

УДК 541.128

## НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ «СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ» И ЕЁ ДИСТИЛЛЯТОВ

Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков А.Ж., Шакиева Т.В.

НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы, e-mail: Zhannur.Myltykbaeva@kaznu.kz

*В данной работе был изучен процесс гидропереработки угольных дистиллятов на Mo–Cu/Ni–Re и Co–Cu/Ni–Re катализаторах. Как показывают результаты исследований на 5% Mo–Cu, 7% Co–Cu/Ni–Re катализаторе наблюдается максимальный выход жидких продуктов – 51,0–56,0 масс.%. Кроме того, происходит увеличение доли бензиновой фракции в жидком продукте на 5% Mo–Cu/Ni–Re катализаторе до 29,5%, а на 7% Co–Cu/Ni–Re до 21,7 масс.%. При одновременном нанесении этих катализаторов выход жидких продуктов увеличивается до 60,8 масс.%, а бензиновой фракции – до 32,8 масс.%. Содержание парафиновых углеводородов уменьшилось от 35,8 до 28,3%. Количество изопарафиновых углеводородов в синтетической нефти, прогидрированной на нанесённом 5% Мо–Гумат Ni–Re увеличилось до 36,2%. По-видимому, во время гидрогенизации происходит процесс изомеризации. В гидроочищенном бензине также присутствуют олефиновые, циклоолефиновые и диеновые углеводороды.*

**Ключевые слова:** уголь, гидроочистка, катализатор, угольный дистиллят, бензиновая фракция

## NEW CATALYSTS OF «SYNTHETIC OIL» AND ITS DISTILLATES ENNOBLEMENT

Kairbekov Z.K., Myltykbaeva Z.K., Kairbekov A.Z., Shakieva T.V.

Scientific research institute of New chemical technologies and materials,

Almaty, e-mail: Zhannur.Myltykbaeva@kaznu.kz

*The process of coal distillates hydrotreatment on Mo–Cu/Ni–Re and Co–Cu/Ni–Re catalysts has been studied in the given work. As research results show the maximum exit of liquid products – 51,0–56,0 mass.% is observed on the 5% Mo–Cu, 7% Co–Cu/Ni–Re catalysts. Besides, there is an increase in a portion of gasoline fraction in a liquid product up to 29,5 on the 5% Mo–Cu/Ni–Re catalyst, and up to 21,7 mass.% on the 7% Co–Cu/Ni–Re. The exit of liquid products increases up to 60,8 mass.% and exit of gasoline fraction increases up to 32,8 mass.% at simultaneous depositing of these catalysts. The content of paraffin hydrocarbons has decreased from 35,8% to 28,3%. The quantity of isoparaffin hydrocarbons in the synthetic oil hydrogenized on deposited 5% Mo–Humate Ni–Re has increased up to 36,2%. To all appearance, during the hydrogenation there is a process of isomerizing. The olefinic, cyclo-olefinic and diene hydrocarbons are present also at the hydrotreated benzene.*

**Keywords:** coal, hydrotreating, catalyst, coal distillate, gasoline fraction

С непрерывным ростом добычи нефти и газа во всём мире возрастает интерес к углю как альтернативному источнику моторных топлив, нефтехимического сырья и химических веществ. Поэтому одно из важнейших направлений современной углехимии – это разработка промышленных способов получения практически важных нефтехимических, химических продуктов из природного органического сырья, позволяющих исключить использование экологически опасных веществ.

Разработка новых технологий переработки твердого топлива с целью получения жидких продуктов, а также подбор новых типов катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью и работающих в мягких условиях, являются важной проблемой сегодняшнего дня [3].

В последние годы в соответствии с европейскими стандартами к товарным моторным топливам предъявляются следующие требования: содержание в них бензола не должно превышать 1,0 масс.%, серы – 0,05 масс.%, олефинов – 20 масс.%, полициклических ароматических углеводородов – 11 масс.%. В составе угольного дистиллята сохраняются неустойчивый азот,

кислородсодержащие соединения, а также способные полимеризоваться ненасыщенные углеводороды, поэтому актуальным является подбор новых типов катализатора, на которых можно проводить процессы гидроочистки (гидропереработки) в мягких условиях.

Из литературных данных [5, 2] по гидроочистке и гидрокрекингу угольных дистиллятов следует вывод о том, что в мировой практике для этих процессов применяют осерненные катализаторы на основе Mo–Co–Ni–W, нанесенные на  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и другие носители.

Катализаторы с радиусом пор  $> 100$  нм более активны и стабильны при облагораживании углеводородного сырья.

На основании большого опыта работы со скелетными катализаторами нами впервые предложено их использовать при гидроочистке углеводородного сырья. На предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности широко применяют модифицированные скелетные катализаторы на основе Ni–Al сплавов.

