

УДК 547.592:665.77

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

Каталитическая переработка дистилятных фракций коксохимической смолы

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан. г. Алматы

*E-mail: nazym2011@inbox.ru

Каталитическая переработка дистилятных фракций коксохимической смолы

Аннотация. Разработан и синтезирован высокоэффективный катализатор для процессов гидроочистки и облагораживания коксохимической смолы путем нанесения комплекса Мо-Гумат на поверхность скелетного никеля. На 5% Мо-Гу/Ni-Re катализаторе выход бензиновой фракции возрастает до 33%. При этом наблюдается изменение углеводородного состава бензиновой фракции. Определены групповой и индивидуальный углеводородный состав дистилятов коксохимической смолы прямой перегонки и гидрированной на 5% Мо-Гу/Ni-Re, с температурой кипения от 180°C до 320°. В составе легкокипящей фракции по сравнению с прямой перегонкой наблюдается снижение парафинов с 77,2% до 1,8%, нафтеновых и олефиновых углеводородов с 0,2% до 0,1%, повышение изопарафинов с 15,9% до 85,8%, количество ароматических углеводородов с 6,2% до 11,4%. Показана возможность получения моторного топлива, отвечающего экологическим стандартам.

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

Введение

Постоянно растущий спрос на легкие нефтепродукты, в меньшей степени загрязняющие окружающую среду, и высококачественные химические продукты обуславливает дальнейшее развитие процессов глубокой переработки высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного (т.кип. 360-520°C и выше 520°C) и угольного (коксохимическая смола) происхождения. Ужесточение требований к качеству получаемых продуктов приводит к значительным изменениям технологических схем и разработке новых процессов переработки указанных видов сырья. Несмотря на многочисленные работы в этой области, до настоящего времени не разработано простой и эффективной технологии, позволяющей квалифицированно использовать остаточные фракции нефтепереработки и углеродпереработки, являющиеся трудноперерабатываемым сырьем. В результате сотни млн.т высококипящих продуктов продолжают использоваться не для увеличения производства моторных топлив, а в качестве котельных топлив или сырья для производства битума и кокса [1].

Коксохимическая смола, состоящая в

основном из конденсированных ароматических углеводородов и др. высокомолекулярных соединений, также относится к трудноперерабатываемому сырью. В промышленности смолу подвергают обезвоживанию и дистиляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки получают бензол, нафталин, фенолы, пиридиновые основания и др. химические продукты. Каждая стадия выделения химических продуктов сопровождается применением повторных дистиляций, большим расходом тепла и реагентов, потерей ценных продуктов [2].

Поэтому, разработка новых эффективных каталитических процессов, соответственно, для переработки вакуум-газойлевых фракций нефти в компоненты моторных топлив и коксохимической смолы для увеличения выхода и повышения качества получаемых химических продуктов является актуальной задачей, имеющей большую теоретическую и практическую значимость [3].

Экспериментальная часть

Для приготовления скелетных никелевых катализаторов, навеску измельченного фракции

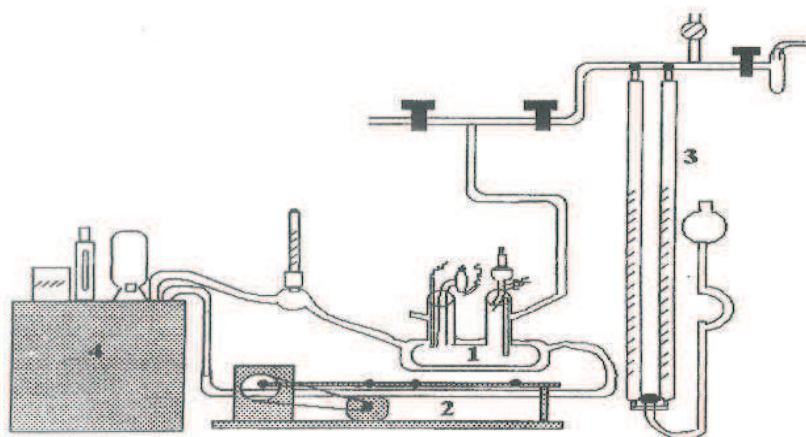
порошкообразного сплава от 0,06 до 0,20 мм обрабатывают 20 %-ным раствором КОН при температуре кипящей водяной бани в течение 2-х часов. Отмывку полученных катализаторов от щелочи проводили дистиллированной водой декантацией 5-6 раз, до отрицательной реакции на OH^- ионы в промывной воде.

