МРНТИ 61.51.21 **https://doi.org/10.58805/kazutb.v.2.31-1559**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

[1]А.Н. Галим, [2]Э.Б. Жунусова, [2]Н.У. Нургалиев✉, [2]Х.Б. Омаров, [2]А.К. Жумабекова, [2]Ш.Ж. Усенкулова, [3]А.С. Калауова, [2]С.Ж. Калыхбергенова

[1]ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», Атырау, Казахстан,
[2]Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан,
[3]Атырауский университет им. Х.Досмухамбетова, Атырау, Казахстан

✉ *Корреспондент-автор: nurgaliev_nao@mail.ru*

В последние годы все большую долю сырья в нефтехимической промышленности занимают попутные газы нефтяных месторождений. Попутный нефтяной газ является ценным сырьем для нефтехимии. Газовая отрасль Казахстана обладает значительным потенциалом для дальнейшего развития, что позволит в будущем вывести Казахстан в число ведущих региональных производителей природного газа. Месторождения Казахстана, на которых извлекается углеводородное сырье, характеризуются высоким содержанием попутного газа, составляющим более 60%, который идет при добыче вместе с нефтью [1].

В данной статье проведен анализ физико-химических характеристик нефти, а также плотности и компонентного состава попутного нефтяного газа месторождения Чинаревское (Западно-Казахстанская область) методом газо-адсорбционной хроматографии, с целью дальнейшего использования газа в качестве сырья для переработки пропана и получения пропилена. Предложено технологическое решение по вовлечению попутного нефтяного газа, полученного после сепарации нефти месторождения Чинаревское, в процесс дегидрирования пропана с использованием технологии UOP «Oleflex».

Проведены термодинамические расчеты установки с использованием программы Aspen HYSYS, в результате которых исследовано влияние температуры и давления на процесс конверсии и найдены оптимальные параметры переработки пропана. Для повышения выхода продукта термодинамические расчеты проведены при условии, что в составе исходной смеси вместе с пропаном был добавлен метан в качестве разбавителя. На основе расчетов изучено влияние температуры на конверсию пропана и селективность пропилена, с определением оптимальных условий проведения процесса дегидрирования пропана для получения пропилена.

Ключевые слова: нефть, попутный нефтяной газ, дегидрирование пропана, конверсия, селективность, пропилен

ПРОПИЛЕН АЛУ ҮШІН ІЛЕСПЕ МҰНАЙ ГАЗЫН ПАЙДАЛАНУ: ПРОПАННЫҢ ДЕГИДРЛЕНУІН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

[1]А.Н. Галим, [2]Э.Б. Жунусова, [2]Н.У. Нургалиев✉, [2]Х.Б. Омаров, [2]А.К. Жумабекова, [2]Ш.Ж. Усенкулова, [3]А.С. Калауова, [2]С.Ж. Калыхбергенова

[1]«Атырау мұнай өңдеу зауыты» ЖШС, Атырау, Қазақстан,
[2]Қ. Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан,
[3]Х. Досмухамбетов атындағы Атырау университеті, Атырау, Қазақстан,
e-mail: nurgaliev_nao@mail.ru

Соңғы жылдары мұнай-химия өнеркәсібіндегі шикізаттың үлесін мұнай кен орындарының ілеспе газдары алып отыр. Ілеспе мұнай газы мұнай химиясы үшін құнды шикізат болып табылады. Қазақстанның газ саласы одан әрі даму үшін айтарлықтай әлеуетке ие, бұл болашақта Қазақстанды табиғи газдың жетекші өңірлік өндірушілерінің қатарына қосуға мүмкіндік береді. Көмірсутек

шикізаты алынатын Қазақстанның кен орындары мұнаймен бірге өндіру кезінде жүретін ілеспе газдың 60%-дан асатын жоғары құрамымен сипатталады [1].

Бұл мақалада пропанды өңдеу және пропилен алу үшін шикізат ретінде одан әрі пайдалану мақсатында газ-адсорбциялық хроматография әдісімен Чинаревское кен орнының (Батыс Қазақстан облысы) ілеспе мұнай газының компоненттік құрамы мен тығыздығына, сонымен бірге мұнайдың физика-химиялық сипаттамаларына талдау жүргізілді. Чинаревское кен орнының мұнайын бөлгеннен кейін алынған ілеспе мұнай газын UOP ”Oleflex” технологиясын пайдалана отырып, пропанды дегидрлеу процесіне тарту бойынша технологиялық шешім ұсынылды.

Aspen HYSYS бағдарламасын қолдана отырып, қондырғының термодинамикалық есептеулері жүргізілді, нәтижесінде температура мен қысымның конверсия процесіне әсері зерттелді және пропанды өңдеудің оңтайлы параметрлері табылды. Өнімнің шығымдылығын арттыру үшін термодинамикалық есептеулер пропанмен бірге бастапқы қоспаның құрамына метан еріткіш ретінде қосылған жағдайда жүргізіледі. Есептеулер негізінде температураның пропан конверсиясына және пропиленнің селективтілігіне әсері зерттеліп, пропилен алу үшін пропанды дегидрлеу процесінің оңтайлы шарттары анықталды.

Түйінді сөздер: мұнай, ілеспе мұнай газы, пропанды дегидрлеу, конверсия, селективтілік, пропилен

UTILIZING ASSOCIATED PETROLEUM GAS TO PRODUCE PROPYLENE: THERMODYNAMIC MODELING OF PROPANE DEHYDROGENATION

[1]A.N. Galim, [2]E.B. Zhunussova, [2]N.U. Nurgaliev✉, [2]H.B. Omarov, [2]A.K. Zhumabekova, [2]Sh.Zh. Ussenkulova, [3]A.S. Kalauova A.S., [2]S.Zh. Kalyhbergenova

[1]Atyrau Oil Refinery LLP, Atyrau, Kazakhstan,
[2]Kazakh University of Technology and Business named after K.Kulazhanov, Astana, Kazakhstan,
[3]Atyrau University named after. H. Dosmukhambetova, Atyrau, Kazakhstan,
e-mail: nurgaliev_nao@mail.ru

In recent years, an increasing share of raw materials in the petrochemical industry has been occupied by associated gases from oil fields. Associated petroleum gas is a valuable raw material for petrochemistry. The gas industry of Kazakhstan has significant potential for further development, which will allow Kazakhstan to become one of the leading regional producers of natural gas in the future. The fields of Kazakhstan, where hydrocarbon raw materials are extracted, are characterized by a high content of associated gas, amounting to more than 60%, which occurs during production together with oil [1].

