

УДК 691.175.5

**А. Г. ЧЕРНЫШОВА, А. М. КАПИЗОВА**Государственное автономное образовательное учреждение Астраханской области высшего образования  
«Астраханский государственный архитектурно-строительный университет», г. Астрахань, Россия**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССОВ  
ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ НА АСТРАХАНСКОМ  
ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ**

**Аннотация.** В настоящее время проблема рационального использования углеводородного сырья является одной из основных. Решение данной проблемы позволит предприятиям наиболее эффективно и квалифицированно перерабатывать сырье и иметь возможность расширения ассортимента выпускаемой продукции. Добываемый на Астраханском газоконденсатном месторождении конденсат содержит достаточно большое количество низкомолекулярных углеводородов, которые можно использовать в качестве сырья в процессе пиролиза для получения низших олефинов – сырья для получения полимеров и для синтеза других веществ. Перспективными направлениями совершенствования данного процесса являются каталитический пиролиз, разбавление сырья водородом, добавка к сырью различных соединений и волновая обработка сырья. Наряду с получением низших олефинов в процессе пиролиза образуются и ароматические углеводороды, которые также являются ценным сырьем для нефтехимической промышленности. Таким образом, внедрение процесса пиролиза приведет к расширению ассортимента продукции за счет углубления переработки и наиболее рационального и квалифицированного использования собственного сырья – это еще одна ступень в развитии Астраханского газохимического комплекса.

**Ключевые слова:** конденсат, пиролиз, углеводороды.

**ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ**

Производство низших олефинов пиролизом углеводородного сырья является основным и многотоннажным в ряду нефтехимических процессов. Наибольший выход достигается вовлечением в процесс низкомолекулярных углеводородных фракций. В процессе пиролиза можно использовать как индивидуальные углеводороды  $C_1-C_5$ , так и их смеси.

**АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

Из индивидуальных углеводородов наибольшую ценность представляет этан. Выход этилена при этом достигает 80...81 % на сырье. Пиролиз пропана дает выход этилена при работе с рециклом этана и пропана 44...47 % масс. При этом образуется 16...20 % пропилена. При пиролизе н-бутана образуются те же продукты, что и при пиролизе пропана, но в иных соотношениях. При степени конверсии 85 % выход этилена (без рецикла этана) может составлять 30...35 %, пропилен 17...24 %; при степени конверсии 90 % выход этилена может достигать 36...37 %, пропилен 21...22 %. Рецикл этана и пропана позволяет довести выход этилена до 45...50 % [1, 2]. Пиролиз смесей пропан-н-бутан позволяет получить этилена 35...38 %, пропилен 14...18 %, выход жидких продуктов составляет 6...14 % масс. При глубине пиролиза изобутана 90 % выходы этилена, пропилен и изобутилен составляют соответственно 10,22 и 17 % масс. С увеличением числа атомов в молекуле н-алкана снижаются выходы метана и этилена, повышается выход пропилен и бутена-2. Выходы этилена при пиролизе изоалканов всегда ниже, чем при пиролизе н-алканов. При пиролизе циклоалканов выход этилена ниже, а диенов и жидких продуктов выше, чем при пиролизе н-алканов. Ароматические кольца при пиролизе не распадаются, идут реакции распада алкильных заместителей  $C_{3+}$ , деалкилирования и конденсации [3–5].

© А. Г. Чернышова, А. М. Капизова, 2022

Таким образом, результаты пиролиза смесей и фракций определяются соотношением в них углеводородов различных классов и их строением.

## ЦЕЛЬ

Определение наиболее перспективных направлений совершенствования процесса получения сырья для нефтехимии на Астраханском газоперерабатывающем заводе.

## ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Современными способами совершенствования процесса получения сырья являются каталитический пиролиз, разбавление сырья водородом, добавка к сырью различных соединений и волновая обработка сырья.

Каталитический пиролиз имеет два направления – разработка катализаторов пиролиза и использование сплавов для изготовления труб печей пиролиза. Отсутствие опасности быстрого закоксовывания пор катализатора – преимущество второго направления.

При разбавлении водородом выход этилена увеличивается примерно на 5%, а при разбавлении водой – выход пропилена на 2 % масс.

Добавки к сырью пиролиза имеют разную природу. Добавки инициаторов распада углеводородов должны иметь достаточную теплоту сгорания, не образовывать токсичных или абразивных продуктов, способствовать удалению кокса с поверхности конструкционного материала (сплава). В качестве таких добавок рекомендуется использовать органические сложные эфиры. Добавка простейшего сложного эфира этилацетата в количестве 0,2 % мол. приводила к увеличению выхода этилена и пропилена на 8 % отн., а выход кокса снижался в 10 раз. Добавка аллена имеет преимущество в том, что это соединение образуется в процессе пиролиза в результате распада аллильного радикала. Выход аллена тем больше, чем выше температура и ниже давление, и составляет примерно 0,5 % на сырье. В системе газоразделения установок пиролиза аллен получается в пропановой фракции, содержащей пропан, аллен и метилацетилен. Смешение этой фракции с сырьем позволяет увеличить выход этилена (порядка 10 % отн.) при снижении выхода жидких продуктов.

