

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»
(ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого»)

Кафедра Химии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на тему:

«Каталитический крекинг тяжелых фракций нефти»

Выполнена: студентом 5 курса
группы «850192»
очной формы обучения
специальности
Химия с дополнительной
специальностью Биология
факультета естественных наук
Ермолаевым Юрием Николаевичем

Тула – 2014

Работа выполнена на факультете естественных наук

ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н.Толстого»

Научный руководитель – Половецкая Ольга Сергеевна

Доцент кафедры химии, кандидат химических наук, доцент

(Дата)

(Подпись)

Работа допущена к защите:

Зав. кафедрой

Химии

(Дата)

Ю.М. Агрошенко

(Подпись)

Рецензент- Якунина Инна Евгеньевна, кандидат химических наук, проректор по учебно-организационной работе ГОУ ДПО ТО "ИПК и ППРО ТО"

(Дата)

(Подпись)

И.Е. Якунина

Защита состоится " " июня 2014 года в учебном корпусе №2 ТГПУ им.Л.Н.Толстого, в _____ аудитории в _____ часов.

Декан факультета

Естественных наук

(Подпись)

И.В.Шахкельдян

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	6
1. Обзор литературы	6
1.1 Общее представление о нефти. Химическая классификация нефтей	6
1.2 Краткая характеристика компонентов нефти	7
1.3 Переработка нефти	11
2. Каталитический крекинг	18
2.1 Физико-химические показатели каталитического крекинга	21
2.1.1 Технологическая схема	21
2.1.2 Режим работы установок	22
2.1.3 Химические основы процесса	26
2.1.4 Сырье и продукты каталитического крекинга	30
2.1.5 Продукты каталитического крекинга	30
2.1.6 Катализаторы крекинга	36
3. Методика и техника эксперимента	38
3.1 Объект и методы исследования	38
Заключение	54
Список источников и литературы	55

Введение

Проблема современного дефицита высококачественного моторного топлива и сырья для промышленности основного органического и нефтехимического синтеза, это особенно характерно для РФ, основные газовые и нефтяные месторождения которой в значительной степени исчерпаны, ставит задачу активного проведения научно-исследовательских и проектных работ по разработке технологий глубокой переработки нефти. Особое внимание уделяется процессам каталитического крекинга солярной и мазутной фракции с получением высокооктанового бензина, а также высококачественного дизельного топлива. В качестве катализаторов крекинга широко применяют цеолиты, включающие в себя различные металлы платиновой группы, редкоземельные металлы, водные растворы солей, когда катализатор получается непосредственно в зоне реакции в диспергированном виде. Для этого используют биметаллические комплексные соединения с общей формулой $K [Me_xO_yL_z(H_2O)_6]$,

где: K – катион Ni^{2+} или Co^{2+} ; L – лиганд, представляющий собой депротонированное соединение из ряда: минеральная кислота (карбоновая кислота), нанесенные на поверхность алюмосиликатного цеолита.

Анализ литературных источников показал, что все разработанные процессы переработки тяжелого углеводородного сырья (газовый компонент, гудрон, мазут и др.) основываются на гетерогенном катализе с использованием дорогостоящих и редких катализаторов, включающих элементы VIII группы, редкоземельные металлы (La, Ce, Sm, Yb и др.); в качестве носителей- цеолиты алюмосиликатной природы.

Указанные каталитические системы, в большинстве своем дефицитные и дорогие, сложны в приготовлении, механически непрочные, требуют частой регенерации, строгого соблюдения технологического режима. В этой связи считается актуальной разработка процессов жидкофазного крекинга с использованием каталитических систем, прежде всего, хорошо растворимых

в исходном сырье, легко поддающихся термолизу в оптимальных условиях процесса, с образованием нано частиц металлов. Растворитель должен обладать хорошей водорододонорной активностью, что позволит отказаться от использования молекулярного водорода под высоким давлением.

На основании вышеизложенного считаю, что тема моей выпускной квалификационной работы «Каталитический крекинг тяжелых фракций нефти» является актуальной.

Цель исследования: изучить процесс каталитического крекинга мазута М-100 промышленной пробы Антипинского НПЗ (г. Тюмень).

Задачи исследования:

1. Проработать литературные источники по составу нефтей, различных их фракций, процессам термического и каталитического крекинга, пиролиза, терморазложению тяжелых нефтепродуктов.
2. Подробно охарактеризовать промышленную пробу западно-сибирской нефти Антипинского НПЗ (г. Тюмень), а также мазут М-100 – продукт перегонки нефти.
3. Нарботать катализаторы процесса крекинга: формиаты Fe, Co, Ni, Ce. Охарактеризовать их методами рентгено-флуоресцентного и рентгенофазового анализов.
4. Выполнить эксперименты по крекингу нефти с мазутом М-100 в отсутствие и присутствии индивидуальных формиатов Fe, Co, Ni, Ce, а также их смеси.
5. Определить выход жидких продуктов и газообразных продуктов крекинга; выполнить исследование последним методом ИК Фурье-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.
6. Провести сравнительный анализ экспериментальных данных с целью установления особенностей процесса каталитического крекинга в зависимости от выбранных технологических параметров.

Основная часть

1. Обзор литературы

1.1 Общее представление о нефти. Химическая классификация нефтей

Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость, легче воды, от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом.

С позиций химии нефть - сложная исключительно многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому обсуждение можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах «среднестатистической» нефти. Менее всего колеблется элементный состав нефтей: 82,5-87% углерода; 11,5-14,5% водорода; 0,05 - 0,35, редко до 0,7% кислорода; до 1,8% азота и до 5,3, редко до 10% серы. Кроме названных, в нефтях обнаружены в незначительных количествах очень многие элементы, в т.ч. металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.) [1].

Химическая классификация нефтей строится в зависимости от преобладания в них углеводородов различных рядов. При химической классификации нефти иногда учитывается содержание гетероатомных соединений. Предложен ряд методов химической классификации нефтей. В 1967 г. А. Э. Конторович с сотрудниками предложили классификацию, которая строится в соответствии с групповым углеводородным составом фракции нефти, выкипающей при 250-300 °С, т. е. содержанием в этой фракции аренов, нафтенов и алканов. В зависимости от преобладания в этой

фракции углеводородов одного ряда (выше 50%) нефти делятся на 3 основных типа:

метановые — нефти грозненские парафинистые, сураханская, некоторые румынские нефти Западной Украины, Татарии, Самотлора, полуострова Мангышлак;

нафтеновые — эмбенские, некоторые бакинские (нефть месторождения Грязевая Сопка), калифорнийские нефти США;

ароматические — нефть месторождения Чусовские Городки, майкопская, нефти Зондских островов.

При содержании во фракции 250-300°C более 25% углеводородов других рядов нефти относят к смешанному типу: метано-нафтенный, нафтенно-метановый, ароматическо-нафтенный и т. д. В этих названиях первым ставится название углеводородов с меньшим содержанием. Наиболее распространенными являются нефти метано-нафтенные и нафтенно-метановые. А. Петров подразделяет все нефти на 4 типа (A^1 , A^2 , B^2 , B^1) в зависимости от концентрации алканов, разветвленных алканов, нафтенов во фракции нефти 200-430°C. Нефти первых двух типов A^1 и A^2 характеризуются высокой концентрацией n-алканов и изопренанов; нефти типа B^1 и B^2 - высоким содержанием нафтенов. В нефтях типа A^1 содержание n-алканов выше, чем в нефтях типа A.

Кроме химической, имеется технологическая классификация нефти, в соответствии с которой нефти подразделяются на ряд классов в зависимости от таких характеристик, как содержание серы, содержание фракций, выкипающих до 350°C, содержание масляных фракций, парафина и т. д. [1].

1.2. Краткая характеристика компонентов нефти

В химическом отношении нефть представляет собой достаточно сложную смесь углеводородов и их гетеропроизводных. Основными углеводородами нефти являются алканы (25-30 %) и циклоалканы (25-75 %).

Газообразные алканы (от C_1 до C_4) входят в состав попутных и природных газов (метан, этан, пропан, бутан, изобутан). Соединения, содержащие от 5 до 15 атомов углерода, представляют собой жидкие вещества. Начиная с гексадекана, нормальные алканы являются твердыми веществами (парафин), которые находятся в растворенном или кристаллическом состоянии в нефти и в высококипящих фракциях. Алканы нефти представлены изомерами нормального и разветвленного строения, причем относительное содержание этих изомеров зависит от типа нефти.

Циклоалканы (нафтены) присутствуют во всех фракциях, их содержание и распределение по фракциям зависит от типа нефти. Наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы, поэтому в нефтях преобладают в основном они. Из моноциклических преобладают производные циклопентана (C_7 - C_8), циклогексана (метил-, этил-, ди-, тризамещенные); из полициклических – декалины, адамантан и его гомологи (моно-, ди-, три- и тетразамещенные алкиладамантаны), стерины, тритерпены и другие [5].

Арены (ароматические углеводороды) содержатся в нефтях, в меньших количествах по сравнению с алканами и циклоалканами. Общее их содержание колеблется от 10 до 20 (масс.) % в среднем. В ароматических нефтях оно может достигать 35 (масс.) % и более. Наиболее богаты аренами молодые кайнозойские нефти. Этот класс углеводородов представлен в нефтях бензолом и его гомологами, а также производными би- и полициклических соединений. В бензиновых фракциях нефти идентифицированы все возможные алкилбензолы до C_9 . Преобладающими аренами являются толуол, м-ксилол и псевдокумол (1,2,4-триметилбензол). Обычно толуола в нефтях больше, чем бензола, этилбензола и каждого из изомеров ксилола. В керосиновых фракциях, кроме углеводородов бензольного ряда идентифицированы гомологи нафталина и дифенила. В тяжелых масляных, газойлевых и высших фракциях нефтей обнаружены полициклические арены и их алкильные (главным образом, метильные) производные: фенантрен, антрацен, хризен, пирен. В тяжелых дистиллятах

обнаружены полициклические арены, имеющие до 7 колец. Среднее содержание аренов следующее (масс. % в расчете на арены): бензолные - 67, нафталиновые - 18, фенантроновые - 8, хризеновые и бензфлуореновые - 3, пиреновые - 2, антраценовые - 1, прочие ароматические - 1. Широко представлены в нефтях, особенно в высших фракциях, циклоалкано-арены. Простейшими представителями которых являются: индан, тетралин, флуорен, аценафтен [1].

Непредельные соединения (алкены) в сырой нефти и природных газах отсутствуют. Они образуются в процессах переработки нефти [1].

Гетероатомные соединения [25] во всех нефтях кроме углеводородов имеется значительное количество соединений, включающих такие гетероатомы, как сера, кислород и азот. Содержание этих элементов зависит от возраста и происхождения нефти [41].

Кислородсодержащие соединения [47] в нефтях редко составляют больше 10 (масс.) % Эти компоненты нефти представлены кислотами, фенолами, кетонами и эфирами, реже лактонами, ангидридами и фурановыми соединениями. Они относятся к различным классам соединений, структура их отвечает структуре углеводородов данной фракции нефти. Основная часть кислородсодержащих соединений сосредоточена в высококипящих фракциях, начиная с керосиновой. Как и кислородные, *сернистые соединения* [34] нефти неравномерно распределены по ее фракциям. С повышением температуры перегонки содержание сернистых соединений увеличивается. 70-90 % (масс.) сернистых соединений сосредоточены в тяжелых нефтяных остатках, особенно в асфальто-смолистой части. По химическому составу сернистые соединения нефти весьма разнообразны. В нефтях могут встречаться как в растворенном, так и в коллоидном состоянии элементарная сера, растворенный сероводород, меркаптаны (тиоспирты, тиолы), сульфиды (тиоэфиры) и полисульфиды, циклические сульфиды (типа тетрагидротиофена) и производные тиофена. Кроме того, существуют смешанные серу- и кислородсодержащие соединения – сульфоны,

сульфоксиды и сульфоновые кислоты. В смолисто-асфальтовой части нефти наблюдаются еще более сложные соединения, содержащие одновременно атомы серы, азота и кислорода. В настоящее время идентифицировано более 250 серосодержащих соединений нефти.

Азотистые соединения, по сравнению с кислородными и сернистыми, содержатся в нефти в значительно меньших количествах и неравномерно распределены по фракциям, и, как правило, больше половины их сосредоточено в смолисто-асфальтеновой части. По химическим свойствам азотистые соединения нефти четко подразделяются на азотистые основания, которые сравнительно легко выделяются из нефти кислотами, и нейтральные азотсодержащие соединения, выделение и идентификация которых – трудная проблема. Наиболее изученными азотистыми основаниями являются анилин, пиридин, хинолин, акридин, фенантридин, а также их алкилзамещенные (метил- и этилзамещенные), алициклические и ароматические гомологи. Нейтральные азотистые соединения представлены главным образом производными пиролла, индола и карбазола, а также амидами кислот. Обнаружены в нефтях также такие азотсодержащие соединения как порфирины, алкалоиды, производные гемоглобина, моно-, сескви-, ди-, тетратерпены, азулены, производные пирена, хризена [4].

В больших количествах в нефтях (10-50 %) содержатся *смолисто-асфальтеновые вещества*. Наиболее богаты этими веществами молодые нефти ароматического основания.

Смолисто-асфальтеновые вещества делят, в зависимости от их растворимости в различных растворителях, на: карбоиды – вещества, нерастворимые в сероуглероде; карбены – вещества, растворимые в сероуглероде, но нерастворимые в бензоле; асфальтены – вещества, растворимые в указанных растворителях, но нерастворимые в предельных углеводородах C_5-C_8 ; мальтены – вещества, растворимые в низкокипящих насыщенных углеводородах C_5-C_8 [22].

Наиболее высокомолекулярной частью нефти являются асфальтены. Их

средняя молекулярная масса равна в среднем 2000-4000. Асфальтены представляют собой сложную смесь соединений алифатической, алициклической, ароматической, гидроароматической и гетероциклической природы, замещенных функциональными группами и алкильными цепями.

Минеральные компоненты [1] представлены солями, которые образованы металлами и кислотами, металлическими комплексами, а также коллоидно-диспергированными минеральными веществами. Их общее содержание редко превышает 0,02-0,03 (масс.) %.