This article analyzes the physicochemical characteristics of oil, as well as the density and component composition of associated petroleum gas of the Chinarevskoye field (Western-Kazakhstan region) by gas adsorption chromatography, with the aim of further using the gas as a feedstock for propane processing and propylene production. A technological solution is proposed for involving associated petroleum gas obtained after oil separation at the Chinarevskoye field in the propane dehydrogenation process using UOP Oleflex technology.

Thermodynamic calculations of the unit were performed using the Aspen HYSYS program, as a result of which the effect of temperature and pressure on the conversion process was studied and optimal propane processing parameters were found. To increase the product yield, thermodynamic calculations were performed under the condition that methane was added to the initial mixture as a diluent along with propane. Based on the calculations, the effect of temperature on propane conversion and propylene selectivity was studied, with the determination of optimal conditions for the propane dehydrogenation process to obtain propylene.

Keywords: oil, associated petroleum gas, propane dehydrogenation, conversion, selectivity, propylene

Введение. Дегидрирование пропана приобретает все большее значение в производстве пропилена и водорода. Эти два продукта не только необходимы для химической промышленности, но и играют важную роль в мировой экономике. Пропилен является одним из основных сырьевых материалов для синтеза многих важных химических веществ, включая полипропилен, оксид пропилена, акрилонитрил, кумол и другие [2]. Поэтому производство пропилена является критически важным процессом в мировой нефтехимической промышленности, и примерно 66% мирового спроса приходится на производство полипропилена [3].

Поскольку глобальный спрос на пропилен превышает предложение, поиск более эффективных технологий производства становится все более актуальным [4].95% пропилена производится путем парового крекинга и жидкостного каталитического крекинга, которые также производят этилен. Однако более медленный рост спроса на этилен ограничивает предложение пропилена, в то время как переход от сланцевого газа к этану в паровом крекинге привел к снижению выхода пропилена. Эти проблемы подчеркивают необходимость независимых технологий производства пропилена [5,6].

Исходным ценным сырьем для дегидрированием пропана с целью получения пропилена служат попутные нефтяные газы (ПНГ). Переработка и утилизация последних является одной из важных экологических и экономических задач, в решении которых, особенно в последние годы, Казахстан добивается существенного прогресса. Традиционно значительная часть ПНГ при нефтедобыче либо направлялась на внутренние энергетические нужды, либо сжигалась в факелах, что приводит к потерям ценных углеводородов и увеличению выбросов парниковых газов. Однако за последние годы усилия государства, нефтегазовых компаний и международных инициатив привели к устойчивому повышению коэффициента утилизации газа и снижению объемов факельного сжигания.

Казахстан с 2015 года участвует в международной инициативе “Zero Routine Flaring by 2030”, поддерживаемой Всемирным банком, направленной на полное устранение рутинного сжигания ПНГ [7]. По оценкам Clean Air Task Force, за 2012-2023 годы объем факельного сжигания газа в Казахстане сократился с 3,96 млрд.м^3 до примерно 1,01 млрд.м^3, что отражает существенное улучшение управления ресурсами. Такая тенденция отражает рост внимания к рациональному использованию газа как ресурса и снижению выбросов парниковых газов [7].

Целью данного исследования является вовлечение нефтяного попутного газа, полученного из нефти месторождения Чинаревское (скважина № 23), в процесс дегидрирования пропана для получения пропилена (с использованием технологии UOP «Oleflex») с проведением термодинамических расчетов. В соответствии с данной технологией используют сферический полиметаллический алюмоплатиновый катализатор (Pt/Al_2O_3).

Материалы и методы. В качестве исходного сырья выбрана смесь попутных нефтяных газов месторождения Чинаревское (Западно-Казахстанская область).

Плотность газов определяли пикнометрическим методом в соответствии с ГОСТ 17310-2002 взвешиванием стеклянного пикнометра последовательно с осушенным воздухом и осушенным газом при одинаковой температуре и давлении. В результате анализа плотность газа составила 0,8949 кг/м^3.

В лабораторных условиях проведены исследования физико-химических свойств объединенной пробы дегазированной нефти (скважины №2 3) и попутного нефтяного газа, т.е. газа сепарации, полученного после сепарации нефти. Выполнены лабораторные испытания на нефть по главным показателям качества: определение содержания воды в нефти в соответствии с ГОСТ 2477-65; определение содержания хлористых солей титрованием водного экстракта в соответствии с ГОСТ 21534-76; плотность при 200°С и 150°С в соответствии с ГОСТ 3900-85; содержании серы в соответствии с ГОСТ 51947-2002; фракционный состав определяли на аппарате АРН-ЛАБ-03 в соответствии с ГОСТ 2177-99

(метод Б). Основные показатели качества нефти представлены в таблице 1.

Компонентный состав газа сепарации (скважины № 23), был определен методом газовой хроматографии в соответствии с ГОСТ 14920-79 на хроматографе Кристал-5000, оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Принцип действия хроматографа основан на применении газо-адсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности в изотермическом режиме и режиме линейного программирования температуры колонок. Компонентный состав газа определяли с использованием программного обеспечения Chromatec Analytic на двух насадочных колонках длиной 6 метров. Диаметр колонки-3 мм. В качестве газа-носителя используется гелий. Температура детектора-900°С. Объем пробы-0,5 $см^3$, расход газа-носителя-2,8 $дм^3$/ч. Результаты анализа компонентного состава газа сепарации представлены в таблице 2.

