

(Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе мемлекеттік университеті, Ақтөбе)

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы)

СҰЙЫТЫЛҒАН МҰНАЙ ГАЗДАРЫН ТИІМДІ ПАЙДАЛАНУ

Аннотация

Жұмыста сұйытылған мұнай газдарының тиімді қолданылу жолдары келтірілген. СМГ-ның Cr-Pd/SiO₂ катализаторда олефинге айналуының тиімді шарттары қарастырылған. C₄-алкандардың >C-C< байланыстар бойынша крекингі кезінде пропиленнің түзілуімен бірге кезекті дегидрлену сатысына қатысатын пропанның түзілуі мүмкін. Пропан Pd-Cr(1:1)/SiO₂ катализаторымен жанасуы кезінде реакциялық қабілеттілігі артады, оның максимал конверсиясы СМГ-дағы бастапқы мөлшеріне есептегенде 65%-дан жоғары.

Кілт сөздер: сұйытылған мұнай газдары, олефин, пропилен, реакциялық қабілеті.

Ключевые слова: сжиженные нефтяные газы, олефин, пропилен, реакционная способность.

Keywords: the liquefied oil gases, olefin, it is sawn through, reactionary ability.

Энерготасымалдағыштардың дәстүрлі түрлері күнделікті қымбаттауда. Сұйытылған газдардың олардан айырмашылығы тұрақты бағаға ие.

Сұйытылған мұнай газы (СМГ) – бұл жер қойнауында мұнайға ілесіп шығатын және мұнай құрамында сұйық күйде болатын көмірсутек шикізаты кен орындарының барлық түрлерінен ұңғымалар арқылы мұнаймен бірге өндірілетін табиғи көмірсутек газы.

Сұйытылған мұнай газының басты қасиеті – жоғары жылу беру қабілеті және азғана сыйымдылықта энергияның көп көлемін сақтай алу мүмкіндігі.

Сұйытылған газды тиімді пайдалану қажеттілігі келесі себептерден туындайды:

- газды факелдерде жағу және оны ауаға тастау денсаулық үшін өте қауіпті, себебі жағу нәтижесінде ауада өсімдіктер өз бойына сіңіріп алатын және тағамдық тізбекке түсуі мүмкін токсиндік заттар түзіледі.

- экологиялық тұрғыдан алғанда газды жағу жаһандық жылыну, қышқыл қалдықтар және климаттың өзгеруі секілді нәтижелерге әкеледі. Сонымен қатар қайта қалпына келмейтін бағалы ресурстардың шығындалуына алып келеді.

Сұйытылған газды пайдаға асырудың екі бағыты бар – бұл энергетикалық және мұнай-химиялық. СМГ энергетика мен химия өнеркәсібі үшін маңызды шикізат болып табылады. Бұл – электр станцияларында электр энергиясын алу үшін кең қолданылатын үнемділігі жоғары энергетикалық отын. Химия өнеркәсібінде СМГ құрамындағы пропан мен бутан пластикалық заттар және каучук өндіру үшін қолданылады, ал неғұрлым ауыр элементтері хош иісті көмірсутектер, жоғары октанды отындар және сұйытылған көмірсутек газдары, оның ішінде, сұйытылған техникалық пропан-бутан өндірісінде шикізат болып табылады, сонымен қатар қара және түсті металлургияда, цемент және шыны өнеркәсібінде қолданылады. Табиғи және ілеспе мұнай газдары күнделікте өмірде тұрғын-үй коммуналдық шаруашылық жүйесін қамтамасыз ету үшін кең қолданылады.

