

УДК 662.74:552

ОЗОНОЛИЗ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2018 г. Ж. К. Каирбеков^{1,*}, А. С. Малолетнев^{3,***}, Н. Т. Смагулова^{2,**}, А. Н. Сабитова²

¹ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы

²РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы

³Горный институт НИТУ МИСИС, Москва

*E-mail: us.niinhm@mail.ru

**E-mail: nazym2011@inbox.ru

***E-mail: anstanmal@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2017 г.

Приведены результаты исследований по определению влияния озонирования на процесс гидрооблагораживания каменноугольной смолы из угля Шубаркольского месторождения. Установлено, что предварительное озонирование в течение 60 мин позволяет при последующей каталитической гидрогенизационной переработке смолы (5 МПа, 450 °С, псевдогомогенный Мо-содержащий катализатор) увеличить выход суммарных жидких продуктов на 44.8% и на 17.7% выход фракции с т.кип. до 180 °С по сравнению с их содержанием в исходной смоле.

Ключевые слова: каменноугольная смола, озонлиз, гидрооблагораживание.

DOI:

Каменноугольная (коксохимическая) смола, состоящая в основном из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений, – наиболее трудно перерабатываемое углеводородное сырье. Несмотря на высокую температуру ее получения (900 °С и выше), смола содержит в своем составе значительное количество реакционноспособных соединений, которые при ее нагревании по традиционной схеме первичной дистилляции до 350–400 °С подвергаются дальнейшей конденсации. Это, с одной стороны, снижает выход легких дистиллятных фракций – потенциального сырья для получения ценных химических продуктов, с другой – препятствует получению высококачественного “игольчатого кокса” на стадии коксования пека.

Для интенсификации переработки каменноугольной смолы, увеличения выхода и повышения качества химических веществ и компонентов моторных топлив разрабатываются новые технологии, направленные на увеличение производства товарных продуктов, или осуществляются значительные изменения существующих промышленных технологических схем.

За рубежом получение высокочистых химических продуктов из коксохимического сырья осуществляется с применением гидрогенизационных

процессов, например на Ясиновском КХЗ (Украина) длительное время успешно эксплуатировалась установка высокотемпературной гидроочистки бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции. В России практикуется добавка сырого бензола к жидким продуктам пиролиза бензина для совместной переработки методом гидрогенизации [1].

Осуществлена гидрогенизационная переработка смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения в присутствии Мо- и Ni-содержащих псевдогомогенных каталитических систем для получения компонентов моторных топлив [2]. При этом установлено, что выход бензиновой фракции в присутствии катализатора Мо – 10.6% Ni при 400 °С (5.0 МПа, добавка 0.015% S) составляет 18.7%, что позволяет рассматривать каменноугольную смолу в качестве потенциального сырья для получения компонентов моторных топлив.

Разработана новая концепция переработки каменноугольной смолы, заключающаяся в ее предварительном облагораживании под невысоким давлением водорода (до 5 МПа) в присутствии микроколичеств суспендированных наноразмерных Мо- или Ni-содержащих катализаторов и донора водорода с последующим получением химических продуктов и кокса улучшенной структуры (игольчатого) [3].

Для кардинального упрощения технологии переработки нефти, увеличения выхода нефтепродуктов и повышения их качества предложена новая технология [4, 5], заключающаяся в том, что сырая нефть подвергается гидрогенизационной переработке под давлением водорода 4–7 МПа с применением псевдогомогенных катализаторов и доноров водорода без классической подготовки, в том числе предварительного фракционирования, а образующиеся дистиллятные продукты гидрооблагораживаются в единой технологической цепочке. В качестве катализаторов применены водорастворимые соединения Mo, Ni, Fe и др. (содержание металла 0.05–0.1% от нефти), которые образуют истинные растворы в воде, содержащейся обычно в сырой нефти в количестве 2–10%. Однажды введенный катализатор рециркулирует с высококипящими фракциями сырья, обеспечивая протекание реакций гидрогенизации. Невысокое давление водорода оказывается достаточным для глубокого превращения нефти в светлые нефтепродукты. В принципе решается проблема переработки тяжелых нефтяных остатков.

