

На правах рукописи

Фросин Сергей Борисович

**ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО
СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СУСПЕНЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

05.17.07 – Химия и технология топлив и специальных продуктов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2008 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Институт горючих ископаемых - научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых» (ФГУП ИГИ)

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор
Малолетнев Анатолий Станиславович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Нефедов Борис Константинович

кандидат технических наук,
доцент
Беляевский Михаил Юрьевич

Ведущая организация – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)

Защита состоится « ____ » _____ 2008 г. в 11⁰⁰ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 222.005.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Институт горючих ископаемых - научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых» (ФГУП ИГИ) по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГУП ИГИ по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2008 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций,
кандидат технических наук

Л.А.Кост

Актуальность проблемы. Постоянно растущий спрос на легкие нефтепродукты, в меньшей степени загрязняющие окружающую среду, и высококачественные химические продукты обуславливает дальнейшее развитие процессов глубокой переработки высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного (т.кип. 360-520°C и выше 520°C) и угольного (коксохимическая смола) происхождения. Ужесточение требований к качеству получаемых продуктов приводит к значительным изменениям технологических схем и разработке новых процессов переработки указанных видов сырья.

Несмотря на многочисленные работы в этой области, до настоящего времени не разработано простой и эффективной технологии, позволяющей квалифицированно использовать остаточные фракции (т.кип. 360-520°C и выше 520°C) нефтепереработки, являющиеся трудноперерабатываемым сырьем. В результате сотни млн.т высококипящих нефтепродуктов продолжают использоваться не для увеличения производства моторных топлив, а в качестве котельных топлив или сырья для производства битума и кокса.

Коксохимическая смола, состоящая в основном из конденсированных ароматических углеводородов и др. высокомолекулярных соединений, также относится к трудноперерабатываемому сырью. В промышленности смолу подвергают обезвоживанию и дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки получают бензол, нафталин, фенолы, пиридиновые основания и др. химические продукты. Каждая стадия выделения химических продуктов сопровождается применением повторных дистилляций, большим расходом тепла и реагентов, потерей ценных продуктов, например, нафталина.

Поэтому, разработка новых эффективных каталитических процессов, соответственно, для переработки вакуум-газойлевых фракций нефти в компоненты моторных топлив и коксохимической смолы для увеличения выхода и повышения качества получаемых химических продуктов является актуальной задачей, имеющей большую практическую значимость.

Работа выполнялась в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 27п-П28 от 21.07.96 г. о приоритетных направлениях химико-технологической переработки углей и ФНТП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения”.

Цель работы: разработка эффективных процессов переработки высокомолекулярного углеводородного сырья (вакуум-газойлевых фракций нефти и коксохимической смолы) с применением новых высокодисперсных суспензированных катализаторов, соответственно, для увеличения выхода компонентов моторных топлив, а также химических продуктов и кокса улучшенного качества.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: осуществление крекинга вакуум-газойлевых фракций нефти в присутствии каталитических композиций на основе суспензии цеолита NaY, а также водных растворов силикатов калия (K_2SiO_3) и натрия ($SiO_2 \cdot nNa_2O$) различной концентрации; разработка новой технологии каталитического крекинга вакуум-газойлевых фракций нефти в присутствии указанных катализаторов и определение физико-химических свойств полученных моторных топлив; осуществление гидрооблагораживания коксохимической смолы под невысоким давлением водорода в присутствии микроколичеств суспензированных Mo и Ni-содержащих катализаторов (соответственно, 0,05 и 0,1% в расчете на металл) и H-донора (тетралина), а также высокотемпературной гидрогенизации (гидродеалкилирования) смеси дистиллятных фракций смолы и сырого коксохимического бензола в присутствии водяного пара.

Научная новизна:

- определен и обоснован механизм формирования суспензированных катализаторов в процессе нагрева их водных растворов в исходном вакуум-газойле и необезвоженной смоле;
- впервые при гидрооблагораживании коксохимической смолы в присутствии суспензированных молибден- $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$ и никельсодержащих $[Ni(NO_3)_2]$ катализаторов, а также H-донора (тетралина), стабилизирующего соединения радикального характера продуктов деструкции смолы, установлено изменение химического состава получаемых дистиллятных фракций;

- установлен химизм процесса высокотемпературной (475-500°C) гидрогенизации предварительно гидроочищенной смеси фракций смолы с т.кип. 180-230°C и сырого коксохимического бензола в присутствии водяного пара.

Практическая значимость:

- установлены технологические параметры осуществления каталитического крекинга вакуум-газойлевых фракций нефти при применении эффективного суспензированного катализатора на основе силиката Ва, в том числе с рециркуляцией остатка;

- разработаны принципиальная схема и аппаратное оформление технологии каталитического крекинга вакуум-газойлевых фракций нефти в присутствии суспензированных катализаторов (КСК) для получения компонентов моторных топлив в составе действующего НПЗ; показана экономическая эффективность разработанной технологии при переработке 2,4 млн. т вакуум-газойля / год;

- предложена новая концепция переработки коксохимической смолы, заключающаяся в ее гидрооблагораживании в присутствии суспензированных катализаторов под невысоким давлением водорода (до 5,0 МПа) с последующим получением химических продуктов и кокса улучшенного качества;

- разработана технологическая схема процесса высокотемпературной гидрогенизации (гидродеалкилирования) предварительно гидроочищенной смеси фракций смолы с т. кип. 180-230°C и сырого бензола для производства высокочистых сортов бензола и нафталина при переработке 95 тыс. т сырья в год;

- экспериментально определено положительное влияние добавок 20% водяного пара от сырья на снижение коксообразования в процессе гидродеалкилирования смеси фракций смолы с т.кип.180-230°C и сырого коксохимического бензола.

