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)

ОКТЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

УДК 662.74:552

Ж. К. КАИРБЕКОВ[1], А. С. МАЛОЛЕТНЕВ[2], Н. Т. СМАГУЛОВА[1], А. Н. САБИТОВА[1]

[1]ДГП НИИ новых химических технологий и материалов,
РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
[2]Московский государственный горный университет, Россия, Москва.
E-mail: nazym2011@inbox.ru

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ СМЕСИ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЯ И ВЫСОКОКИПЯЩИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

Аннотация. Определены основные технологические параметры осуществления каталитического крекинга смеси смолы полукоксования угля и высококипящих нефтепродуктов в присутствии каталитических композиций на основе суспензии цеолита NaY, а также водных растворов силикатов калия (K_2SiO_3) и натрия ($SiO_2 \cdot n\ Na_2O$) различной концентрации.

Ключевые слова: коксохимическая смола, нефть, катализаторы, каталитический крекинг.

В Казахстане, в странах ближнего и дальнего зарубежья химические продукты из углей получают в основном с использованием процессов термической деструкции углей – коксования и полукоксования. Установлено, что при гидрогенизационной переработке каменноугольной (коксохимической) смолы из угля Шубаркольского месторождения эффективны катализаторы, вносимые в технологический процесс в форме мелкодис-персных частиц, равномерно распределенных в объеме сырья [1, 2]. Известны примеры использования таких каталитических систем для переработки высококипящих остатков дистилляции нефтяного сырья [3-5]. 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.

Цель работы – определить основные технологические параметры осуществления каталитического крекинга смеси смолы полукоксования угля и высококипящих нефтепродуктов в присутствии каталитических композиций на основе суспензии цеолита NaY, а также водных растворов силикатов калия (K_2SiO_3) и натрия ($SiO_2 \cdot n\ Na_2O$) различной концентрации.

Эксперимент. Катализаторы получали в результате осуществления следующих стадий: формовки носителя, на которой в раствор силиката натрия добавляются суспензия цеолита NaY и раствор $Al_2(SO_4)_3$; последовательной двухступенчатой активации, на первой стадии которой в состав носителя вводится редкоземельная форма цеолита РЗЭ, а на второй стадии – в состав катализатора вводятся активные компоненты; диспергирования и сушки.

Приготовление суспензии катализатора в углеводородной смеси осуществляли добавлением водного раствора Ba–Al–Si (соотношение Ba-Al-Si:H_2O = = 1:8) в количестве 3,0 мас.% от сырья и диспергировали в гомогенизаторе при температуре 130 °С и скорости вращения пластин 1500 об./мин.

Опыты проводили в условиях лабораторной установки высокого давления с пустотелым реактором объемом 0,25 дм^3 и перемешивающим устройством. Смесь сырья с катализатором, нагретую до 70–80 °С, загружали в реактор, который продували аргоном при начальном давлении 0,4–0,5 МПа. Включали обогрев реактора (съемной электропечью), а при достижении 150 °С – перемешивающее устройство. Температуру замеряли термопарой и автоматически поддерживали с точностью ±2 °С от заданной. Рабочее давление аргона составляло 3,0 МПа, температура 400–450 °С, время реакции 15 мин.Определение эффективных условий осуществления каталитического крекинга углеводородной смеси проводили в интервале температур 400–450 °С в присутствии каталитических композиций на основе суспензии цеолита NaY, а также водных растворов силикатов калия (K_2SiO_3) и натрия ($SiO_2 \cdot n\ Na_2O$) различной концентрации.

Результаты и обсуждение. В качестве исходного сырья применяли смесь сырой, предварительно необезвоженной смолы полукоксования (АО “Сары Арка Спецкокс”, г. Караганда) угля Шубаркольского месторождения и остатка дистилляции с т.кип. выше 320 °С нефти месторождения Кумколь, взятых в соотношении 1:1.

Нефтяной остаток имел следующие характеристики: плотность при 20 °С – 0,8077 г/см^3; вязкость – 9,69 мм^2/с; содержание, мас. %: парафины – 14,73; асфальтены – 1,52; смолы – 8,2; элементный состав (мас.%): С 83,85; Н 11,27; S 1,81; N 0,80; O 2,27.