В настоящее время в нефтях найдено более 40 различных элементов, которые можно разделить на три группы:

1. металлы переменной валентности (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti);
2. щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg);
3. галогены и другие элементы металлы (Cl, Br, I, Si, Al, Zn и другие).

В заметно больших количествах по сравнению с другими элементами в нефти содержатся ванадий и никель.

1.3. Переработка нефти

Переработка нефти начинается с перегонки или фракционирования сырой нефти в отдельные углеводородные группы. Полученные в результате продукты непосредственно связаны с характеристиками обрабатываемой сырой нефти. Большая часть этих продуктов перегонки далее преобразуются в более полезные продукты путем изменения их физических свойств и структур молекул под действием крекинга, реформинга и других процессов преобразования. Эти продукты последовательно подвергаются различным процессам очистки и разделения, таким как извлечение, гидроочистка и очистка от активной серы, с целью образования конечных продуктов. В то время как самые простые операции по нефтепереработке обычно

ограничиваются атмосферной и вакуумной перегонкой, большие нефтеперерабатывающие заводы осуществляют фракционирование, преобразование, обработку и смешивание со смазочным материалом, производство тяжелого топлива и асфальта; они могут также производить обработку нефтепродуктов [21].

После удаления механических примесей, воды и попутных газов нефть поступает на установки ЭЛОУ – электрообессоливающие установки. При извлечении нефти в ней образуются устойчивые эмульсии нефть-вода, которые обычным отстаиванием разрушить нельзя, поэтому используют электрические методы.

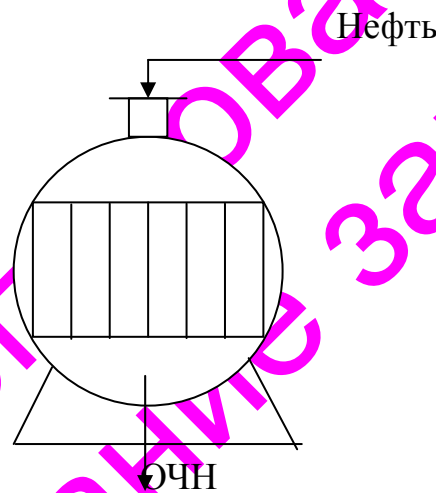


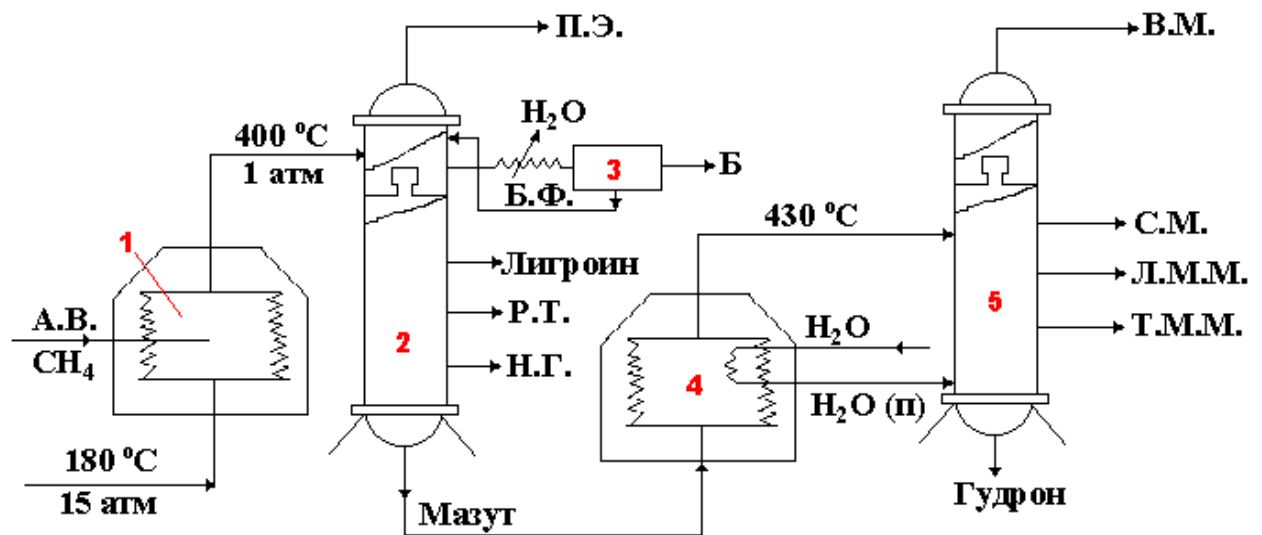
Рис. 1.1. Схема установки ЭЛОУ

Установка ЭЛОУ представляет собой шаровой электрофильтр диаметром несколько метров. Внутри него имеется большое количество железных пластин между которыми создается разность потенциалов за счет переменного напряжения. Нефть, содержащая эмульсию с растворами солей, поступает сверху и тонким слоем движется по пластинам сверху вниз. За счет быстрой смены потенциала на поверхности слой нефти колеблется, частицы разрушаются. Мелкие капли растворов солей отделяются от нефти, слипаются и отделяются от нефти за счет разности удельных весов. Из установки выходит чистая, обессоленная и обезвоженная нефть и водный раствор солей (в основном сульфатов). Чистая нефть идет в установки АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка, служащие для разгонки нефти на

отдельные фракции (рис.1.2) [32].

Очищенную нефть сжимают до 15 атм, подогревают до 180 °С в целях уменьшения вязкости и подают в камерную печь 1, внутри которой имеется змеевик длиной 1.5 км и газовые горелки, в которых сжигается природный газ. Пламя нагревает змеевик и нефть до температуры 400 °С. На выходе из змеевика давление понижают до 1 атм, в результате образуется парэмульсионная смесь нефти, которая поступает в ректификационную колонну 2, работающую под атмосферным давлением. По всей высоте колонны имеются ректификационные колпачковые тарелки. Для лучшего отделения легких фракций колонна сверху орошается бензином.

Рис.1.2 Технологическая схема установки АВТ



При прямой перегонке нефти получают фракции: петролейный эфир (П.Э.). Фракция с температурой выкипания 70-100 °С, обогащена легкими алканами, бензолом, толуолом; бензиновая (Б.). Температура выкипания – до 180 °С. Пары бензина концентрируются в водяном холодильнике. Жидкий бензин сливают в приемник 3, а часть используют для орошения колонны 2; лигроино-керосиновая (Л.) – фракция кипящая в интервале 150-350 °С ; реактивное топливо (Р.Т.); нефтяной газод (Н.Г.).

В кубе колонны остается мазут – фракция нефти с температурой кипения выше 350 °С. Мазут служит котельным топливом и сырьем для

получения моторных, промышленных, консервационных, технологических и белых масел. (последние используются для получения медицинского вазелина). Суммарный выход всех фракций составляет 40-45 % от нефти. Выход бензиновой фракции зависит от состава исходной нефти и изменяется от 5 до 20 %. Мазут под атмосферным давлением не кипит, а при дальнейшем нагреве подвергается термическому разложению. Поэтому, в целях получения дополнительных количеств жидких фракций, мазут подвергают вакуумной перегонке. Для этого его подают в камерную печь 4, где поддерживается температура 430 °С. Под давлением 30-60 атм (вакуум создается за счет перегретого водяного пара) образуется паромульсионная смесь, которая поступает в ректификационную колонну 5. При вакуумной разгонке мазута получают: веретенное масло (В.М.); соляровое масло (С.М.); легкие машинные масла (Л.М.М.); тяжелые машинные масла (Т.М.М.) [51].

После отгонки смазочных масел в кубе колонны остается гудрон, который представляет собой самую тяжелую часть нефти, содержащую до 60 % асфальтенов. В зависимости от состава нефти выход гудрона может меняться от 30 до 45 %. Гудрон используют для получения гидроизоляционных материалов, асфальта, битумных клеев, мастик. В больших количествах гудрон подвергают высокотемпературному коксованию, путем нагрева в камерах без доступа воздуха при температуре 1000-1200 °С. При данных условиях получают жидкие продукты, обогащенные полициклическими ароматическими углеводородами (пирен, хризен, каронен, бенз- и дибензпирены). Так, например, каталитическим окислением выделенного пирена получают нафталинтетракарбоновую кислоту, идущую на получение качественного синтетического волокна, которое используют для производства скафандров для космонавтов; пирен и флуорантен – для получения высококачественных красителей; газообразные продукты, обогащенные водородом, этиленом, пропиленом, бутиленом, идут на производство спиртов, пластмасс, синтетического каучука, растворителей; твердый остаток – нефтяной кокс - как восстановитель в процессах

агломерации цветных руд, для изготовления углеграфитовых материалов.

Вторичные процессы переработки нефти могут быть разделены на три группы – термические процессы, при которых происходит преобразование нефтяного сырья под действием высокой температуры, термокatalитические – под действием высокой температуры и катализаторов и низкотемпературные кatalитические – под действием только катализаторов [52].

Термические процессы включают: термический крекинг жидкого сырья при повышенном давлении с получением газа и жидких продуктов; коксование тяжелых остатков или высокоароматизированных тяжелых дистиллятов при невысоком давлении с получением кокса, газа и жидких продуктов; пиролиз – высокотемпературный крекинг жидкого или газообразного сырья при невысоком давлении с получением газа, богатого непредельными углеводородами, и жидких продуктов.

Крекингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина. Крекинг нефтепродуктов может быть термическим и кatalитическим.

Процесс термического крекинга разработан в 1932 г. Ф.О. Райсом. Исходное сырье: мазут, полугудрон, соляровое масло. Условия процесса: температура – 470-550 °С, давление – 30-80 атм., время пиролиза – 2 сек. Механизм – радикально-цепной [31].

В настоящее время термический крекинг используют для получения ограниченного числа продуктов: котельного топлива из гудрона, сырья для технического углерода, α -олефинов для производства моющих веществ.

Технологическая схема установки термического крекинга представлена на рис. 1.3.

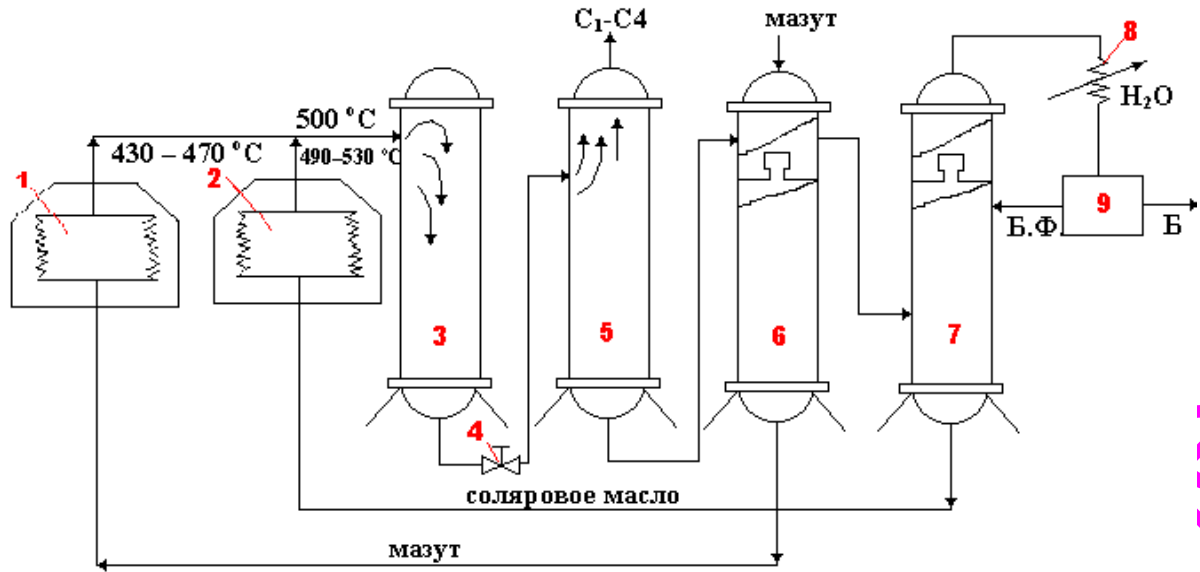


Рис. 1.3. Технологическая схема установки термического крекинга

Исходное сырье поступает в камерную печь 1, где нагревается до 430-470 °С. Образовавшаяся пароэмульсионная смесь идет в реактор крекинга 3, где пары в течение 2 сек выдерживаются при температуре 500 °С и давлении 80 атм. За это время протекают все реакции крекинга. Образовавшиеся продукты проходят через редукционный вентиль 4, при помощи которого давление понижается до атмосферного. В результате понижения давления протекает конденсация продуктов с образованием жидкой и газовой фазы, которая разделяется в аппарате 5. Газообразные продукты C1-C4, обогащенные этиленом, пропиленом, водородом, бутиленом, разделяются на индивидуальные соединения, которые используются в органическом синтезе для получения спиртов, растворителей, пластмасс, дивинила, ацетона, уксусной кислоты и других продуктов. Жидкие продукты, пройдя через отделитель, из колонны 5 поступают на ректификацию в колонну 6, которая орошается мазутом. Низкомолекулярные продукты из колонны 6 идут на четкую ректификацию в колонну 7, орошаемую бензином; а тяжелые - в печь 1 для повторного крекинга. В колонне 7 отбирается бензиновая фракция, которая конденсируется в холодильнике 8 и сливается в приемник 9. Часть фракции возвращают в процесс. В кубе колонны после крекинга остается

фракция – соляровое масло, которая подается в печь 2, нагревается до 490-530 °С, смешивается с продуктами из печи 1 и направляется на термический крекинг. Выход бензиновой фракции в расчете на исходное сырье составляет 35-40 %. Октановое число бензина равно 72-76. Для использования крекинг-бензина в качестве компонента автомобильного бензина необходима дополнительная стабилизация, для чего к бензину прибавляют 0,5 % березового или букового дегтя, обогащенного фенолами или синтетическими ингибиторами (неозон-Д). Керосино-газойлевая фракция (200-350 °С) является ценным компонентом флотского мазута. После гидроочистки он может применяться также как компонент дизельных топлив. Термогазойль – сырье для производства технического углерода. Крекинг-остаток (фракция выше 350 °С) используется как котельное топливо. Он характеризуется более высокой теплотой сгорания и более низкой температурой застывания и вязкостью, чем прямогонный мазут [51].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ

Глава 2. Каталитический крекинг нефти

Увеличение объема производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и улучшение качества - основные задачи, поставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью в настоящее время. Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потребовало изменения технологии переработки нефти. Большое значение приобрели вторичные и, особенно, каталитические процессы. Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения каталитического крекинга.