Апробация работы. Основные разделы и результаты работы были представлены и обсуждены на: VIII Международном энергетическом форуме СНГ (г. Ялта, 2005); II научно-практической конференции “Актуальные проблемы нефтехимии”(г.Уфа, 2005); конференции молодых ученых по нефтехимии (г.Звенигород, 2006 г); Российской научной конференции (с международным участием) “Глубокая переработка твердого ископаемого топлива - стратегия России в XXI веке” (г.Звенигород, 2007).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 4 тезисов докладов и 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ; получены 2 патента РФ на способ крекинга углеводородов и способ переработки коксохимической смолы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и приложения; изложена на 142 страницах машинописного текста, включает 20 рисунков, 36 таблиц и список использованных источников из 97 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен литературный обзор проводимых в России и за рубежом исследований по переработке нефтяного высокомолекулярного сырья в моторные топлива, а также коксохимической (каменноугольной) смолы в химические продукты. Рассмотрены вопросы переработки высококипящего и остаточного нефтяного сырья с применением термических и каталитических процессов. Особое внимание в литературном обзоре уделено вопросам синтеза и применения новых катализаторов для гидрокрекинга и каталитического крекинга высококипящего нефтяного сырья, так как каталитические процессы, по сравнению с термическими, позволяют получать целевые продукты значительно лучшего качества и с более высокими октановыми и цетановыми числами.

Коксохимическая смола, состоящая в основном из конденсированных ароматических углеводородов и др. высокомолекулярных соединений, также как и высококипящие нефтепродукты, является высокомолекулярным сырьем. Поэтому, в литературном обзоре представлен анализ результатов исследований по каталитическому и термическому гидродеалкилированию ароматических углеводородов, типичных для состава коксохимического сырья. Приведены также современные данные по промышленному производству из каменноугольной смолы игольчатого пекового кокса, импортируемого до 40% в настоящее время.

Во второй главе приведены характеристики сырья и катализаторов, описание аппаратуры и методик проведения экспериментов в автоклаве (объем 0,5 л) и в условиях стендовой проточной установки (объем реактора 80 и 240 см³), а

также анализа получаемых продуктов с применением хроматомасс-спектрометрии, адсорбционной и газовой хроматографий.

Для совершенствования технологии каталитического крекинга вакуум-газойлевых фракций нефти проведены исследования по применению каталитических композиций на основе суспензии цеолита NaY (синтезированы совместно с ОАО "Тулаинжнефтегаз"), а также водных растворов силикатов калия (K_2SiO_3) и натрия ($SiO_2 \cdot nNa_2O$) различной концентрации (соотношение катализатор : H_2O = 1:5 и 1:10). В качестве исходного сырья применяли вакуумный газойль с НПЗ ОАО "Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез" (г.Кстово), характеристика которого приведена в табл.1. Для получения компонентов моторных топлив светлые дистиллятные фракции крекинга подвергали гидрооблагораживанию в присутствии гетерогенного вольфрамникельсульфидного катализатора НВС-30, разработанного в институте ВНИИНП.

В качестве сырья для гидрогенизационной переработки применяли сырую, не обезвоженную смолу ОАО "Алтай-Кокс"(г.Заринск, Алтайский край). Гидрооблагораживание смолы, характеристика, которой приведена в табл.2, проводили в условиях стендовой проточной установки с пустотелым реактором (отношение диаметра к высоте 1:10) без перемешивания под давлением 4,0 МПа, при 425°C, объемной скорости подачи сырья 0,9 л/л реактора и водорода 700 л/л сырья в присутствии Mo и Ni-содержащих катализаторов (соответственно, 0,05 и 0,1% в расчете на металл).

Сырье для производства кокса получали фильтрованием гидрогенизатов смолы при 180°C, 1,0 МПа через ткань бельтинг с двумя слоями фильтровальной бумаги при скорости фильтрования 14-15 кг в мин./м². Фильтраты подвергали дистилляции на фракции с т. кип. до 280°C, которые направляли на получение собственного донора водорода и химических продуктов, а остаток с т. кип. выше 280°C подвергали коксованию в лабораторном реакторе при 625°C для получения электродного кокса. Полученные образцы кокса были прокалены при 1300°C с выдержкой 5 ч в соответствии с ГОСТ 26132-84 для определения показателей качества кокса.

Характеристика вакуумного газойля

Показатели	Значения показателей
Плотность при 20°C, г/см ³	0,9110
Фракционный состав, мас. %:	
н. кип., °C	343
выкипает до 180°C	-
180 - 360°C	15,1
выше 360°C	84,9
Йодное число, г I ₂ / 100 г топлива	2,5
Групповой углеводородный состав, мас. %:	
парафиновые+нафтеновые	31,3
ароматические	65,0
силикагелевые смолы	3,7
Элементный состав, мас. %:	
С	86,09
Н	12,15
S	1,50
N	0,11
О (по разности)	0,15
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	0,25

Таблица 2

Характеристика коксохимической смолы

Показатели	Значение показателей
Плотность, ρ ₄ ²⁰	1,180
Фракционный состав, мас. %:	
н. кип., °C	137
выкипает до 180°C	2,2
180-230°C	13,0
230-280°C	6,6
280-330°C	10,2
выше 330°C +потери	68,0
Элементный состав, мас. %:	
С	91,10
Н	5,50
S	0,35
N	1,40
О (по разности)	1,65
Содержание тетралина во фракции с т. кип. 180-230°C	нет

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по каталитическому крекингу вакуум-газойлевых фракций нефти в присут-

