

*Г. В. КУРБАНГАЛИЕВА, Р. К. НУРБАЕВА, С. Р. КОНУСПАЕВ*

## **ВЫБОР УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ НОРМАЛЬНЫХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ ТЕРМИЧЕСКИМ КРЕКИНГОМ ПАРАФИНА**

Разработаны конструкция реактора и способ получения  $\alpha$ -олефинов термическим крекингом парафина. Эффективность процесса удалось повысить введением радикалообразующей добавки изобутилового спирта.

Как известно, нефти Казахстана отличаются высоким содержанием смол, асфальтенов и твердых парафиновых углеводородов нормального строения, что затрудняет их добычу и транс-

портировку и делает проблематичной переработку, так как НПЗ Казахстана, ориентированные в основном на переработку легких нефтей, до сих пор работают по топливной схеме. Например,

нефти Кумколя содержат до 13,5 % парафиновых углеводородов [1]. Тяжелые нефтяные остатки и парафины рационально не используются. Вместе с тем парафины и парафинистые нефтепродукты представляет собой ценнейший источник получения высших нормальных  $\alpha$ -олефинов.

Основными методами переработки тяжелых нефтей, нефтяных остатков, парафинов и парафинистых соединений являются термический и каталитический крекинг. Крекинг парафина, представляющего собой смесь высших  $n$ -алканов, позволяет обеспечить получение гаммы  $\alpha$ -олефинов, которые благодаря высокой реакционной способности широко применяются в нефтехимии (оксосинтез, алкилирование, полимеризация и др.). Наиболее ценной частью этих продуктов являются длинноцепочечные олефины с числом углеродных атомов более 10 [2–7]. Поэтому разработка методов получения  $\alpha$ -олефинов и повышение селективности их образования – одна из актуальных задач нефтехимического синтеза. Решение этой задачи позволит обеспечить сырьем многие отрасли основного и тонкого органического синтеза.

В задачу настоящей работы входит разработка условий процесса термического крекинга твердого технического парафина в целях получения жидких высших нормальных  $\alpha$ -олефинов. Несмотря на сравнительную простоту термического крекинга парафинов, основным недостатком метода являются низкая селективность по целевым фракциям и наличие примесей, ухудшающих качество конечных продуктов. Путем оптимизации технологических параметров крекинга можно сократить количество примесей в  $\alpha$ -олефинах и увеличить выход целевых продуктов.

В промышленных условиях крекинг твердого парафина проводят в трубчатых печах при атмосферном давлении, температуре 550–620 °С и времени пребывания в реакционной зоне 0,5–5 в паровой среде: вместе с парафином в реакционную зону вводят до 10 % водяного пара от веса парафина. Зачастую процесс проводят под давлением [5–7]. Продуктами термического крекинга являются жидкие фракции, содержащие непревращенный парафин, крекинг-газы и кокс. При этом получают до 20–25 % газообразных продуктов, содержание этилена в которых составляет 40% и пропилена 19 %. Углеводородные фракции распределяются следующим образом:

фракция с температурой кипения 55–140 °С – 20 %, 140–180 °С – 15 %, 180–240 °С – 13 %, 240–320 °С – 14 %. Среднее содержание  $\alpha$ -олефинов во всех фракциях не превышает 70 %. Известно, что суммарное содержание диенов и циклопарафинов растет с увеличением конверсии парафина. Сокращение времени контакта способствует снижению образования побочных продуктов реакции [8], т.е., при проведении термического крекинга возникают трудности в регулировании направления процесса в сторону образования целевых продуктов.

Трудность управления процессом заключается в его химической сути. Термический крекинг – радикальный процесс, при котором протекает множество последовательно-параллельных реакций. По классическим канонам, согласно теории Райса, свободный радикал в линейных молекулах алканов образуется на концевых углеродных атомах. Ход дальнейших превращений зависит от возможности дальнейшей рекомбинации радикала. Наиболее вероятный путь реакции –  $\beta$ -расщепление, которое приводит к образованию этилена. Другой вероятный путь – рекомбинация неспаренного электрона на  $\beta$ -атом углерода с образованием  $\alpha$ -олефина и передачей цепи на соседнюю молекулу алкана. Могут быть различные варианты дальнейшего развития цепи: возможны замыкание цикла с образованием нафтенов, изомеризация с образованием изоолефинов и изопарафинов, образование диенов и другие направления процесса. Очевиден энергетический выигрыш при реализации первых двух направлений.

Для проведения экспериментов по термическому крекингу парафина, представляющего собой смесь  $n$ -алканов с числом углеродных атомов  $C_{20}$ – $C_{40}$ , собраны установка крекинга, состоящая из трубчатого реактора объемом 51 мл, снабженного системами обогрева, подачи расплавленного парафина и газов, улавливания газообразных продуктов реакции и сбора жидких олефиновых фракций, а также укрупненная лабораторная установка с реактором объемом 570 мл подобной конструкции.

