C -КК забирается насосом Н-6 и поступает в колонну К-6 на 4-ую тарелку. В колонне К-6 при $P=0,02$ МПа происходит разделение фракции 150°C -КК на три фракции: фракция $150-200^{\circ}\text{C}$, выходящая с верха колонны в виде паров, фракция $200-320^{\circ}\text{C}$, выходящая в жидком состоянии с 11-й либо 7 тарелки (боковой погон); фракция, выкипающая $\geq 320^{\circ}\text{C}$, выходящая в жидком состоянии с низа колонны.

Пары фракции $150-220^{\circ}\text{C}$ при температуре 180°C выходят с верха колонны, проходят холодильник ХВ-3 и поступают в емкость орошения П-3. Отсюда часть продукта забирается насосом П-10 и подается в колонну К-6 в виде орошения. Другая часть фракции насосом Н-10 откачивается в товарный парк.

Боковой погон колонны К-6 фракция $200-320^{\circ}\text{C}$ с 11-й либо 7-й тарелки при температуре 225°C забирается насосом и подается в трубное пространство теплообменника Т-2, где охлаждается до температуры 60°C , проходит погружной холодильник и откачивается в товарный парк.

Кубовый продукт колонны К-6 фракция выше 320°C - при температуре 285°C забирается насосом П-8 и подается в трубное

пространство второго по ходу теплообменника Т-3, где охлаждается до температуры 90°C, отдавая свое тепло сырью установки. Затем фракция >320°C поступает в погружной холодильник, где доохлаждается до температуры 80°C и выводится с установки.

8.5.2 УСТАНОВКА ПЕРЕРАБОТКИ УРЕНГОЙСКОГО КОНДЕНСАТА

Была запроектирована монтажно-технологическая часть технического проекта Уренгойского конденсатоперерабатывающего завода.

Мощность установки 665 тыс. т/год нестабильного конденсата. На установке было предусмотрено проектирование узла получения пропана, возвращаемого на промысел для использования в качестве хладагента.

На установке предусмотрено получать автобензин А-76, реактивное топливо ТС-1, дизельное топливо широкофракционного состава (ДА), компонент котельного топлива, пропана, бутана, сухого газа.

Для переработки конденсата принята схема комбинированной установки стабилизации и переработки конденсата на моторные топлива с узлом получения пропана.

Стабилизация конденсата производится в двух колоннах причем дестанизация осуществляется стабильным конденсатом.

Для получения пропана используется пропан-бутановая фракция колонны стабилизации К-2 (рис. 8.5).

Для переработки стабильного конденсата на моторные топлива принята двухколонная схема: стабильный конденсат отбензинивается в К-4, разделение отбензиненного конденсата на три фракции производится в К-5.

Принятая комбинированная схема дает возможность максимально использовать тепло и холод всех отходящих потоков для нагрева сырья колонны, охлаждения адсорбента и отходящих продуктов.

В соответствии с заданием запроектированная установка имеет 15%-ный резерв мощности.

Широкое применение аппаратов воздушного охлаждения дает возможность исключить применение воды для охлаждения продуктов.

Установка конструктивно состоит из следующих блоков:

- блок колонн

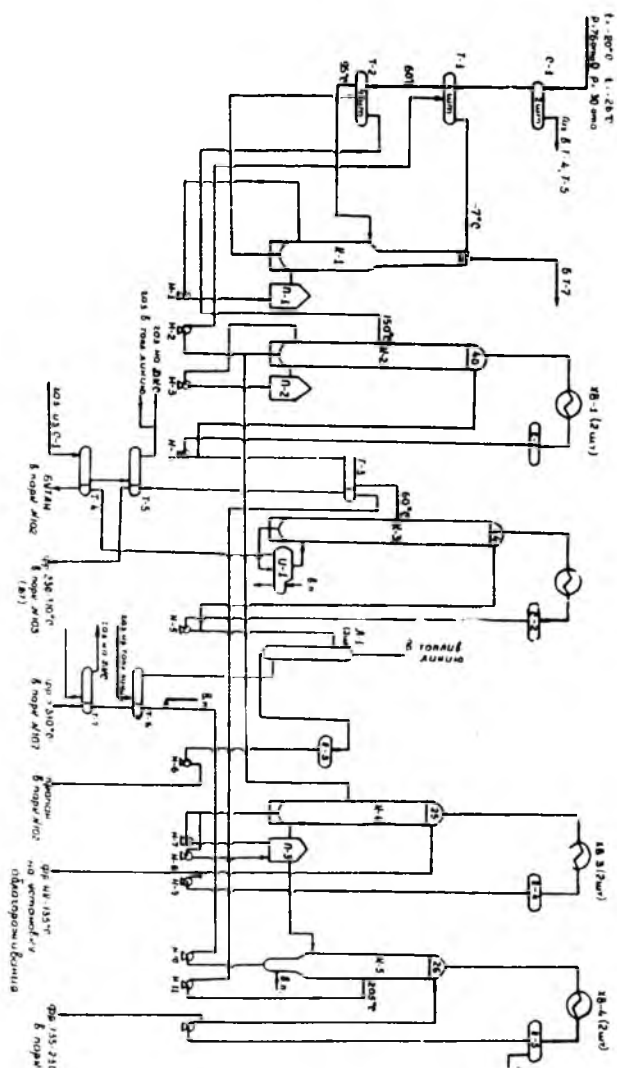


Рис. 8.5. Принципиальная схема комплексной переработки газоконденсатов Западной Сибири (Уренгой)

- блок печей
- блок АВО и теплообменников
- блок емкостей
- горячая насосная
- холодная насосная
- операторная

Учитывая климатические условия Севера, вся аппаратура расположена в обогреваемых и вентилируемых помещениях. Для удобства обслуживающего персонала предусмотрены тепловые переходы между блоками.

8.5.3 ПРОМЫСЛОВАЯ МАЛОГАБАРИТНАЯ УСТАНОВКА ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА (МИНИ-КПЗ «МАСТАХ»)

Установка предназначена для переработки газовых конденсатов и нефти с целью получения моторных топлив в условиях Крайнего Севера, где доставка топлив, а также транспортировка и утилизация добываемого углеводородного сырья сопряжены с большими трудностями.

Отличительной чертой установки является то, что технологической схемой предусматривается использование испарителей вместо ректификационной колонны. Это обеспечивает простоту технологического оформления процесса, снижение капитальных затрат и повышение качества получаемых продуктов.

Процесс переработки заключается в перегонке газового конденсата и нефти в выпарных емкостях - испарителях методом постепенного испарения при непрерывном подогреве.

Сырье-газовый конденсат, нефть - поступает на прием насосов Н-1 или Н-2 и закачивается небольшими порциями в одну из выпарных емкостей ЕВ-1 и ЕВ-2 на 2,3 объема емкости (рис. 8.6).

Сырье подогревается с помощью теплоносителя (водяного пара с промышленной котельной), подаваемого в змеевик емкости ЕВ-1 или ЕВ-2.

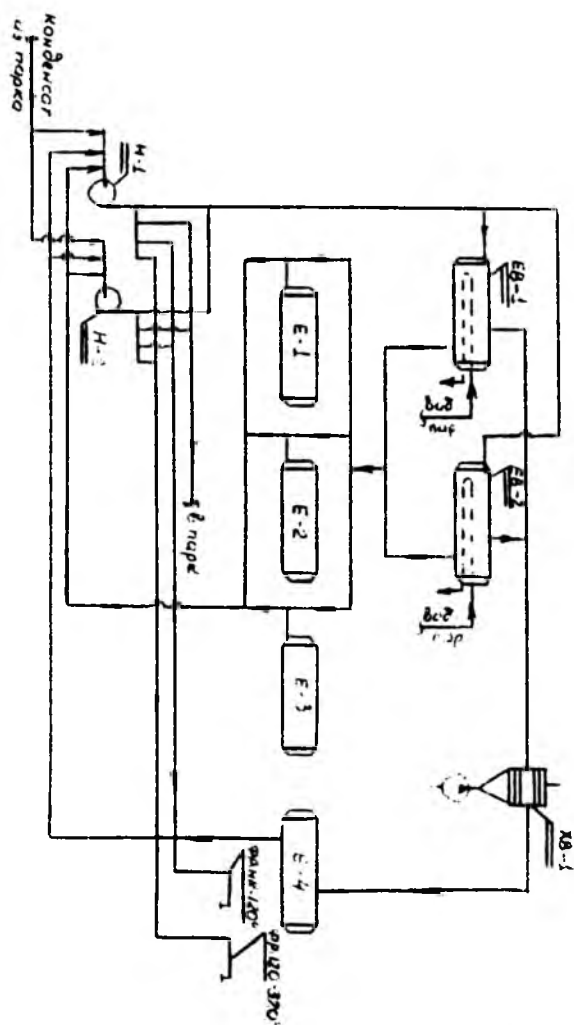


Рис. 8.6. Установка переработки конденсата для отдаленных районов Севера (Мастах-Якутия)

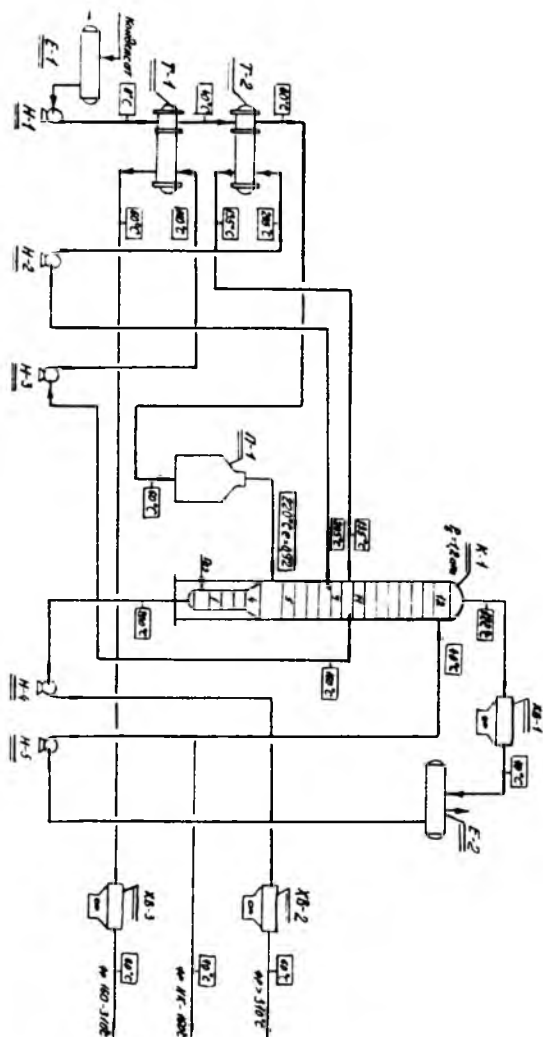


Рис. 8.7. Принципиальная технологическая схема установки переработки конденсата Мастахского ГКМ

По мере подъема температуры в выпарной емкости отгоняются пары бензина, которые проходят конденсатор-холодильник ХВ-1, охлаждаются до температуры 30°C и ниже и поступают в емкость Е-4.

Отбензиненный остаток самотеком сливается в одну из емкостей охлаждения Е-1, Е-2 или Е-3, где самоохлаждается до температуры 60°C и ниже.

Бензиновая фракция, полученная на установке (на примере газового конденсата Мастахского месторождения Якутии), характеризуется октановым числом 76-77 по моторному методу.

Отбензиненный остаток соответствует газоконденсатному дизельному топливу ШФС, а в случае наличия в исходном сырье примесей нефти-газоконденсатному легкому котельному топливу (ТУ 51-898-80).

Процесс разработан во ВНИПИгаз совместно с ПО «Якутгазпром» и внедрен на Мастахском месторождении Якутии. В результате обеспечивается: полная утилизация и комплексное использование газовых конденсатов; выработка недорогостоящих в условиях Севера топлив; удовлетворение собственных нужд в различных видах топлив; снижение количества ввозимых дорогостоящих топлив; охрана окружающей среды.

Для Мастахского промысла спроектирована также установка колонного типа (рис. 8.7).

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ

Благодаря высокому содержанию светлых продуктов, отсутствию смолистых соединений и различных примесей металлов, газовые конденсаты являются благоприятным сырьем для получения различных ароматических и парафиновых углеводородов. Причем выбор направления использования диктуется прежде всего углеводородным составом данного конденсата. Так, на базе конденсатов метанового основания можно получать парафиновые углеводороды, являющиеся в свою очередь, сырьем для синтеза целого ряда ценных продуктов. Одним из этих продуктов являются органические соединения, содержащие в своем составе различные функциональные группы. К их числу относятся и аминоспирты, которые могут использоваться как ингибиторы коррозии, антиоксиданты нефтепродуктов, лекарственные препараты и т.д.

В литературе описаны различные способы получения аминоспиртов. Например, аминоспирты с числом углеродных атомов C_8-C_{24} получают взаимодействием эпоксидов с амиаком и водой в условиях повышения температур и давлений (72). Широко применяется метод получения аминоспиртов с числом углерода C_4-C_{10} , заключающийся в взаимодействии органических окислов с амиаком или аминами (73).

Учитывая вышесказанное и с целью выбора направления рационального использования *n*-парафиновых углеводородов, выделенных из газовых конденсатов, проводили исследований по получению высокомолекулярных аминоспиртов на базе газовых конденсатов, которые осуществляли по схеме:

n-парафин фракции газоконденсата-хлорпарафины-аминоспирты.

В качестве сырья были взяты фракции 140-165°C и 240-260°C, выделенные из парафинистого газового конденсата месторождения «Шатлык».

Промежуточные соединения - хлорпарафины получали фотохимическим хлорированием исследуемых фракций молекулярным хлором. Реакцию вели в оптимальных условиях получения монохлорпроиз-

водных, отработанных на примере хлорирования н-гептана. Это: молярное соотношение углеводород:хлор-3:1; температура -близкая к температурам кипения хлорируемых фракций; скорость подачи хлора - 0,2 моля в час.

Физико-химическая характеристика синтезированных хлорпарафинов приведена в таблице 9.1.

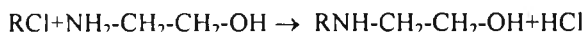
Таблица 9.1.

R-Cl	Температура кипения, °C	Молекулярная масса	Показатель преломления.
R=C ₈ -C ₁₀	170-240	156	1.4370
R=C ₁₂ -C ₁₅	200-300	204	1.4400

Дальнейший синтез высокомолекулярных аминоспиртов осуществляли по методике (74), заключающейся во взаимодействии монохлорпарафинов с низкомолекулярными аминоспиртами. В качестве последнего использовали моноэтаноламин (МЭА) марки «ч», $d_4^{20} = 1,019$, $n_D^{20} = 1,456$.

Опыты проводили в стеклянном реакторе с пневмоперемешиванием при температуре, не превышающей температуру кипения МЭА (170°C), в течение 15 часов.

В результате взаимодействия хлорпарафинов с МЭА, протекающего по реакции:



образуются соединения с двумя функциональными группами в молекуле:

осн- и вторичной аминогруппой.

Характеристика полученных N-алкилэтаноламинов приведена в табл. 9.2.

Из данных табл. 9.3 следует, что химическая формула синтезированного аминоспирта, рассчитанная по результатам анализа элементного состава его, соответствует формуле, рассчитанной теоретически с учетом среднего значения числа углеродных атомов в молекуле исходной углеводородной фракции (C₉ и C₁₄).

Таблица 9.2.

R-NH-CH ₂ -CH ₂ -OH	Температура кипения, °C	Молекулярная масса	Показатель преломления.
R=C ₈ -C ₁₀	270-280	188	1.4660
R=C ₁₃ -C ₁₅	320-330	235	1.4680

Таблица 9.3

Методика	Элементный состав, % мас.				Химическая формула
	C	H	N	O	
эксперимент	75.93	14.64	5.12	4.32	C _{14.9} H ₁₄ N _{0.9} O _{0.6}
расчетный	74.73	13.61	5.44	6.22	C ₁₆ H ₁₈ N ₁ O ₁
эксперимент	72.49	14.33	7.12	6.06	C _{11.4} H _{26.6} N _{0.9} O _{0.7}
расчетный	70.58	13.36	7.49	8.55	C ₁₁ H ₂₅ N ₁ O ₁

Для определения структуры синтезированных соединений был использован и метод ИК-спектроскопии.

Обнаруженные широкие интенсивные полосы в области 3200-3300 см⁻¹ указывают на наличие NH-и OH-групп. Пики 860 и 1220 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям соответственно аминной и гидроксильной групп. Валентным колебаниям связи C-N соответствуют полосы 1060 и 1120 см⁻¹. Все это указывает на вторичное происхождение аминогруппы. Полосы 2860, 2940 и 1380, 1470 см⁻¹ соответствуют валентным и деформационным колебаниям метильной и метиленовой групп (75).

Синтезированные аминоспирты испытали как антиокислительные и биоцидные присадки к топливам.

Испытание как антиокислителя проводили по ГОСТу 1802-66 на аппарате ТСРТ-2 при температуре 150°C в течении 5 часов. Результаты испытаний приведены в табл. 9.4, из которой видно, что введение N-алкилетаноламинов (R=C₁₃-C₁₅) в топливо Т-1, приводит к значительному уменьшению осадкообразования. Минимальное количество осадка (4.4 мг/100 мл топлива) выпадает при концентрации присадки 0,1%.

