

УДК 662.74:552

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ПРОДУКТОВ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ МАМЫТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2019 г. И. М. Джелдыбаева^{1,2,**}, Ж. К. Каирбеков^{1,2,*}, А. С. Малолетнев^{3,***},
С. М. Суймбаева^{2,**}, Э. Т. Ермолдина^{2,**}

¹ РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050040 Алматы, Республика Казахстан

² ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, 050012 Алматы, Республика Казахстан

³ Горный институт НИТУ МИСиС, 119049 Москва, Россия

*e-mail: indiko_87@mail.ru

**e-mail: zh_kairbekov@gmail.com

***e-mail: anstanmal@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

После доработки 25.12.2018 г.

Принята к публикации 02.04.2019 г.

Исследован процесс гидрогенизации угольных дистиллятов с т. кип. 180–360°C в присутствии Мо- и Со-содержащих катализаторов, нанесенных на поверхность скелетного никеля (Ni-Ренея). Установлено, что в присутствии катализатора, содержащего 5% Мо/Ni-Re + 7% Со/Ni-Re, при давлении 10 МПа, температуре 400°C, объемной скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹ удаляются фенолы и азотистые основания; сернистые и непредельные соединения гидрируются, соответственно, на 95.4 и 94.7%; ароматические углеводороды – на 69.7%. Гидроочищенные дистиллятные фракции с т. кип. 180–360°C по своим физико-химическим и эксплуатационным свойствам удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 52368-2005 (Россия) и стандарта EN 590-2004 стран Европейского Союза на низкосернистое дизельное топливо, а бензин гидроочистки может быть применен в качестве компонента низкооктанового бензина.

Ключевые слова: угольные дистилляты, гидрооблагораживание, Мо- и Со-содержащие катализаторы, нанесенные на поверхность Ni-Re

DOI: 10.1134/S0023117719040042

Твердые горючие топлива – основной потенциальный источник сырья для обеспечения народного хозяйства Казахстана органическим топливом и сырьем для химической и других отраслей промышленности [1].

Жидкие продукты гидрогенизации угля содержат в своем составе помимо гетероциклических соединений значительное количество ароматических углеводородов. Если удаление первых и получение углеводородных топлив с улучшенными экологическими характеристиками на существующих в нефтепереработке промышленных катализаторах гидроочистки не вызывает трудностей [2], то для уменьшения содержания ароматических углеводородов с 45–50 до 20% и менее в составе дизельных топлив, согласно европейским стандартам, необходимо применение на стадии гидрооблагораживания угольных дистиллятов новых каталитических систем. Например, применение широкопористых Al–Ni–Mo- или Al–Co–Mo-катализаторов позволяет осуществить глубокое удаление гетероатомных и непредельных

соединений по сравнению с промышленными Al–Co–Mo- и Al–Ni–Mo-катализаторами нефтепереработки [3]. По-видимому, включение в структуру катализаторов широкопористой зоны (радиус пор >100 нм) уменьшает диффузионные ограничения и способствует проникновению высокомолекулярного угольного сырья к внутренней поверхности катализаторов, а следовательно, более полному ее использованию.

Проведенные в ФГУП ИГИ экспериментальные исследования [4] по гидроочистке угольных фракций с т. кип. 180–360°C в присутствии широкопористого Al–Ni–Mo-катализатора АС-24 Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН под давлением водорода 10 МПа, температуре 400°C и объемной скорости 1.0 ч⁻¹ показали, что происходит глубокая очистка сырья от примесей S-, N-, O-содержащих соединений и непредельных углеводородов. Наиболее трудно удаляются азотсодержащие соединения, которые тормозят процесс гидроочистки. Это наглядно видно при сравнении величин кажущейся энергии актива-

ции для различных гетероатомных соединений (кДж/моль): для N-содержащих эта величина составляет 115; ненасыщенных соединений – 54.7; ароматических углеводородов – 27.2; S-содержащих – 24.1; O-содержащих – 7.1.

