

Надіров оқулары «Мұнай-газ кешенінің ғылыми технологиялық дамуы» Алматы, 16-17 қыркүйек 2010 ж. Б.138-143

4. Квентин Дебюишер, Жан-Люк Нокка. Промышленные показатели технологии обессеривания Prime-G⁺™ бензина каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003.- №9 – с.3-12

5. Мылтықбаева Ж.К. Қаражыра көмірінен каталикалық гидрогендеу арқылы мотор отындарын алу технологиясы және алынған сұйық өнімдердің сапасын арттыру: дис. хим. ғылым. наук. –Алматы, 2006. -118 бб.

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖАНАЖОЛ НА Со-Гу/Ni-скелетных КАТАЛИЗАТОРАХ

Ж.К. Каирбеков, Ж.К.Мылтықбаева, И.М. Джелдыбаева, Э.Т. Ермолдина, А.М. Калтаева.

В работе были определены физико-химические свойства прямогонных бензиновых фракции из нефти месторождения Жанажол. Показано возможность повышения качество бензина путем гидропереработки на Со-Гу/Ni-скелетных катализаторах.

HYDROTREATING OF ZHANGAZHOL CRUDE OIL IN CATALYSIS OF Co-Gu/Ni-SKELETON

Zh.K.Kairbekov, Zh.K.Myltykbaeva, I.M.Dzheldybaeva, E.T.Yermoldina, A.M.Kaltaeva.

In this article determination of physico-chemical properties of benzene produced from Zhangazhol crude oil by straight distillation. Aim of improving quality of them hydrotreating in catalysis of Co-Gu/Ni-skeleton are investigated.

ӘОЖ 547.592:665.77

КОКСОХИМИЯЛЫҚ ШАЙЫРДАН МОТОР ОТЫНДАРЫН АЛУ

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, Т.Ш. Досмайл

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, nazym.smagulova@mail.ru

Шұбаркөл кен орнының тас көмірін жартылай кокстеуден алынған біріншілік шайырдың физико-химиялық көрсеткіштері, жеке көмірсутектік құрамы анықталды. Төменгі қысымда коксохимиялық шайырды суспензияланған Мо-құрамды катализаторында байытып және одан әрі шығымы жоғары, сапалы мотор отынын алу арқылы шайырды өңдеудің жаңа концепциясы жасалды.

Коксохимиялық шайырдың органикалық массасы ароматты табиғаты бар жоғары молекулалы қосылыстардан және гетероатомдардан құралған асфальтенге айналуы сұйылтудың бастапқы сатысы болып табылады. Бұл кезде түзілген радикалды фрагменттер полимерленуі немесе сутекті қосып алып тұрақты өнімдерге айналуы мүмкін. Бұл жағдайда процестің селективтілігі катализатор табиғатымен анықталады. Гидрлеуші активтілік танытатын катализаторлар жеңіл көмірсутектердің түзілу реакциясын тездетеді. Қышқылдық типтегі катализаторлар жоғары молекулалы өнімдердің түзілуіне әкелетін қосымша полимерлену, поликонденсирлену реакцияларының жүруіне ықпал етеді. Катализдік гидрогендеу технологиясындағы кемшіліктердің бірі мұнай өңдеу өндірістерінде құны қымбат катализаторларды қолдану болып табылады. Сондықтан мұнай және мұнай өнімдерін, көмірді өңдеу процестерінде қолданылатын дәстүрлі гетерогендік катализаторлардың орынына псевдогомогенді катализаторларды пайдалану көмірсутектік шикізатты мотор отындарына және химиялық өнімдерге өңдеу технологиясының эффективтілігін арттырады.

Көмірден химиялық өнімдер алуда деструктивті термиялық процестер қолданылады. Мұндай термиялық процестерге кокстеу және жартылай кокстеу жатады. Коксохимиялық шайыр негізінен конденсирленген ароматты көмірсутектерден және басқа да жоғары молекулалы қосылыстардан құралғандықтан ауыр өңделетін шикізат көзіне жатады. Коксохимиялық шайырды өндірісте алдымен шайырды сусыздандырып, жеке фракцияларға бөліп, алынған фракцияларды сілтілік, қышқылдық экстракция, кристаллизация, гидротазалау әдістерін қолдану арқылы бензол, нафталин, фенол, пиридинді негіздер және басқада химиялық өнімдер алады. Коксохимиялық шайырдан химиялық өнімдер алудың әрбір сатысы көп мөлшерде реагенттердің шығындалуына, жылудың жұмсалыуына және құнды өнімдердің жоғалуына әкеледі.

