УДК 662.74:552

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2014 г. Ж. К. Каирбеков**, А. С. Малолетнев*, А. М. Гюльмалиев***, Н. Т. Смагулова**, Ж. К. Мылтыкбаева**

*Московский государственный горный университет
E-mail: Anatoly-Maloletnev@ rambler.ru
**Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
E-mail:nazym2011@inbox.ru.
***ФБГУ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: Gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 13.01.2014 г.

Приведены результаты гидрогенизационной переработки смолы полукоксования (АО “Сары Арка Спецкокс”, г. Караганда, Республика Казахстан) угля Шубаркольского месторождения в присутствии Mo- и Ni-содержащих псевдогомогенных каталитических систем для получения компонентов моторных топлив и химических веществ. Установлено, что выход бензиновой фракции при температуре 400°C (5.0 МПа, добавка 0.015% S) составляет 18.7% при применении молибденового катализатора и 10.6% никелевого катализатора, что позволяет рассматривать каменноугольную смолу в качестве потенциального сырья для получения компонентов моторных топлив.

DOI: 10.7868/S0023117714040069

В Казахстане, России и странах дальнего зарубежья химические продукты из углей получают в основном с использованием процессов термической деструкции углей – коксования и полукоксования. Каменноугольная (коксохимическая) смола, состоящая в основном из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений, – наиболее трудно перерабатываемое сырье. Несмотря на высокую температуру ее получения (900°C и выше), смола содержит в своем составе значительное количество реакционноспособных соединений, которые при нагревании ее до 350–400°C для первичной дистилляции подвергаются дальнейшей конденсации. Это, с одной стороны, снижает выход легких дистиллятных фракций (сырье для получения ценных химических продуктов), а с другой – препятствует получению на стадии коксования высококачественного пека – так называемого игольчатого кокса [1–3]. При применении смолы в качестве потенциального сырья для получения химических веществ и компонентов моторных топлив важно знать химический состав дистиллятных фракций смолы и их выход.

В настоящей статье приведены результаты гидрогенизационной переработки смолы полукоксования (АО “Сары Арка Спецкокс”, г. Караганда, Республика Казахстан) угля Шубаркольского месторождения в присутствии Mo- и Ni-содержащих псевдогомогенных каталитических систем для получения химических веществ и компонентов моторных топлив.

В условиях лабораторной установки высокого давления (рис. 1) с пустотелым реактором объемом 0.25 дм^3 и перемещивающим устройством проводили гидрооблагораживание предварительно необезвоженной смолы. Характеристика исходной смолы приведена в табл. 1.

В смолу с содержанием воды 3% добавляли нефтяной пастообразователь в соотношении 1 : 1 и катализаторы в виде водорастворимых солей Mo (парамолибдат аммония $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$) и Ni (нитрат никеля $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$) в количестве 0.025–0.12% в расчете на металл. В качестве пастообразователя применяли остаток дистилляции (с т. кип. выше 350°C) нефти месторождения Кумколь (Республика Казахстан) со следующими характеристиками: плотность при 20°C 0.83 г/см^3; вязкость 9.69 мм^2/с; групповой углеводородный состав, мас. %: парафины – 14.73; асфальтены – 1.52; смолы – 8.2; элементный состав, мас. %: C 83.85; H 11.27; S 1.81; N 0.80; O 2.27.

