

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (55)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2016 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2016

Фото

Е. Е. ЕРГОЖИНА

УДК 662.74:552

*Ж. К. КАИРБЕКОВ¹, А. С. МАЛОЛЕТНЕВ², Н. Т. СМАГУЛОВА¹, А. Н. САБИТОВА¹*¹Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия.

E-mail: zh_kairbekov@mail.ru

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Аннотация. Разработан способ гидродеалкилирования смеси фракций смолы с т. кип. 180–230°C, получаемый при коксовании угля на предприятии АО “Спец-кокс”, и сырого бензола для производства бензола и нафталина. При гидрооблагораживание смеси под давлением водорода 4,0 МПа в присутствии промышленного катализатора 0,5% PdS + Al₂O₃ (МА-15) выход бензола составил 40,5 мас. %, нафталина 24,2 мас. %.

Оптимальные условия гидроочистки смеси сырого бензола и фракции с т. кип. 180–230°C коксохимической смолы 4,0 МПа, 380°C, катализатор Мо-Гу/Ni-Реней. В составе гидроочищенного продукта содержание бензола составляет 49,0 мас. %, а нафталина 10,0 мас. %. В присутствии катализатора Мо-Гу/Ni-Реней содержание серы уменьшалось от 0,15 до 0,0001 мас. %. Для получения бензола применен процесс гидроочистки.

Ключевые слова: коксохимическая смола, моторное топливо, катализатор, бензол, нафталин.

Введение. Ароматические углеводороды C₆-C₉ гидродеалкилируются в бензол ступенчато, поэтому, несмотря на более высокие относительные скорости отщепления одного метильного заместителя для получения из них бензола, необходимо применять более жесткие условия процесса, а именно, меньшую объемную скорость подачи сырья или более высокую температуру [1].

Для производства высококачественных химических продуктов из коксохимического сырья эффективным техническим решением является применение процессов высокотемпературной гидрогенизации (гидродеалкилирования), так как эти процессы позволяют получать из такого вида сырья качественный бензол, нафталин и другие продукты с высоким выходом и приемлемыми технико-экономическими показателями. Это обстоятельство подтверждается промышленной практикой переработки сырого бензола в Германии, США и др. странах; переработки толуола в бензол в России и за рубежом, а также результатами научно-исследовательских, проектно-конструкторских и опытных работ, выполненных в России (ИГИ, ВНИПИнефть, Грозгипронефтехим), на Украине (УХИН), в Азербайджане (ВНИИолефин) [2].

Наиболее перспективным, универсальным методом глубокой переработки жидких продуктов коксования углей остается высокотемпературная гидрогенизация под невысоким давлением водорода [3].

Установлено [4], что при гидроочистке БТК-фракции сырого бензола в составе жидких продуктов содержится значительное количество насыщенных углеводородов, которые при выделении бензола методом ректификации приводят к образованию азеотропных смесей и потерям до 10% бензола.

Аналогичные закономерности отмечаются в опубликованной литературе по гидроочистке нафталинсодержащих фракций [5,7]. Что касается переработки более высококипящих фракций смолы (антраценовая), то достаточного экспериментального опыта в этом отношении не имеется и вопрос требует специальной проработки, хотя попытки подобного рода предпринимались.

В связи с этим нами исследован процесс гидрооблагораживания смеси сырого коксохимического бензола и фракций смолы с т. кип. 180–230°C.

Экспериментальная часть

Гидрооблагораживание смеси сырого коксохимического бензола и фракций смолы с т. кип. 180–230°C проводили в системе из двух последовательно работающих реакционных зон. Смесь загружали в реактор. Включали обогрев реактора и при достижении 150 °C – перемешивающее устройство. Реактор обогревали съемной электропечью. Температуру замеряли термопарой и автоматически поддерживали с точностью ± 2 °C от заданной. Рабочее давление водорода составляло 5,0 МПа, температура 150–380 °C. После выдержки в условиях опыта выключали обогрев и охлаждали реактор. Химический состав полученных продуктов определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «ХРОМАТЭК» (Германия).

