

УДК 665.75:662.8

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ УГОЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ В МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА

**Каирбеков Ж.К., Джелдыбаева И.М., Сманова Б.С.,
Мылтыкбаева Ж.К., Оспанова К.А.**

*НИИ «Новых химических технологий и материалов» при КазНУ
им. аль-Фараби, Алматы, e-mail: niinhtm@mail.ru*

В данной работе хроматографическим методом определен групповой и индивидуальный углеводородный состав угольных дистиллятов с температурой кипения от 453 до 593 К. Легкокипящая фракция в своем составе содержит *n*-парафины 35,8%, изо-парафины 16,3%, ароматические углеводороды 25%, нафтены 14,2%, олефины 8,1%, циклоолефины 0,6%. Во фракции с температурой кипения 453–593 К содержатся парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, в основном C₁₀–C₂₄ состава. Разработан и синтезирован высокоэффективный катализатор для процессов гидроочистки и облагораживания фракции угольного дистиллята путем нанесения комплексов молибден- и кобальт-гумат на поверхность скелетного никеля. На 7% Mo-Gu/Ni-Re катализаторе выход бензиновой фракции возрастает до 51,6%. При этом наблюдается изменение группового углеводородного состава бензиновой фракции. На разработанных катализаторах образуются высококачественные компоненты моторного топлива, отвечающие экологическим стандартам.

Ключевые слова: катализатор, синтетическое жидкое топливо, пастообразователь, синтетическая нефть, потенциал

COAL HYDROPROCESSING DISTILLATE MOTOR FUELS

Kairbekov Z.K., Dzheldybaeva I.M., Smanova B.S., Myltykbaeva Z.K., Ospanova K.A.

*SRI «New chemical technologies and materials» in the Kazakh National University,
Al-Farabi, Almaty, e-mail: niinhtm@mail.ru*

In this paper chromatographic method defined group and individual hydrocarbon composition of coal distillates with a boiling range of 453 to 593 K. Low-boiling fraction in its composition comprises *n*-paraffins 35.8%, iso-paraffins 16.3%, aromatic hydrocarbons 25%, 14.2% naphthenes, 8.1% olefins, 0.6% cycloolefins. In the fraction having a boiling point 453–593 K contains paraffinic, naphthenic and aromatic hydrocarbons, mainly in the C₁₀–C₂₄ structure. Designed and synthesized highly efficient catalyst for hydrotreating processes and upgrading coal distillate fractions by applying complex molybdenum and cobalt-humate on the surface of skeletal nickel. 7% Mo-Gu/Ni-Re catalyst yield of the gasoline fraction increases to 51.6%. At the same time there is of hydrocarbon composition of gasoline fraction. Developed catalysts formed on high-quality components of motor fuels to meet environmental standards.

Keywords: catalyst, synthetic liquid fuel, pастообразовatel, synthetic oil, potential

Начало XXI века ознаменовалось резким увеличением цены на нефть, связанным с напряженной политической обстановкой в ряде нефтедобывающих стран. Предметом широких дебатов стал также предстоящий спад мировой добычи нефти и вновь оживился интерес к замене нефти, как основного энергоносителя на альтернативные моторные топлива, производимые из природного газа, угля, торфа, различных органических отходов и т.д.

Ожидается, что производство синтетических жидких топлив (СТЖ) в ближайшее время станет частью сектора международной нефтяной и газовой промышленности. Две важнейшие предпосылки для развития технологий производства СТЖ в мире – это истощение запасов нефти и возрастающие экологические требования к моторным топливам. К 2020-му году потребление нефти и нефтепродуктов в мире возрастет, по различным оценкам, на 20-50%. Мировая энергетическая ситуация дает основание прогнозировать как минимум сохранение

или, скорее всего, повышение спроса на энергоносители. Объем спроса на них будет ограничиваться только их конкурентоспособностью [1, 2].

Цель исследования – определение оптимальных условий каталитического получения жидких моторных топлив. Изучить процесс гидропереработки угольных дистиллятов на Mo-Gu и Co-Gu/Ni-Re катализаторах.

Материалы и методы исследования

Материалом исследования являются катализаторы процесса и уголь Куньминского месторождения (W^a–15,4%, A^d–7,8%, V^{daf}–34,7%, C^{daf}–62,1%, H^{daf}–5,3%, N^{daf}+O^{daf}–24,5%, S^{daf}–0,3%, A^d=7,8 < 10; ат. соот. H/C = 1,0 > 0,6, Σ₁ = 0,9 < 3, Σ₂ = 52,7 > 2). Зола Куньминского угля имеет следующий химический состав: 47,5% Fe₂O₃, CaO, MgO, TiO₂, SO₃, а суммарное содержание SiO₂, Al₂O₃ превышает 36,1%.

