

УДК 547.592:665.77

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

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

\*E-mail: nazym2011@inbox.ru

**Молибденсодержащие катализаторы для процессов переработки смолы**

Определен и обоснован механизм формирования суспензированных катализаторов в процессе нагрева их в смеси продуктов гидрооблагораживания смолы. Показано, что повышению активности катализаторов способствует образование наноразмерных (10-600 нм) кристаллитов, соизмеримых с размером молекул сырья, с формой частиц, близкой к сферической, что делает их поверхность стерически доступной для гидрирования компонентов высокомолекулярного сырья.

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

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, А.Ж. Қайырбеков, Ж.Х. Ташмухамбетова  
**Шайырды өңдеу процестерінің Мо-құрамды катализаторлары**

Шайырды гидроөңдеу кәсіпсанынан суспензияланған катализатордың түзілу механизмі негізделіп анықталды. Катализатордың каталитикалық активтілігінің жоғарылығын наномөлшерлі 10-600 нм катализатор кристаллдарының түзілуімен және жоғары молекулалы шикізаттың компоненттерінің гидрленуіне катализатор бетін стерикалық ыңғайлы ететін түзілген катализатор формасының сфералы болуымен көрсетілді.

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

Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, A.Zh. Kairbekov, Zh. H. Tashmyhambetova  
**Molibdencontaining catalysts for processes of processing of tar**

The mechanism of formation of suspended catalysts at heating of product mix of a hydroupclassing of tar is defined. It is shown that increase of activity of catalysts is promoted by formation of crystallites of the catalyst with nanosizes of 10-600 nanometers, particles of catalysts close to spherical that makes a surface of catalysts sterically available for hydrogenation of components of high-molecular raw materials.

**Key words:** charkchemical tar, catalyst, motor fuel, liquid products, hydrogenation.

**Введение**

При гидрогенизации высокомолекулярного органического сырья важное значение имеет форма поверхности катализатора. Большие геометрические размеры присутствующих в жидкой фазе молекул делают невозможным их диффузию в поры катализатора. Традиционные подходы к получению катализаторов с развитой системой микро- и макропор в данном случае малоэффективны. Частицы катализатора должны иметь сферическую доступную для крупных молекул поверхность. Очевидно, что для обеспечения высокой активности катализатор должен

обладать большой удельной поверхностью, что достигается предельно возможным уменьшением размеров частиц и приданием им сферической формы. Кроме того, частицы катализатора малых размеров не осаждаются на стенках реактора и трубопроводов. Дальнейшее развитие технологии каталитического ожижения коксохимической смолы связано с получением  $\text{MoS}_2$  с высокой дисперсностью частиц [1].

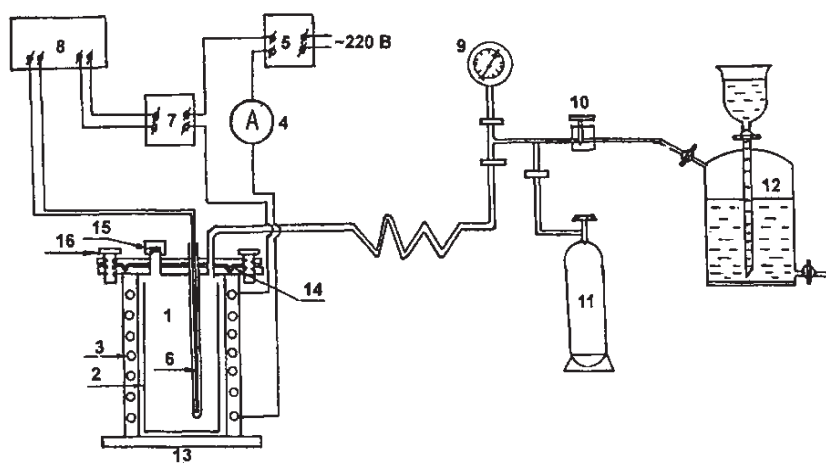
**Эксперимент**

Опыты с нефтяным пастообразователем проводили в периодическом режиме на разработан-

ной нами установке, представленной на рисунке 1. Основную часть установки составляет реактор (1) из нержавеющей стали X18H10T объемом 0,25 дм<sup>3</sup>. Термообогрев реактора (1) осуществляли нагревателем (3) переменного тока. Силу тока регулировали трансформатором (5) и амперметром (4). Контроль температуры во внутренней части реактора осуществляли хромель-копелью (6), с регистрацией на приборе - 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 манометром (9).

