

Мержанов // Наука-производству. –1998, – №3 (5), – С. 30 – 41.

4. Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Мылтыкбаева М.З. Гидрирования бутиндиола-1,4 до бутанндиола-1,4 на светлых никелевых катализаторах Ti,Mo. ВестникКазНУ, Сер.хим. -№ 1 (53). -2009. – С.32-34.

БУТИНДИОЛ-1,4 ГИДРЛЕУ ПРОЦЕССИНЕ МНХ, НХ, СКН-39Н ӨНДІРІСТІК КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ ӨАТЫСЫНДА КЕҢЕЙТІЛГЕН СЫНАҚ ЖҮРГІЗУ НӘТИЖЕЛЕРІ

Ж.Қ.Қайырбеков, Қ.Қ.Қатаева, Ж.К.Мылтықбаева, М.З.Есеналиева

Берілген жұмыста лабораториялық зерттеу негізінде бутиндиол-1,4 гидрлеу процессіне кеңейтілген сынақ откізілді. Кеңейтілген сынақ қорытындысы бойынша СКН-39 катализаторының, бутиндиол-1,4 гидрлеу процесінде, талгампаздығы мен шыққан өнімнің тазалығы жоғары екені анықталды.

CARRYING OUT OF THE INTEGRATED TESTS OF HYDROGENATION PROCESS OF BUTINDIOL-1.4

Z.K.Kairbekov, K.K.Kataeva, M.Z.Esenaliev, Z.K.Myltykbaeva

The present work is devoted carrying out the integrated tests I am based on laboratory research. Results of the integrated tests have shown that at use floatable CKN-39 the catalyst in the of hydrogenation butindiol-1.4 selectivity of process raises.

УДК 547. 592: 665.77

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА В ПРОЦЕССАХ ГИДРОЧИСТКИ И ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ

Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смагулова, Т.Ш. Досмаил, М.З. Есеналиева, Ж. Мунайпасов

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

Установлено влияние водяного пара на выход химических продуктов гидродеалкилирования смеси фракций смолы с т.кип. 180-230⁰С и сырого коксохимического бензола.

При предварительной гидроочистке коксохимического сырья, содержащего нафталин, под давлением водорода около 4,0 МПа может происходить частичное гидрирование нафталина в декалин и тетралин, которые на высокотемпературной стадии процесса могут подвергаться деструкции, что приведет к потери ценного химического продукта.

В [1] показано, что при гидрировании 20 %-ного раствора нафталина в бензол последний не подвергается изменениям, тогда как нафталин на 68,7% превращается в тетралин. В то же время отмечается, что при каталитическом гидрировании раствора бензола и 2-метилнафталина степень превращения последнего в 2- метилтетралин составила 45 %, а в присутствии водяного пара (20% от сырья) – 20,0 %. Бензтиофен (примесь 0,5 %) количественно превращается в этилбензол в обоих случаях. Делается вывод о том, что водяной пар, блокируя активные центры катализатора, препятствует протеканию реакций гидрирования нафталинового кольца, но не влияет на гидрогенолиз бензтиофена.

Для определения влияния добавок 20,0 % водяного пара на процесс

гидродеалкилирования коксохимического сырья нами были проведены опыты по гидродеалкилирования гидроочищенной смеси коксохимической смолы в присутствии катализатора 5 % Мо+цеолит под давлением водорода 4,0 МПа, 400⁰С.

Таблица 1 – Результаты каталитической гидрогенизации гидроочищенного сырья. Условия: 4,0 МПа, 400⁰С, катализатор 5 % Мо+цеолит

Показатели	Гидроочи- щенное сырье	Без водяного пара	Добавка 20% водяного пара
Выход, мас. % от сырья, в том числе:	-	24,2	21,2
Фракций с т.кип. до 200 ⁰ С	-	14,1	13,6
180-230 ⁰ С	100,0	29,4	40,1
> 230 ⁰ С			
гидрогенизата	-	67,7	74,9
Характеристика фракций с т.кип. 200-230 ⁰ С			
Плотность, ρ_4^{20}	0,9360	0,9291	0,9186
Элементный состав, мас. %			
С	89,11	91,00	90,35
Н	10,50	8,82	9,40
S	0,36	0,14	0,10
Коксообразование, мас.%	-	0,33	0,25
Содержание нафталина во фракции, мас.% с т.кип. 200-230 ⁰ С	-	62,2	56,6
Характеристика фракций с т.кип. > 230 ⁰ С			
Плотность,	-	1,0040	0,9774
Элементный состав, мас.%			
С	-	91,70	90,80
Н	-	8,14	9,05
S	-	0,16	0,06
Фракционный состав, мас.%			
н.кип., ⁰ С	-	243	245
10 % выкипает при температуре	-	246	250
20%	-	251	252
50%	-	256	259
80%	-	281	281
90%	-	311	298
95%	-	343	318
95,7%	-	348	319

Установлено, что при подаче водяного пара (20 % от сырья) уменьшается превращение сырья (содержание остатка с т.кип. выше 230 ⁰С увеличивается с 29,4 до 40,1 %, соответственно), уменьшается образование нафталина. Полученные гидрогенизаты (табл.1) существенно отличаются по своим показателям. Особенно это относится к фракциям с т.кип. выше 230⁰С, которые более ароматизированы в случае гидрогенизации с добавками водяного пара. Наконец, в присутствии водяного пара наблюдается более глубокое обессеривание исходного сырья.

В результате проведенных экспериментов установлена положительная роль водяного пара в отношении тормозящего влияния на реакции, сопровождающиеся образованием высокомолекулярных соединений, являющихся источником углистых отложений.