Процесс озонолиза — один из возможных способов увеличения выхода и повышения качества моторных топлив, получаемых из трудно перерабатываемого высокомолекулярного сырья как нефтяного, так и угольного происхождения, а также для переработки природных битумов, асфальтов и др. Получение товарных моторных топлив и масел подразумевает применение современных технологий очистки базовых нефтяных дистиллятов от гетероатомных (в первую очередь сернистых) соединений и полициклических ароматических углеводородов, т.е. именно тех соединений, которые при гидрооблагораживании активно взаимодействуют с озоном [6, 7]. Смолисто-асфальтовые соединения нефти имеют очень сложную структуру, которая сильно зависит от ее природы, поэтому предсказать состав и свойства продуктов озонолиза сложно. А между тем, именно переработка остаточного нефтяного сырья представляет наибольший практический интерес [8].

В настоящей статье приведены результаты исследований по определению влияния озонирования на процесс гидрооблагораживания каменноугольной смолы из угля Шубаркольского месторождения для увеличения выхода суммарных жидких продуктов и улучшения качества бензиновых фракций.

В качестве исходного сырья использовали смесь сырой, необезвоженной смолы полукоксования АО «Сары Арка Спецкокс» (г. Караганда, Республика Казахстан) угля Шубаркольского месторождения, характеристика которой приведена в табл. 1, и остатка дистилляции с т.кип. выше 320 °С нефти месторождения Кумколь (Республика Казахстан), взятых в соотношении 1 : 1. Нефтяной остаток

(Н-донор) имел следующие характеристики: плотность при 20 °С 0.8077 г/см³; вязкость 9.69 мм²/с; содержание, мас. %: парафины 14.73; асфальтены 1.52; смолы 8.2; элементный состав, мас. %: С 83.85; Н 11.27; S 1.81; N 0.80; O 2.27.

Озонирование смолы проводили на лабораторном озонаторе ПВ-5 при 20 °С и атмосферном давлении в реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озонвоздушной смеси (2.16 мол. % озона) со скоростями 0.25 и 2.0 мл/мин. В озонаторе используется традиционный способ получения озона в газовом разряде барьерного типа. Синтез озона осуществляется из осушенного воздуха методом короткоцикло-вой безнагревной адсорбции воздуха. Охлаждение озонатора осуществляется окружающим воздухом.

Озонирование проводится следующим образом: 30 мл смолы заливают в стеклянный реактор-барботер. Затем насос подачи воздуха соединяют с озонатором и проверяют образование озона. Для определения скорости подачи озона озонатор присоединяют к счетчику газа и регулируют скорость

Таблица 1. Характеристика смолы полукоксования угля месторождения Шубарколь

Показатель	Значение показателя
Плотность при 20 °С, г/см ³	1.071
Содержание воды, мас. %	3.4
Фракционный состав, мас. %:	
н.кип.	130
выкипает до 180 °С	2.4
180–330 °С	19.0
выше 330 °С + потери	78.6
Зольность, мас. %	0.11
Содержание, мас. %:	
полиароматические углеводороды	60.0
вещества, нерастворимые в толуоле	1.3
вещества, нерастворимые в хинолине	0.2
Элементный состав, мас. %:	
С	91.11
Н	5.50
S	0.35
N	1.46
O (по разности)	1.58

выхода воздуха из насоса до достижения необходимой скорости. После этого озонозвоздушную смесь пропускают через сырье. Продолжительность озонирования составляла 30, 60 и 90 мин.

При гидрооблагораживании смолы каталитические системы формировали в процессе нагрева водной эмульсии сырья и водорастворимой соли Мо (парамолибдат аммония) с концентрацией металла 0.025 и 0.05% в расчете на сырье.

Приготовление эмульсии катализатора осуществляли добавлением в сырье водного раствора парамолибдата аммония (3.0 мас.% от сырья) и диспергированием углеводородной смеси в гомогенизаторе при 130 °С и скорости вращения пластин 1500 об/мин.