Анализ дистиллятной фракций коксохимической смолы проводился на хроматографе Specord-M-80 спектрометр с капиллярной колонкой с использованием пламенно-ионизационного детектора. Неподвижной фазой являлся сквалан – индивидуальный третерпеновый углеводород. Длина колонки 100 метров. Газ-носитель – аргон, в качестве вспомогательного газа-носителя использовался водород. Ввод пробы проводился микрошприцом «Газохром 101» вместимостью 1 мкл, с отбором 0,5 мкл для анализа при температурах 30°C, 50°C, 80°C, 100°C. Индексы удерживания и времени мертвого объема вычислялись на ПК IBM-386SX по специально составленной программе. Для расчета количественного содержания компонентов хроматограммы при $T = 30\text{--}55^\circ\text{C}$ и при $T = 100^\circ\text{C}$ – после октана до конца кипения фракции.

Гидрирование органических соединений проводится на лабораторной установке для жидкофазной гидрогенизации. Основными частями установки для гидрирования в жидкой фазе (рисунок 1) является термостатированная

«утка» с устройством для измерения потенциала катализатора по методике, предложенной Д.В. Сокольским и В.А. Друзем.

Опыты по гидрированию проводятся в следующем порядке. «Утку» укрепляют на качалке и перед проведением опыта проверяют на герметичность. После установления герметичности системы навеска катализатора, внесенная в «утку», заливается определенным объемом растворителя. Объем растворителя и гидрируемого вещества должен составлять не более 1/3 объема «утки» с тем, чтобы обеспечить протекание реакции в отсутствие внешедиффузионного торможения. «Утка» присоединяется к газовым бюреткам и система промывается одним литром водорода. Затем при встряхивании проводится насыщение катализатора водородом в течение одного часа. Устанавливается стационарный водородный потенциал. По окончании насыщения в каталитическую утку в противотоке водорода через воронку вносится определенное количество гидрируемого вещества. Утка соединяется с бюреткой, производится отчет нулевого уровня водорода. Началом опыта считается момент пуска мотора качалки. Через определенные промежутки времени, в зависимости от скорости реакции, проводится измерение количества поглощенного водорода и потенциала катализатора. Окончание гидрирования определяют по прекращении поглощения водорода.



1 – «утка»; 2 – качалка; 3 – бюретка; 4 – термостат.

Рисунок 1 – Установка для жидкофазного гидрирования

Методом хроматомасс-спектрологии проанализированы три фракции исходной смолы ТОО «Сары-Арка» с $T_{\text{кип}}$: до 180, 180-230 и 230-280°C. Хроматограммы приведены на рисунке

2,3,4 В составе дистиллятов с $T_{\text{кип}}$ до 180°C идентифицированы бензол и его метил-, этил- и пропилпроизводные. В составе фракции с $T_{\text{кип}}$ 180-230°C обнаружены следы этих сое-

динений ($< 0,1$ мас.%). Эта фракция по своему химическому составу состоит в основном из триметил- и этилпроизводных бензола, фенола и его метилпроизводных. Во фракции с

$T_{\text{кип}} 180-230^{\circ}\text{C}$ идентифицированы также инден, нафталин и их алкилпроизводные, а также в небольшом количестве дифенил, аценафтен и дибензфуран.