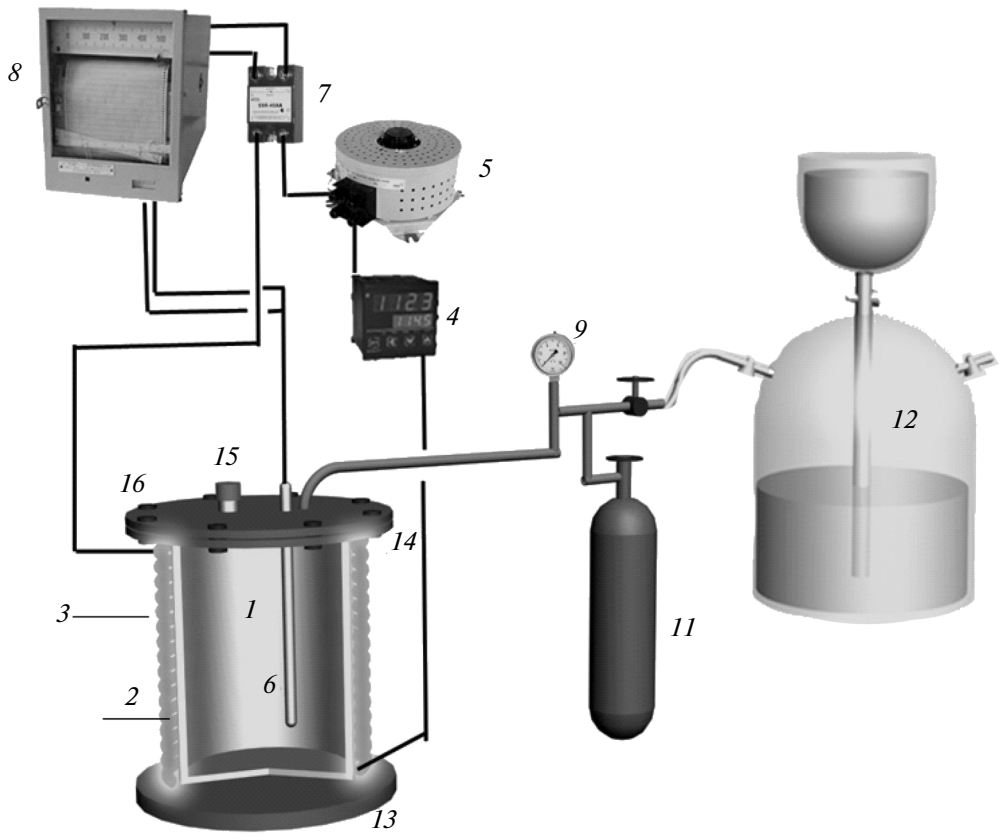

Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки: *1* – реактор; *2* – стакан вкладыш; *3* – электропечь; *4* – амперметр; *5* – лабораторный трансформатор; *6* – термопара; *7* – реле; *8* – КСП-4; *9* – манометр; *10* – вентиль тонкой регулировки; *11* – газовый баллон; *12* – газометр; *13* – перемешивающее устройство; *14*, *16* – уплотнительные болты; *15* – заглушка.

Смесь смолы с нефтяным пастообразователем и добавками катализатора диспергировали в гомогенизаторе при температуре 130°С, скорость вращения пластин – 1500 об/мин. Полученную смесь, нагретую до 70–80°С, загружали в реактор, который 3 раза продували аргоном и заполняли водородом при начальном давлении 2–3 МПа. Включали обогрев реактора и при достижении 150°С – перемешивающее устройство. Реактор обогревали съемной электро-печью. Температуру замеряли термопарой и автоматически поддерживали с точностью ±2°С от заданной. Рабочее давление водорода составляло 5.0 МПа, температура 350–450°С. После выдержки в условиях опыта выключали обогрев и охлаждали реактор. В экспериментах применяли электролитический водород чистотой 99.98 об. % (остальное – азот с примесью кислорода и аргона). В реакционную смесь добавляли 0.015 мас. % элементарной серы.

Таблица 1. Характеристика каменноугольной смолы

Показатель	Значение показателя
Плотность при 20°С, кг/м^3	1071
Фракционный состав, мас. %:	
н. кип.	130
выкипает до 180°С	2.4
180–330°С	19.0
выше 330°С + потери	78.6
Элементный состав, мас. %:	
С	91.11
Н	5.50
S	0.35
N	1.46
О (по разности)	1.58

Таблица 2. Влияние Mo- и Ni-содержащих катализаторов на гидрооблагораживание каменноугольной смолы (5.0 МПа, 0.015% S, проточная лабораторная установка высокого давления)