Таблица 1 - Основные физико-химические свойства проб нефти

Показатель	Результат
Содержание воды, %	0,03
Плотность, кг/м3 при 20 °С при 15 °С	 757,9 762,1
Содержание серы, % мас.	0,14
Содержание хлористых солей, мг/дм3	623,9
Фракционный состав н.к. 100 °С 170 °С 180 °С 200 °С 300 °С 350 °С	38 21,0% 41,5% 43,0% 52,5% 72,5% 79,5%

Таблица 2 - Компонентный состав попутного нефтяного газа

Компонент	Массовое содержание, %
H_2	0.01
He	0.06
N_2	0,62
CO_2	0,64
H_2S	0,08
CH_4	54,35
C_2H_6	15,96
C_3H_8	12,30
i-C_4H_{10}	1,55

n-C_4H_{10}	5,16
i-C_5H_{12}	2,37
n-C_5H_{12}	2,18

Анализ компонентного состава газа, выделившегося при сепарации нефти, показывает, что газ обогащен гомологами метана, то есть наблюдается преобладание метана (54.35%) и легких гомологов - этана (15.96%) и пропана (12.30%). Также присутствуют бутаны и пентаны, что свидетельствует о «жирном» составе газа, что характерно для попутного нефтяного газа. Содержание инертных и кислых компонентов (CO_2, He, N_2, H_2S) незначительно (менее 1.5%).

Результаты и обсуждение. *Описание блок-схемы газоперерабатывающего завода Чинаревское.* Существующая и предлагаемая блок-схема переработки нефти и попутного нефтяного газа приведена соответственно на рисунках 1 и 2. Выбор блок-схемы заключается в том, чтобы подобрать минимальное количество технологических установок (процессов), обеспечивающих производство пропилена и продуктов специального назначения заданного качества и ассортимента. В предлагаемой схеме промысловой переработки нефти и попутного нефтяного газа представлен вариант с полным набором технологических процессов, обеспечивающих наиболее глубокую степень переработки газа.

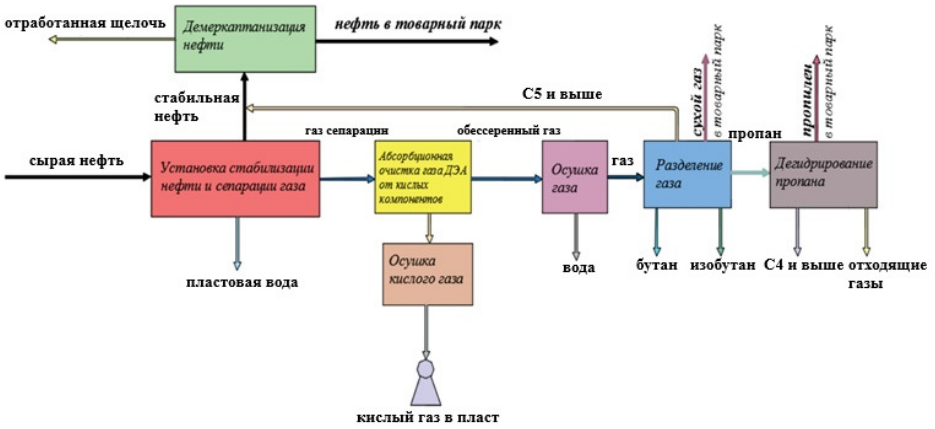


Рис.1 - Блок-схема переработки нефти и газа Чинаревского ГПЗ

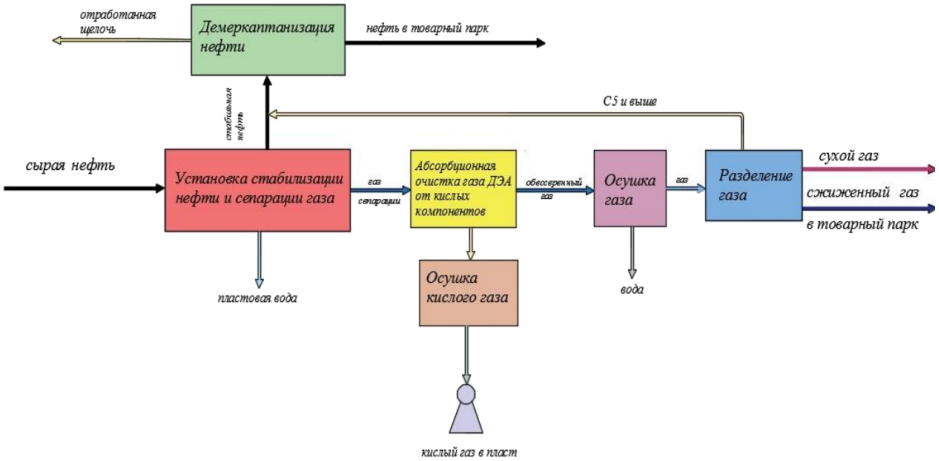


Рис.2 - Предлагаемая блок-схема переработки нефти и газа Чинаревского ГПЗ

Установка стабилизации нефти и сепарации газа (рис.1) состоит из трёхступенчатой сепарации нефти, газа и воды (соответственно 6,8; 2,5 и 0,65 МПа), обессоливания нефти, стабилизации нефти и компримирования газа. Сырая нефть после третьей ступени сепарации газа подаётся на электродегидраторы для обезвоживания и обессоливания и далее поступает в колонну стабилизации. Газ с установки сепарации в сепараторе низкого давления, и газ с колонны стабилизации объединяются и поступают на первую ступень компрессора. Далее газ объединяется с газом сепаратора с сепарации нефти и направляется на установку адсорбционной очистки газов. Газ высокого давления, выделившийся при сепарации, объединяется с потоком газа высокого давления после охлаждения со второй ступени компрессора и поступает на установку очистки газов от сероводорода (в контактор высокого давления). Факельная установка является системой безопасности. Сбросы разгрузочных и предохранительных клапанов собираются двумя отдельными коллекторами низкого давления и высокого давления. В них постоянно подаётся топливный газ для поддержания давления и предотвращения проникновения воздуха, ведущего к образованию взрывоопасных смесей. Сбросы с коллекторов факела собираются в отбойном сепараторе факела, где пары углеводородов отделяются от жидкостей. Пары углеводородов сжигаются на факеле, а жидкости стекают в систему закрытого дренажа углеводородов (ёмкость), а затем перекачиваются в резервуар для загрязнённой нефти. Стабильная нефть смешивается с углеводородами (C_{5+}) и подается на установку демеркаптанизации. Нефть направляется в товарный парк.