Қазіргі таңда Қазақстан Республикасында СМГ-ды тиімді пайдалану мәселесі өзекті болып отыр. Ресми мәліметтер бойынша, елімізде жыл сайын өндірілетін 9 млрд.м³ СМГ-ның тек 1/4 бөлігі ғана пайдаға асырылады, ал жағылатын газ көлемі 3 млрд.м³ құрайды. Елде жұмыс жасап жатқан мұнай өндіруші кәсіпорындардың 1/4 бөлігінен көбі өндірілетін СМГ-ның 90%-дан астамын жағып жібереді. Елдегі өндірілетін барлық газ көлемінің жартысы сұйытылған мұнай газына тиесілі [2].

Сұйытылған газды пайдаға асыратын заманауи инновациялық технологияларды қолдану кен орындарындағы сұйытылған мұнай газын толығымен пайдалануға, қосымша электр энергиясын, жылу және, ең алдымен, сұйытылған көмірсутек газын алуға мүмкіндік береді.

Кішкене газдық генератор түтіктерін қолдану арқылы электр энергиясын өндіру және оны әрі қарай энергетикалық нарықта сату. Қазіргі уақытта бірнеше мемлекет осы технологияны енгізуде. Мысалы, Альберта провинциясында (Канада) оны қолдануға көмек көрсету мақсатында мұндай операцияларды жергілікті салықтардан босату туралы қаулы қабылданған [1].

Жер қыртысының мұнай өнімділігін арттыру үшін газды мұнай коллекторына қайта айдау. Бұл нұсқаның мәні – өндіру кезінде жер қыртысына қысымды сақтап тұру үшін шығып жатқан газды қайта тығыздап айдау. Бұл мұнай кен орнын пайдалану уақытын ұзартады, себебі ұңғыманың аузында газды мұнайдан айыру және оны жер қыртысына қайта айдау нәтижесінде қосымша мұнай көлемін өндіру қамтамасыз етіледі. Осылайша, газды мұнай кен орнын белсенді пайдаланудың барлық уақыт кезеңі ішінде бірнеше рет қолдануға болады.

GTL технологиясы бойынша сұйытылған газдардан мұнай баламаларын ауыстырушы өнімдердің кең ассортиментінің өндірілуі қамтамасыз етіледі: дизелдік және реактивтік қозғалтқыштар үшін таза отын, орташа дистилляттар, олефиндер және метанол алады [1].

Еліміздің батыс өңірінде стратегиялық минералдық ресурстардың негізгі бөлігі шоғырланған. Отандық шикізаттарды пайдалана отырып, тұрмыста қажетті өнімдердің негізін алу экономикалық тиімді. Осы мақсатта пластмассалық құбырлар, әртүрлі полимер

өнімдердің негізгі мономері, $C_2 - C_3$ олефиндерін жеңіл көмірсутектік газдардан биметалдық Cr-Pd/SiO₂ катализаторлары қатысында алу жұмыстары жүргізілді [3].

Тәжірибе нәтижелерін талдау кезінде температураны жоғарылатқанда (550°C-қа) СМГ конверсиялану дәрежесінің 15,2-ден 32,6%-ға артатыны анықталды. Осы кезде $C_2 - C_4$ олефиндері мен сутегі шығымдары сәйкесінше 1,8-ден 26,6%-ға және 2,0-ден 13,3%-ға өсті. Сутегінің түзілуі 600°C-та 13,2-ден 8,7%-ға төмендеді. C_4 – олефиндердің ішінде (400-450°C) бутилен төменгі температурада түзілмей, 500-550°C-та оның шығымы 3,5%-ға дейін өсті. Бұл көрсеткіштерден мынадай қорытынды жасауға болады: пропанмен салыстырғанда бутанның айналу дәрежесі мен адсорбциялану механизмінің әртүрлілігін көрсетті. Бутанның катализатормен жанасуы кезінде С-С-байланысының үзілуі жүріп, метан мен этанның түзілуі артады, яғни бутанның конверсиялану дәрежесі ~50% жетеді. C_4 -алкандардың >C-C< байланыстар бойынша крекингі кезінде пропиленнің түзілуімен бірге кезекті дегидрлену сатысына қатысатын пропанның түзілуі мүмкін. Пропан Pd-Cr(1:1)/SiO₂ катализаторымен жанасуы кезінде ең реакциялық қабілеттілігі артады, оның максимал конверсиясы СМГ-дағы бастапқы мөлшеріне есептегенде 65%-дан жоғары. Пропанның дегидрленуі кезінде пропилен 16,2% (600°C) жоғары шығыммен түзіледі. Катализатта 400°C-та 1,8% C_3H_6 , жоғары температураларға - 450, 500 және 550°C сәйкес изобутилен (3,4%), бутилен (1,4%) және этилен (2,3%) түзілді.