Смесь смолы, катализатора и пастообразо-

вателя, 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 и летучих компонентов в процессе ожижения угля. После выдержки системы в условиях опыта выключали обогрев реактора и охлаждали до 30-32°C. По разности давлений ( $P - P_{нач}$ ) определяли количество образовавшегося газа, который через вентиль тонкой регулировки собирали в калиброванный газометр, заполненный насыщенным солевым раствором.



1 – реактор; 2 – стакан-вкладыш; 3 – нагреватель; 4 – амперметр; 5 – регулятор напряжения; 6 – термопара (хромель – копель); 7 – реле; 8 – КСП-4; 9 – образцовый манометр; 10 – вентиль тонкой регулировки; 11 – баллон с инертным газом или водородом; 12 – газометр; 13 – перемешивающее устройство; 14 – уплотнительное устройство; 15 – заглушка; 16 – уплотнительные болты.

**Рисунок 1** – Установка высокого давления для гидрогенизации смолы в периодическом режиме

### Результаты и обсуждение

Выбор каталитических систем для глубокой переработки техногенного или природного сырья имеет определенные особенности, связанные главным образом с присутствием в реакционной зоне термически неустойчивых высокомолекулярных фрагментов, деструкции органического вещества угля, смол и асфальтенов. Указанные компоненты совместно с содержащимися в сырье соединениями металлов способны в интервале

температур 450-500°C образовывать на поверхности катализаторов отложения кокса и других продуктов, приводящие к быстрой дезактивации катализаторов. Особенности поведения смолы и тяжелого нефтяного сырья в процессах глубокой переработки существенно ограничивают возможности использования для этих целей гетерогенных катализаторов в форме гранул. Для глубокой переработки высокомолекулярного углеводородного сырья предложено использовать порошкообразные катализаторы, вносимые

в смеси с высокомолекулярным углеводородным сырьем в реакционную среду [2].

Опыты проводили при давлении 5 МПа и рабочей температуре 350-450°C. Соотношение смола:пастообразователь в экспериментах составляло 1:1. При этой температуре реактор выдерживали в течение 30 мин. В качестве сульфидирующей добавки использовали элементную

серу. При гидрогенизации сырья с низким содержанием серы необходимо введение сульфидирующих добавок, обеспечивающих достаточно высокое содержание сероводородов в газе процесса. В ходе процесса выявлено влияние сульфидирующей добавки и количества Мо-содержащего катализатора на выход жидких продуктов (таблица 1).

**Таблица 1** – Влияние количества Мо-содержащего катализатора и сульфидирующего агента на процесс гидрогенизации коксохимической смолы

Катализатор	Температура, °C	Выход жидких продуктов, мас. %			$\Sigma$ Ж.п.	Выход газа, Мас. %	Шлам, Мас. %	Потери мас. %
		до 180°C	180-250°C	250-320°C				
Без катализатора	350	5,25	11,45	13,2	28,9	36,00	74,2	17,9
	400	7,80	15,30	24,0	47,1	37,25	8,25	7,5
	450	10,3	7,60	12,9	30,8	36,00	19,3	13,9
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4 H <sub>2</sub> O катализатор + S, мас. %								
0,025 мас. % + S 0,015 мас. %	350	1,75	22,8	52,32	76,85	8,2	9,2	5,75
	400	1,32	15,2	42,0	58,52	22,8	14,5	4,18
	450	1,22	11,5	38,8	51,5	32,8	17,5	9,7
0,05 мас. % + S 0,03 мас. %	350	1,12	15,34	40,72	57,18	24,12	10,2	8,5
	400	1,21	22,4	31,6	55,21	28,6	10,4	5,79
	450	1,3	16,7	24,6	42,6	36,00	12,3	9,1

