

Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, М.З. Есеналиева, А. Есенгелдиева
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.
Алматы. nazym.smagulova.@mail.ru

КОКСОХИМИЯЛЫҚ ШАЙЫРДАН АЛЫНҒАН ӨНІМНІҢ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Шұбаркөл кен орнының тас көмірін жартылай кокстеуден алынған біріншілік шайырдың жеке көмірсутектік құрамы анықталды. Төменгі қысымда коксохимиялық шайырды суспензирленген Ni -құрамды катализаторында байытып мотор отынын алу арқылы шайырды өндеудің жаңа бағыты жасалды.

Коксохимиялық шайырдан алынатын мотор отындарының шығымын, сапасын арттыруда және өндеу қалдықтарынан сапалы өнімдер алуда жаңа ұтымды каталитикалық процестерді қолданудың практикалық құндылығы жоғары болып табылады. Қазіргі таңда қоршаған ортаны аз ластайтын жеңіл мұнай өнімдеріне және сапалы химиялық өнімдерге деген сұраныстардың артуы көмірсутекті шикізаттарды терең өндеу процестерін дамытуды талап етеді Қазіргі таңда шикізатқа қойылатын талаптың артуынан коксохимиялық шайырды гидротазалау процестерін жетілдіру бағытында ғылыми жұмыстар қарқынды жүргізілуде [1-2].

Коксохимиялық шайырдан гидрогендеу арқылы сұйылту процесін зерттеуде және практикада жүзеге асыруда басты міндет – оның шикізаттың химиялық құрамын және физика-химиялық қасиеттерін анықтау болып табылады. Сондықтан да хроматомасс-спектроскопия* әдіспен коксохимиялық шайырдың қайнау температурасы 180°C дейінгі, 180-250°C және 250-320°C дистилляттарының химиялық құрамы анықталды. Дистилляттық фракциялар құрамы ароматты сақина саны 1-4 тең ароматты көмірсутектердің алкилтуындыларынынан тұратындығы анықталды. Қайнау температурасы 180°C дейінгі дистиллят құрамында бензол және оның метил-, этил-, және политиындылары анықталды. Қайнау температурасы 180-250°C диятилляттың құрамынан аталған қосылыстардың іздері байқалады. Сондай-ақ бұл фракцияның химиялық құрамы негізінен бензол және оның үшметил, этил туындыларынан және фенол, оның метилтуындаларынан тұратындығы анықталды. Қайнау температурасы 180-250°C фракция құрамында сондай-ақ инден, нафталин және оның алкилтуындылары, азмөлшерде дифенил, аценафтен және дибензофуран кездеседі. Қайнау температурасы 250-320°C дистиллят құрамынан молекулалық массасы жоғары жекелеме ароматты қосылыстар және олардың туындылары анықталды. Дистилляттардың құрамына гетероатомдардың таралу сипаты әртүрлі. Азот алтымүшелі сақина құрамында (пиридинді және пирролды фрагменттер), оттегі – гидроксилді топтар құрамында және бесмүшелі сақина құрамында (фуранды фрагмент), ал күкірт – тек бесмүшелі сақина құрамында (тиофенді фрагмент) кездеседі [3]. Суспензирленген катализаторлар қатысында шайырды гидрлеу арқылы төмен температурада реакциялық қабілетті қосылыстарды активті тұрақтандыру арқылы сұйық отындар алуда Ресей қаласында ғылыми жұмыстар жүргізілген [4;5]. Зерттеу нысаны ретінде «Сарыарқа Спецкокс» жауапкершілігі шектеулі серіктестігінде өңделетін (Қарағанда) «Шұбаркөл» кен орнының тас көмірін жартылай кокстеуден алынған біріншілік коксохимиялық шайырынан мотор отындарын алу мақсатында зертханалық қондырғыда 5,0 МПа қысымда, 420°C температурада 1 сағат аралығында термиялық өңделді. Кейінгі тәжірибелер осы өңделген шайырда жасалды. Өңделген шайыр молибденқұрамды Ni(NO₃)₂·6H₂O суспензирленген катализаторлар гидрленді. Сутекті тасымалдағыш донор ретінде қайнау температурасы >320°C мұнайдың дистилляттық фракциясы қолданылды. Коксохимиялық шайырды

гидрогендеудің оптималды жағдайларын анықтау мақсатында процеске температураның және катализатор массасының әсері зерттелінді (кесте 1).

