

УДК 547.592:665.77

Ж.К. Каирбеков, *Н.Т. Смагулова, А.Ж. Каирбеков.

Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан г. Алматы
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail:nazym2011@inbox.ru

Технология каталитической переработки коксохимической смолы

Разработана эффективная технология каталитического крекинга высококипящих фракций смолы в присутствии суспензированных каталитических композиций, отличающаяся от применяемой в промышленности тем, что процесс осуществляется непосредственно в реакторе при температуре 420°C. Показано, что при применении катализатора Ba-Al-Si выход жидких продуктов составляет 84,0 мас. %, в том числе выход бензиновых фракций с т. кип. до 180°C составляет 34,0 мас.%, что примерно в 2 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора. Оптимальность катализатора подтверждалась увеличением в составе бензиновой фракции изопарафинов до 59,3 мас. %.

Ключевые слова: катализатор, коксохимическая смола, моторное топливо, суспензия, жидкие продукты.

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, А.Ж. Қайырбеков

Коксохимиялық шайырды каталикалық өңдеу технологиясы

Суспензияланған каталикалық композиция қатысында шайырдың жоғары температурада қайнайтын фракцияларын каталикалық крекингтеудің эффективті технологиясының өндірістен ерекшелігі процестің реакторда 420°C температурада жүргізілуімен негізделді. Ba-Al-Si катализаторы қатысында сұйық өнімдердің шығымы 84,0 мас.%, соның ішінде қайнау температурасы 180°C-қа дейінгі бензин фракциясы 34,0 мас.% құрайды. Бензин фракциясының шығымы катализатор қатысынсыз жүргізілген процеспен салыстырғанда 2 есе жоғары. Катализатордың оңтайлығы бензин фракциясының құрамындағы изопарафин мөлшерінің 59,3 мас.%-ға артуымен нақтыланды.

Түйін сөздер: катализатор, коксохимиялық шайыр, мотор отыны, суспензия, сұйық өнімдер.

Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, A.Zh. Kairbekov

Technology of catalytic processing of chark chemical tar

The effective technology of catalytic cracking of high-boiling fractions of tar in the presence of the suspension catalytic compositions is developed. The technology differs from applied technologies in industry by that the process is carried out directly in the reactor at a temperature of 420°C. It is shown at use of the catalyst Ba-Al-Si the yield of liquid products reaches 84,0 % including an yield of petrol fractions with boiling temperature to 180°C 34,0% that is approximately higher in 2 times, than at process implementation without the catalyst. Optimality of the catalyst was confirmed by increase of petrol fraction of isoparaffin up to 59,3 mas. %.

Key words: catalyst, chemical tar, motor fuel, suspension, liquid products.

Введение

Одним из основных недостатков современных технологий каталитической гидрогенизации высокомолекулярного углеводородного сырья является применение дорогостоящих катализаторов, используемых в нефтеперерабатывающей промышленности. Несмотря на несомнен-

ные успехи применения гетерогенных катализаторов, им присущи определенные недостатки, связанные с их дезактивацией, потерей механической прочности и др.

Для переработки высокомолекулярного углеводородного сырья более эффективны катализаторы, вносимые в технологический процесс в форме высокодисперсных частиц, равномерно

распределенных в объеме сырья. Очевидно, что для обеспечения стабильности подобной системы размеры частиц катализатора должны быть весьма малы, т.е. приближаться к диаметрам частиц в истинных или коллоидных растворах. Поэтому такие каталитические системы можно рассматривать как псевдогомогенные. Известны примеры использования псевдогомогенных катализаторов (ПГК) для гидрокрекинга остатков дистилляции нефтяного сырья. Для этой цели в качестве исходных соединений используются растворимые в сырье нафтенаты молибдена [1], алкилфосфат и сульфонат молибдена [2], эмульсия водного раствора парамолибдата аммония [3] и др.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что переработка высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного и угольного происхождения в компоненты моторных топлив может быть осуществлена с применением каталитического крекинга в присутствии суспензированных катализаторов на основе водорастворимых соединений Mo, Ni, Si и др., а также гидрокрекинга под невысоким давлением водорода [4; 5].