Алкандар крекингі және дегидрлену реакциясының өнімдерімен бетте шөгу дәрежесі катализатордың белсенді орталықтарымен олардың байланысу энергиясына тікелей тәуелділікте болады. Әдебиеттегі калориметрлік мәліметтерден Pd/SiO₂ – катализаторларда сутегінің адсорбциялану жылуы шөгу дәрежесіне байланысты шамамен 149,0 - 4,0 кДж/моль аралықта ауытқып отырады[4]. Pd/Al₂O₃-катализаторында сутегінің термоабсорбцияланған десорбциясы әдісінен 300°C-та барлық адсорбцияланған H_2 (97%) іс жүзінде беттен көшіп кетеді. C_3 - C_4 – алкандардың өзгеріске ұшырау процесі 400-600°C аралығында өтетінін ескеріп, көрсетілген жағдайда жылдам жүретін $2H_{адс} \rightarrow H_2$ рекомбинация мүмкіндігін болжауға болады. Бетті сутегімен толтыру дәрежесі төмен болғанда сұйытылған мұнай газдарының дегидрлену реакциясын тежеу толық жүрмейді. Pd-Cr/SiO₂ – катализаторында H_2 байланысу энергиясы хромның әсерінен Pd/SiO₂-ке қарағанда айтарлықтай төмен болады [5].

Сұйытылған мұнай газдарының Pd-Cr/SiO₂ – катализаторында өзгеріске ұшырауында түзілген пропилен және басқа да олефиндердің маңыздылығын анықтау үшін олефиндердің металдармен π – комплекстер түзе әрекеттесу кезіндегі энергетикалық факторды қарастыру керек. Бұл кезде адсорбцияланған пропиленнің тежеу әсері инерттілеу н-алкандармен оның π – комплекстер түзе бәсекелесе адсорбциялану нәтижесінде артады. Олефиндердің палладиймен әрекеттесуінен электрондар акцепторы палладий, ал олефиндер – электрондар доноры болатын π – комплекстер түзіледі. Олефиндермен палладий атомының арасындағы байланыс оқшауланбаған. Хромның палладийден артықшылығы ол моноолефиндермен әлсіз әрекеттеседі, π – комплекстері тұрақсыз [6].

Дегидрлену реакцияларында Pd-Cr/SiO₂ белсенділігінің төмендеуі белсендік орталықтардан олефиндердің десорбциялану және түзілу жылдамдығының әртүрлілігімен түсіндіріледі.

Дегидрленумен қатар C_3 - C_4 – алкандардың беттік көмірленуіне дейін крекингілену процесі жүреді. Сутегі шығымының катализатор құрамына тәуелділігінен n -алкандардың терең крекингіленуі биметалдық $Pd-Cr/SiO_2$ -катализаторларда жоғары жылдамдықпен жүреді деп есептеуге болады.

Қорытындылай келе, энергия тасымалдаушылар тапшылығы артып отырған ғасырда сұйытылған мұнай газын тиімді де ұқыпты пайдалану энергияны тиімді пайдаланудың ажырамас бөлігі және елдің өнеркәсіптік даму деңгейінің маңызды көрсеткіштерінің бірі болып табылады.