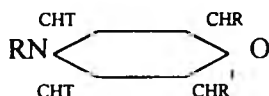
Таблица 9.4

Наименование	Осадок. мг/100 мл	Растворимые смолы. мг/100 мл	Уменьшение осадкообра- зования, %
Г-1 исходное	30,4	34,0	--
Г-1+0,1% присадки	4,4	72,4	85,0
Г-1+0,5%	7,2	68,4	76,3
Г-1+0,01%	22,1	40,0	27,6

Опыты показали, что применение синтезированных соединений как биоцидной добавки приводит к почти полному подавлению роста микроорганизмов в топливах.

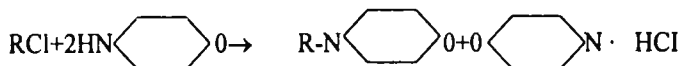
Последующий синтез был посвящен получению алкилморфолина путем алкилирования его хлоралканами, полученными хлорированием алканов, выделенных из газоконденсатов.

Синтез проводили по схеме: газовый конденсат-хлоралканы - N-алкилморфолины. Морфолин и его производные, в силу наличия в молекуле атома азота, могут представлять интерес как антиокислительные и антикоррозионные средства. Например, в литературе имеются сведения о N-алкилпроизводных морфолина общей формулы



где $R=C_7-C_{13}$ T и R^I - сложные функциональные группы, которые известны как ингибиторы коррозии железа в воде (76).

Синтезировали алкилморфолины, отличающиеся более простым строением. Сырьем для синтеза служили узкие фракции авиакеросина 90-100, 150-160, 170-180, 240-260°C, выделенные из газоконденсата месторождения «Шатлык», с содержанием алкановых углеводородов соответственно 28,3; 72,5; 77,4 и 76,9%. Фотохимическим хлорированием последних получили промежуточные соединения хлоралканы, взаимодействием которых с морфолином синтезировали конечные продукты - N-алкилморфолины:



Реакцию проводили в вертикальном стеклянном реакторе, снабженном нагревателем, холодильником и термометром, при постоянном перемешивании, хлоргидрат морфолина - побочный продукт отделяли путем фильтрования. Фильтрат подвергали вакуумной разгонке. Характеристика полученных продуктов приведены в табл. 9.5.

Таблица 9.5.

Алкилмор- фолин (R- радикал морфоли- на)	Тем-ра кипения. °C/мм.рт. ст.	Моле- куляр- ная масса	n_D^{20}	d_4^{20}	MR най- ден- ный	MR вычис- ленный
1. R-C ₇	95/5	185	1.452	0.8789	56.8	56.3
2. R-C ₉	128/7	213	1.454	0.8794	66.6	65.3
3. R-C ₁₀	130/6	227	1.455	0.8808	70	70.2
4. R-C ₁₃	140/ -150/8	270	1.456	0.8829	83.3	84

Опыты показали, что наибольший выход целевых продуктов наблюдается при температуре 130°C, времени реакции - 8 часов. Анализ элементного состава продукта $C_7H_{15}N$  O - показал на содержание C-71,75; H-12,78; N-7,38 и O-8,49%, что хорошо согласуется с теоретически вычисленными данными: C-71,35; H-12,43; N-7,26 и O-8,64%.

Полученные соединения изучали в качестве ингибиторов коррозии и наводороживания в сероводородосодержащих эмульсионных системах типа «жидкие углеводороды и электролит», встречающихся в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Опыты проводили в системе, где электролитом служил 3%-ный раствор NaCl, содержащий 0,4 г/л уксусной кислоты, а в качестве жидких углеводородов использовали осветительный керосин (ГОСТ 4753). Соотношение водной и углеводородной фаз составляло 1:1. Система насыщалась сероводородом до концентрации его в водной фазе 2 г/л.

Применение метанола в качестве ингибитора гидратообразования на ряде газоконденсатных месторождений страны обуславливает наличие в водной фазе продукции метанола, содержание которого колеблется от десятых долей до 60 об. % (77). В этой связи представляло интерес изучить эффективность N-алкилпроизводных морфолина в присутствии

метанола. т.к., известно, что в этом случае многие ингибиторы снижают свою эффективность (78), либо теряют ее вовсе (79).

Опыты проводились с добавлением 20% об. метанола (технич.) в водную фазу системы при перемешивании со скоростью 500 об/мин, при температуре 20-22°C на образцах из стали 20. Время опыта - 3 часа. Количество поглощенного сталью водорода определяли методом импульсного нагрева при температуре 180°C в атмосфере инертного газа. Погрешность измерений составляла 10%. Полученные результаты представлены в табл. 9.6. (Изучение проводилось в лаборатории коррозии АЗНИПИГаз).

Как следует из представленных данных, синтезированные алкилморфолины при концентрации 1000 мг/л коррозионной среды в отсутствии метанола обеспечивают высокую защиту (93-98%) металла от общей коррозии. Эффективность соединения увеличивается с увеличением длины радикала. Децилморфолин обеспечивает защитный эффект 94,4% уже при концентрации 250 мг/л.

Присутствие метанола не оказывает влияния на величину скорости коррозии в ингибированных растворах, однако, процент защиты снижается вследствие низких исходных величин коррозии.

N-алкилморфолины слабо тормозят процессы наводороживания металла. Лишь в присутствии децилморфолина защитный эффект по наводороживанию достигается 54%. В присутствии метанола защитный эффект по наводороживанию также уменьшается. В этом случае максимальное значение достигает 36%.

Таким образом, синтезированные алкилпроизводные морфолина могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии и наводороживания в сероводородосодержащих средах нефтегазодобывающей промышленности. Увеличение защитного эффекта в ряду гептил-, нонил-, децилморфолин определяется более развитой и более прочно связанной с поверхностью металла защитной пленкой, образующейся при ингибировании децилморфолином.

Известно, что алифатические амины, в большей степени первичные и вторичные, и в меньшей - третичные, являются эффективными стабилизаторами реактивных топлив (80). Как моно-, так и диалкилпроизводные циклогексиламина также эффективны в отношении уменьшения осадкообразования.

Таблица 9.6.

Ингиби- тор	Конце- трация. мг/л	Характеристика среды							
		3% NaCl+0,4 г/л CH ₃ COOH+керосин (1:1), насыщенный H ₂ S							
		K, г/м ² час	Z, %	H ₂ *, см ³ /100 г	Zn ₂ , %	K, г/м ² ч	Z, %	H ₂ *, см ³ /100 г	Zn ² , %
без ингиб.	--	4,55	--	1,87	--	0,55		1,67	--
R-C ₇	500	0,64	85,9	1,75	6,4	0,64	стим.	--	--
	1000	0,18	96,0	1,47	37,4	0,22	45,0	1,23	25,4
R-C ₉	500	0,31	93,5	1,60	14,4	0,29	47,3	--	--
	1000	0,20	95,7	1,23	34,2	0,20	50,0	1,23	34,1
	250	94,4	1,17	37,4	--	--	--	--	--
R-C ₁₀	500	0,28	94,0	1,06	43,3	0,25	54,4	--	--
	1000	0,10	97,8	0,86	54,0	0,18	55	1,06	35,8

Величина водорода представлена за вычетом металлургического

По аналогии с ними было интересно проверить в этом качестве также и синтезированные соединения, представляющие собой третичные амины, где атом азота морфолинового цикла соединен с длинной алифатической цепочкой.

Результаты исследования влияния алкилморфолинов на термическую стабильность топлива Т-1 (методом ТСРТ-2 по ГОСТ 11802-66, табл. 9.7) свидетельствуют об их определенной эффективности.

Таблица 9.7.

Продукты	Концентрация, - %	Осадкообразование, мг/100 мл	Растворимые смолы мг/100 мл	Уменьшение осадкообразования, %
Т-1 исходное	--	15,4	28,8	--
Т-1+1	0,1	9,1	50,1	41
Т-1+2	0,1	7,7	48,8	50
Т-1+4	0,01	11,2	26,4	27
	0,05	8,9	44,4	42
	0,1	7,4	48,4	52

Максимальное уменьшение степени осадкообразования (52%) наблюдается в случае применения тридецилморфолина, наиболее высокомолекулярного из испытуемых соединений. Улучшение стабилизирующих свойств алкилморфолинов с увеличением длины алкильного радикала связано с улучшением их поверхностно-активных свойств, необходимых для стабилизаторов высокотемпературного окисления реактивных топлив.

ЖИДКИЕ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫЕ Н-ПАРАФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ - КАК СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА БЕЛКОВО-ВИТАМИННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Получение белков из углеводов нефти является следствием нового подхода к процессу карбамидной депарафинизации керосино-газойлевых фракций. Если ранее при определении объемов карбамидной депарафинизации исходили из необходимости производства арктических и зимних сортов дизельных топлив, а единственным потребителем жидких парафинов была промышленность синтетических жирных кислот и синтетических жирных спиртов, то в последнее время при разработке проектов нефтеперерабатывающих заводов такой подход не может быть достаточен - жидкие парафиновые углеводороды нормального строения получили нового, практически неограниченного потребителя - промышленность микробиологического синтеза.

Способность некоторых видов дрожжей и дрожжеподобных организмов ассимилировать нефть и нефтепродукты для своего развития установлена несколько десятков лет назад (81,82). Однако вопрос о возможности использования этих микроорганизмов и нефть для промышленного получения белка и витаминов группы «В» в то время не ставился.

В последующие годы было проведено большое количество научно-исследовательских работ, явившихся теоретическим обоснованием микробиологического синтеза белка на основе углеводов нефти. Применению микроорганизмов, способных ассимилировать нефтепродукты, с целью получения белковых веществ для животноводства и питания людей в промышленных масштабах положило начало работа французского ученого А.Шампанья (82). Эта работа преследовала две цели: получение белково-витаминного концентрата (БВК) и одновременно депарафинизацию нефтепродуктов, в частности дизельного топлива, которые содержат в своем составе парафиновые углеводороды нормального строения, частично являющиеся нежелательной примесью. Найденные микроорганизмы избирательно потребляют именно эти

углеводороды, улучшая тем самым качество дизельного топлива. Учитывая экономическое значение и важность проблемы получения белка из нефти и продуктов ее переработки, с одновременной депарафинизацией их, на эту работу обращено особое внимание.

В то время как в Лавера (Франция) под руководством А.Шампанья велись работы на фракциях неотработанной нефти, в Англии главным вопросом изучения явилась ферментация на очищенных парафинах нормального строения (83). При этом получение биомассы облегчается и устраняются сложные проблемы очистки для удаления из дрожжей следов оставшейся нефти.

В промышленности *n*-парафиновые углеводороды получают карбамидной депарафинизацией с применением следующих методов:

- Спирто-водным раствором карбамида с отделением твердой фазы отстоем (разработан в Институте нефтехимических процессов АН Азербайджана).

- Кристаллическим карбамидом с отделением твердой фазы на центрифугах (разработан ГРОЗНИИ, Гидпрогрознефтью и Грозненским НПЗ).

- Водным раствором карбамида с грануляцией комплекса в растворе хлористого метилена и отделением твердой фазы на барабанных фильтрах, работающих под давлением (разработан фирмой ФРГ).

- Кристаллическим карбамидом с отделением твердой фазы на фильтрах (процесс «Нурекс», разработан фирмой Ниппон Майнинг, Япония (84)).

Авторами этих разработок проведены многочисленные исследования по усовершенствованию процесса депарафинизации с целью одновременного получения *n*-парафиновых углеводородов, пригодных как по степени чистоты, так и по содержанию *n*-алканов для синтеза БВК.

Жидкие *n*-парафиновые углеводороды C_{11} - C_{18} , выкипающие в пределах температур 200-320°C, являются сырьем для синтеза белково-витаминных концентратов и получения поверхностно-активных веществ (сульфоната методом сульфоокисления углеводородов). Однако, ресурсы наиболее экономически благоприятного высокопарафинистого сырья, содержащего 30-40% *n*-парафинов, относительно не велики. В основном производство парафинов базируется на сырье с содержанием 18-20% *n*-парафинов.

Содержание *n*-парафинов в дистиллятах дизельного топлива западно-сибирских нефтей как самый перспективный по объему добычи, составляет всего 14-16%.

В связи с открытием новых крупных газоконденсатных месторождений и увеличение добычи газоконденсатов, изучение вопроса и разработка рекомендаций по рациональным путям переработки газовых конденсатов и в частности, привлечение соответствующих фракций из газоконденсатов для производства жидких парафинов, является одной из актуальных проблем.

10.1. ВЫБОР ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКИХ *N*-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Критерием для определения оптимального газоконденсатного сырья с целью выделения жидких *n*-парафиновых углеводородов является:

1. Наличие во фракции дизельного топлива достаточного количества *n*-алкановых углеводородов, содержание последних не должно быть менее 17-18%.

2. Фракционный состав дизельного топлива должен содержать фракции перегоняющиеся от 200 до 300-320°C.

Газовые конденсаты различных месторождений характеризуются чрезвычайно различными свойствами и химическим составом.

По результатам проведенных исследований, с точки зрения содержания *n*-алканов и пригодности использования газовых конденсатов для получения жидких парафинов, газовые конденсаты различных месторождений можно разбить на следующие виды.

*N*₁- с высоким содержанием *n*-алканов во фракции дизельного топлива (выше 25% масс.).

К этой группе относятся конденсаты Восточной Туркмении (Шатлык, Ачак, Наип, Гугуртли), Азербайджана - «Бахар».

*N*₂- со средним содержанием *n*-алканов во фракции дизельного топлива (от 18-25%).

К этой группе относятся конденсаты Республики Коми - Вуктыльское месторождение, Украины - конденсаты Днепро-Донецкой

впадины и западных районов, некоторые конденсаты Узбекистана, Азербайджана.

Таблица 10.1.

Классификация газоконденсатов различных месторождений по содержанию н-алкановых углеводородов

Вид	Содержание н-алканов. % мас	Наименование месторождений
H_1	выше 25	Туркмения, «Патлык», «Ачак», «Наип» и др.
H_2	от 18 до 25	Азербайджан-«Бахар» Коми-«Вуктыл» Украина-месторождения Днепровско-Донецкой впадины
H_3	от 14 до 18	Узбекистан-Уртабулак, Каракум Западная Сибирь-«Уренгой» Украина -Причерноморская
H_4	конденсаты облегченного фракционного состава (содержание н-алканов менее 14)	Конденсаты Оренбургской области, Краснодарского края, Ставрополя, Дагестана, Поволжья, Сибири, Украины

H_1 - с низким содержанием н-алканов во фракции дизельного топлива (не менее 18%, но не ниже 14%).

К этой группе относятся конденсаты некоторых месторождений Западной Сибири, включая крупнейшее Уренгойское месторождение, конденсаты при-черноморской зоны Украины, а также большого числа месторождений других районов.

H_4 - конденсаты облегченного фракционного состава не содержащие дизтопливные фракции или перегоняющиеся не ниже 230-250°C с содержанием н-алканов менее 14%.

К этой группе относятся конденсаты Оренбургской области, конденсаты истощенных площадей в районах Краснодарского края, Ставрополя, Дагестана, Поволжья, Украины и т.д.

Установлено, что наиболее ценными для получения жидких парафинов, исходя из указанных выше соображений, могут быть конденсаты месторождений Средней Азии, Коми.

Конденсаты H_1 вообще не пригодны для этой цели.

После установления качественной пригодности газоконденсатов отдельных месторождений встает вопрос количества, а именно ресурсов газоконденсатов, в частности видов H_1 и H_2 .

Сырьевая база газоконденсата для выделения жидких парафинов составляет 30-50% от общих ресурсов газоконденсатов по бывшему Союзу.

Конденсаты выделенных видов H_1 и H_2 изучали более подробно, с определением необходимых качественных показателей (таблица 10.2).

Согласно табличным данным все изученные конденсаты бессернистые, выкипают в широком интервале температур и имеют достаточно высокое содержание *n*-алкановых углеводородов.

Наиболее благоприятными по своему фракционному и химическому составу являются конденсаты Туркмении и особенно конденсат месторождения «Шатлык».

Достаточность ресурсов и уникальность (по содержанию *n*-алканов) свойств делает конденсат месторождения «Шатлык» идеальным сырьем для получения жидких *n*-парафиновых углеводородов.

Исследованиями, проводимыми совместно с ГРОЗНИИ, фракция дизельного топлива данного конденсата опробировали в качестве сырья в процессах карбамидной депарафинизации как с кристаллическим карбамидом (Г-64), так и в спирто-водном растворе карбамида (64/1), в процессе Жекса-Эделеану (в растворе метилен хлорида) (табл. 10.3).

Выделение жидких парафинов осуществляли в условиях, имитирующих условия промышленных процессов, без проведения дополнительной очистки как сырья, так и целевого парафина. Несмотря на это выделенный во всех случаях парафин отвечал требованиям ТУ.

Помимо фракции дизельного топлива Шатлыкского конденсата проверяли также фракцию, выделенную из смеси конденсатов Туркмении, поступающих на Ферганский НПЗ (табл. 10.4).

Данную фракцию испытали в качестве сырья в процессе карбамидной депарафинизации в спирто-водном растворе карбамида.

Выделенный в этом случае парафин также соответствовал требованиям ТУ.

Подсчет эффективности использования газоконденсатного сырья (в качестве исходного сырья брали фракцию дизельного топлива, выделенную из смеси газоконденсатов Туркмении на установке имитирую-

Таблица 10.2.

