

УДК 662.74:552

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2016 г. А. С. Малолетнев*, Ж. К. Каирбеков**, Н. Т. Смагулова**, А. Ж. Каирбеков**

* Горный институт НИТУ МИСИС, Москва
E-mail: Anatoly-Maloletnev@rambler.ru

** Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы
E-mail: nazym2011@inbox.ru; zh_kairberov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2015 г.

Приведены результаты исследований по применению каталитической композиции, синтезированной на основе мелкодисперсной кремнийсодержащей природной глины месторождения Нарынколь (Республика Казахстан) и водорастворимой соли кремния (Ba–Al–Si), в процессе каталитического крекинга смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения. Установлено, что в его присутствии выход бензиновой фракции при температуре 420°C и давлении аргона 3.0 МПа составляет 34%, а дизельной фракции – 50%, что позволяет рассматривать каменноугольную смолу в качестве потенциального сырья для получения компонентов моторных топлив.

DOI: 10.7868/S0023117716030087

В Казахстане, России и странах дальнего зарубежья химические продукты из углей получают в основном с использованием процессов термической деструкции углей – коксования и полукоксования [1]. В [2] установлено, что при гидрогенизационной переработке каменноугольной (коксохимической) смолы из угля Шубаркольского месторождения эффективны катализаторы, вносимые в технологический процесс в форме мелкодисперсных частиц, равномерно распределенных в объеме сырья. Известны примеры использования таких каталитических систем для переработки высококипящих остатков дистилляции нефтяного сырья. Для этой цели применяли каталитические композиции на основе суспензии цеолита NaY, а также водных растворов силикатов калия (K_2SiO_3) и натрия ($SiO_2 \cdot nNa_2O$) различной концентрации. Показано, что в процессе каталитического крекинга вакуум-газойлевых фракций нефти при температуре 450°C и объемной скорости подачи сырья 4.0 ч⁻¹ степень превращения сырья во фракции моторных топлив в зависимости от вида примененной каталитической композиции составляет от 31.8 до 53.6%, а при полном его превращении с рециркуляцией остатка – свыше 90% [3]. Что касается каталитического крекинга высококипящих дистиллятных фракций, полученных из каменноугольной смолы, а также облагораживания бензиновых и дизельных фракций по парафиновым и ароматическим углеводородам с использованием мелкодисперсных катализаторов, то как в России, так и в

Казахстане соответствующие аналоги практически отсутствуют, хотя несколько лет назад уже появлялись рекламные статьи о разработке таких катализаторов зарубежными фирмами для одностадийных процессов [4–6].

В настоящей статье приведены результаты исследований по применению каталитической композиции, синтезированной на основе мелкодисперсной кремнийсодержащей природной глины месторождения Нарынколь (Республика Казахстан) и водорастворимой соли кремния (Ba–Al–Si), в процессе каталитического крекинга смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения.

Катализатор Ba–Al–Si получали в результате осуществления следующих стадий: формовка носителя, на которой предварительно измельченная глина месторождения Нарынколь (характеристика глины приведена в табл. 1 и 2) обрабатывалась 20%-ным раствором серной кислоты; последовательная двухступенчатая активация, на первой

Таблица 1. Фазовый состав нарынкольской глины*

Фазовый состав, мас. %				
глинистые составляющие	SiO ₂	кальцит	плагиоклаз	X-фазы
15	30	28	17	10

*Данные Института минералогии, г. Алматы.

Таблица 2. Химический состав нарынкольской глины*

Содержание компонентов, мас. %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	потери**
40.53	11.02	4.10	0.4	21.05	5.51	1.05	2.72	0.1	8.75

*Данные Института минералогии, г. Алматы.

**Потери при прокаливании.

стадии которой в состав активированной глины вводились активные компоненты; диспергирование и сушка (рис. 1). После выдерживания в течение суток глину отмывали от кислоты сначала декантацией, а затем фильтрованием. Далее полученную массу подсушивали до воздушно-сухого состояния, формовали в виде цилиндров, которые измельчали до крупности частиц 5 мм и подсушивали в сушильном шкафу при 110°C в течение 4 ч.

При активации глины одновременно ионами аммония и бария в ее составе формируется кри-

сталлическая фаза, в которую входит максимальное количество ионообменных катионов аммония и бария. Избыточный положительный заряд катионов бария компенсируется в структуре глины гидроксильными анионами. На стадии термической обработки композита происходит, по-видимому, разложение аммонийных и гидроксильных групп, в результате чего в катализаторе генерируются кислотные центры, активирующие деструкцию углеводородных молекул каменноугольной смолы [7].

**Рис. 1.** Схема синтеза суспендированного катализатора крекинга.

Таблица 3. Характеристика каменноугольной смолы

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

Полученный на основе нарынкольской глины Ва–Al–Si катализатор имел следующие характеристики (мас. %): гранулометрический состав 0–105 мк > 85; 0–80 мк > 65; 0–40 мк < 18; 0–20 мк < 2.0; насыпной вес > 0.75–0.85 г/мм; удельную поверхность < 300 м²/г; общий объем пор < 0.3 мл/г; потери от истирания < 0.25%/ч.