Волновая обработка сырья пиролиза (СВЧ или магнитное поле) позволяет уменьшить температуру процесса на 200 °С при снижении в 10 раз коксообразования без добавления в систему каких-либо реагентов, а также увеличить в продуктах пиролиза содержание этилена на 10 %, а пропилена на 5 % отн., с одновременным уменьшением количества бутенов. В работе показано, что акустическое излучение в процессе пиролиза позволяет снизить температуру процесса на 200...400 °С ниже традиционных значений (пиролизу подвергали н-гексан, гексадекан, дизельную фракцию и мазут). При этом количество серосодержащих фракций также снижается. Снижение образования коксовых отложений в несколько раз наблюдали при пиролизе углеводородов, проводимом в постоянном магнитном поле.

Проводились опыты по пиролизу пропан-бутановой фракции Астраханского газоперерабатывающего завода. При термическом варианте процесса выход этилена составил 20,65 %, пропилена 15,32 %, жидкого продукта – смолы пиролиза – 5 % масс.

Смесь пропан-бутановую техническую, получаемую на установке очистки и получения сжиженных газов в настоящее время, а также пропановую и бутановую фракцию, после реконструкции этой установки, целесообразно направлять на пиролиз для получения олефинов. Использование пропановой фракции и этана, который может быть выделен на установке осушки и отбензинивания газа, позволит организовать производство олефинов производительностью 300 тыс. т/год по сырью. Внедрение процесса пиролиза на базе действующего предприятия позволит сократить инвестиции на создание газохимического комплекса.

Из пропилена, кроме полимеров, можно получать высокооктановую добавку к бензинам – диизопропиловый эфир (ДИПЭ), который выгодно отличается от широко известного метилтретбутилового эфира (МБТЭ) повышенной температурой кипения, существенно меньшей летучестью и отсутствием токсичности. Для ДИПЭ давление насыщенных паров (по Рейду) при смешении составляет 35 кПа, а для МБТЭ – 56 кПа. Это обеспечивает дополнительную степень свободы для добавки бутана, что позволяет обеспечивать в соответствии с техническими требованиями пониженную испаряемость компаундированных бензинов. Корпорация «Mobil» разработала новый каталитический процесс получения ДИПЭ из пропилена и воды, выход ДИПЭ в котором составляет 82 % при рециркуляции непревращенного олефина. Сотрудниками РГУ нефти и газа разработан новый

активный катализатор, позволяющий довести выход ДИПЭ до 90 % при более мягком режиме процесса. Себестоимость ДИПЭ значительно снизится и будет ниже стоимости МБТЭ (составляет ~240 дол. США за 1 м<sup>3</sup>).

Следует отметить, что наряду с получением низших олефинов в процессе пиролиза образуются и ароматические углеводороды, которые также являются ценным сырьем для нефтехимической промышленности.

Таким образом, внедрение процесса пиролиза приведет к расширению ассортимента продукции за счет углубления переработки и наиболее рационального и квалифицированного использования собственного сырья – это еще одна ступень в развитии Астраханского газохимического комплекса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективное направление использования низкомолекулярных углеводородных фракций Астраханского газоконденсата для получения полимерных материалов / Т. А. Лаврентьева, О. Н. Каратун, Л. Б. Кириллова, А. М. Горбунов. – Текст : непосредственный // Современное состояние процессов переработки нефти : материалы научно-практической конференции, Уфа, 2004. – Уфа : [б. и.], 2004. – С. 192–193.
2. Кобальтсодержащие катализаторы в процессах превращения низкомолекулярных углеводородов // Т. А. Лаврентьева, О. Н. Каратун, Л. Б. Кириллова, А. М. Горбунов. – Текст : непосредственный // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий : материалы IV международной научной конференции, Томск, 2006. – Томск : [б. и.], 2006. – С. 464–465.
3. Свенсон, А. Б. Состояние и перспективы мирового производства и потребления нефтехимических продуктов и полимеров / А. Б. Свенсон. – Текст : непосредственный // Нефтегазовые технологии. – 2006. – № 8. – С. 68–69.
4. Александрова, И. В. Специальный практикум по технологии органических веществ : учебное пособие / И. В. Александрова. – Тюмень : библиотечно-издательский комплекс ФГБОУ ВПО «ТюмГНГУ», 2014. – 110 с. – Текст : непосредственный.
5. Zamostny, P. A rigorous model of ethylene pyrolysis and its applications / P. Zamostny, Z. Belohlav. – Текст : непосредственный // Petroleum and Coal. – 2003. – Volume 45, issue 3–4. – P. 142–146.