Эксперимент

Опыты с нефтяным пастообразователем в периодическом режиме проводили на разработанной нами установке. Основную часть установки составляет реактор (1) из нержавеющей стали Х18Н10Т объемом 0,25 дм³. Термообогрев реактора (1) осуществляли нагревателем (3) переменного тока. Силу тока регулировали трансформатором (5) и амперметром (4). Контроль температуры во внутренней части реактора осуществляли хромель-копель термопарой (6), регистрацию прибором – КСП-4, шкала ленты которого калибрована по температурам кипения

воды (100°C), плавления олова (232°C), свинца (327°C) и цинка (427°C). Для создания давления в процессе гидрогенизации применяли технический аргон (или водород) из баллона, изменение давления в системе фиксировали образцовым манометром (9).

Смесь смолы, катализатора и пастообразователя, нагретую до 70-80°C, загружали в реактор, который три раза продували аргоном, создавали давление 4-5 МПа, проверяли систему на герметичность и включали нагревательное устройство и КСП-4. При достижении 150°C перед выходом на режим (400-450°C) включали перемешивающее устройство. По манометру фиксировали прирост давления за счет увеличения температуры, выделения газов в процессе ожижения угля. После выдержки в условиях опыта выключали обогрев реактора и охлаждали до 30-32°C. По разности давления ($P - P_{нач}$) определяли количество образовавшегося газа, который через вентиль тонкой регулировки собирали в калиброванный газометр, заполненный насыщенным соевым раствором.

Результаты и обсуждение

Для разработки эффективного процесса каталитического крекинга дистиллятных фракций коксохимической смолы в менее жестких условиях, по сравнению с применяемыми в промышленности, проведены исследования по применению каталитического композита Ba-Al-Si. В качестве носителя использовали нарынкольскую глину.

В ходе исследования влияния компонентных составов на крекирующие свойства катализатора был определен фазовый и исходный состав нарынкольской глины. Исходный состав глины приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав нарынкольской глины

Матрица	Фазовый состав, мас. %					Σ, мас. %
	Глиновые составляющие	SiO ₂	Кальцит	Плагиоклаз	Х-фазы	
Исходный	15	30	28	17	10	100

Как видно из таблицы, основное количество глины составляет SiO₂ до 30 масс.%. Так-

же определен химический состав глины (таблица 2).

Таблица 2 – Исходный химический состав Нарынкольской глины

Матрица	Количество основных компонентов, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп*	Σ, мас. %
Исходный	40,5	11,0	4,10	0,4	21,1	5,51	1,05	2,7	0,1	12,7	98,2
ппп* – потери после прокаливании											

Как видно из таблицы, содержание SiO₂ составляет 40,5 мас. %, содержание Al₂O₃ составляет 11,0 мас. %. Соотношение SiO₂/Al₂O₃ в глине равно ≈ 4.

Ba - Al - Si получали в результате последовательной двухступенчатой активации, на первой стадии которой в состав носителя вводили 20 % раствор NH₄Cl. Ионный обмен катионов NH₄⁺ на алюмосиликатной основе проводили при температуре 350°C в течение 6 часов. А на второй стадии в состав активированного катализатора вводили 2 % раствор BaCl₂, постепенно пере-

мешивая при температуре 250°C в течение 3 часов. В процессе активации Na⁺ замещен частично на NH₄⁺, частично на Mⁿ⁺. Одновалентные катионные формы, например Na⁺, обычно не обладают свойствами твердых кислот и не активны как катализаторы карбоний-ионного типа. Напротив, модификации Ba²⁺ обладают кислотностью, происхождение которой обусловлено «гидролизом катионов» Mⁿ⁺, точнее, диссоциацией молекул воды под действием электростатического поля, создаваемого металлом Mⁿ⁺ при термообработке глины.



Протоны атакуют связи Si-O-Al на участках, свободных от катионов, и образуют структурные OH-группы кислотного характера.

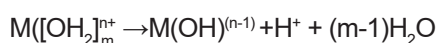
После активации глины для удаления хлорид ионов проводили декантацию. Таким образом, в полученную массу добавляли связующее вещество в количестве 1 г. И формовали в виде цилиндра с диаметром 0,5 см. Алюмосиликатные катализаторы содержат воду, связанную химически и адсорбционную физически. Физически адсорбционная вода понижает активность катализатора, поэтому воду удаляли прокаливанием катализатора при 300-350°.