Скелетный никель получали из Ni-Al сплава (1:1) путем выщелачивания алюминия раствором КОН в течение 2 часов в водяной бане. После чего методом пропитки наносили комплексы Mo-, Co-Гумат на поверхность скелетного никеля. Групповой

и индивидуальный углеводородный состав угольных дистиллятов анализировали на хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000 ГОСТ-52714 в лаборатории исследования и комплексного анализа горючих ископаемых и продуктов их переработки. Определение серы в составе синтетического жидкого топлива проводили по ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D 4294-98 на аппарате «Спектроскан S». Для определения используются кювета и термобумага.

Результаты исследования и их обсуждение

Для оценки углей в качестве сырья для различных технологических процессов важно учитывать физико-химические свойства и структуру их органической массы, так как именно этими факторами определяется реакционная способность углей, в частности в про-

цессе каталитической гидрогенизации с целью получения синтетических жидких топлив.

На основании большого опыта работы со скелетными катализаторами мы использовали их при гидроочистке углеводородного сырья. На предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности широко применяют модифицированные скелетные катализаторы на основе Ni–Al сплавов [3–5].

В дальнейшем нами был проведен процесс гидрирования и гидроочистки «синтетической нефти – 1», полученной после ожижения угля, на нанесенных Мо-Гумат и Со-Гумат/Ni-Re катализаторах в каталитической «утке». Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Гидрирование «синтетической нефти-1» на Мо-Гу и Со-Гу/Ni-Re катализаторах

Катализатор	Выход жидких продуктов, масс, %				Остаток, масс, %	Потери, масс, %
	до 453 К	453–523 К	523–593 К	$\Sigma_{\text{жп}}$		
Ni-Re	20,0	17,7	2,9	40,6	53,0	6,4
3% Мо-Гу/Ni-Re	17,5	10,	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	9,4
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 Мо-Гу, Со-Гу/Ni-Re катализаторе максимальный выход жидких продуктов составляет 51,0–56%. Выход жидких продуктов увеличился на нанесенном 5% Мо-Гу/Ni-Re и на 7% Со-Гу/Ni-Re. Кроме того, происходит увеличение доли бензиновой фракции в жидком продукте на нанесенном 5% Мо-Гу/Ni-Re катализаторе до 29,5%, а на 7% Со-Гу/Ni-Re увеличился до 21,7%. При одновременном нанесении этих катализаторов выход жидких продуктов увеличивается до 60,8%, а бензиновая фракция до 32,8%.

Далее полученную после ожижения фракции (353-453 К) гидрировали на нанесенных Мо-Гу/Ni-Re катализаторах. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как показывают результаты исследования, выход жидких продуктов увеличивается до 91,5%, максимальный выход наблюдается на 5% Мо-Гу/Ni-Re катализаторе. Следует отметить, что на 7% Мо-Гу/Ni-Re катализаторе выход жидких продуктов составляет 88,5%, а выход бензиновой фракции возрос даже до 51,6%.

Гидрирование фракции 353–593 К на 5% Мо-Гу/Ni-скелетном катализаторе протекает в несколько раз быстрее, чем в присутствии других катализаторов (табл. 3).

На рисунке и в табл. 3 приведены данные гидрирования бензиновой фракции в растворителе этанола и «синтетической нефти – 1» без растворителя. Расход водорода на 5 мл бензиновой фракции с растворителем составил 45 мл (кривая 1), на 22 мл «синтетическую нефть – 1» без растворителя (кривая 3). Йодное число бензиновой фракции уменьшается от 109,5 до 102,4 (после гидрирования) г $I_2/100$ г топлива.

Потенциометрические кривые показывают, что в начале гидрирования потенциал катализаторов смещается на 80 мВ, что характерно при насыщении $>C=C<$ -связи, затем потенциал катализатора смещается в катодную область, достигая почти значения потенциала насыщения. Такой ход конверсионных и потенциометрических кривых свидетельствует, по-видимому, о том, что непредельные соединения в бензине имеют разный химический состав и разную адсорбционную способность.

Таблица 2

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

Катализатор	Выход жидких продуктов, масс, %				Остаток, масс, %	Потери, масс, %
	до 453 К	453–523 К	523–593 К	$\sum_{\text{жп}}$		
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

Таблица 3

Параметры гидрогенизации фракции с $T_{\text{кип}} = 353\text{--}593\text{К}$ в присутствии 5% Мо-Гу/Ni-Re-катализатора (Р-атм., $T = 293\text{К}$)