В настоящее время разработаны и применяются новые катализаторы гидрооблагораживания нефтепродуктов и угольных дистиллятов (вольфрамникельсульфидный НВС–30, ГКР–40, ГКР–60, КД–3П, КЦ–31 и др.), позволяющие получать автобензины, которые соответствуют европейскому стандарту EN 228–2000, и низкосернистое дизельное топливо с пониженным содержанием ароматических углеводородов, удовлетворяющее показателям стандарта EN 590–2004 стран Евросоюза [5, 6].

Компанией “Катахим” разработаны новые катализаторы (РК–440, РК–438, РК–720) гидроочистки (легкого гидрокрекинга) вакуум-газойлевых дистиллятов нефти [7]. При проведении процесса в их присутствии под давлением до 5.0 МПа при температуре до 400°C и объемной скорости подачи сырья 0.7–1.0 ч⁻¹ содержание серы в нефтяных дизельных фракциях (выход фракций около 45% от вакуумного газойля) при 360°C было снижено до 0.04%. Катализаторы компании РК–242Ni и РК–231Co, примененные на промышленной установке Л–16–1 ОАО “Салаватнефтеоргсинтез” для гидроочистки вакуум-газойлевых фракций нефти, показали высокую активность в реакциях превращения как серо-, так и азотсодержащих соединений. Продукт с содержанием серы 0.035% в их присутствии получали при температуре 330–335°C, давлении 3.0–3.5 МПа, объемной скорости подачи сырья 1.5–1.9 ч⁻¹. Повышение температуры процесса до 350°C без изменения остальных технологических параметров способствовало снижению содержания серы в продукте гидроочистки до 0.015% [8].

С целью повышения эффективности указанной каталитической системы в процессе получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы в ее состав был введен алюмоникельмолибденовый катализатор РК–438. Это позволило без ужесточения температурного режима процесса из аналогичного сырья получить продукт с содержанием серы 0.0001–0.0005% и предельной температурой фильтруемости не выше –38°C, что соответствует требованиям стандарта EN 590–2004 для зимних видов дизельного топлива. Конверсия азотсодержащих соединений при этом составила 70% [9, 10].

Активность соединений никеля достаточно хорошо исследована в процессах гидрирования индивидуальных органических веществ. Высокий эффект достигается при использовании никеля в виде высокодисперсного металла с развитой поверхностью (Ni–Ренея) [11]. Сульфид ни-

келя для гидрирования органических соединений используется в меньшей степени. Известны примеры гидрирования бензола, выделенного из каменноугольной смолы, в присутствии никеля в форме NiS [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали угольные дистилляты с т. кип. 180–360°C, полученные в процессе гидрогенизации угля Мамытского месторождения, методика проведения которого приведена в [13]. В своем составе исходные дистиллятные фракции содержали: 8.0 об. % фенолов C₆–C₈; 1.2 об. % азотистых оснований; 0.65 мас. % серы; 7.6 мас. % непредельных соединений и 36.6 мас. % ароматических углеводородов (табл. 1).

Гидроочистку проводили в условиях лабораторной проточной установки высокого давления с пустотелым реактором объемом 0.25 дм³. Измельченный катализатор загружали в реактор, включали обогрев реактора, температуру замеряли термопарой и автоматически поддерживали с точностью ±2°C (рабочее давление водорода 10 МПа, температура 320–420°C, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹, подача 800 л H₂/л сырья).

Каталитические системы готовили методом пропитки растворами солей (NH₄)₆ · Mo₇O₂₄ · 4H₂O и Co(NO₃)₂ на поверхность скелетного никеля (Ni–Ренея), который выделяли из сплава Ni–Al с содержанием элементов в массовом соотношении 1 : 1, обработкой 20%-ным раствором NaOH при температуре кипящей водяной бани.