Процесс каталитического крекинга разработан Н.Д. Зелинским, Локтевым, Лапидусом. Исходное сырье: соляровое масло, керосин, тяжелые фракции бензина. Условия процесса: температура 430-450 °С, давление 1.5-2.5 атм, алюмосиликатный катализатор. Механизм – карбокатионный, цепной. Первые катализаторы каталитического крекинга представляли собой природные глины – аморфные алюмосиликаты типа монтморрилонита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$). Эти катализаторы термически мало устойчивы. Выход бензина на них не превышает 20–30 масс. %.

Каталитический крекинг представляет собой современный процесс превращения высококипящих нефтяных фракций в базовые компоненты высококачественных авиационных и автомобильных бензинов и в средние дистиллятные фракции - газойли. Промышленные процессы основаны на контактировании сырья с активным катализатором в соответствующих условиях, когда 40-50 масс. % исходного сырья без рециркуляции превращается в бензин и другие легкие продукты. В процессе крекинга на катализаторе образуются углистые отложения, резко снижающие его активность, в данном случае крекирующую способность. Для восстановления активности катализатор регенерируют. Наибольшее распространение получили установки с циркулирующим катализатором в движущемся потоке

и псевдоожигенном, или кипящем, слое [21].

Основное назначение каталитического крекинга - получение высокооктановых компонентов бензина. Крекинг осуществляется при 420-550° С и является процессом качественного изменения сырья, т.е. процессом образования соединений, отличающихся от первоначальных по своим физико-химическим свойствам. В зависимости от сырья и условий процесса выход бензина при крекинге составляет 7-50 масс. % (на сырье). Наряду с бензином образуются и другие продукты - газообразные, жидкие и твердые (кокс). В качестве сырья обычно применяют тяжелые дистилляты атмосферной или вакуумной перегонки нефти, а также деасфальтаты и другие продукты [24].

При каталитическом крекинге тяжелые нефтяные фракции при 500°С в значительной части превращаются в компоненты, выкипающие в пределах температур кипения бензина, и газообразные продукты, которые могут использоваться для производства высокооктановых компонентов бензина или как сырье для химических синтезов. В отличие от термического крекинга, каталитический крекинг проводится в специальной аппаратуре с применением специфического оборудования и в присутствии катализаторов.

Главным преимуществом каталитического крекинга перед термическим является большая ценность получаемых продуктов: меньший выход метана, этана и диенов при более высоком выходе углеводородов (особенно изобутана), а также ароматических углеводородов, олефинов с разветвленной цепью и изопарафинов. Антидетонационные свойства бензинов каталитического крекинга значительно выше, чем бензинов термического крекинга. Продукты крекинга имеют сложный состав. Так, при каталитическом крекинге цетана $C_{16}H_{34}$ образуются (в вес %): водород, метан, этан и этилен – 5, пропан и пропилен – 23, бутан, изобутан и бутилены – 33, высшие углеводороды, входящие в состав бензина – 36 [44].

Состав продуктов крекинга керосиновых, соляровых и вакуумных дистиллятов, т.е. смесей весьма большого числа разных углеводородов, еще

более сложен. Результаты каталитического крекинга углеводородных смесей существенно зависят от условий проведения процесса применяемого катализатора.

Каталитический крекинг в основном используют для производства высокооктановых компонентов автомобильного и авиационного бензина. При получении автомобильного бензина в качестве сырья обычно используются вакуумные дистилляты первичной переработки нефти, а при производстве авиабензина - керосино-соляровые фракции первичной перегонки нефти.

Любое копирование
тиражирование запрещено

2.1 Физико-химические показатели каталитического крекинга.

2.1.1 Технологическая схема.

Технологическая схема установки каталитического крекинга представлена на рис. 1.4.

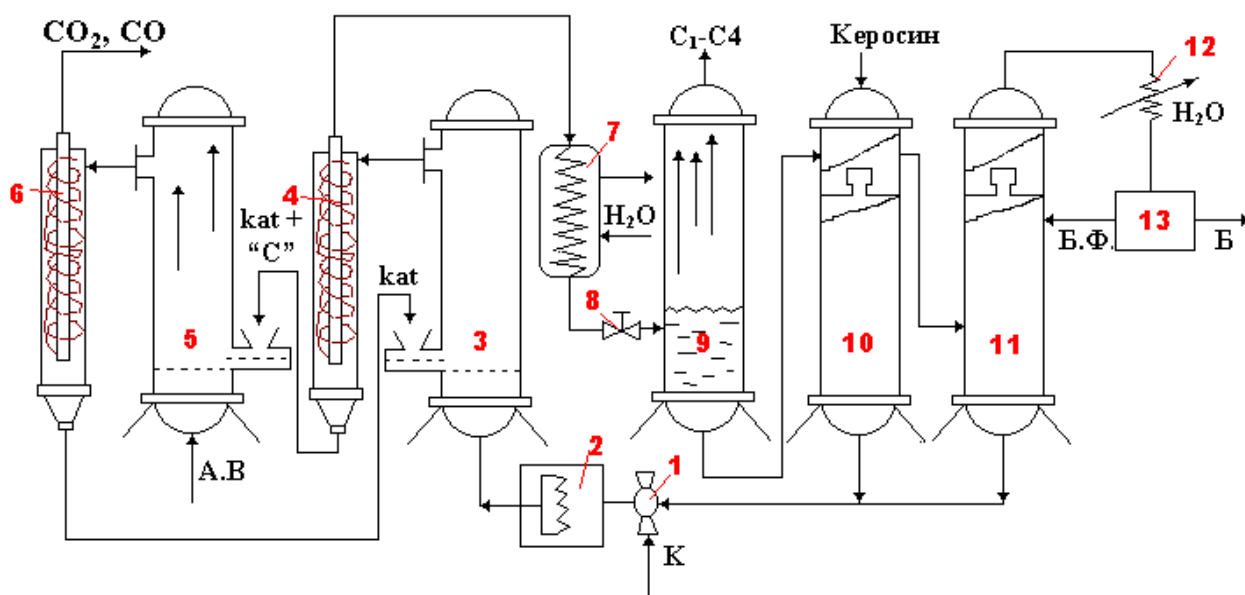


Рис. 1.4 Схема установки каталитического крекинга

Керосин насосом 1 подается в камерную печь 2, где поддерживается температура 430-450 °С. Образовавшиеся в печи 2 пары керосина поступают в контактный аппарат 3, куда также подается катализатор, нагретый до 600°С.

Все реакции крекинга протекают на поверхности катализатора, поэтому с течением времени поверхность катализатора покрывается тонкой пленкой сажистого углерода. Это уменьшает активность катализатора, поэтому продукты крекинга и катализатор направляют на разделение в циклон-аппарат 4. После отделения катализатор поступает в печь обжига 5, продуваемую снизу атмосферным воздухом, где при температуре 700-800 °С углеродная пленка выгорает. Продукты горения и катализатор разделяются в циклон аппарате 6. Регенерированный катализатор возвращается в процесс.

Газообразные продукты крекинга после циклон аппарата 4 проходят водяной холодильник 7, редуктор 8 и поступают в колонну конденсации 9. За счет резкого понижения давления и температуры образуется жидкая и газовая

фазы. В газовой фазе преобладает этилен, пропилен, бутилен, водород, метан. Эти продукты разделяются и идут на производство спиртов, растворителей, дивинила, изопрена. Жидкие продукты поступают на глубокую ректификацию в колонну 10, орошаемую бензином, для лучшего отделения высококипящих фракций. Тяжелые фракции в колонне 10 отделяются и возвращаются в процесс, легкие - поступают на четкую ректификацию в колонну 11, которая орошается бензином. Пары бензина охлаждаются в водяном холодильнике 12, где они конденсируются, и сливаются в приемник 13. Часть бензина возвращается на орошение колонны 11. Выход бензина каталитического крекинга может составлять 55 % от исходного сырья, его октановое число 80-98 [51].

Основными преимуществами каталитического крекинга перед термическим является более высокая скорость реакции в присутствии катализатора и большая ценность получаемых продуктов. Бензиновая фракция применяется как компонент автомобильного и авиационного бензина. Легкий газойль используется как компонент дизельного топлива, как сырье для производства сажи, а также в качестве разбавителя при получении мазутов. Тяжелый газойль – остаточный продукт каталитического крекинга. Используется при приготовлении мазутов и в качестве сырья для производства сажи, термического крекинга и коксования.

2.1.2. Режим работы установок

Каталитический крекинг происходит, как правило, в паровой фазе в системе без притока и отдачи тепла, поэтому его относят к адиабатическим процессам. При адиабатическом процессе внешняя работа полностью затрачивается на изменение внутренней энергии системы.

В зависимости от характеристик перерабатываемого сырья и системы или типа установки, а также от состава и свойств катализатора устанавливается определенный технологический режим. К основным

показателям технологического режима установок каталитического крекинга следует отнести температуру, давление, соотношение количества сырья и катализатора, находящегося в зоне крекинга, а также кратность циркуляции катализатора [51].

Каталитический крекинг проводят в следующих условиях:

Температура крекинга - 450-525°C;

регенерации катализатора - 540-680;

Давление в реакторе - 0,6-1,4 ат;

в регенераторе - 0,3 - 2,1 ат ;

Рассмотрим основные закономерности процесса. С повышением температуры увеличивается октановое число бензина, возрастает выход газов C_1-C_3 и олефинов C_4 и выше, снижается выход бензина и кокса, но повышается соотношение бензин: кокс и снижается соотношение выходов легкого и тяжелого газойля.

При повышении давления увеличивается выход парафиновых углеводородов и бензина, снижается выход газов C_1-C_3 , олефинов и ароматических углеводородов. Выход кокса в условиях промышленного процесса от давления практически не зависит.

Рециркуляция. Глубину превращения (или глубину крекинга) принято оценивать количеством сырья, превращенного в бензин, газ или кокс. При крекинге в одну ступень (однократный крекинг) глубина превращения равна 45-60%. Примерный выход продуктов при однократном каталитическом крекинге керосина - соляровой фракции прямой перегонки нефти приведен ниже (индекс активности катализатора 28-32): [62]

Глубина крекинга,% - 50 - 60

Выход, вес.% сухой газ (C_3 и легче) - 5-6,5 7-8,5

бутан - бутиленовая фракция - 5,5-9 9-10,5

дебутанизированный бензин (к. к. 205 - 210°C) - 31-32, 36-38

газойль - 50 40

кокс - 3 - 4, 5 - 4, 5-6

Когда хотят достигнуть более глубокого превращения, т.е. получить из сырья больше бензина, подвергают крекингу не только исходное сырье, но и образующиеся в процессе газойлевые фракции. На большинстве промышленных установок каталитическому крекингу подвергают именно смесь исходного сырья с газойлем каталитического крекинга или иногда отдельно свежее сырье и газойлевые фракции. Таким образом газойль возвращается в систему для использования его в качестве вторичного сырья - рециркулятор. В зависимости от того, сколько газойля подвергается каталитическому крекингу, глубина крекинга может достигать 80-90%.

Отношение массы рециркулирующего газойля к массе свежего сырья называется коэффициентом рециркуляции; оно изменяется от нуля до 2,3 при крекинге с рециркуляцией. Глубина крекинга возрастает с увеличением коэффициента рециркуляции.

Характерно, что выход жидких углеводородов, включая фракцию C_3-C_4 , увеличивается до глубины крекинга 80%, а затем снижается. Если же выделить фракцию $C_3 - C_4$, то сумма получаемых жидких продуктов по мере увеличения глубины крекинга непрерывно снижается, в данном случае до 62,9 объемн.%. По мере увеличения глубины крекинга выход газойля падает, а при 100% -ной глубине крекинга становится равным нулю [52].

Отношение объема сырья, подаваемого в реактор за 1 ч, к объему катализатора, находящегося в зоне крекинга, называется объемной скоростью. Обычно на одну весовую единицу катализатора, находящегося в зоне крекинга, подается от 0,6 до 2,5 вес. ед. сырья в час. Часто объемную скорость выражают в объемных единицах - объем/ (объем*ч) или $m^3/ (m^3*ч)$.

В системах каталитического крекинга с циркулирующим пылевидным или микросферическим катализатором на 1 т поступающего в реактор сырья вводится 7-20 т регенерированного катализатора, а на установках каталитического крекинга, где применяются крупнозернистые катализаторы (частицы диаметром 3 - 6мм), - от 2 до 5 - 7 т в зависимости от конструкции установки. Указанное отношение (7 - 20 т/т) называют весовой кратностью

циркуляции катализатора. Иногда это соотношение выражают в объемных единицах, тогда оно называется объемной кратностью циркуляции катализатора [64].

Следует различать кратность циркуляции катализатора по свежему сырью и по всей загрузке реактора (свежее сырье плюс рециркулят). В последнем случае при одном и том же количестве катализатора кратность циркуляции будет меньше.

Известно, что снижение объемной скорости так же как и увеличение, кратности циркуляции катализатора, способствует повышению выхода бензина и глубины крекинга. Влияние этих параметров на глубину крекинга можно выразить отношением кратности циркуляции к объемной скорости. Это отношение называется фактором жесткости крекинга. Фактор жесткости может быть вычислен по свежему сырью реактора и по суммарной загрузке реактора (свежее сырье плюс рециркулирующий газойль).

Эффективность крекинга. Отношение суммарного выхода (в объемных или весовых процентах) дебутанизованного бензина и фракции C_4 к глубине крекинга исходного сырья (в объемных или весовых процентах) именуют эффективностью крекинга. Эффективность (коэффициент) обычно равна 0,75 - 0,8, если она была подсчитана на основе весовых процентов.