Қазіргі таңда шикізатқа қойылатын талаптың артуынан коксохимиялық шайырды гидротазалау

процестерін жетілдіру бағытында ғылыми жұмыстар қарқынды жүргізілуде. Құрамы конденсирленген ароматты көмірсутектерден және жоғары молекулалы қосылыстардан тұратын коксохимиялық шайыр қиын өңделетін көмірсутектік шикізаттар қатарына жатады. Коксохимиялық шайыр құрамында алыну температурасының жоғарылығына қарамастан реакциялық қабілетті қосылыстардың мөлшері жоғары. Суспензирленген катализаторлар қатысында шайырды гидрлеу арқылы төмен температурада реакциялық қабілетті қосылыстарды активті тұрақтандыру арқылы сұйық отындар алуда Ресей қаласында ғылыми жұмыстар жүргізілген /1-3/.

Коксохимиялық шайырдан гидрогендеу арқылы сұйылту процесін зерттеуде және практикада жүзеге асыруда басты міндет – оның шикізаттың химиялық құрамын және физика-химиялық қасиеттерін анықтау болып табылады. Сондықтанда зерттеу барысында хроматомасс-спектроскопия* әдіспен коксохимиялық шайырдың қайнау температурасы 180°C дейінгі, 180-250°C және 250-320°C дистилляттарының химиялық құрамдары анықталды. Дистилляттық фракциялар құрамы ароматты сақина саны 1-4 тең ароматты көмірсутектердің алкилтуындыларынынан тұратындығы анықталды. Қайнау температурасы 180°C дейінгі дистиллят құрамында бензол және оның метил-, этил-, және политуындылары анықталды. Қайнау температурасы 180-250°C диятилляттың құрамынан аталған қосылыстардың іздері байқалады. Сондай-ақ бұл фракцияның химиялық құрамы негізінен бензол және оның үшметил, этил туындыларынан және фенол, оның метилтуындаларынан тұратындығы анықталды.

Қайнау температурасы 180-250°C фракция құрамында сондай-ақ инден, нафталин және оның алкилтуындылары, азмөлшерде дифенил, аценафтен және дибензофуран кездеседі. Қайнау температурасы 250-320°C дистиллят құрамынан молекулалық массасы жоғары жекелеме ароматты қосылыстар және олардың туындылары анықталды. Дистилляттардың құрамына гетероатомдардың таралу сипаты әртүрлі. Азот алтымүшелі сақина құрамында (пиридинді және пирролды фрагменттер), оттек – гидроксилді топтар құрамында және бесмүшелі сақина құрамында (фуранды фрагмент), ал күкірт – тек бесмүшелі сақина құрамында (тиофенді фрагмент) кездеседі /4/.

Коксохимиялық шайырдан мотор отындарын алу мақсатында зертханалық қондырғыда 5,0 МПа қысымда, 420°C температурада 1 сағат аралығында термиялық өңделді. Кейінгі тәжірибелер осы өңделген шайырда жасалды. Өңделген шайыр молибденқұрамды $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ суспензирленген катализаторлар гидрленді. Сутекті тасымалдағыш донор ретінде қайнау температурасы $>320^\circ\text{C}$ мұнайдың дистилляттық фракциясы қолданылды.

Коксохимиялық шайырдың органикалық массасы ароматты табиғаты бар жоғары молекулалы қосылыстардан және гетероатомдардан құралған асфальтенге айналуы сұйылтудың бастапқы сатысы болып табылады. Бұл кезде түзілген радикалды фрагменттер полимерленуі немесе сутекті қосып алып тұрақты өнімдерге айналуы мүмкін. Бұл жағдайда процестің селективтілігі катализатор табиғатымен анықталады.

Коксохимиялық шайырды гидрогендеудің оптималды жағдайларын анықтау мақсатында процеске температураның және катализатор массасының әсері зерттелінді. Коксохимиялық шайырды супензирленген катализаторлар және сутек доноры қатысында гидрлеу нәтижелері 1 кестеде берілген. Сутекті тасымалдағыш донор ретінде қайнау температурасы $>320^\circ\text{C}$ мұнайдың дистилляттық фракциясы қолданылды.

