

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»

4 (60)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

*Ж. К. ҚАИРБЕКОВ, С. М. СУЙМБАЕВА,
И. М. ДЖЕЛДЫБАЕВА, Г. Д. БЕГМАНОВА*

ЕМК Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ҒЗИ,
PMK әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Республика Қазақстан

ГИДРОГЕНДЕУ ҮРДЕРІСТЕРІН ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, КӨМІР ДИСТИЛЛЯТТАРЫНАН МОТОР ОТЫНДАРЫН АЛУ

Аннотация. Жұмыста қайнау температурасы 180–360⁰С болатын көмір дистилляттарын Mo-Co/Ni-Re катализатор қатысында 6,0–10,0 МПа қысымда, 320–420⁰С температурада, 1,0 сағ⁻¹ көлемдік жылдамдықта гидрогендеуүрдісі жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде Мамыт кенорны қоңыр көмірінің сұйықфазалы гидрогенизат дистилляттарын гидрогендеу кезінде шикізаттан күкіртті, азотты, оттекті және қанықпаған қосылыстардың терең алынуы жүретіндігі көрсетілді. Гидрогенизаттағы қалдық күкірттің құрамы 0,03%, азот 0,02%-ға тең болды. Сонымен бірге, сутектік қасиеті бар қосылыстардың түзілуімен конденсирленген ароматты көмірсутектердің гидрленуі жүреді.

Түйін сөздер: гидрогендеу, Мамыт көмірі, көмір дистилляттары.

Қатты жанғыш отын – Қазақстанның халық шаруашылығын органикалық отынмен және химиялық, т.б. өнеркәсіптерді шикізатпен қамтамасыз ету үшін негізгі потенциалды шикізат көзі болып табылады [1, 2]. Қазіргі уақытта шет елдерде синтетикалық сұйық отын алу мақсатында тәжірибелі және өндірістік құралдар пайдаланылады [1]. Экономикалық дамыған мемлекеттерде гидрогендеу үрдістерінқолдану арқылы көмірді сұйылту өнімдерінен бензин, дизель және басқа отын компоненттерін алудағы кездесетін сұрақтарға айтарлықтай назар бөлінуде.

Көмір әр түрлі органикалық элементтерден құралғандықтаноның негізінде электр энергиясын, газтәрізді және сұйық отын, химиялық шикізат, металлургиялық кокс, белсендірілген көмір, құрылыс материалдарын және де тағы басқа заттарды алуға болады [4].

Көмірді гидрогенизациялық өңдеу мотор отынының өндірісін арттыру жолының бірі болып табылады. Көмірді сұйылту өнімдерінен мотор отыны компоненттерін алудағы өңдеу шарттарын зерттеугеарналған [5] жұмысында кең кеуекті алюмоникельмолибденді катализатор (АС-24) қатысында мұнайды өңдеу кезінде алынатын мотор отынының стандарт талаптарын қанағаттандыратын дизель отынын гидротазалау арқылы алуға болатындығы көрсетілген.

Соңғы жылдары еуропалық стандарттарға сәйкес тауарлы мотор отындарына қатаң шарттар қойылған. Сондықтан, үрдістің жұмсақ жағдайда өту жолдарын қарастыру үлкен мағына береді. Айта кетсек, көмір дистиллятында тұрақсыз азот, қышқылқұрамды қосылыстар және де полимерленуге бейім қанықпаған көмірсутектер сақталады, бұл өз кезегінде мотор отын-

дарының сапасына әсер етеді. Сондықтан алынған бензинді тікелей мотор отыны ретінде қолдануға болмайды, яғни оған алдымен гидрлеу үрдісін жүргізу қажет.

Тәжірибелік бөлім

Мотор отындарының компоненттерін алу үшін шикізат ретінде Мамыт көмірін сұйылту арқылы алынған көмір дистилляттары қолданылды. Мамыт кен орны қоңыр көмірінің физика-химиялық көрсеткіштері келесідей: $W^P - 9,00\%$, $A^C - 11,31\%$, $A^0 - 10,31\%$, $VG - 34,82\%$, $C^{daf} - 73,06\%$, $H^{daf} - 4,71\%$, $S^d - 0,34\%$, $Q^A_B - 29,2$ кДж/моль, $Q^P_B - 28,0$ кДж/моль, $Q^P_H - 26,8$ кДж/моль, $C:H - 15,5$.