Показатель	Исх. сырье	5 мл фракции (353–453 К) + 25 мл этанола + 5% Мо-Гу/Ni-Re	22 мл фракции (353–593 К) + 5% Мо-Гу/Ni-Re	«Син. нефть – 1» + 5% Мо-Гу/Ni-Re
Расход водорода, л	–	45	35	66
Скорость гидрирования, $\text{см}^3\text{H}_2/\text{мин}$	–	8,3	7,6	4,8
Величина смешения потенциала, ΔE , Мв	–	80	–	–
Плотность при 293 К, $\text{г}/\text{см}^3$	0,7797	0,7834	0,6985	0,7865
Йодное число, $\text{г } I_2/100 \text{ г}$	109,5	102,4	104,5	103,7
Показатель преломления n_{20}^d	1,4348	1,4390	1,4407	1,4378
Содержание серы, % масс	0,0478	0,0291	0,0377	0,4467

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

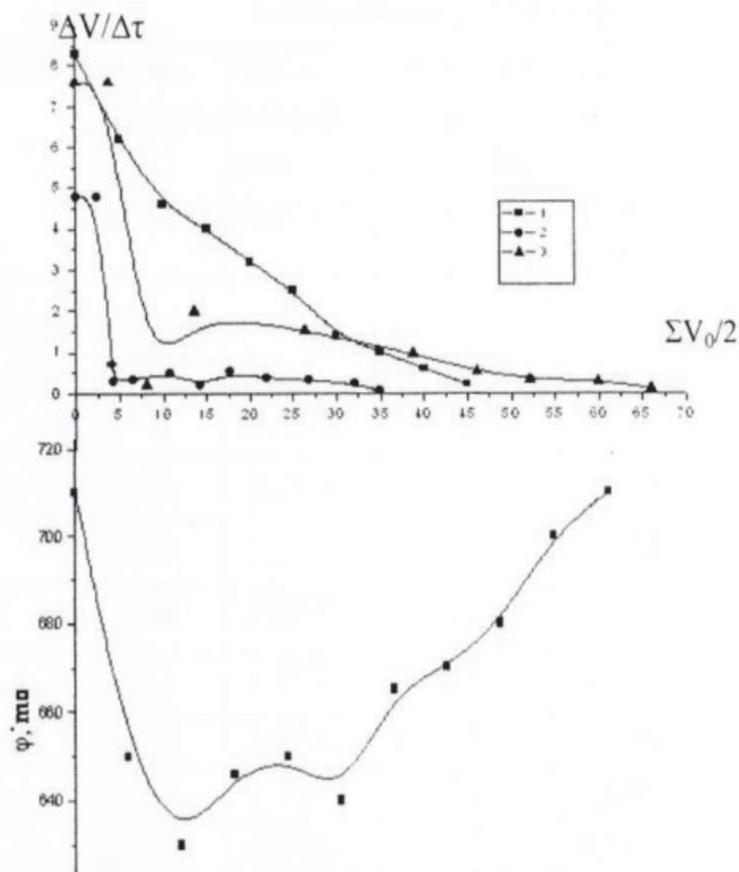
Хроматографическим методом был исследован индивидуальный и групповой состав бензиновой фракции. Результаты исследования приведены в табл. 4.

По данным газохроматографического анализа в бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угля на Мо-Гу и Со-Гу/Ni-Re катализаторах, отмечены очень сильные изменения по составу по сравнению с бензином, полученным на цеолите. Как известно, высокое содержание парафиновых углеводородов в бензине нежелательно, так как способствует снижению эксплуатационных характеристик моторных топлив.

Таблица 4

Влияние природы катализатора на состав бензиновой фракции после гидроочистки

Углеводороды	Содержание углеводородов					
	Кт цеолит	5%Мо-Гу / Ni-Re (син. нефть – 1)	7%Мо- Гу/ Ni-Re (син. нефть – 1)	5%Мо- Гу + 7% Мо- Гу/ Ni-Re (син. нефть – 1)	5мл 353-453К + 5% Мо-Гу/Ni-Re, рас-ль этанол (син. нефть – 2)	22мл 353-593К + 5%Мо- 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
Ароматические углеводороды	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
Октановое число	69,4	72,7	77,3	82,3	71,7	73,6



Температура 293 К, количество катализатора 1 г.
 1 – 5 мл фракции (353–453 К) + 25 мл этанола + 5% Мо-Гу/Ни-Re
 2 – 22 мл фракции темп. кип. 353–593 К + 5% Мо-Гу/Ни-Re
 3 – «синтетическая нефть – 1» + 5% Мо-Гу/Ни-Re

Конверсионные и потенциометрические кривые гидрирования бензиновой фракции

По данным хроматографического анализа можно увидеть уменьшение доли парафиновых углеводородов с 35,8 до 13,6%. Следует отметить уменьшение количества гептана (от 5,25 до 3,21%) октана (от 7,47 до 4,32%), нонана (от 7,572 до 0,35%), декана (от 7,60 до 1,71%) и ундекана (от 5,97 до 0,88%).