Катализатор	Концентрация металла в катализаторе, мас. %	Температура, °C					
		350	400	450	350	400	450
		выход суммарных жидких продуктов, мас. %			выход фракции с т. кип. до 180°C, мас. %		
Без катализатора	–	28.9	47.1	30.8	5.2	7.8	10.3
Mo	0.025	23.9	45.2	30.8	4.2	10.7	10.3
	0.05	33.9	65.2	31.6	6.4	18.7	7.6
	0.12	32.0	60.1	25.0	5.2	20.6	6.3
Ni	0.025	29.2	44.4	38.0	6.3	9.6	7.3
	0.05	32.0	60.1	22.0	5.2	10.6	6.3
	0.12	33.9	58.0	25.0	4.2	9.3	5.3

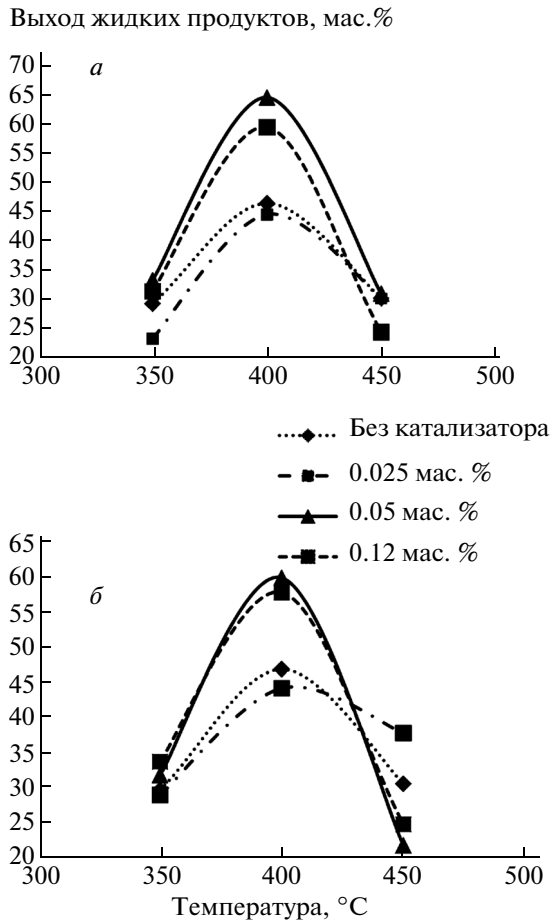

Рис. 2. Зависимости выхода жидких продуктов от температуры при гидрогенизации смолы в присутствии Mo- (*а*) и Ni-содержащих катализаторов (*б*) при различной концентрации металлов.

Химический состав полученных дистиллятных фракций определяли методом газожидкостной хроматогрфии на хроматографе “ХРОМАТЭК” (Германия), содержание серы – прибором “ПОСТ *LEKI P*1437” (Германия).

Результаты исследований приведены в табл. 2 и 3. Из табл. 2 видны близкие между собой значения основных показателей гидрогенизации смолы при применении указанных катализаторов. Однако следует отметить, что при применении Mo-содержащего катализатора (0.05% в расчете на металл) выход жидких продуктов при 400°C увеличился на 18.1% по сравнению с ведением процесса без катализатора и на 12.1% по сравнению с осуществлением процесса в присутствии Ni-содержащего катализатора. Выход бензиновой фракции при температуре 400°C составлял 17.7% при применении молибденового катализатора и 10.7% – никелевого катализатора, что позволяет рассматривать каменноугольную смолу в качестве потенциального сырья для получения компонентов моторных топлив.