Установка абсорбционной очистки газов состоит из контакторов газа для извлечения из сырого газа сероводорода, углекислого газа и сероокиси углерода методом абсорбции диэтаноламином (ДЭА), установки регенерации аминового раствора и участка приготовления реагентов.

Очищенный газ поступает на установку осушки газа. Кислый газ из верха колонны (с высоким содержанием сероводорода) направляется на компримирование до 4 МПа, затем на установку осушки кислого газа. Далее газ сжимается до 10 МПа и закачивается в пласт. Регенерированный раствор ДЭА после предварительного охлаждения и частичной фильтрации вновь подаётся на абсорбционные колонны с помощью циркуляционных насосов ДЭА. Установка осушки газа предназначена для осушки и разделения газа, очищенного от сероводорода на установке абсорбционной очистки. В процессе разделения газа вырабатывается метановая, этановая, пропановая, изобутановая и бутановая фракции. Газ после осушки охлаждается с помощью хладагента пропана, значительная часть газа сжижается. Жидкость после отделения от газа в сепараторе подаётся в колонну деметанизации.

С сепаратора (рабочее давление 6,2 МПа) углеводороды разделяются на два потока–газовый и жидкостной, направляются в верхнюю часть колонны деметанизации с рабочим давлением 2,4 МПа. Метано-этановая смесь с большим содержанием метана, которая выходит с верхней части колонны, используется для охлаждения и частичной конденсации газового потока с установок осушки на сепаратор. Затем газ с верха колонны деметанизации поступает на компрессор для сжатия в систему сухого газа. Остаточный продукт колонны деметанизации, содержащий смесь метана с этаном, пропан и бутан, направляется в колонну деэтанизации. В колонне деэтанизации происходит разделение смеси на метан и этан в верхней части колонны, и на пропан и бутан в нижней части колонны. Продукт с верха колонны отводится в систему сухого газа, продукт нижней части колонны направляется на дальнейшее разделение на пропан и бутан в колоннах депропанизации и дебутанизации без примесей непредельных углеводородов.

Товарными продуктами установок являются следующие: осушенный товарный газ (метаново-этановые фракции); пропан; бутан; фракция C_{5+} (смешиваемая со стабилизированной нефтью).

Товарный сухой газ, в котором содержание сероводорода по существующим спецификациям не превышает 13 ppm, транспортируется по-

требителям в страны СНГ по магистральным трубопроводам (в соответствии с технологическим регламентом установок переработки нефти и подготовки газа газоперерабатывающего завода Чинаревское). По существующей схеме завода фракции бутана и пропана как сжиженный газ поставляются потребителю железнодорожным транспортом. Хранение сжиженных газов пропана и бутана осуществляется в товарном парке.

Описание технологической схемы установки «Oleflex». По технологии UOP «Oleflex» исходным сырьем для получения пропилена служит пропан из богатых пропаном потоков сжиженного нефтехимического газа с установок газоразделения. В связи с этим, в данной работе предлагается часть фракции с установки разделения подавать на установку дегидрирования пропана (рис.2) с целью получения пропилена в качестве исходного сырья для дальнейшего нефтехимического синтеза. Основной продукт дегидрирования пропана- пропилен (в дальнейшем предусмотрен как сырье полимеризации) и остаточные фракции газоразделения-изобутан-в дальнейшем используются в качестве сырья для нефтехимического синтеза. Дегидрирование пропана происходит в медленно движущемся слое сферического катализатора с подводом тепла исключительно за счет нагрева парогазового потока. В этом случае слой катализатора разделяется на несколько секций (реакторов) (рис.3). Установка «Oleflex» включает реакторный блок (2-4 реактора радиального типа, сырьевой и межступенчатые нагреватели), блоки разделения и фракционирования продуктов реакции и блок регенерации катализатора.

Реакторная секция. Углеводородное сырье смешивается с возвратным газом, обогащенным водородом. Комбинированное сырьё подогревается до температуры, требуемой на входе первого реактора, и с высокой избирательностью преобразуется в реакторах в моноолефины. Реакторная секция состоит из нескольких радиально-поточных реакторов, входного и промежуточных подогревателей, а также теплообменника сырья и продуктов реакторов. На схеме показана установка с четырьмя реакторами, что типично для установки, перерабатывающей пропановое сырье. Для дегидрирования бутана и изопентана, а также смесей C_3-C_4 и C_4-C_5 применяется схема с тремя реакторами. Так как реакция эндотермична, предусмотрены промежуточные подогреватели, обеспечивающие необходимую для реакции превращения теплоту. Продукт выходит из последнего реактора, отдает теплоту шихте и направляется в секцию извлечения продуктов.