В данной работе представлены результаты исследования процесса гидропереработки угольных дистиллятов на Mo, Co–Cu/Ni–Re

катализаторах. Процесс гидрирования и гидроочистки «синтетической нефти-1», полученной после ожигения угля на нанесенных

Мо–Гумат и Со–Гумат/Ni–Re катализаторах проводили в каталитической «утке». Результаты исследования приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

Гидрирование «синтетической нефти-1» на Мо–Гу и Со–Гу/Ni–Re катализаторах (T = 293 К, mkat = 1 г, P<sub>H<sub>2</sub></sub> – атм.)

Катализатор	Выход жидких продуктов, масс, %				Остаток, масс, %	Потери, масс, %
	до 453К	453–523К	523–593К	∑жп		
Ni-Re	20,0	17,7	2,9	40,6	53,0	6,4
3% Мо-Гу/Ni-Re	17,5	10,0	17,0	44,5	46,1	9,4
5% Мо-Гу/Ni-Re	29,5	10,2	11,3	51,0	45,7	3,3
7% Мо-Гу/Ni-Re	25,1	10,7	14,3	50,1	45,0	4,9
3% Со-Гу/Ni-Re	16,3	7,2	21,0	44,5	46,1	
5% Со-Гу/Ni-Re	18,8	12,3	12,2	43,3	48,0	8,7
7% Со-Гу/Ni-Re	21,7	12,6	21,7	56,0	37,3	6,7
5%Мо-Гу +7%Со-Гу/Ni- Re	32,8	13,8	14,2	60,8	34,2	5,0

Как показывают результаты исследований, на 5%Мо–Гу, 7%Со–Гу/Ni–Re катализаторе наблюдается максимальный выход жидких продуктов 51,0–56,0 масс. %. Кроме того, происходит увеличение доли бензиновой фракции в жидком продукте на 5% Мо–Гу/Ni–Re катализаторе до 29,5%, а на 7% Со–Гу/Ni–Re до 21,7 масс. %. При одно-

временном нанесении этих катализаторов выход жидких продуктов увеличивается до 60,8 масс. %, а бензиновая фракция до 32,8 масс. %.

Далее полученную после ожигения фракции (353–593 К) гидрировали на нанесенных Мо–Гу/Ni–Re катализаторах. Полученные результаты приведены в табл. 2.

**Таблица 2**

Выход жидких продуктов после гидрирования фракции 353–593 К «синтетической нефти-2» на катализаторе Мо–Гу/Ni–Re

Примечание	Выход жидких продуктов, масс, %				Остаток, масс, %	Потери, масс, %
	до 453 К	453–523 К	523–593 К	∑жп		
Катализатор цеолит	4,8	7,7	35,0	47,5	46,6	5,9
3% Мо–Гу/Ni–Re	44,7	22,0	18,4	85,1	8,2	6,7
5% Мо–Гу/Ni–Re	48,4	28,3	14,8	91,5	4,8	3,7
7% Мо–Гу/Ni–Re	51,6	17,8	19,1	88,5	7,8	3,7

Как показывают результаты исследования, выход жидких продуктов увеличивается 91,5 масс. %, максимальный выход наблюдается на 5% Мо–Гу/ Ni-Re катализаторе. Следуя отметить, что на 7% Мо–Гу/ Ni–Re катализаторе выход бензиновой фракции увеличился до 51,6 масс. %.

Таким образом, впервые показана принципиальная возможность гидроочистки бензиновой фракции полученной из дистиллятов Куньминского угля в мягких условиях в скелетных катализаторах.

Хроматографическим методом был исследован групповой углеводородный состав бензиновой фракции. Результаты исследования приведены в табл. 3.

По данным хроматографического анализа, можно увидеть уменьшение парафиновых углеводородов от 35,8 до 13,6%.

В гидроочищенном бензине можно увидеть значительные изменения количества изопарафиновых углеводородов. В процессе гидроочистки идет реакция dealкилирования алкиларомагических углеводородов, в результате которой содержание ароматических углеводородов увеличивается в 2 раза. Если в составе бензина, полученного в присутствии цеолита, содержание ароматических углеводородов составило 25,0 масс. %, то на нанесенном Мо, Со–Гумат/Ni–Re катализаторе увеличился до 42,2 масс. %. Содержание бензола на нанесенных катализаторах уменьшилось. Если в составе бензиновой фракции полученной гидрогенизацией угля на цеолите было 0,479 %, то на нанесенном Мо, Со–Гумат/Ni–Re катализаторе составил 0,243–0,356%. По сравнению с октановым числом исходного бензи-

на (69,4) октановое число гидроочищенного на Mo, Co–Гумат/Ni–Re катализаторе бензина увеличилось до 82,3. Количество олефиновых углеводородов уменьшилось от 8,1 до 4,8%. По хроматографическим данным можно увидеть значительные изменения в составе бензиновой фракции, прогидрированной в этаноле. Содержание парафиновых углеводородов уменьшилось от 35,8%

до 28,3%. Количество изопарафиновых углеводородов в «синтетической нефти-2», прогидрированной на нанесенном 5% Mo–Гумат Ni–Re, увеличилось до 36,2%, по видимому во время гидрогенизации происходит процесс изомеризации. В гидроочищенном бензине также присутствуют олефиновые, циклоолефиновые и диеновые углеводороды.