В качестве исходного сырья применяли смесь сырой, предварительно необезвоженной смолы полукоксования (АО “Сары Арка Спецкокс”, г. Караганда, Республика Казахстан) угля Шубар-кольского месторождения (характеристика приведена в табл. 3) и остатка дистилляции с т.кип. выше 320°C нефти месторождения Кумколь (Республика Казахстан), взятых в соотношении 1 : 1. Нефтяной остаток имел следующие характеристики: плотность при 20°C 0.8077 г/см³; вязкость 9.69 мм²/с; содержание, 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.

Приготовление суспензии катализатора в углеводородной смеси осуществляли добавлением водного раствора Ва–Al–Si (соотношение Ва–Al–Si : H₂O = 1 : 8) в количестве 3 мас. % от сырья

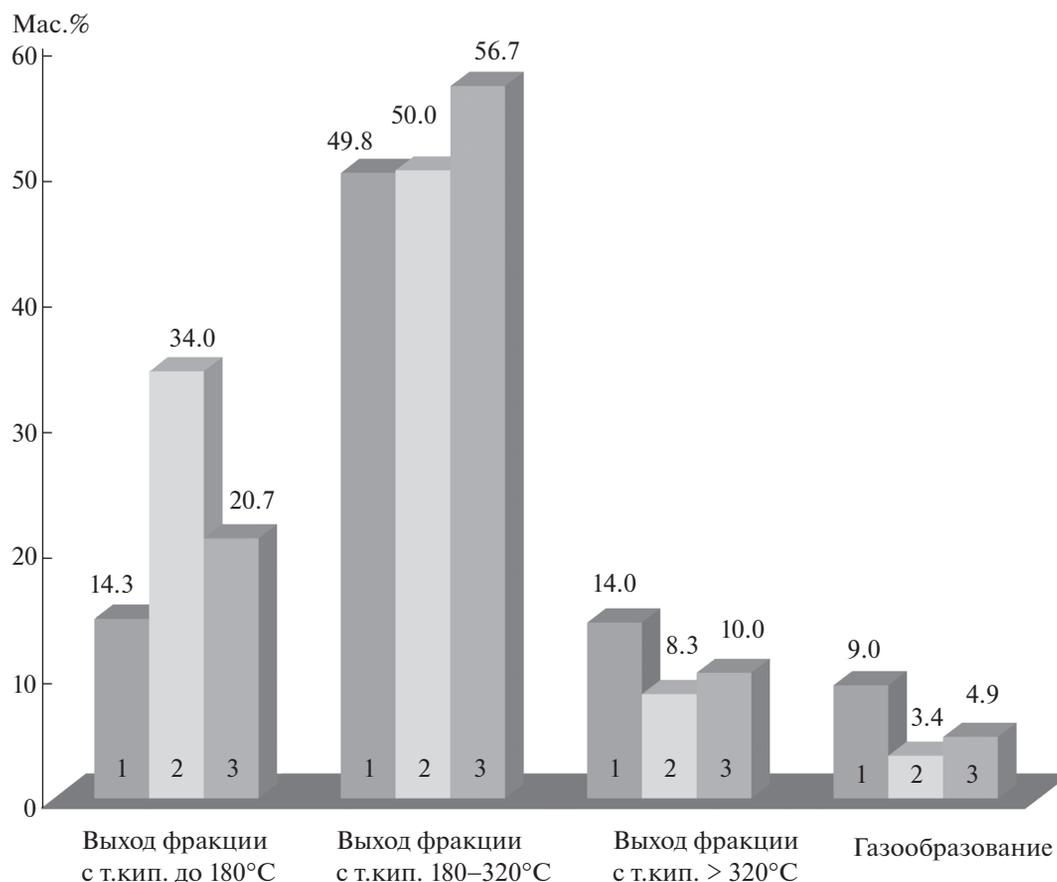


Рис. 2. Влияние температуры каталитического крекинга углеводородной смеси на выход дистиллятных фракций: 1 – 400°C; 2 – 420°C; 3 – 450°C.

Таблица 4. Результаты каталитического крекинга углеводородной смеси (420°C, $P_{\text{раб}} = 3.0$ МПа, $\tau = 15$ мин, лабораторная установка высокого давления)

Показатель	Без катализатора	
	Катализатор Ва–Al–Si	Взято, мас. %
1. Сырье	100.0	99.01
2. Катализатор	–	0.99
Итого	100.0	100.0
	Получено, мас. %	
1. Жидкие продукты	33.9	84.0
2. Газ	22.9	8.8
3. Вода + потери	43.2	7.2
Итого	100.0	100.0
	Фракционный состав жидких продуктов, мас. %	
Н. кип., °C	38	48
До 180°C	6.2	34.0
180–250°C	10.5	19.9
250–320°C	17.2	30.1
Выше 320°C + потери	66.3	16.0

и диспергировали в гомогенизаторе при температуре 130°C и скорости вращения пластин 1500 об./мин.