Гидрогенизацию проводили в проточной лабораторной установке высокого давления с пустотельным реактором объемом 0.25 дм³ и перемешивающим устройством. Смесь смолы с катализатором, нагретую до 70–80 °С, загружали в реактор, который предварительно продували аргоном и заполняли водородом при начальном давлении 2–3 МПа. Включали обогрев реактора съемной электропечью, а при достижении 150 °С – перемешивающее устройство. Температуру замеряли термпарой и автоматически поддерживали с точностью ± 2 °С. Рабочее давление водорода составляло 5.0 МПа, температура 350–450 °С, время реакции 15 и 60 мин.

Групповой углеводородный состав полученных дистиллятных фракций смолы определяли на хроматографе “ХРОМАТЭК” (Германия), содержание

серы – прибором “POST LEKI P1437” (Германия). ИК-спектры определяли на ИК-спектрометре SPECTRUM-65 фирмы “PERKIN ELMER” при частотах 450–4000 см⁻¹. Кристаллические образцы были приготовлены в виде таблеток бромиды калия. К бромиду калия массой 100 мг добавляли 1 мг исследуемого вещества.

Было установлено (табл. 2), что предварительное озонирование смолы в течение 60 мин при 400 и 450 °С увеличивает выход фракций с т.кип. до 180 и 180–250 °С по сравнению с неозонированной смолой. Причем при озонировании выход указанных фракций возрастает в большей степени при 450 °С по сравнению с 400 °С.

В табл. 3 приведены результаты по определению влияния скорости подачи озона и времени контакта смолы с озоном на выход суммарных жидких продуктов. По сравнению с исходной смолой при обработке смолы озоном со скоростью 0.25 мл/мин в течение 30 мин в присутствии 0.05% молибденового катализатора выход жидких продуктов увеличился (максимально до 63.6% при 450 °С).

При увеличении скорости подачи озона 2.0 мл/мин и времени взаимодействия озона со смолой до 60 мин было отмечено максимальное увеличение выхода жидких продуктов (до 66.2%), а затем уменьшение (до 54.9%) при времени взаимодействия озона со смолой 90 мин, что, по-видимому, связано с углублением процесса крекинга, о чем свидетельствует увеличение суммарного выхода бензиновой и дизельной фракций до 34.6%, а газообразных продуктов – до 24.2%.

Таблица 2. Влияние озонирования на основные показатели гидрогенизации каменноугольной смолы. Условия: 5.0 МПа, 60 мин, смола : нефтяной пастообразователь = 1 : 1, катализатор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Температура, °C	Выход (%) дистиллятных фракций с т.кип., °C			Выход суммарных жидких продуктов	Остаток + газ	Потери
	до 180	180—250	250—320			
Без озонирования, катализатор, содержащий 0.025% Мо						
400	10.7	12.8	21.7	45.2	25.8	29.0
450	10.3	7.3	13.2	30.8	36.0	33.2
Без озонирования, катализатор, содержащий 0.05% Мо						
400	14.7	18.7	31.7	65.1	10.8	24.1
450	10.9	7.0	13.7	31.6	37.0	31.4
Время озонирования 60 мин, катализатор, содержащий 0.05% Мо						
400	15.1	19.2	27.2	61.5	15.4	23.1
450	13.0	11.1	7.6	31.7	36.1	32.2