Көмір дистилляттарын гидрлеу үрдістері қаңқалы никель (Ni-Реней) бетіне отырғызылған Мо, Со-катализаторлар қатысында жүргізілді. Молибден тұзы $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ мен кобальт тұздарының $Co(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ерітінділерін Ni-Реней (Ni-Re) бетіне сіңіру әдісі арқылы катализаторлар дайындалды. Ni-Re катализатор Ni-Al (1:1) құймасын 20 % NaOH ерітіндімен су моншасында өңдеу арқылы алынды.

Қайнау температурасы 180–360°C болатын фракцияларды гидрогендеу үрдісі 10 МПа қысымда, көлемдік жылдамдығы $1,0 \text{ сағ}^{-1}$, 320–420°C температуралар аралығында сутегін жіберу 800л/1л шикізат, ағынды лабораториялық құрылғыда жүргізілді.

Нәтижелер және оларды талқылау

Осы мақалада жаңа эффективті каталитикалық жүйелерін қолдану арқылы көмір дистилляттарын гидрогендеудің жаңа технологиясы жетілдіру арқылы экологиялық таза дизель отынын алу нәтижелері көрсетілген.

Мо-Со/Ni-Re катализаторларының белсенділігін зерттеу үшін шикізат ретінде қайнау температурасы 180–360°C болатын Мамыт кен орнының көмір дистилляттары қолданылды. Шикізат құрамы (%): 8,0 фенолдардан; 1,2 азотты негіздерден; 0,65 күкірттен; 7,6 қанықпаған көмірсутектерден; 36,6 ароматты көмірсутектерден тұрады (1-кесте). Зерттеу нәтижесінде Мо-Со/Ni-Re катализаторы гидрогендеу реакциясында гетероатомды және қанықпаған көмірсутектерді 320°C бастап белсендіретінін көрсетеді. Гидрогенизаттағы азотты негіздер (%) шикізатпен салыстырғанда 1,2-ден 1,0 дейін, фенолдар 8,0 ден 1,5, қанықпаған көмірсутектер 7,6 дан 1,7, күкірт 0,65 тен 0,14 дейін азаяды. Температураны 360–420°C дейін жоғарлатқанда фенолды және азотты қосылыстар болмайды, ал қанықпаған көмірсутектермен күкірт сәйкесінше 0,3 және 0,03% дейін азайды. Гидрогенизаттағы ароматты көмірсутектердің мөлшері 36,6 дан 12,1%-ға азаяды, бұл өз кезегінде осы кластағы көмірсутектерге катализатордың гидрлеу белсенділігін көрсетеді.

1-кесте – Қайнау температурасы 180–360⁰С болатын көмір дистилляттарын Мо-Со/Ni-Re катализаторлары қатысында гидрогендеудің нәтижелері (10 МПа, көлемдік жылдамдығы 1,0 сағ⁻¹, сутегін жіберу 800л/л шикізат)

Көрсеткіштер	Шикізат	Температура, °С				
		320	340	360	400	420
Тығыздық, г/см ³	0,8316	0,8296	0,8132	0,8103	0,8256	0,8245
Сыну көрсеткіші, n _D	1,4586	1,4476	1,4237	1,4211	1,4365	1,4398
Құрамы, %: Фенолдар Азотты негіздер	8,0 1,2	1,5 1,0	1,3 0,3	Болмайды		
Топтық көмірсутектік құрамы, мас. %: Қанықпаған Ароматтық Парафинді+нафтенді	7,6 36,6 80,8	1,7 12,1 86,2	1,1 11,9 87,0	0,7 11,1 83,2	0,4 23,5 76,1	0,3 31,1 68,6
Элементтік құрамы, мас. %: С Н S N О	85,76 12,07 0,65 1,06 0,56	86,51 12,88 0,14 0,10 0,37	86,50 13,04 0,08 0,07 0,31	86,70 13,23 0,05 0,02 жок	85,22 12,73 0,03 0,02 жок	87,15 12,80 0,03 0,02 жок
Цетан саны	40,1	43,4	44,5	45,9	46,1	46,5

Гидрогенизаттағы ароматты көмірсутектердің құрамы (360 °С кезінде) 11,1%-ден (400⁰С кезінде) 23,5%-ға және (420⁰С кезінде) 31,1%-ға артады. Сонымен қатар, қайнау температурасы 180⁰С дейін жеңіл фракциялардың түзілуімен жүретін крекинг реакциясы өтеді, олардың шығымы (360⁰С кезінде) 10,3%, (400⁰С кезінде) 24,9% және (420⁰С кезінде) 25,0% құрайды. Сәйкесінше, газтәрізді өнімдердің шығымы (5,7%) артады, ал сутектің шығыны 1,8-ден 1,6 мас.% кемиді (2-кесте).