В результате каталитического крекинга на установках получают до 15 (вес.) % газа, содержащего водород, аммиак и легкие углеводороды, 30 - 55 (вес.) % высокооктанового компонента автомобильного бензина (или 27 - 50 (вес.) % авиационного бензина), 2 - 9 (вес.) % кокса и легкий и тяжелый газойли. Газ после очистки и газофракционирования используется для технологических или бытовых нужд. Компоненты автомобильного (или авиационного) бензина после стабилизации компаундируются с другими компонентами и используются в качестве товарных топлив. Легкий газойль используется как компонент дизельного топлива (при необходимости - после гидроочистки) или, вместе с тяжелым газойлем, как сырье для получения сажи или приготовления сортовых мазутов [62].

2.1.3. Химические основы процесса

При каталитическом крекинге протекают реакции расщепления, алкилирования, изомеризации, ароматизации, полимеризации, гидрогенизации и деалкилирования. Некоторые из них являются первичными, но большинство – вторичными [51].

При крекинге парафиновых углеводородов [53] нормального строения доминируют реакции разложения. Продукты крекинга состоят, главным образом, из парафиновых углеводородов более низкого молекулярного веса и олефинов. Выход олефинов увеличивается с повышением молекулярного веса сырья. Термическая стабильность парафиновых углеводородов понижается с увеличением молекулярного веса. Тяжелые фракции нефтепродуктов являются менее стабильными и крекируются значительно легче, чем легкие фракции. Наиболее часто разрыв молекул происходит в ее средней части.

Механизм каталитического крекинга – карбоний-ионный. Согласно этому механизму, часть молекул парафинов подвергается термическому расщеплению, а образующиеся олефины присоединяют протоны, находящиеся на катализаторе, и превращаются в карбоний-ионы. Карбоний-ионы являются агентами распространения цепной реакции. В результате целого ряда превращений образуются парафиновые углеводороды меньшего молекулярного веса, чем исходные, и новые большие карбоний-ионы, которые затем расщепляются. Реакции дегидрогенизации при крекинге высокомолекулярных парафинов играют незначительную роль. Однако процесс дегидрогенизации низкомолекулярных парафинов, особенно газообразных, имеет практическое значение для превращения малоценных газообразных продуктов в ценные – олефины [62].

При крекинге парафиновых углеводородов нормального строения протекают и вторичные реакции с образованием ароматических углеводородов и кокса. Много ароматических углеводородов при

каталитической ароматизации получается из парафинов, структура которых допускает образование бензольного кольца.

Изопарафиновые углеводороды крекируются легче. Водорода и метана при этом получается больше, чем при крекинге нормальных парафинов, а углеводородов C_3 и C_4 (газа) - меньше. Фракции C_4 , C_5 и C_6 содержат меньше олефинов вследствие того, что насыщение сильно разветвленных молекул непредельных углеводородов достигается легче, чем для неразветвленных.

При крекинге нафтенов одновременно может происходить отщепление боковых цепей. На первой стадии нафтеносодержащие углеводороды с длинными алкильными цепями превращаются в алкилнафтеносодержащие или алкилароматические углеводороды со сравнительно короткими боковыми цепями. Короткие алкильные цепи, особенно метильный и этильный радикалы, термически стабильны и в условиях промышленного каталитического крекинга уже не отщепляются.

Алкильные боковые цепи алкилнафтеносодержащих углеводородов расщепляются с образованием парафинов и олефинов, которые вместе с низкомолекулярными моноциклическими нафтеновыми углеводородами и деалкилированными ароматическими углеводородами составляют конечные продукты крекинга [52].

Крекинг ароматических углеводородов сопровождается деалкилированием и конденсацией. При деалкилировании алкилароматических углеводородов получают парафины, олефины и алкилароматические углеводороды с более короткими боковыми цепями. Разрыв связи углерод - углерод происходит непосредственно у кольца, но такое деалкилирование не протекает интенсивно, если алкильная цепь содержит менее трех углеродных атомов.

Реакционная способность углеводородов возрастает с увеличением молекулярного веса, но все же остается значительно меньшей, чем у изомерных моноалкилбензолов. Иницирование каталитического крекинга алкилароматических углеводородов, так же как и для парафиновых

углеводородов, начинается с образования карбоний-иона в результате присоединения протона катализатора. Между молекулами ароматических углеводородов или между ними и олефинами (или другими непредельными углеводородами) происходит конденсация. В результате образуются полициклические ароматические углеводороды вплоть до асфальта и кокса, поэтому при переработке сырья со значительным содержанием полициклических углеводородов при одинаковой степени превращения образуется значительно больше кокса, чем при переработке сырья, содержащего преимущественно моноциклические ароматические углеводороды [52].

Крекинг олефинов, образующихся в результате расщепления парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а также самих олефинов, является вторичной реакцией. Иницирование реакции крекинга, как и других реакций олефинов, происходит в результате образования карбоний-иона. Если этот ион достаточно велик (C_6 или больше), то он может расщепляться в карбоний-иона, а вновь образовавшийся ион, если это возможно, изомеризуется во вторичный или третичный ион. Если же карбоний-ион невелик ($C_3 - C_5$), он превращается либо в олефин (в результате передачи протона катализатору или нейтральной молекуле олефина), либо в парафин (присоединяя гидрид-ион от нейтральной молекулы).

При изомеризации олефинов могут происходить миграция двойной связи, скелетная и геометрическая изомеризация. Возможность изомеризации является важным преимуществом каталитического крекинга перед термическим: в результате изомеризации повышается октановое число бензиновых фракций и увеличивается выход изобутана, имеющего большую ценность как сырье для алкилирования [51].

Полимеризация олефинов также является важной реакцией. В сочетании с последующим крекингом полимеризация приводит к образованию олефинов и парафинов. Однако глубокая полимеризация ведет к образованию тяжелых продуктов, которые адсорбируются на катализаторе и

разлагаются на кокс и газ. При высоких температурах (600°C) и низких давлениях может протекать деполимеризация.

Вторичной реакцией олефинов, протекающей в более поздних стадиях процесса, является частичное их дегидрирование. В результате образуются диены или олефины расщепляются на диены и парафины. Вторичные реакции между олефинами и диенами могут привести к образованию циклопарафинов. Ароматические углеводороды получаются в результате дегидроциклизации циклоолефинов или нафтеновых углеводородов, образовавшихся в начальных стадиях процесса [52].

Реакцией, возможной в условиях каталитического крекинга, является алкилирование ароматических углеводородов. Оно нежелательно, так как образующиеся более тяжелые продукты способны алкилироваться дальше или конденсироваться с образованием кокса; при этом уменьшается выход бензина.

Крекинг сложных углеводородов может затрагивать какую-либо часть молекулы независимо от других ее частей. Например, длинные парафиновые цепи нафтеновых и ароматических углеводородов расщепляются так же, как если бы они были парафиновыми углеводородами с тем же числом атомов углерода в молекуле. Кольца нафтеновых или ароматических углеводородов не изменяются в процессе деалкилирования или расщепления парафиновых боковых цепей. Дегидрогенизация нафтеновых колец обычно происходит после частичного деалкилирования.

Обычно одним из лучших критериев интенсивности побочных реакций является отношение выхода бензина и кокса. Высокое отношение указывает на преобладание желательных реакций, разумеется, при условии, что октановое число бензина высокое. Низкое отношение выходов бензина и кокса указывает на интенсивное протекание нежелательных побочных реакций. К желательным реакциям относятся изомеризация, гидрирование, циклизация и ароматизация (неглубокая) олефинов; эти реакции ведут к высокому выходу парафиновых, углеводородов изостроения и ароматических

углеводородов, выкипающих в пределах температуры кипения бензина, и высокому отношению изо - и нормальных парафиновых углеводородов. Нежелательные реакции (крекинг, дегидрогенизация и полимеризация олефинов, алкилирование и конденсация ароматических углеводородов) приводят к высоким выходам водорода и кокса, низкому выходу олефинов и к получению сравнительно тяжелых газойлей, при этом выход бензина и его октанового числа снижаются [51-52].

2.1.4. Сырье и продукты каталитического крекинга

Основным сырьем промышленных установок каталитического крекинга являются атмосферные и вакуумные дистилляты первичной перегонки нефти. В зависимости от фракционного состава дистиллятное сырье можно отнести к одной из следующих групп.

Первая группа - легкое сырьё. К этой группе относятся дистилляты первичной перегонки нефти (керосино-соляровые и вакуумные). Средняя температура их кипения составляет 260-280 °С, относительная плотность 0,830-0,870; средний молекулярный вес 190-220. Легкие керосино-соляровые дистилляты прямой гонки являются хорошим сырьем для производства базовых авиационных бензинов, так как дают большие выходы бензинов при малом коксообразовании.

Вторая группа - тяжелое дистиллятное сырье. К этой группе относятся тяжелые соляровые дистилляты, выкипающие при температурах от 300 до 550 °С или в несколько более узких пределах, а также сырье вторичного происхождения, получаемое на установках термического крекинга и коксования (флегма термического крекинга и газойль коксования). Их средние молекулярные веса приблизительно в 1,5 раза выше, чем у легких видов сырья, а именно 280 - 330 вместо 190 - 220. В противоположность легкому сырью, тяжелое дистиллятное сырье перед направлением в реактор или в узел смешения с горячим катализатором в парообразное состояние переводят не целиком. Тяжелые соляровые дистилляты с относительной

плотностью 0,880 - 0,920, как правило, используются для производства автомобильных бензинов.

Третья группа - сырье широкого фракционного состава. Это сырье можно рассматривать как смесь дистиллятов первой и второй групп; оно содержит керосиновые и высококипящие соляровые фракции, а также некоторые продукты, получаемые при производстве масел и парафинов (экстракты, гачи, петролатумы, легкоплавкие парафины и др.). Предел выкипания дистиллятов третьей группы 210 - 550 °С.[51]

Четвертая группа - промежуточное дистиллятное сырье. Оно представляет собой смесь тяжелых керосиновых фракций с легкими и средними соляровыми фракциями и имеет пределы выкипания - 250-470 °С. К ним можно отнести также и смеси, перегоняющиеся в более узких пределах, например 300-430 °С. Промежуточное сырье используется для получения автомобильных и авиационных базовых бензинов.

Керосиновые и соляровые дистилляты, вакуумные дистилляты прямой перегонки нефти являются хорошим сырьем для каталитического крекинга. Это же относится и к легкоплавким парафинам (отходам от депарафинизации масел). Менее ценное сырье-экстракты, получаемые при очистке масляных дистиллятов избирательными растворителями, так как они содержат много труднокрекируемых ароматических углеводородов. Во избежание сильного коксообразования экстракты крекируют в смеси с прямогонными соляровыми дистиллятами. Реже в качестве сырья для каталитического крекинга используются нефти и остаточные нефтепродукты (без предварительной очистки).

При каталитическом крекинге дистиллятов прямой гонки образуется больше бензина и меньше кокса, чем при крекинге подобных (по фракционному составу) дистиллятов с установок термического крекинга и коксования. При каталитическом крекинге тяжелых вакуумных дистиллятов, мазутов и других смолистых остатков образуется много кокса. Кроме того, содержащиеся в таком сырье сернистые, азотистые и металлоорганические

соединения отравляют катализатор. Поэтому высокосмолистые мазуты и тем более гудроны каталитическому крекингу не подвергают.

Количество и качество продуктов каталитического крекинга зависят от характеристики перерабатываемого сырья и катализаторов, а также от режима процесса. На установках каталитического крекинга получают жирный газ, нестабильный бензин, легкий и тяжелый каталитические газойли. Иногда предусмотрен отбор легроина.

Жирный газ, получаемый на установках каталитического крекинга характеризуется значительным содержанием углеводородов изостроения, особенно изобутана. Это повышает ценность газа как сырья для дальнейшей переработки. Жирный газ, установки каталитического крекинга, и бензин, для удаления из него растворенных легких газов, поступают на абсорбционно-газофракционирующую установку. Работа этой установки тесно связана с работой установки каталитического крекинга. Связь заключается не только в том, что на абсорбционно-газофракционирующую установку поступают легкие продукты с установки каталитического крекинга, но и в технологической взаимозависимости обеих установок. Так, с увеличением количества газа, образующегося при крекинге, необходимо вводить в работу дополнительный компрессор на абсорбционно-газофракционирующей установке во избежание повышения давления на установке каталитического крекинга. С увеличением температуры конца кипения нестабильного бензина приходится изменять режим бутановой колонны, чтобы не снизить глубину отбора бутан-бутиленовой фракции.

Сухой газ, получаемый после выделения бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций, большей частью используется как энергетическое топливо [51-52].

При каталитическом крекинге можно вырабатывать высокооктановый автомобильный бензин или сырье для получения базового авиационного бензина путем каталитической очистки.

При производстве базового авиационного бензина исходным сырьем

являются керосиновые и легкие соляровые дистилляты первичной перегонки нефти или их смеси, выкипающие в пределах 240-360 °С. Сначала получают бензин с концом кипения 220-245 °С (так называемый мотобензин). После стабилизации этот бензин поступает на дальнейшую переработку - каталитическую очистку (вторая ступень каталитического крекинга), на которой получают базовый авиационный бензин. Последний, в результате каталитической очистки, содержит, по сравнению с автомобильным бензином, значительно меньше олефинов и больше ароматических углеводородов, что соответственно повышает стабильность и октановое число авиационного бензина. Базовые авиационные бензины в зависимости от свойств перерабатываемого сырья и условий процесса имеют октановые числа по моторному методу от 82 до 85, а с добавкой этиловой жидкости (3 – 4 мл на 1 кг бензина) - от 92 до 96 [51].

При производстве автомобильного бензина в качестве исходного сырья, как правило, используются дистилляты, полученные при вакуумной перегонке нефти и выкипающие при 300-550°С или в несколько более узких пределах. Получаемые на установках каталитического крекинга автомобильные бензины имеют октановые числа по моторному методу 78 - 82 (без добавки этиловой жидкости), а по исследовательскому методу 88 - 94 без этиловой жидкости и 95-99 с добавлением 0,8 мл ТЭС на 1 л.

Нестабильный бензин каталитического крекинга подвергают физической стабилизации с целью удаления растворенных в нем легких углеводородов, имеющих высокое давление насыщенных паров.

