

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ НИКЕЛЬСУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© Малолетнев Анатолий Станиславович¹, проф., докт. техн. наук (anstanmal@mail.ru)
Каирбеков Жаксынтай Каирбекович^{2,3}, проф., докт. хим. наук (zh_kairbekov@gmail.com)
Смагулова Назым Тлеутаевна^{2,3}, проф., канд. хим. наук (nazym2011@inbox.ru)

¹ Московский Горный институт НИТУ МИСиС, Москва, 119049. Россия

² РГП «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»,
Алматы, 050040. Республика Казахстан

³ ДГП «НИИ Новых химических технологий и материалов», Алматы, 050012. Республика Казахстан

Обосновано применение наногетерогенных Ni-содержащих катализаторов, получаемых *in situ* из прекурсоров в реакционной среде на стадии гидрооблагораживания каменноугольной смолы. Показано, что выход игольчатого кокса при полной переработке смолы с рециркуляцией остаточного сырья на стадии коксования будет составлять 50–55 %, что в 1,5 раза выше по сравнению с достигаемым в промышленности при коксовании пека.

Ключевые слова: каменноугольная смола; гидрооблагораживание; наногетерогенные Ni-сульфидные каталитические системы; игольчатый кокс.

Каменноугольная (коксохимическая) смола, являясь жидким продуктом пиролиза угля при температуре 800–900 °С, содержит в своем составе значительное количество реакционно-способных соединений, которые после ее дистилляции при температуре 350–380 °С подвергаются конденсации с образованием пековых фракций, не выкипающих при температуре до 380 °С.

Пековые фракции смолы с температурой кипения выше 350–380 °С применяют непосредственно в качестве связующего материала при производстве электродной продукции или предварительно подвергают окислению для повышения температуры размягчения и увеличения выхода пекового кокса. Получаемый из высокотемпературного пека кокс имеет преимущественно изотропную структуру и может быть использован для производства анодной продукции и искусственных графитов конструкционного назначения, но не пригоден для производства графитированных электродов и катодных блоков для алюминиевых электролизеров, при получении которых используются игольчатые коксы анизотропной структуры [1].

В компонентном составе каменноугольного пека принято идентифицировать по растворимости четыре основных фракции: γ -фракция, растворимая в изооктане, определяет условия жидкоподвижности всей системы, вязкость и смачивающую способность пека; β -фракция, нерастворимая в изооктане, но растворимая в бензоле и толуоле, определяет связующие и спекающие свойства

пека; α_2 -фракция, нерастворимая в толуоле, но растворимая в хинолине, определяет спекающие свойства, коксуемость и графитируемость пека; α_1 – фракция, нерастворимая в хинолине, не реакционно-способная, может быть парогазовой или жидкофазной, но и в том, и в другом виде препятствует формированию блочных структур в процессе графитизации, уменьшая тем самым возникновение анизотропных структур игольчатого кокса на стадии коксования пека.

Для получения анизотропного (игольчатого) кокса в сырье коксования необходимо иметь минимальное (до 1,0 %) количество α_1 -фракции, содержание которой в пеке зависит от способов подготовки сырья [2].

Варьируя степень удаления из пека фракций, нерастворимых в хинолине, можно получать пековые коксы с широко регулируемой гаммой свойств, в том числе и управлять микроструктурой кокса, что реализуется на японских заводах, которые поставляют как изотропный кокс для выпуска высокопрочных конструкционных графитов и игольчатый кокс для графитированных электродов, так и кокс промежуточного качества – анодный, размеры структурных составляющих у которого отличаются кратно. Следует отметить, что технологические особенности производства игольчатого кокса на базе очищенных каменноугольных смол являются секретом фирм, производящих игольчатый кокс, вследствие чего такая информация в литературе практически не встречается.

Важным фактором стабилизации реакционно-способных соединений смолы до начала ее препаирования (нагрев для дистилляции, коксование пека и др.) является применение гидрогенизационного обогащения смолы в присутствии мелкокристаллических соединений Mo, Ni, Fe, W и др. металлов наноразмеров, соизмеримых с размером молекул сырья [3, 4]. С точки зрения эффективности диспергирования в сырье наиболее перспективные наногетерогенные катализаторы, получаемые *in situ* из прекурсоров в реакционной среде [5].