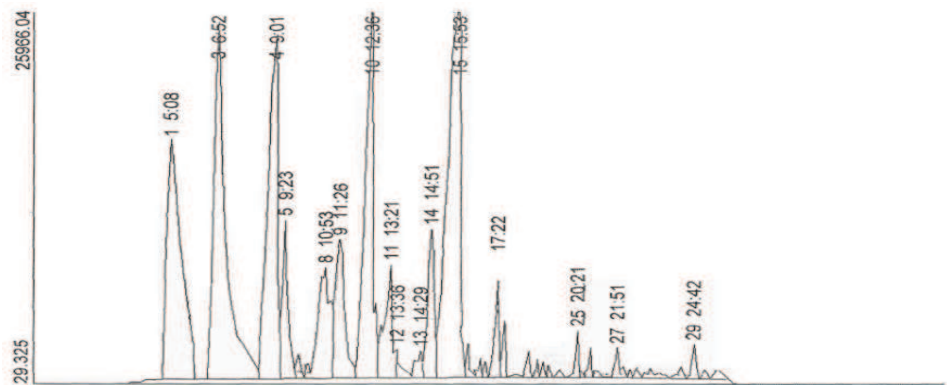


Рисунок 2 – Хроматограмма фракции с $T_{\text{кип}}$ до 180°C исходной смолы

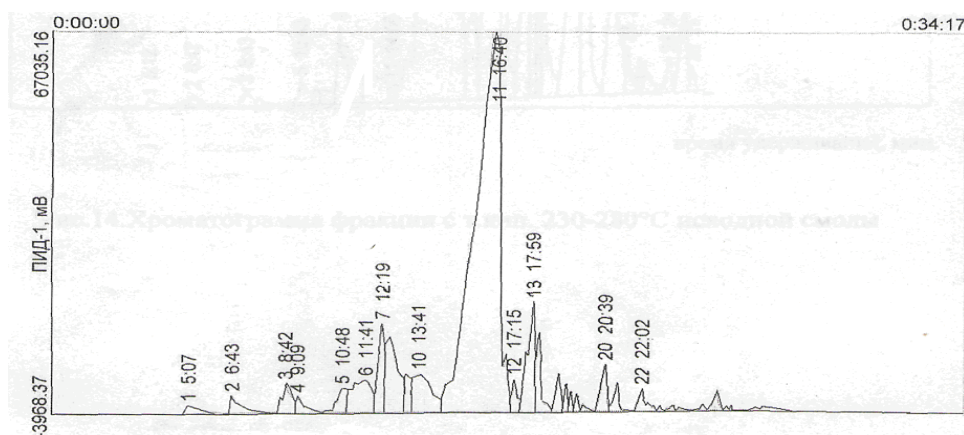


Рисунок 3 – Хроматограмма фракции с $T_{\text{кип}}$ до $230-280^{\circ}\text{C}$ исходной смолы

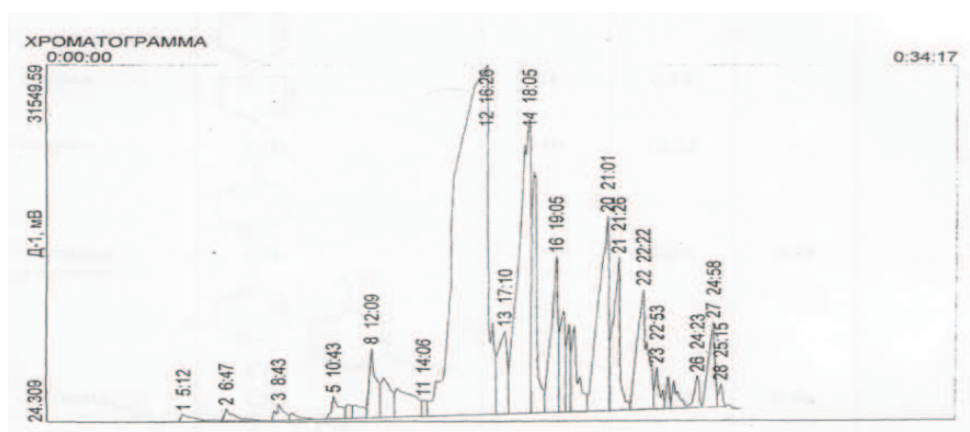


Рисунок 4 – Хроматограмма фракции с $T_{\text{кип}}$ $280-320^{\circ}\text{C}$ исходной смолы