В целях интенсификации процесса термического крекинга внесены изменения в конструкцию реактора, позволяющие регулировать время нахождения реагирующих веществ и атмосферу в реакционной зоне. Установка оснащена устрой-

ством для регулирования турбулентности потока. Реактор термического крекинга с нисходящим движением реагирующего потока состоит из корпуса цилиндрической формы с крышкой с трубками и днищем с трубкой для вывода жидких продуктов реакции. В днище размещено устройство для контроля за температурой, установленное по оси реактора и упирающееся в шнек. Устройство представляет собой герметично закрытую трубку, изготовленную из такого же материала, что и реактор, внутри трубки размещена термопара, с помощью которой осуществляется контроль за температурой в реакционной зоне. Реактор снабжен шнеком, придающим реагирующему потоку турбулентное движение по спирали вдоль стенок. Шнек прилегает к стенкам корпуса реактора и играет роль испарителя и теплообменника одновременно. Высота шнека, равная 1/3 части корпуса, является достаточной для создания турбулентного движения реагирующего потока в реакционной зоне. Шнек, испаряя поступающее с одинаковой скоростью жидкое сырье, создает в верхней части реактора поток, обратный образующемуся в реакционной зоне газожидкостному потоку, благодаря чему устанавливается однородное давление по всему реактору и достигается одинаковое время пребывания парафина в реакционной зоне, что приводит к образованию целевых продуктов со стабильным однородным составом и уменьшению образования кокса. Продукты термического крекинга выводятся через трубку в днище и конденсируются в холодильнике. Изменением скорости подачи инертного газа регулируется время пребывания углеводородов в реакционной зоне. Инертная атмосфера создается во всем объеме реактора. Увеличение температуры процесса крекинга требует уменьшения времени пребывания углеводородов в реакционной зоне.

Конструкция реактора позволяет сократить время пребывания *n*-алканов в реакционной зоне до 1 мин. Из-за сокращения времени пребывания реагирующего потока в реакционной зоне уменьшаются общее время проведения процесса и степень коксообразования. Опыты по термическому крекингу твердого технического парафина проводили в реакторе новой конструкции.

Поскольку на выход и качество целевых продуктов крекинга влияют температура процесса, время пребывания парафина в реакционной зоне или скорость подачи сырья, степень конверсии исходных углеводородов и другие технологические параметры, исследовали влияние основных факторов на выход и химический состав целевых продуктов термического крекинга парафина. При оптимизации условий проведения крекинга изменяли скорость подачи парафина от 1,0 до 3,6 мл/мин, а также температуру реакционной зоны от 500 до 650 °С. Опыты проводили в токе и в среде азота. Ранее нами установлено, что оптимальная скорость подачи расплавленного парафина в малом реакторе 0,3 мл/мин и в большом 1,1 мл/мин. Выявлено, что продуктами расщепления парафина являются жидкая углеводородная фракция, содержащая непревращенный парафин, крекинг-газы и кокс.

В табл. 1 приведены результаты изучения влияния температуры на конверсию парафина и выход целевых фракций. Опыты проводили при атмосферном давлении, в отсутствие тока азота, при скорости подачи сырья 1,1 мл/мин, загрузка парафина 50 г (пять опытов). Содержание кокса определяли массовым методом после пяти опытов: сажу счищали со стенок реактора, взвешивали и определяли процент от массы парафина.

Как видно из табл. 1, превращение парафина с заметной конверсией (62,5 %) и наибольшим

Таблица 1. Влияние температуры на выход продуктов термического крекинга твердого парафина

Т, °С	Выход продуктов крекинга, %				Характеристики олефинов		
	Целевой продукт	Газ	Кубовый остаток	Кокс	Конверсия, %	Бромное число	Концентрация, мас. %
500-520	2,0	35,0	61,2	1,8	38,8	25,0	40,0
520-540	3,0	38,0	57,5	1,5	42,5	36,0	42,8
540-560	4,0	42,0	52,9	1,1	47,1	48,0	58,9
560-580	8,0	45,0	46,1	0,9	53,9	57,0	75,0
590-610	14,0	48,0	37,5	0,5	63,0	97,4	91,5
610-630	12,0	50,0	37,7	0,3	62,3	96,9	73,2
630-650	12,0	52,0	35,7	0,3	64,3	96,9	70,5

Таблица 2. Влияние добавок на выход жидких олефинсодержащих фракций термического крекинга твердого технического парафина при 590–610 °С. Массовое соотношение парафин: спирт – 1 : 0,20

Добавки	Выход продуктов крекинга, мас. %				Характеристики олефинов		
	Целевой продукт	Газ	Кубовый остаток	Коке	Конверсия, %	Концентрация, %	Бромное число
Без добавки	14,0	48,0	37,5	0,5	62,5	91,5	97,4
Вода	14,0	53,6	32,1	0,3	67,9	93,5	84,3
Этиловый спирт	12,0	51,0	36,5	0,5	63,9	94,2	88,0
Изобутиловый спирт	20,0	51,8	27,9	0,3	72,1	98,0	88,6

выходом целевого продукта после вакуумной дистилляции (14,0 %) наблюдается в интервале температур 590–610 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению интенсивности выделения газообразных продуктов крекинга, а при понижении температуры продукты реакции быстро затвердевают, что говорит о недостаточной степени конверсии парафина. Длительное время нахождения парафина в реакционной зоне ведет к образованию газообразных продуктов и сажи, а резкое снижение времени реакции уменьшает степень конверсии. Показано, что выход жидкой фракции при проведении процесса в токе азота при скоростях подачи в реактор от 550 до 1400 мл/мин не превышает таковой при подаче азота в реактор только в начале процесса. Поэтому проведение термического крекинга парафина в токе азота нецелесообразно, достаточно создать среду азота в реакторе перед подачей парафина.