Таблица 1 – Характеристика каменноугольной смолы

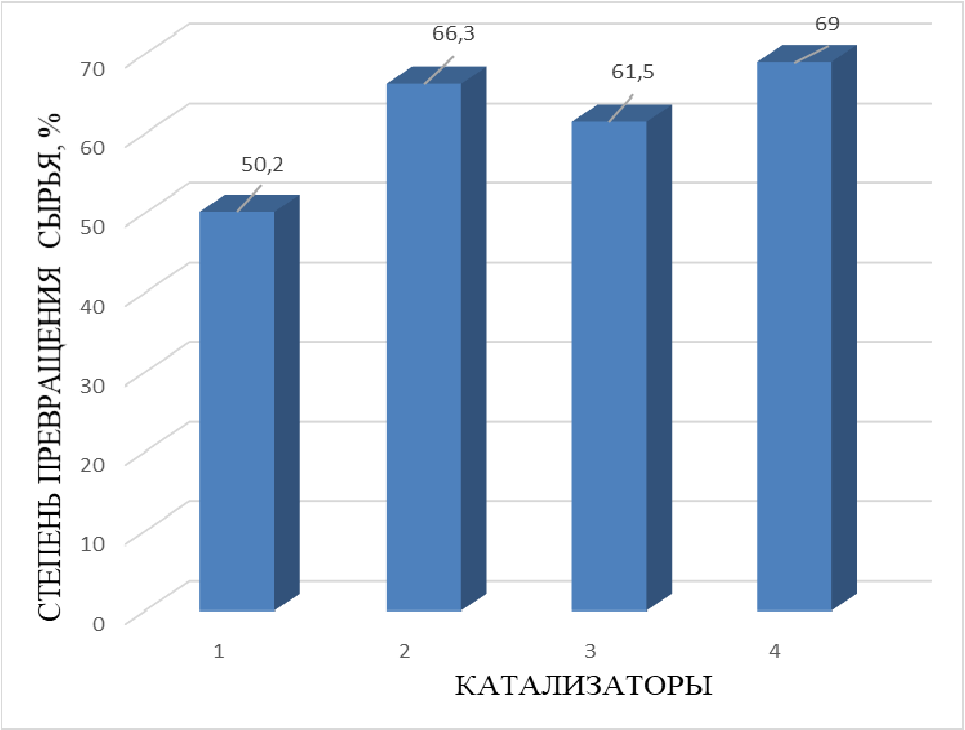
Показатель	Значение показателя
Плотность при 20°С, г/см^3	1,071
Фракционный состав, мас.%:	
н.кип.	130
выкипает до 180°С	2,4
180-330°С	19,0
выше 330°С+потери	78,6
элементный состав, мас.%:	
С	91,11
Н	5.50
S	0.35
N	1,46
О (по разности)	1,58

Результаты каталитического крекинга – смесь сырой, предварительно необезвоженной смолы полукоксования угля и остатка дистилляции с т.кип. выше 360 °С нефти в присутствиикаталитическихкомпозиций, приведены в таблице 2 и на рисунке.

Таблица 2 – Результатыкаталитическогокрекингауглеводороднойсмеси вприсутствиикаталитическихкомпозицийнаосновесуспензиицеолитаNaY, а такжеводныхрастворовсиликатовкалия (K_2SiO_3) и натрия ($SiO_2 \cdot n\ Na_2O$) различнойконцентрации (Условия: 3 МПа, 420 °С, τ = 15 мин, автоклав)

Показатель	Исход-ный газойль	Без катали-затора	Катализатор		
			K_2SiO_3:H_2O = 1:10	$SiO_2 \cdot nNa_2O$:H_2O = 1:10	Ba-Al-Si:H_2O = 1:10
Взято, мас.%:					
1. Сырье	–	100,0	97,1	97,1	99,01
2. Водный раствор катализатора	–	–	2,9	2,9	0,99
Итого	–	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено, мас. %:					
1. Жидкие продукты	–	33,9	89,6	87,3	84,0
2. Газ	–	22,9	3,0	5,1	8,8
C_1–C_4		4,50	2,02	4,20	4,28
CO		0,03	0,01	0,02	0,02
CO_2		0,04	0,04	0,03	0,04
H_2S		0,33	0,18	0,46	0,24
3. Вода+поте-ри	–	43,2	7,4	7,6	7,2
Итого	–	100,0	100,0	100,0	100,0
Фракционный состав, мас. %:					
н.кип.,°С	342	35	27	29	48
до 180 °С	–	6,2	29,0	25,8	34,0
180–360 °С	16,0	27,5	43,0	41,2	50,0
выше 360 °С	84,0	66,3	28,0	33,0	16,0
Степень превращения сырья в дистиллятные фракции с т.кип. до 360 °С, мас. %					
	–	50,2	66,3	61,5	69,0

Из таблицы 2 следует, что в зависимости от вида каталитической добавки степень превращения фракций с т.кип. выше 360 °С изменяется от 61,5 до 69,0% (без катализатора 50,2%). Выход бензиновых фракций с т.кип. до 180°С составляет 25,8–34,0%, что примерно в 2 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора (6,2%). Из полученных результатов следует, что 420 °С – наиболее оптимальная температура осуществления



Превращение сырья в светлые дистиллятные фракции с т.кип. до 360 °С
при применении каталитических композиций различного состава:
1 – без катализатора; 2 –K_2SiO_3; 3 –$SiO_2 \cdot nNa_2O$; 4 – Ba-Al-Si

процесса. Из примененных катализаторов наиболее эффективной является Ba-содержащая каталитическая композиция. Каквидноизтаблицы, выход бензиновой фракции с т.кип. до 180°С при применении Ba-AI-Si-катализатора составляет 34,0 % по сравнению с 6,2% при проведении процесса без катализатора.