В состав дистилятов с $T_{\text{кип}} 230-280^{\circ}\text{C}$ входят индивидуальные ароматические соединения и их производные с более высокой моле-

кулярной массой. Характер распределения гетероатомов S-,N-,O в составе ароматических структур различный. Азот находится в составе

как шестичленных, так и пятичленных колец (пиридиновый и пирроловый фрагменты), кислород – в составе гидроксильной группы и в пятичленном кольце (фурановый фрагмент), а сера – только в составе пятичленного кольца (тиофеновый фрагмент). Во фракции исходной смолы с $T_{\text{кип}}$ 280-320°C содержится: антрацен, фенантрен, флуорен, флуорантен, хризен, пирен и его изомеры, бензфлуорентен, изомеры дибензфлуорентена, отмечено также высокое содержание индено-(1,2,3) – флуорантена.

В последние годы в соответствии с европейскими стандартами к товарным моторным топливам предъявляются следующие требова-

ния: содержание в них бензола не должно превышать 1,0 масс.%, серы – 0,05 масс.%, олефинов – 20 масс.%, полициклических ароматических углеводородов – 11 масс.%. Поэтому имеет большое значение поиск путей проведения процесса в мягких условиях [4].

В процессе проведения экспериментов смолу подвергали гидрогенизации на лабораторной установке под давлением водорода 5,0 МПа [5]. Физико-химические показатели и групповой состав дистилятных фракций, полученных на Ni-содержащих суспензированных катализаторах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели и групповой состав дистилятных фракций, полученных на Ni-содержащих суспензированных катализаторах

Показатели	Дистилятная фракция		
	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 углеводородной состав, %			
Парафин	55,4	14,3	14,2
Изопарафины	10,14	14,65	15,75
Ароматика	50,7	35,5	50,9
Нафты	1,4	7,85	6,98
Олефины	2,3	3,08	1,44
Содержания серы, %	0,07	0,09	0,05
Иодное число $J_i/100$ г.	43,5	53,04	43,04
Элементный состав			
C	91,8	-	-
H	5,5	-	-
S	0,07	-	-
N	2,3	-	-
в присутствии $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ суспензированного катализатора			
Плотность, 20°C, г/см ³	0,94	0,98	1,12
Показатель преломления, n_d^{20}	1,5556	1,5570	1,5630
Групповой углеводородной состав, %			
Парафин	28,24	16,9	17,8
Изопарафины	16,03	12,2	12,4
Ароматика	6,08	10,40	7,40
Нафты	39,85	3,25	3,03
Олефины	0,10	1,08	1,42
Содержания серы, %	0,05	0,02	0,05
Иодное число $J_i/100$ г.	36,4	40,8	22,4
Элементный состав			
C	88,8	-	-
H	5,5	-	-
S	0,02	-	-
N	1,8	-	-

Отмечено, что с увеличением температуры кипения угольного дистиллята снижается иодное число, растут плотность и показатель преломления. Это объясняется повышенным содержанием тяжелых углеводородов и смолистых веществ в высококипящих фракциях. Содержание ароматических углеводородов бензина составило 6,08%, а парафиновых углеводородов уменьшается с 55,4% до 28,24%. В составе бензиновой фракции сохраняются серосодержа-

щие соединения, а также ненасыщенные углеводороды, способные полимеризоваться, поэтому необходимо проводить процесс гидроочистки (гидропереработки) полученного бензина [5].

С этой целью жидкие фракции, выделенные при 80-320°C полученные на Ni-содержащем суспензированном катализаторе гидрировали в присутствии катализатора Мо-Гу/Ni-Re (3,0; 5,0; 7,0 Мо масс.%) в каталитической «утке» (таблица 2).