Учитывая повышенную способность воды к хемосорбции на оксидах типа оксида алюминий являющемся носителем катализатора, можно предположить, что водяной пар, с

одной стороны, блокирует наиболее мелкие поры катализатора, удаление продуктов реакции из которых наиболее затруднено, а с другой – способствует их десорбции из крупных пор, тем самым уменьшая вероятность развития реакций полимеризации реакционноспособных промежуточных продуктов гидрокрекинга и гидродеалкилирования [2,3].

В таблице 2 приведены результаты по некаталитической гидродеалкилирования гидроочищенной смеси при 4,0 МПа, 400⁰С.

Анализ табл. 2 показывает, что в указанных условиях достигается практически одинаковая степень превращения сырья в легкокипящие фракции (т.кип. до 200⁰С) и нафталин. Однако, в гидрогенизате, полученном без водяного пара, содержится больше высококипящих фракций, а остатки с т. кип. выше 230⁰С более ароматизированы.

Это свидетельствует в пользу предположения о локализирующей роли водяного пара в отношении вторичных реакций углеводородных радикалов, образующихся при деструкции углеводородов сырья, которые являются источником коксообразования. Химический состав полученных гидрогенизатов с т. кип. до 300⁰С также различается (табл. 3).

Таблица 2 – Результаты гидродеалкилирования гидроочищенного сырья без катализатора. Условия: 4,0 МПа, 400⁰С

Показатели	Гидроочи- щенное сырье	Без водяного пара	20 % водяного пара
Выход гидрогенизата, мас. % от сырья в том числе:	-	68,1	69,1
Фракций с т.кип. до 200 ⁰ С	-	12,3	11,5
200-230 ⁰ С	5,0	18,7	18,1
> 230 ⁰ С	95,0	39,5	37,1
Характеристика фракций с т.кип. 200-230 ⁰ С			
Плотность, ρ_4^{20}	0,9400	0,9790	0,9753
Йодное число, г/100 г топливо	-	12,00	12,60
Содержание нафталина во фракции с т.кип. 200-230 ⁰ С, %	-	84,5	84,3
Характеристика фракций с т.кип. > 230 ⁰ С			
Плотность,	-	1,0080	0,9960
Элементный состав, мас.%			
С	-	92,40	91,52
Н	-	7,66	8,17
Фракционный состав, мас.%			
н.кип., ⁰ С	-	99	95
10 % выкипает при температуре	-	168	172
20%	-	208	210
50%	-	234	235
80%	-	254	255
90%	-	269	268
95%	-	292	279
95,7%	-	323	301

В составе гидрогенизата, полученного в присутствии водяного пара, присутствует больше бензола и толуола, меньше алкилнафталинов, главным образом монометилнафталинов, которое в большей степени превращаются в нафталин.

Таким образом, на основании проведенных исследований по изучению роли водяного пара в процессе некаталитической гидрогенизации ароматизированных экстрактов можно констатировать, что добавка водяного пара положительно влияет на образование бензола и

толуола, но не способствует увеличению выхода нафталина.

Таблица 3 – Химический состав полученных гидрогенизатов с т.кип. до 150⁰С и с т.кип. 230-300⁰С

Показатели	Без водяного пара	20 % водяного пара
Групповой состав фракции с т.кип. до 150 ⁰ С:		
Бензол	23,30	32,70
Толуол	36,80	39,50
Ксилолы+этилбензол	33,20	22,40
Парафино-нафтеновые и непредельные углеводороды	6,70	5,40
ИТОГО	100,00	100,00
Групповой состав фракции фракции с т.кип. 200-230 ⁰ С, %:	10,40	8,90
1-метилнафталин	29,90	24,90
2-метилнафталин	5,20	4,20
2,6- и 2,7- диметилнафталины	11,90	9,80
1,6- и 1,7- диметилнафталины	12,50	11,4
2,3-, 1,4- и 1,7- диметилнафталины	7,00	6.60
ИТОГО	76,90	65,80

Литература

1. Кричко А.А. Высокотемпературная гидрогенизация дистиллятных продуктов нефтного и угольного происхождения при невысоком давлении как метод производства ароматических углеводородов: дисс...докт.техн.наук. – М.:ИГИ, 1967.-473 с.
2. Кричко А.А., Садыкова С.Р., Иванова Т.С. Высокотемпературная гидрогенизация этилбензола и изопропилбензола // Тр. ИГИ.-т.ХХVIII.-вып.2.-1972.-С.23-28
3. Кричко А.А., Панова Е.Г., Камбаров Ю.Г., Алиев Р.М. Изучение гидрогенизационных превращений толуола // Азербайджанский химический журнал.-1973.-№1.-С.9-11

ГИДРОТАЗАЛАУ ЖӘНЕ ГИДРОДЕАЛКИЛИРЛЕУ ПРОЦЕСТЕРІНДЕ СУ БУЫН ҚОЛДАНУ

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, Т.Ш. Досмаил, М.З. Есеналиева, Ж. Мұнайтпасов

Шикі коксохимиялық шайырмен қайнау температурасы 180-230⁰С шайыр фракцияларының қоспасын гидродеалкилирлеуде химиялық өнімдердің шығымына су буының әсері зерттелді.

APPLICATION OF WATER VAPOR IN PROCESSES HYDROTREATED AND HYDRODEALKYLATION

Zh.K. Kairbekov, E.A. Aybakirov, N.T. Smagulova, M. Z. Esenalieva, Zh. Mynaitpasov

Influence of water vapor on an output of chemical products hydrodealkylation mixtures of fractions of pitch with temperture boiling 180-230⁰С and crude benzene is established.