Из стабильных бензинов каталитического крекинга готовят авиационные бензины или используют их как высокооктановые компонента для приготовления автомобильных бензинов разных марок. Компоненты автомобильного бензина каталитического крекинга в нормальных условиях хранения достаточно химически стабильны.

Автомобильные бензины представляют собой, как правило, смеси многих компонентов. Среди них есть фракции, полученные в разных

процессах, в том числе и высокооктановые продукты каталитического крекинга. В зависимости от марки бензина состав компонентов может колебаться в широких пределах. Так же, как и при приготовлении авиационных бензинов, в пределах, разрешенных стандартом, к автомобильным бензинам (кроме бензина А-72) допускается добавление этиловой жидкости.

Для обеспечения нормальной работы более экономичных двигателей с высокими степенями сжатия все больше вырабатывается высококачественных автомобильных бензинов АИ-93 и АИ-98. Эти бензины имеют октановые числа по исследовательскому методу соответственно 93 и 98 пунктов; максимально допустимая концентрация тетраэтилсвинца в бензинах не должна превышать 0,82 г на 1 кг бензина, температура конца кипения их не должна быть выше 195°C. Бензины АИ-93 и АИ-98 обладают хорошей стабильностью, что позволяет хранить их длительное время [63].

Легкий каталитический газойль (дистиллят с н. к. 175-200 °С и к. к. 320-350 °С) по сравнению с товарными дизельными фракциями имеет более низкое цетановое число и повышенное содержание серы. Цетановое число легкого каталитического газойля, полученного из легких соляровых дистиллятов парафинового оснований, составляет 45-56, из нафтоароматических дистиллятов - 25-35. При крекинге более тяжелого сырья цетановое число легкого газойля несколько выше, что объясняется меньшей глубиной превращения. Цетановые числа с повышением температуры крекинга снижаются. Легкие каталитические газойли содержат непредельные углеводороды и значительные количества (28-55%) ароматических углеводородов. Температура застывания этих газойлей ниже, чем температура застывания сырья, из которого они вырабатываются.

На качество легкого газойля влияет не только состав сырья, но и катализатор и технологический режим. С повышением температуры выход легкого каталитического газойля и его цетановое число уменьшаются, а содержание ароматических углеводородов в нем повышается. Понижение

объемной скорости, сопровождающееся углублением крекинга сырья, приводит к тем же результатам. При крекинге с рециркуляцией выход легкого газойля снижается (в большинстве случаев он подается на рециркуляцию), уменьшает его цетановое число и возрастает содержание в нем ароматических углеводородов. Легкие каталитические газойли используются в качестве компонентов дизельного топлива в том случае, если смешиваемые компоненты дизельного топлива, получаемые при первичной перегонке нефти, имеют запас (превышение) по цетановому числу и содержат серы в количестве ниже нормы [64].

В других случаях легкий газойль используют лишь в качестве сырья (или его компонента) для получения сажи (взамен зеленого масла) или в качестве разбавителя при получении мазутов. Возможно и комбинированное использование легкого газойля, в этом случае его подвергают экстракции одним из растворителей, применяемых в производстве масел селективным методом. Легкий газойль, частично освобожденный от ароматических углеводородов, после отгонки растворителя (рафинат) имеет более высокое цетановое число, чем до экстракции, и может быть использован в качестве дизельного топлива; нижний слой, содержащий большую часть ароматических углеводородов, также после отгонки растворителя (экстракт) может быть использован в качестве сырья для получения высококачественной сажи.

Тяжелый газойль является остаточным продуктом каталитического крекинга. Качество его зависит от технологических факторов и характеристик сырья, а также от качества легкого газойля. Тяжелый газойль может быть загрязнен катализаторной пылью; содержание серы в нем обычно выше, чем в сырье каталитического крекинга. Тяжелый газойль используют либо при приготовлении мазутов, либо в качестве сырья для термического крекинга и коксования. В последнее время его используют как сырье для производства сажи [64].

2.1.6. Катализаторы крекинга

Реакции каталитического крекинга протекают на поверхности катализатора. Направление реакций зависит от свойств катализатора, сырья и условий крекинга. В результате крекинга на поверхности катализатора отлагается кокс, поэтому важной особенностью каталитического крекинга является необходимость частой регенерации катализатора (выжигание кокса). Для каталитического крекинга применяются алюмосиликатные катализаторы. Это природные или искусственно полученные твердые высокопористые вещества с сильно развитой внутренней поверхностью.

В заводской практике применяют алюмосиликатные активированные природные глины и синтетические алюмосиликатные катализаторы в виде порошков, микросферических частиц диаметром 0,04-0,06 мм или таблеток и шариков размером 3-6мм. В массе катализатор представляет собой сыпучий материал, который можно легко транспортировать Потокom воздуха или углеводородных паров.

На установках крекинга применяются следующие алюмосиликатные катализаторы:

1. Синтетические пылевидные катализаторы с частицами размеров 1-150 мк.
2. Природные микросферические или пылевидные катализаторы,готавливаемые из природных глин (бентониты, бокситы и некоторые другие) кислотной и термической обработкой или только термической обработкой.
3. Микросферический формованный синтетический катализатор с частицами размером 10-150 мк. по сравнению с пылевидным, микросферический катализатор при циркуляции меньше измельчается и в меньшей степени вызывает абразивный износ аппаратуры и катализаторопроводов. Удельный расход его ниже, чем расход пылевидного катализатора.
4. Синтетический катализатор в виде стекловидных шариков диаметром

3-6 мм.

5. Природные и синтетические катализаторы с частицами размером 3-4мм искаженной цилиндрической. формы. Их часто называют таблетированными, они характеризуются меньшей прочностью, чем шариковые, и используются преимущественно на установках с неподвижным катализатором.

Указанные выше 5 типов катализаторов являются аморфными.

6. Синтетические кристаллические цеолитсодержащие катализаторы, содержащие окись хрома (что способствует лучшей регенерации), а также окиси, редкоземельных металлов (улучшающие селективность катализатора и увеличивающие выход бензина с некоторым улучшением его свойств). Они вырабатываются гранулированными - для установок с нисходящим потоком катализатора - и микросферическими - для установок в кипящем слое.[51-52]

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ

2. Методика и техника эксперимента

2.1 Объект и методы исследования

Объектом исследования являлись: промышленная проба Западно-сибирской нефти; мазут М-100 - продукт прямой перегонки нефти на Антипинском НПЗ (г. Тюмень); катализаторы, продукты жидкофазного крекинга системы нефть-мазут-формиаты Fe, Co, Ni, Ce.

Для характеристики химического состава указанных объектов были использованы ИК-Фурье спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, криоскопия, элементный, функциональный анализы, рентгенофлуоресцентная и рентгенофазовая спектроскопия, рефрактометрия.

Плотность нефтепродуктов определялась с помощью ареометра.

Значение средней молекулярной массы определялось криоскопией по Раути в камфоре и 2,4,6 – трибромфеноле [47].

Показатель преломления определялся с использованием рефрактометра ИРФ-22. Все измерения осуществлялись при белом свете.

ИК-Фурье спектры сняты на спектрофотометре модели Impact 400d (Nicolet, США) в области спектра $4000-400\text{ см}^{-1}$ с образцов в таблетках КВг. Отнесение полос поглощения в ИК-Фурье спектрах проводилось в соответствии с литературными данными [23].

Хромато-масс-спектрометрия выполнялась на приборе (Hewlett-Packard 5840A, США). Условия анализа: колонка кварцевая капиллярная с ОС-101 (0.2мм × 50мм); деление газового потока 1:100; объем вводимой пробы 0.05-0,1 мкл; температура испарителя хроматографа и ионного источника 300 и 250°C соответственно; энергия ионизации 70 эВ; скорость сканирования 2 с/спектр. Обработка масс-спектров и их расшифровка проводились с помощью ЭВМ с банком данных 600000 соединений различных классов.

Хромато-масс-спектры бензиновой и дизельной фракций нефти представлены на рисунках 2.1 и 2.2.

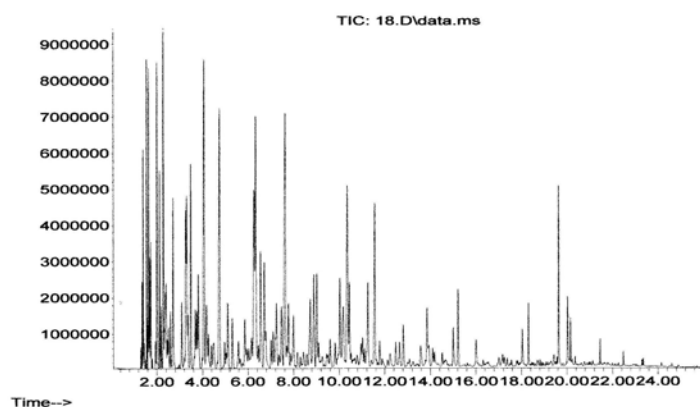


Рис. 2.1. Хромато-масс-спектр бензиновой фракции нефти

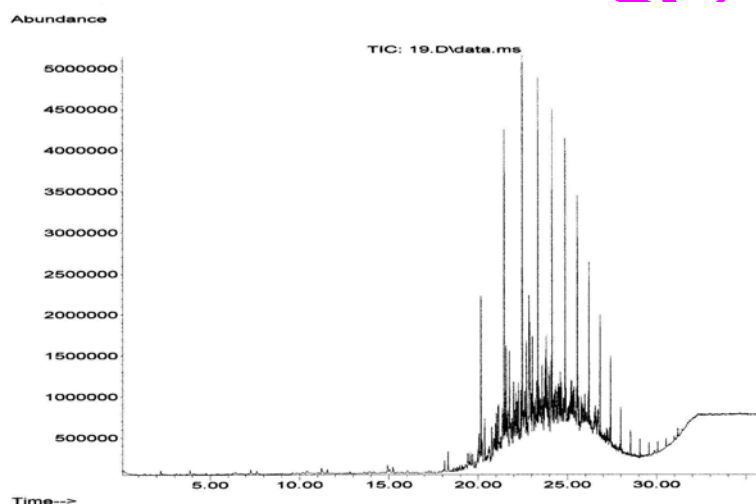


Рис. 2.2. Хромато-масс-спектр дизельной фракции нефти

Рентгено-флуоресцентный анализ катализаторов выполнялся на спектрометре рентгеновском многоканальном флуоресцентном СРМ-25 (ГОСТ 15150-69) способом разложения рентгеновского излучения в спектр кристаллофракционный с применением кристаллов-анализаторов по схеме Иогансена и отдельных спектров Иогана. Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка тип ЗРХВ2-Rh. Режим работы трубки: $U_a=40$ кV, $I_a=20$ mA. Процесс анализа полностью автоматизирован с момента установки образца до выдачи анализа на ленте печатающего устройства.

Рентгенофазовый анализ осуществляется на дифрактометре ДРОН-2 с гониометром ГУР-5. Дифрактограммы были получены на монохроматизированном медном излучении с применением графитового

монокроматора на диффрагированном пучке. Юстировку гониометра и настройку аппарата контролировали по интегральной интенсивности линий (200) и (220) хлорида натрия. Условия съемки: $U = 30 \text{ кВ}$, $I = 30 \text{ мА}$, $D = 400$ имп/сек. Съемку проводили в непрерывном режиме с записью дифрактограмм на ленте самописца.

В основе рентгенофазового анализа лежит уравнение Вульфа-Брэгга:

$n\lambda = 2d \sin \nu$, где: λ - длина волны для медного излучения, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, d - межплоскостное расстояние в системе отражающих плоскостей, ν - угол скольжения рентгеновского пучка в системе плоскостей

Физико-химические показатели исходной нефти:

Тип нефти - Н2 ;

Плотность, кг/м^3 - 837,9 ;

Кинематическая вязкость при 20°C - 7,15 ;

Коксуемость - 2,76 % ;

Фракционный состав, (масс. %):

$20-90^\circ\text{C}$ - 5,52 ;

$90-180^\circ\text{C}$ - 16,10;

$180-230^\circ\text{C}$ - 8,71;

$230-320^\circ\text{C}$ - 14,37 ;

$320-360^\circ\text{C}$ - 10,94 ;

$360-400^\circ\text{C}$ - 9,24; свыше 400°C ~ 35.12

Содержание смолистых веществ - 2,8, асфальтенов - 1.1; парафина - 3,8. Температура застывания -14°C ; содержание H_2S и легких серосодержащих соединений (мг/т) нефти: $\text{H}_2\text{S} > 0,1$; $\text{COS} > 0,1$; $\text{SO}_2 > 0,1$; $\text{CH}_3\text{SH} > 0,1$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ - 24,9; $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ - 23,9; CS_2 - 26.4; $\text{CH}_3\text{-CH(SH)-CH}_3$ - 23.8; $\text{CH}_2=\text{CHSH}$ - 19.3; 1-метил-2-н-пропилмеркаптан 26.4; 1-н-пропилмеркаптан - 23,5; $\text{CH}_3\text{-S-C}_2\text{H}_5$ - 24,8; 2-н-бутилмеркаптан - 22,4; тиофен 23,8; 1-н-бутилмеркаптан - 26,8. Сумма серосодержащих соединений - 310 мг/т нефти. Выход углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ (масс.% от нефти) - 1,58. Содержание индивидуальных углеводородов (масс.%) от нефти - CH_4 - 0.69;

C_2H_4 - 2.44; C_3H_8 - 25.92; C_4H_{10} - 20.46.