Таблица 3. Результаты гидрогенизации озонированной смолы. Условия: 5.0 МПа, 15 мин, смола : нефтяной пастообразователь = 1 : 1, катализатор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Содержание Mo в расче- те на сырье, мас. %	Условия озонирования		Темпера- тура, °С	Выход (мас. %) дистиллятных фракций с т. кип., °С			Выход суммарных жидких продуктов, мас. %	Газ	Остаток	Потери
	время, мин	скорость подачи озона, мл/мин		до 180	180–250	250–320				
0.025	30	0.25	350	6.2	4.4	13.2	23.8	46.1	15.4	14.7
			400	12.4	12.0	20.7	45.1	25.1	24.8	5.0
			450	14.3	4.6	11.0	29.9	40.8	15.3	14.0
0.025	60	0.25	350	8.4	6.0	13.6	28.0	46.0	10.2	15.8
			400	14.8	11.7	20.7	47.2	23.8	13.0	16.0
			450	12.3	7.6	12.9	32.8	39.0	14.3	13.9
0.025	90	0.25	350	5.5	7.3	11.2	24.0	49.0	11.2	15.8
			400	11.8	11.7	21.7	45.2	26.8	12.0	16.0
			450	11.4	9.6	11.0	32.0	37.0	13.3	17.7
0.05	30	2.0	350	12.4	10.1	15.3	37.8	36.2	11.8	14.2
			400	13.7	19.7	27.7	61.1	15.4	10.5	13.0
			450	13.7	11.6	38.3	63.6	16.1	9.8	10.5
0.05	60	2.0	350	13.3	10.4	16.3	40.0	35.0	10.2	14.8
			400	13.7	18.7	30.7	63.1	17.8	10.5	8.6
			450	20.1	23.5	22.6	66.2	16.0	7.4	10.4
0.05	90	2.0	350	14.3	16.5	13.2	44.0	30.0	10.2	15.8
			400	16.4	16.7	31.7	64.8	9.8	11.6	13.8
			450	16.7	17.9	20.3	54.9	24.2	10.7	10.2

При озонировании смолы в течение 60 мин при 450 °С увеличение содержания Мо в катализаторе с 0.025 до 0.05% в расчете на сырье способствует увеличению выхода жидких продуктов с 32.0 до 63.6%.

Учитывая наличие в смоле полукоксования угля Шубаркольского месторождения смеси насыщенных, ароматических, алкилированных и гидроароматических углеводородов, нейтральных кислород-, азот- и серосодержащих веществ, а также химическую активность озона в отношении различных классов углеводородов [9], можно было ожидать целенаправленное изменение химического состава и свойств дистиллятных фракций, получаемых из смолы.

На рис. 1 приведены данные, характеризующие изменение содержания серы и непредельных углеводородов в смоле в зависимости от времени озонирования. Видно, что после озонирования смолы в течение 30 мин содержание серы в ней снижалось с 0.35 до 0.006%, а после озонолиза в течение 90 мин — до 0.002%, т.е. прямой озонолиз каменноугольной смолы позволяет осуществлять ее глубокое обессеривание без применения в отдельной стадии процесса гидроочистки.

Увеличение времени озонирования с 30 до 60 мин приводило к снижению содержания непредельных

соединений в составе озонированной бензиновой фракции с 8.1 до 2.2 мас.% соответственно.

Методом ИК-спектроскопии исследован химический состав бензина, полученного без озонирования и после озонирования. Результаты приведены на рис. 2–4. В полученных спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для алканов, аренов, алифатических углеводородов, простых и сложных эфиров, карбоновых кислот и полиметиленового фрагмента $(\text{CH}_2)_n$. В исходном образце бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией смолы без катализатора и без применения озонирования, зарегистрировано поглощение в области валентных колебаний 2930–2910 и 2850–2860 см^{-1} , характерных для метильных групп при бензольном кольце и алканов (рис. 2). В составе озонированной бензиновой фракции, полученной в присутствии 0.05 мас.% Мо катализатора (рис. 4), были обнаружены полосы поглощения в области валентных колебаний 2732, 2940 и 2855 см^{-1} , характерных для метильных групп. Ассиметрические валентные колебания в диапазоне 1244 см^{-1} , свойственны ароматическим, винильным эфирам, а полосы поглощения в диапазоне 1110, 1041, 1154 см^{-1} , характерны для простых эфиров. При продолжительности процесса не более 30–40 мин возможно получение продуктов с небольшой молекулярной массой.