В качестве прекурсоров могут использоваться водо- [3, 6] и маслорастворимые [7] соединения переходных металлов. Чаще всего применяются монометаллические молибден- или вольфрамсодержащие прекурсоры, формирующие в углеродородной среде в присутствии сульфидирующего агента соответственно MoS_2 или WS_2 . Отличительной чертой применения такого катализатора является то обстоятельство, что значительная часть его (90–95 %) возвращается в процесс в виде остатка разделения жидких продуктов методом фильтрования. Из системы выводится только часть этого потока, чтобы избежать накопления в сырье твердых компонентов (нерастворимых в толуоле), привносимых исходной смолой.

Гидрообогативание углей и тяжелых видов углеводородного сырья (угольных дистиллятов, тяжелых нефтей, битумов и нефтяных остатков) в присутствии дисульфида молибдена, синтезированного *in situ* из водных растворов прекурсора, достаточно широко исследовано. Получены обширные данные о морфологии катализатора, возможностях его промотирования, оптимизирован состав эмульсий и т. д. [8–10].

Активность соединений никеля хорошо исследована в процессах гидрирования индивидуальных органических веществ. Высокий эффект достигается при использовании никеля в виде высокодисперсного металла с развитой поверхностью («никель Ренея»). В промышленном масштабе металлический никель применяется для гидрирования растительных жиров с получением маргарина [11]. Сульфид никеля для гидрирования органических соединений используется в меньшей степени. Известны примеры гидрирования коксохимического бензола, выделенного из каменноугольной смолы в присутствии никеля в форме NiS [12].

В настоящей статье исследованы каталитические свойства нанесенных никельсульфидных катализаторов в реакциях гидрирования и гидрообессеривания каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркульского месторождения

(Республика Казахстан) с получением данных, необходимых для интенсификации технологии переработки смолы, увеличения выхода и повышения качества получаемого игольчатого кокса.

В качестве исходного сырья использовали смолу без предварительного обезвоживания (содержание воды 3,4 %) и дистилляции в смеси с приготовленным катализатором и остатком дистилляции с температурой кипения выше 320 °С нефти месторождения Кумколь (Республика Казахстан), взятых в массовом соотношении 1:1. Характеристика смолы полукоксования угля месторождения Шубаркуль следующая:

Содержание воды, %	3,4
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,071
Зольность, % (мас.)	0,11
Фракционный состав, % (мас.):	
начало кипения, °С	112–120
выкипает до 180 °С	2,4
180–330 °С	19,0
выше 330 °С + потери	78,6
Содержание, % (мас.):	
полиароматические углеводороды	60,0
вещества, нерастворимые в толуоле	1,3
вещества, нерастворимые в хинолине	0,2
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	121
Коксуемость по Конрадсону, %	2,3–3,5
Массовая доля серы, %	0,35
Содержание фактических смол + асфальтены, %	27,0

Нефтяной остаток 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.

Приготовление катализатора осуществляли добавлением в смолу водного раствора нитрата никеля 3,0 % (мас.) от сырья, а также сульфидирующей добавки элементной серы (в порошкообразном виде) в количестве 0,03 % от массы катализатора. Концентрация Ni составляла 0,025 % (мас.) в расчете на сырье. Полученную смесь диспергировали в гомогенизаторе при 130 °С и скорости вращения пластин 1500 об/мин.

Опыты проводили в условиях лабораторной установки высокого давления с пустотелым реактором объемом 0,25 дм³ и перемешивающим устройством. Смесь смолы с катализатором и добавкой серы, нагретую до 70–80 °С, загружали в реактор, который предварительно продували аргоном и заполняли водородом при начальном

Таблица 1. Результаты гидрогенизации смолы (давление 5,0 МПа, $\tau = 15$ мин, смола : нефтяной пастообразователь = 1:1, лабораторная установка высокого давления)