ствии высокодисперсных суспензированных каталитических композиций (табл. 3), из которой следует, что в зависимости от вида каталитической добавки степень превращения фракций с т.кип. выше 360°C изменяется от 61,8 до 69,0% (без катализатора 50,2%). Выход бензиновых фракций с т.кип. до 180°C составляет 25,8-32,0%, что примерно в 2 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора (16,6%). Аналогичные закономерности отмечены при превращении вакуумного газойля в дизельные фракции с т.кип. 180-360°C, выход которых в присутствии примененных катализаторов примерно в 2,5-3 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора. Содержание ароматических углеводородов во фракциях с т.кип. 180-360°C, полученных с применением апробированных каталитических композиций, составляет 53,7-59,2%, что существенно ниже, чем при промышленном каталитическом крекинге, а выход этих фракций достаточно высок (41,4-42,2%). Установлено, что из примененных катализаторов наиболее эффективной является Ва-содержащая каталитическая композиция. Выход бензиновых фракций с т. кип. до 180°C в ее присутствии составляет 32,0%. Бензин крекинга содержит умеренное количество ароматических (около 15,0%) и непредельных (йодное число равно 6,0) углеводородов, что обеспечивает современные требования на автобензины по экологически опасным компонентам (ГОСТ Р 51105-97). Октановое число бензина составляет 76-78 пунктов по моторному методу. При каталитическом крекинге по промышленным схемам из вакуум-газойлевых фракций нефти получается 52-55% бензина с октановым числом по моторному методу 80-82, однако при этом образуется и тяжелый газойль (15-20 мас.% от сырья), использование которого в качестве компонента дизельного топлива весьма затруднительно вследствие высокого содержания в нем (до 80%) ароматических углеводородов.

Следует отметить, что каталитический крекинг в присутствии новых типов высокодисперсных суспензированных катализаторов протекает с низким газообразованием (2,6-4,5 мас.%), что обеспечивает высокий выход (выше 95%) компонентов моторных топлив при проведении процесса с рециркуляцией остатка.

Важным обстоятельством, положительно характеризующим новый про-

Результаты каталитического крекинга вакуумного газойля в присутствии суспензированных катализаторов
($P_{\text{раб. N}_2} = 0,3 \text{ МПа}$, 450°C , $\tau = 15 \text{ мин}$, автоклав)

Показатели	Исход- ный газойль	Без ката- лизатора	Катализаторы				
			K_2SiO_3 :H ₂ O=1:10	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$:H ₂ O=1:10	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$:H ₂ O=1:5	$\text{NH}_4\text{-Al-Si}$:H ₂ O=1:10	Ba-Al-Si :H ₂ O=1:10
Взято, мас. %:							
1. Сырье	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2. Водный раствор катализатора	-	-	2,9	2,9	2,8	2,8	3,0
ИТОГО	-	100,0	102,9	102,9	102,8	102,8	103,0
Получено, мас. %:							
1. Жидкие продукты	-	93,0	98,5	95,2	95,1	97,1	97,7
2. Газ (C ₁ -C ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ S)	-	4,9	2,6	4,9	5,4	3,4	4,5
3. Вода	-	2,1	1,8	2,8	2,3	2,3	1,8
ИТОГО	-	100,0	102,9	102,9	102,8	102,8	103,0
Характеристика жидких продуктов							
Плотность при 20°C, г/см ³	0,9110	0,8863	0,8610	0,8680	0,8640	0,8665	0,8617
Фракционный состав, мас. %:							
н. кип., °C	343	35	27	29	29	28	31
до 180°C	-	16,6	29,2	25,8	28,5	27,6	32,0
180-360°C	15,1	41,1	42,2	41,8	41,5	41,4	41,7
выше 360°C	84,9	42,3	28,6	32,4	30,0	31,0	26,3
Йодное число во фракциях с т. кип. °C:							
до 180	-	17,6	16,2	8,2	19,6	16,9	6,0
180-360	2,5	8,9	5,5	4,2	5,5	16,6	2,9
Содержание ароматических углеводородов во фракциях с т. кип., мас. %							
до 180°C	-	17,9	16,2	16,1	17,0	15,4	15,0
180-360°C	52,1	60,0	53,7	54,6	56,8	58,8	59,2
Степень превращения сырья, мас. %	-	50,2	66,3	61,8	64,7	63,5	69,0

цесс каталитического крекинга КСК (каталитический крекинг с суспензированным катализатором), является практическое отсутствие в составе газа водорода, который образуется в значительных количествах при промышленном каталитическом крекинге и теряется при сжигании. В новом процессе крекинга вакуумного газойля остается непревращенным до 30% остатка с т.кип. выше 360°C. Этот остаток мало отличается по своим физико-химическим свойствам от исходного газойля и может быть возвращен в переработку в виде смеси с исходным сырьем. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что добавка (< 0,2-0,3% в расчете на сырье) суспензированного катализатора в сырье позволяет достаточно эффективно осуществлять крекинг высокомолекулярного нефтяного сырья.

При изучении влияния температуры на основные показатели крекинга установлено, что с увеличением температуры от 400 до 450°C выход бензиновых фракций с т.кип. до 180°C и дизельных фракций с т.кип. 180-360°C возрастает, соответственно, с 2,8 до 11,0% и с 20,0 до 34,5%, увеличивается также выход суммарных светлых дистиллятных фракций с т.кип. до 360°C (рис.1).