Капиллярной газо-жидкостной хроматографией, в сочетании с хромато-масс-спектрометрией в составе нефти были идентифицированы и количественно определены следующие компоненты (масс. % от нефти): 2,2-диметилпропан (0,101); 3-метилбутен (0,075); изопентан (0,896); 2-метилбутен-1 (0,119); 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) (0,113); н-пентан (1,3); 2,3-диметилбутен (0,157); гексен-1 (0,082); гексен-2 (цис-) (0,0275); гексен-2 (транс) (0,001); 2,2-диметилбутан (0,006); гексен-3 (транс) (0,001); гептен-1 (0,035); циклопентан (0,038); 2,5-диметилбутан (0,049); 2-метилпентан (0,521); 3-метилпентан (0,263); октен-1 (0,06); октен-2 (транс) (0,105); н-гексан (1,155); нонен-1 (0,023); децен-1 (0,005); 2-метилбутен-1 (0,096); 3-метилбутен-1 (0,132); 2-метилбутен-2 (0,036); 2-метилпентен-2 (0,040); 4-метилпентен-2 (цис) (0,016); 4-метилпентен-2 (транс) (0,052); 2,2-диметилпентан (0,060); метилциклопентан (0,004); бензол (0,259); 3,3-диметилпентан (0,015); циклогексан (0,147); 2-метилциклопентан (0,029); 2,3-диметилпентан (0,254); 1,1-диметилциклопентан (0,042); 3-метилгексан (0,282); 3-метилпентен-2 (транс) (0,011); 1,3-диметилциклопентан (цис) (0,107); 1,3-диметилциклопентан (транс) (0,097); 1,2-диметилциклопентан (транс) (0,032); 3-этилпентан (0,156); н-гептан (1,25); 2,3-диметилбутен-1 (0,01); метилциклогексан (0,415); 1,2-диметилциклопентан (цис) (0,017); 2,3-диметилбутен-2 (0,004); 1,1,3-триметилциклопентан (0,191); 2,2-диметилгексан (0,082); этилциклопентан (0,023); 2,5-диметилгексан (0,047); 2,2,3-триметилпентан (0,04); 2,4-диметилгексан (0,045); 1-транс-2-цис-4-триметилциклопентан (0,015); 2,4,4-триметилпентен-1 (0,015); толуол (0,810); 1-транс-2-цис-3-триметилциклопентан (0,088); 2,3,4-триметилпентан (0,050); 2,3,3-триметилпентан (0,467); 2,3-диметилгексан (0,017); 3,3-метилэтилпентан (0,275); 3,4-диметилгексан (0,042); 1-цис-2-транс-4-триметилциклопентан (0,116); 1,4-диметилциклогексан (0,076); 3-метилпентан (0,163); 2,3-диметилгептен-2 (0,009); 3-этилгексан (0,119); н-октан (1,079), изопропилциклопентан (0,052); 2,2,4-триметилгексан (0,054);

1,1,2-цис-4-тетраметилциклопентан (0,032); 1,1,3-цис-4-тетраметилциклопентан (0,024); цис-1.2-этилметилциклопентан (0,035); 2,2-диметил-3-этилпентан (0,001); цис-1.2-диметилдигексан (0,275); 2,2,3-триметилциклогексан (0,018); 2.5-диметилгептан (0,341); 1-цис-3-цис-5-триметилциклогексан (0,034); 3,5-диметилгептан (0,068); этилбензол (0,014); м-ксилол (0,583); п-ксилол (0,224); 2,3-диметилгептан (0,055); 3,4-диметилгептан (0,067); 4-этилгептан (0,043); 2-метилоктан (0,89); 3-этилгептан (0,166); ундецен-1 (0,034); 3-метилоктан (0,239); о-ксилол (0,386); изононан (0,577); н-нонан (0,999); изодекан (5,627); н-декан (1,514).

Сумма углеводородов до C_{11} - 26,883, свыше C_{11} - 73,117. (масс. %)

В ИК-Фурье спектре исходной нефти были идентифицированы полосы поглощения (пл.) следующих структурных фрагментов ($\nu, \text{см}^{-1}$); (рис 2.3).

-CH-, -CH₂-, -CH₃- группы алканов и циклоалканов (2925-2980, 2860, 2880, 2723, 2788, 2772, 1460, 1377, 1340, 1306, 1265, 970, 761, 723); присутствие последних подтверждается совокупностью п.п. (3420-3340, 2925, 2980, 2860, 2880, 2723, 1460, 1377, 723), среди которых доминируют алкилпроизводные циклогексана (890, 845, 1265, 1005-950, 1055-1000. 970); широкая интенсивная п.п. (1377) - преимущественно связывание CH₃ -групп с неароматическими фрагментами; п.п. (724, 761) - длинные парафиновые цепи, включающие все нечетные n-алканы с числом атомов углерода меньше и больше 26, присутствуют разветвленные цепи (1065, 1155, 918) типа R-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-R₁

- алкены (1605, 1680-1620, 1420-1400, 985-955, 915-905, 674);

-ароматические циклы (3100-3000, 1600-1500, 1605, 1680-1550, 1645, 3100-3030), серия п.п. в областях (900-650, 1200-900); п.п. (1500) интенсивнее п.п. (1605), что свидетельствует о преобладании моноциклических производных бензола (1460, 900-675, 723); п.п. (761, 785, 880) - наличие гидроароматических соединений;

-карбокисильные (3000-2500, 1705, 1700, 1800-1735, 1410, 1300-1200,

930), хиноидные (1645. 1675), кетонные (1690, 1700, 1705, 1715, 1735, 1100), фенольные и спиртовые (3570. 3400. 3300. 3400-3200. 1410-1310, 1200-1100, 1345, 1215, 660-635), сложноэфирные группы, лактоны (1750-1735. 1300-1000, 1165);

-фурановые (3165-3125, 1565, 1500, 1030, 800-740, 885-870), тиофеновые (3125-3050. 3460-3450. 1490, 1350-1250, 761, 723), пиррольные, пиридиновые, пиперидиновые. хинолиновые. индольные гетероциклы (3370-3330, 3440, 1490, 1350-1250. 745), сульфиды (1377. 1345. 1410. 723. 811, 690, 705-570), дисульфиды (460, 420), меркаптаны (2555, 2650-2610); тиокетоны (1060-1030).

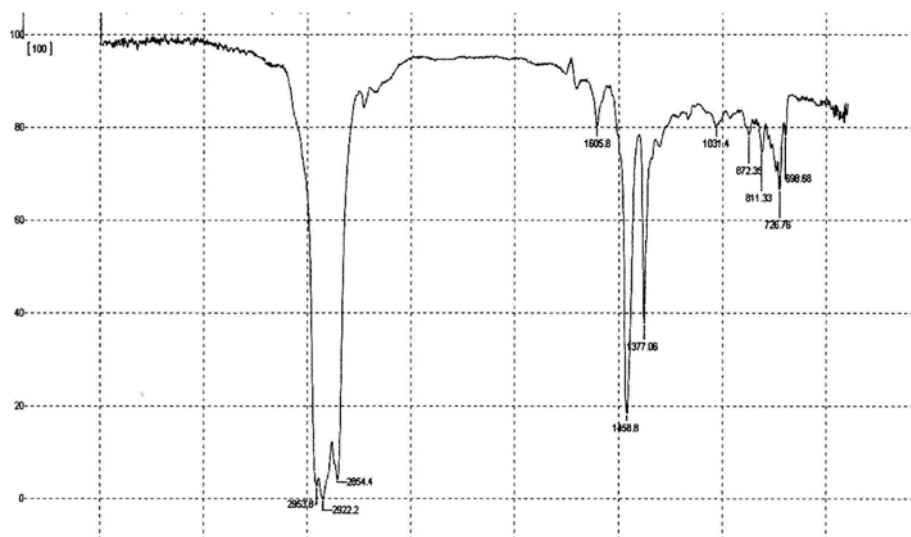


Рис. 2.3. ИК- Фурье спектр исходной нефти

Крекинг нефти, мазута М-100, тетралина, их смесей с катализаторами и в их отсутствие осуществлялся в автоклаве (0,5 л), снабженном манометром, газовым краном, термопарным карманом (рис. 2. 4).

В автоклав загружалось необходимое количество реагентов, он опрессовывался, после чего помещался в трубчатую печь и присоединялся к редуктору с мотором, обеспечивающим вращение автоклава со скоростью 20 об/мин. Термопара помещалась в карман, после чего включалась электроэнергия. На электронном приборе задавалось значение рабочей температуры (360 °С).

По достижении данной температуры автоклав выдерживают 60 мин. Через это время, вращение автоклава прекращают, фиксируют значение давления (5-7 МПа) и вынимают из печи, охлаждают до комнатной температуры. Открывают газовый кран, измеряют объем газа (ГКП-5), автоклав открывают и выгружают жидкие продукты, которые взвешивают.

Для жидких продуктов выполнялись ИК-Фурье спектроскопия, криоскопия, хрома то-масс-спектрометрия, атмосферная ректификация с определением фракционного состава.

Результаты хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектроскопии, криоскопит были использованы для установления качественных и количественных характеристик жидких продуктов, в зависимости от условий процесса, природы реагентов, а также расчета их структурно-группового состава.

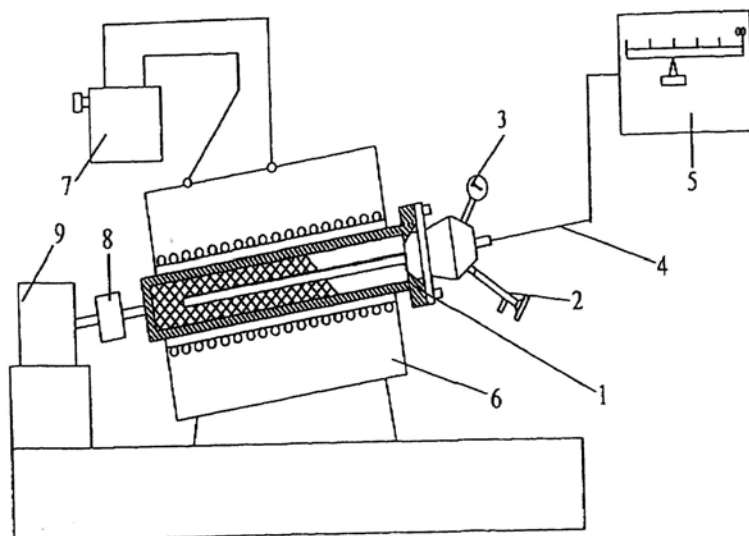


Рис. 2.4. Установка для проведения каталитического крекинга

1. Автоклав. 2. Газовый вентиль. 3. Образцовый манометр. 4. Термопара. 5. Потенциометр. 6. Нагревательная печь. 7. Автотрансформатор. 8. Редуктор. 9. Электродвигатель

2.2 Результаты исследования и их обсуждение .

В табл. 2.1 приведены основные показатели процесса жидкофазного каталитического крекинга мазута М-100 в присутствии формиатов Се, Со, Ni,

Fe, взятых в количестве 0,5 масс. % от мазута. В качестве среды использовалась промышленная проба Западно-сибирской нефти Антипинского НПЗ, характеризующаяся высоким содержанием циклоалканов и гидроароматических углеводородов - эффективных доноров водорода. Соотношение нефть-мазут М-100 3:1 (масс). Температура процесса 360°C, время процесса при рабочей температуре 60 минут.

Таблица 2.1

Показатели процесса каталитического крекинга

№ п/п	Показатели процесса	Нефть	Нефть+мазут М-100 3:1 (масс.)	Нефть+мазут М-100 3:1 (масс.) Формиаты 0,5 масс. % от мазута			
				Ce	Co	Ni	Fe
1.	Выход жидких продуктов (масс.%)	90,3	91,6	83,4	73,5	68,3	63,2
2.	Выход газообразных продуктов+потери (масс. %)	9,7	8,4	16,6	26,5	31,7	36,8
3.	Выход фракций (масс. %)						
3.1	до 180°C	10,8	13,8	34,2	33,9	28,9	25,5
3.2	180-360°C	38,9	35,5	50,1	46,2	39,2	36,6
3.3	>360°C	50,3	50,7	15,7	19,9	31,9	37,9
4.	Структурно-групповой состав (масс. % от жидких продуктов)						
	н-Алканы (C ₄ -C ₃₇)	18,2	26,8	36,2	28,8	22,6	20,8
4.1	изо-Алканы (C ₄ -C ₃₀)	23,2	21,2	24,5	18,8	16,3	15,5
4.2	Циклопентаны	2,3	3,0	5,1	6,3	4,7	3,9
4.3	Циклогексаны	9,2	10,3	12,3	10,5	7,9	7,2
4.4	Бензол, алкилбензолы	11,6	15,8	16,5	19,3	17,9	9,5
4.5	Нафталин, метил-,	3,0	3,5	3,8	4,2	13,6	5,0
4.6	диметилнафталины						
	Антрацен, фенантрен,	0,1	0,5	0,6	1,6	2,5	3,2
4.7	флуорен, Пирен, хризен						

С целью установления вклада нефти в формирование качественного и количественного состава продуктов крекинга, были выполнены

эксперименты с нефтью, ее смесью с мазутом М-100. без катализаторов, а также в присутствии катализаторов - формиатов Ce(II), Co(II), Ni(II), Fe(II).

Особенностью данных каталитических систем является их хорошая растворимость в нефти, чем достигается высокая степень гомогенности катализатора в растворителе. Кроме того, формиаты подвергаются термолизу в температурном интервале 300-400 °С с образованием металла, практически в размерах наночастиц, и оксида углерода(II) - эффективного переносчика водорода к радикальным продуктам термодеструкции соединений нефти и мазута.

Видно, что максимальная степень термолиза достигается в присутствии формиата железа. Выход жидких и газообразных продуктов 63,2 и 36,8 масс. % соответственно. Для нефти данные показатели 9,3 и 9,7 масс. % соответственно. Сравнение данных по выходу жидких и газообразных продуктов в зависимости от природы катализатора показывает, что наиболее «мягко» протекает процесс в случае применения формиата церия(IV). Выход жидких и газообразных продуктов соответственно 83,4 и 16,6 масс. %.

Более показательными характеристиками особенностей протекания процесса крекинга, в зависимости от природы катализатора, являются выход отдельных фракций жидких продуктов, а также структурно-групповой состав последних. Максимальный выход фракций с пределом выкипания до 180 °С и 180-360 °С отмечается при использовании формиатов Ce (IV) и Co (II), что составило 34,2 и 50,1; 33,9 и 46,2 масс. % (от жидких продуктов) соответственно. Жидкие продукты крекинга нефти и ее смеси с мазутом, в массовом соотношении 3:1, содержали соответственно 10,8 (до 180°С) и 38,9 (180-360 °С), 13,8 (до 180 °С) и 35,5 (180-360 °С) масс. %.