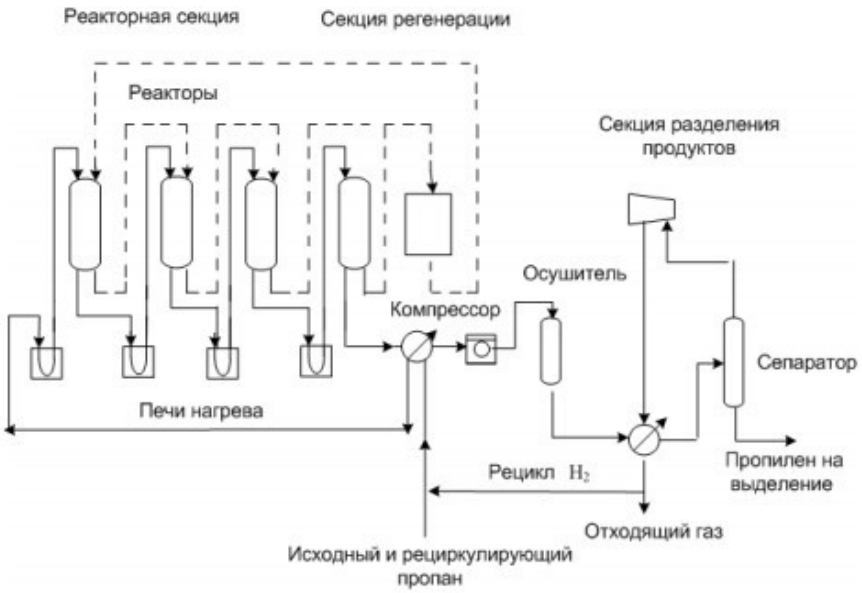


Рис.3 - Принципиальная схема установки

Секция извлечения продуктов. Продукт реактора охлаждается, компримируется, осушается и подается в систему криогенного разделения. Осушающие установки выполняют две задачи: 1) удаляют остаточную влагу, образовавшуюся при регенерации катализатора; 2) удаляют сероводород. Обработанный продукт частично конденсируется в системе разделения охлаждением и поступает в сепаратор. Из секции извлечения продуктов выходят два вида продуктов: сепараторный газ и сепараторная жидкость. Газ из холодного сепаратора высокого давления расширяется и делится на два потока: возвратного и чистого газа. Извлекаемый чистый газ содержит от 90 до 93% водорода. Примеси в товарном водороде состоят в основном из метана и этана. Сепараторная жидкость, состоящая в основном из олефина и непревращенного парафина, подвергается дальнейшей переработке.

Секция регенерации катализатора (рис.4). Данная секция аналогична секции регенерации катализатора установки CCR-платформинга, которая выполняет следующие задачи:

- выжигание кокса с поверхности катализатора;

- повторное диспергирование платины;

- удаление излишней влаги;

- восстановление активности катализатора перед возвратом его в реакторы.

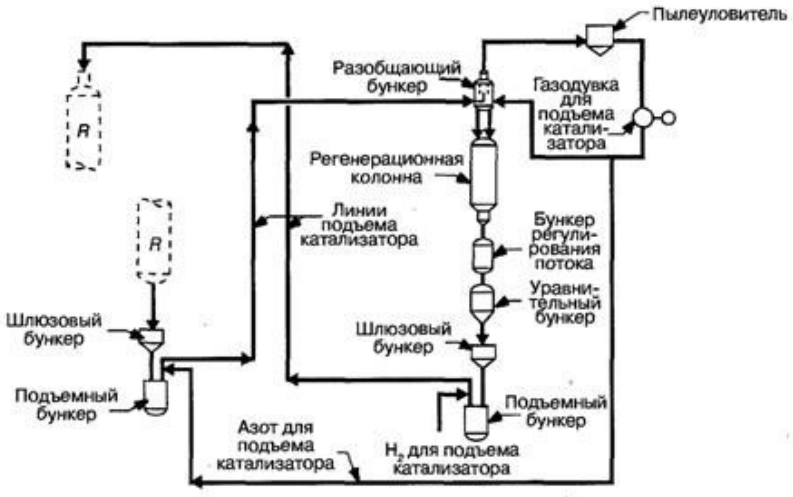


Рис.4 - Секция регенерации катализатора

Медленно движущийся катализатор циркулирует по контору, связывающему реакторы и регенератор. Период циркуляции по контуру можно регулировать в широких пределах (от 5 до 10 суток в зависимости от жесткости условий процесса «Oleflex» и необходимости регенерации). Работу секции регенерации можно временно приостановить, не прерывая процесс каталитического дегидрирования в реакторах и работу секции извлечения продуктов.

Термодинамический расчет установки. Данный расчет был проведен в программе Aspen HYSYS. В зависимости от изменения температуры, концентрации исходной смеси, времени реакции рассчитана степень превращения исходной смеси и селективность продукта-пропилена. Расчетная область температур составила в диапазоне 520-620°С, а давления-0,1; 1 и 5 атм., так как для реакции дегидрирования характерны высокие температуры и низкое давление. Наибольшая конверсия пропана достигается при температурах выше 600°С, однако при повышении температуры протекают реакции распада до C_1-C_2, что приводит к образованию кокса. В таблице 3 приведены результаты расчетов кинетики дегидрирования пропана, откуда видно, что при увеличении температуры и уменьшении дав-

ления конверсия пропана повышется. А наиболее оптимальными условиями проведения данного процесса являются следующие: температура -590°С, давление-0,1 атм. Как ранее указывалось, температуры выше 600°С не учитывались из-за высокого закоксовывания катализатора.

Таблица 3 - Влияние температуры и давления на конверсию пропана

Температура, °С	**Конверсия пропана, % при давлениях 0,1; 1 и 5 атм.**		
	0,1	1	5
520	61	32	14
540	64	38	18
560	71	49	24
580	78	56	28
590	84	68	34
610	88	71	38
620	91	76	42

Авторы в работе [8] исследовали процесс дегидрирования пропана и выяснили, что наилучший выход пропилена достигается путем разбавления исходного сырья (пропана) метаном, этаном или изобутаном. По исследованиям авторов данной работы эффективным разбавителем являются метан или этан. В связи с этим, для термодинамических расчетов в составе исходной смеси вместе с пропаном был взят разбавитель-метан, а объемная скорость газов для разбавленной смеси составила 800 $ч^{-1}$. Результаты термодинамических расчетов выхода пропилена при разбавлении исходного сырья метаном (в зависимости от температуры и давления) сведены в таблицу 4. По результатам расчетов наиболее оптимальными являются условия: температура - 590°С, соотношение смеси пропан/метан составило 72,9/27,1 (% мас.). Конверсия пропана за проход при этом составляет 65,0 % мас., селективность-90,1 % мас.

Таблица 4 - Влияние температуры на конверсию исходного сырья и селективность пропилена

Исходная смесь		**Селективность, % мас.**				**Конверсия за проход, % мас.**			
Пропан, %мас.	метан, %мас.	540°С	560°С	580°С	590°С	540°С	560°С	580°С	590°С
99,9	0	87,5	86,3	84,3	82,1	29,2	35,7	41,3	46,3
85,1	14,9	88,5	87,3	86,5	84,3	32,7	38,2	43,8	48,4
81,2	18,8	88,8	87,9	86,8	85,4	33,2	38,7	44,6	50,8
78,7	21,3	89,3	88,2	87,5	86,8	34,7	38,9	46,1	52,5
73,7	26,3	89,8	88,8	88,2	87,5	38,3	44,8	51,9	58,3
72,9	27,1	90,8	90,7	90,3	90,1	48,6	54,3	61,4	65,0
69,3	31,7	91,1	90,8	90,5	90,2	52,1	58,1	65,3	72,8

Зависимость конверсии пропана и селективности по пропилену от температуры при различных концентрациях разбавленной смеси представлены соответственно на рисунках 5 и 6. Из представленных результатов видно, что увеличение содержания метана в смеси способствует повышению как конверсии пропана, так и селективности по пропилену. Наблюдаемое повышение конверсии пропана в интервале 540-590 °С (рис.5) совпадает с результатами, полученными в работе [9], в которой для достижения достаточной степени конверсии пропана требуются высокие температуры (550-700 °С). Вместе с тем, повышение температуры приводит к несущественному снижению селективности по пропилену (рис.6), что может быть связано с тем, что высокие температуры могут способствовать различным побочным реакциям [10-13].