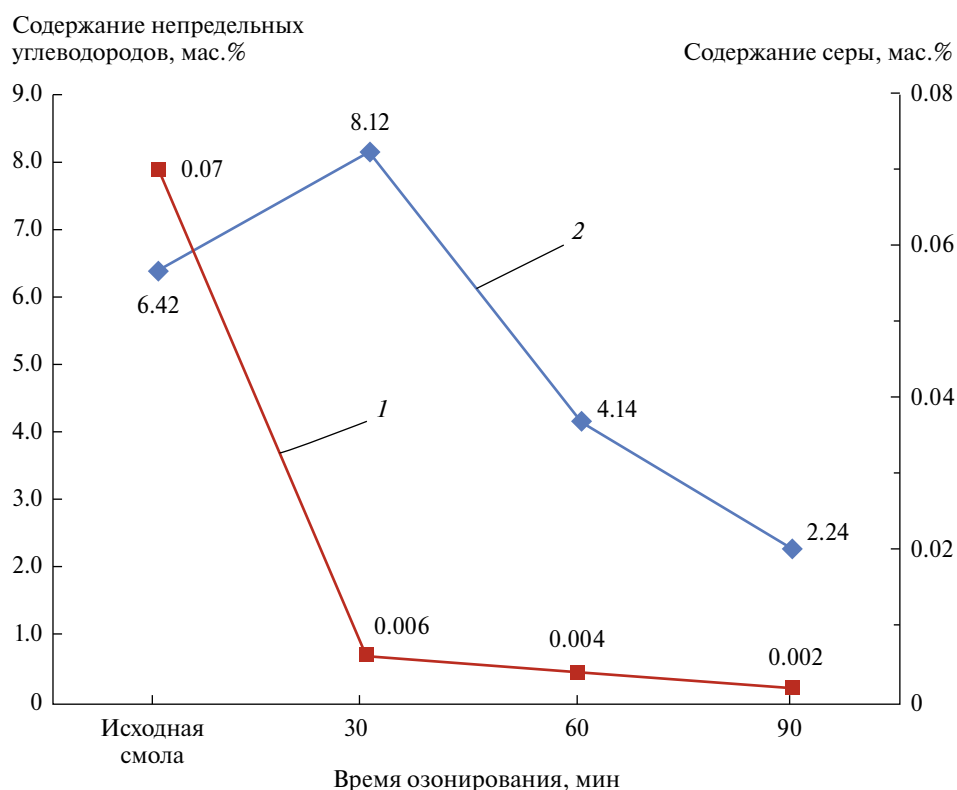


Рис. 1. Изменение содержания серы и непредельных углеводородов в смоле в зависимости от времени озонирования: 1 — сера; 2 — непредельные углеводороды.