Физико-химическая характеристика конденсатов (N_1 и N_2) и их фракции 200-320°C

Показатели	КОНДЕНСАТЫ											
	Туркмения				Коми		Западная Сибирь		Украина		Азербайджан	
	Шатлык		Ачак		Вуктыл		Уренгой		Ефремовское		Бахар	
	конденсат	фр 200°-кк	конденсат	фр 200°-кк	конденсат	фр 200°-кк	конденсат	фр 200°-кк	конденсат	фр 200°-кк	конденсат	фр 200°-кк
Плотность при 20°C, г/см ³	0,7578	0,7936	0,7749	0,8089	0,7626	--	0,7745	0,8129	0,7816	0,8129	0,7720	0,8089
Н К	62	150	78	160	65	200	63	181	60	215	50	202
К К	300	318	279	285	355	320	319	325	350	320	326	319
Т-ра застывания, °C	-10	-5	-49	--	-50	-24	-48	-32,5	-26	-20	-22	-26
Содержание общей серы, %	0,02	0,05	0,031	0,015	0,065	--	0,018	0,015	0,086	0,04	0,04	0,011
Комплексообразующие, % мас	22	38	11,5	25	--	20,4	9,0	18	9,0	22,0	14,5	25
Выход фр., % мас	--	50	--	34,35	--	--	--	22,0	--	38,8	--	31,6

Таблица 10.3.

Результаты депарафинизации фракции 200-300°C Шатлыкского конденсата

Продукты депарафинизации					
Выход, % мас.		Качество			
Депарафинизат	Парафин	Депарафинизат		Парафин	
		Вязкость, сСт	Температура застывания, °С	Содержание, % мас.	
				Ароматика	n-парафины
80,9	19,1	Процесс Р-64 (с кристаллическим карбамидом)			
		2,05	-28	0,2	98,2
81,0	19,0	Процесс 64/1 (в спирто-водном растворе карбамида)			
		2,73	-30	0,2	98,46
81,0	19,0	Процесс ЖЕКСА-Эделеану (в растворе дихлорметана)			
		2,96	-35	0,25	96,7

тирующей условия карбамидной депарафинизации 64/1 показал, что выработка жидких парафиновых углеводородов увеличится на 59,7% масс.

Таблица 10.4

Характеристика дизтопливной фракции, выделенной из смеси конденсатов Туркмении

Показатели	
Плотность при 20°C, г/см ³	0.7942
Фракционный состав, °C.	
НК	190
10% (об)	209
20% (об)	215
30% (об)	218
40% (об)	222
50% (об)	226
60% (об)	238
70% (об)	239
80% (об)	243
90% (об)	260
98% (об)	285
КК	295
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	2.55
Температура застывания, °C	-24
Содержание общей серы, % мас.	0,055
Комплексообразующиеся, % мас.	30

Если газоконденсат месторождения «Шатлык» уникален по своим свойствам, то газоконденсат месторождения «Вуктыл» является крупнейшим по своим ресурсам, почти половина которого перерабатывается раздельно на НПЗ.

Дополнительным источником газоконденсатного сырья являются газоконденсаты Азербайджана, в частности, конденсат месторождения «Бахар».

По перспективным требованиям только н-парафины с содержанием 0.01% ароматики и 99% н-парафинов по качеству отвечают требованиям, предъявляемым к сырью для синтеза БВК, с содержанием же 96% н-парафинов могут быть пригодны для получения поверхностно-активных веществ (сульфоната методом сульфоокисления углеводородов).

10.2. ПОЛУЧЕНИЕ Н-ПАРАФИНОВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Сырьем для получения н-парафинов высокой степени чистоты явилась фракция 200-320°C газоконденсата месторождения Бахар, физико-химическая характеристика которого приведена ниже:

Плотность при 20°C, г/см ³	0.8106
П.К.	200
10% (об)	216
50% (об)	254
90% (об)	315
К.К.	330
Температура застывания, °C	-17
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	3.5
Комплексообразующие, %	28
Углеводородный состав, % мас.:	
ароматических	8.2
нафтеновых	18.9
парафиновых	72.9

Депарафинизацию проводили на лабораторном реакторе типа перколятора, выбор которого объясняется возможностью проведения процессов образования комплекса с карбамидом, его промывки и разбивки в одном и том же аппарате т.е. отпадает необходимость использования механической мешалки, фильтров и специальных сосудов для разбивки комплекса.

Для обеспечения эффективности протекания процесса комплексообразования по всему слою карбамида, сырье в смеси с активатором подавали в несколько точек по высоте колонки. В качестве активатора использовали как метанол, так и изопропанол.

Подача смеси сырья с активатором в несколько точек по высоте перколятора позволяет обеспечить весь слой карбамида по высоте колонны необходимым количеством активатора. В противном случае образование комплекса в основном происходит в нижнем слое карбамида, который беспрерывно снабжается все новой и новой порцией активатора и который задерживается на поверхности карбамида нижнего слоя. В результате этого в верхних слоях происходит так

называемое «активаторное голодание», следствием которого является снижение эффективности процесса комплексообразования.

Для получения чистых н-парафиновых углеводородов комплекс карбамида с углеводородом многократно промывали растворителем. В качестве промывочного раствора использовали изооктан и изопропиловый спирт.

Данные, изображенные кривой, представленной на рис. 10.1 свидетельствуют о том, что при увеличении количества промывочного раствора (изооктана) от 100 до 300% степень чистоты н-парафиновых углеводородов (ароматики) улучшается от 1.5 до 0,3% масс.

Применение изопропилового спирта в качестве промывочного раствора может способствовать сокращению узла перегонки н-парафиновых углеводородов.

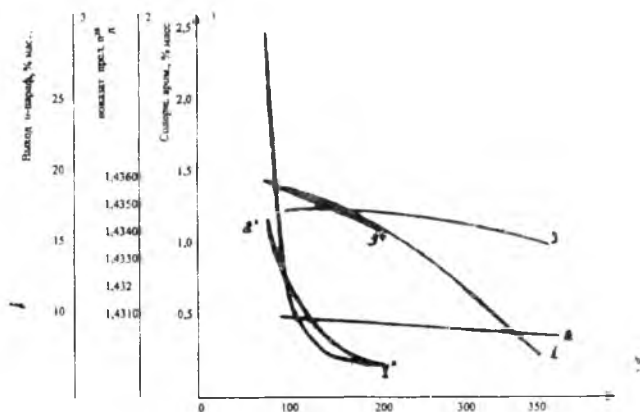


Рис. 10.1. Влияние промывочного р-ра на степень чистоты н-парафиновых углеводородов (пром. р-р - изооктан) 1,2,3 - при использовании в качестве активатора метанола 1*,2*,3* - при использовании в качестве активатора изопропанола.

По результатам влияния количества промывочного растворителя - изопропанола на степень чистоты выделенных н-парафиновых углеводородов (рис. 10.2) установили, что оптимальное соотношение растворителя к карбамиду составляет 6:1. При этом получены н-парафиновые углеводороды с содержанием ароматических углеводородов 0,18%.

Однако, необходимо получить н-парафиновые углеводороды с содержанием ароматики не более 0,01-0,02%.

С целью получения н-парафиновых углеводородов указанной степени чистоты использовали два варианта:

1. Обеспечение эффективности контакта молекул н-парафиновых углеводородов, содержащихся в сырье, с зернами карбамида. Для этого карбамид смешивали с инертным веществом - кварцевым песком и натриевой солью соляной кислоты.

2. Введение в промывочный раствор полярных-растворяющих ароматику органических соединений.

С применением инертных веществ, а также NaCl увеличивается контакт между молекулами н-парафиновых углеводородов, содержащихся в сырье и частицами карбамида, одновременно улучшается перколяция жидкости через слой карбамида за счет предотвращения образования крупных твердых кусков, затрудняющих прохождение топлива через слой карбамида. Использование NaCl, кроме вышеуказанного, способствует еще и полному разложению комплекса при его разбивке.

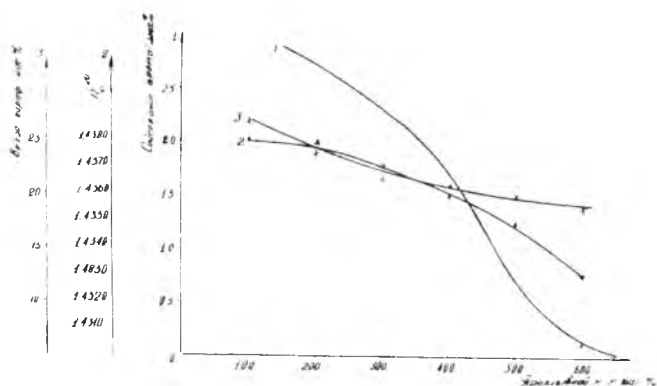


Рис. 10.2. Влияние количества промывочного раствора (изопропанола) на степень очистки н-парафиновых углеводородов активатор-изопропанол.

Инертное вещество - кварцевый песок добавляли к карбамиду перед его загрузкой в колонну. Размер частиц кварцевого песка в 1,5-2 раза превышал размер частиц карбамида.

При прочих равных условиях процесса, изучали влияние количества взятого инертного вещества на степень чистоты полученных *n*-парафиновых углеводородов.

Данные кривой, представленной на рис. 10.3 свидетельствуют о том, что с увеличением количества кварцевого песка, степень чистоты *n*-парафинов вначале увеличивается, затем уменьшается. Это, по видимому, объясняется пространственным фактором, который приводит к уменьшению контакта между молекулами взаимодействующих веществ.

В результате установлено, что оптимальным количеством кварцевого песка является 50% на взятый карбамид.

Таким образом, с применением инертного вещества удается получить *n*-парафины с содержанием ароматики 0,3% при расходе промывочного раствора на 50% меньше, чем без инертного вещества.

Опыты по депарафинизации проводили также со смесью карбамида и поваренной соли. Выбор этого вещества обоснован, повышением эффективности контакта.

Изучали влияние количества взятой соли на степень очистки полученных *n*-парафиновых углеводородов. Данные кривой, представленной на рис. 10.4 показывают, что с увеличением количества соли степень очистки ухудшается. Оптимальным количеством является 25% на взятый карбамид. Чистота полученных *n*-парафинов при этом составляет 0,11-0,13% ароматических углеводородов.

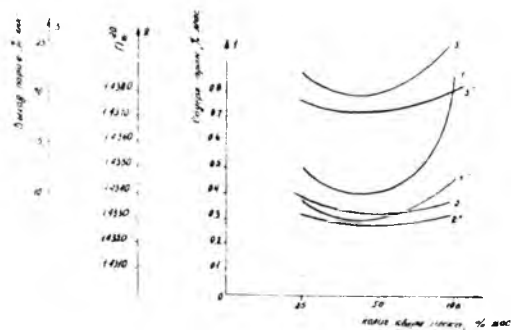


Рис. 10.3. Влияние количества инертного вещества на степень чистоты *n*-парафиновых углеводородов: 1,2,3 - при соотношении промывочного раствора к карбамиду 1:1; 1^{*},2^{*},3^{*} - при соотношении промывочного раствора к карбамиду 1.5:1.

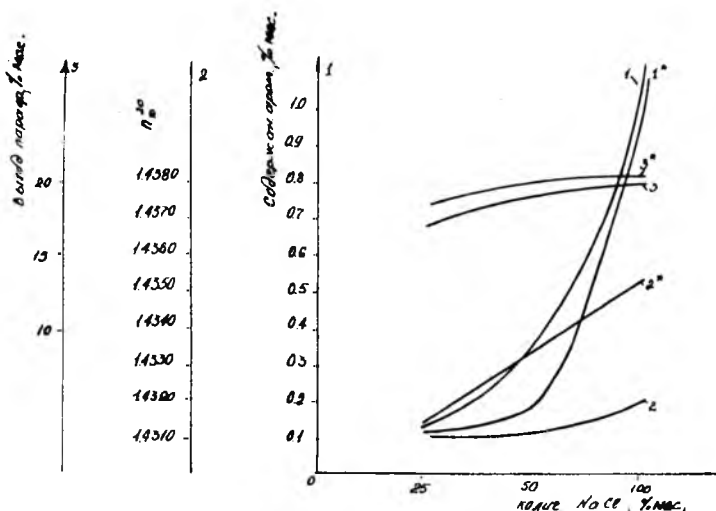


Рис. 10.4. Влияние количества поваренной соли на степень чистоты н-парафиновых углеводородов; 1,2,3 - при использовании в качестве активатора - метанола; 1*,2*,3* - при использовании в качестве активатора - изопропанола.

Соотношение промывочного раствора к карбамиду - 1,5:1.

При сравнении двух видов активатора: метанола и изопропилового спирта, установлено, что с применением изопропилового спирта степень чистоты н-парафиновых углеводородов улучшается. Так как изопропиловый спирт играет роль и активатора и растворителя, то он способствует уменьшению вязкости топлива и облегчает избирательное действие карбамида на н-парафиновые углеводороды (рис. 10.2).

Опыты показывают, что ни путем увеличения расхода промывочного раствора, ни применением инертного вещества и поваренной соли не удается получить н-парафиновые углеводороды требуемой степени чистоты (0,01-0,02%). Видимо, ароматические углеводороды, содержащиеся в незначительном количестве в составе полученных н-парафиновых углеводородов, является моноциклическими соединениями с длинными алкильными боковыми цепями, которым присущи свойства парафиновых углеводородов.

Для получения н-парафиновых углеводородов требуемой степени чистоты последующим этапом исследования явилось добавление в промывочный раствор ароматикорастворяющих полярных водорастворимых органических веществ. В качестве указанных соединений исследовали диэтиленгликоль, диметилформамид, морфолин (табл. 10.5).

Промывку комплекса при этом осуществляли ступенчато. Вначале комплекс промывали одним изооктаном в количестве 50-200% на взятый карбамид, с целью промывки с поверхности комплекса остатков депарафината. Вторую стадию промывки осуществляли с изооктаном (50% на карбамид) в смеси с полярными веществами, расход которых составлял 5,10,20% на взятую порцию изооктана. Эта стадия промывки преследовала цель удаления и промывки с поверхности комплекса ароматических углеводородов. Третья стадия промывки осуществляли чистым изооктаном в количестве 50% на взятый карбамид. Эта стадия промывки проводилась с целью удаления с поверхности комплекса остатков полярных органических веществ вместе с растворенными в них ароматическими углеводородами.

10.3. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ Н-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Диметилформамид (ДМФА) - $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ - представляет собой органическое вещество с температурой кипения - 153°C , удельным весом d_4^{20} - 0,9500 и коэффициентом преломления - 1,4269 (25°C).

ДМФА является растворителем для экстракционного разделения средних фракций сернистых и высокосернистых нефтей. Он производится в небольшом количестве из-за отсутствия значительного спроса, но синтезы его разработаны и необходимые для синтеза исходные материалы недефицитны (85).

Принимая во внимание поляризующее и избирательные свойства ДМФА его использовали в качестве добавки к промывочному раствору для удаления с поверхности комплекса карбамида с н-парафиновыми углеводородами ароматических углеводородов.

ДМФА использовали в количестве 5,10,20,30% на вторую порцию промывочного раствора. Карбамида брали в смеси с NaCl .

С увеличением расхода ДМФА от 5 до 20% степень чистоты полученных н-парафиновых углеводородов увеличивается (содержание ароматики снижается от 1 до 0,035) при одинаковом расходе промывочного раствора - 150% на взятый карбамид (табл. 10.5, рис. 10.5).

С целью получения н-парафиновых углеводородов с содержанием ароматики 0,015 в дальнейшем при количестве ДМФА - 20% увеличили расход промывочного раствора. Результаты исследования показали, что с увеличением расхода промывочного раствора от 150 до 300% улучшения степени чистоты полученных н-парафиновых углеводородов не происходит (табл. 10.5).

Диэтиленгликоль - $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ - представляет собой органическое вещество с температурой кипения - 277°C , удельным весом d_4^{20} - 1,1 коэффициентом преломления - 1,4470. ДЭГ является одним из наиболее распространенных растворителей.

ДЭГ применяли в качестве полярного органического вещества для введения в промывочный раствор с целью растворения и промывки с поверхности комплекса ароматических углеводородов. Количество вводимого ДЭГ составляло 5, 10, 20, 30% на вторую порцию промывочного раствора. С увеличением количества ДЭГ-а степень чистоты н-парафиновых углеводородов доходила от 1,9 до 0,03% при общем расходе промывочного раствора 150%. Оптимальное количество ДЭГ составляло 20% на вторую порцию промывочного раствора (рис. 10.6).

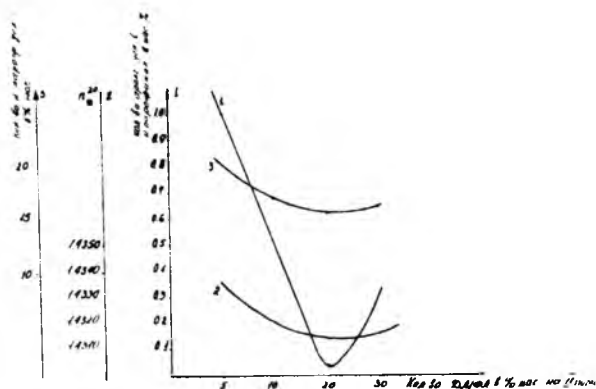


Рис. 10.5. Влияние ДМФА на степень чистоты н-парафиновых углеводородов.

Выяснили, что увеличение расхода промывочного раствора до 300% на взятый карбамид к повышению степени чистоты *n*-парафинов не приводит.

Морфолин - представляет собой органическое вещество с температурой кипения - 129°C и удельным весом - 1,00. Ввиду наличия в молекуле морфолина гетероатомов (C₄H₉ON) он обладает высокой полярностью и селективностью по отношению к различным группам углеводородов.

При промывке комплекса морфолин вводили во вторую порцию промывочного раствора в количестве 2,5:5:10:20%. С увеличением расхода морфолина более 5% степень чистоты ухудшается, что по видимому, объясняется задержкой на поверхности комплекса остаточного количества морфолина в смеси с ароматическими углеводородами. При разбивке комплекса последний, растворяясь в воде, передает растворенную ароматику в парафины (рис. 10.7).