Кесте 1 – Коксохимиялық шайырды суспензирленген катализаторлар қатысында гидрлеу нәтижелері

Катализатор	Температура, К	Сұйық өнімдер шығымы, мас. %			Σ С.ө.	Газ шығымы, мас. %	Қалдық, мас. %	Шығын, мас. %
		>180°С	180-250°С	250-320°С				
Катализаторсыз	350	4,25	6,45	13,2	23,9	14,00	44,2	15,8
	400	7,80	15,30	24,0	47,1	7,25	27,0	17,5
	450	10,3	7,60	12,9	30,8	26,00	29,3	13,9
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, масс. %								
0,025 масс. %	350	6,35	7,55	15,30	29,20	38,00	22,00	12,80
	400	9,6	12,80	19,0	44,40	27,00	18,00	13,60
	450	7,29	15,13	15,6	38,02	36,00	22,00	8,98
0,05 масс. %	350	5,25	8,45	19,30	32,00	26,00	24,20	17,80
	400	10,6	22,00	29,0	60,10	7,00	15,00	11,60
	450	6,29	5,13	10,6	25,1	26,00	32,00	19,02
0,12 масс. %	350	4,25	6,45	23,25	33,95	4,00	45,20	15,80
	400	9,30	14,05	34,6	58,00	11,60	5,70	23,40
	450	5,29	7,13	12,60	25,02	30,00	28,00	16,02

Кестеде көрсетілгендей, катализатор массасын 0,025 мас. % -дан 0,05 мас. % -ға арттырған сайын сұйық өнімдер шығымы катализатор қатысынсыз алынған өнім шығымымен салыстырғанда 47,1 мас. % -дан 60,10 мас. % -ға артқан. Ал катализатор массасын 0,05 мас. % -дан 0,12 масс. % -ға ары қарай арттырған сайын сұйық өнімдер шығымы 60,10 мас. %-дан 58,00 мас. % -ға төмендеген. Сұйық өнімдер шығымының процесс температурасын арттырған сайын төмендеуін газтәрізді өнімдердің түзілуін арттыратын крекинг процесінің терең жүруімен түсіндіруге болады.

Зерттеу барысында суспензияланған Ni-құрамды катализаторында гидрленген шайыр дистилляттарының топтық көмірсутектік құрамы және физика – химиялық қасиеттері 2 кестеде берілген.

Кесте 2 – Ni - құрамды катализаторында гидрленген шайыр дистилляттарының топтық құрамы және физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Дистилляттық фракциялар		
	80 - 180°С	180 - 250°С	250 - 320°С
Катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясы			
Тығыздық, 20°С, г/см ³	1,01	1,08	1,23
Сыну көрсеткіштері n_d^{20}	1,6558	1,5923	1,6725
Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	55,4	14,3	14,2
Изопарафин	10,14	14,65	15,75
Ароматты	17,2	10,4	7,40
Нафтен	1,4	7,85	6,98
Олефиндер	2,3	3,08	1,44
Циклоолефиндер	0,48	0,32	0,36

Күкірт мөлшері, %	0,07	0,09	0,05
Иоттық сан $J_2/100$ отын	43,5	53,04	43,04
0,05 мас. % $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$			
Тығыздық, 20°C, г/см ³	0,94	0,98	1,12
Сыну көрсеткіштері n_d^{20}	1,5556	1,5570	1,5630
Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	8,06	16,9	17,8
Изопарафин	18,9	12,2	12,4
Ароматты	50,09	35,5	40,40
Нафтен	3,0	3,25	3,03
Олефиндер	1,0	1,08	1,42
Циклоолефиндер	1,84	1,54	1,45
Күкірт мөлшері, %	0,02	0,02	0,05
Иоттық сан $J_2/100$ отын	36,4	40,8	22,4

