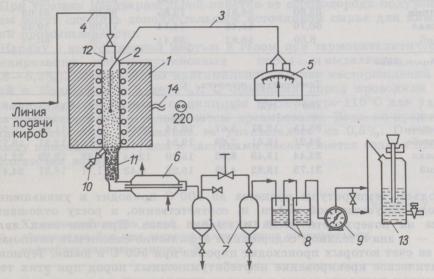
УДК 665.45:625.65:622

Г. А. МУСАЕВ, Р. Т. ЧЕРДАБАЕВ, Ж. КОШЕБЕКОВ

ОПЫТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

Рассматриваемые нефтебитуминозные породы характеризуются значительным содержанием асфальтено-смолистых компонентов, сернистых соединений и высокими выходами светлых фракций [1, 2].

Термокаталитическое крекирование нефтебитуминозных пород месторождений Кольжан, Аралтобе, Есекжал и Акший было осуществлено на стационарной лабораторной установке (рисунок). Реактор из нержавеющей стали (внутренний диаметр 48 мм) помещали в трубчатую печь, что обеспечивало протекание реакции термического крекинга в условиях, близких к изотермическим (перепад температур по высоте реактора составлял 3-7°C), и регенерацию песка. Температуру в реакторе измеряли термопарой с потенциометром; карман с термопарой находился в середине слоя нефтебитуминозных пород.



Лабораторная установка термокаталитического крекирования нефтебитуминозных пород: 1 — электропечь, 2 — реактор, 3 — термопара, 4 — линия подачи киров, 5 — потенциометр, 6 — холодильник, 7 — сборник конденсата, 8 — скруббер, 9 — газовые часы, 10 — выгрузка шлама, 11 — керамические насадки, 12 — линия подачи азота, 13 — сборник газа, 14 — Латр

В материальный баланс опыта входило общее количество природного битума, содержащегося в неорганической матрице нефтебитуминозных пород, с одной стороны, и общее количество жидкого катализата (искусственной нефти), газа и оставшегося на поверхности песка кокса — с другой. Погрешность опытов составляла 0,5%.

Перед опытами установку проверяли на герметичность и продували азотом. Пробу нефтебитуминозных пород, раздробленную до крупности $10-15\,$ мм, нагревали в бункере до температуры $30-40\,^{\circ}\mathrm{C}$ и подавали шнеком в верхнюю часть реактора. Затем температуру поднимали до $450\,^{\circ}\mathrm{C}$ и выше со скоростью $1\,^{\circ}\mathrm{C}/\mathrm{muh}$. Нижняя часть реактора, заполненная инертной (фарфоровой) насадкой, служила испарителем и подогревателем искусственной нефти. Продукты крекинга конденсировались в последовательно соединенных холодильниках и собирались в сборнике конденсата. Неконденсирующаяся часть проходила через скруббер. Газообразные углеводороды собирались в газометре. Оставшийся после крекинга песок регенерировали воздухом при $600-700\,^{\circ}\mathrm{C}$ для удаления полукокса.

Установлено, что при термокаталитическом крекировании нефтебитуминозных пород всех рассматриваемых месторождений при 425 и 450°C выходы искусственной нефти — больше, а кокса и газа — меньше, чем при 400°C (табл. 1).

крекирования нефтебитуминозных пород, %

Материальный баланс процесса термокаталитического

| Месторождение | Выход битума, г на 100 г | | Искусственная нефть Температура процесса, С | | | | | | | |
|---------------|-----------------------------------|-------|--|-------|--------|------------|-------|---------|--|--|
| | | | | | | | | | | |
| | породь | 4 | 100 | 425 | iges a | 450 | 500 | оцвпо | | |
| Кольжан | 19,40 | | 56,18 76,3 | | 82,47 | | 63,04 | | | |
| Аралтобе | 32,50 | | 56,61 | 73,85 | | 80,00 | 61,69 | | | |
| Есекжал | 60,70 | | 55,42 | 74,14 | | 79,08 | 59, | 59,45 | | |
| Акший | 8,50 | | 58,82 | 59,41 | | 77,38 | 60,24 | | | |
| Месторождение | Кокс | | | man k | Газ | N. Comment | | La lity | | |
| | Температура процесса, С | | | | | | | | | |
| | 400 | 425 | 450 | 500 | 400 | 425 | 450 | 5()() | | |
| Кольжан | 35,15 | 12,37 | 5,67 | 16,44 | 8,67 | 9,28 | 11,86 | 20,52 | | |
| Аралтобе | 34,21 | 16,61 | 7,69 | 19,54 | 7,18 | 419,54 | 12,31 | 18,77 | | |
| Есекжал | 32,44 | 15,48 | 8,63 | 18,40 | 12,14 | 10,38 | 12,29 | 22,14 | | |
| Акший | 31,75 | 18,82 | 4,05 | 15,29 | 9,43 | 11,77 | 18,57 | 24,47 | | |