Осылайша, Мо-Со/Ni-Re катализаторы зерттелінген [6, 7] катализаторлардан дистилляттардағы гетероатомды және қанықпаған көмірсутектерді жою дәрежесімен ғана емес, сонымен қатар ароматты қосылыстарды гидр-

2-кесте – Қайнау температурасы 180–360⁰С болатын фракцияларды Мо-Со/Ni-Re катализаторлары қатысында гидрогендеудің нәтижелері

Көрсеткіштер, мас. %	Температура, °С				
	320	340	360	400	420
Қайнау темп.180 ⁰ С-ге дейін болатын фракциялардың шығымы	7,4	8,4	10,3	24,9	25,0
Газтүзілу	2,6	3,1	2,5	3,8	5,7
C ₁ –C ₄	0,6	0,7	1,5	1,7	2,7
Сутегі шығымы	1,8	1,7	1,9	1,8	1,6

леуде де өзінің каталитикалық қасиеттерімен ерекшеленетінін көрсетті. Сонымен қатар, Мо-Со/Ni-Re катализаторы қатысында алынған дизель фракциясының құрамындағы күкірт мөлшері (0,05% масс.) және ароматты қосылыстар (11,1% масс.) мөлшері мен цетан саны (45,9) бойынша экологиялық таза дизель отындардың талғамдылық талабына сай келеді.

Қайнау температурасы 180–360⁰С болатын фракцияларды гидрогендеу кезінде алынатын қайнау температурасы 180⁰С дейінгі өнімдердің сипаттамалары 3-кесте көрсетілген. Кестедегі мәліметтердің сипаттамалары бойынша көрсетілген өнім жоғарыоктанды бензиннің компоненті ретінде қолданылуы мүмкін.

3-кесте – Қайнау темп. 180⁰С-ге дейінгі өнімдердің көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Гидротазалау бензин компоненті
Тығыздық +20 ⁰ С, г/см ³	0,7540
Сыну көрсеткіші, η _D	1,4339
Иод саны, г йод/100г	90
Фракциялық құрамы: Қайнаудың басы	61
10% кезінде қайнайды	102
50%	153
90%	180
Қайнаудың соңы	182
Элементтік құрамы, мас. %:	
С	81,19
Н	14,54
S	0,08
N	0,45
O	3,74
Топтық көмірсутектік құрамы, мас. %:	
Ароматтық	26,5
Парафинді+нафтенді	73,5
Октан саны:	
Мотор әдісі бойынша	64,5
Зерттеу әдісі бойынша	69,2

3-кестеден көрінгендей, тығыздығы 20⁰С температура кезінде 0,7540 г/см³ тең, ал күкірттің мөлшері 0,08% тең. Октан санын анықтайтын ароматты көмірсутектердің мөлшері Мо-Со/Ni-Re катализаторында 26,5%, ал парафинді және нафтенді көмірсутектердің мөлшері 73,5% құрайды. Бензиннің құрамында тармақталған парафинді және ароматты көмірсутектер мөлшерінің көп болуы октан санының жоғары болуын айқындайды. Айта кетсек, бензинді фракцияның октан саны 69,2% болды.

Сонымен, қайнау температурасы 180–360⁰С болатын көмір дистилляттарын Мо-Со/Ni-Re катализатор қатысында 6,0–10,0 МПа қысымда, 320–

420⁰С температурада, 1,0 сағ⁻¹ көлемдік жылдамдықта гидрогендеу үрдісі жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде Мамыт кен орны қоңыр көмірінің сұйық-фазалы гидрогенизат дистиллятарын гидрогендеу кезінде шикізаттан күкіртті, азотты, оттекті және қанықпаған қосылыстардың терең алынуы жүретіндігі көрсетілді. Гидрогенизаттағы қалдық күкірттің құрамы 0,03%, азот 0,02%-ға тең болды. Сонымен бірге, сутектік қасиеті бар қосылыстардың түзілуімен конденсирленген ароматты көмірсутектердің гидрленуі жүреді.