Результаты исследования

На основании анализа литературных данных для производства бензола и нафталина проведены экспериментальные исследования по высокотемпературной гидрогенизации смеси (4:1) сырого коксохимического бензола и фракций смолы с т. кип. 180–230°C, получаемых при коксовании угля на предприятии АО “Спецкокс”. В ходе исследования определены оптимальные условия процесса гидрогенизации предварительно гидроочищенной смеси фракций смолы с т. кип. 180–230°C и сырого коксохимического бензола в присутствии водяного пара.

Гидрооблагораживание смеси проводили под давлением водорода 4,0 МПа в системе из двух последовательно работающих реакционных зон. В первой зоне в присутствии промышленного катализатора 0,5% PdS + Al₂O₃ (MA-15) осуществляли гидрирование ненасыщенных высокореакционных соединений (стирол, инден, циклопентадиен и др.), чтобы иметь возможность

нагревать сырье до более высокой температуры (280-300°C) без полимеризации. Результаты гидрооблагораживания смеси сырого бензола и фракции с т. кип. 180–230°C коксохимической смолы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты гидрооблагораживания исходной смеси сырого бензола и фракции с т. кип. 180–230°C коксохимической смолы
(условия опыта: 4,0 МПа, 150°C, катализатор 0,5 % PdS + Al₂O₃)

Показатели	Исходная смесь сырого бензола и фракции с т.кип.180–230°C смолы
Выход жидких продуктов, мас.%	–
Выход газа (C ₁ -C ₄ , H ₂ S, NH ₃),мас.%	–
Выход воды, мас.%	–
Расход водорода, мас.%	–
Характеристика жидких продуктов:	
Плотность, ρ ₄ ²⁰	0,9356
Химический состав, мас. %:	
насыщенные углеводороды	0,6
бензол	40,5
тиофен и метилтиофены	0,7
толуол	13,1
ксилолы	4,0
этилбензол	0,7
ароматические углеводороды C ₉	3,5
тетралин + метилтетралины	–
нафталин	24,2
2-метилнафталин	2,2
1-метилнафталин	2,0
тионафтен	0,35
фенолы	0,9
азотистые основания	0,7
другие соединения	5,2
Элементный состав, мас. %:	
C	94,32
H	6,65
S	0,15
N	0,58
O	0,56

Из таблицы 2 видно, что в составе исходной смеси сырого бензола и фракции с т.кип. 180–230°C смолы содержание бензола составляет 40,5 мас.%, нафталина – 24,2 мас.%.

Во второй зоне в присутствии катализатора Мо-Гу/Ni-Реней происходило глубокое удаление гетероатомов S, N, O, а также гидрирование нафталина и монометилнафталинов в соответствующие тетрагидропроизводные, как источник доноров водорода для стадии гидродеалкилирования.

Результаты гидроочистки смеси сырого бензола и фракции с т. кип. 180–230°C коксохимической смолы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты гидроочистки смеси сырого бензола и фракции с т. кип. 180–230°C коксохимической смолы
(условия опыта: 4,0 МПа, 380°C, катализатор Мо-Гу/Ni-Реней)

Показатели	Гидроочищенный продукт
Выход жидких продуктов, мас. %	97,5
Выход газа (C ₁ -C ₄ , H ₂ S, NH ₃), мас. %	2,5
Выход воды, мас. %	0,8
Расход водорода, мас. %	1,0
Характеристика жидких продуктов:	
Плотность, ρ ₄ ²⁰	0,9296
Химический состав, мас. %:	
насыщенные углеводороды	3,2
бензол	49,0
тиофен и метилтиофены	нет
толуол	13,5
ксилолы	4,9
этилбензол	0,9
ароматические углеводороды C ₉	4,0
тетралин + метилтетралины	17,2
нафталин	10,0
2-метилнафталин	1,0
1-метилнафталин	0,5
тионафтен	нет
фенолы	нет
азотистые основания	нет
другие соединения	4,6
Элементный состав, мас. %:	
C	94,5
H	7,85
S	Менее 0,001
N	Менее 0,003
O	Нет