1 кесте – Коксохимиялық шайырды супензирленген катализаторлар қатысында гидрлеу нәтижелері

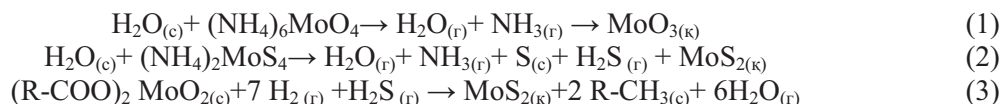
Катализатор	Температура, °C	Сұйық өнімдер шығымы, мас. %			$\Sigma\text{CӨ}$	Газ шығымы, мас. %	Қалдық, мас. %	Шығын, мас. %
		180°C дейін	180-250°C	250-320°C				
Сұйық өнімдер шығымына температураның әсері								
Катализаторсыз	400	7,80	15,30	24,0	47,1	7,25	27,0	17,5
0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350	4,25	6,45	23,3	33,9	4,00	44,2	15,8
	400	14,7	18,7	31,7	65,2	10,80	17,5	6,00
	450	10,3	7,60	13,7	31,6	27,00	27,3	13,0

Кестеден көрінгендей, 400°C температурада 0,05 мас.% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ катализаторы қатысында алынған жалпы сұйық өнімдер шығымы катализатор қатысынсыз алынған өнімдер шығымымен салыстырғанда 47,1 мас. % -дан 65,2 мас. % -ға артқан.

Сұйық өнімдер шығымы процесс температурасын 400°C-тан 450°C-ға арттырған сайын 65,2 мас. % -дан 31,6 мас. % -ға төмендеген. Сұйық өнімдер шығымының процесс температурасын арттырған сайын төмендеуін газтәрізді өнімдердің түзілуін арттыратын крекинг процесінің терең жүруімен түсіндіруге болады.

Никельдің, кобальттың және темірдің сульфидтері көмірді гидрогендеуде және көмірдің, мұнайдың ауыр фракцияларын гидрокрекингтеуде кеңінен қолданылады. Катализатор ретінде алынған бастапқы қоспаны реакция температурасына дейін қыздырғанда ыдырап, ыдырау өнімдері сульфидирленіп, қажетті құрамды каталитикалық активті фаза түзеді.

Процесс жағдайында жүретін реакциялар:



Шикізатты тәжірибе температурасына дейін қыздырғанда қатты бөлшектер газ фазасының компоненттерімен (сутек және күкіртсутек) әрекеттесіп, нәтижесінде катализдік активті фаза молибден сульфидін түзеді.

Сонымен, коксохимиялық шайырдан сұйық отындар алуда оптималды температура 400°C болатындығы анықталды. Сұйық өнімдер шығымына катализатор мөлшерінің әсері 2 кестеде берілген.

Сұйық өнімдер шығымына катализатор мөлшерінің әсері

Катализатор	Темпе-ра-тура, °C	Сұйық өнімдер шығымы, мас. %			$\Sigma\text{CӨ}$	Газ шығы-мы, мас, %	Қалдық, мас, %	Шығын, мас, %
		180°C дейін	180-250°C	250-320°C				
Сұйық өнімдер шығымына катализатор мөлшерінің әсері, мас. %								
Катализаторсыз	400	7,80	15,3	24,0	47,1	7,25	27,0	17,5
0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350	4,25	6,45	23,3	34,0	4,00	44,2	15,8
	400	14,7	18,7	31,7	65,2	10,8	17,5	6,00
	450	10,3	7,60	13,7	31,6	27,0	27,3	13,0
0,1 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	400	10,6	22,0	29,0	60,1	4,60	11,2	23,4
	350	6,29	7,13	11,6	25,0	26,0	33,0	16,0

Кестеден көрінгендей, катализатор мөлшерін 0,5 мас. % -тен 0,1 мас. % -ға арттырған сайын 400°C температурада жалпы сұйық өнімдер шығымы 65,2 мас. % -дан 60,1 мас. % -ға, соның ішінде бензин фракциясы 14,7 мас. % -дан 10,6 мас. % -ға дейін, ал 450°C температурада 31,6 мас. % -дан 25,0 мас. % -ға, соның ішінде бензин фракциясы 10,3 мас. % -дан 6,29 мас. % -ға дейін төмендеген. Сұйық өнімдер шығымының процесс температурасын арттырған сайын төмендеуін газтәрізді өнімдердің түзілуін арттыратын крекинг процесінің терең жүруімен түсіндіруге болады. Сонымен, эксперименттік талдау нәтижелері бойынша коксохимиялық шайырдан сұйық отындар алуда оптималды катализатор мөлшері 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ болатындығы анықталды.