Таблица 2 – Каталитическое гидрирование жидких продуктов ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ атм}$, $m_{\text{кат}}=2\text{ г}$, дистиллят смолы – 14,5 г, этанол – 7,5 г)

Катализатор	Выход дистилятов коксохимической смолы, %				Остаток, %	Выход, %
	80- 180°C	180-250 °C	250-320 °C	ΣЖ.П.		
3 % Мо-Гу/Ni-Re	16,93	31,94	29,44	89,25	6,09	4,85
5 % Мо-Гу/Ni-Re	33,33	22,42	33,79	94,86	5,12	0,20
7 % Мо-Гу/Ni-Re	19,36	31,04	35,56	92,98	5,00	2,02

По результатам гидрирования выход фракции с температурой кипения до 180°C на катализаторе 5% Мо-Гу/Ni-Re увеличился до 33,33%, а выход фракций с температурами кипения 180-250°C и 250-320°C уменьшился. Таким образом, впервые показана принципиальная возможность гидроочистки бензиновой фракции, получен-

ной из дистилятов коксохимической смолы в мягких условиях на скелетных катализаторах.

Хроматографическим методом был исследован индивидуальный и групповой углеводородный состав бензиновой фракции. Результаты исследования приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Углеводородный состав и физико-химические показатели дистилятов коксохимической смолы

Показатели	80 - 180°C дистиляты смолы			
	Фракция, гидрированная на суспензированном катализаторе	3 % Мо-Гу/ Ni-Re	5 % Мо-Гу/ Ni-Re	7 % Мо-Гу/ Ni-Re
Плотность, 20°C, г/см ³	1,01	0,94	0,90	0,90
Показатель преломления, n_d^{20}	1,53	1,61	1,48	1,54
Содержания серы, %	0,07	0,020	0,02	0,05
Иодное число $J_2/100\text{ г}$.	100	69,54	65,20	75,29
Групповой углеводородный состав, %				
Парафин	28,24	32,15	19,62	22,74
Изопарафины	16,03	39,56	55,58	51,35
Ароматика	6,08	9,89	11,72	10,45
Нафены	39,85	16,35	10,10	12,96
Олефины	0,10	2,05	2,98	2,50

Как видно из таблицы, в присутствии катализатора 5% Мо-Гу/Ni-Re показатель преломления и плотность дистилятов смолы, по сравнению с фракцией, полученной на

суспензированном катализаторе и в присутствии катализатора 3%, 7% Мо-Гу/Ni-Re несколько ниже. Это объясняется тем, что в присутствии катализатора 5% Мо-Гу/Ni-Re тяжелые угле-

водороды претерпевают глубокие изменения, образуя легкие углеводороды. Оптимальность катализатора 5% Мо-Гу/Ni-Re подтверждается увеличением в составе бензиновой фракции изопарафинов от 16,03 мас.% до 55,58 мас.% и уменьшением парафинов от 28,24 мас.% до 19,62 мас.%. Поэтому при гидрировании

дистиллятных фракций коксохимической смолы в присутствии катализатора 5 % Мо-Гу/Ni-Re можно получить жидкие топлива богатые ароматическими и нафтеновыми углеводородами. Анализ углеводородного состава бензиновой фракции, полученной на катализаторе 5% Мо-Гу/Ni-Re приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Углеводородный состав бензиновой фракции, полученной на катализаторе 5% Мо-Гу/Ni-Re

Углеводороды	80-180°C фракция, полученная из гидрогенизата без катализатора	80-180°C фракция, полученная на катализаторе 5 % Мо-Гу/Ni-Re
Парафины	77,20	1,80
Изопарафины	15,90	85,80
Ароматика	6,20	11,40
Нафтенy	0,20	0,10
Олефины	0,20	0,20
Циклоолефины	-	-
Диены	-	-
Октановое число		
Исследовательский метод	67,50	98,00
Моторный метод	63,40	86,00

Как видно из таблицы, содержание изопарафинов увеличилось от 15,90 % до 85, 80%, а содержание парафинов уменьшалось от 77,2% до 1,80%. По сравнению с октановым числом бензина, полученной без катализатора (67), октановое число гидроочищенного бензина на катализаторе Мо-Гу/Ni-Re увеличилось до 98.