Из таблицы 2 видно, что в составе гидроочищенного продукта содержание бензола увеличивается до 49,0 мас. %, а содержание нафталина уменьшается до 10,0 мас. % (температура кристаллизации бензола не превышает +5,35 °С вместо +5,45 °С, необходимых для производства бензола высшего качества для синтеза). Применение в составе сырья тетралина или собственных доноров водорода, способных легко дегидрироваться в процессе с выделением активного атомарного водорода, стабилизирует соединения радикального характера, что значительно сокращает образование и отложение на катализаторе углистых отложений. Доноры водорода после дегидрирования превращаются в ароматические углеводороды, которые затем выделяются из гидрогенизата в качестве товарного продукта.

Заключение. Таким образом, на основании проведенных исследований разработан способ производства чистого бензола и нафталина из смеси фракций смолы с т. кип. 180–230 °С, получаемый из сырого бензола при коксовании угля на предприятии АО “Спецкокс”. Осуществлена высокотемпературная гидрогенизация (гидродеалкилирование) смеси дистиллятных фракций каменноугольной смолы и сырого коксохимического бензола. Определены оптимальные условия процесса гидрогенизации предварительно гидроочищенной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коробчанский В.И. Разработка и исследование способов получения бензола для синтезов // Кокс и химия. – 1996. – № 4. – С. 33-37.
- [2] Кричко А.А., Макарьев С.В., Дронин А.П., Заманов В.В. Производство бензола гидродеалкилированием ароматических углеводородов. – М.: Нефтехим, 1970. – 73 с.
- [3] Рохина Е.Ф., Шевченко Г.Г., Рохин А.В., Латышев В.П. Гидрогенизационная переработка угольных смол – способ получения сырья для химической промышленности // Сб. науч. тр. – Звенигород, 2007. – С. 72.
- [4] Заманов В.В., Кричко А.А., Телков Ю.К. Чистые ароматические углеводороды из угольного сырья // Сб. науч. тр. – Звенигород, 2001. – С. 44.
- [5] Кричко А.А., Панова Е.Г., Камбаров Ю.Г., Алиев Р.М. Изучение гидрогенизационных превращений толуола // Азербайджанский химический журнал. – 1973. – № 1. – С. 9-11.
- [6] Гагарин С.Г., Гюльмалиев А.М., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах. Ароматические соединения с мостиковыми связями // Химия твердого топлива. – 1990. – № 6. – С. 28-35.
- [7] Догадина Н.Е., Заманова Л.П., Кричко А.А., Межлумова А.И. Превращение ароматических углеводородов в присутствии водорода на цеолитных катализаторах // Химия тв. топлива. – 1969. – № 2. – С. 61-66.

REFERENCES

- [1] Korobchinko B.I. Development and research of methods for the preparation of benzene for synthesis [Razrabotko i issledobaniya sposobov polyshenie benzola i tolyola dlya sintezov] // Coke and Chemistry. 1996. N 4. P. 33-37.
- [2] Krichko A.A., Makarev S.B., Dronin A.P., Zamanov B.B. Production of benzene by hydrodealkylation of aromatics hydrocarbons [Proizvodstvo benzola gidrodealkilirovaniem aromati-cheskikh uglevodorodov]. M.: Petrochem, 1970. 73 p.
- [3] Rokhina E.F., Shevshenko G.G., Rokhin A.B., latishev B.P. The hydrogenation processing of coal tar – a method of producing raw materials for the chemical industry [Gidrogeni-

zenizatsionnaya pererabotka ugalnikh smol – sposob poiucheniya sirya diya khimischeckoi promishlennosti] // Coll. of scien. papers. Zvenigorod, 2007. P. 72.