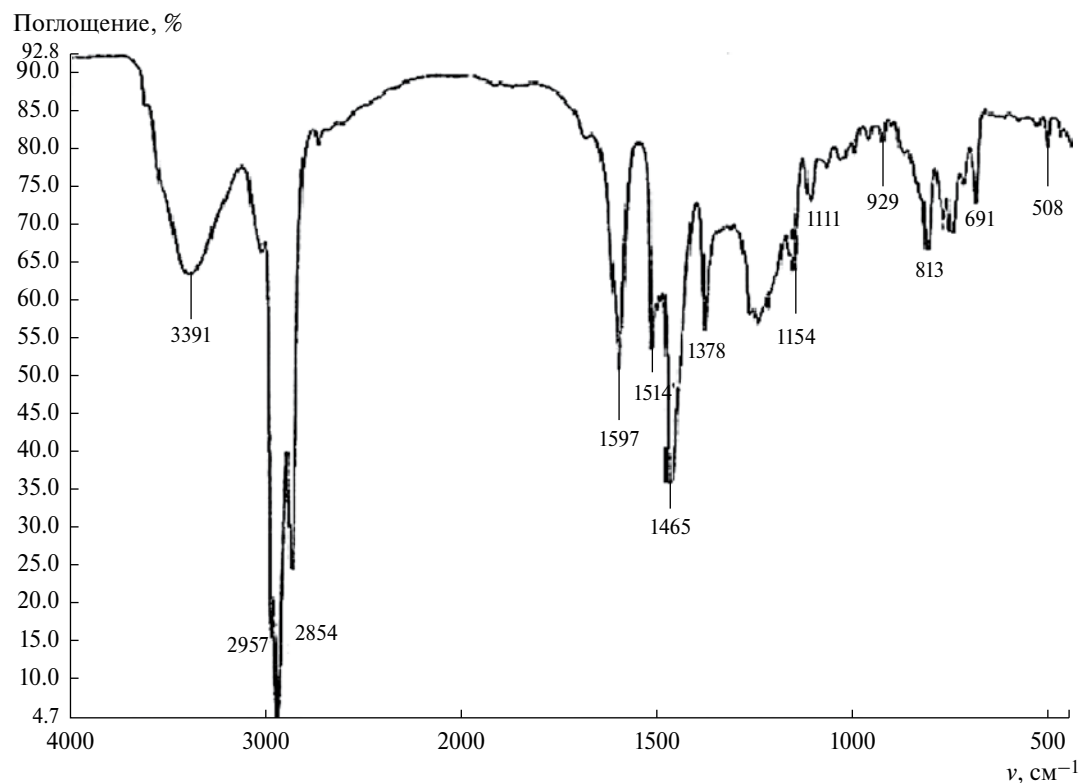


Рис. 2. ИК-спектр бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией смолы без применения катализатора и озонирования.

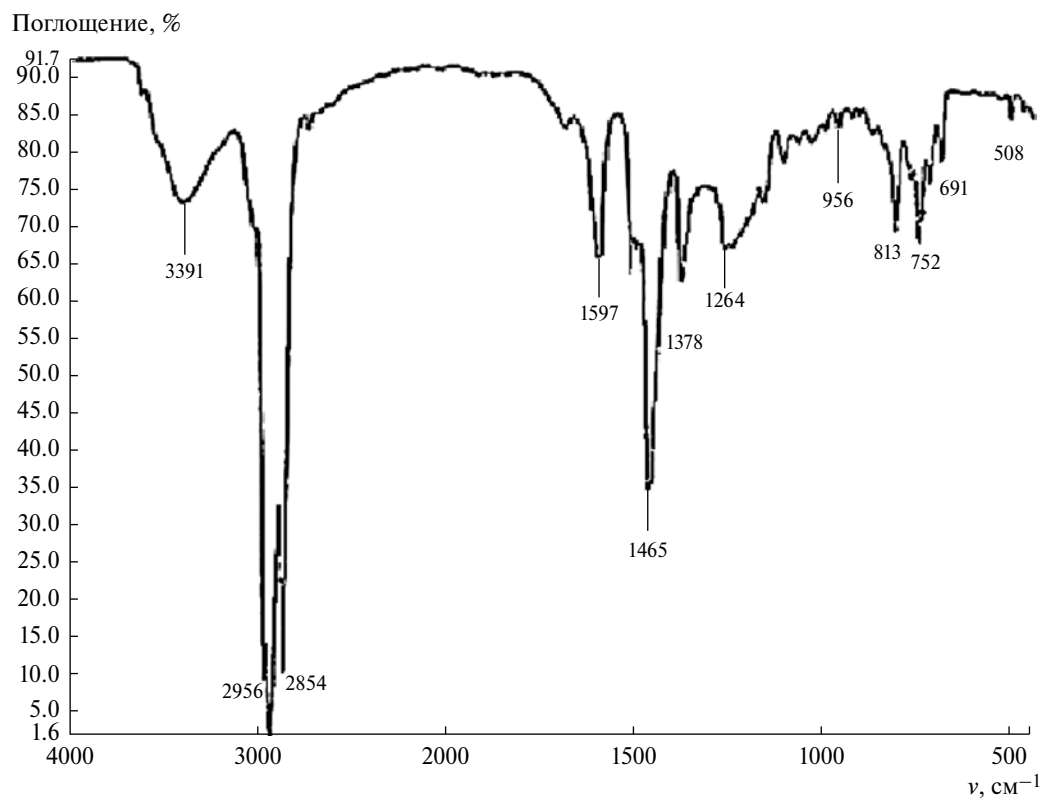


Рис. 3. ИК-спектр бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией смолы в присутствии Mo катализатора без озонирования.