Исходное сырье и продукты реакций анализировали гостированными методами. Определение фенолов проводили в обезвоженном продукте экстракцией 10%-ным раствором NaOH. Азотистые основания определяли из предварительно обесфеноленного продукта экстракцией 20%-ным раствором серной кислоты. В обезвоженном нейтральном продукте определяли йодное число и содержание ароматических углеводородов адсорбционной хроматографией. Содержание парафиновых + нафтеновых углеводородов рассчитывали по разности. Активность катализаторов оценивали по степени гидрогенизации гетероатомных соединений, непредельных и ароматических углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения поисковых работ по гидроочистке в одну ступень дистиллятных фракций с т. кип. 180–360°C в присутствии катализаторов с различным содержанием активных компонентов (Ni–Ренея; 5% Mo/Ni–Re; 7% Co/Ni–Re;

Таблица 1. Результаты гидроочистки угольных дистиллятов с т. кип. 180–360°C (10 МПа, 1.0 ч⁻¹, подача 800 л Н₂/л сырья, катализатор 5% Mo/Ni-Re + 7% Co/Ni-Re, стендовая проточная установка)

Показатель	Сырье	Температура, °С				
		320	340	360	400	420
Плотность, г/см ³	0.8316	0.8296	0.8256	0.8245	0.8103	0.8132
Содержание, об. %:						
фенолы C ₆ –C ₈	8.0	1.5	1.3	Отсутствуют		
азотистые основания	1.2	1.0	0.3	Отсутствуют		
Групповой углеводородный состав, %:						
непредельные	7.6	1.7	1.1	0.7	0.4	0.3
ароматические	36.6	31.1	23.5	12.1	11.1	11.9
парафиновые + нафтеновые	55.8	67.2	75.4	87.2	88.5	87.8
Элементный состав, мас. %:						
С	85.66	86.51	86.50	86.70	87.22	87.15
Н	12.07	12.88	13.04	13.23	12.73	12.80
S	0.65	0.14	0.08	0.05	0.03	0.03
N	1.06	0.10	0.07	0.02	0.02	0.02
О (по разности)	0.56	0.37	0.31	нет	нет	нет

5% Mo/Ni-Re + 7% Co/Ni-Re) было установлено (рис. 1), что при применении катализатора, содержащего 5% Mo/Ni-Re + 7% Co/Ni-Re, отме-

чена более высокая степень удаления азотистых оснований (62.5%), сернистых (95.4%) и непредельных соединений (88.2%), а также более глу-