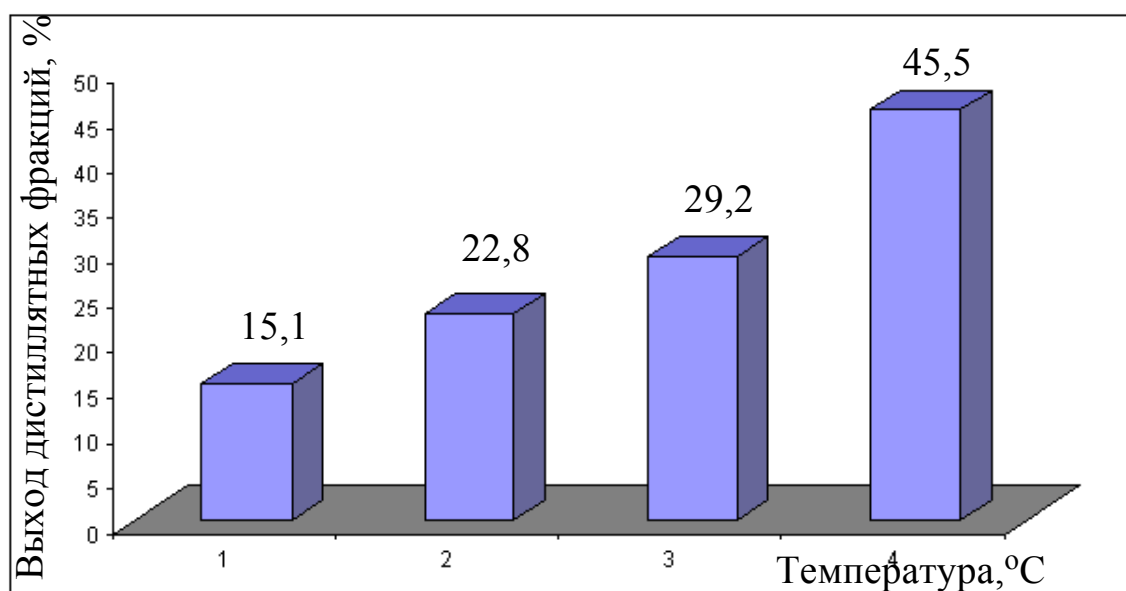


Рис.1. Влияние температуры на содержание светлых дистиллятных фракций с т.кип. до 360°C в жидких продуктах крекинга
1- содержание в исходном сырье; 2-400°C; 3- 420°C; 4- 450°C

Содержание ароматических углеводородов во фракциях с т.кип. до 180°C с увеличением температуры от 400 до 450°C возрастает, соответственно, с 12,2 до 27,3%, а во фракциях с т.кип. 180-360°C- с 40,9 до 53,7%. Процесс может осуще-

ствляться с рециркуляцией катализатора и небольшой добавкой его по мере снижения концентрации катализатора в сырье. При проведении процесса с рециркуляцией остатка (концентрация катализатора в рециркуляте составляла < 0,1 мас.%) при 450°C достигаются удовлетворительные результаты по степени превращения сырья во фракции моторных топлив, которая составляет примерно 60% (табл.4).

Таблица 4

Результаты крекинга вакуумгазойлевых фракций с рециркуляцией остатка
($P_{N_2}=0,3$ МПа, $V_{об.}=2,0$ ч⁻¹, 120 л N₂/л сырья, проточная установка)

Показатели	Исход- ный газойль	Температура, °C		
		420	450	
		га- зойль	га- зойль	газойль: рисайкл =70:30*
Взято, мас. %:				
1. Сырье	-	100,0	100,0	100,0
2. Водный раствор катализатора Ва-Al-Si: H ₂ O = 1:10	-	4,8	4,8	-
ИТОГО	-	104,8	104,8	100,0
Получено, мас. %:				
1. Жидкие продукты	-	97,3	97,0	92,8
2. Газ, в том числе:	-	7,00	7,50	7,00
C ₁ -C ₄	-	5,31	6,01	5,84
CO+CO ₂	-	0,42	0,31	0,12
H ₂ S	-	1,27	1,18	1,04
3. Вода	-	0,5	0,3	0,2
ИТОГО	-	104,8	104,8	100,0
Характеристика жидких продуктов				
Плотность при 20°C, г/см ³	0,9110	0,8710	0,8642	0,8724
Фракционный состав, мас. %:				
н. кип., °C	343	60	59	34
до 180°C	-	7,2	11,6	22,4
180-360°C	15,1	22,7	42,9	43,5
выше 360°C	84,9	70,1	45,5	34,1
Йодное число во фракциях с т. кип., °C:				
до 180	-	18,8	23,1	10,9
180-360	2,5	7,1	7,7	5,7
Содержание ароматических углеводородов во фракциях с т. кип., °C, мас. %:				
до 180	-	7,5	8,5	14,0
180-360	52,1	38,5	51,1	55,8
Степень превращения сырья, мас. %	-	17,4	46,4	59,8

* - фракция с т. кип. >360°C после опыта при температуре 450°C

При этом выход светлых дистиллятных фракций с т.кип. до 360°C возрастает в 4,4 раза по сравнению с их содержанием в исходном газойле. Следует отметить, что при осуществлении каталитического крекинга образование коксоподобных отложений в реакторе в проведенных первых двух циклах процесса составляло 0,3 мас. %, т.е. процесс протекает практически без коксообразования. После гидроочистки полученных первичных дистиллятов с т.кип. 180-360°C на катализаторе НВС-30 (360°C, 6,0 МПа, 2,0 ч⁻¹, 800 л Н₂/л сырья) содержание ароматических углеводородов в них снизилось до 20-25%, что соответствует требованиям, предъявляемым к дизельным топливам марки ЕВРО-2 (ГОСТ Р 52368-2005). По своим физико-химическим и эксплуатационным свойствам полученный гидроочищенный бензин можно использовать в качестве компонента низкооктанового автомобильного бензина.

На основании полученных экспериментальных данных разработана принципиальная схема (рис.2) каталитического крекинга фракций нефти с т.кип. 360-520°C в моторные топлива. При переработке сырья из западно-сибирской нефти выход бензина А-76 составляет 36,1%, низкосернистого дизельного топлива (S < 0,05%) - 55,7 %, т.е. по сравнению с промышленным каталитическим крекингом выход моторных топлив увеличивается в 1,5 раза. Однако бензин имеет невысокое октановое число, а для получения дизельного топлива с цетановым числом 47-51 пунктов требуется частичное гидрирование ароматических углеводородов.

Поэтому, целесообразно применять разработанный процесс в составе действующего НПЗ, так как в составе НПЗ имеются установки риформинга прямогонного бензина и гидроочистки дизельных фракций. В этом случае продукты крекинга должны направляться на облагораживание в смеси с прямогонными и другими нефтепродуктами, перерабатываемыми на НПЗ.