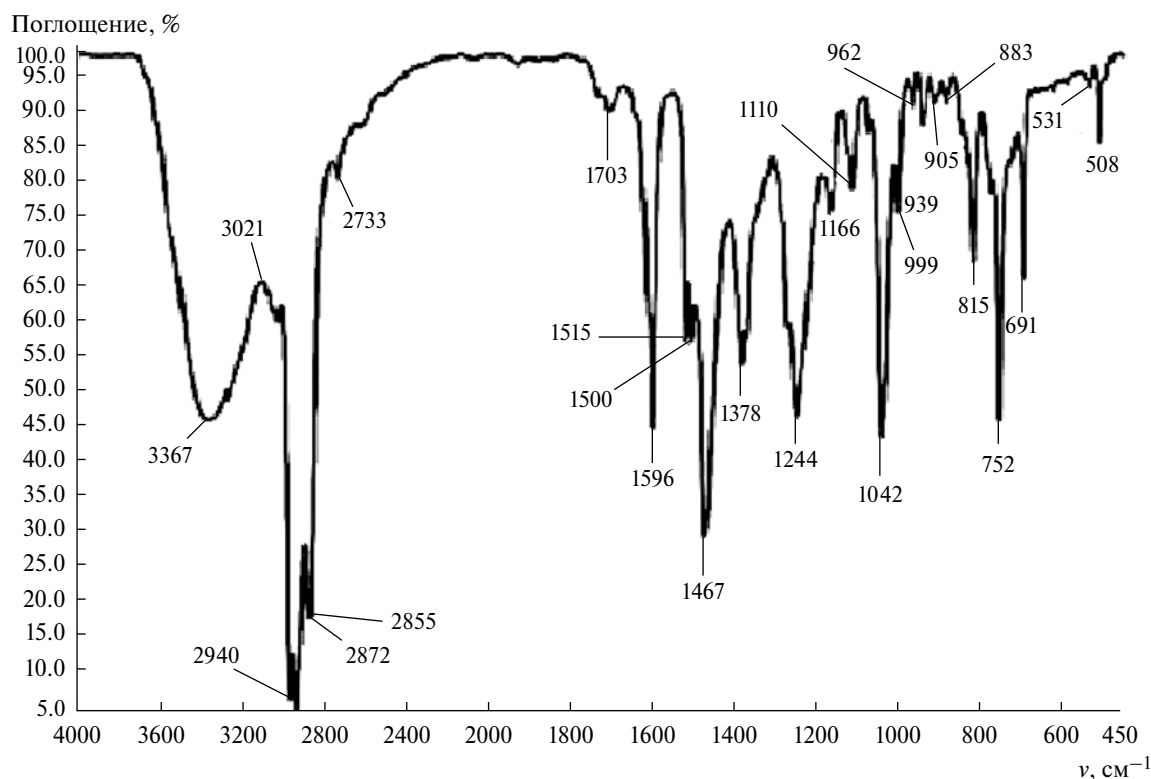


Рис. 4. ИК-спектр бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией предварительно озонированной (60 мин) смолы в присутствии Мо-катализатора.