Таблица 10.5.

Влияние полярных веществ на степень чистоты
n-парафиновых углеводородов

NaCl, % мас. на карба- мид	Промывной раствор			Полярное вещество, % от II порции		Характеристика <i>n</i> -парафиновых углеводородов		
	I пор- ция	II пор- ция	III пор- ция	коли- чест- во	тип	вы- ход, % мас	n_D^{20}	арома- тичес- кие по ФЭКу, %
--	100	100		20	Мор-	18	1.4354	0,39
--	100	100		10	фо-	17,5	1.4350	0,08
--	100	100		5	лин	17	1.4333	0,03
25	50	50		5		19	1.4318	0,23
25	100	50		5		16	1.4312	0,02
25	50	50	50	5		17	1.4315	0,13
25	100	50	50	5		16	1.4311	0,02
25	150	50	50	5		16	1.4311	0,02
25	200	50	50	5		16	1.4310	0,01
25	100	50	--	5	ДМФА	20	1.4335	1,0

NaCl, % мас. на карба- мид	Промывной раствор			Полярное вещество, % от II порции		Характеристика н-парафиновых углеводородов		
	I пор- ция	II пор- ция	III пор- ция	коли- чест- во	тип	вы- ход, % мас	n_D^{20}	арома- тичес- кие по ФЭКУ, %
25	100	50	--	10	ДЭГ	17	1,4320	0,5
25	100	50	--	20		16,5	1,4314	0,03
25	100	50	--	30		16,9	1,4316	0,3
25	200	50	50	20		16,5	1,4312	0,03
25	100	50	--	5		20	1,4340	1,9
25	100	50	--	10		18	1,4318	0,55
25	100	50	--	20		16,9	1,4314	0,03
25	100	50	--	30		18	1,4318	0,55
25	200	50	50	20		16,7	1,4314	0,03

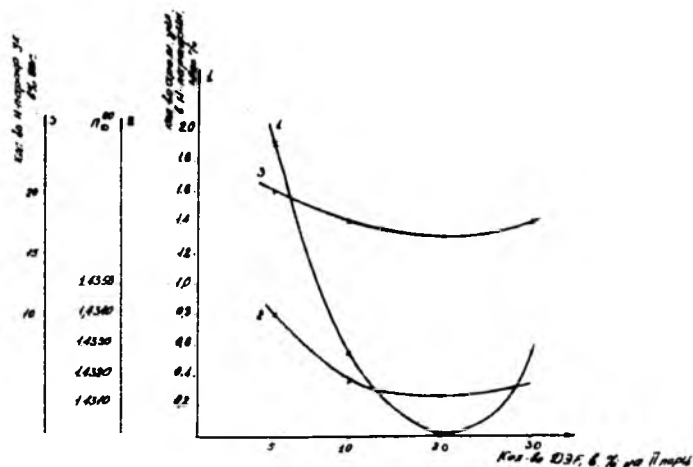


Рис. 10.6. Влияние количества ДЭГ-а на степень чистоты н-парафиновых углеводородов

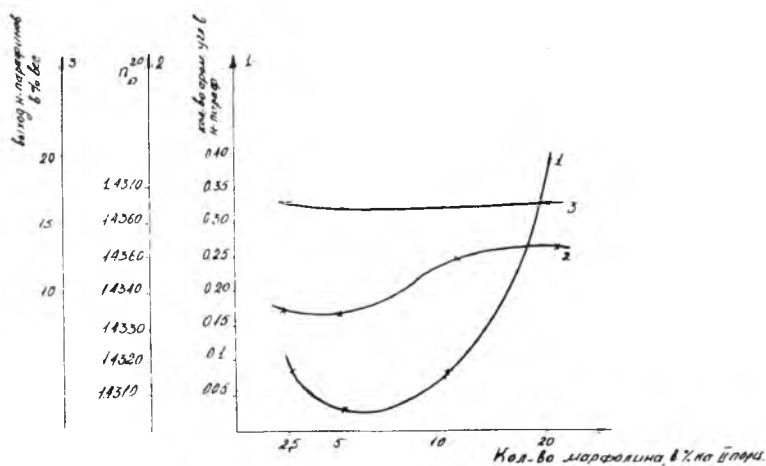


Рис. 10.7. Влияние количества морфолина на степень чистоты н-парафиновых углеводородов

Установлено, что оптимальное количество морфолина составляет 5% на взятый карбамид при общем расходе промывочного раствора 200% к карбамиду. Содержание ароматики в составе н-парафиновых углеводородов, полученных таким образом, составляет 0,03%.

С применением NaCl, морфолина и при общем расходе промывочного раствора в количестве 300% удалось довести чистоту полученных н-парафиновых углеводородов до 0,01% (табл. 10.5, рис. 10.8).

Таким образом, среди исследованных органических соединений только с применением морфолина представляется возможным получить из дизтопливной фракции газовых конденсатов н-парафиновые углеводороды с содержанием ароматики 0,01% (86).

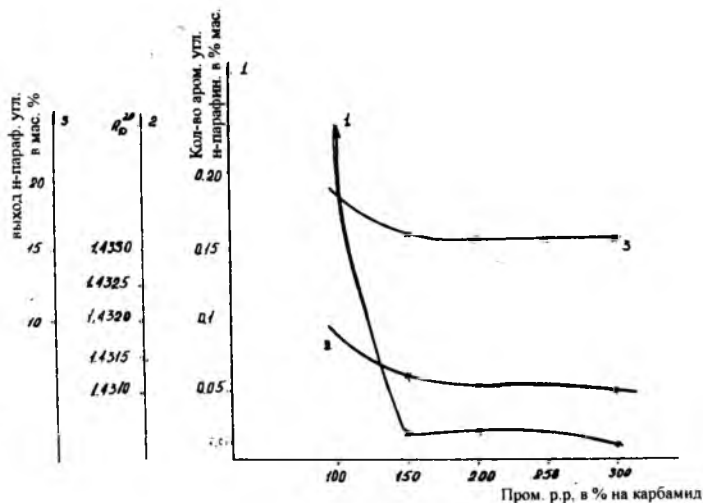


Рис. 10.8. Влияние количества промывочного раствора на степень чистоты н-парафиновых углеводородов; полярное вещество - морфолин.
Количество NaCl- 25%.

10.4. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СОСТАВЕ СЫРЬЯ НА СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ Н-ПАРФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Представляло интерес изучение влияния содержания ароматических углеводородов в составе сырья на степень чистоты выделенных н-парафиновых углеводородов при одинаковых условиях процесса депарафинизации. Опыты проводили с искусственной смесью, приготовленной на основе дизельного топлива и смеси алкилбензолов с боковой цепью C_5-C_7 . Таким образом, было взято дизельное топливо, содержащее 8; 16,5; 25% ароматических углеводородов.

Результаты проведенных опытов (табл. 10.6) показывают, что при одинаковых условиях депарафинизации, увеличение содержания арома-

Таблица 10.6

N N III	Количество ароматических в топливе	Взято на сырье, мас%					Морфологии мас% от II ступени	Характеристика n-парафиновых углеводородов			Характеристика топлива		
		Карбамида	Активатора (изопропиловый спирт)	Промывочного раствора				Выход %мас	n_D^{20}	% ароматик (ФЖМ)	Выход, % мас.	n_D^{20} д/деп	n_D^{20} н/деп
				I	II	III							
1	8	80	35	150	100	150	5	18	1.4330	0.01	78	1.4502	1.4582
2	16	80	35	150	100	150	5	18.5	1.4335	0.015	79	1.4605	1.4688
3	16,5	80	35	150	100	150	5	17.9	1.4328	0.01	78	1.4542	1.4622
4	25	80	35	150	100	150	5	17.5	1.4325	0.015	79	1.4565	1.4645
5	искусствен. смесь	80	30	150	100	150	5	24	1.4345	0.01	74	1.4513	1.4615

тических углеводородов в составе сырья не оказывает влияния на степень чистоты полученных н-парафиновых углеводородов.

Депарафинизацию проводили также с использованием искусственной смеси, составленной из индивидуальных углеводородов: а-метилнафталина, декалина, тетралина, цетана, изооктана, фракция смеси алкилбензолов с боковой цепью C_5-C_7 в количествах 5%; 35%; 25%; 25%, 5% соответственно.

Результаты опытов показали, что извлечение н-парафинов составляет 24% с содержанием ароматики 0,01%. Содержание ароматических углеводородов в составе н-парафинов определяли методом фотоколориметрии и УФ спектроскопии. Результаты определения показали присутствие в первом случае 0,01%, во втором $10^{-8}\%$ ароматики.

10.5. РЕГЕНЕРАЦИЯ МОРФОЛИНА

Морфолин является наиболее хорошо изученным представителем ряда 1,4 оксазина. С 1935 года в США он начал производиться в промышленном масштабе и с тех пор остался одним из наиболее широко применяемых гетероциклических вторичных аминов, применяемых в органических реакциях в качестве растворителя и т.д.

Морфолин относительно летучий растворитель, его температура кипения при атмосферном давлении составляет - $129^{\circ}C$.

Он не образует азеотропа ни с водой, ни с углеводородами, достаточно термостабилен, не окисляется кислородом воздуха и не обладает корродирующими свойствами. Морфолин взаимно растворяется в любых пропорциях с водой и с ароматическими углеводородами. По отношению к ароматическим углеводородам обладает высокой избирательностью.

Для оценки эффективности процесса карбамидной депарафинизации в присутствии морфолина необходимо изучение вопроса его регенерации. Попытки регенерировать морфолин из смеси изооктана с ароматическими углеводородами путем отгонки к положительным результатам не привели. При отгонке происходило частичное осмоление морфолина, что приводило к его большим потерям. Пользуясь отношением

морфолина к воде был изучен процесс его регенерации путем извлечения водой.

При изучении влияния количества воды на степень извлечения морфолина при температурах 2-25°C было отмечено, что с введением в 10-и %-ый раствор морфолина в изооктане воды в количестве от 5 до 20%, степень извлечения морфолина, по мере снижения температуры увеличивается до 100%. Эта зависимость показана кривыми изображенными на рис. 10.9. Наименьшее количество воды для 100%-го извлечения морфолина требуется при температуре 2°C.

Установлено, что для 100%-го извлечения морфолина при концентрации его 10-20% требуется 10% воды на раствор.

С дальнейшим увеличением концентрации морфолина расход воды, необходимый для 100%-го извлечения увеличивается.

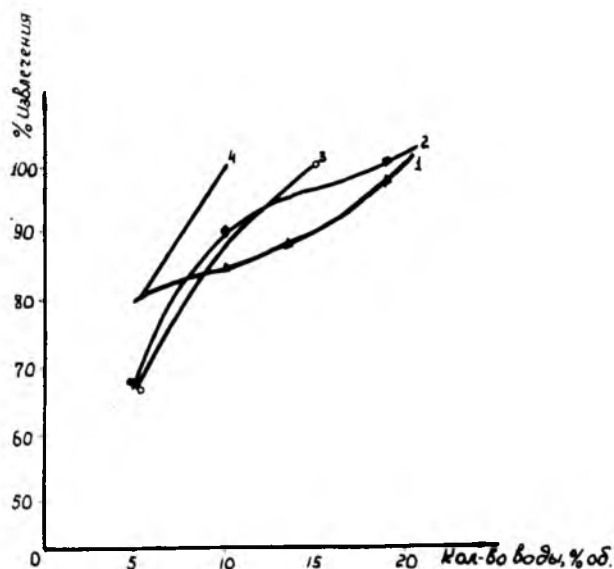


Рис. 10.9. Зависимость влияния количества воды на степень извлечения морфолина при температурах:
1-25°C; 2-15°C; 3-10°C; 4-2°C.

Регенерацию морфолина проводили также на реальной смеси, полученной после карбамидной депарафинизации. Для этого воду добавляли к промывочному раствору, полученному после II и III ступени промывки, где практически и должен находиться морфоллин. С введением воды в количестве 10% при температуре 2°C извлечение морфолина составляло 100%. Количество полученной водяной вытяжки составляло 98%. При отгонке воды от морфолина извлечение морфолина составило 100%, т.е. получено первоначальное количество подаваемого морфолина. Вероятно, 2% потери воды водной вытяжки нужно отнести за счет растворения воды в смеси изооктана с ароматикой.

10.6. СОСТАВ Н-АЛКАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КАРБАМИДНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЕЙ

Одним из показателей, характеризующих качество жидких н-алканов, предназначенных для синтеза БВК, является содержание в них парафиновых углеводородов изостроения. Содержание этого класса углеводородов ограничивается до 1%.

Для изучения глубины избирательного воздействия карбамида в процессе депарафинизации на содержание изопарафинов в качестве сырья использовали фракцию 200-300°C, выделенную из газового конденсата месторождения «Бахар» Азербайджана. Количество карбамида изменялось в пределах 40-100%.

Характеристика этой фракции приводится ниже:

Температура начала кипения, °C	208
10% выкипает при температуре	251
50% ---	285
90% ---	307
Температура застывания, °C	-20
Содержание ароматики, % об.	8
Содержание общей серы, % об.	0,007
Комплексообразующие, % мас.	25
Выход на конденсат, % мас.	37

Процесс депарафинизации проводили при соотношении сырья к карбамиду равным 1:1; 1:0,8; 1:0,6; 1:0,4.

В качестве разбавителя и активатора в процессе использовался изопропанол (в смеси с водой -5% на изопропанол) в количестве 55% на сырье.

Промывку комплекса осуществляли промывочным агентом в три ступени, причем две ступени проводили при перемешивании в течении 15 минут, а третья заключалась в обработке комплекса промывочным агентом непосредственно на фильтре.

Продукт депарафинизации подвергался хроматографическому анализу, с установлением в нем содержания изопарафиновых и ароматических углеводов.

Результаты хроматографического анализа приведены в таблице 10.7.

Таблица 10.7

Содержание изопарафинов в н-парафинах, полученных при различных количествах карбамида

Величина соотношения сырья к карбамиду	Содержание изопарафиновых углеводов в продукте депарафинизации в % масс.	Выход, % масс.
1:0,4	0,4-0,5	6,2
1:0,6	1,05	13,2
1:0,8	2,43	18,0
1:1	2,89	21,4

Как видно из таблицы 10.7 при изменении соотношения сырья к карбамиду от 1:0,4 до 1:1 содержание изопарафиновых углеводов в составе н-парафинов увеличивается от 0,4 до 2,98% масс.

Выход н-парафинов также увеличивается от 6,2 до 21,4% масс. на сырье.

Этот факт является закономерным и объясняется избирательностью карбамида при его малом количестве.

Данные по индивидуальному углеводородному составу полученных н-парафинов показывают, что с увеличением количества карбамида усиливается захват им изопарафиновых углеводов, причем в

основном, изопарафинов от C_{14} до C_{19} . Так если при соотношении сырья к карбамиду равном 1:0,4 содержание изопарафинов C_{15} составило 0,10% масс, то при соотношении 1:1 его значение доходило уже до 0,53; для C_{16} при указанных соотношениях оно изменялось от 0,12 до 0,67; для C_{17} от 0,01 до 0,63 и т.д.

Изучали влияние ступенчатой подачи карбамида на состав полученного продукта при сохранении благоприятного выхода последнего.

Ступенчатую подачу карбамида проводили в двух вариантах. В первом варианте взятое количество карбамида (80% на сырье) разделяли на три части и топливо обрабатывали 1/3 частью карбамида на каждой ступени, независимо от количества полученного фильтрата.

После каждой ступени содержимое мешалки отфильтровывали с последующей обработкой фильтрата очередной порцией карбамида.

Во втором варианте карбамид, взятый в количестве 80% на сырье, вводили порционно из расчета 1/3 части его в каждой ступени с 45,30,15 минутными перемешиваниями.

В обоих вариантах изопропанол, содержащий 5% воды брали в соотношении 1:1 к карбамиду, как для активизации процесса депарафинизации, так и для разбавления всей массы.

Хроматографический анализ н-парафинов, полученных таким образом показал, что состав их отличается от состава н-парафинов, полученных обычной депарафинизацией.

Наименьшее содержание изопарафинов наблюдается в продукте первой ступени с выходом основного продукта 7,5% масс. С увеличением числа ступеней, т.е. количества взятого карбамида, захват низкокипящих н-парафинов увеличивался, при этом %-ное содержание высококипящих соответственно уменьшался. Содержание изопарафиновых углеводородов преобладало в продукте последней ступени. Так, если захват изопарафинов в первой ступени был равен 1,63, то в третьей ступени он уже составлял 5,57% масс., причем выше C_{16} изопарафинов в первой и во второй ступенях не обнаружено, в то время как в продукте третьей ступени присутствовали парафины изостроения C_{18} .

Объяснить этот факт можно тем, что на третьей ступени резко повышалось содержание изопарафиновых углеводородов, в связи с чем их концентрация становилась достаточной (в отношении изопарафинов C_{17} - C_{18}) для проявления на хроматограмме в условиях проведения

анализа, в то время как содержание этих же изопарафинов на I и II ступенях столь мало, что они не проявлялись на хроматограмме. .

Это явление также можно объяснить тем, что захват карбамидом парафиновых углеводородов изостроения зависит не только от числа углеводородных атомов в молекуле, но и от расположения в них метильных радикалов.

Таким образом, наличие в продукте третьей ступени изопарафинов C_{18} можно объяснить вовлечением в комплексообразование изопарафинов с метильными радикалами, расположенными к центру углеродной цепи.