В четвертой главе представлены результаты гидрооблагораживания коксохимической смолы при давлении водорода до 5,0 МПа в присутствии суспензированных Мо и Ni-содержащих катализаторов и H-донора (тетралина). Каталитические системы формировали в реакционной среде в процессе нагрева необезвоженной смолы с введенными Мо или Ni-содержащими водорастворимыми солями, для чего использовали 2-3% воды, содержащейся в исходной смоле.

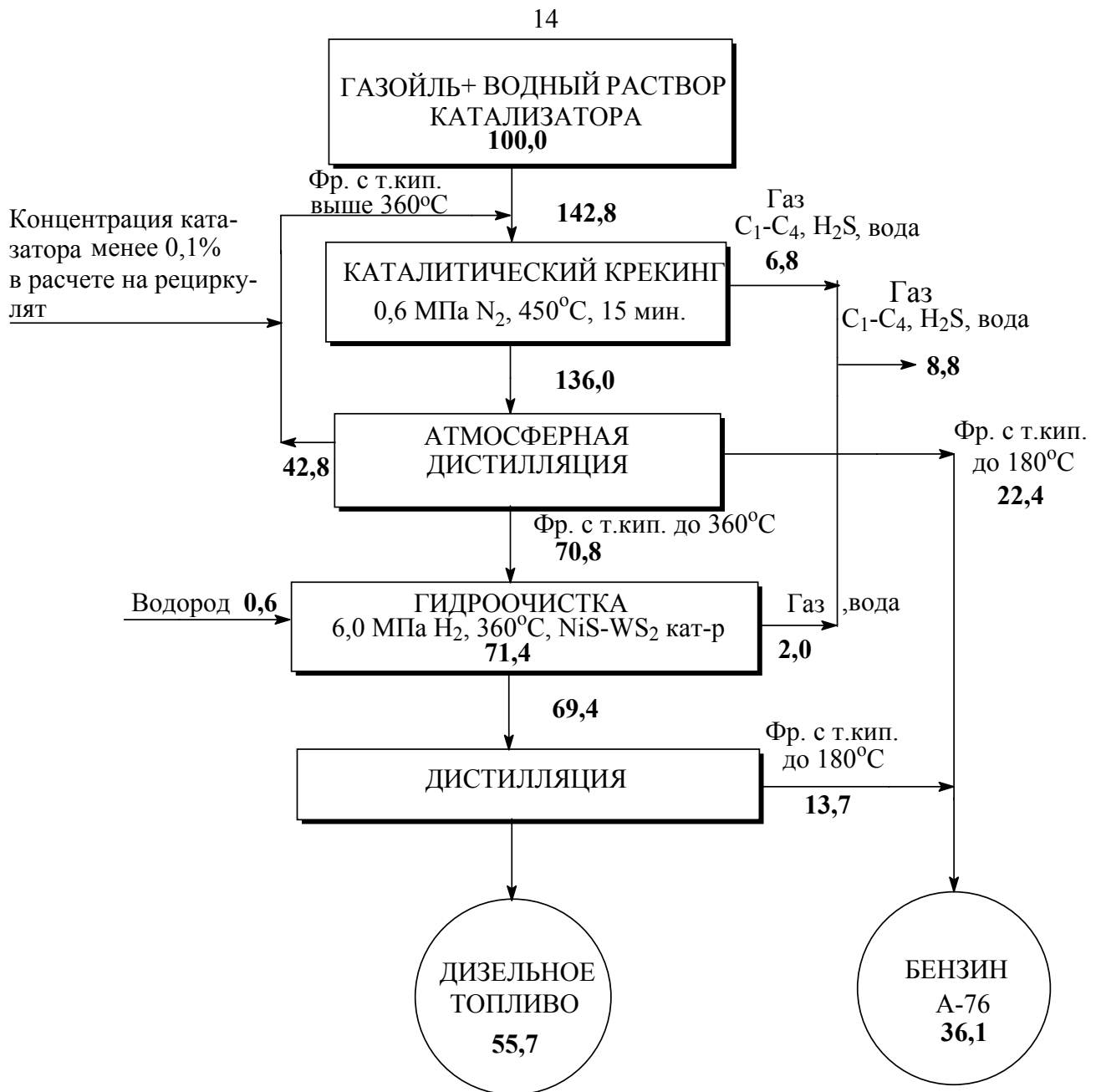


Рис.2. Принципиальная схема и материальный баланс процесса крекинга (КСК) вакуум-газойлевых фракций нефти (показатели материального баланса приведены в мас.%)

Количество катализатора, вводимого в смолу, составляло соответственно 0,05 и 0,1 мас.% в расчете на металл. На рис.3 в качестве примера приведен механизм формирования глобулы Мо катализатора из капли эмульсии водного раствора парамолибдата аммония в коксохимической смоле. По мере нагрева водная эмульсия закипает и происходит уменьшение диаметра ее капель. При достижении состояния насыщения начинает кристаллизоваться твердая соль - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Поскольку поверхность растущих кристаллов гидрофильна, они располагаются с внутренней стороны поверхности раздела фаз с последующим

формированием сферических глобул соли. Повышению каталитической активности суспензированного катализатора способствует образующаяся форма его частиц близкая к сферической (радиус 0,02-1 мкм), что делает поверхность катализатора стерически доступной для гидрирования высокомолекулярных компонентов углеводородородного сырья.