Выход дизельной фракции с т. кип. до 180–360 °С при применении Ba-AI-Si катализатора составлял 50,0 % по сравнению с 27,5 % при проведении процесса без катализатора.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что микроколичества катализатора, находясь в сырье, позволяют достаточно эффективно осуществлять крекинг высокомолекулярного нефтяного сырья в компоненты моторных топлив, т.е. процесс может осуществляться с рециркуляцией катализатора и небольшой добавкой его по мере снижения концентрации катализатора в сырье.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Қайырбеков Ж.Қ., Смағұлова Н.Т., Сабитова А.Н. Коксохимиялық шайырдан сұйық өнімдер алу // Вестник КазНТУ. – 2016. – № 5. – С. 592-596.

[2] Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т., Сабитова А.Н. Высокотемпературная гидрогенизация коксохимического сырья // Химический журнал Казахстана. – 2016. – № 3(55). – С. 187-192.

[3] Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т., Джелдыбаева И.М., Сабитова А.Н. Роль водяного пара в процессах гидроочистки и гидродеалкилирования // Промышленность Казахстана. – 2016. – № 5(98). – С. 28-31.

[4] Maloletnev A.S., KairbekovZh.K.,Smagulova N.T. and KairbekovA.Zh. Catalytic Cracking of the Semicoking Tar of Coal from the Shubarkol Deposit // Solid fuel chemistry. – 2016. – Vol. 50(3). – P. 158-162.

[5] Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Сабитова А., Есиркеп Ш., Абдукаримова А.Б. Озонолиз смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения // Матер. III межд. Российско-казахстанской научно-практ. конф. «Химические технологии функциональных материалов». – Новосибирск, 2017. – С. 330-332.

REFERENCES

[1] Kaibekov Zh.K., Smagulova N.T., Sabitova A.N. Koksokhimialyk shayirdan suiyk onimder alu // Vestnik KazNTU. 2016. N 5. P. 592-596.

[2] Kaibekov Zh.K., Maloletnev A.S., Smagulova N.T., Sabitova A.N. Vysokotemperaturnaya gidrogenizatsya koksokhimicheskogo syriya // Khimicheski zhurnal Kazakhstana. 2016. N 3(55). P. 187-192.

[3] Kaibekov Zh.K., Maloletnev A.S., Smagulova N.T., Dzheldybaeva I.M., Sabitova A.N. Rol vodyanogo para v protsessach gidroochistki I gidrodealkilirovaniya // Promyshlennost Kazakhstana. 2016. N 5(98). P. 28-31.

[4] Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Smagulova N.T., Kairbekov A.Zh. Catalytic Cracking of the Semicoking Tar of Coal from the Shubarkol Deposit // Solid fuel chemistry. 2016. Vol. 50(3). P. 158-162.

[5] Kaibekov Zh.K., Smagulova N.T., Sabitova A.N., Esirkep Sh., Abdukarimova A.B. Ozonoliz smoly polukoksovaniya uglya Shubarkolskogo mestorozhdeniya // Mater. III mezhd. ross-kazakhstanskoi nauchno-prakt. konf. "Khimicheskie technologii funttsionalnych materialov". Novosibirsk, 2017. P. 330-332.

Резюме

Ж. Қ. Қайырбеков, А. С. Малолетнев, Н. Т. Смагулова, А. Н. Сабитова

КАТАЛИТИКАЛЫҚ КОМПОЗИЦИЯЛАР ҚАТЫСЫНДА КӨМІРДІҢ ЖАРТЫЛАЙ КОКСТЕУ ШАЙЫРЫ ЖӘНЕ ҚАЙНАУ ТЕМПЕРАТУРАСЫ ЖОҒАРЫ МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ ҚОСПАСЫНЫҢКАТАЛИТИКАЛЫҚ КРЕКИНГІ

Каталитикалық композициялардың қатысында жоғары температурада қайнайтын мұнай өнімдерінің каталитикалық крекингін іске асырудың негізгі технологиялық параметрлері анықталды.Пайдаланылған катализаторлар ішінде ең тиімдісі Ва-құрамды каталитикалық композиция болып табылады. Алынған нәтижелер шикізатта катализатордың микромөлшерінің болуы жоғары молекулалық мұнай шикізатын мотор отындарының компоненттеріне крекингтеуді тиімді іске асыруға мүмкіндік беретінін көрсетеді.

Түйін сөздер: коксохимиялық шайыр, мұнай, катализаторлар, каталитикалық крекинг

Summary

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

CATALYTIC CRACKING OF MIXTURES OF COAL SEMI-COKING
AND HIGH-BAKING OIL PRODUCTS
IN THE PRESENCE OF CATALYTIC COMPOSITIONS

The main technological parameters of the catalytic cracking of the mixture of the coal semi-coking and high boiling petroleum products in the presence of catalytic compositions are determined. Of the catalysts used, the Ba-containing catalyst composition is most effective. The obtained results show that the microquantities of the catalyst, being in the raw materials, allow to efficiently crack high molecular weight petroleum raw materials in the components of motor fuels.

Key words: coke chemical resin, oil, catalysts, catalytic cracking.