[4] Zamanov V.V., Krichko A.A., Telkov Yu.K. Chistye aromatischeckie uglevodorody iz ugolnogo syrya // Coll. of scien. papers. Zvenigorod, 2001. P. 44.

[5] Krichko A.A., Panova E.G., Kambarov Yu.G., Aliev R.M. Study hydrogenation transformations toluene [Izushenie gidrogenizatsionnykh prevracheniy toluola] // Azerbaijan chemical magazine. 1973. N 1. P. 9-11.

[6] Gagarin S.G., Gyulmaliev A.M., Krichko A.A. Thermodynamics of hydrogen transfer in polynuclear systems. Aromatic compounds with bridged [Termodinamika peredashi vodoroda v poliyadernykh sistemakh. Aromatischeckie soedineniya s mostikovymi svyazami] // Solid fuel chemistry. 1990. N 6. P. 28-35.

[7] Dogadina N.E., Zamanov L.P., Krichko A.A., Mezhlumova A.I. The conversion of aromatic hydrocarbons in the presence of hydrogen over zeolite catalysts [Prevrasheniye aromatischeckikh uglevodorolov v prisutstvi vodoroda na tseolitnykh katalizatorakh] // Solid fuel chemistry. 1969. N 2. P. 61-66.

Резюме

Ж. Қ. Қайырбеков, А. С. Малолетев, Н. Т. Смағұлова, А. Н. Сабитова

КОКСОХИМИЯЛЫҚ ШАЙЫРДЫ ЖОҒАРЫТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ ГИДРОГЕНДЕУ

Шұбаркөл көмірінен алынған біріншілік коксохимиялық шайырды катализаторлық өңдеу арқылы химиялық өнімдер алудың жаңа бағыты ұсынылды. 180–230°C қайнайтын шайыр фракциясымен коксохимиялық шикі бензол қоспасынан бензол және нафталин алу мүмкіндігі көрсетілді. Зерттеу барысында тазалығы жоғары бензол және нафталин алуда 2 кезекті жұмысшы реакциялық зонадан тұратын гидротазалау процесі қолданылды. 4,0 МПа қысымда, 0,5% PdS + Al₂O₃ (MA-15) өндірістік катализатор қатысында бензол шығымы 40,5 мас. %, нафталина шығым 24,2 мас. % құрады. Ары қарай гидрокоспаны гидротазалауды Мо-Гу/Ni-Реней катализаторы қатысында жүргізгенде бензол шығымы 49,0 мас. %, нафталин шығымы 10,0 мас. % құрады.

Түйін сөздер: коксохимиялық шайыр, мотор отындары, катализатор, бензол, нафталин.

Summary

Zh. K. Kairbekov, A. S. Maloletnev, N. T. Smagulova, A. N. Sabitova

HIGH TEMPERATURE HYDROGENATION OF COKING RAW

New ways of processing the primary catalytic coke-chemical resin derived from coal Shubarkol for chemical products. The possibility of producing benzene and naphthalene from the mixture from boiling tar fractions. 180-230 ° C, and the crude coking benzene.

During studies to obtain high purity benzene and naphthalene was used hydrotreating process Consisting of two reaction zones operating in series. When hydroforming mixture under pressure 4.0 MPa of hydrogen in the presence of a commercial catalyst 0.5% PdS + Al₂O₃ (MA-15) benzene yield was 40.5 wt. % Naphthalene – 24.2 wt. %. With further hydprocessing catalyst in the presence of a mixture of Mo-Gu / Ni-Renee yield of benzene was – 49.0 wt. %, And naphthalene - 10.0 wt. %.