Особенности строения глобул таких катализаторов позволяют проводить процесс гидрогенизации высокомолекулярного сырья в присутствии их очень малых количеств, составляющих от 0,02 до 0,05 % металла в расчете на исход-

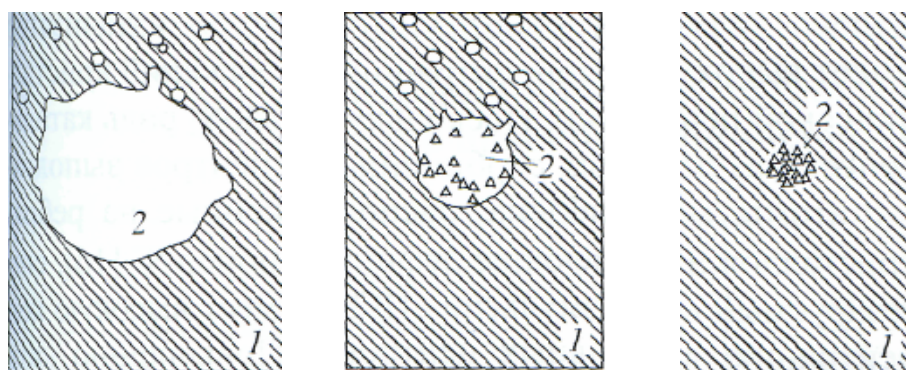


Рис.3. Механизм формирования глобулы суспензированного катализатора
1-коксохимическая смола; 2-водный раствор с кристаллами соли

ное сырье. Кроме того, следует отметить, что каталитически активная фаза суспензированных катализаторов имеет низкую кристалличность и, как следствие, обладает высокой поверхностной концентрацией активных центров. Поэтому, высокодисперсные суспензированные катализаторы с размерами частиц $< 0,1$ мкм при гидрооблагораживании высокомолекулярного сырья имеют каталитическую активность в несколько раз выше, чем гетерогенные катализаторы на различных носителях.

В табл.5 приведены результаты гидрооблагораживания коксохимической смолы в присутствии Mo и Ni-содержащих катализаторов и 20% H-донора в виде технической смеси, полученной при гидрировании фракции с т.кип. 180-230 °С смолы, и содержавшей собственно тетралина 94%. Полученные жидкие продукты гидрирования по своему составу имели довольно близкие характеристики. Для получения электродного кокса гидрогенизаты смолы фильтровали при 180°C, под давлением 1,0 МПа. Выход фильтратов составил для гидрогенизата, полученного с Mo катализатором, - 90,0 %, с Ni катализатором - 94,5 %. Содер-

жание в них твердых веществ, соответственно составляло 1,7 % и 1,3 %, а в осадке - 34,7 % и 50,9 %, т.е. в присутствии Ni катализатора получается продукт, более пригодный для фильтрования. Содержание Mo в фильтрате составило 0,0003 %, в остатке 1,3 %, Ni - 0,0013 % и 0,8 %, соответственно. Таким образом, установлено, что основная масса катализаторов концентрируется в твердом остатке и может быть возвращена в процесс добавлением к сырью.

Фильтраты подвергали дистилляции на фракции с т. кип. до 280°C, которые направляли на получение собственного донора водорода и химических продуктов, а остатки с т.кип. выше 280°C - на коксование для получения электродного кокса. В табл.6 приведены показатели качества коксов, прокаленных при 1300°C в соответствии с ГОСТ 22898-78.

Таблица 5

Результаты гидрооблагораживания коксохимической смолы в присутствии суспензированных катализаторов и донора-водорода (4,0 МПа, 440°C, $V_{об.} = 0,9 \text{ ч}^{-1}$, соотношение H_2 :сырье = 700 л/л, 20% тетралина)

Показатели	Исходная смола	Гидрогенизат, полученный в присутствии катализаторов	
		0,05% Mo	0,1%Ni
Характеристика продуктов			
Плотность, ρ_4^{20}	1,180	1,111	1,114
Фракционный состав, мас.% :			
н.кип., °C	137	108	109
выкипает до 180	2,2	2,1	2,1
180-230	13,0	26,4	27,0
230-280	6,6	11,3	11,3
280-330	10,2	10,0	20,1
выше 330+ потери	68,0	50,2	39,5
Элементный состав, мас.%:			
С	91,10	88,80	89,00
Н	5,50	6,00	6,20
N	1,40	1,10	1,10
S	0,35	0,30	0,30
Содержание тетралина во фракции с т. кип. 180-230°C, мас.%	-	27,1	24,6
Выход фильтрата, мас.%	-	90,0	94,5
Содержание α -фракции, мас.%:			
в фильтрате	6,5	1,7	1,3
в осадке	19,5	34,7	50,9

Качество коксов, прокаленных при 1300°C

Катализатор гидрооблагораживания	Истинная плотность, г/см ³	Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) при 200-400°C	Удельное электросопротивление (УЭС), ом·м	Оценка микроструктуры, в баллах
Молибденовый	2,14	$(0,84-1,4) \cdot 10^{-6} / \text{K}$	53	Б _{ср} - 4,9
Никелевый	2,11	$(1,42-1,84) \cdot 10^{-6} / \text{K}$	43	Б _{ср} - 5,0

Следует отметить, что кокс, полученный из гидрооблагороженного сырья в присутствии Мо катализатора, имеет высокий показатель истинной плотности, характерный обычно для игольчатых коксов; истинная плотность кокса, полученного из гидрооблагороженного сырья в присутствии Ni катализатора, более характерна для рядового неизотропного кокса. Для полученных обоих образцов коксов определены низкие значения ТКЛР и УЭС, которые характерны для коксов с высокой степенью текстурированности (табл.6). Оценка микроструктуры коксов, определенная по ГОСТ 26132-84, составила в среднем 4,9-5,0 баллов при распределении структурных составляющих: с оценкой 5 баллов (крупноволокнистая, лепестковая, с размерами волокна 35-70 мкм без какой-либо ориентации структурных элементов) - 95,8 %, и с оценкой 4,9 балла (мелкоигольчатая, с наличием групп ориентированных волокон с размерами 70-200 мкм) - 4,2 %.