Табиғи сутек донорларын қолдану сутекті алу сатысынсыз процесті жүргізу сызба-нұсқасын қарапайымдауға және молекулярлы сутекті қолдануды қажет етпейтіндей салыстырмалы жұмсақ жағдайда жүргізуге мүмкіндік береді. Шикізат құрамындағы сутек доноры би, үшциклді ароматты көмірсутектердің туындылары түрінде шикізат құрамындағы қанықпаған қосылыстарға сутекті тасымалдау арқылы мультимерлерінің деструкциясы кезінде түзілетін радикалды сипаттағы өнімдерді тұрақтандырады. Сутек қысымының төмен болуы шикізаттың жеңіл фракцияға терең айналуына мүмкіндік береді.

Сонымен коксохимиялық шайырды суспензияланған катализатор қатысында өндеудің жаңа әдісі ұсыну отын және химия өндірістерінің басты даму бағыттарының бірі болып саналады.

Әдебиеттер

- 1 Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков // Российский химический журнал.-1994.- т. XXXVIII.-№5.-С.100-104
- 2 Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Озеренко А.А., Шпирт М.Я. Основы синтеза и применения псевдогомогенных катализаторов для гидрогенизации углей и нефтяного сырья // Химия твердого топлива. - 2007. - №1. – С. 35-42.
- 3 Смирнов В.К., Ирисов К.Н., Мотов М.В. и др. Новые катализаторы легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №2.-С.18-20.
- 4 Каирбеков Ж.К., Купчишин А.И., Смағұлова Н.Т., Досмайл Т.Ш. Шұбаркөл көмірін жартылай кокстеуден алынған шайырдың құрамы және химиялық өзгерісі // ҚазҰУ хабаршысы. Химия сериясы. – 2009. – №1 (49). – Б.129-132.

ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смағұлова, Т.Ш. Досмайл

Определена физико-химические показатели, углеводородный состав первичный смола полученный из угля месторождению Шубаркол. Разработана новая концепция переработка коксохимической смолы в присутствии суспензированных Мо-содержащих катализаторов получением качественных моторных топлив с высоким выходом.

RECEPTION MOTOR FUEL FROM COKE CHEMICAL PITCH

Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, T.S. Dosmal

Witch received of coal a deposit of Shubarkol is defined physical and chemical indicators, hydrocarbonic structure primary. The new concept processing coke chemical pitches in presence suspension Mo-containing catalysts by reception qualitative motor fuel with a high exit is developed.

ӘОЖ 547.592:665.77

КОКСОХИМИЯЛЫҚ ШАЙЫРДАН АЛЫНҒАН ӨНІМНІҢ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, Т.Ш. Досмайл

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті. Химия факультеті. Алматы.
nazym.smagulova@mail.ru**

Коксохимиялық шайыр дистилляттарын 0,05 мас. % $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ катализаторы қатысында гидрлеу арқылы ароматты, нафтенді көмірсутектерге бай сұйық отын алу мүмкінділігі көрсетілді.

Коксохимиялық шайырдан алынатын мотор отындарының шығымын, сапасын арттыруда және өңдеу қалдықтарынан сапалы өнімдер алуда жаңа ұтымды каталитикалық процестерді қолданудың практикалық құндылығы жоғары болып табылады. Қазіргі таңда қоршаған ортаны аз ластайтын жеңіл мұнай өнімдеріне және сапалы химиялық өнімдерге деген сұраныстардың артуы көмірсутекті шикізаттарды терең өңдеу процестерін дамытуды талап етеді. Шикізат ретінде көмірлі дистилляттарды пайдаланғанда, сондай-ақ мұнай фракциясындағы О-, N-, S- құрамды және қанықпаған қосылыстарды жою үшін мұнай өңдейтін өнеркәсіптерде гидроизомеризация және гидрокрекинг, гидротазалу сияқты каталитикалық процестерді қолдану өзекті мәселе екені белгілі. Химия және мұнай өңдейтін өнеркәсіптерде көбінесе Ni- Реней және никель-алюминий құймасының негізіне модифицирленген қаңқалы катализаторлар қысқа көміртек-көміртек байланыстарын гидрлеуде, >C=O- топты, нитро-, нитроза және басқа азот қосылыстарын тотықсыздандыруда, ароматты сақинаны, гетероциклді қосылыстарды гидрлеуде, десульфирлеуде, дегалоидтауда, гидрогенолиз және циклизация және т.б. реакцияларда активті болып саналады /1-3/.

Коксохимиялық шайырдан $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ катализаторы қатысында алынған бензин фракциясының құрамында ароматты көмірсутектердің және оттегі құрамды қосылыстардың мөлшері төмендегенімен мотор отынына қойылатын талаптарды қанағаттандырмайды. Сол себептен шайырдан алынған сұйық өнімдерді тікелей мотор отыны ретінде қолдануға болмайды.