При активации глины одновременно ионами аммония и бария в его составе формируется кристаллическая фаза, в которую входит максимальное количество ионообменных катионов аммония и бария. Избыточный положительный заряд катионов бария компенсируется в структуре глины гидроксильными анионами. На стадии термической обработки композита происходит разложение аммонийных и гидроксильных групп, в результате чего, в катализаторе генерируются кислотные центры, активирующие деструкцию углеводородных молекул.

Также, увеличение выхода продуктов при промотировании природной глины солями металлов второй группы связано с тем, что при температурной обработке обменные катионы M²⁺ перемещаются из больших полостей, где протекает каталитическая реакция, в недоступные места каркасной решетки глины и стабилизируют ее [6].

С целью определения оптимальных условий каталитического крекинга коксохимической смолы изучено влияние различных факторов: температуры процесса, природы и массы катализатора.

По результатам исследования бензиновая фракция коксохимической смолы содержат в своем составе помимо гетероциклических соединений значительное количество ароматических углеводородов. А по содержанию серы и ненасыщенных соединений бензиновая фракция не полностью соответствует стандартам моторных топлив. Поэтому для увеличения выхода и качества моторных топлив дистилятную фракцию обработанной коксохимической смолы использовали как сырье для процесса каталитического крекинга.



Анализ опубликованной литературы по проблеме переработки высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного и угольного происхождения показывает, что для указанной цели эффективными являются каталитический крекинг и гидрогенизационные процессы под невысоким давлением водорода (4-5 МПа) [7].

Каталитический крекинг фракций смолы с

температурой кипения 180-320°C проводили в реакторе под давлением 3 МПа и при температуре 350-450°C без и в присутствии катализатора. При этой температуре реактор выдерживали в течение 15 мин. Результаты каталитического крекинга высококипящих фракций коксохимической смолы в присутствии суспензированной каталитической композиции приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты каталитического крекинга высококипящих фракций смолы в присутствии суспензированного катализатора. Условия: 420°C, $P_{\text{раб.}} = 3$ МПа, $\tau = 15$ мин.

Показатели	Без катализатора	Ва –Al-Si:H ₂ O = 1:10
	Взято, мас. %	
Сырье	100	99,01
Водный раствор катализатора	100	0,99
ИТОГО	100	100
Жидкие продукты	33,9	84,0
Газ, в том числе:	5,2	8,8
C ₁ -C ₄	5,5	4,2
CO	0,04	2,1
CO ₂	0,05	2,5
Вода+потери	2,1	7,2
ИТОГО	100	100
Плотность, ρ_4^{20}	1,01	0,9010
Фракционный состав, мас. %		
н. кип., °C	38	48
до 180°C	6,25	34,0
180-250°C	10,45	19,9
250-320°C	17,2	30,1
Иодное число во фракциях ст. кип., °C		
до 180°C	43,5	23,0
Содержание ароматических углеводородов во фракции, мас. % с т. кип.		
до 180°C	17,2	23,26
Степень превращения сырья в дистиллятные фракции с т. кип. до 320°C, мас. %	51,4	69,0

Как видно из таблицы, по сравнению с процессом, проведенным без катализатора, степень превращения фракций с т. кип. выше 320°C изменяется от 51,4 до 69,0 мас.%. Выход бензиновых

фракций с т. кип. до 180°C при применении Ва-Al-Si: H₂O составляет 34,0 мас. %, что примерно в 2 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора (6,25 %). Аналогичные

закономерности отмечены при превращении высококипящих фракций смолы в дизельные фракции с т. кип. 180-320°C, выход которых при применении суспензированного катализатора примерно в 2,5-3 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора.

Содержание ароматических углеводородов во фракциях с т. кип. 180°C, полученных с применением Ва-Al-Si:H₂O=1:10 составляет 23,26 мас. %, что существенно ниже, чем при промышленном каталитическом крекинге.

Жидкие продукты, полученные при крекинге высококипящих фракций смолы, являются сложной смесью углеводородов. Качественный и количественный углеводородный состав бензина был исследован методом газожидкостной хроматографии. Физико-химические показатели и групповой состав дистиллятных фракций, полученных на катализаторе Ва -Al-Si приведены на таблице 4.