Н-парафины, получаемые во втором варианте, т.е., при порционной подаче карбамида, содержали 0,88% мас., парафинов изостроения с выходом целевого продукта - 20%, причем изопарафины выше C_{16} не обнаружены.

Продукт, полученный при обычной депарафинизации содержит в своем составе около 2,23% масс. изопарафинов, при выходе целевого парафина - 18% масс. В составе полученных н-парафинов обнаружены изопарафины с числом углеродных атомов C_{16} .

В состав н-парафинов во всех трех случаях преобладают н-парафины с числом углеродных атомов от C_{12} до C_{16} , содержание же высококипящих, как при обычной, так и при ступенчатой депарафинизации резко не меняется за исключением третьей ступени, в которой выше C_{19} н-парафины не обнаружены, что объясняется полным захватом этих углеводородов порциями карбамида в первой и второй ступенях.

Сопоставлением данных, полученных тремя вышеуказанными способами установлено, что порционная подача карбамида в систему приводит к уменьшению поверхности соприкосновения карбамида с изопарафиновыми углеводородами в их незначительной адсорбции, в связи с чем повышается селективность карбамида по отношению к н-парафиновым углеводородам. Все эти явления способствуют уменьшению захвата карбамидом 2-, 3-, 4- метилпарафинов, который имеет место при одновременной подаче карбамида.

10.7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА

Целью проводимой работы является установить оптимальный температурный режим процесса депарафинизации для получения н-парафина с наименьшим содержанием изопарафиновых углеводородов.

В качестве сырья также была взята фракция 200-300°C, выделенная из конденсата месторождения «Бахар».

Депарафинизацию проводили при соотношении сырья к карбамиду 1:0,8 в качестве активатора, растворителя и промывочного агента использовали изопропиловый спирт. Перемешивание проводили в течении одного часа. Затем проводили промывку комплекса в три ступени при перемешивании в течении 15 минут на каждой ступени.

Влияние температуры изучали в интервале -5-+75°C. Согласно полученным результатам (табл. 10.8) изменение температуры депарафинизации от -5 до +75°C снижает содержание изопарафинов в продукте депарафинизации с 6,49 до 0,3%. Это явление закономерно ввиду разложения неустойчивой части комплекса, образованной изопарафиновыми углеводородами с карбамидом.

Выход продукта депарафинизации не изменялся соответственно содержанию изопарафинов, а проходил через определенный максимум, а именно: при температуре 30-40°C он являлся наибольшим.

Сравнительно низкий выход н-парафинов (11,8% мас.) при пониженной температуре, выбранной соотношении реагирующих компонентов, активаторе и растворителе, объясняется пониженной растворимостью н-парафиновых углеводородов, повышенной вязкостью всей массы, что в свою очередь приводит к уменьшению числа актов соприкосновения и, следовательно, тормозит реакцию комплексообразования в данных условиях.

Далее из табл. 10.8. видно, что н-парафин с наименьшим содержанием изопарафиновых углеводородов получается при температуре 65-75°C, хотя в данном случае выход продукта депарафинизации весьма низкий - 8-10% мас.

В таблице 10.9 представлен индивидуальный углеводородный состав н-парафинов, полученных при различных температурных режимах. Из таблицы видно, что с повышением температуры комплексообразования наиболее легкие углеводороды нормального строения не образуют комплекса с карбамидом, т.е., комплексообразование проходит неполно.

а жидкий парафин имеет более узкий фракционный состав и более высокое начало кипения, чем исходное сырье, что является весьма положительным при применении данного парафина в качестве сырья для синтеза биомассы.

Согласно данным этой таблицы при повышении температуры комплексобразования, в основном, разлагается та часть комплекса, которая образована низкомолекулярными изопарафиновыми углеводородами C_{11} - C_{15} . Содержание изопарафина C_{16} является наибольшим при всех температурных режимах, что говорит о достаточной гермической стабильности комплекса, образованного карбамидом с данным изопарафином. Из таблицы 10.9 также следует, что даже при жестком режиме (70°C) в н-парафине присутствуют изопарафины от C_{15} до C_{16} .

Таблица 10.8.

Влияние температуры депарафинизации на выход продукта и содержание изопарафиновых углеводородов

Температура опыта, $^{\circ}\text{C}$	Суммарное содержание изопарафинов, % мас.	Выход продукта депарафинизации, % мас.
-5	6.49	11.80
0	5.09	12.00
5	3.41	14.40
24	2.43	16.00
30	1.88	17.20
40	1.22	17.80
50	1.12	16.00
60	0.56	12.30
65	0.42	11.80
70	0.32	11.30
75	0.30	6.66

Таблица 10.9.

Индивидуальный углеводородный состав n-парафинов, полученных при различных температурных режимах комплексобразования

N N	Наименование компонентов	Содержание компонентов, % мас. при T-рах, °C										
		-5	0	+5	24	30	40	50	60	65	70	75
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Нопан	0.02	0.03	0.02	--	0.04	--	0.10	0.03	--	--	--
2.	Декан	1.3	1.34	0.98	0.32	0.46	1.37	0.98	0.64	0.31	0.22	0.20
3	i-парафин C ₁₁	0.14	0.10	0.12	0.03	--	0.04	0.07	--	--	--	--
4	Ундекан	7.80	9.25	6.71	4.27	2.61	5.61	3.63	3.44	1.93	1.37	1.40
5	i-C ₁₂	0.78	0.57	0.51	0.25	0.02	0.20	6.17	--	0.02	0.04	0.02
6	Додекан	19.20	19.26	15.47	13.34	10.87	11.50	7.97	12.90	8.89	5.61	5.58
7	i-C ₁₃	2.95	1.21	0.96	0.45	0.07	0.24	0.24	--	0.03	--	0.02
8	Тридекан	17.10	16.60	18.31	15.65	20.20	18.95	12.60	15.12	17.10	17.20	17.08
9	i-C ₁₄	1.19	1.00	0.77	0.40	0.59	0.30	0.35	0.13	0.09	--	--
10	Тетрадекан	13.70	7.11	15.41	19.85	18.59	18.56	15.79	23.00	18.32	15.71	15.65

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11	i-C ₁₄	0.76	1.01	0.56	0.50	0.45	0.30	0.18	0.18	0.02	0.02	0.02
12	Пентадекан	11.20	12.80	13.15	15.97	16.60	15.21	18.10	16.21	18.70	16.52	16.42
13	i-C ₁₆	0.37	0.64	0.40	0.43	0.38	0.14	0.02	0.15	0.16	0.16	0.13
14	Гексадекан	8.05	9.35	9.25	10.51	11.91	10.55	15.62	13.21	13.85	23.30	20.42
15	i-C ₁₇	--	0.29	0.09	0.21	0.19	0.11	0.11	0.10	0.05	0.05	0.05
16	Гептадекан	6.35	7.61	6.41	8.43	6.78	7.31	11.38	7.11	8.95	8.85	11.85
17	i-C ₁₈	--	0.27	--	0.16	0.18	--	--	--	0.05	0.05	0.05
18	Октадекан	3.90	5.05	4.27	3.36	4.15	4.06	6.81	3.57	4.82	4.82	4.90
19	Нонадекан	1.77	3.38	2.71	2.51	2.62	2.42	3.29	1.99	2.97	2.73	2.68
20	Эйкозан	0.86	2.33	1.66	1.62	1.52	1.38	1.52	0.14	1.50	1.71	1.88
21	Генейкозан	--	--	1.15	0.98	0.98	0.69	0.68	0.68	1.19	1.08	1.10
22	Докозан	--	--	0.70	0.54	0.50	0.62	0.39	0.40	0.64	0.56	0.54
23	Трикозан	--	--	0.39	0.30	0.29	0.55	--	--	0.41	--	--
	Суммарное содержание изопарафинов	--	5.09	3.41	2.43	1.88	1.22	1.12	1.56	0.42	0.32	0.30

10.8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОМЫВКИ

Помимо температуры комплексообразования на содержание изопарафинов в целевом н-парафине оказывает большое влияние также и температура промывки комплекса.

Изучение влияния температуры промывки продукта проводили с применением в качестве агента промывки изопропилового спирта. Промывку вели в три ступени, причем количество взятого изопропилового спирта на каждой ступени промывки составляло 100-120% на карбамид. Температуру промывки изменяли от 25 до 70°C с интервалом в 10°C. Полученный после промывки комплекс разлагали и выделенный парафин анализировали на содержание изопарафиновых углеводородов хроматографическим методом.

В табл. 10.10 приведен индивидуальный углеводородный состав целевых н-парафиновых, полученных при различном температурном режиме промывки. Согласно табличным данным и рис. 10.10 содержание изопарафиновых углеводородов в целевом парафине уменьшается с возрастанием температуры промывки от 1,88% при 25°C до 0,47% при 70°C. Причем эта зависимость имеет почти линейный характер.

Данное уменьшение содержания изопарафиновых углеводородов объясняется разложением слабой части комплекса, которая представляет собой комплекс, образованный карбамидом в первую очередь с парафинами изостроения, а также с легкокипящими парафинами нормального строения. Согласно кривым содержание н-парафиновых углеводородов в пределах температур 25-50°C остается почти неизменным, резкое изменение содержания последних происходит при повышении температуры от 50 до 70°C.

Дальнейшее повышение температуры промывки приводит почти к полной диссоциации комплекса.

Из вышеизложенного следует, что оптимальной температурой промывки для получения н-парафинов высокой степени чистоты является 70°C.

Хроматографический анализ полученных чистых н-парафиновых углеводородов (опыт 40И) проводился во ВНИИсинтезбелок с использованием в качестве жидкой неподвижной фазы Апиэзон М, нанесенный на цеолите 545. Согласно данным хроматографического анализа исследуемый образец содержал 99% н-парафиновых углеводородов (рис. 10.11).

Индивидуальный углеводородный состав n-парафинов, полученных при различных температурах промывки

NN	Наименование компонентов	Содержание углеводородов, % мас при проведении промывки при температурах, °С					
		25	30	40	50	60	70
1	Нонан	--	0.07	0.04	0.01	--	--
2	Декан C ₁₀	0.32	0.70	0.95	1.42	1.54	0.14
3	Изопарафин C ₁₁	0.03	0.01	0.01	--	--	--
4	Ундекан C ₁₁	4.27	3.51	5.11	5.86	2.81	1.01
5	Изопарафин C ₁₂	0.15	0.07	0.08	0.01	0.11	0.05
6	Додекан C ₁₂	13.34	9.89	10.00	7.77	9.08	4.87
7	Изопарафин C ₁₃	0.35	0.32	0.14	0.01	0.12	0.10
8	Тридекан C ₁₃	15.65	17.11	17.45	19.56	16.90	11.85
9	Изопарафин C ₁₄	0.30	0.31	0.23	0.36	0.17	0.10
10	Тетрадекан C ₁₄	19.85	19.10	18.66	19.99	17.95	16.83
11	Изопарафин C ₁₅	0.40	0.41	0.35	0.56	0.28	0.08
12	Пентадекан C ₁₅	5.97	17.25	17.45	17.15	20.08	19.28
13	Изопарафин C ₁₆	0.33	0.39	0.35	0.39	0.21	0.07
14	Гексадекан C ₁₆	10.51	12.81	12.21	11.15	12.61	15.75
15	Изопарафин C ₁₇	0.16	0.21	0.23	--	0.14	0.05
16	Гептадекан C ₁₇	8.43	7.63	7.20	7.90	8.03	11.81
17	Изопарафин C ₁₈	0.16	0.01	0.14	--	0.05	0.03
18	Октадекан C ₁₈	3.36	4.09	3.77	3.62	4.46	7.71
19	Нонадекан C ₁₉	2.51	2.69	2.12	2.21	2.75	4.90
20	Гнейкозан C ₂₁	0.32	0.38	0.38	0.75	1.69	2.49
21	Докозан C ₂₂	0.54	0.44	0.37	0.44	0.43	--
22	Трикозан C ₂₃	0.30	0.39	0.31	--	0.44	--
Суммарное содержание изопарафинов		1.88	1.73	1.53	1.92	1.08	0.47

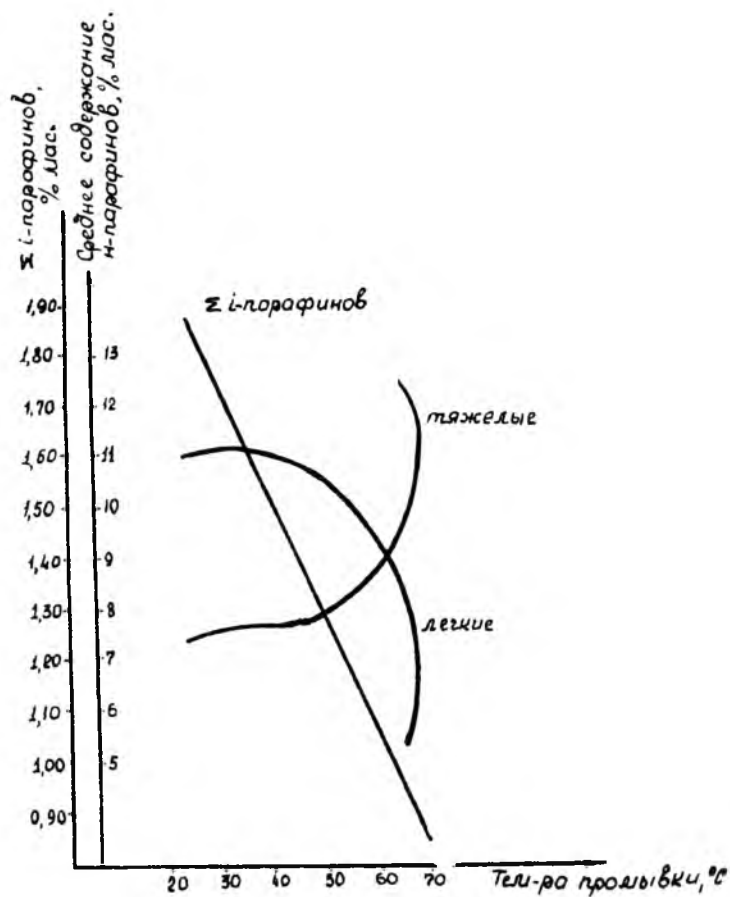


Рис. 10.10. Влияние температуры промывки на содержание изопарафиновых и n-парафиновых углеводородов.

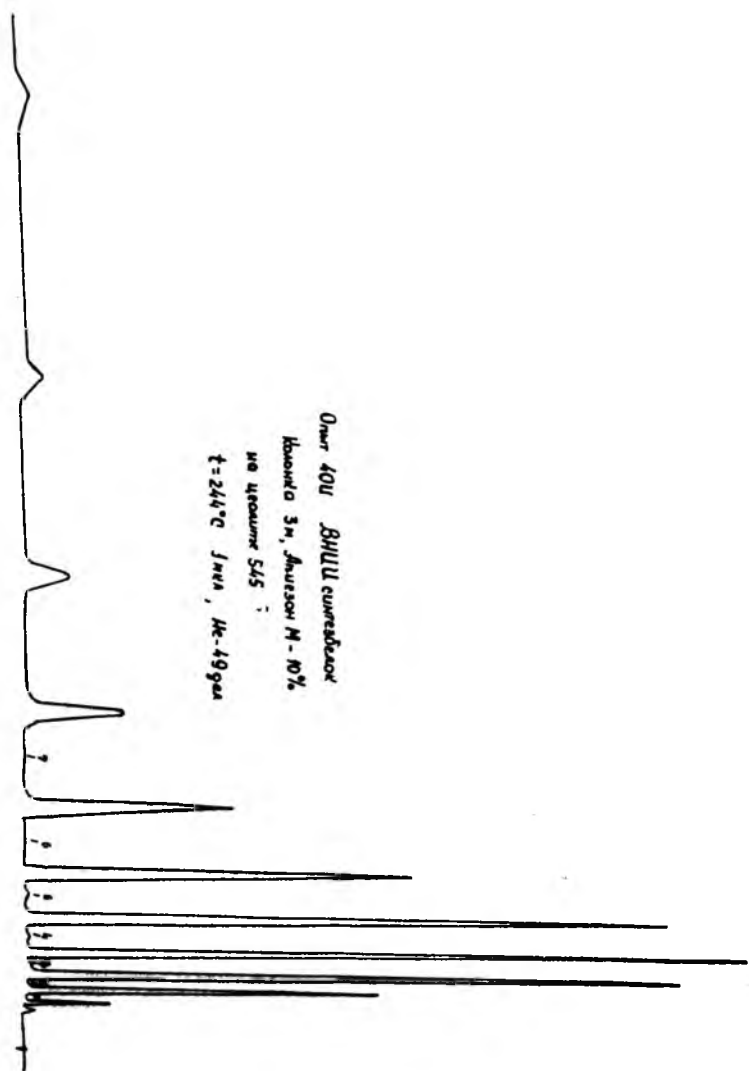


Рис. 10.11. Хроматограмма образца н-парафина

АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД (Аз.ГПЗ)

Аз.ГПЗ был построен по проекту института Гипроазнефть и введен в эксплуатацию в 1961 году. Согласно проекту установка стабилизации и переработки газового конденсата была запроектирована как комплексная, включающая стабилизацию нестабильного газового конденсата и фракционирование нестабильного газового бензина, получаемого при стабилизации нестабильного газового конденсата и с газоотбензинивающих установок (ГОУ).

Проектная мощность завода по нестабильному газовому конденсату Карадагского месторождения - 675 тыс. тн/год.

В связи с быстрым истощением проектного сырья-газоконденсата Карадагского месторождения, установка ряд лет работала на привозном сырье на 15-20%-ной мощности от проектной.