Результаты проведенных экспериментальных исследований применены при разработке новой концепции переработки коксохимической смолы, согласно которой переработку смолы предлагается осуществлять следующим образом: подвергать необезвоженную сырую смолу гидрогенизационному облагораживанию под невысоким давлением водорода (4,0-5,0 МПа) в присутствии суспензированных Мо или Ni-содержащих катализаторов; применять для гидрогенизации смесь смолы и доноров-переносчиков водорода, получаемых из исходного сырья; выделять твердые частицы из низковязких продуктов гидрогенизации смолы обычными методами сепарации с получением из высококипящих фракций коксованием малозольного (игольчатого) кокса; получать из дистиллятных

фракций совместно с фракцией сырого бензола химические продукты (бензол, нафталин, тетралин, 2,6-диметилнафталин и др.) и облагороженное поглотительное масло для улавливания сырого бензола. При полной переработке смолы по разработанной схеме (рис.4) с рециркуляцией остаточного сырья на стадии коксования, а также в присутствии собственного донора-водорода на стадии гидрогенизационного облагораживания выход целевых продуктов составляет (мас.%): кокс 50-55; поглотительное масло 9-12; бензол, нафталин, тетралин, диметилнафталины и другие углеводороды 25-30; БТК-фракция 4-5; газ C_1-C_4 10-12.

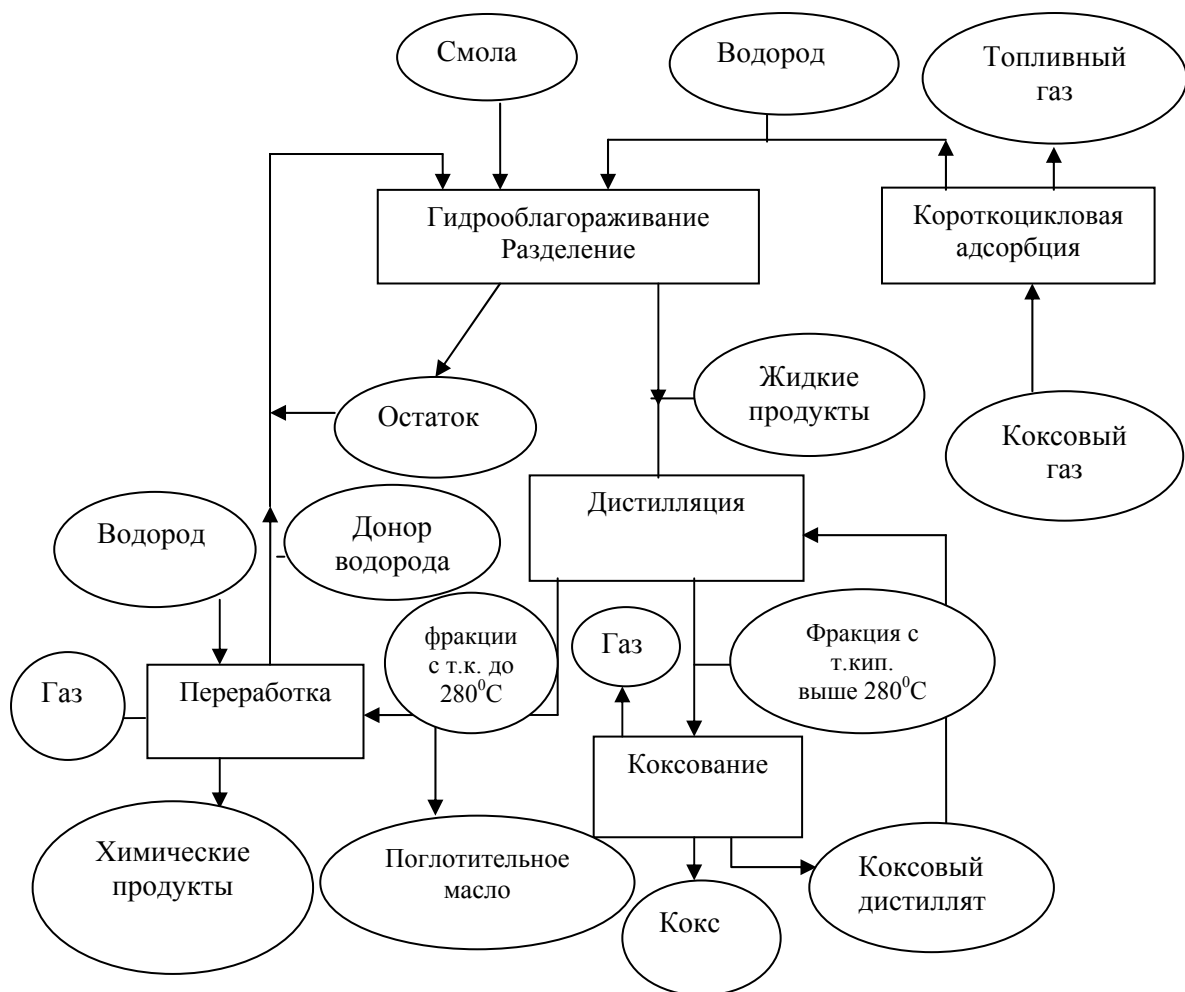


Рис.4. Принципиальная схема гидрогенизационной переработки коксохимической смолы

Выход кокса улучшенного качества (табл.6) из смолы в 1,5 раза выше по сравнению с достигаемым в промышленности при коксовании пека.

Для получения высокочистых сортов бензола и нафталина проведены исследования по высокотемпературной 475-500°C гидрогенизации (гидродеалкилированию) предварительно гидроочищенной смеси (4:1) сырого коксохими-

ческого бензола и фракций смолы с т.кип. 180-230°C, получаемых при коксовании угля на предприятии ОАО “Алтай-Кокс”, результаты которых представлены **в пятой главе**.

Гидрооблагораживание смеси проводили под давлением водорода 4,0 МПа в системе из двух последовательно работающих реакционных зон с применением промышленного катализатора МА-15 в первой зоне и промышленного Al-Ni-Mo катализатора во второй (табл.7). В табл.8 приведены результаты высокотемпературной гидрогенизации в присутствии 12,0 % водяного пара полученной гидроочищенной смеси (содержание тетралина 16,9%, см. табл.7), а также для сравнения - гидроочищенного сырья с меньшим содержанием тетралина (6,5%).