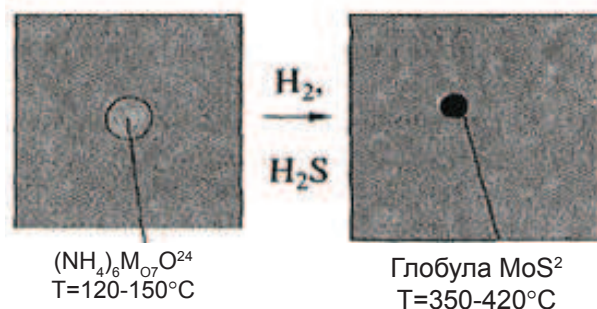
Как видно из таблицы, с уменьшением количества катализатора от 0,05 мас. % до 0,025 мас. % и сульфидирующего агента от 0,03 мас. % до 0,015 мас. % при температуре 350°C выход жидких продуктов на катализаторе по сравнению с выходом жидких продуктов без катализатора увеличился от 47,1 мас. % до 76,85 мас. %. Дальнейшее увеличение навески катализатора и сульфидирующего агента при температуре 450°C способствовало снижению выхода жидких продуктов от 76,85 мас. % до 57,8 мас. %. Это, по-видимому, связано с углублением процесса крекинга, о чем свидетельствует выход легкокипящей фракции и газообразных продуктов.

Таким образом, на превращение смолы при гидрогенизации под невысоким давлением положительное влияние оказывает введение суспензированного катализатора в количестве 0,025 мас. % и сульфидирующего агента в ко-

личестве 0,015 мас. %. В результате исследования установлено, что процесс ожижения смолы можно проводить с каталитической активностью в присутствии чрезвычайно малых количеств синтезированных из эмульсии соединений молибдена (0,025-0,05 %) на сырье. С возрастанием концентрации молибдена от 0,025 % до 0,05 % выход жидких продуктов уменьшается. По-видимому, для формирования активной фазы ПГК - MoS<sub>2</sub> парциальное давление сероводорода в газовой фазе должно быть не ниже 0,1 МПа [3]. Для дальнейшего развития технологии каталитического ожижения смолы был предложен метод синтеза дисульфида молибдена из эмульсии. Соль молибдена, например парамолибдат аммония (ПМА), эмульгируется в жидкой органической среде с температурой кипения выше 260°C. Современные методы эмульгирования позволяют получать эмульсии со средним диаметром ка-

пель 0,1-1 мкм. Под воздействием температуры в продуктах разложения парамолибдата аммония образуется  $\text{MoO}_3$ . Вводимая в реакционную среду элементарная сера, а также химически связанная сера, взаимодействуют с водородом, образуя сероводород. В интермедиатах молекул Н и  $\text{H}_2\text{S}$  заряжены отрицательно, и это должно привести к удлинению валентных связей и дальнейшему их разрыву. При этом в  $\text{H}_2\text{S}$  легче подвергается разрыву связь  $\text{S} - \text{H}$ , чем  $\text{H} - \text{H}$ . Следовательно, ввод в реакционную среду элементарной серы или серосодержащих соединений, с одной стороны, поддерживает катализатор в активном состоянии (в виде  $\text{MoS}_2$ ), а с другой, образует эффективный реагент  $\text{H}_2\text{S}$ , участвующий в реакциях диспропорционирования с переносом водорода [4].

На рисунке 2 приведена предложенная схема получения сферических частиц с каталитически активной фазой  $\text{MoS}_2$ .



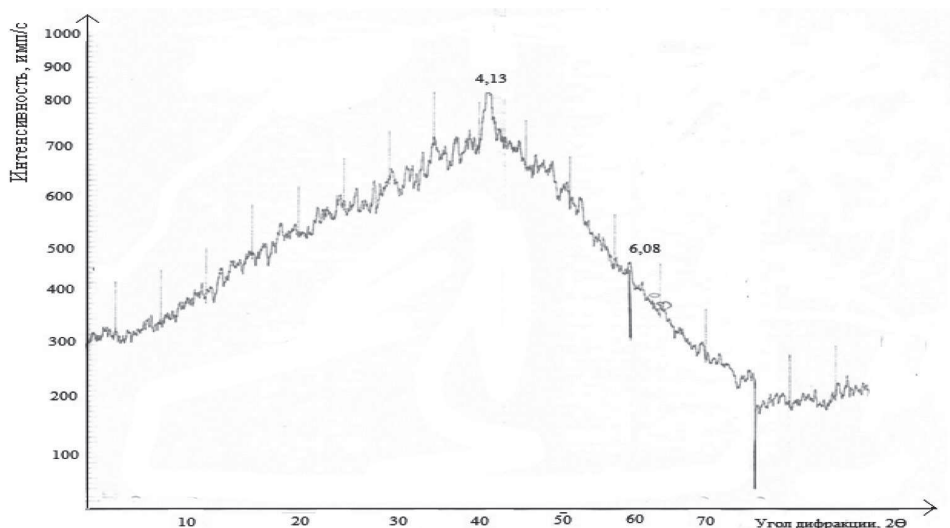
**Рисунок 2** – Формирование глобулы  $\text{MoS}_2$  эмульгированного Мо-содержащего катализатора при нагревании эмульсии