Представляет интерес сравнительный анализ влияния на химизм процесса гидрооблагораживания смолы Mo- и Ni-содержащих катализаторов. На рис. 2 по данным табл. 2 приведена зависимость выхода суммарных жидких продуктов от температуры при трех концентрациях металлов Mo (рис. 2, *а*) и Ni (рис. 2, *б*) в составе катализатора: 0.025, 0.05 и 0.12 мас. %. Из рис. 2 следует, что в присутствии обоих исследованных катализато-

Таблица 3. Химический состав (мас. %) угольных дистиллятов с т. кип. до 180°С, полученных после гидрооблагораживания смолы (400°С, 5.0 МПа, 0.015% S, псевдогомогенные Mo- и Ni-содержащие катализаторы 0.05 мас. % в расчете на металл, проточная лабораторная установка высокого давления)

Соединение	Катализатор		
	без катализатора	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Ароматические углеводороды, в том числе:	16.33	4.69	12.98
Бензол	–	2.12	5.26
Толуол	–	0.82	2.09
1,3,5-Триметилбензол	1.03	–	–
1,2,3,5-Третметилбензол	1.61	–	–
1,2,4-Триэтилбензол	10.96	–	–
1,3-Диэтилбензол	1.20	–	–
1,4-Диэтилбензол	1.53	–	–
1,2-Нафталин	–	1.07	1.51
2,6-Нафталин	–	–	1.17
1,6-Нафталин	–	0.42	2.35
1,6,7-Нафталин	–	0.26	0.60
Парафины, в том числе:	56.39	10.22	12.06
Гептан	0.98	0.87	–
Нонан	10.50	4.63	3.77
Октан	8.50	2.71	2.95
Додекан	0.57	0.92	–
Гексадекан	12.05	1.09	5.34
Октадекан	10.53	–	–
Нонодекан	13.26	–	–
Изо-парафины, в том числе:	10.14	32.30	30.00
2,5-Диметилоктан	–	–	2.77
3,3-Диметилоктан	0.95	12.46	9.02
3,6-Диметилоктан	0.23	12.07	1.09
2-Метилнонан	3.15	0.34	0.04
3-Метилнонан	0.65	1.01	1.57
2,2-Диметилгептан	2.05	2.00	3.84
2,3-Диметилгептан	–	1.99	6.32
2,4-Диметилгептан	2.37	2.07	3.16
5-Метилнонан	0.74	0.36	2.19
Нафтены, в том числе:	1.22	0.68	1.55
Циклогексан	0.44	0.26	0.60
Изо-бутилциклогексан	–	0.42	0.48
1,1,3-*Цис*-триметилциклогексан	0.78	–	0.47
Олефины, в том числе:	2.30	1.42	1.00
1-Декен	1.14	1.20	0.56
2-Метил-2-октен	1.16	0.22	0.44
Циклоолефины, в том числе:	0.48	–	1.24
3-Метилциклогексен-2	–	–	0.62
Циклооктен-2	0.48	–	0.62
Фенолы	–	29.1	37.3