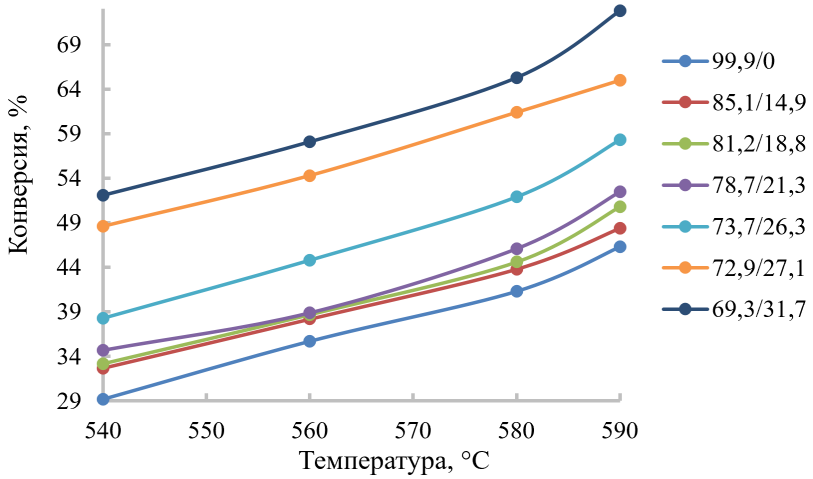


Рис.5 - Зависимость конверсии пропана от температуры при различных соотношениях исходной смеси (пропан/метан)

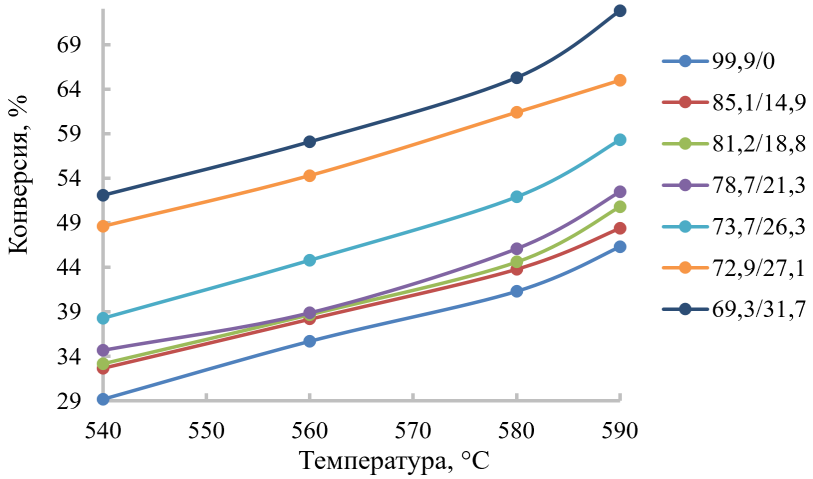


Рис.6 - Зависимость селективности по пропилену от температуры при различных соотношениях исходной смеси (пропан/метан)

В программе Aspen HYSYS проведено моделирование состава продуктов установки дегидрирования пропана, результаты которого сведены в таблицу 5. Как видно, содержание пропилена вполне удовлетворительно соответствует требованиям к промышленному пропилену, однако

незначительные отклонения от данных требований наблюдаются у таких компонентов, как ацетилены, кислород, сера, монооксид и диоксид углерода. Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы для последующей оптимизации процесса и повышения качества конечного продукта.

Таблица 5 - Состав продуктов установки

Компонент	**Содержание фактическое**	**Требование к промышленному продукту**
Пропилен, % (мол.)	99,93	99,92
Пропан, % (мол.)	0,06	0,07
Водород, ppm	4,71	5
Этан, ppm	64,05	52
C_4, C_5 (насыщенные углеводороды), ppm	0,98	1
Этилен, ppm	0,83	1
Ацетилены, ppm	1,36	1
Кислород, ppm	1,47	1
Моноксид утлерода, ppm	0,12	0,1
Диоксид углерода, ppm	0,18	0,1
Общее содержание серы, ppm	0,035	<0,03
Метанол, ppm	0,90	1

Полученные в данной работе результаты согласуются с литературными данными по процессу дегидрирования пропана. Согласно данным [9], для достижения высокой степени превращения пропана в процессе прямого дегидрирования требуются температуры 550-700 °С, что соответствует установленному в данной работе оптимальному температурному диапазону 580-590 °С, в котором при температуре 590 °С достигнута конверсия пропана 65,0 % и селективность по пропилену 90,1 %. Как показано в [8], применение разбавителей в реакционной смеси способствует смещению равновесия дегидрирования в сторону образования олефинов и повышению выхода целевого продукта. Аналогичная закономерность установлена и в настоящей работе: увеличение содержания метана в исходной смеси приводит к росту как конверсии пропана, так и селективности по пропилену. Следует отметить, что для промышленных катализаторов дегидрирования пропана на основе Pt-Sn и Pt-In обычно достигается селективность по пропилену порядка 85-95 % в зависимости от температуры процесса и состава катализатора [9,12,13]. Полученное в настоящем исследовании значение селективности (90,1 %) находится в указанном диапазоне, что подтверждает корректность проведенного термодинамического моделирования и реалистичность выбранных технологических параметров. Таким образом, результаты моделирования хорошо согласуются с опубликованными литературными данными и подтверждают перспективность использования пропановой фракции попутного нефтяного газа месторождения Чинаревское для получения пропилена.