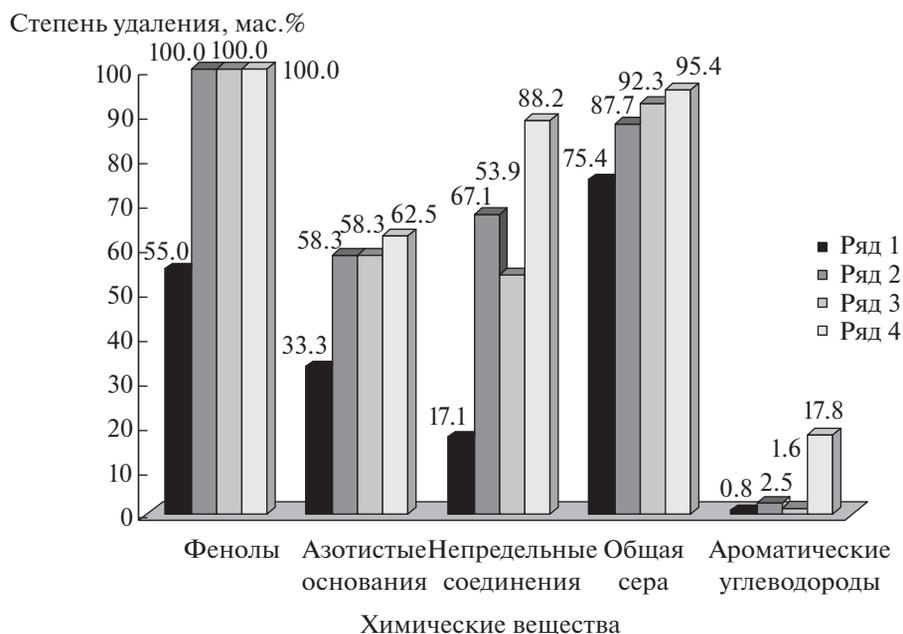


Рис. 1. Гидрооблагораживание угольных дистиллятов с т. кип. 180–360°C на Mo/Ni-Re- и Co/Ni-Re-катализаторах (6 МПа, 400°C, 1.0 ч⁻¹, 800 л Н₂/л сырья, стендовая проточная установка): ряд 1 – Ni-Ренея; ряд 2 – 5% Mo/Ni-Re; ряд 3 – 7% Co/Ni-Re; ряд 4 – 5% Mo/Ni-Re + 7% Co/Ni-Re.

Таблица 2. Материальный баланс гидрооблагораживания угольных дистиллятов с т. кип. 180–360°C (10 МПа, 400°C, 1.0 ч⁻¹, подача 800 л Н₂/л сырья, катализатор 5% Мо/Ni-Re + 7% Со/Ni-Re, стендовая проточная установка)

Приход	Мас. %	Расход	Мас. %
I. Гидроочистка			
1. Дистиллятные фракции с т. кип. 180–360°C	100.0	1. Гидрогенизат	93.5
2. Водород на реакции	1.8	2. Газ (C ₁ –C ₄ , H ₂ S, CO + CO ₂)	5.7
		3. Вода + потери	2.6
Итого	101.8	Итого	101.8
II. Дистилляция гидрогенизата			
1. Гидрогенизат*	93.0	1. Фракции с т. кип.:	
		до 180°C	24.9
		180–360°C	67.5
		2. Потери	0.6
Итого	93.0	Итого	93.0

*Потери при щелочной промывке 0.5%.

Таблица 3. Характеристика дизельного топлива, полученного гидрогенизационной переработкой продуктов ожижения угля Мамытского месторождения

Показатель	Нормы на дизельное топливо		Дизельное топливо из угля
	ГОСТ Р 52368-2005	ЕН 590-2004 на Евро-3	
Плотность при 15°C, кг/м ³ , для класса 1	800–845	820–845	839
Фракционный состав, °C:			
н. кип.	Не нормируется		166
перегоняется при температуре до 250°C, об. %, не менее	65	–	65
перегоняется при температуре до 350°C, об. %, не менее	85	–	86
95 об. % перегоняется при температуре не выше	360	360	342
Предельная температура, °C:			
помутнения, не выше	–16	–	–22
фильтруемости, не выше	–26	–	–26
Температура вспышки (°C), определяемая в закрытом тигле, выше	55	–	58
Содержание:			
серы, мас. %, не более	0.05	0.035	0.03
ароматических углеводородов, об. %, не более	–	15	11
бензола, мас. %, не более	–	11	–
воды, мг/кг, не более	200	–	Нет
Цетановое число*, не менее	51	51	51
Испытание на коррозию медной пластинки в течение 3 ч при 50°C	Выдерживает, Класс I	–	Выдерживает, Класс I

*Определяли с помощью октанометра SHATOX SX-150.

Таблица 4. Характеристика угольного бензина гидроочистки

Показатель	Значение показателя
Плотность при 20°C, кг/м ³	740
Фракционный состав, °C:	
н. кип.	61
10% перегоняется при температуре	81
50% то же	117
90% то же	180
к. кип.	199
Массовая концентрация свинца, г на 1 дм ³ бензина	Нет
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ бензина	1.0
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ бензина	0.4
Индукционный период бензина, мин	410
Массовая доля серы, %	0.08
Октановое число*	82.3

* Определяли с помощью Октанометра *SHATOX SX-150*.