Опыты проводили в условиях лабораторной установки высокого давления с пустотельным реактором объемом 0.25 дм³ и перемешивающим устройством. Смесь сырья с катализатором, нагретую до 70–80°C, загружали в реактор, который продували аргоном при начальном давлении 0.4–0.5 МПа. Включали обогрев реактора (съемной электропечью), а при достижении 150°C – перемешивающее устройство. Температуру замеряли термопарой и автоматически поддерживали с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ от заданной. Рабочее давление аргона составляло 3.0 МПа, температура 400–450°C, время реакции 15 мин.

Групповой углеводородный состав полученных дистиллятных фракций смолы определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “ХРОМАТЭК” (Германия), содержание серы – прибором “POST LEKI P1437” (Германия).

Определение эффективных условий осуществления каталитического крекинга углеводородной смеси проводили в интервале температур 400–450°C в присутствии алюмосиликата Ва. Полученные результаты приведены на рис. 2, из которых следует, что 420°C – наиболее эффективная температура осуществления процесса.

Результаты каталитического крекинга углеводородной смеси при 420°C в присутствии исследу-

Таблица 5. Характеристика дистиллятных фракций, полученных при каталитическом крекинге углеводородной смеси (420°C, 3.0 МПа, лабораторная установка высокого давления)

Показатель	Фракция с т. кип., °C		
	80–180	180–250	250–320
	Без катализатора		
Плотность, 20°C, г/см ³	0.7538	0.8318	0.8492
Йодное число, г J_2 /на 100 г продукта	43.5	42.3	10.5
Групповой углеводородный состав, %:			
парафины	63.70	16.02	18.05
изопарафины	11.67	14.65	15.11
ароматические углеводороды	19.79	55.40	52.09
нафтены	1.63	10.85	13.17
олефины	2.65	3.08	1.58
циклоолефины	0.56	–	–
Содержание серы, мас. %	0.07	0.09	0.11
	Катализатор Ва–Al–Si		
Плотность, 20°C, г/см ³	0.7476	0.8235	0.8411
Йодное число, г J_2 /на 100 г продукта	23.0	36.6	32.5
Групповой углеводородный состав, %:			
парафины	6.79	19.00	18.74
изопарафины	59.87	21.15	15.29
ароматические углеводороды	23.45	45.15	49.78
нафтены	8.11	11.84	14.46
олефины	1.43	2.86	1.38
циклоолефины	0.35	–	0.35
Содержание серы, мас. %	0.01	0.02	0.03

дованной каталитической композиции приведены в табл. 4, из которой видно, что выход бензиновой фракции с т. кип. до 180°C при применении Ва–Al–Si-катализатора составляет 34.0% по сравнению с 6.2% при проведении процесса без катализатора. Йодное число бензиновой фракции, полученной в его присутствии, равно 23, что существенно ниже йодного числа (43.5), полученного при проведении процесса без катализатора; содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции составляло 23.3–23.45% при применении катализатора и 17.2–19.8% без него. Содержание серы снижалось с 0.07 до 0.01%.

Выход дизельной фракции с т. кип. до 180–320°C при применении Ва–Al–Si катализатора

составлял 50.0% по сравнению с 27.7% при проведении процесса без катализатора, а содержание серы 0.02–0.03% против 0.09–0.11%.

Установлено (табл. 5), что в принятых условиях по сравнению с бензиновой фракцией, полученной при проведении процесса без катализатора, в составе бензиновой фракции, полученной в присутствии суспендированного Ва–Al–Si-катализатора, содержание изопарафинов увеличилось с 11.67 до 59.87%, а содержание ароматических углеводородов увеличилось незначительно – с 19.79 до 23.45%, что свидетельствует о том, что при крекинге каменноугольной смолы из угля Шубаркольского месторождения в присутствии суспендированного катализатора Ва–Al–Si на глиносодержащем носителе можно получить компоненты моторных топлив, богатые изопарафиновыми углеводородами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Каирбеков А.Ж. // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. 2012. № 4. С. 60.
2. Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т. и др. // ХТТ. 2014. № 4. С. 22.
3. Малолетнев А.С., Заманов В.В., Мазнева О.А. и др. // ХТТ. 2012. № 3. С. 37.
4. Рахимов Х.Х., Смирнов В.К., Рогов М.Н. и др. Технологии и катализаторы гидрогенизационных процессов получения компонентов моторных топлив. М.: Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 2006. С. 8.
5. Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 13.
6. Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Смирнов В.К. // ХТТиМ. 2003. № 1–2. С. 18.
7. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979. 344 с.