Выводы. В данной работе рассматривается возможность эффективного использования по-

путного нефтяного газа (полученного после сепарации нефти месторождения Чинаревское) в качестве сырья для получения пропилена путем дегидрирования пропана с использованием технологии UOP «Oleflex». Для расчета параметров процесса использовали программную среду Aspen HYSYS, в которой были смоделированы различные режимы дегидрирования пропана с варьированием температуры, давления и состава исходной смеси. Для повышения выхода продукта рассмотрен вариант добавления метана в качестве разбавителя. Проведенные термодинамические расчеты показали, что оптимальные условия процесса наблюдаются при температуре 590°C и содержании метана 27,1 % (в смеси с пропаном), при которых конверсия пропана составила 65,0 %, а селективность по пропилену-90,1 %. Результаты моделирования по составу продуктов установки показали возможность эффективной переработки попутного нефтяного газа с получением пропилена высокой чистоты, соответствующей требованиям к промышленному продукту. Таким образом, результаты проведенного исследования могут быть использованы в рамках последующей разработки и проектирования технологических схем переработки попутных нефтяных газов, с учетом специфики сырьевой базы нефтегазоносных казахстанских месторождений.

Литература

1. Тепло в каждый дом: как в Казахстане намерены увеличивать газификацию населенных пунктов [Элеткронный ресурс] 01.04.2024. URL: https://www.zakon.kz/stati/6429395-teplo-v-kazhdyy-dom-kak-v-kazakhstane-namereny-uvelichivat-gazifikatsiyu-naselennykh-punktov.html.-Дата обращения: 10.09.2025.

2. Yiwei Zhang, Yuming Zhou, Junjun Shi, Shijian Zhou, et.al. Comparative study of bimetallic Pt-Sn catalysts supported on different supports for propane dehydrogenation// Molecular Catalysis A: Chemical.-2014.-Vol.381.-P.138-147. DOI 10.1016/j.molcata.2013.10.007.

3. Sefiu Adekunle Bello, Maruf Yinka Kolawole. Recycled Plastics and Nanoparticles for Green Production of Nano Structural Materials.//Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications.-2020. P.1-33.DOI 10.1007/978-3-030-11155-7_93-1.

4. Yang He, Yuanjun Song, David A. Cullen, Siris Laursen. Selective and Stable Non-Noble-Metal Intermetallic Compound Catalyst for the Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene// American Chemical Society.-2018.- Vol.140(43).- P.14010-14014. DOI 10.1021/jacs.8b05060.

5. Yuewen Sun, Lihong Wei, Zhuang Zhang, Hongxiang Zhang, Yanlong Li. Coke Formation over Zeolite Catalysts in Light Alkanes Aromatization and Anti-Carbon-Deposition Strategies and Perspectives: A Review//Energy Fuels.- 2023. -Vol.37(3).- P.1657-1677. DOI 10.1021/acs.energyfuels.2c03479.

6. Nuodan Zhou, Wen Liu, Faheem Jan, ZhongKang Han, Bo Li. Efficient Screening of Metal Promoters of Pt Catalysts for C-H Bond Activation in Propane Dehydrogenation from a Combined First-Principles Calculations and Machine-Learning Study//ACS Omega.-2023.-Vol.8(26), P.23982-23990. DOI 10.1021/acsomega.3c02675.

7. Feldman L., Turitto J., Patel H. Kazakhstan's progress in reducing gas flaring is a model for the world [Electronic resource] 05.06.2025. URL:https://www.catf.us/2025/06/kazakhstans-progress-reducing-gas-flaring-model-world/. - Date of access: 12.10.2025.

8. Пахомов Н.А., Кашкин В.Н., Молчанов В.В., Носков А.С., Надточий В.И. Дегидрирование парафинов C_2-C_4 на Cr_2O_3/Al_2O_3 катализаторах//Газохимия.-2008.https://elibrary.ru/item.asp?id=13758362.

9. Zhong-Pan Hu, Dandan Yang, Zheng Wang, Zhong-Yong Yuan. State-of-the-art catalysts for direct

dehydrogenation of propane to propylene//Chinese Journal of Catalysis.-2019.-Vol.40(9).- P.1233-1254. DOI 10.1016/S1872-2067(19)63360-7.

10. Zhongchen Ma, Wentao Xu, Qige Wang, Qi Zhou, Jicheng Zhou. Highly effective microwave catalytic oxidative dehydrogenation of propane by CO_2 over V-La-doped dendritic mesoporous silica-based microwave catalysts//Chemical Engineering Journal.-2022.-Vol.435(2): 135081. DOI 10.1016/j.cej.2022.135081.

11. Ankit Agrawal, Omvir Singh, B. Moses Abraham,etet.al.al. Low-temperature selective production of propylene from non-oxidative dehydrogenation of propane over unconventional Zr/ZK-5 catalysts//Fuel Processing Technology.-2022.-Vol.235:107362. DOI 10.1016/j.fuproc.2022.107362.

12. Tananya Srisakwattana, Suthasinee Watmanee, Sippakorn Wannakao, et.al.Comparative incorporation of Sn and In in Mg(Al)O for the enhanced stability of Pt/MgAl(X)O catalysts in propane dehydrogenation.//Applied Catalysis A: General.-2021.-Vol.615: 118053. DOI 10.1016/j.apcata.2021.118053.

13. Ke Xia, Wan-Zhong Lang, Pei-Pei Li, Liu-Liu Long, Xi Yan, Ya-Jun Guo. The influences of Mg/Al molar ratio on the properties of PtIn/Mg(Al)O-*x* catalysts for propane dehydrogenation reaction//Chemical Engineering Journal.-2016.-Vol.284.-P.1068-1079.DOI 10.1016/j.cej.2015.09.046.

References

1. Teplo v kazhdyj dom: kak v Kazahstane namereny uvelichivat’ gazifikaciju naselennyh punktov [Jeletkronnyj resurs] 01.04.2024. URL: https://www.zakon.kz/stati/6429395-teplo-v-kazhdyy-dom-kak-v-kazakhstane-namereny-uvelichivat-gazifikatsiyu-naselennykh-punktov.html.-Data obrashhenija: 10.09.2025. [in Russian]

2. Yiwei Zhang, Yuming Zhou, Junjun Shi, Shijian Zhou, et.al. Comparative study of bimetallic Pt-Sn catalysts supported on different supports for propane dehydrogenation// Molecular Catalysis A: Chemical.-2014.-Vol.381.-P.138-147. DOI 10.1016/j.molcata.2013.10.007.