В то же время в Республике эксплуатировались газоконденсатные месторождения «Бахар», «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира» и «Булла-море». Газоконденсатного сырья было более, чем достаточно, чтобы обеспечить завод местным сырьем.

Газоконденсаты этих месторождений смешивались с нефтью и перерабатывались на НПЗ города Баку.

Совместная переработка газоконденсатов с нефтью приводила к потере ценных углеводородов (легкой части газоконденсата).

Ввод в эксплуатацию конденсатопровода Дашгиль-Карадаг позволил заводу с 1981 года принимать и перерабатывать нестабильный газовый конденсат месторождения «Булла-море». Разработали технологию переработки и реконструктивные мероприятия, определили максимальную мощность действующей установки с учетом работы на местном газоконденсатном сырье- 500,0 тыс. тн./год.

В 1981 году на АзГПЗ было переработано 271 тыс. тн., в 1982 году - 471 тыс. тн., последующем объем переработки был увеличен до 500,0 тыс. тн/год местного сырья.

Однако в связи с падением объема добычи газового конденсата по месторождению «Булла-море» в 1987 году объем переработки газового конденсата составил: - 320 тыс. тн/год (по плану), в 1988 году - 250 тыс. тн/год, в 1989 году - 216,0 тыс. тн/год.

На основании проведенных исследований, с учетом потребностей региона в соответствующих топливах и товарах народного потребления разработали и рекомендовали к внедрению технологию переработки газоконденсатного сырья с получением нижеследующих продуктов:

1. Автобензина марки А-76
2. Уайт-спирта (растворителя для лакокрасочной промышленности и как товара народного потребления)
3. Дизельных топлив марок «З» (зимнее) и «Л» (летнее)
4. Котельного топлива марки «М-40»
5. Растворителя марки «нефрас С-50/170», как товара народного потребления и для промышленно-технических целей.
6. Сжиженного газа как топлива для автомобилей

Баланс переработки газового конденсата по рекомендуемому
ВНИПИгазом направлению

Наименование	% мас.
Взято на переработку:	
газовый конденсат	100,0
Получено:	
автобензин	42,0
уайт-спирит	12,0
дизельное топливо марки «Л»	16,0
котельное топливо	28,0
потери	2,0

Результаты исследования легли в основу разработки ТЭО модернизации АзГПЗ по совмещенной технологии комплексной переработки газа и конденсата с поочередным строительством двух установок мощностью по 500 тыс т/год каждая.

11.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДИЦИОННОГО АВТОБЕНЗИНА НА БАЗЕ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ АЗ.ГПЗ

Бензиновая фракция, получаемая на АЗГПЗ из газоконденсатного сырья, является низкооктановой. Для доведения этой фракции до кондиции наиболее эффективным способом является добавление к ней антидетонационных добавок. Традиционным антидетонатором является тетраэтилсвинец (ГЭС). В настоящее время, ввиду высокой токсичности, применение его для приготовления автомобильных бензинов резко сократилось. В связи с этим представлял интерес изыскание возможности получения кондиционных бензинов с использованием дешевых и эффективных с точки зрения охраны окружающей среды высокооктановых добавок.

В качестве высокооктановых добавок находят применение химические вещества углеводородного и кислородсодержащего происхождения.

Для разработки технологии получения на АЗГПЗ кондиционного автобензина исследовали различные добавки как углеводородного, так и кислородсодержащего характера.

Исследовали физико-химическую характеристику и индивидуальный углеводородный состав бензиновой фракции, получаемой на АЗГПЗ, а именно продукты с верха колонны К-5 и низа колонны К-7, установки №7.

Бензиновые фракции характеризуются физико-химическими показателями, представленными в таблице 11.1.

Согласно данным таблицы исследуемые фракции по всем показателям соответствуют требованиям ГОСТ 2084 на бензин автомобильный марки А-76 кроме значения октановой характеристики, следовательно на базе данных фракций возможно получение кондиционного бензина путем повышения значения последней с применением высокооктановых добавок.

Определяли индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций методом ГЖ-хроматографии (табл. 11.2).

Знание природы газоконденсатных бензиновых фракций позволяет проследить зависимость их качественных показателей от углеводородного состава.

Физико-химические показатели бензиновых фракций Аз1ПЗ

№	Наименование показателей	Значение показателей		
		ГОСТ 2084 летнего вида	фракция низа К-7	фракция верха К-5
1	Октановое число, пункт м.м.	76,0	70,0	67,5
2	Фракционный состав, °С:			
	Н.К.	не ниже 35	35	70
	10% (об)	не выше 70	46,5	70
	50% --«--	не выше 150	68,0	99
	90% --«--	не выше 180	119	145
	К.К.	не выше 190	165	160
3	Давление насыщенных паров бензина, мм. рт. ст.	не более 500	450	400
4	Кислотность, мг КОН на 100 мл бензина	не более 3,0	0,18	0,20
5	Концентрация фактических смол, мг на 100 мл бензина	не более 5,0	отсутств.	отсутств.
6	Массовая доля серы, %	не более 0,12	0,006	0,003
7	Испытание на медной пластинке	выдерж.	выдерж.	выдерж.
8	Плотность при 20°С, г/см ³	не норм.	0,6845	0,7222

В частности, высокое значение октановой характеристики - 70 пунктов по моторному методу для фракции, получаемой с низа колонны К-7 объясняется достаточно высоким содержанием изопарафиновых углеводородов (26,7% мас.) а именно за счет низкомолекулярных высокооктановых углеводородов, таких как 2-метилбутан (16,69%).

Снижение значения октанового числа фракции верха колонны К-5 до 67,5 пунктов происходит за счет уменьшения содержания последнего до 5,91% масс.

Природа бензиновой фракции имеет большое значение также при выборе высокооктановых добавок, а именно, преобладание того или другого класса углеводородов предопределяет применение той или иной добавки.

Таблица 11.2.

Индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций

N	Наименование компонентов	Содержание компонентов, % мас.	
		фракция низа К-7	фракция верха К-5
1	Пропан	3.84	0.27
2	2-метилпропан	1.14	1.01
3	Н-бутан	4.81	3.63
4	2-метилбутан	16.69	5.91
5	Н-пентан	17.58	7.43
6	2,2-диметилбутан	1.08	0.51
7	Циклопентан	10.74	6.42
8	2-метилпентан	4.57	3.31
9	Н-гексан	10.04	8.38
10	Метилциклопентан	6.24	6.42
11	Бензол	2.92	1.76
12	Циклогексан	7.55	7.00
13	2,3-диметилпентан	--	4.56
14	3-метилгексан	3.23	3.71
15	Н-гептан	3.64	8.18
16	Метилциклогексан	4.29	11.56
17	Этилциклогексан	1.64	--
18	Голуол	--	5.26
19	Циклогептан		3.50
20	1,1- диметилциклогексан		2.90
21	Н-октан		5.25
22	4-метил, 4-этилгептан		1.27
23	Этилбензол		1.76
24	Мета-ксилол		--
25	Орто-ксилол		--
26	Нонан		--
	Изо-парафинов	26.71	20.28
	Н-парафинов	39.91	33.14
	Нафтенов	28.82	37.80
	Ароматических	4.56	8.78

Для проведения исследований по подбору эффективных высокооктановых добавок в качестве базовой бензиновой фракции была взята

смесь исследуемых фракций, поступающая в товарный парк Аз.ГПЗ, физико-химическая характеристика данной смеси представлена в табл. 11.3.

Таблица 11.3.

Физико-химические показатели базовой бензиновой фракции

Наименование показателей	Значение показателей
Детонационная стойкость, ОЧ по моторному методу	68-70
Фракционный состав, °С:	
Н.К.	
10% об	57,0
50% --	83,0
90% --	113,0
К.К.	141,0
остаток, об %	1,0
остаток/потери об %	2,5
Кислотность, мг КОН на 100 мл бензина	0,26
Концентрация фактических смол, мг на 100 мл бензина	отс
Массовая доля серы, %	0,01
Испытание на медной пластинке	выдерживает
Цвет	бесцветный
Плотность при 20°С, г/см ³	0,6937

В качестве высокооктановых добавок исследовали различные продукты углеводородного происхождения, такие как бутан-пентановая фракция, алкилат, фракция сырой ароматики, пиробензол, бензины каталитического крекинга и риформинга (табл. 11.4).

Значение октанового числа бутан-пентановой фракции было определено расчетным путем с учетом углеводородного состава.

Для бутан-пентановой фракции из газового конденсата, поступающего на Аз.ГПЗ, значение октанового числа составило - 93,9 пунктов по м.м. (табл. 11.4).

Таблица 11.4

Значение октанового числа исследуемых высоко-октановых компонентов

NN	Наименование компонентов	Октановое число, пункта м.м.
1	Бутан-пентановая фракция из газового конденсата месторождения «Булла-море»	93,0
2	Алкилат	89-90
3	Бензин риформинга	78-80
4	Бензин каталитического крекинга	79-81
5	Фракция сырой ароматики	79-82
6	Пиробензол	79-80

Таблица 11.5.

Расчет октанового числа и упругости паров бутан-пентановой фракции

Компо- ненты	P_1 , кгс/мм ²	$P_1 \times d$	Массовая доля (d)	Октановое число (ОЧ)	
				в чистом виде	в смеси
C_4	14	3,584	0,2560	100	25,60
i-C ₄	5,5	1,541	0,2802	99	27,73
n-C ₄	3,9	1,556	0,3990	92	36,70
-C ₅	1,3	0,084	0,0548	61	3,85
P		6,751	1,0000		93,9

При использовании бутан-пентановой фракции определяли значение ее упругости паров расчетным путем:

Принимаем упругость паров бензина при температуре 38°C равной 300 мм.рт.ст. (0,39 кгс/мм²) ($P_2=0,39$).

Величина упругости паров смеси получилась выше допустимой (700 мм.рт.ст.=0,921), 6,751.

$$P = P_1 \frac{G_1}{G_1 + G_2} + P_2 \frac{G_1}{G_1 + G_2}$$

Преобразуя уравнение получаем:

$$G_1 = G_2 \frac{P - P_2}{P_1 - P}, \text{ где}$$

P -необходимая (допустимая) упругость паров смеси

$P=0,658$ ата (500 мм.рт.ст.) - для «летнего»

$P=0,921$ ата (700 мм.рт.ст.)- для «зимнего» бензина

а) $P=0,658$; $G_2=60$ тыс. т/год.

$$G_1 = 60 \frac{0,658 - 0,390}{6,751 - 0,658} = \frac{16,08}{6,093} = 2,64 \text{ тыс. т/год}$$

б) $P=0,921$; $G_2=60$ тыс.т/год

$$G_1 = 60 \frac{0,921 - 0,390}{6,751 - 0,921} = 5,46 \text{ тыс. т/год}$$

На основании расчетов установлено оптимальное количество бутан-пентановой фракции, вовлекаемой в состав бензина - не более 8,3%. Данное количество позволяет поддерживать значение упругости паров на уровне, соответствующем требованиям нормы.

Для оценки эффективности добавляемых высокооктановых добавок использовали их смесительную характеристику, так называемое число смешения, которое для данной добавки непостоянно и зависит от массы и состава базового бензина, а также присутствия других компонентов.

Зависимость изменения октанового числа от количества вводимой в композицию добавки, представленная на рис. 11.1, позволили сделать вывод, что достижение значения октановой характеристики композиционного бензина до 76 пунктов возможно при добавлении порядка 30% бутан-пентановой фракции и 40% алкилата. Но, так как расчетным путем определили, что введение в композицию бутан-пентановой фракции более 8,3% недопустимо, то, следовательно, получение кондиционного бензина возможно только с привлечением двух и более компонентов.

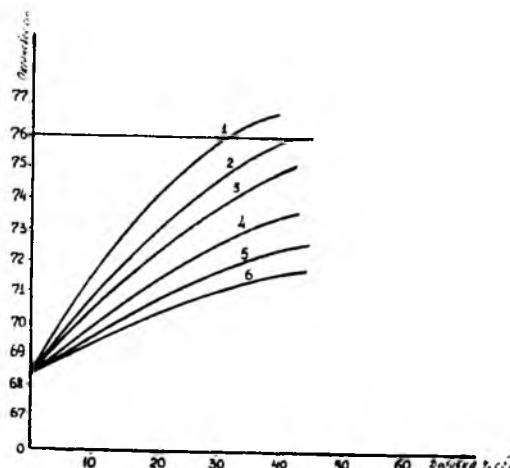


Рис. 11.1. Изменение октановой характеристики бензиновой фракции Аз.ГПЗ при введении высокооктановых компонентов.

1. Бутан-пентановая фракция
2. Алкилат
3. Фракция сырой ароматики
4. Пиробензол
5. Бензин риформинга

Составляли композиции, включающие по две высокооктановые добавки, рецептура последних представлена в таблице 11.6, 11.7.

Таблица 11.6.

Рецептура композиционного газоконденсатного автобензина (КГА-1)

N	Наименование компонента	% объемн.	ОЧМ	
			компонента	смеси
1	Бензиновая фракция Аз.ГПЗ	66,7	68,5	45,73
2	Алкилат	25,0	90,0	22,5
3	Бутан-пентановая фракция	8,3	93,9	7,79
4	Композиция			76,02

Рецептура композиционного бензина (КГА-2)

N	Наименование компонента	% объемн.	ОЧМ	
			Компонента	смеси
1	Бензиновая фракция Аз.ГПЗ	51,7	68,5	35,41
2	Бутан-пентановая фракция	8,3	93,9	7,79
3	Бензин каталитического крекинга	40,0	81,0	32,4
	Композиция			75,6

Использование в качестве высокооктановой добавки к бензинам кислородсодержащих соединений подробно изложено в главе 5.

11.2. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ (ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ) В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК

Большой практический интерес имеет применение в качестве высокооктановой добавки побочного продукта - бентола, полученного при производстве стирола (ПП-1), физико-химические показатели которого приведены в табл. 11.8.

Данный реагент по всем свойствам является эффективной высокооктановой добавкой, смешивающейся с бензиновой фракцией в любых соотношениях.

Составляли рецептуру композиционных бензинов на базе исследуемой фракции с применением реагента ПП-1 (табл. 11.9).

Таблица 11.8.

Физико-химическая характеристика высокооктановой добавки (ПП-1)

Наименование показателей	Значение показателей
Детонационная стойкость, ОЧ по моторному методу	104-106
Фракционный состав, °С:	
Н.К.	39,0
10% (об)	50,0

Наименование показателей	Значение показателей
50% (об.)	73,0
90% --«--	114,0
К.К.	137,5
остаток в колбе, % мас.	1,0
остаток и потери, % мас.	3,0
Концентрация фактических смол, мг на 100 мл бензина	отс
Цвет	бесцветный
Плотность при 20°C в г/см ³	0,8743
Содержание ароматических углеводородов:	
бензол	30-50
толуол	50-70
этилбензол	5-6

Таблица 11.9.

Рецептура бензина КГ А-5 (КГ А-76 А)

N	Компоненты	Содержание, % объемн	Октановое число пункт по мм
1	Бензиновая фракция	78,0-80,0	68-70
2	Добавка ПП-1	22,0-20,0	104-106
	Композиция		76-76,5

Образец композиционного бензина КГА-76 А был исследован согласно требованиям ГОСТ 2084 на бензин марки А-76 и показал соответствие этим требованиям по основным показателям (табл. 11.10).

Опытный образец композиционного газоконденсатного автобензина КГА-76А, изготовленный с введением высокооктановой добавки ПП-1 в соответствии с разработанной рецептурой, прошел испытания по комплексу методов квалификационной оценки во ВНИИ НП (головной институт по топливам).

Результаты оценки физико-химических и антидетонационных свойств, приведенные в табл. 11.11 показывают, что качество образца.

представленного на испытание, полностью отвечает требованиям ГОСТ 2084 на бензин А-76.

Таблица 11.10.

Физико-химические свойства композиционного газоконденсатного автобензина КГА-76

N	Наименование показателей	Значение показателей	
		норма по ГОСТу 2084	факти- чески
1	Детонационная стойкость - октановое число по моторному методу	76,0	76,5
2	Содержание тетраэтилсвинца в г/л на 1 кг бензина	не более 0,24	отс
3	Фракционный состав, °С:		
	Н.К.	не ниже 35	43,5
	10% (об)	не выше 70	64,0
	50% --α--	не выше 115	87,0
	90% --α--	не выше 180	113,0
	К.К.	не выше 195	141,0
	остаток в колбе, % об	не более 1,5	1,0
	остаток и потери, % об	не более 4,0	2,0
4	Кислотность в мг КОН на 100 мл бензина	не более 3,0	0,3
5	Содержание фактических смол в мг на 100 мл бензина	не более 5,0	--
6	Содержание серы, %	не более 0,1	0,009
7	Испытание на медной пластинке	выдерживает	выдерживает
8	Плотность при 20°C в г/см ³	--	0,7454

В табл. 11.12 приведены результаты испытаний по показателям комплекса методов квалификационной оценки автобензинов.

Полученные результаты показывают, что бензин полностью удовлетворяет нормам комплекса методов квалификационной оценки.

По разработанной рецептуре в условиях Аз.ГПЗ изготовлен опытный образец автобензина в количестве 80 л проведено испытание на технике (автомобиль гос. N 96-12. водовоз). Результаты испытания показали, что при работе двигателя на данном топливе никаких побочных нежелательных явлений (стук клапана, дымной выхлоп, рывки автомобиля)

приборам и визуально не наблюдались. Запуск и остановка двигателя производился легко.

Проведенные испытания позволили определить целесообразность организации производства указанного автобензина в опытно-промышленных условиях и внедрить в широком масштабе.