Таблица 4 – Результаты крекинга высококипящих фракций смолы в зависимости от температуры. Условия: давления 3 МПа, катализатор Ва-Al-Si: H₂O = 1:10

Показатели	Дистиллятные фракции		
	80-180°C	180-250°C	250-320°C
Без катализатора			
Плотность, 20°C, г/см ³	1,01	1,08	1,23
Показатель преломления, n _d ²⁰	1,6558	1,5923	1,6725
Групповой углеводородный состав, %			
Парафин	55,4	16,02	16,42
Изопарафины	10,14	14,65	13,75
Ароматика	17,2	55,40	47,40
Нафтенy	1,4	10,85	11,98
Олефины	2,3	3,08	1,443
Циклоолефины	0,48	-	-
Содержания серы, %	0,07	0,09	0,11
Иодное число J ₂ /100 г.	43,5	42,35	10,47
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4 H ₂ O			
Плотность, 20°C, г/см ³	0,90	1,00	1,12
Показатель преломления, n _d ²⁰	1,48	1,43	1,55
Групповой углеводородный состав, %			
Парафин	10,22	20,94	17,82
Изопарафины	32,3	27,23	25,36
Ароматика	37,6	35,5	40,40
Нафтенy	10,68	15,25	16,03
Олефины	6,42	1,08	0,388
Циклоолефины	0,48	-	-
Содержания серы, %	0,02	0,08	0,03
Иодное число J ₂ /100 г.	42,67	36,57	32,51
Катализатор Ва-Al-Si			
Плотность, 20°C, г/см ³	0,90	1,00	1,12
Показатель преломления, n _d ²⁰	1,39	1,42	1,49
Групповой углеводородный состав, %			
Парафин	6,73	16,45	18,82
Изопарафины	59,3	18,32	15,36
Ароматика	23,26	39,10	50,00
Нафтенy	8,03	10,25	14,53
Олефины	1,42	2,48	1,39
Циклоолефины	0,349	-	0,35
Содержания серы, %	0,01	0,02	0,026
Иодное число J ₂ /100 г.	23,0	36,57	32,51

Как видно из таблицы, по сравнению с бензиновой фракцией, полученной на Mo-содержащих катализаторах в составе бензиновой фракции полученной на Ba-Al-Si катализаторе, содержание изопарафина увеличилось от 32,3 мас.% до 59,3 мас.%, а содержание парафинов уменьшилось от 10,23 мас. % до 6,73 мас. %, ароматика от 37,6 мас.% до 23,26 мас. %.

Оптимальность катализатора подтверждается увеличением в составе бензиновой фракции

изопарафинов соответственно до 59,3 мас.%. По результатам группового углеводородного анализа при крекинге дистиллятных фракций коксохимической смолы в присутствии суспензированного катализатора можно получить жидкое топливо, насыщенное изопарафиновыми углеводородами.

На основе результатов исследования предложена принципиальная схема переработки коксохимической смолы (рисунок 1).