На основе литературных данных предложены реакции процесса [3-5]

$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + (\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{MoO}_3_{(\text{т})}$	(1)
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{S}_{(\text{с})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{MoS}_2_{(\text{т})}$	(2)
$(\text{R-COO})_2\text{MoO}_{2(\text{ж})} + 7\text{H}_2_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} \rightarrow \text{MoS}_2_{(\text{т})} + 2\text{R-CH}_3_{(\text{ж})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	(3)

Исследование состава и свойств активной фазы псевдогетерогенных катализаторов показало, что она состоит из частиц дисульфида молиб-

дена, имеющих форму, близкую к сферической (рисунок 3). Фазовый состав твердых продуктов оценивали методом РФА на приборе ДРОН-2.



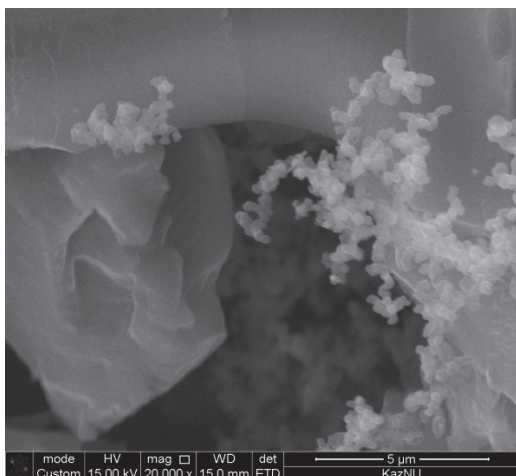
**Рисунок 3** – Дифрактограмма образцов с добавлением серы



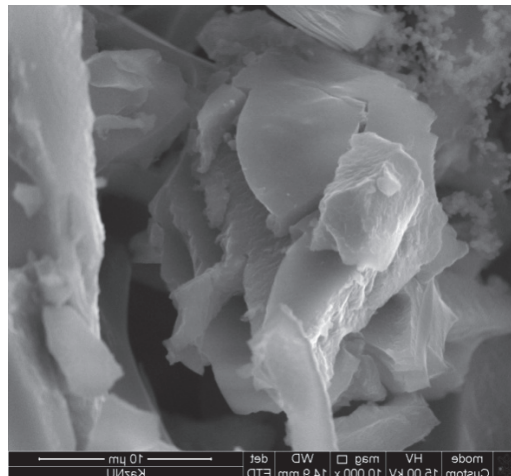
По данным РФА в образце с добавлением серы присутствуют фазы  $\text{MoS}_2$ , которые образуются вследствие сульфидирования катализатора серой смолы. Добавление к эмульсии элементарной серы приводит к исчезновению рефлексов, отвечающих  $\text{MoO}_3$ .

Применение в процессе гидрокрекинга син-

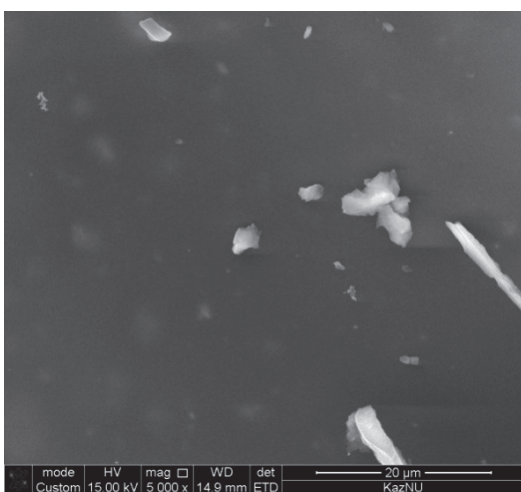
тезированного из эмульсии  $\text{MoS}_2$  позволило снизить давление гидрокрекинга до 5 МПа, сократить расход молибдена до 20 г на 1 т сырья. Форму и размеры твердых частиц определяли по фотоснимкам, полученным на электронном микроскопе «Sem» (рисунок 4).