Жидкие продукты, полученные при гидрогенизации смолы, — сложная смесь углеводородов. Качественный и количественный углеводородный состав бензина был исследован методом ГЖХ. Физико-химические показатели и групповой состав бензиновых фракций приведены на табл. 4. Видно, что при 60 и 90 мин озонирования смолы (0.05%

Мо-катализатор) плотность гидроочищенных дистиллятов ниже по сравнению с прямогонными (0.7475 и 0.7226 против 0.7542 г/см^3). Это объясняется тем, что в присутствии катализаторов высококипящие углеводороды и смола претерпевают глубокие изменения, образуя легкие углеводороды. В составе озонированной в течение 60 мин

Таблица 4. Характеристика бензиновых фракций, полученных гидрогенизацией смолы в присутствии 0.05% Мо-катализатора

Показатель	Значение показателя
Время озонирования 0 мин*	
Плотность при 20 °С, г/см^3	0.7542
Групповой углеводородный состав,%:	24.1
н-парафины	33.1
изопарафины	38.8
ароматические углеводороды	1.2
нафтенy	2.3
олефины	0.5
циклоолефины	
Содержания серы,%	0.07
Йодное число, $\text{г } J_2/100 \text{ г топлива}$	43.5

Таблица 4. Окончание

Показатель	Значение показателя
Время озонирования 0 мин	
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.7533
Групповой углеводородный состав,%:	28.0
<i>n</i> -парафины	32.3
изопарафины	37.6
ароматические углеводороды	0.7
нафты	1.4
олефины	
Содержания серы,%	0.02
Йодное число, г J_2 /100 г топлива	42.7
Время озонирования 30 мин	
Плотность, 20, °С, г/см ³	0.7531
Групповой углеводородный состав,%:	22.7
<i>n</i> -парафины	32.9
изопарафины	23.4
ароматические углеводороды	12.9
нафты	8.1
олефины	
Содержания серы,%	0.006
Йодное число, г J_2 /100 г топлива	30.2
Время озонирования 60 мин	
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.7475
Групповой углеводородный состав,%:	21.7
<i>n</i> -парафины	23.2
изопарафины	39.1
ароматические углеводороды	11.9
нафты	4.1
олефины	
Содержания серы,%	0.002
Йодное число, г J_2 /100 г топлива	30.3
Время озонирования 90 мин	
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.7226
Групповой углеводородный состав,%:	24.6
<i>n</i> -парафины	27.2
изопарафины	19.8
ароматические углеводороды	16.2
нафты	12.2
олефины	
Содержания серы,%	0.004
Йодное число, г J_2 /100 г топлива	39.2

* Без катализатора.

бензиновой фракции содержание изопарафинов увеличилось с 33.1 у исходной фракции до 39.1%, олефинов с 2.3 до 4.1%, ароматических углеводородов практически не изменилось (38.8–39.1%).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при каталитической гидрогенизации озонированной смолы происходит более глубокая деструкция угольного мультимера с быстрым протеканием множества параллельных реакций (дегидрирование, перераспределение водорода), чем при некаталитическом процессе.

Таким образом, можно констатировать, что внедрение технологий обработки сырья озоном в коксохимии, угле- и нефтехимии позволит увеличить степень полезного использования нативного углеводородного сырья и повысить качество получаемых компонентов моторных топлив и химических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елин О.Л., Лиштаков Л.И., Газимзянов Н.Р.* // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2003. № 1. С. 7.
2. *Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т., Гюльмалиев А.М., Мытыкбаева Ж.К.* // ХТТ. 2014. № 4. С. 22.
3. *Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б.* // ХТТ. 2005. № 3. С. 67.
4. *Кричко А.А., Озеренко А.А., Заманов В.В., Фросин С.Б.* // Тр. II Рос. конф. "Актуальные проблемы нефтехимии". Уфа: Изд-во Башгипронефтехим. 2005. С. 36.
5. *Кричко А.А., Заманов В.В., Нефедов Б.К., Малолетнев А.С., Чистотина Е.А.* // Тр. конф. "Химия на рубеже тысячелетия". Клязьма: Изд-во МГУ. 2000. С. 85.
6. *Камьянов В.Ф.* // Технологии ТЭК. 2005. № 1 (20). С. 32.
7. *Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивирюлов П.П.* Озонолиз нефтяного сырья. Томск: Изд-во МГП "Раско", 1997. 258 с.
8. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
9. *Федорова Н.И., Федяева О.Н.* // Химическая технология. 2004. № 6 (2). С. 44.