В гидроочищенном бензине можно увидеть значительные изменения количества парафиновых углеводородов. Если в составе бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угля на катализаторе цеолит, было 31 изопарафиновых углеводородов, то в гидроочищенном бензине – 53. Содержание некоторых парафиновых углеводородов увеличилось в 2–5 раз. В гидроочищенном бензине обнаружены не присутствующие в исходном углеводороды. Если количество 3-этилпентана в исходном бензине было 1,37%, то в гидроочищенном этот показатель увеличился до 3,03%. Эти данные свидетельствуют о том, что на Мо- и Со-

Гумат/Ни-Re катализаторах протекают процессы гидрокрекинга и изомеризации. По сравнению с октановым числом исходного бензина (69,4) октановое число гидроочищенного на Мо- и Со-Гумат/Ни-Re катализаторах бензина увеличилось до 82,3. Если в составе бензина, полученного в присутствии цеолита, содержание ароматических углеводородов составило 25,0%, то на Мо- и Со-Гумат/Ни-Re катализаторах оно увеличилось до 42,2%. Следует отметить, что количество ароматических углеводородов возросло от 26 до 36. Содержание бензола при проведении процесса на нанесенных катализаторах уменьшилось. Если в составе бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угля на цеолите, его было 0,48%, то на нанесенных Мо- и Со-Гумат/Ни-Re катализаторах составило 0,24–0,36%. Это удовлетворяет современным требованиям к качеству моторных топлив и соответствует европейским стандартам.

Выводы

Определен групповой и индивидуальный углеводородный состав угольных дистиллятов с температурой кипения от 453 до 593 К. Легкокипящая фракция в своем составе содержит н-парафины 35,8%, изо-парафины 16,3%, ароматические углеводороды 25%, нафтены 14,2%, олефины 8,1%, циклоолефины 0,6%. Во фракции с температурой кипения 453–593 К содержатся парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, в основном С–С состава.

Разработан и синтезирован высокоэффективный катализатор для процессов гидроочистки и облагораживания фракции угольного дистиллята путем нанесения комплексов Мо- и Со-Гумат на поверхность скелетного никеля. На 7% Мо-Гу/Ni-Re катализаторе выход бензиновой фракции возрастает до 51,6%. При этом наблюдается изменение группового углеводородного состава бензиновой фракции. На разработанных катализаторах образуются высококачественные компоненты моторного топлива, отвечающие экологическим стандартам.

Список литературы

1. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. – Алматы: Изд-во Білім, 2013. – С. 496
2. Каирбеков Ж.К., Сманова Б.С., Мылтыкбаева Ж.К., Досмайл Т.Ш., Есеналиева М.З. Получение моторных топлив из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов // Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2008. – № 1 (49). – С. 165–168
3. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – С. 129.
4. Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков А.Ж., Шакиева Т.В. Новые катализаторы облагораживания «син-

тетической нефти» и ее дистиллятов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (часть 1). – С. 140–142.

5. Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Мылтыкбаева Ж.К. Исследование влияния механохимической обработки на процесс гидрогенизации угля // Прикладные и фундаментальные исследования. – 2012. – № 8. – С. 45–48.

References

1. Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Zhubanov K.A., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. Teoriya i praktika pererabotki uglja . Almaty Bilim, 2013, pp. 496.
2. Kairbekov Zh.K., Smanova B.S., Myltykbaeva Zh.K., Dosmayl T.Sh., Esenalieva M.Z. Poluchenie motornykh topliv iz ugolnykh distillyatov s primeneniem gidrogenizatsionnykh protsessov. Vestnik KazNU. Ser. Chim., 2008, no.1(49), pp. 165–168.
3. Maloletnev A.S., Krichko A.A., Garkusha A.A. Poluchenie sinteticheskogo zhidkogo topliva gidrogenizatsiey uglj. M.: Nedra, 1992, pp. 129.
4. Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Kairbekov A.Zh., Shakieva T.V. Novye katalizatory oblagorazhivaniya sinteticheskoy nefti i ee distillyatov. Fundamentalnye issledovaniya, 2012, no. 9 (ch.1), pp. 140–142.
5. Kairbekov Zh.K., Eshova Zh.T., Myltykbaeva Zh.K. Issledovanie vliyaniya mehanochimicheskoi obrabotki na protses gidrogenizatsii uglja. Prikladnye i Fundamentalnye issledovaniya, 2012, no. 8, pp. 45–48.

Рецензенты:

Досумов К.Д., д.х.н., профессор, заместитель директора ДГП на ПХВ Центр физико-химических методов исследования и анализа РГП на ПХВ, «КазНУ им. аль-Фараби» Министерства образования и науки РК, г. Алматы;

Аубакиров Е.А., д.х.н., профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии, факультета химии и химической технологии, Казахский национальный университет имени аль-Фараби Министерства образования и науки РК, г. Алматы.

Работа поступила в редакцию 07.07.2014.