Keywords: coke tar, motor fuel, catalyst, benzene, naphthalene.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Никитина А.И., Хакимболатова К.Х., Даулеткулова Н.Т.</i> Исследование сорбции ионов хрома (VI) редокс-полимерами на основе поливинилпиридина и различных хинонов.....	4
<i>Каирбеков Ж., Джелдыбаева И.М., Сейлханов Т., Мылтыкбаева Ж.К., Сабитова А.Н.</i> Жанажол кен орны мұнайынан алынған бензин фракциясының құрамы.....	11
<i>Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Байдуллаева А.К., Садыков К.А.</i> Синтез, свойства и применение комплексообразующих сорбентов.....	21
<i>Бишимбаев В.К., Бишимбаев К.В., Бажиров Т.С., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А.</i> Исследование углеводородного состава тяжелых смол пиролиза методом импульсного ЯМР.....	31
<i>Нысанбаева Г.Р., Тұрсынбек С., Әбдіразақ Ә., Құдайбергенов К.К., Оңғарбаев Е.Қ., Мансұров З.А., Любчик С.Б.</i> Су бетіндегі мұнайды бейтараптандыру үшін жаңа тиімді реагентті ойлап табу.....	40
<i>Каирбеков Ж.К., Ермолдина Э.Т., Джелдыбаева И.М., Сабитова А.Н.</i> Влияние природного полимера на каталитическую активность палладия в реакциях гидрирования.....	47
<i>Хакимболатова К.Х., Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Серикбаева К.Т.</i> Синтетические и природные материалы для сорбционного извлечения ионов редких и цветных металлов.....	54
<i>Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Казиева А.Б., Мансұров З.А.</i> Полиоксидные катализаторы переработки метана в синтез газ.....	70
<i>Сулайманкулов К.С., Шыйтыева Н., Малабаева А.М., Бердалиева Ж.И.</i> Координационное соединение Cu (II) с N,N-донорным лигандом: кристаллическая структура и ИК-спектроскопическая характеристика.....	76
<i>Batyrbekov E. O.</i> Immobilization of pyrazinamide into polyurethane.....	84
<i>Каирбеков Ж.К., Ермолдина Э.Т., Джелдыбаева И.М.</i> Исследование пористой структуры и удельной поверхности катализаторов.....	89
<i>Хакимболатова К.Х., Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е.</i> Зеленая химия – новые подходы к синтезу разнообразных веществ.....	98
<i>Жунусбекова Н.М., Джумадилов Т.К.</i> Влияние дистанционного взаимодействия в интергелевой системе на сорбционное извлечение кальция.....	118
<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Даулеткулова Н.Т.</i> Синтез полифункциональных ионитов на основе тетраглицидиловых эфиров ароматических аминов, аллилглицидилового эфира и некоторых полиаминов для извлечения ионов меди.....	125
<i>Джусипбеков У.Ж., Нурғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Шакирова А.К., Орынтаева Ж.А.</i> Изучение температурных и временных границ процессов взаимодействия фосфатов магния разной степени замещенности с гуматом калия.....	131
<i>Кожабеков С.С., Кусаинова Г.К.</i> Синтез тройных сополимеров на основе малеинового ангидрида с акрилатами с целью улучшения качества дизельного топлива.....	146
<i>Жунусбекова Н.М., Кондауров Р.Г., Ескалиева Г.К., Акимов А.А., Умерзакова М.Б., Джумадилов Т.К.</i> Сорбционное извлечение лантана на взаимоактивированных интергелевых сорбентах.....	152
<i>Мамбетова М.Ж., Керимкулова А.Р., Мансұров З.А., Березовская И.</i> Очистка и сорбция токсичных газов.....	162
<i>Харламова Т.В., Габдракипов В.З., Пралиев К.Д.</i> Сравнительный анализ применяемых полужемпирических квантово-химических методов для исследования структурных и энергетических параметров моногидроксиантрахинонов.....	174
<i>Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т., Сабитова А.Н.</i> Высокотемпературная гидрогенизация коксохимического сырья.....	187

Редактор *Н. Ф. Федосенко*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 21.07.2016. Формат 70х100 ¹/₁₆.
12,2 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.

Типография ТОО «Luxe Media Group»
г. Алматы, пр. Сейфуллина, 67^А.
Тел. 2234340