Кестеде көрсетілгендей, шайыр дисилляттарынан алынған бензин фракциясы көмірсутектердің күрделі қоспасы болып табылады. Катализатор қатысынсыз шайыр дистилляттарының тығыздығы мен сыну көрсеткіштері қайнау температурасы жоғарлаған сайын үлкен мәнге ие. Бұл жоғарғы температурада қайнайтын фракциялардың құрамында ауыр көмірсутектердің болуымен және шайырдың терең өзгерске ұшырамауымен байланысты. Катализатор қатысынсыз алынған 80-180°C аралығындағы фракциясының құрамындағы күкірт мөлшері: 0,07 мас.%, 180-250°C аралығындағы фракцияда 0,09 мас.%, 250-320°C аралығындағы фракцияда 0,05 мас.% тең. Ал 80-180°C аралығындағы фракцияның иод саны үшін 43,5, 180-250°C аралығындағы фракция үшін 53,04, 250-320°C аралығындағы фракция үшін 43,04 тең. Коксохимиялық шайыр дистилляттарының тығыздығы мен сыну көрсеткіштері қайнау температурасы жоғарлаған сайын үлкен мәнге ие. Бұл жоғарғы температурада қайнайтын фракциялардың құрамында ауыр көмірсутектердің болуымен және шайырдың терең өзгерске ұшырамауымен байланысты. Зерттеу нәтижелері бойынша парафинді көмірсутектер мөлшері 55,4 мас. % -дан 8,06 мас. %-ға, олефиндер 2,30 мас. % -дан 1,0 мас. %-ға төмендеген. Ал изопарафиндер 10,14 мас. % -дан 18,9 мас. %-ға, ароматты көмірсутектер 17,2 мас. % -дан 50,09 мас. %-ға, нафтендер 1,4 мас. % -дан 3,00 мас. %-ға, артқан. Циклоолефиндер мөлшері катализатор қатысында алынған бензин фракциясында 0,48 мас. % -дан 1,84 мас. %-ға артқан. Бұл өз кезегінде гидрогендеу барысында циклдену процесінің жүргендігін дәлелдейді. Сонымен, коксохимиялық шайыр дистилляттарын 0,05 мас. % $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ катализаторы қатысында гидрлеу арқылы сұйық отын алу мүмкінділігі көрсетілді. Бензин фракциясының топтық көмірсутектер құрамы 3 кестеде көрсетілген.

Кесте 3 – Бензин фракциясының көмірсутектік топтық құрамы

Көмірсутектер	Катализатор қатысынсыз тікелей айдалған бензин фракциясы, мас.%	Катализатор қатысында алынған бензин фракциясы, мас.%
Парафиндер	55,4	8,06
Изопарафиндер	10,14	18,9
Ароматика	17,2	50,9
Нафтендер	1,4	3,0
Олефиндер	2,3	1,0
Циклоолефиндер	0,48	1,0
Диендер	-	-

Кестеден көрінгендей, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализаторында алынған бензин фракциясының құрамында парафиндер 55,4 мас. %-дан 8,06 мас. %-ға төмендеген, ароматты көмірсутектер 17,2 мас. %-дан 50,09 мас. %-ға артқан.

Сонымен, біріншілік коксохимиялық шайырды суспензирленген Ni –құрамды катализатор қатысында өңдеу арқылы алынған сұйық өнімдер шығымы 60,10 мас. %, оның ішінде бензин фракциясы 10,6 мас. % құрайды.

Әдебиеттер

1 Малолетнев А.С., Кричко А.А., Головин Г.С., Пятаев Д.А. Гидрогенизация углей Еркевецкого месторождения с получением жидкого топлива // Химия твердого топлива. – 2002. – №6. – С.40-50.

2 Кацобашвили Я.Р. Новейшие достижения в области химии и технологии переработки нефтяных остатков// Химия твердого топлива.-1978.-№4.-С.116-127

3 Қайырбеков Ж.Қ., Әубәкіров Е.А., Смағұлова Н.Т. Коксохимиялық шайырдан каталитикалық тотықтыру арқылы битум алу және оның құрамын, қасиетін зерттеу // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая. – 2012. – №4. – С.56-64.

4 Малолетнев А.С., Мазнева О.А., Кричко А.А. Получение моторных топлив из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов // Химия твердого топлива. – 1996. – №3. – С.88-95.

5 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

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

ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Определен углеводородный состав первичной смолы, полученной из угля месторождения Шубаркол. Разработана новая концепция переработки коксохимической смолы в присутствии суспензированных Ni-содержащих катализаторов с получением моторных топлив с высоким выходом.

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

RECEIVING MOTOR FUELS FROM HIGH-MOLECULAR HYDROCARBONIC RAW MATERIALS

Tar received of coal a field Shubarkol is defined hydrocarbonic structure primary. The new concept processing of coke-chemical tar at presence the suspension of the Ni-containing catalysts by receiving motor fuels with a high exit is developed.