Жидкие продукты каталитического крекинга смеси нефть- мазут М-100 в присутствии формиатов Ce(IV) и Co(II) обогащены н-, изоалканами, циклоалканами (циклопентаны, циклогексаны), а также аренами, представленными в основном, метил-, диметил-, этил-пропилбензол, нафталином, его метил- и диметилгомологами. Содержание перечисленных

групп углеводородов для жидких продуктов, полученных с использованием формиата Се (IV) составило (масс. %): (C_4-C_{30}) - 24,5; циклопентаны - 5,1; циклогексаны - 12,3; бензол, алкилбензолы - 16,5; нафталин, метил- и диметилнафталины - 3,8. Содержание полщклических углеводородов - антрацена, флуорена, пирена, хризена - 0,6 масс. %. Жидкие продукты, полученные в присутствии формиата Ni(II), характеризуются достаточно высоким содержанием бензола, нафталина, их алкилгомологов, антрацена, фенантрена, флуорена. пирена, хризена, что несомненно обусловлено особенностями процесса термолиза компонентов мазута, обогащенного преасфальтенами, асфальтенами, смолистыми веществами. В сравнении с формиатом Се (IV) выход нафталина, его алкилгомологов, антрацена, фенантрена, флуорена, пирена и хризена в случае с формиатом Ni(II) в 3,6 раза больше (нафталин, метил-, диметилнафталины) и в 5 раз больше - антрацена, фенантрена, флуорена, пирена, хризена.

Эксперименты крекинга с использованием в качестве растворителя тетралина (табл. 2) и катализатора формиата Се(IV) показали, что тетралин проявляет меньшую термическую устойчивость по сравнению с компонентами нефти. Выход жидких и газообразных продуктов в случае использования тетралина составил соответственно 67,7 и 32,3 масс. % соответственно, а для формиата Се(IV) - 83,4 и 16,6 масс. % Существенно - в 2 раза - вырос выход газообразных продуктов. Однако, несмотря на более высокое значение степени конверсии исходного сырья, в случае тетратина отмечается в 2,85 раза больший выход фракции с пределом выкипания выше 360°C ; в 2.21 раза меньший выход фракции с температурой кипения до 180°C .

Показатели процесса жидкофазного каталитического крекинга

№ п/п	Показатели процесса	Нефть	Нефть: мазут М-100 3:1 масс	Нефть: мазут М-100 3:1 (масс.) формиат Се 0,5 (масс.%) от мазута	Тетралин:мазут М-100 3:1 (масс. формиат Се 0,5 (масс. %) от мазута	Нефть: мазут М-100 3:1 (масс.) смесь формиатов (Се:Fe:Ni:Co) 0.5 (масс. %) от мазута
1	Выход жидких продуктов (масс. %)	90,3	91,6	83,4	67,7	75,2
2	Выход газообразных продуктов + потери (масс. %)	9,7	8,4	16,6	32,3	24,8
3	Выход фракций (масс. % от жидких продуктов)					
3.1	До 180 С	10,8	13,8	34,2	15,5	38,2
3.2	180-360 С	38,9	35,5	50,1	40,3	53,8
3.3	360 С	50,3	50,7	15,7	44,8	8,0
4.	Структурно-групповой состав (масс. % от жидких продуктов)					
4.1	н-Алканы (C ₄ -C ₃₇)	18,2	26,8	36,2	12,4	29,2
4.2	изо-Алканы (C ₄ -C ₃₀)	23,2	21,2	24,5	10,8	19,6
4.3	Циклопентаны	2,3	3,0	5,1	1,8	4,5
4.4	Циклогексаны	9,2	10,3	12,3	6,9	15,4
4.5	Бензол, алкилбензолы	11,6	15,8	16,5	9,6	20,2
4.6	Нафталин, метил-, диметилнафталины	3,0	3,5	3,8	25,9	6,8
4.7	Антрацен, фенантрен, флуорен, пирен, хризен	0,1	0,5	0,6	21,4	1,2

Результаты структурно-группового анализа жидких продуктов (табл. 2.2) указывают на высокую степень термоллиза длинноцепных н- и

изоалканов. Так, если в жидких продуктах крекинга в присутствии формиата Ce(IV) в среде нефти присутствуют н-алканы (C₄-C₃₇) и изо-алканы (C₄-C₃₀), то в случае тетралина+формиат Ce(IV) - C₄-C₂₁ и C₄-C₁₈ соответственно. Содержание циклогексанов, бензола и его алкилгомологов в случае применения тетралина в 1,78 и 1,72 раза меньше, но в 6,82 раза больше нафталина, метил-, диметинафталинов. Следовательно, для получения фракций, обогащенных нафталином и его алкилгомологами, целесообразно использование тетралина в качестве растворителя-водорододонора. Сам тетралин при этом в значительной мере подвергается изомеризации, на что указывает идентификация в жидких продуктах крекинга существенных количеств индана, метилиндана.

Эксперименты по крекингу смеси нефть+мазут М-100 в присутствии смеси формиатов Ce(II), Co(II), Ni(II), Fe(II) (поровну), в соотношении 0,5 масс. % (от мазута), позволяют сделать вывод о том, что в данном случае в большей степени доминирует влияние формиатов Ce (IV) и Co (II).

Выход жидких продуктов - 75,2, газообразных - 24,8 масс. %. В составе первых (масс. % от жидких продуктов) - 38,2 фракции, выкипающей до 180°C и 53,8 (180-360°C). Выход фракции, выкипающей выше 360°C - 8,0 (масс. % от жидких продуктов), что практически в 2 раза меньше, чем при крекинге системы нефть-мазут М-100-формиат Ce (IV). Можно сделать предположение о наличии синергического эффекта.

В составе жидких продуктов увеличилось содержание циклогексанов (12,3-15,4); бензола и его алкилгомологов (16,5-20,2); нафталина, метил-, диметилнафталинов (3,8-6,8); антрацена, фенантрена, флуорена, пирена, хризена (0,6-1,2) (масс. % от жидких продуктов), снизилось содержание н-алканов (36,3-29,2), изо-алканов (24,5-19,6), циклопентанов (5,1-4,5) (масс. % от жидких продуктов). Следовательно, интенсифицировались процессы dealкилирования и термолиза длинноцепных углеводородных цепей, циклизации с последующим дегидрированием, что привело к накоплению в жидких продуктах производных циклопентана и циклогексана, разрушению

соединительных мостиков в макромолекулах мазута (метиленовых, полиметиленовых, оксидных и сульфидных) с образованием нафталина, антрацена, фенантрена и их алкилпроизводных.

Для фракций жидких продуктов, выкипающих до 180°C и 180-360°C, полученных при жидкофазном каталитическом крекинге системы нефть: мазут М-100 (3:1), 0,5 (масс. % от мазута) формиата Се была выполнена хромато-масс-спектрометрия, результаты которой были использованы для качественной и количественной идентификации состава данных фракций.

Фракция до 180 °С (масс. % от фракции) :

н-пропан (0,10); изобутан (0,38); бутан (1,34); бутен-2 (0,13); 2-метилбутан (1,80); пентен-1 (0,19); пентан (2,1); 2-метил-1-бутен (0,6); 2-метил-2-бутен (1,02); циклопентен (0,24); 2-метилпентан (2,75); 3-метилпентан (1,38); 1-гексен (0,53); гексан (3,45); 3-гексен (0,28); 2-гексен (0,69); 2-метил-2-пентен (0,28); 2-гексен (Е) (0,49); 3-метил-2-пентен (0,51); метилциклопентан (1,78); циклогексан (1,57); 3-метилциклопентен (0,74); 2-метилгексан (1,88); 3-метилгексан (2,24); циклогексен (0,15); 1,3-диметилциклопентан (0,73); цис-1,3-диметилциклопентан (0,71); транс-1,2-диметилциклопентан (1,29); гептан (4,89); 2-метил-2-гексен (1,25); 2-гептен (0,47); 3-метил-2-гексен (0,29); 3,5-диметилциклопентен (0,24); циклопентан (0,36); метилциклогексан (4,14); 2,5-диметилгексан (0,35); 2,4-диметилгексан (0,19); этилциклопентан (0,92); 1,2,4-триметилциклопентан (0,72); 1,2,3-триметилциклопентан (0,92); 1,2,4-триметилциклопентан (0,72); 1,2,3-триметилциклопентан (0,45); 4,4-диметилциклопентен (0,3); 3-этилциклопентен (0,31); 2,3-диметилгексан (0,37); 2-метилгептан (3,36); толуол (3,82); 1-метилциклогексен (0,35); 3-метилгептан (1,98); 1,3-диметилциклогексан (цис) (1,54); 1,1-диметилциклогексан (0,40); 1-этил-3-метилциклопентан (0,57); 1-этил-2-метилциклопентан (цис) (0,36); циклооктан или 1-этил-2-метилциклопентан (транс) (1,01); 2,3-диметил-3-гексен (0,21); 1,4-диметилциклогексан (транс) (1,15); октан (4,87); 2,3-диметил-2-гексен (0,34); 1,4-диметилциклогексан (цис) (0,89); 2-октен (0,19);

1,3-диметил-1-циклогексен (0,92); 3-октен (0,28); 1-этил-2-метилциклопентан (0,32); транс-3,5-диметилциклогексен (0,25); 2,6-диметилгептан (1,27); этилциклогексан (1,7); 1,1,3-триметилциклогексан (1,54); метилэтилциклопентен (0,35); 1,3,5-триметилциклогексан (0,48); 2,3-диметилгептан (0,42); этилбензол (1,42); 2-метилоктан (1,48); о,п-ксилол (3,32); 3-метилоктан (1,13); 1-метил-2-н-пропилциклопентан (0,44); 1-этил-4-метилциклогексан (0,27); транс-1,3-диметилциклопентан (0,44); 1-этил-4-метилциклогексан (0,27); транс-1,3-диметилциклопентан (0,2); м-ксилол (1,31); нонан (2,52); 1-этил-3-метилциклогексан (0,39); цис-3-метил-1-циклооктен (0,34); изопропилбензол (0,42); н-пропилциклогексан (0,46); 2,3-диметилоктан (0,63); н-пропилбензол (0,42); 1-этил-2-метилбензол (0,86); 2-метилнонан (0,39); 1,2,3-триметилбензол (0,28); 3-метилнонан (0,21); 1-этил-4-метил бензол (0,22); 1,2,4-триметилбензол (0,63); декан (1,02); 1,2-диэтилбензол (0,39); н-бутилбензол (0,17); 4-этилстирол (0,52); ундекан (0,59); тетралин (1,78); нафталин (0,8); додекан (0,33); тридекан (0,17); тетрадекан (0,12).

Фракция с пределом выкипания 180-360 °С (масс. % от фракции):

C₁₁ (0,32); нафталин (0,83); C₁₂ (2,12); 4,7-диметил-2,3-дигидро-1Н-инден (0,55); 2,6-диметилундекан (0,25); н-гексилциклогексан (0,57); 6-метилдодекан (0,57); 4,6-диметил-2,3-дигидро-1Н-инден (0,70); 2-метилдодекан (0,89); 2,9-диметилундекан (0,64); 1-изопропил-4-винилбензол (0,82); 7-гексадецен (1,6); тридекан (C₁₃) (3,97); 1,1,3-триметил-2,3-дигидро-1Н-инден (0,68); 2-метилнафталин (1,81); 1,3-димети-2-бутенилбензол (0,64); 1-метилнафталин (1,53); 1,4,7-триметил-2,3-дигидро-1Н-инден (0,87); 4-метилтридекан (0,86); 2-метилтридекан (0,96); 3-метилундекан (1,29); 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (0,94); 1,2,3-триметил-1Н-инден (1,29); C₁₄ (4,62); 1,8-диметилтетралин (0,87); 2-этилнафталин (1,62); 1,5-диметилнафталин (1,98); 2,6-диметилнафталин (2,32); 1,2-диметилнафталин (2,18); н-октилциклогексан (1,01); 2,3-диметилнафталин (1,71); 2,7-диметилнафталин (0,5); 3-метилтетрадекан (0,54); 2-изопропилнафталин

(0,69); этилнафталин (0,69); C₁₅ (3,74); 4-метил-1,1'-дифенил (1,22); н-пропилнафталин (0,63); 2,3,6-триметилнафталин (1,07); 1,4,6-триметилнафталин (2,13); 1.6.7-триметилнафталин (1,33); 3-метилтетрадекан (0,74); C₁₆, (3,65); 4,4'-диметилнафталин (0,68); 3,3'-диметилдифенил (0,67); 9-метил-9Н-флуорен (1,26); 4,5-дигидро-2-метилнафтофуран (0,6); 2-этил-1,Н-дифенил (1,0); н-децилциклогексан (0,39); 2,2'-диметил-1,Гдифенил (1,01); 1-гептадецен (0,67); C₁₇ (2,78) 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (0,84); 2-метил-9Н-флуорен (0,63); 1-метил-9Н-флуорен (1,1); 9,9-диметил-9Н-флуорен (0,75); C₁₈ (2,5); C₁₉ (1,41); C₂₀ (1-02); C₂₁ (0,79); C₂₂ (0,46); C₂₃ (0,26); C₂₄(0,18); C₂₅ (0.16); фенантрен (0,56); 2-метилфенантрен (0,42); 9-метилантрацен (0,4); 4-метилфенантрен (0,39); 3,6-диметилфенантрен (0,31).

Структурно-групповой состав фракции 180-360°С (масс. % от фракции) приведен в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Структурно-групповой состав фракции 180-360 (масс. % от фракции)

№ п/п	Группы углеводородов (масс. % от жидких продуктов)	Нефть	Нефть-Мазут М-100 (3:1) масс.	Нефть-Мазут М-100 (3:1) масс.; 0,5 масс % формиата Се (II)	Нефть-Мазут М-100 (3:1) масс.; 0,5 масс % смеси формиатов (Се:Со:Ni:Fe)
1	н-Алканы (C ₄ -C ₁₁)	26,45	28,43	21,5	17,35
2	Изо-Алканы (C ₄ -C ₁₀)	20,31	22,15	21,84	15,4
3	Циклопентаны	3,25	4,63	8,58	9,43
4	Циклогексаны	6,75	7,35	13,28	20,43
5	Бензол, метил-, диметил-, триметил-, н- и изопротилгомологи	8,37	10,15	13,26	20,43
6	Циклопентены	2,15	2,43	3,47	4,15
7	Алкены (α,β,γ-олефины)	6,45	6,95	7,9	5,35
8	Циклогексены	2,35	2,65	1,52	1,83
9	Тетралин	1,05	1,23	1,78	2,15
10	Нафталин, метилгомологи	0,5	0,65	0,8	1,83
11	Октановое число (по данным хромато-масс-спектрометрии)	60±1,2	65,3±1,3	78,2±1,4	87,3±1,5

Во фракции с температурой кипения до 180°C значительно содержание алкенов, но среди них преобладают β - и γ -олефины, не способные к полимеризации. Это не снижает качество данной фракции как моторного топлива. Октановое число определяется содержанием изоазканов, циклопентанов, циклогексанов, бензола и его алкилгомологов.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ.**

3. Заключение

В результате выполнения работы можно сделать следующие выводы:

Подробно охарактеризованы промышленная проба нефти (Антипинский НПЗ, г.Тюмень), а также ее мазутная фракция (мазут М-100).