Подъем температуры процесса до 500°С приводит к уменьшению выхода искусственной нефти и, соответственно, к росту отложения кокса на поверхности песка и выхода газов. Причина этих явлений — в значительном содержании асфальтено-смолистых компонентов, за счет которых происходит пиролиз при 500°С и выше. Термокаталитическое крекирование нефтебитуминозных пород при этих температурах приводит также к увеличению содержания в искусственной нефти олефиновых углеводородов — нежелательных компонентов бензиновых, керосиновых и масляных фракций. Значит, для термокаталитического крекирования нефтебитуминозных пород наиболее благоприятны температуры 425 и 450°С.

Состав газообразных продуктов исследовали традиционными методами (табл. 2). Содержание в крекированных газах воздуха, углекислого газа и сероводорода весьма незначительно и практически не зависит от температуры процесса. Преобладают метан, этан, этен, пропан и пропен. По сравнению с процессом при 450°С, при 500°С содержание этена, пропена и бутена возрастает, а остальных газов — несколько уменьшается. Очевидно, при этой температуре также происходит пиролиз нефтебитуминозных пород.

Состав газообразных продуктов, полученных при термокаталитическом крекировании нефтебитуминозных пород различных месторождений, %

| Компонент | Местор | ождение | Loren | | | Kanal si | Tienc | n Rich |
|-------------|--------|----------|-----------|----------|------------|------------|--------------|-------------|
| | Кольжа | н | Аралто | бе | Есекжа | л | Акший | BLAZO - AX |
| | Темпер | атура, С | a taly us | mesausis | to cede | ser violen | | MINGS |
| | 450 | 500 | 450 | 500 | 450 | 500 | 450 | 500 |
| Воздух | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,03 | 0.04 | 0,04 |
| Метан | 12,15 | 8,17 | 10,14 | 9,10 | 14,51 | 10,00 | 13,48 | 8,48 |
| Углекислый | i | | | | | OF MINIO | 25, 45, | 11.16/16/16 |
| газ | 0,71 | 0,65 | 0,52 | 0,74 | 0,84 | 0,69 | 0.80 | 0.78 |
| Этен | 18,15 | 20,24 | 16,75 | 19,50 | 16,66 | 18,45 | 14,48 | 17.67 |
| Этан | 16,89 | 15,41 | 19,00 | 16,81 | 18,60 | 17,18 | 19,70 | 16,00 |
| Сероводород | 0,61 | 0,72 | 0,58 | 0.66 | 0,54 | 0.71 | 0,64 | 0.88 |
| Пропен | 20,40 | 24,0 | 19,40 | 22,16 | 20,00 | 23,19 | 20,18 | 25,74 |
| Пропан | 18,00 | 17,48 | 17,35 | 16,46 | 16,45 | 15,85 | 15,85 | 14,75 |
| Изо-бутан | 2,18 | 3,18 | 2,85 | 3,78 | 3,20 | 4,15 | 2,58 | 5,11 |
| Бутен-1+ | | | | | Para Maria | | THE PARTY OF | ,,,, |
| изо-бутен | 6.64 | 7,00 | 8,18 | 8,25 | 5,17 | 6,50 | 6,74 | 7,35 |
| н-Бутан | 4,25 | 3,12 | 5,20 | 2,50 | 3,98 | 3,25 | 5,51 | 3,20 |

При условии предварительной очистки от сероводорода полученные газы могут служить дополнительным источником сырья для химической промышленности.