Таблица 3

Групповой углеводородный состав бензиновой фракции

Углеводороды	Содержание углеводородов, %					
	Кт, цеолит	5% Mo–Гу/Ni–Re (син. нефть-1)	7% Co–Гу/Ni–Re (син. нефть-1)	5% Mo–Гу +7% Co–Гу/Ni–Re (синт. нефть-1)	5 мл 353–453К + 5% Mo–Гу/Ni–Re, раель. этанол (син. нефть-2)	22 мл 353–593К + 5% Mo–Гу/Ni–Re (син. нефть-2)
Парафины	35,8	23,2	14,7	13,6	28,3	29,4
Изопарафины	16,3	28,7	26,0	19,6	19,6	36,2
Ароматика	25,0	21,6	34,1	42,2	23,2	15,2
Нафтены	14,2	16,2	14,8	16,9	16,4	11,7
Олефины	8,1	4,8	6,8	5,6	11,0	6,4
Циклоолефины	0,6	5,2	3,5	2,1	1,5	1,0
Диены	-	0,3	0,07	-	-	0,01
О.Ч. иссл. м-д	69,4	72,7	77,3	82,3	71,7	73,6

Таким образом, бензин, полученный из дистиллятов Куньминского угля в мягких условиях на нанесенных скелетных катализаторах, удовлетворяет современным требованиям к качеству моторных топлив и соответствует экологическим стандартам.

#### Список литературы

1. Исследование кинетики термической деструкции углей Кендерлыкского и Шубарколского месторождений / М.И. Байкенов, В.А. Хрупов, А.Т. Ордабаева, А.А. Мухтарова, А.Я. Чен, Ж.К. Каирбеков, А.К. Молдабаев // Проблемы химии центрального Казахстана: сборник научных трудов. – Караганда. – 1998. – С. 208–212.
2. Гидроочистка угольных дистиллятов в мягких условиях на скелетных Ni–Re-катализаторах / Ж.К. Кайырбеков, Ж.К. Мылтыкбаева, Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмухамбетова // Вестник КазНУ. – Сер. хим. – 2005. – № 3 (39). – С. 164–166.
3. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования (Каталог справ.) / под ред. В.М. Щадова. – М., 2007. – 126 с.
4. Гидроочистка угольных дистиллятов в мягких условиях на скелетных Ni–Re-катализаторах / Ж.К. Мылтыкбаева, Ж.К. Каирбеков, Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмухамбетова // Вестник КазНУ. – Сер. хим. – 2005. – № 3 (39). – С. 164–166.
5. Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. – Алма-Ата: Наука, 1968, – 180 с.

#### References

1. Bajkenov M.I., Hrupov V.A., Ordabaeva A.T., Muhtarova A.A., Chen A.Ja., Kairbekov Zh.K., Moldabaev A.K. Issledovanie kinetiki termicheskoj destruccioj uglej Kenderlyksskogo i Shubarkolskogo mestorozhdenij // Sbornik nauchnyh trudov «Problemy himii central'nogo Kazahstana». Karaganda. 1998. pp. 208–212.
2. Kajyrbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Aubakirov E.A., Tashmuhambetova Zh.H. Hidroochistka ugolnyh distilljatov v mjagkih uslovijah na skeletnyh Ni-Re-katalizatorah // Vestnik KazNU. Ser. him. 2005. no. 3 (39). pp. 164–166.
3. Kompleksnaja pererabotka uglej i povyshenie jeffektivnosti ih ispolzovanija (Katalog sprav.). Pod red. Wadova V.M. M, 2007. 126 p.
4. Myltykbaeva Zh.K., Kairbekov Zh.K., Aubakirov E.A., Tashmuhambetova Zh.H. Hidroochistka ugolnyh distilljatov v mjagkih uslovijah na skeletnyh Ni-Re- katalizatorah // Vestnik KazNU.- Ser.juhim. 2005. no. 3 (39). pp. 164–166.
5. Fasman A.B., Sokolskij D.V. Struktura i fiziko-himicheskie svojstva skeletnyh katalizatorov. – Alma-Ata.: Nauka, 1968/ 180 p.

#### Рецензенты:

Жубанов К.А., д.т.н., академик, Центр физико-химических методов анализа, г. Алматы;

Досумов К.Д., д.х.н., профессор, зам. директора, Центр физико-химических методов анализа, г. Алматы.

Работа поступила в редакцию 02.08.2012.