3. Sefiu Adekunle Bello, Maruf Yinka Kolawole. Recycled Plastics and Nanoparticles for Green Production of Nano Structural Materials.//Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications.-2020. P.1-33.DOI 10.1007/978-3-030-11155-7_93-1.

4. Yang He, Yuanjun Song, David A. Cullen, Siris Laursen. Selective and Stable Non-Noble-Metal Intermetallic Compound Catalyst for the Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene// American Chemical Society.-2018.- Vol.140(43).- P.14010-14014. DOI 10.1021/jacs.8b05060.

5. Yuewen Sun, Lihong Wei, Zhuang Zhang, Hongxiang Zhang, Yanlong Li. Coke Formation over Zeolite Catalysts in Light Alkanes Aromatization and Anti-Carbon-Deposition Strategies and Perspectives: A Review//Energy Fuels.- 2023. -Vol.37(3).- P.1657-1677. DOI 10.1021/acs.energyfuels.2c03479.

6. Nuodan Zhou, Wen Liu, Faheem Jan, ZhongKang Han, Bo Li. Efficient Screening of Metal Promoters of Pt Catalysts for C-H Bond Activation in Propane Dehydrogenation from a Combined First-Principles Calculations and Machine-Learning Study//ACS Omega.-2023.-Vol.8(26), P.23982-23990. DOI 10.1021/acsomega.3c02675.

7. Feldman L., Turitto J., Patel H. Kazakhstan's progress in reducing gas flaring is a model for the world [Electronic resource] 05.06.2025. URL:https://www.catf.us/2025/06/kazakhstans-progress-reducing-gas-flaring-model-world/. - Date of access: 12.10.2025.

8. Pahomov N.A., Kashkin V.N., Molchanov V.V., Noskov A.S., Nadtochij V.I. Degidrirovanie parafinov S2-S4 na Cr2O3/Al2O3 katalizatorah//Gazohimija.-2008.https://elibrary.ru/item.asp?id=13758362. [in Russian]

9. Zhong-Pan Hu, Dandan Yang, Zheng Wang, Zhong-Yong Yuan. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene//Chinese Journal of Catalysis.-2019.-Vol.40(9).- P.1233-1254. DOI 10.1016/S1872-2067(19)63360-7.

10. Zhongchen Ma, Wentao Xu, Qige Wang, Qi Zhou, Jicheng Zhou. Highly effective microwave catalytic oxidative dehydrogenation of propane by CO_2 over V-La-doped dendritic mesoporous silica-based microwave catalysts//Chemical Engineering Journal.-2022.-Vol.435(2): 135081. DOI 10.1016/j.cej.2022.135081.

11. Ankit Agrawal, Omvir Singh, B. Moses Abraham,etet.al.al. Low-temperature selective production of propylene from non-oxidative dehydrogenation of propane over unconventional Zr/ZK-5 catalysts//Fuel Processing Technology.-2022.-Vol.235:107362. DOI 10.1016/j.fuproc.2022.107362.

12. Tananya Srisakwattana, Suthasinee Watmanee, Sippakorn Wannakao, et.al.Comparative incorporation of Sn and In in Mg(Al)O for the enhanced stability of Pt/MgAl(X)O catalysts in propane dehydrogenation.//Applied Catalysis A: General.-2021.-Vol.615: 118053. DOI 10.1016/j.apcata.2021.118053.

13. Ke Xia, Wan-Zhong Lang, Pei-Pei Li, Liu-Liu Long, Xi Yan, Ya-Jun Guo. The influences of Mg/Al molar ratio on the properties of PtIn/Mg(Al)O-*x* catalysts for propane dehydrogenation reaction//Chemical Engineering Journal.-2016.-Vol.284.-P.1068-1079.DOI 10.1016/j.cej.2015.09.046.

Сведения об авторах

Галим А.Н. - заместитель начальника отдела оптимизационного планирования, ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», Атырау, Казахстан, e-mail: azizagalim@gmail.com;

Жунусова Э.Б. - кандидат технических наук, ассистент профессора, Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: tahmina.66@mail.ru;

Нургалиев Н.У.- кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Казахский университет технологии и бизнеса имени К.Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: nurgaliev_nao@mail.ru;

Омаров Х.Б.- доктор технических наук, профессор, Казахский университет технологии и бизнеса имени К.Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: homarov1963@mail.ru;

Жумабекова А.К.- кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: zhumabekova_ak@mail.ru;

Усенкулова Ш.Ж.- доктор PhD, ассистент профессора, Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: sholpan1990@mail.ru;

Калауова А.С.- кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Атырауский университет им. Х. Досмухамбетова, Атырау, Казахстан, e-mail: skalauova@mail.ru;

Калыхбергенова С.Ж.- старший преподаватель, Казахский университет технологии и бизнеса им.К.Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: kalyhbergenova.s@mail.ru.

Information about the authors

Galim A.N. - Deputy Head of the Optimization Planning Department, «Atyrau Oil Refinery» LLP, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: azizagalim@gmail.com;

Zhunussova E.B.- Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, e-mail: tahmina.66@mail.ru;

Nurgaliyev N.U.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana,, Kazakhstan, e-mail: nurgaliev_nao@mail.ru;

Omarov Kh. B. - Doctor of Technical Sciences, Professor, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, e-mail: homarov1963@mail.ru;

Zhumabekova A. K. - Candidate of Chemical sciences, Associate Professor, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, e-mail: zhumabekova_ak@mail.ru;

Ussenkulova Sh. Zh. - Doctor of PhD, Assistant Professor, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business,

Astana, Kazakhstan, e-mail: sholpan1990@mail.ru;

Kalauova A.S. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Kh. Dosmukhamedov Atyrau University, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: skalauova@mail.ru;

Kalykhbergenova S.Zh. - Senior lecturer, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, e-mail: kalyhbergenova.s@mail.ru.