Показатели процесса	Температура, °C	Выход жидких продуктов, % (мас.), с $t_{\text{кип}}$ °C			Суммарный выход дистилятных фракций, %	Газ + H ₂ O, % (мас.)	Шлам, % (мас.)	Потери, % (мас.)
		до 180	180–250	250–320				
Без катализатора и добавок серы	350	5,3	11,4	13,2	29,9	36,0	16,2	17,9
	400	7,8	15,3	24,0	47,1	36,3	9,1	7,5
	450	10,3	7,6	12,9	30,8	36,0	19,3	13,9
<i>С применением наногетерогенных Ni- и Mo-содержащих катализаторов</i>								
0,025%Ni + 0,03% S	350	2,3	15,8	43,4	61,5	15,5	14,1	8,9
	400	2,7	23,2	52,4	78,3	8,7	9,0	4,0
	450	2,8	17,0	48,4	68,2	15,5	13,3	3,0
0,025%Mo + 0,03% S	350	2,3	15,2	42,0	58,5	22,8	14,5	4,2
	400	2,7	22,8	52,3	76,8	8,2	9,2	5,8
	450	2,8	11,5	38,8	51,5	26,4	14,2	7,9

давлении 2–3 МПа. Включали обогрев реактора и при достижении 150 °C перемешивающее устройство. Температуру измеряли термпарой и автоматически поддерживали с точностью ± 2 °C. Рабочее давление водорода составляло 5,0 МПа, температура 350–450 °C, время реакции 15 мин.

Эти технологические параметры были выбраны на основании результатов ранее выполненных нами исследований по гидрооблагораживанию каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркульского месторождения в присутствии наногетерогенного молибденсульфидного катализатора, синтезированного *in situ* из водного раствора парамолибдата аммония [13], в результате которых было установлено, что 5 МПа и 400 °C – оптимальные технологические параметры осуществления глубокой переработки смолы.

Результаты гидрогенизации смолы приведены в табл. 1, из которой видна близкая идентичность количества образующихся жидких продуктов гидрирования при применении Ni- и, взятого в качестве примера, Mo-содержащего катализаторов. Суммарный выход дистилятных фракций моторных топлив в присутствии молибденового катализатора составил максимально 76,8 % при температуре 400 °C. При гидрооблагораживании смолы в присутствии никелевого катализатора в аналогичных условиях выход жидких продуктов был несколько выше – 78,3 %.

С целью получения сырья для производства кокса гидрогенизаты смолы фильтровали при 180 °C под давлением 1,0 МПа через ткань бельтинг с двумя слоями фильтровальной бумаги при скорости фильтрования 14–15 кг/(мин·м²). Фильтраты разгоняли дистиляцией на фракции с $t_{\text{кип}}$ до 280 °C и остаток с $t_{\text{кип}}$ выше 280 °C (сырье для получения электродного кокса), который подвергали коксованию в лабораторном реакторе при конечной температуре 620 °C.

Выходы фильтратов составили 90 % для гидрогенизата, полученного в присутствии молибденового катализатора, и 94,5 % – в присутствии никелевого. Содержание в них твердых веществ было 1,7 и 1,3 %, соответственно, а содержание твердых веществ в осадке составляло 34,7 и 50,9 %, т. е. при применении никелевого катализатора получается гидрогенизат более пригодный для фильтрования.

Содержание Mo в фильтрате составляло 0,0003 %, в остатке фильтрования – 1,3 %, Ni – 0,0013 и 0,8 %, соответственно, что свидетельствует о том, что основное количество применяемого катализатора концентрируется в твердом остатке и может быть возвращено в процесс добавлением к новой порции смолы.