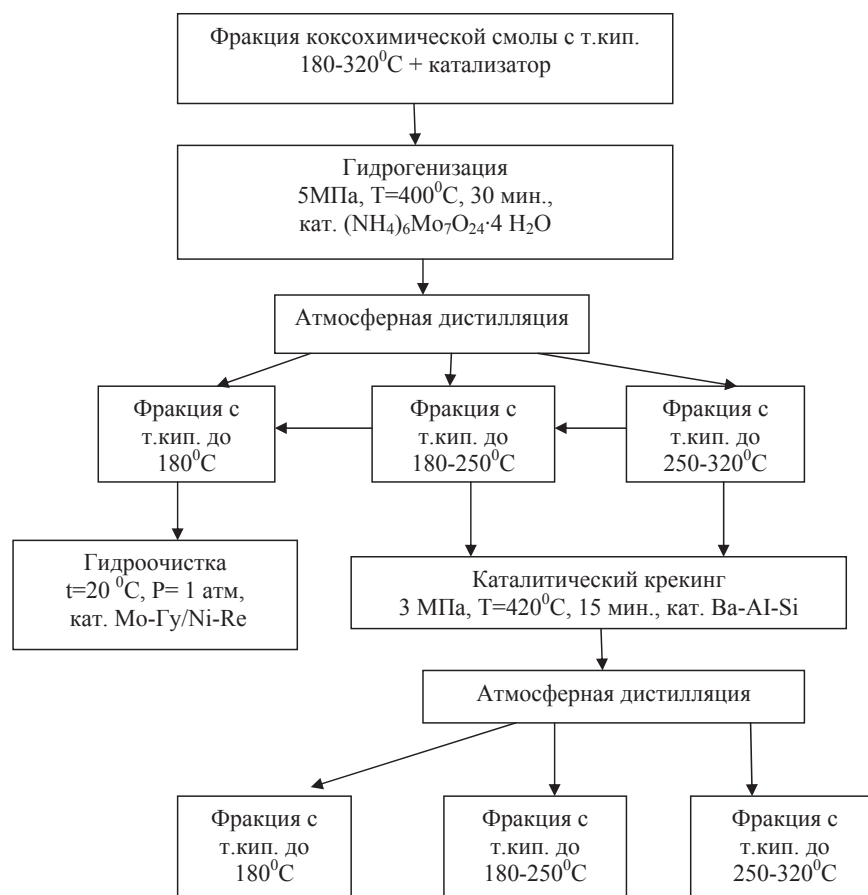


Рисунок 1 – Принципиальная схема переработки коксохимической смолы

Выводы

Анализ опубликованной литературы по проблеме переработки высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного и угольного происхождения в моторное топливо и химические продукты показывает, что для указанной цели эффективными являются каталитический крекинг и гидрогенизационные процессы под невысоким давлением водорода (3 МПа). Полученные результаты свидетельствуют о том, что

микроколичества катализатора, находясь в сырье позволяют достаточно эффективно осуществлять крекинг высокомолекулярного нефтяного сырья в компоненты моторных топлив.

Таким образом, разработана эффективная технология каталитического крекинга высококипящих фракций смолы в моторное топливо в присутствии катализатора Ba-Al-Si, отличающаяся от применяемой в промышленности тем, что процесс осуществляется при температуре 420°C, времени контакта 15 мин и давлении 3 МПа.

Литература

- 1 Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. и др. О регенерации молибденосодержащих катализаторов гидрогенизации угля // Обзоры «Современные проблемы химии и химической промышленности». Москва, 1982. – С.61.
- 2 Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал, 1973. – №1. – С.9-12.
- 3 Кричко А.А., Неведов Б.К., Ландау М.В. Гидрогенизация продуктов ожижения угля на НВС катализаторе // Химия твердого топлива, 1990. – №2. – С.66-69
- 4 Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Мололетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности, 2007. – №2. –С.30-36
- 5 Ландау М.В., Кругликов В.Я. Принципы подбора сероустойчивых катализаторов для гидрогенизационных процессов нефтепереработки. – Новосибирск.: Ин-т катализа СОРАН, 1979. – С.108-109.
- 6 Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
- 7 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.

References

- 1 Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., ShpritsM.Ya. i dr. About regeneration of molibdensoderzhashchy catalysts of a hydrogenation of coal. [O regeneratsii molibdensoderzhashchikh katalizatorov gidrogenizatsiuglya]. Reviews: Modern problems of chemistry and chemical industry. Moscow, 1982. 61p.
- 2 Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., ShpritsM.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotka uglei dlya polucheniya sinteticheskikh topliv]. *Azerbaidzhan khimicheskii zhurnal – Azerbaijan chemical magazine*, 1973, no. 1. P 9-12.
- 3 Krichko A.A., Nefedov B.K., Lahdau M.V. Hydrogenation of products of liquefaction of coal on NVS the catalyst. [Gidrogenizatsiya produktov ozhizheniy ugliya na NVS katalizatore]. *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 1990, no. 2. P. 66-69.
- 4 Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekel L.A., Maloletnev A.C. i dr. Pseudo-homogeneous catalysts, synthesis and features of formation. [Psevdogomogennyye katalizatory, sintez i osobennosti formirovaniya]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in the industry*, 2007, no. 2. P. 30-36.
- 5 Lahdau M.V., Kruglikov V.Ya The principles of selection of seroustoychivy catalysts for hydrogenation processes of oil processing. [Printsipy podvora seroustoichivykh katalizatorov dlya gidrogenizatsionnykh protsessov neftepererabotki]. Novosibirsk.:Ying t of COPAH catalysis, 1979. P. 108-109.
- 6 Sukhanov V.P. Catalytic processes in oil processing. [Kataliticheskie protsessy v neftepererabotke]. Moscow: Chemistry, 1979. 344 p.
- 7 Smirnov V.K., Irisov K.N., Motov M.V. I dr. New catalysts of easy hydrocracking of vacuum distillate. [Novye katalizatory legkogo gidrokrekinga vakuumnogo distillyata]. *Khimia i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and technology of fuels and oils*, 2010, no. 2. P. 18-20.