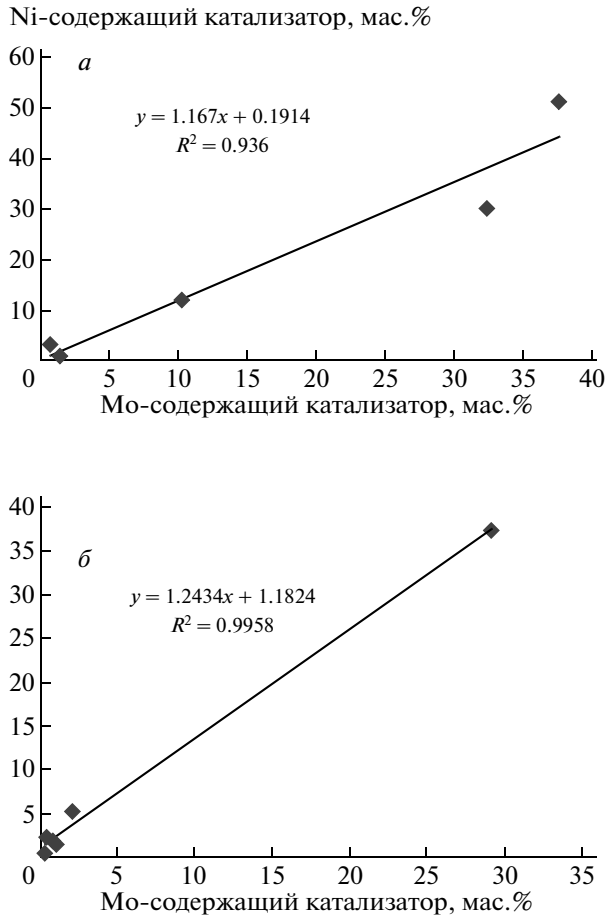

Рис. 3. Сопоставление групповых углеводородных составов (*а*) дистиллятных фракций с т.кип. до 180°С и состава группы ароматических соединений (*б*) (толуола, фенола, бензола, 1,2-диметилнафталина, 1,6-диметилнафталина и 1,2,3-триметилнафталина), полученных в присутствии Mo- и Ni-содержащих катализаторов.

ров выход жидких продуктов в зависимости от температуры имеет максимум при 400°С. По-видимому, при низких температурах замедляются реакции распада макромолекул смолы на радикалы с меньшей молекулярной массой, а при более высоких температурах протекают реакции рекомбинации радикалов, которые приводят к уплотнению продуктов.

Интересно отметить, что выход жидких продуктов в зависимости от концентрации Mo и Ni в катализаторах также имеет максимум (в данном случае при содержании металлов 0.05 мас. %). Однако, пояснение этого вопроса требует получения дополнительных экспериментальных данных по размерам частиц катализатора и структурным особенностям исходного сырья. Отметим, что согласно приведенным данным в условиях максимума выхода жидких продуктов молибденовый катализатор более эффективен, чем Ni-содержащий.

На рис. 3, *а* сопоставлены групповые углеводородные составы дистиллятных фракций с т. кип. до 180°С, полученных в присутствии Mo- и Ni-содержащих катализаторов, откуда видно, что в целом выход компонентов группового состава при применении молибденового катализатора больше, чем Ni-содержащего.

Известно, что изопарафины термодинамически более устойчивы, чем соответствующие парафины [4]. С другой стороны, изопарафины более реак-ционноспособны, чем парафины, поэтому можно было ожидать, что в присутствии катализаторов выход изопарафинов будет меньше. Действительно, согласно данным табл. 3, содержание изоалканов в составе фракции с т. кип. до 180°С при применении обоих катализаторов больше, чем при осуществлении процесса без катализатора, а содержание н-алканов меньше.

Определенный интерес представляет сравнительный анализ выхода ароматических соединений при применении Mo- и Ni-содержащих катализаторов. На рис. 3, *б* сопоставлены выходы толуола, фенола, бензола, 1,2-диметилнафталина, 1,6-диметилнафталина и 1,6,7-триметилбензола, откуда видно, что в целом в случае Mo-содержашего катализатора содержание ароматических структур во фракции с т. кип. до 180°С меньше, чем в аналогичной фракции, полученной в присутствии Ni-содержашего катализатора.

Результаты проведенных экспериментальных исследований применены при разработке новой концепции утилизации каменноугольной (коксохимической) смолы, согласно которой переработку предлагается осуществлять следующим образом: подвергать необезвоженную сырую смолу гидрогенизационному облагораживанию под невысоким давлением водорода (4.0–5.0 МПа) в присутствии псевдогомогенных Mo- или Ni-содержащих катализаторов; полученные дистиллятные фракции с т.кип. до 180°С и 180–360°С на-правлять на дальнейшую переработку известными методами (гидроочистка, риформинг) для получения компонентов моторных топлив; выделять твердые частицы из низковязких продуктов гидрогенизации смолы обычными методами сепарации с получением из высококипящих фракций коксованием малозольного (игольчатого) кокса; получать из дистиллятных фракций совместно с фракцией сырого бензола химические продукты (бензол, нафталин, тетралин, 2.6-диметилнафталин и

др.) и облагороженное поглотительное масло для улавливания сырого бензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малолетнев А.С., Гюльмалиев А.М., Мазнева О.А.* // ХТТ. 2014. № 1. С. 12.
2. *Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А. и др.* // ХТТ. 2006. № 5. С. 22.
3. *Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А. и др.* // Кокс и химия. 2006. № 7. С.35.
4. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.