Результаты коксования дистилятов с температурой кипения выше 280 °C в лабораторном реакторе и характеристика полученного кокса приведены в табл. 2. Полученные жидкие продукты

Таблица 2. Результаты коксования фракций смолы с $t_{\text{кип}} > 280$ °C, полученных при гидрооблагораживании смолы в присутствии Ni-содержащего катализатора

Выход продуктов, % (мас.)			Характеристика кокса, %		
кокс	жидкие	газ + потери	A ^c	S _{общ}	V ^{def}
46,0	41,3	12,7	0,13	0,16	8,4

Таблица 3. Характеристика кокса, прокаленного при 1300 °С

Действительная плотность, г/см ³	Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) при 200–400 °С, 1/К	Удельное электросопротивление (УЭС), Ом·м	Оценка микроструктуры в баллах, Б _{ср}
2,11	(1,42–1,84) · 10 ⁻⁶	43	5,0

содержали 80–85 % фракций с температурой кипения выше 280 °С и могут быть возвращены на коксование. Дистиллятные фракции с $t_{\text{кип}}$ до 280 °С состояли в основном из моно- и бициклических ароматических углеводородов, в том числе нафталина до 15 %, монометилнафталинов – до 7 %, и должны направляться на переработку совместно с продуктами гидрооблагораживания смолы.

Для определения показателей качества образец кокса был прокален при 1300 °С с выдержкой 5 ч в соответствии с ГОСТ 22898–78. Полученные результаты приведены в табл. 3, из которой видно, что кокс имеет показатель действительной плотности, характерный обычно для рядового неизотропного кокса, а также низкие значения ТКЛР и УЭС, характерные для коксов с высокой степенью текстурированности.

Оценка микроструктуры кокса, определенная по ГОСТ 26132–84, составила в среднем 5,0 баллов (крупноволокнистая, лепестковая, с размерами волокна 35–70 мкм без какой-либо ориентации структурных элементов) при 95,8%-ном расщеплении структурных составляющих.

После термической обработки 2000 ± 30 °С для полученного кокса был определен параметр $\sin^2\alpha$, характеризующий способность кокса к графитации. Его значение для игольчатого кокса Сопосо SP составляет 0,95–0,97, для изотропного кокса КНПС 0,81–0,83.

Исследованный образец кокса по параметру $\sin^2\alpha$ 0,93 ± 0,01 занимает промежуточное положение между игольчатым и изотропным коксом, но ближе к соответствующему показателю игольчатого кокса.

Таким образом, результаты определения качества кокса показали потенциально высокую возможность получения из гидрогенизата каменноугольной смолы коксования угля Шубаркульского месторождения кокса улучшенной (ориентированной анизотропной) структуры, выход которого при полной переработке смолы с рециркуляцией остаточного сырья на стадии коксования, а также применения наногетерогенного никельсульфидного катализатора на стадии гидрогенизационного облагораживания смолы составит 50–55 %, что в 1,5 раза выше по сравнению с достигаемым в промышленности при коксовании пека.

Список литературы

1. Бейлина Н. Ю., Мизитов Е. А., Бубенков И. А. Влияние природы и степени анизотропии коксов на их взаимодействие с каменноугольным пеком и его компонентами // Химия твердого топлива. 2006. № 1. С. 49–54.
2. Крысин В. П., Штейнберг Э. А., Должанская Ю. Б. Ассортимент и требования к качеству каменноугольного пека // Кокс и химия. 1991. № 1. С. 33–36.
3. Зекель А. А., Краснобаева Н. В., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н., Шпирт М. Я. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья // Химия твердого топлива. 2010. № 6. С. 22–30.
4. Кричко А. А., Озеренко А. А., Фросин С. Б., Зекель А. А., Малолетнев А. С. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности. 2007. №2. С. 30–36.
5. Хаджиев С. Н. Наногетерогенный катализ новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 1. С. 3–16.
6. Ortiz-Moreno H., Ramires J., Cuevas R., Marroquin G., Ancheyta J. Heavy Maya oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts // Fuel. 2012. Vol. 100. P. 186.
7. Сизова И. А., Куликова А. Б., Онищенко М. И., Сердюков С. И., Максимов А. А. Синтез сульфидного никель-вольфрамового катализатора гидродеароматизации разложением маслорастворимых прекурсоров // Нефтехимия. 2016. Т. 56, № 1. С. 52–58.
8. Song C., Saini A. K., Schobert H. H. Retrogressive reactions in catalytic coal liquefaction using dispersed MoS₂ / Proc. 8-th Int. Conf. on Coal Sci. and Techn. (ICCS'8). Oviedo, Spain : Elsevier Sci. Publ., 1995. P. 1215–1218.
9. Song C., Saini A. K., Schobert H. H. Effects of drying and oxidation on liquefaction of Wyodak coal using in-situ generated MoS₂ catalyst at 350–425 °C / Proc. 9-th Int. Conf. on Coal Sci. and Techn. (ICCS'9). Essen, Germany : Elsevier Sci. Publ., 1997. P. 1397–1400.
10. Pereira-Almao P., Scott Carlos E., Carbognani-Ortega L. Advanced catalytic materials : current status and future progress. Switzerland : Springer Nature Switzerland AG, 2019. P. 129.
11. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М. : Мир, 1969. 592 с.
12. Заманов В. В., Кричко А. А., Озеренко А. А., Фросин С. Б. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. 2005. № 3. С. 67–70.
13. Смагулова Н. Т., Каирбеков Ж. К., Малолетнев А. С., Кудреева Л. К., Сабитова А. Н. Применение наногетерогенных молибденсульфидных катализаторов при гидрооблагораживании смолы полукоксования угля месторождения Шубаркуль // Химия твердого топлива. 2020. № 4. С. 32–36.