ӘДЕБИЕТ

1 Сармурзина Р.Г., Акчулаков Б.У., Оразбаева К.Н. Перспектива и стратегия развития нефтехимического производства в Казахстане // Межд. научно-практическая конференция «Научно-технический прогресс: Техника, технология и образование». Актөбе, 2010. – 220-223 с.

2 Лыу Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Хо Ши Тхоанг. Кинетика дегидрирования n -бутана и его смесей с пропаном на платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 1993. Т.34. – №3. – 509–512 с.

3 Лыу Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Хо Ши Тхоанг. Исследование кинетики дегидрирования пропана на алюмоплатиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 1991. – Т.32. – №1. 72–76 с.

4 Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1967. – Т.5. 1184 с.

5 Котельников Г.Р. Технологии катализаторов дегидрирования и некоторые проблемы оптимизации // Журнал прикладной химии. 1997. Т.20, Вып.2. 276-283с.

6 Херберхольд М. π – комплексы металлов. – М.: Мир, 1975. – 449 с.

REFERENCES

1 Sarmurzina R.G., Akchulakov B.U., Orazbaeva K.N. Perspektiva i strategija razvitija neftehimicheskogo proizvodstva v Kazahstane // Mezhd. nauchno-prakticheskaja konferencija «Nauchno-tehnicheskij progress: Tehnika, tehnologija i obrazovanie». Aktobe. 2010. 220-223s.

2 Lyu Kam Lokk, Gajdaj N.A., Kiperman S.L., Ho Shi Thoang. Kinetika degidrirovaniya n -butana i ego smesej s propanom na platinovyh katalizatorah // Kinetika i kataliz. 1993. T.34, №3. 509-512s.

3 Lyu Kam Lokk, Gajdaj N.A., Kiperman S.L., Ho Shi Thoang. Issledovanie kinetiki degidrirovaniya propana na aljumoplatinovyh katalizatorah // Kinetika i kataliz. 1991. T.32, №1.72-76s.

4 Kratkaja himicheskaja jenciklopedija. M.: Sovetskaja jenciklopedija, 1967. T.5. 1184 s.

5 Kotel'nikov G.R. Tehnologii katalizatorov degidrirovaniya i nekotorye problemy optimizacii // Zhurnal prikladnoj himii. 1997. T.20, Vyp.2.276-283s.

6 Herberhol'd M. π – kompleksy metallov. – M.: Mir. 1975. – 449s.

Резюме

Р.О. Орынбасар, З.Б. Сұлтамұратова, Г.Д. Закумбаева, Б. Туктин

(Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Казахстан;

(Актюбинский государственный университет им. К. Жубанова, г. Актобе, Казахстан)

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

В работе представлены эффективные методы применения сжиженных нефтяных газов. Рассмотрены оптимальные условия превращения олефинов сжиженных нефтяных газов на катализаторе Cr-Pd/SiO₂. При крекинге C₄-алканов по связи >C-C< на стадии дегидрирования одновременно образуются пропилен и пропан. При контакте с катализатором Pd-Cr(1:1)/SiO₂ увеличивается реакционная способность пропана, его максимальная конверсия в СНГ составляет выше 65% от исходного.

Summary

R.O.Orinbasar, Z.B.Sultamuratova, G.D.Zakumbaeva, B.Tuktin

(Institute of an organic catalysis and electrochemistry of D.V.Sokolsky, Almaty, Kazakhstan

(The Aktyubinsk state university of K.Zhubanov, Aktyubinsk, Kazakhstan)

THE EFFECTIVE METHODS OF LIQUID PETROLEUM GASES APPLICATION

The article represents the effective methods of liquid petroleum gases application. The article also considers optimal conditions for turning olefins of liquid petroleum gases on the catalyst. After cracking of C_4 alkanes within the link $>C-C<$ at the stage of dehydration propylene and propane are simultaneously generated. In contact with catalyst Pd-Cr (1:1)/SiO₂ increases reaction features of propane and its maximum conversion in LPG countries constitutes more than 65% from the source.

Поступила 13.07.2013 г.