Таблица 11.11

Физико-химические и антидетонационные свойства образца бензина КГА-76

N	Наименование показателей	Требования ГОСТ 2084	Бензин КГА-76	
			данные ВНИПИ газа	данные ВНИИ ИП
1	Детонационная стойкость: октановое число по моторному методу	не менее 76	76	76,0
	октановое число по исследовательскому методу	--	--	79,2
2	Содержание свинца, гРб на дм ³	отс	отс	отс
3	Фракционный состав, °С:			
	температура начала перегонки бензина	не ниже 35	43,5	43,5
	10% перегоняется при температуре	не выше 70	61	64
	50% перегоняется при температуре	не выше 115	87	86
	90% перегоняется при температуре	не выше 180	113	111
	конец кипения бензина	не выше 195	141	135,5
	остаток в колбе, % об.	не более 1,5	1,0	1,0
4	остаток потери, % об.	не более 4,0	2,0	2,5
	Давление насыщенных паров бензина:	--	--	387
	мм.рт.ст	не более 500	--	387
	Па	не более 66661	--	51569
5	Кислотность, мг КОН на 100 см ³ бензина	не более 1,0	0,3	0,4

N	Наименование показателей	Требования ГОСТ 2084	Бензин КГА-76	
			данные ВНИИ газа	данные ВНИИ НП
6	Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ бензина	не более 8	отс.	3,2
7	Индукционный период, мин.	не менее 1200	--	выше 1200
8	Массовая доля серы, %	не более 0,02	0,009	отс.
9	Испытание на медной пластинке	выдерж.	выд.	выд.
10	Водорастворимые кислоты и щелочи	отс.	--	отс.
11	Механические примеси и вода	отс.	--	отс.
12	Плотность при 20°C, кг/м ³	не норм.	740,4	741

Таблица 11.12

Результаты квалификационных испытаний образца бензина КГА-76

N	Наименование показателей	Утвержденная норма	Бензин КГА-76	Метод испы- тания
1	Распределение детонационной стойкости по фракциям. коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС)	не менее 0,8	1,05	ГОСТ 2637-84 утверж- тоском испытаний №23-78 от 17.08.78 г.
2	Потери от испарения (физическая стабильность), %	не более 3,0	0,9	ГОСТ 6369-78
3	Склонность к образованию паровых пробок $V_n/V_{\text{ж}}=20$ при температуре, °C		61,2	

№ №	Наименование показателей	Утвержденная норма	Бензин К1 А-76	Метод испытания
4	Химическая стабильность: сумма продуктов окисления, мг на 100 см ³ бензина	не более 100	35,2	ГОСТ 22054-76
5	Коррозионная активность в условиях конденсации воды: изменение массы стальной пластины, г см ²	не более 5,0	1,3	
6	Склонность к образованию отложений во впускной системе: массовое количество образовавшихся отложений, мг	не более 100	18	Утв. Госкомиссией N23/1-78 от 17.05.78 г.
7	Хроматографическое определение группового углеводородного состава бензина			Утв. Госкомиссией N23/1-89 от 25.05.87 г.
	содержание ароматических углеводородов	не более 45	31,1	
	содержание олефиновых углеводородов, % об	не более 25	2,2	

11.3. ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ, ПОСТУПАЮЩЕГО НА АЗ.ГПЗ И ПРОИЗВОДСТВО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Характеристика газоконденсатов, отобранных на заводе и непосредственно на промысле (Дашгиле) приведена в таблице 11.13. Данные таблицы показывают, что газоконденсаты, отобранные в различные времена, отличаются по фракционному составу. Это обусловлено тем, что на промысле газоконденсат смешивают с нефтью, причем количество ее не постоянно.

В качестве сырья для производства на АЗ.ГПЗ дизельного топлива принят образец, отобранный 05.07.90 г. на промысле.

Получены фракции бензина (НК-150°C), абсорбента для Г'ОУ завода или растворителя (150-200°C) и дизельного топлива (200-320°C).

Фракции охарактеризованы в соответствии с требованиями ГОСТов и ТУ на продукцию (таблица 11.14).

Данные таблицы показывают, что фракция НК-150°C соответствует требованиям на автобензин за исключением октанового числа, в связи с чем может быть рассмотрена как базовый компонент для дальнейшего получения автобензина путем введения высокооктановых добавок (углеводородной или кислородсодержащих). Эта фракция может также использоваться как растворитель Нефрас С4-50/170 и как сырье для пиролиза на установке ЭП-300.

Таблица 11.13.

Характеристика газоконденсатов

Показатели	Дата отбора			
	06.06.90	15.06.90	02.07.90	05.07.90
Температура НК, °C	69	90	70	60
10% перегоняется при, °C	89	102	89	91
20% --α--	101	140	105	104
30% --α--	119	195	125	120
40% --α--	139	270	140	139
50% --α--	166	340	180	162
60% --α--	210	350	210	223
70% --α--	270	--	275	270
80% --α--	320	--	360	345
90% --α--	330	--	--	360
				(86%)
96% --α--	--	--	--	--
Температура КК, °C	360	360	360	360
остаток/потери	10%	38%	20%	12%
Плотность при 20°C, г/см ³	0,7897	0,8479		0,7872
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	2,0	5,8		2,2

Фракция 150-200°C предназначена как абсорбент для газоотбензинивающих установок завода (ГОО), а также может быть реализована как растворитель Нефрас 150/200.

Фракция 200-320°C по всем характеристикам отвечает требованиям на дизельное топливо летней марки «Л».

Для получения дизельного топлива зимней марки осуществлено компаундирование двух фракций 150-200°C и 200-320°C в соотношении 0,5:1. Характеристика этой смеси, приведенная в таблице 11.14 свидетельствует о возможности получения таким образом дизельного топлива зимней марки «З».

Таблица 11.14

Показатели	Фракция, °C						
	НК-150°	150-200°	200-320°	>320°	150-200°+200-320°	Ост >320° +15% 150-200°	Ост >320° +20% 150-200°
Плотность при 20°C, г/см ³	0.7357	0.7791	0.8261	0.8982	0.8125	0.8818	0.870
Цетановое число, расчетное			40.6		39		
Фракционный состав, °C							
температура начала перегонки	58	157	194		170		
10% перегоняется при t-ре	84	162	216		180		
50% «---»	102	176	245		230		
90% «---»	135	200	296		301		
98% «---»	150	213	326		321		
температура конца перегонки	150	213	326		321		
остаток/потери при	0.2	0.2	0.2		0.2		
Вязкость кинематическая мм ² /с	0.7	1.4	4.5		2.8		

Показатели	Фракция, °С						
	НК-150°	150-200°	200-320°	>320°	150-200°+200-320°	Ост >320°+15% 150-200°	Ост >320°+20% 150-200°
Вязкость условная при +50°С						3.94	3.54
+80°С						2.21	
Т-ра вспышки, °С			56		42	118	
Т-ра застывания, °С	-60н/з	-60н/з	-26	+28	-37	+15	+13
Содержание общей серы, %			0.04	0.02			
Испытание на медной пластинке	выдерживает				выдерживает		

Цетановое число этой фракции не превышает 40 пунктов (вместо 45, предусмотренных ГОСТом).

Многие авторы (87) подтверждают, что оптимальным цетановым числом дизельных топлив является 40-50. Применение топлив с цетановым числом ниже 40 приводит к жесткой работе двигателя - а выше 50 - к увеличению удельного расхода топлива за счет уменьшения полноты сгорания. Летом можно успешно применять топлива с цетановым числом 40, а зимой для обеспечения холодного пуска двигателя, требуется цетановое число 45.

Таблица 11.15

Материальный баланс установки переработки газоконденсата
(число часов установки в год - 8000).

Наименование продуктов	% мас	кг/ч	тыс. т/год
Поступает:			
1. Газовый конденсат	100	25000.0	200.0
Выходит:			
1. Фракция НК-150°С	39.2	9800.0	78.4

Наименование продуктов	% мас	кг/ч	тыс. т/год
2. Фракция 150-200°C	9.5	2375.0	19.0
3. Фракция 200-320°C	25.6	6400.0	51.2
4. Фракция 320°C-КК	23.8	5950.0	47.6
5. Потери	1.9	475.0	3.8
ИТОГО	100.0	25000.0	200.0

При определении расчетного материального баланса потери распределяются между фракциями НК-150°C и 150-200°C.

Таблица 11.16.

Наименование продуктов	% мас.	кг/ч	тыс. т/год
Поступает:			
1. Газовый конденсат	100	25000.0	200.0
Выходит:			
1. Фракция НК-150°C	40.2	10050.0	80.4
2. Фракция 150-200°C	10.4	2600.0	20.8
3. Фракция 200-320°C	25.6	6400.0	51.2
4. Фракция 320°C-КК	23.8	5950.0	47.2
ИТОГО	100.0	25000.0	200.0

Процесс производства дизельного топлива из выветренного газового конденсата месторождения «Булла-море» испытывали в условиях промышленности на АзГПЗ.

Отобранное топливо проверено на технике (автомашина «Урал»), результаты положительные.

Существующее производство АзГПЗ морально и физически изношено. Плохая работа печей, теплообменной и холодильной аппаратуры обуславливает значительные потери целевой продукции и относительно низкие технико-экономические показатели.

Расчетный баланс колонны К-6

Наименование продуктов	% мас.	кг/ч
Поступает:		
1. Фракция 150°С-КК	100,0	14950,0
Выходит:		
1. Фракция 150-200°С	17,4	2600,0
2. Фракция 200-320°С	42,8	6400,0
3. Фракция 320°С-КК	39,8	5950,0
ИТОГО	100,0	14950,0

Заводу требуется коренная реконструкция или строительство новых установок с учетом применения современной технологии переработки природного газа и газового конденсата, позволяющей получения широкого ассортимента товарной, топливной и химической продукции. Обязательным фактором при этом является раздельная от нефти переработка газоконденсата на заводе, специально рассчитанном на переработку газоконденсатного сырья. Для этого требуется предварительная подготовка добываемого газоконденсата с учетом утилизации легких углеводородов - ценного сырья нефтехимии.

Технологическую эффективность завода, в настоящее время, характеризует глубины отбора пропана и более тяжелых углеводородов (т.е. технического бутана и газового бензина) из природного газа.

Для повышения технико-экономического уровня предприятия заводом выбрано снижение температуры процесса абсорбции путем использования пропановых холодильных машин. По расчетам, в результате внедрения пропановых холодильников количество жидких продуктов, получаемых из равного объема природного газа, должно возрасти на 15-25% (88).

Для повышения и поддержания на высоком уровне экономической эффективности на любом предприятии необходимо:

- внедрение в производство новых технологий;
- производство новых видов продукции различного ассортимента;
- использование в производстве нескольких видов сырья.

11.4. ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВОГО И ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ

Отечественная газопереработка реализована, в основном, в варианте извлечения углеводородов C_3 - C_4 и газоконденсата. Однако природный газ требует особого внимания как огромный источник дешевого углеводородного сырья, способный качественно повысить эффективность народно-хозяйственного комплекса.

Республика Азербайджан имеет в своих недрах достаточно ресурсов природного и попутного нефтяного газов (ПГ и ПНГ), чтобы рассмотреть создание в будущем на их основе газохимического комплекса.

Широкомасштабная реализация газохимических комплексов в переловых газоперерабатывающих странах базируется на двух принципиальных положениях: низких производственных затратах в получении наиболее крупнотонажныхолефиновых мономеров и меньших объемах замыкающих капиталовложений на законченный цикл производства.

Высокая эффективность применения ПГ и ПНГ в процессах нефтехимического и органического синтеза активно направляет работы по совершенствованию техники промышленной и заводской переработки минерального сырья.

Переоценка необходимого технического уровня промышленной и заводской обработки и переработки ПГ и газоконденсата позволит решить несколько важных народно-хозяйственных задач - для газовой отрасли - качественная подготовка товарного топливного газа, борьба с потерями и осложнениями при его транспорте, повышение отдачи на вложенный капитал; для народного хозяйства в целом - вовлечение в хозяйственный оборот количества ценного углеводородного сырья.

Углеводородная схема газохимического комплекса в сочетании с нефтехимическим производством способна в более сжатые сроки и с меньшими затратами реализовать программу удовлетворения потребности в базовых полиолефинах (полимеры и сополимеры этилена и пропилена) и других производных C_2 и C_3 . Снижение при этом объемов пиролиза углеводородных фракций нефти до уровня потребления в олефинах и диенах C_4 и выше значительно снизит необходимые инвестиции на развитие отраслей нефтехимического синтеза и соответствующие ее потребности в сырой нефти. В целом такое сочетание процессов пиролиза углеводородных компонентов природного газа и

нефти позволит ускорить оборачиваемость хозяйственного цикла «инвестиции-производство-прибыль».

В природных газах Азербайджана содержится достаточное количество жидких углеводородов (газоконденсатов) и они, безусловно, представляют интерес как дополнительный источник энергии для обеспечения возрастающей потребности народного хозяйства республики в топливах и нефтехимическом сырье.

Несмотря на то, что в Азербайджане имеется самостоятельная мощность по переработке газоконденсатов (Азербайджанский газоперерабатывающий завод - АЗГПЗ), основная часть добываемых газоконденсатов смешивается с нефтью и перерабатывается на НПЗ г. Баку. Это приводит к потере ценных легких углеводородов (C_3 - C_4), осложняет работу нефтеперерабатывающих установок.

АЗГПЗ в настоящее время находится в состоянии физической и моральной устарелости и требует коренной модернизации. На основе этого завода можно создать газохимический комплекс, сырьем которого будет служить природный газ и газовые конденсаты.

Создание газохимического комплекса по представленной схеме (рис. 11.1) позволит обеспечить потребность Республики в различных видах продуктов, таких как метанол, гликоли, амины, спирты, различные ингибиторы, высокооктановые компоненты, одорант, растворители, абсорбенты, бензины, дизельные и печные топлива, олефины и полиолефины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Великовский А.С., Саввина Я.Д., Соколов В.А. Конденсаты газо-конденсатных месторождений. Реф. сб. ВНИИЭГазпрома, серия «Переработка газа и конденсата». 1969, N 1, с. 12-19.
2. Великовский А.С., Юшкин Б.В. Газоконденсатные месторождения. М., ГОСИНТИ, 1959, 100 с.
3. Сергиенко С.Р., Атамередова К.Р., Усачев В.В., Толстенов В.С., Можейков С.Ф., Мазурина Н.Ю. Конденсаты Средней Азии. Ашхабад. «Ылым». 1969, 246 с.
4. Можейков С.Ф., Толстенов В.С., Сергиенко С.Р. Нефть и конденсаты Туркменин. М., Недра, 1971, 352 с.
5. Алиева Р.Б. Современное состояние переработки и использования газовых конденсатов. Научно-технический обзор. Серия «Подготовка и переработка газа и газового конденсата». М., ВНИИЭГазпром, вып. 2, 1978, 45 с.
6. Козорезов Ю.И. Переработка газоконденсатного сырья за рубежом. Химия и технология топлив и масел. 1966, N 1, с. 61-63.
7. Continental adds condensate processing «Oil and Gas J», 1964, Y, 62, N 11, p. 159-160.
8. Euring R.C., New refinery for Delta marslrland - «Oil and Gas J», 1967, 65, N 32, p. 127-129.
9. O «Donnell John Pecan. Island plant has 900 Mmcid capaci - «Oil and Gas J». 1972, N 38, p. 63-66.
10. Embry C.A. Tindle A.V., Wood J.F. 'Hidrocarbon processing', 1971, N 2, p. 125-126.
11. «Oil and Gas J». 1971. Vol, 69, N 45, p. 76-80.
12. Granfield John. North Sea condensate could become major petrochem feedstock - 'Petrol and Petrochem Int', 1973, 13, N 4, p. 34-50.
13. U.K. ponders use of North Sea gas liquids - «Oil and Gas J», 1975, 73, N 43, p. 45-47.
14. Lindsey Oil Refinery - «Petrol Times». 1968, 72, N 1839, p. 219-221, 225-228.
15. Ревенков В.И. Газоперерабатывающая промышленность США на современном этапе. Ж.Газовая промышленность. 1986, N 5, с. 44.

16. В.С.Голостенов. Химический состав и товарные свойства конденсата месторождения Гограндак. Реф. сб. ВНИИЭГазпрома, серия: «Переработка газа и газового конденсата. N 2, 1976, с. 21-24.

17. Р.Б.Алиева, Г.Ю.Аликиши-заде. Исследование газового конденсата для производства высокооктановых автомобильных бензинов. Обзорная информация ВНИИЭГазпрома, вып. 9, 1984, с. 34.

18. Ф.Б.Делова, А.Я.Молний, Г.Г.Ернгова. Исследование сернистых газоконденсатов месторождений Северо-Тимано-Печорской провинции «Переработка газа и газового конденсата». Реф. сб. ВНИИЭГазпрома, 1977, N 4, с. 18-23.

19. Г.С.Аконова, Шуклина. Конденсаты сернистых газоконденсатных месторождений. «Переработка газа и газового конденсата». Реф. сб. ВНИИЭГазпрома, 1978, N 2, с. 18-25.

20. Парфенов М.А., Ляпина Н.К., Бродский Е.С., Никитина Т.С. Сульфиды и тиофены дизельного дистиллята Западно-Сургутской нефти. Нефтехимия, 1977, т. 17, N 1, с. 156.

21. Никитина Т.С., Ляпина Н., Парфенова М.А., Любопытнова Н.С., Саттарова Ф.Г. Исследование состава сероорганических соединений, выделенных из керосино-газойлевых фракций Арланской нефти. Нефтехимия, 1971, т. 11, N 2, с. 264.