бокое гидрирование ароматических углеводородов (17.8%) по сравнению с другими испытанными каталитическими системами.

Дальнейшие исследования были проведены в присутствии катализатора 5% Mo/Ni-Re + 7% Co/Ni-Re. Результаты определения оптимальных условий гидроочистки угольных дистиллятов с т. кип. 180–360°C приведены в табл. 1, из которой следует, что данный катализатор активизирует реакции гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений уже при 320°C. Содержание азотистых оснований в гидрогенезате по сравнению с сырьем уменьшается в 1.2 раза, фенолов – в ~5 раз, непредельных соединений – в ~4.5 раза, общей серы – в 4.6 раза.

Необходимое для получения качественного низкосернистого дизельного топлива удаление гетероатомных и непредельных соединений из угольных дистиллятов с т. кип. 180–360°C достигается при температуре 400°C. Фенолы C₆–C₈ и азотистые основания удаляются исчерпывающе, содержание непредельных и сернистых соедине-

ний уменьшается до 0.3 и 0.03%, соответственно, ароматических углеводородов – до 11.1%. Материальный баланс процесса гидроочистки при температуре 400°C приведен в табл. 2. Следует отметить, что в этих условиях процесс осуществляется при невысоком расходе водорода (1.8%) и незначительном газообразовании (5.7%).

Полученная гидроочищенная фракция с т. кип. 180–360°C из продуктов ожигения угля Мамытского месторождения по содержанию серы и ароматических углеводородов, а также значениям цетанового числа удовлетворяет требованиям существующих спецификаций на низкосернистое дизельное топливо и международным требованиям на экологически чистое дизельное топливо Евро-3 (табл. 3).

При применении катализатора 5% Mo/Ni-Re + 7% Co/Ni-Re наряду с реакциями гидрирования протекают реакции крекинга с образованием легких фракций с т. кип. до 180°C, выход которых составляет 10.3% при 360°C, 24.9% при 400°C и 25.0% при 420°C. Характеристика гидроочищенных дистиллятов с т. кип. до 180°C представлена в табл. 4, из которой следует, что по своим физико-химическим и эксплуатационным свойствам бензин гидроочистки может быть применен в качестве компонента низкооктанового бензина. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют оценить Mo- и Co-содержащие катализаторы, нанесенные на поверхность скелетного никеля (Ni-Ренея), как эффективные для гидрооблагораживания средних и легкокипящих дистиллятов из продуктов ожигения угля Мамытского месторождения Казахстана, и могут быть использованы для оценки химизма реакций, протекающих при гидрооблагораживании угольных фракций в зависимости от характера каталитической активности катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Бай-жомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. Алматы.: Изд-во “Білім”, 2013. 496 с.
2. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. М.: Недра, 1992. 129 с.
3. Krichko A.A., Maloletnev A.S. // Fuel Proc. Techn. 1991. V. 31. P. 33.
4. Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К. // ХТТ. 1988. № 3. С. 75.
5. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1997. 223 с.
6. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 265 с.

7. *Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Мотов М.В.* // ХТТиМ. 1999. № 2. С. 18.
8. *Рахимов Х.Х., Смирнов В.К., Рогов М.Н.* Технологии и катализаторы гидрогенизационных процессов получения компонентов моторных топлив. М.: Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 2006. С. 8.
9. *Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 13.
10. *Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Смирнов В.К.* // ХТТиМ. 2003. № 1–2. С. 18.
11. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. 592 с.
12. *Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б.* // ХТТ. 2005. № 3. С. 67.
13. *Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М., Ермолдина Э.Т., Малолетнев А.С., Якупова Э.Н.* // ХТТ. 2018. № 2. С. 51 [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 2, p. 60. DOI: 10.7868/S0023117718020081] <https://doi.org/10.3103/S0361521918020040>