Наработаны катализаторы - формиаты Ce(IV) , Ni(II) , Co(II) , Fe(II) .

Выполнены эксперименты по жидкофазному каталитическому крекингу при 360°C , давлении 5-6 МПа, продолжительности процесса при рабочей температуре 60 мин. соотношение нефть-мазут М-100 (3:1) масс%; массовая доля катализатора 0,5% от мазута.

Определен выход жидких и газообразных продуктов, фракционный и структурно-групповой состав фракций жидких продуктов с пределами выкипания до 180°C и $180-360^\circ\text{C}$. Выполнены ИК-Фурье и хромато-масс-спектрометрия, позволившие охарактеризовать особенности качественного и количественного состава жидких продуктов в целом и их фракции.

Установлены особенности жидкофазного крекинга мазута М-100, в зависимости от природы растворителя и катализатора. Катализаторы на основе индивидуальных формиатов (IV), Ni(II) , Co(II) , Fe(II) , а также их смеси интенсифицируют реакции термоллиза макромолекул мазута, в т.ч.: гидродеалкилирования, дегидроциклизации, изомеризации, что обуславливает образование низкомолекулярных аренов. циклопентанов. циклогексанов, изоалканов, н-алканов.

Фракции с температурой кипения до 180°C , обогащенные изоалканами, циклопентанами, циклогексанами после соответствующего облагораживания могут быть использованы в качестве высококачественного моторного топлива.

Фракции с пределом выкипания $180-360^\circ\text{C}$, обогащенные бензолом, нафталином и их алкилгомологами, являются ценным сырьем для промышленности основного органического и нефтехимического синтеза.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенова, Э.И. Химия нефти: учеб. пособие / Э.И. Аксенова, Р.З. Магарил. – Тюмень: ТГУ, 1981. - 109 с.
2. Ахметов, С.А. Основы химмотологии традиционных топлив и топлив биологического происхождения / С.А. Ахметов, Н.Ю. Дударева, Р.Д. Еникеев. – Уфа, 2008. – 219 с.
3. Бартошевич, Р. Методы восстановления органических соединений / Р. Бартошевич, Р. Мечниковская – Столярчик, Б. Опшондек. - М.: Издательство иностранной литературы, 1960. - 406 с.
4. Безингер, Н.Н. Определение азота в нефтях и нефтепродуктах микрометодом Дюма / Н.Н. Безингер, Г.Д. Гальперн, Т.И. Овечкина. - М.: Академия: Высшая школа, 1960. - С. 132-140.
5. Берман, С.С. О составе насыщенных углеводородов фракции 150-175°С нефтей парафинового основания / С.С. Берман, И.М. Соколова, И.А. Матвеева, А.А. Петров // Нефтехимия. - 1984. - №6. - С. 743-747.
6. Большаков, Г.Ф. Сероорганические соединения нефти / Г.Ф. Большаков. - Новосибирск: Наука, 1986. - 248 с.
7. Брагин, О.В. Превращения углеводородов на металл – содержащих катализаторах / О.В. Брагин, А.Л. Либерман. - М.: Химия, 1981. - 263 с.
8. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. - М.: Мир, 1992. - 301 с.
9. Бюлер, К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон. - М.: Мир, 1973. - 620 с.
10. Воробьева, Н.С. Изопренаны Т-образной структуры / Н.С. Воробьева, З.К. Земскова, А. А. Петров // Нефтехимия. - 1986. - № 5. - С. 579-582.

11. Воробьева, Н.С. Ликопан и изоликопан в нефти / Н.С. Воробьева, З.К. Земскова, К. С. Поладов, Х.Н. Эрнепесов, А. А. Петров // Нефтехимия. - 1985. - № 6. - С. 723-727.

12. Вейганд-Хильгетаг, Н. Методы эксперимента в органической химии / Н. Вейганд-Хильгетаг. - М.: Химия, 1968. - 944 с.

13. Вульфсон, Н.С. Масс – спектроскопия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. - М.: Химия, 1986. - 315 с.

14. Гальперн, Г.Д. Состав сероорганических соединений арланской нефти и сопутствующих пластовых вод / Г.Д. Гальперн, И.П. Соломатина, Р.А. Твердова, А.С. Маринина, Л.Г. Нехамкина, М.И. Токарев // Нефтехимия. - 1988. - №6. - С. 736-738.

15. Глебо, Л.И. Определение функциональных групп в гуминовых кислотах / Л.И. Глебо. - М.: Химия, 1971. – 19 с.

16. Глебо, Л.И. Новые методы исследования гуминовых кислот / Л.И. Глебо, О.Б. Максимов. – Владивосток, 1972. – 214 с.

17. Головки, А.К. Высокомолекулярные компоненты миоценовых нефтей Сахалина / А.К. Головки, Л.В. Горбунова, В.Ф. Камьянов, В.Д. Огородников // Нефтехимия. -2003. - № 1. - С.83-89.

18. Губен, И. Методы органической химии / И. Губен. - М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1941. - 693 с.

19. Гурко, Н.Н. Индивидуальный состав легких бензиновых фракций термодиффузионного распределения природного конденсата Уренгойской площади / Н.Н. Гурко, В.Ф. Васильева // Геология нефти и газа. - 1995. - №2. - С. 35-37.

20. Заборенко, К.Б. Органикум / К.Б. Заборенко, В.В. Соболя, И.А. Богданова. - М.: Мир, 1992. - 472 с.

21. Иванова, Л.В. Технология переработки нефти и газа / Л.В. Иванова, М.И. Корнеев, В.Н. Юзбашев. - М.: Химия, 1966. - 420 с.

22. Исагулянц, В. И. Химия нефти / В. И. Исагулянц, Г.М. Егорова. - М.: Химия, 1965. – 517 с.
23. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии / Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. - М.: МГУ, 1979. - 264 с.
24. Камнева, А.И. Лабораторный практикум по химии топлива / А.И. Камнева, Ю.Т. Королев. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1976. - 125с.
25. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. - Новосибирск: Наука, 1983. - 240 с.
26. Кравцов, А.И. Месторождения горючих полезных ископаемых / А.И. Кравцов, Н.И. Погребнов. - М.: Недра, 1975. - 152с.
27. Кульджаев, Б.А. Распределение ароматических углеводородов состава C_6-C_{10} в конденсатах Восточного Туркменистана / Б.А. Кульджаев, В.В. Макаров, С.Р. Сергиенко // Нефтехимия. - 1987. - №1. - С. 20-24.
28. Лазарева, И.С. Высокосернистые нефти Ульяновской области / И.С. Лазарева, Л.В. Аксенова // Химия и технология топлив и масел. - 1986. - № 4. - С. 33-34.
29. Лейбниц, Э. Руководство по газовой хроматографии / Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе. - Т.1. - М.: Мир, 1988. - 479 с.
30. Ляпина, Н.К. Химия и физикохимия сероорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина. - М.: Наука, 1984. - 120 с.
31. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов. - Л.: Химия, 1985, 280с.

32. Матвеева, И.А. Стераны состава C_{21} - C_{22} – дополнительный критерий определения нефтематеринских толщ / И.А. Матвеева, В.Ф. Иванов, Г.Н. Гордадзе // Нефтехимия. - 1998. - Т. 38. - № 2. - С. 90-94.

33. Матвеева, И.А. Геохимическое значение стеранов состава C_{21} - C_{22} / И.А. Матвеева, А. А. Петров // Геохимия. - 1997. - № 4. - С. 456-463.

34. Мин, Р.С. Сернистые соединения нефтей Западной Сибири / Р.С. Мин, Т.Н. Сидоренко, А.Н. Плюснин // Нефтехимия. - 1988. - Т.28. - № 3. - С. 310-314.

35. Мусаев, И.А. Исследование углеводородов западно-сибирской нефти / И.А. Мусаев, Э.Х. Курашова, Р.Н. Симанюк, А.А. Полякова., Л.С. Ермакова, М.Б. Смирнов, П.И. Санин // Нефтехимия. - 1985. - Т.25. - №3. - С. 315-321.

36. Немировская, Г.Б. Палеозойские нефти Томской области / Г.Б. Немировская, Т.В. Сечина, С.И. Смольянинов // Химия и технология топлив и масел. - 1989. - № 9. - С. 31-33.

37. Никитина, Т.С. Структурно-групповой состав дистиллята 450-500°С промышленной западно-сибирской нефти / Т.С. Никитина, Е.С. Бродский, Н.К. Ляпина, А.А. Берг // Нефтехимия. - 1989. - Т.29. - №2. - С. 159-164.

38. Ниязов, А.Н. Состав карбоновых кислот из дистиллятов туркменских нефтей / А.Н. Ниязов, Е.Ф. Ниязбердыева, Н.И. Жильцов // Химия и технология топлив и масел. - 1987. - №5. - С. 36-38.

39. Омаралиев, Т.О. Кумкольская нефть / Т.О. Омаралиев, Л. Суюнова, И.Р. Абдухаликова, Е.К. Кадыгозов, С.К. Керимбеков // Химия и технология топлив и масел. - 1990. - № 9. - С. 8-9.

40. Петров, А. А. Биометки и геохимические условия образования нефтей России / А. А. Петров // Геология нефти и газа. - 1994. - № 6. - С. 3-18.

41. Петров, А. А. Углеводороды нефти / А. А. Петров. - М.: Наука, 1984. - 286с.
42. Петров, А. А. Химия алканов / А. А. Петров. - М.: Наука, 1974. - 244 с.
43. Петров, А. А. Изопреноидные углеводороды нефти / А. А. Петров, Н.Н. Абрютин // Успехи химии. - 1989. - № 6. - С. 983-1005.
44. Проскурякова, В.А. Химия нефти и газа / В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. - СПб.: Химия, 1995. - 448 с.
45. Репинская, И.Б. Избранные методы синтеза органических соединений / И.Б. Репинская, М.С. Шварцберг. - Новосибирск: Издательство Новосибирского Университета, 2000. - 282 с.
46. Розенталь, Д.А. Химия горючих ископаемых: учеб. пособие / Д.А. Розенталь. - ЛТИ им. Ленсовета, 1988. - 92 с.
47. Рыбак, Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Рыбак Б.М. - М.: Гостоптехиздат., 1962. - 583 с.
48. Самедова, Ф.И. Нефти Южно-Каспийской впадины / Ф.И. Самедова, Ю.А. Абдуллаева, С.А. Зейналова // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 12. - С. 17-20.
49. Самедова, Ф.И. Нефть месторождения им. Каверочкина / Ф.И. Самедова, М.М. Мирджавадова, Ю.А. Абдуллаева, С.А. Зейналова // Химия и технология топлив и масел. - 1989. - № 8. - С. 35-36.
50. Сильверстейн, Р. Спектроскопическая идентификация органических соединений / Р.Сильверстейн, Г.Басслер, Т.Морил. - М.: Мир, 1977. - 590 с.
51. Скобло, А.И. Процессы и аппараты, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / Скобло А.И., Трегубова И.А., Егоров Н.Н. // Москва, Государственное научно-техническое изд., 2006

52. Смидович, Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. / Е.В. Смидович // 3-е изд., пер. и доп. - М.: Химия, 2008г. - 328с., ил.

53. Смирнов, М.Б. Нефтяные насыщенные углеводороды Т-образной структуры / М.Б. Смирнов // Нефтехимия. - 1990. - Т.30. - № 2. - С.158-165.

54. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. - М.: Мир, 1999. - 704 с.

55. Уразгалиев, Б.У. Нефть Южного Казахстана / Б.У. Уразгалиев, Б.Т. Джетписов, Дж. Кошебек // Химия и технология топлив и масел. - 1988. - № 11. - С. 31-33.

56. Фролов, Е.Б. Состав кислот западно-сибирской нефти / Е.Б.Фролов, Н.А.Ванюкова, П.И. Санин // Нефтехимия. - 1986. - Т. 26. - № 4. - С. 482-488.

57. Хабибуллин, С.Г. Нефти Якутской АССР / С.Г. Хабибуллин, Л.З. Гарипова, А.А. Вольцов, Ф.М. Касимова // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 9. - С. 24-26.

58. Харлампида, Х.Э. Сероорганические соединения нефти, методы выделения и модификации / Х.Э. Харлампида, Х.В. Мустафин, Э.В.Чиркунов // Вестник Казанского технологического университета. - 1998. - № 1. - С. 76-86.

59. Штруппе, Х.Г. Общая физико-химическая характеристика и структурно-групповой углеводородный состав вакуумного газойля (350-540°C) промышленной западно-сибирской нефти / Х.Г. Штруппе, Х. Янке, К. Дойч, С. Грунов // Нефтехимия. - 1987. - Т.27. - №1. - С. 3-12.

60. Препаративная органическая химия / гл. ред. В.В. Давыдов. - М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. - 888с.

61. Современные методы органического синтеза / гл. ред. К.С. Шевченко. – Ленинград: Издательство Ленинградского Университета, 1980. - 232 с.

62. Справочник нефтепереработчика / гл. ред. Г.А. Ластовкина. - Л.: Химия, 1986. - 648 с.

63. Справочник химика-энергетика / гл. ред. С.М. Гурвич. - М.: Энергия, 1972. - 216с.

64. Эрих, В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. "Химия и технология нефти и газа. / Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Ленинград, "Химия", 2008.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ.

Любое копирование
тиражирование запрещено

лю