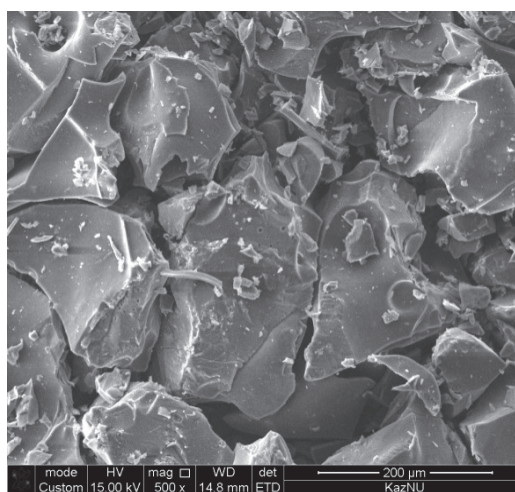
а)



б)



в)



г)

**Рисунок 4** – Электронно-микроскопические снимки образцов частиц катализатора

Как видно из рисунка 4, частицы катализатора, образовавшиеся из эмульсии (а,б), имели форму, близкую к сфере со средними радиусами от 10-600 нм. При увеличении размера частиц до 600 нм (а, б, г, д), преимущественно образуются сферические глобулы сульфида молибдена.

## Выводы

Определен и обоснован механизм формирования суспензированных катализаторов в процессе нагрева и диспергирования их водных растворов в перерабатываем высокомолекулярном

углеводородом сырье нефтяного и угольного происхождения. Повышению каталитической активности суспензированного катализатора, синтезируемого из эмульсии, способствует образующаяся форма его частиц близкая к сферической (радиус 0,02-1 мкм), что делает поверхность катализатора сферически доступной для гидрирования высокомолекулярных компонентов углеводородного сырья. Особенности строения глобул  $\text{MoS}_2$  позволяют проводить процесс гидрогенизации высокомолекулярного углеводородного сырья в присутствии микроколичеств катализатора, содержащих от 0,025

до 0,05 мас. % металла в расчете на исходное сырье.

Таким образом, Мо-содержащие катализаторы с размерами частиц 1 мкм при гидрооблагораживании высокомолекулярного сырья будут иметь каталитическую активность в несколько раз выше, чем гетерогенные катализаторы на различных носителях.

Работа выполнена в рамках проекта МОН РК по теме «*Оптимизировать условия приготовления катализаторов, испытать их в процессе гидрооблагораживания продуктов переработки коксохимической смолы*».

#### Литература

- 1 Кричко А.А., Юмен М.К., Малолетнев А.С. Химия и переработка топлив // Материалы симпозиума XV Менделеевского съезда. Обнинск, 1995. – С. 77-82.
- 2 Гюльмалиев А.М., Гюльмалиева М.М., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Электронная структура и каталитические свойства сульфидов молибдена в процессе гидрогенизации угля // Химия твердого топлива, 2008. – №4. – С.27-32.
- 3 Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности, 2007. – №2. – С.30-36.
- 4 Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Шпирт М.Я. и др. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности. – 2007. – №3. – С.23-32

#### References

- 1 Krichko A.A., Yumen M.K., Maloletnev A.C. Chemistry and processing of fuels. [Khimiya i pererabotka topliv]. Materials symposium of the XV of Mendeleev congress. Obninsk, 1995. P. 77-82.
- 2 Gyulmaliev A.M., Gyulmalieva M.M., Maloletnev A.C., Shpirt M.Ya. Electronic structure and catalytic properties of sulfides of molybdenum in process of a hydrogenation of coal. [Elektronnaya struktura i kataliticheskie svoystva sulfidov molibdena v protsessе gidrogenizatsi yglya]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid fuel chemistry*, 2008, no.7. P. 27-32.
- 3 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, sinteza i osobennosti formirovaniya]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in the industry*, 2007, no. 2. P. P. 30-36
- 4 Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekel L.A., Shpirt M.Ya. idr. Use of pseudo-homogeneous catalysts for deep processing of oil and coke-chemical raw materials. [Primenenie psevdogomogennykh katalizatorov dlya glubokoi pererabotki neftyanogo i koksokhimicheskogo cyrya ]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in the industry*, 2007, no.3. P. 23-32.