Получена 01.04.2022

#### Г. Г. ЧЕРНИШОВА, А. М. КАПИЗОВА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ДЕЯКИХ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ НАФТОХІМІЇ НА АСТРАХАНСЬКОМУ ГАЗОПЕРЕРОБНОМУ ЗАВОДІ

Державна автономна освітня установа Астраханської області вищої освіти «Астраханський державний архітектурно-будівельний університет», м. Астрахань, Росія

**Анотація.** На сьогодні завдання раціонального використання вуглеводневої сировини є однією з основних, рішення якої дозволяє підприємствам найбільш ефективно і кваліфіковано переробляти сировину з метою розширення асортименту продукції. Конденсат, що добувається на Астраханському газоконденсатному родовищі, містить досить велику кількість низкомолекулярних вуглеводнів, які можна використовувати як сировину в процесі піролізу для отримання нижчих олефінів – сировини для отримання полімерів і для синтезу інших речовин. Перспективними напрямками вдосконалення даного процесу є каталітичний піроліз, розведення сировини воднем, добавка до сировини різних сполук та хвильова обробка сировини. Поряд із отриманням нижчих олефінів у процесі піролізу утворюються і ароматичні вуглеводні, які також є цінною сировиною для нафтохімічної промисловості. Таким чином, впровадження процесу піролізу приведе до розширення асортименту продукції за рахунок поглиблення переробки та найбільш раціонального та кваліфікованого використання власної сировини – це ще один щабель у розвитку Астраханського газохімічного комплексу.

**Ключові слова:** конденсат, піроліз, вуглеводні.

ANNA CHERNYSHOVA, ALFIYA KAPIZOVA  
PROSPECTS FOR THE USE OF SOME PROCESSES FOR OBTAINING RAW  
MATERIALS FOR PETROCHEMICALS AT THE ASTRAKHAN GAS  
PROCESSING PLANT

State Autonomous Educational Institution of the Astrakhan Region of Higher Education  
«Astrakhan State University of Architecture and Civil Engineering», Astrakhan, Russia

**Abstract.** The problem of rational use of hydrocarbon raw materials is one of the main ones, the solution of which allows enterprises to process raw materials most efficiently and professionally in order to expand the range of products. The condensate which is produced at the AGCM contains a sufficiently large amount of low-molecular-weight hydrocarbons, which can be used as a raw material of the pyrolysis process to produce lower olefins – raw materials for the production of polymers and other products for the synthesis of other substances. Promising areas of improvement of this process are catalytic pyrolysis, dilution of raw materials with hydrogen, addition of various compounds to raw materials and wave processing of raw materials. Along with the production of lower olefins, aromatic hydrocarbons are also formed during pyrolysis, which are also a valuable raw material for the petrochemical industry. Thus, the introduction of the pyrolysis process will lead to an expansion of the product range due to the deepening of processing and the most rational and qualified use of its own raw materials – this is another step in the development of the Astrakhan gas chemical complex.

**Key words:** condensate, pyrolysis, hydrocarbons.

**Чернышова Анна Геннадьевна** – кандидат географических наук, доцент кафедры пожарной безопасности и водопользования Государственного автономного образовательного учреждения Астраханской области высшего образования «Астраханский государственный архитектурно-строительный университет», г. Астрахань, Россия. Научные интересы: экология, техносферная безопасность.

**Капизова Альфия Мансуровна** – кандидат химических наук, доцент кафедры пожарной безопасности и водопользования Государственного автономного образовательного учреждения Астраханской области высшего образования «Астраханский государственный архитектурно-строительный университет», г. Астрахань, Россия. Научные интересы: методы идентификации и контроля пожароопасных свойств строительных материалов и средств огнезащиты.

**Чернишова Ганна Геннадіївна** – кандидат географічних наук, доцент кафедри пожежної безпеки та водокористування Державної автономної освітньої установи Астраханської області вищої освіти «Астраханський державний архітектурно-будівельний університет», м. Астрахань, Росія. Наукові інтереси: екологія, техносферна безпека.

**Капізова Альфія Мансурівна** – кандидат хімічних наук, доцент; доцент кафедри пожежної безпеки та водокористування Державної автономної освітньої установи Астраханської області вищої освіти «Астраханський державний архітектурно-будівельний університет», м. Астрахань, Росія. Наукові інтереси: методи ідентифікації та контролю пожежонебезпечних властивостей будівельних матеріалів та засобів вогнезахисту.

**Chernyshova Anna** – Ph. D. (Geographical), Associate Professor; the Fire Safety and Water Management Department, State Autonomous Educational Institution of the Astrakhan Region of Higher Education «Astrakhan State University of Architecture and Civil Engineering», Astrakhan, Russia. Scientific interests: ecology, technosphere safety.

**Kapizova Alfiya** – Ph. D. (Chemical), Associate Professor; Associate Professor of the Fire Safety and Water Management Department, State Autonomous Educational Institution of the Astrakhan Region of Higher Education «Astrakhan State University of Architecture and Civil Engineering», Astrakhan, Russia. Scientific interests: methods of identification and control of fire hazardous properties of building materials and fire protection means.