Таким образом, разработан и синтезирован высокоэффективный катализатор для процессов гидроочистки и облагораживания коксохимической смолы путем нанесения комплекса Мо-Гумат на поверхность скелетного никеля.

Литература

- 1 Кричко А.А., Юмен М.К., Малолетнев А.С. Химия и переработка топлив // Материалы симпозиум XV Менделеевского съезда. – Обнинск, 1995. – С. 77-82.
- 2 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

- 3 Смирнов В.К., Ирисов К.Н., Мотов М.В. и др. Новые катализаторы легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – №2.-С.18-20.

- 4 Кайырбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Аубакиров Е.А., Ташмухамбетова Ж.Х. Гидроочистка угольных дистиллятов в мягких условиях на скелетных Ni-Re-катализаторах // Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2005. – №3 (39). – С. 164-166.

- 5 Гард Д., Гивена Е. Поведение катализаторов в процессе гидроочистки продукта процесса. «SRC» // Fuel Process Technol. – 1984. – Vol. 9, №1. – Р. 29-42.

- 6 Сокольская А.М. Каталитическое гидрирование и окисление. – Алматы: Наука, 1969. – 145 с.

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, А.Ж. Қайырбеков
Коксохимиялық шайыр дистиляттарын каталикалық өңдеу

Қаңқалы никельдің бетіне 3-5 % Мо-Гумат комплексін отырғызу арқылы коксохимиялық шайырдың фракцияларын гидротазалау және байыту процестері үшін жоғары эффективті катализатор синтезделді және жасалды. 5 % Мо-Гумат/Ni-Re катализаторында бензин фракциясының шығымы 33 %-ға дейін өсетіндігі көрсетілді. Сонымен қатар бензин фракциясында топтық көмірсутектік құрамының өзгеріске ұшырайтындығы анықталды. Тура айдалған және 5 % Мо-Гу/Ni-Re гидрленген, қайнау температуралары 180°C-тан 320°C-ға дейінгі коксохимиялық шайыр дистиляттарының топтық және көмірсутектік құрамы анықталды. Жеңіл қайнайтын фракцияның құрамында парафиндер мөлшері бастапқымен салыстырғанда 77,2 %-дан 1,8 %-ға, нафтенді және олефинді көмірсутектер мөлшерінің 0,2 %-дан 0,1 %-ға кемуі, изопарафиндер 15,9 %-дан 85,8 %-ға, ароматты көмірсутектер мөлшерінің 6,2 %-дан 11,4 %-ға артатындығы көрсетілді. Алынған катализаторларда жоғары сапалы экологиялық стандартқа сай мотор отындарын алу мүмкінділігі көрсетілді.

Түйін сөздер: суспензия, катализатор, коксохимиялық шайыр, мотор отыны, эмульсия, сұйық өнімдер, гидрогенизация, көмірсутектік шикізат.

Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, A. Zh. Kairbekov
Catalytic processing of distillate fractions of chark chemical tar

A highly efficient catalyst is developed and synthesized for the processes of hydropurification and ennoblement of chark chemical tar by means of application Mo-humate of complex onto the surface of nickel skeleton. On 5% Mo-Hu/Ni-Re catalyst the yield of gasoil fraction increases to 33%. The change is observed of group composition of hydrocarbon composition of gasoil fraction. The group and individual hydrocarbon composition of distillate of chark chemical fractions are determined by direct distillation and hydrogenised on 5% Mo-Hu/Ni-Re, with temperature of boiling from 180°C to 320°C. In the composition of lowtemperature fraction in comparison to direct distillation the lowering is observed of paraffines with 77.2% and 1.8%, naphthene and olefin hydrocarbons from 0.2% to 0.1%, the increase of isoparaffines from 15.9% to 85.5%, the quantity of aromatic hydrocarbons from 6.2% to 11.4%. The possibility is shown for preparation of motor fuel meeting the ecological standards.

Keywords: suspension, catalyst, chark chemical tar, hydrogenization, motor fuel, emulsion, liquid products, hydrocarbon source.