22. Чертков Я.Б., Спиркин В.Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М., Химия, 1971.

23. Никитина В.С., Ляпина Н.К., Уланьева А.Д. Выделение сульфидов из смеси сероорганических соединений нефтяного происхождения. Нефтехимия, 1970 т. 10, N 4, с. 570.

24. Бродский Е.С., Гольберг Ю.М., Парфенова М.А. Анализ серосодержащих соединений нефти с помощью масс-спектрометрии. В кн. Химия и физика нефти и нефтехимический синтез. Уфа. Изд. БФ АН СССР, 1976, с. 200.

25. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектрометрический анализ нефтей. М., Недра, 1973, с. 144.

26. Анисонян А.С., Салтыкова Н.М., Жарова Л.А. Производство низкомолекулярных меркаптанов из конденсата Оренбургского газоконденсатного месторождения. В сб. «Тезисы доклада XIV научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей» Рига, «Зинатне», 1976, с. 241-242.

27. Вольцов А.А., Ляпина Н.К. Сероорганические соединения конденсатов Оренбургского и Совхозненского месторождений. Химия и технология топлив и масел. 1980. N 4, с. 37-40.

28. Гальперн Г.Д., Голландских П.И., Гордадзе Г.Н. Применение продуктов метилирования тилканов и птацкланов в качестве эталонов в анализе. Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 632-643.

29. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. «Недра», М., 1972, с. 144.

30. С.Р.Сергиенко, К.Р.Атамередова, В.В.Усачев, В.С.Толстенов, С.Ф.Моисеев, Н.Ю.Мазурина. Конденсаты Средней Азии. Ашхабад. «Б.Ы.Ы.», 1969, N 35 (классификация).

31. Конденсаты газовые. Технологическая классификация - ОСТ 51.58-79.

32. Алиева Р.Б. Технологическая классификация газовых конденсатов - Реф. сб. ВНИИГазпрома, серия «Подготовка и переработка газа и газового конденсата», М. 1979, N 1, с. 27-34.

33. Агаев Г.А., Мухтаров М.М. Очистка природного газа и газоконденсата от сернистых соединений. Труды ВНИИГаза, вып. III, Баку, 1976, с. 78-85.

34. Мазаров А.М., Неяглов В.В., Толяков Э.И. и др. Очистка широкой фракции легких углеводородов газового конденсата Оренбургского месторождения от сернистых соединений. Химия и технология топлив и масел. «Химия», 1976, N 12, с. 6.

35. Агаев Г.А., Мухтаров М.М., Зейналов Н.З. Применение надкарбоновых кислот для очистки газоконденсата от сернистых соединений. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. Реф. сб. ВНИИГазпрома, 1977, N 3, с. 13-18.

36. Агаев Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. М., Недра, 1996, 300 с.

37. Эйгенсон А.С., Соков Ю.Ф. и др. Химия и технология топлив и масел. N 6, N 7, 1970.

38. Ведерников В.Г., Максимов В.Ф. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М., Высшая школа, 1972, IX, с.7.

39. Бобылева Н.Е., Турундаевская Н.Е., Черножукова Т.Д. Исследование индивидуального состава газоконденсата уренгойского место-

рождения. Реф. сб. Переработка газа и газового конденсата. 1977, N 2, с. 18-23.

40. Кучуева Е.Е., Чумаченко Т.П. О составе газового конденсата Оренбургского месторождения. Техн. Реф. сборник «Нефтепереработка и нефтехимия», 1978, N 11, с. 39-41.

41. Гуреев, Жаров Ю.М., Смилович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М., Химия, 1981, с. 219.

42. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики в реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958, 688 с.

43. Semenov N. Chemical kinetics and chain reactions. Oxford Univ. Press, London.

44. Mc. Dowell C.A., Charples L.K. Can.J.chem., 36, 251, 254, 268, 1956.

45. Comble A., Niclaude M., Letort M. - Inst. Franc. Petrole et ann combustibles liquides.

46. Foner S.M., Nidson R.L. I.Chem. Phys., 23, 1364, 1955.

47. Small N.I.H. Ubbelonde A.R. - J.Appl Chem., 3, 193, 1953.

48. Бобров Н.Н., Воропай П.И. Применение топлива и смазочных материалов М., 1962, Гостоптехиздат, 346 с.

49. Климова З.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1975, 170 с.

50. Рыбельченко А.Г. Исследование возможности применения синтетических топлив и их добавок к моторным топливам в ДВС. ВМИ с. 2-34, 112 с.

51. Славина А.А., Абрамзон А.А. ЖФХ, 1972, т. 46, N 7, с. 1823-1826.

52. Батупер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Изд-во Химия. Ленинград. Отделение, 1971, 823 с.

53. Абрамзон А.А. поверхностно-активные вещества. Изд-во Химия. Ленинград. Отд. 1975, 245 с.

54. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. 6-е издание переработ. И дополн. М., Химия, 1978, 424 с.

55. Башилов А.А., Квочкин Ф.А., Смолов А.И. Компаундирование моторных топлив. М., Госкомиздат, 1958.

56. Брунштейн Б.А., Гитман И.Р., Клименко В.М., Фукс Е.Ш., Цыркин Е.Б. Задачи оптимального компаундирования автомобильных

бензинов на ИИЗ. - Нефтепереработка и нефтехимия. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1966, 4.

57. Адлер Ю.П., Маркова Е.Р., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М., Наука, 1971.

58. Микешина Н.Г. Планирование эксперимента на симплексе. В сб. Новые идеи в планировании эксперимента. М., Наука, 1969.

59. Гемлева Т.А., Микешина Н.Г. Применение симплекс-решетчатого планирования при исследовании диаграмм. В сб. Состав-свойства веществ.

60. Блинов Л.С., Плешкова О.Е., Ушева Н.В. Исследование нефтей и нефтепродуктов. Сб. Избранных докладов по материалам М Всесоюзной конференции г. Грозный, 1-3 окт. 1985. М., 1986, с. 111-114.

61. Овсянников Л.Ф., Плешкова О.Е., Чижев В.Б. Расчет октановых чисел катализатора риформинга по содержанию сульфорируемых и плотностн. Нефтепереработка и нефтехимия. М., 1985, N 8, с. 8-9.

62. А.с. N 750373, 01N 33/22, 1981.

63. А.с. N 1168856 «Способ оценки детонационной стойкости прямогонных бензинов».

64. Pischinger I., Clumans F., Fernandes F., Consumption data and consideration on there appodchess to diesel-oil substitution - Proc. IV Int. Sump. Alkohol Fuels Technol Gufruja, 5-8 Oct. 1981, V 2, San Paulo, s.a. 627-634

65. Stewart G.A., Rawlins W.H.M.Quick G.R., Begg I.E., Peacock W.I.Oilseeds as a renewable source of diesel fuil «Searon», 1981, V 12, N 5, p. 107-115.

66. Алнева Р.Б., Вырщников К.В. Свойства газовых конденсатов и направления их использования. М., ВНИИЭГазпром, 1987, 25с. (Обз. Информ. Серия: Подготовка и переработка газа и газового конденсата, вып. 12).

67. Ставров А.П., Лаврик А.И., Бурмистров А.Г., Белозеров Ю.Н. Использование газовых конденсатов Западной Сибири в качестве топлива для дизелей. Химия и технология топлив и масел., 1979, N5.

68. ТУ 51-815-78; ТУ 51-856-79 Топливо дизельное широкого фракционного состава.

69. Павлова С.П., Коробкина Н.Г. Совершенствование технологии промышленной обработки и переработки газовых конденсатов. М.,

ВНИИГазпром. 1984. 40 с. (обз. Информ. Серии: Подготовка и переработка газа и газового конденсата).

70. Репалов В.И., Занкин С.А., Тимашев В.М. Моторные топлива из газового конденсата. Газовая промышленность, 1979, N 4, с. 26.

71. Парижная В.Е. Природные газы средней Азии. М., Недра, 1976. 232 с.

72. Заявка ФРГ N 2520275, кл. C 07 C 91 04 оп. 25.11.76

73. Красуский К. Исследование реакции аммиака и аминов с органическими окисями. Киев, 1911.

74. Пат. США N 3780107, кл. 260-583.

75. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.

76. Амзыбаева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Химия, 1968.

77. Севастьянов О.М. Гидрохимический контроль за водопроявлениями в скважинах Оренбургского месторождения. Ж. Газовая промышленность N 12, 1979, с. 19-20.

78. Лубенский А.И., Иднатуллин Д.С., Леззин Н.Е. Защитное действие ингибиторов коррозии КХО-2 и НХО-4 в некоторых сероводородсодержащих средах. Ж. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности.

79. Пригорьев В.Л. и др. Каталитические яды реакции ионизации атомарного водорода - ингибиторы коррозии переходных металлов в кислых неводных и водно-органических средах. Ингибирование и пассивирование металлов. Ростов-на-Дону, РГУ, 1973, с. 70-72.

80. Чертков Я.Б., Пискунов В.А. Полуфункциональные присадки к реактивным топливам. Химия и технология топлив и масел. 1969, N 56 с. 56-58.

81. Степанюк К.П. Синтетические белковые продукты и их использование в пищевой промышленности, 1967 г.

82. Шампанья А., Верне III., Лене Б., Филлоза Ж. Материалы VI Международного Конгресса по нефти, 1963.

83. Лене Б., Верне III., Ванс Г. Последние достижения в производстве белка из нефти. Микробиологический синтез., 1967, N 12-13.

84. Казьмин Г.И. Химия и технология топлив и масел., N 12, 1964.

85. «Химия и технология топлив и масел», N 7, 1970.

86. А.С. СССР, N 435264

87. «Горюча, смазочные материалы, технические жидкости». Справочное издание под редакцией В.М.Школьников. Москва, «Химия», 1989, с. 68.

88. Г.Ф.Миратамов. Экономическая эффективность Азербайджанского Газоперерабатывающего завода в 1995-1998 гг. Popular-Science Journal «Energy ecology economy (International Ecoenergy Academy), N5, 1999, p.60.

89. Р.Б.Алиева, М.М.Штейнштайдер, Д.А.Мирбагирова, Ф.Б.Ахундова-Разработка рациональной схемы переработки газовых конденсатов месторождений Средней Азии - Реф. сб. ВНИИГазиром, серия «Подготовка и переработка газа и газового конденсата», вып. 9, 1979, с. 12.

90. А.М.Кулиев, Р.Б.Алиева и др. Очистка сернистых газовых конденсатов и светлых фракций, выделенных из них. Обзорная информация ВНИИГазиром, серия «Подготовка и переработка газа и газового конденсата», вып. 6, 1979, с. 35.

91. Отчет ВНИИГаз по теме ЦР-3-76, 1977.

92. Р.Б.Алиева и др. Исследование группового состава сернистых соединений газовых конденсатов. Труды ВНИИГаз, Баку, вып. VI, 1979, с. 22-25.

93. Н.В.Агалжанова, И.К.Дянина, Р.Б.Алиева и др. Структурно-групповой состав тиофенов газоконденсатов месторождения Уртабулак Узбекской ССР. Нефтехимия, N 1, 1986, с. 132-136.

94. А.М.Кулиев, Ю.М.Литвишников, Р.Б.Алиева. Исследование строения нафтеновых углеводородов газового конденсата месторождения Мелвекье Уренгойской структуры. АНЖ, N 5, 1980.

95. Б.А.Кудджаев, С.Р.Сергеев. Газовые конденсаты. «БНМ», 1979, 222 с.

96. Christman Villian Y. Пат. США, кл. 208 235 (C10G 19 02) N 4040947 заявл. 8.04.76, N 675081, опубл. 9.08.77.

97. Пат. США 4923596, МКП C 10G 27 10, заявл. 22.05.89, опубл. 08.05.90.

98. Шарипов А.Х., Кириченко Ю.В., Зайнуллин Р.А. «Нефтехимические процессы в многофазных системах», М., 1980, 60-67.

99. Agraval B B., Babe Y.S »Y Ser and Ind Res», 1977, 6, N 2, 67-73.

100. Beshears Ricband Lee. Фин. Пат. Кл. C 10G 27 06 N 50712, заявл. 26.11.68, N 3375 68, опубл. 10.06.76.

101. Пат. США кл. 208/206 (С 10 G 27/06) N 4090954, заявл. 22.12.76, N 753400, опубл. 23.05.78.
102. Пат США 4908122 МКИ С 10 G 27/10.
103. Заявка 2640636 франция МКИ С 10 G 27/04, С 10G 27/10.
104. ГОСТ 10227-86.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Состав и свойства газовых конденсатов	12
1.1. Газоконденсаты месторождений Азербайджана	12
1.2. Газовый конденсат месторождения площади «Южная»	16
1.3. Газовый конденсат месторождения «Бахар»	29
1.4. Газовый конденсат месторождения «Булла-море»	40
1.5. Газовый конденсат месторождения «Сангачалы-Дуванный-Хара-Зира»	48
1.6. Газовые конденсаты Средней Азии	58
1.7. Газовые конденсаты Западной Сибири	64
1.8. Газовые конденсаты Якутии (Саха)	73
1.9. Газовые конденсаты Республики Коми	74
Глава 2. Сернистые газовые конденсаты	76
2.1. Групповой состав сернистых соединений газовых конденсатов	77
2.2. Структурно-групповой состав сероорганических соединений газоконденсатов	83
Глава 3. Технологическая классификация газовых конденсатов	97
Глава 4. Технология очистки сернистых газоконденсатов и их отдельных фракций	109
4.1. Гидрогенизационная очистка	109
4.2. Адсорбционная очистка	116
4.3. Экстракционная очистка	121
4.4. Регенерация диметилсульфоксида (ДМСО)	134
4.5. Очистка топливных фракций от меркаптанов	137
Глава 5. Технология получения кондиционных автомобильных бензинов из газоконденсатов	142
5.1. Характеристика бензиновых фракций газоконденсатов	142
5.2. Технология получения композиционных автобензинов из газоконденсатов	152
	329

5.3 Эффективность органических кислородсодержащих соединений в качестве высокооктановых компонентов бензиновых фракций газоконденсатов	153
5.4 Выбор эффективного стабилизатора спирто-бензиновых смесей	164
5.5 Влияние добавок метанола и изобутанола на изменение объема СВС	173
5.6 Исследование детонационной стойкости спирто-бензиновых композиций методом многофакторного планирования эксперимента	176
5.7 Рецензуры и испытание спирто-бензиновых смесей	183
Глава 6 Экспресс-метод оценки детонационной стойкости бензиновых фракций	193
Глава 7 Технология получения реактивных топлив из газоконденсатов	204
7.1 Характеристика фракций реактивного топлива	204
7.2 Вторичные процессы переработки фракций реактивных топлив	217
7.3 Структурно-групповой углеводородный состав фракций реактивных топлив	221
Глава 8 Технология получения дизельных топлив из газовых конденсатов	225
8.1 Фракции дизельных топлив газовых конденсатов	226
8.2 Дизельные топлива широкого фракционного состава (ПФС)	
8.3 Улучшение характеристик газоконденсатного дизельного топлива ПФС	226
8.4 Стендовые испытания дизельных топлив, полученных из газовых конденсатов	224
8.5 Технологические схемы переработки газоконденсатов	247
8.5.1 Установки переработки газоконденсатов Азербайджана	247
8.5.2 Установка переработки уренойского конденсата	250
8.5.3 Промысловая малотоннажная установка переработки газового конденсата (мини-КПЗ «Мастах»)	252
	256
Глава 9 Синтез и применение химических реагентов на основе газоконденсатного сырья	
Глава 10 Жидкие газоконденсатные n-парафиновые углеводороды - как сырье для синтеза белково-витаминных концентратов	264

10.1 Выбор газоконденсатного сырья для производства жидких n-парафиновых углеводородов	266
10.2 Получение n-парафинов высокой степени чистоты	272
10.3 Влияние полярных органических растворителей на степень чистоты n-парафиновых углеводородов	277
10.4 Влияние содержания ароматических углеводородов в составе сырья на степень чистоты n-парафиновых углеводородов	282
10.5 Регенерация морфолина	284
10.6 Состав n-алкановых углеводородов, полученных карбамидной депарафинизацией	286
10.7 Влияние температуры процесса	290
10.8 Влияние температуры промывки	294
 Глава 11 Азербайджанский газоперерабатывающий завод (АзГПЗ)	298
11.1 Технология получения кондиционного автобензина на базе бензиновой фракции АзГПЗ	300
11.2 Эффективность различных отходов химических производств (побочных продуктов) в качестве высокооктановых добавок	307
11.3 Характеристика углеводородного сырья, поступающего на АзГПЗ и производство дизельного топлива	312
11.4 Перспективы химической переработки газового и газоконденсатного сырья	318
 Литература	321

Газ конденсатлары

(Рус дининдэ)

“Заман” - 2000

Книга набрана, сверстана на персональном компьютере и отпечатана с готовых пленок в типографии “Гызыл Шарг”.

Подписано к печати 25.09.2000 Формат 60X90/16 Объем 205п. л. Офсетная печать.
Тираж 1000. Заказ № 376.

Цена Договорная.

Издательство “Заман”. Баку, ул. Голстого, 175

Министерство печати и информации Азербайджанской республики

Арендная типография “Гызыл Шарг”

Баку, ул. Ази Асланова, 80

ДҮЗӨЛНШ

Солһифа	Сәтир	Кәтминидир	Охунмалыдыр
2	9	использовании	использовании
4	16	в 1969 году	в 1969 году
33	9	НК — 15°С	НК — 150°С
5	24	Краснодарском	Красноярском