ӘДЕБИЕТ

[1] Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. – Алматы: Білім, 2013. – 496 с.

[2] Каирбеков Ж.К., Токтамысов М.Т., Жалгасулы Н., Ешова Ж.Т. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана: монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2014. – 278 с.

[3] Щадов М.И. // Энергия: экономика, техника, экология. – 1986. – № 12. – С. 2.

[4] Печуро Н.С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. – М.: Химия, 1986. – 460 с.

[5] Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К. // ХТТ. – 1986. – № 1. – С. 73.

[6] Кричко А.А., Нефедов Б.К., Юлин М.К., Мау О.А., Ландау М.В., Ариффулин А.С. Гидрогенизация продуктов ожигения бурого угля на вольфрамникельсульфидном катализаторе // ХТТ. – 1990. – № 2. – С. 66-69.

[7] Малолетнев А.С., Мазнева О.А., Кричко А.А. Получение моторных топлив из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов // ХТТ. – 1996. – № 3. – С. 88-95.

REFERENCES

[1] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Zhubanov K.A., Myltykbayeva Zh.K., Bayzhomartov B.B. Teoriya i praktika pererabotki uglya. Almaty: Bilim, 2013. 496 p.

[2] Kairbekov Zh.K., Toktamysov M.T., Zhalgasuly N., Eshova Zh.T. Kompleksnaya pererabotka buryh uglei Sentralnogo Kazakhstana: monographya. Almaty: Kazah university, 2014. 278 p.

[3] Shchadov M.I. // Energy: economyka, tehnika, ecologya. 1986. N 12. P. 2.

[4] Pechuro N.S. Chemya and technologya synteteicheskog jidkogo topliva i gasa. M.: Chemistry, 1986. 460 p.

[5] Eremina A.O., Krichko A.A., Yulin M.K. // HTT. 1986. N 1. P. 73.

[6] Krichko A.A., Nefedov B.K., Yulin M.K., Mau O.A., Landau M.V., Arifulin A.S. A Gyd-rogenizasya produktov ozhozhenya burogo uglya na volframnikelsulfidnom catalyzatore // ХТТ. 1990. N 2. P. 66-69.

[7] Maloletnev A.S., Mazneva O.A., Krichko A.A. Poluchenye motornyh topliv iz ugolnih distillatov s primenenyem gydrogenizasionnih prosessov // HTT. 1996. N 3. P. 88-95.

Резюме

Ж. К. Каирбеков, С. М. Суймбаева, И. М. Джелдыбаева, Г. Д. Бегманова

ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ УГОЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В работе проведена гидрогенизация угольных дистиллятов с т.кип. 180–360⁰С в присутствии Мо-Со/Ni-Re катализатора при давлении 6,0–10,0 МПа, температуре 320–420⁰С, объемной скорости 1,0 ч⁻¹. В результате установлено, что при гидрогенизации дистиллята жидкофазного гидрогенизата бурого угля месторождения Мамыт происходит глубокое удаление из сырья сернистых, азотистых, кислородных и непредельных соединений. Остаточное содержание серы в гидрогенизате 0,03%, азота 0,02%. Одновременно происходит гидрирование конденсированных ароматических углеводородов с образованием соединений, обладающих водородными свойствами.

Ключевые слова: гидрогенизация, уголь Мамыт, угольные дистилляты.

Summary

Zh. K. Kairbekov, S. M. Suimbayeva, I. M. Jeldybayeva, G. D. Begmanova

RECEIVING MOTOR FUELS FROM COAL DISTILLATES WITH APPLICATION OF HYDROGENATION PROCESSES

In this work the hydrogenation coal with t is carried outboiling temperature 180–360⁰С in the presence of Catalyst Mo-Co/Ni-Re with a pressure of 6,0–10,0 МPa, temperature 320–420⁰С, volume speed 1,0 p⁻¹. As a result of the executed research it is established that at a hydrogenation of distillate of a liquid-phase hydrogenate of brown coal of the field Mamyt there is a deep removal from raw materials of sulphurous, nitrogenous, oxygen and nonlimiting connections. Residual content of sulfur in a hydrogenate of 0,03%, nitrogen 0,02%. At the same time there is a hydrogenation of the condensed aromatic hydrocarbons to formation of the connections having hydrogen properties.

Keywords: hydrogenation, coal Mamyt, coal distillates.