В целях повышения выхода целевого продукта и концентрации  $\alpha$ -олефинов в расплавленный парафин вводили добавки воды, этилового спирта, а также изобутилового спирта при массовом соотношении парафин : спирт 1: 0,15 ÷ 1: 0,25

В табл. 2 представлены результаты, изучения влияния различных добавок на конверсию сырья, выход и состав целевых продуктов термического крекинга твердого технического парафина. Опыты проводили при 590–610 °С при атмосферном давлении в среде азота при скорости подачи парафина 1,1 мл/мин. Как следует из табл. 2, наибольший эффект наблюдается от введения радикалообразующей добавки изобутилового спирта: выход целевого продукта повышается до 20 % при конверсии сырья 71,8 %.

Разработаны методы выделения олефинов из продуктов реакции и методики их оценки. Проведен анализ группового состава целевых фракций после дистилляции методом ИК-спектроскопии и идентификация их индивидуального угле-

водородного состава методом газожидкостной хроматографии. Установлено, что жидкие продукты распада парафинов в интервале температур 590–610 °С при атмосферном давлении в отсутствии тока азота или водяного пара состоят в основном из  $\alpha$ -олефинов с числом углеродных атомов от  $C_6$  до  $C_{18}$ . В составе олефиновых фракций идентифицировано 37 индивидуальных углеводородов. Эти результаты подтверждены данными ИК-спектроскопического анализа. Содержание олефинов в целевых фракциях с бромным числом 88,6 достигает 98 %. Показано, что введение ускоряющей добавки изобутилового спирта позволяет повысить выход целевого продукта с высокой концентрацией  $\alpha$ -олефинов до 20 %. Содержание  $\alpha$ -олефинов в целевых продуктах превышает известные в научной и патентной литературе. Этот результат достигнут благодаря изменениям в конструкции реактора и оптимизации условий проведения процесса термического крекинга.

Полученные термическим крекингом парафина длинноцепные  $\alpha$ -олефины  $C_6$ – $C_{18}$  используются нами для синтеза поли- $\alpha$ -олефиновых и алкилбензолных смазочных масел.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нурабаев Б.К., Айшуаков К.А., Изтелеуова М.Б. Предупреждение и удаление парафиноотложений в подземном оборудовании скважин // Нефть и газ Казахстана. 1997. № 3. 90 – 93.
2. Ходжемиров В.А., Иванов В.И. Олигомеры олефинов в качестве компонентов смазочных масел // ХТТМ. 1982. № 4. С. 41–44.
3. Агаева М.А., Исмаилов Н.Д., Гамидова Д.Ш. Синтетические полиолефиновые масла // ХТТМ. 1985. № 5. С. 41–44.
4. Цветков О.Н., Школьников В.М., Богданов Ш.К. Смазочные масла на основе поли- $\alpha$ -олефинов // ХТТМ. 1982. № 10. С. 42–54.
5. Арсланов М.Г., Лаихи В.Г., Четкин В.В. Производство и применение синтетических и полусинтетических моторных масел за рубежом. // ХТТМ. 1984. № 4. С. 43 – 44.

4. Цветков О.Н., Туткова И.А. Синтетические смазочные масла // Нефтепереработка и нефтехимия. 1984. № 2. С. 42.

5. Пат. № 5146022 США. High vi synthetic lubricants from cracked slack wax Получение высокоиндексных синтетических смазок из крекированного парафинового гача / Buchanan J. Scott, Wu Margaret M. Mobil Oil Corp. Оpubл. 08.09.1992.

6. А.с. № 254941 ЧССР. Получение  $\alpha$ -олефинов  $C_6 - C_{18}$ . Sposob vyroby 1- alkenov  $C_6 - C_{18}$  / Vajus Martin, Ваха Jozef, Macho Vendelin at al. Оpubл. 15.11.1988.

7. Заявка № 57-38684 Япония. Получение олефинов термическим крекингом / Угмура Иосихико, Окимото Тосиро, Токахаси Наоюки, Мокихара Хироси. Оpubл. 12.10.1998.

8. Лавровский К.П., Бродский А.М., Кусаев И.А. Получение высших нормальных  $\alpha$ -олефинов высокоскоростным крекингом парафинистых нефтепродуктов // Нефтехимия. 1962. № 4. С.486.

### Резюме

Парафиннің термиялық крекингісімен  $\alpha$ -олефиндерді алу әдісі және реактордың конструкциясы өңделді. Радикал түзуші изо-бутил спиртті қоспа үрдістің нәтижелелілігін жоғарылатады.

*Институт химических наук  
им. А.Б.Бектурова МОН РК,  
г. Алматы*

*Поступила 30.01.06 г.*