Статья поступила в редакцию 12.02.2020

После доработки 12.02.2020

Принята к публикации 20.04.2020

HYDROREFINING OF COKE-CHEMICAL TAR IN THE PRESENCE NANO-GETEROGENIC NICKELSULFIDE CATALYSTS

© ScD A. S. Maloletnev, ScD Zh. K. Kairbekov, PhD N. T. Smagulova

It is substantiated that the use of nanoheterogeneous Ni-containing catalysts obtained in situ from precursors in the reaction medium at the stage of hydrorefining of coal tar. It was shown that the yield of needle coke during the complete processing of the resin with recirculation of residual raw materials at the coking stage will be 50–55 %, which is 1.5 times higher than that achieved in industry by coking pitch.

Keywords: coal tar; hydrorefining; nanoheterogeneous Ni-sulfide catalysts; needle coke.

ЕВРАЗ направил около 1 млрд рублей на обновление техники на Качканарском ГОКе



В ЕВРАЗ КГОК поставлен новый тяговый агрегат НП-1 № 099, это уже третья подобная машина, закупленная ЕВРАЗОм с начала 2020 г., два предыдущих локомотива задействованы на вывозке руды из карьеров. Также в первом полугодии на предприятии выведены на линию три новых БелАЗа грузоподъемностью 240 т, сейчас на комбинате эксплуатируется пять подобных машин. ЕВРАЗ направил на приобретение новой техники около 1 млрд рублей.

Тяговые агрегаты НП-1 эксплуатируются в составе трех секций: электровоза управления и двух моторных думпкаров. Техника производится на Новочеркасском электровозостроительном заводе и хорошо подходит для работы в глубоких карьерах с непростым рельефом.

Один тяговый агрегат вывозит из карьера состав массой более 1,7 тыс. т. Техника оснащена четырьмя системами торможения, что повышает безопасность управления. Ежедневно один локомотивосостав – тяговый агрегат с одиннадцатью думпкарами – перевозит порядка 8 тыс. тонн горной массы.

БелАЗы грузоподъемностью 240 т и мощностью 2500 лошадиных сил задействованы на перевозке руды непосредственно в карьерах. На машинах установлены автоматическая система пожаротушения, контроль загрузки и топлива, система телеметрического давления в шинах, камеры кругового обзора и оборудование для интеграции машины в систему автоматической диспетчеризации «Карьер». Вес одного колеса – 5,4 т, диаметр – 3,5 метра.

«Обновление техники проводится в рамках масштабной программы развития комбината, реализация которой позволит повысить производительность ЕВРАЗ КГОК, а также улучшить условия работы сотрудников», – отметил Вице-президент ЕВРАЗа, руководитель Дивизиона «Урал» Денис Новожинов.

Новая техника будет эксплуатироваться в Главном, Северном, Западном карьерах, а также в карьере Южная залежь. В дальнейшем ее будут использовать на новом Собственно-Качканарском месторождении.



21 мая 2020 г.

Региональный центр корпоративных отношений «Урал»
Управление по связям с общественностью