Наряду с искусственной нефтью и газом при термокаталитическом крекировании нефтебитуминозных пород выделяется вода (0.8-5.2%). Ее количество максимально в случае месторождений Акший и Кольжан (от 3 до 5%). С образцами пород проводили специальные опыты. Навески сушили при температуре 110° С для удаления водных следов и только затем крекировали. Вода по-прежнему выделялась, хотя содержание ее уменьшалось на 0.5%. Очевидно, между природным битумом и частицами песка имеется водная пленка (реликтовая вода).

Таблица 3

Химический состав солей, выделенных из воды, образовавшейся при термокаталитическом крекировании нефтебитуминозных пород, %

| Соль | Месторожде | Месторождение | | | | | | | |
|-----------|------------|---------------|---------|-------|--|--|--|--|--|
| | Кольжан | Аралтобе | Есекжал | Акший | | | | | |
| NaCl | 80,96 | 78,17 | 86,74 | 82,28 | | | | | |
| MgCl | 0,51 | 0,75 | 0,64 | 0,86 | | | | | |
| CaCl . | 1,19 | 2,45 | 1,79 | 1,93 | | | | | |
| Влажность | 17,34 | 18,63 | 10,83 | 14,93 | | | | | |

Полученную воду выпаривали, доводя массу остатка до постоянного значения (выход 0.2-0.4%) и исследовали химический состав солей (табл. 3). Оказалось, что в воде содержатся NaCl, MgCl₂ и CaCl₂, при-

чем их содержание не зависит от температуры процесса. Преобладает NaCl — 78—87%. Анализ полученных солей не рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 также подтвердил наличие перечисленных солей и преобладание среди них NaCl. Скорее всего содержание солей определяется в основном составом и свойствами реликтовой воды, хотя оно связано и с засоленностью самих месторождений нефтебитуминозных пород.

Выводы

- 1. При термокаталитическом крекировании на лабораторной установке нефтебитуминозных пород месторождений Кольжан, Аралтобе, Есекжал и Акший выход искусственной нефти составляет 69,41-82,47%, а газообразных продуктов 9,28-18,57%. Следовательно, эти породы можно перерабатывать термокаталитическими методами для получения светлых и газообразных продуктов.
- 2. В коде термокаталитического крекирования выделяется газ, который содержит главным образом метан, этан, этен, пропен и пропан и может служить дополнительным источником углеводородного сырья для химической промышленности (при условии предварительной очистки его от сероводорода).
- 3. При термокаталитическом крекировании нефтебитуминозных пород вместе с искусственной нефтью выделяется реликтовая вода, при выпаривании которой образуется солевой остаток (0,2-0,4%), содержащий NaCl, MgCl₂ и CaCl₂, причем преобладает NaCl.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. $Ha\partial upos$ H. K. Нефтебитуминозные породы и перспективы их использования. В кн.: Нефтебитуминозные породы; перспективы использования. Алма-Ата, 1982, с. 5—10.
- 2. *Надиров Н. К., Браун А. Е., Трохименко М. С. и др.* Нефтебитуминозные породы Казахстана; проблемы и перспективы. Алма-Ата, 1985.

Представил К. Э. Уров Поступила в редакцию 30.05.1985

Институт химии нефти и природных солей Академии наук Казахской ССР г. Гурьев

PILOT PROCESSING OF OIL-BITUMINOUS ROCKS FROM THE DEPOSITS OF WEST KAZAKHSTAN

It was established that by laboratory thermocatalytic cracking of oil-bituminous rocks from the deposits of Kolzhan, Araltobe, Esekzhal and Akshii synthetic oil yield amounted to 69.41—82.47%, that of gaseous products—9.28—18.57%. As follows from the material balance the oil-bituminous rocks may be treated by thermocatalytic methods in order to obtain light and gaseous products.

Thermocatalytic cracking leads to gas that contains methane (10.0—14.51%), ethane (16.89—19.17%), ethene (14.48—18.15%), propene (19.40—20.40%) and propane (15.85—18.00%), and may serve as an additional source of hydrocarbon raw material for the chemical industry (on condition that hydrogen sulfide

has been previously removed).

By thermocatalytic cracking of oil-bituminous rocks together with synthetic oil relict water separated (0.8-5.2%) whose evaporation results in the formation of salt residue (0.2-0.4%) containing NaCl, MgCl₂ and CaCl₂, with NaCl prevailing (78-87%).

Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Institute of Oil and Natural Salts Chemistry Guryev