Таблица 7

Результаты гидрооблагораживания смеси сырого бензола и фракции с т. кип. 180-230°C коксохимической смолы (4,0 МПа, 150°C, 0,5% PdS + Al₂O₃ в первой зоне; 380°C, промышленный Al-Ni-Mo во второй зоне, объемная скорость подачи сырья 2,0 кг/л·ч)

Показатели	Исходное сырье	Гидроочищенная смесь
Выход жидких продуктов, мас.%	-	98,6
Выход газа (C ₁ -C ₄ , H ₂ S, NH ₃), мас.%	-	1,7
Выход воды, мас.%	-	0,6
Расход водорода, мас.%	-	0,9
Химический состав жидких продуктов, мас. %:		
насыщенные углеводороды	0,4	2,9
бензол	48,4	48,0
тиофен и метилтиофены	0,5	нет
толуол	12,1	12,9
ксилолы	3,0	3,9
этилбензол	0,6	0,8
ароматические углеводороды C ₉	3,0	3,5
тетралин + метилтетралины	-	16,9
нафталин	23,1	6,0
2-метилнафталин	1,8	0,9
1-метилнафталин	1,0	0,1
тионафтен	0,24	нет
фенолы	0,8	нет
азотистые основания	0,5	нет
другие соединения	4,56	4,1
Содержание, мас. %:		
S	0,18	менее 0,001
N	0,52	менее 0,004

Результаты высокотемпературной гидрогенизации гидроочищенного сырья
(4,0 МПа, 500°C, объемная скорость 1,0-1,2 кг/л·ч, 5% MoO₃+HNaY)

Показатели	Содержание тетралина в сырье, %	
	16,9	6,5
Выход жидких продуктов, мас. %	94,7	96,6
Выход газа (C ₁ -C ₄), мас. %	6,3	4,2
Расход водорода, мас. %	1,0	0,8
Содержание кокса на катализаторе, мас. %	2,4	3,6
Выход чистых продуктов при ректификации, мас. %:		
бензола	56,1	51,2
нафталина	22,1	23,7

Примечание: содержание бензола в исходном сырье = 48 %

Из табл.8 следует, что выходы гидрогенизатов для обоих видов сырья близки (94,7 и 96,6%, соответственно), однако отложение кокса на катализаторе для сырья, содержащего 6,5% тетралина в 1,5 раза выше, чем для сырья содержащего 16,9 %. При гидрогенизации сырья с более высоким содержанием тетралина наблюдается небольшая деструкция Н-донора и уменьшается выход нафталина на 1,6 %. Однако это не столь существенно, если учесть эффект снижения коксообразования на катализаторе.

Бензол, выделенный из гидрогенизата ректификацией, имеет температуру кристаллизации 5,4°C, плотность $\rho_{4}^{20} = 0,8878$, коэффициент лучепреломления $n_{D}^{20} = 1,5011$, содержание серы - менее 0,002 мас.%, что соответствует требованиям ГОСТ 9572-93 на высокочистый бензол для органического синтеза; нафталин имеет температуру кристаллизации 80°C, содержание серы - менее 0,001 мас.%. Поскольку за один пропуск сырья полного превращения его в бензол, нафталин и газ не происходит, ароматические углеводороды C₇-C₉ и C₁₁ должны после выделения бензола и нафталина возвращаться в процесс в количестве до 30,0 % в виде рециркулята.

В опубликованной литературе (Кричко А.А.) отмечается, что при гидрировании раствора бензола и 2-метилнафталина степень превращения последнего в 2-метилтетралин составила 45,0%, а в присутствии водяного пара (20% от сырья) - 20,0%, т.е. водяной пар, блокируя активные центры катализатора, препят-

ствуется протеканию реакций гидрирования нафталинового кольца. Для определения влияния водяного пара на процесс гидродеалкилирования коксохимического сырья нами были проведены опыты по высокотемпературной гидрогенизации ароматизированного (содержание ароматических углеводородов 75%) экстракта в присутствии промышленного Al-Co-Mo катализатора (табл.9). Установлено, что при подаче водяного пара (20% от сырья) уменьшается образование нафталина и степень превращения сырья (содержание остатка с т. кип. выше 230°C увеличивается с 29,4 до 40,1% , соответственно). Полученные гидрогенизаты существенно различаются между собой по своим показателям.

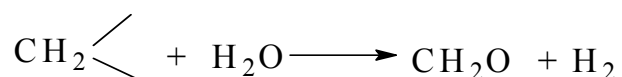
Таблица 9

Результаты каталитической гидрогенизации экстракта
(4,0 МПа; 560°C; 0,5 кг/л·ч; H₂:сырье=12:1 (моль), катализатор Al-Co-Mo)

Показатели	Экс-тракт	Без водяного пара	Добавка 20% водяного пара
Выход, мас.% от сырья, в том числе:			
фракций с т.кип. до 200°C	-	24,2	21,2
200-230°C	-	14,1	13,6
>230°C	100,0	29,4	40,1
гидрогенизата	-	67,7	74,9
Характеристика фракций с т.кип. 200-230°C			
Плотность, ρ_4^{20}	0,9360	0,9291	0,9186
Содержание серы, мас. %:	0,36	0,14	0,10
Коксообразование, мас. % от сырья		0,33	0,25
Содержание нафталина во фракции с т.кип. 200-230°C, мас. %	-	62,2	56,6
Характеристика фракций с т.кип. >230°C			
Плотность, ρ_4^{20}	-	1,0040	0,9774
Содержание серы, мас. %:	-	0,16	0,06

Особенно это относится к фракциям с т. кип. выше 230°C, которые более ароматизированы при гидрогенизации с добавками водяного пара, однако в присутствии водяного пара наблюдается более глубокое обессеривание исходного сырья. В результате проведенных экспериментов установлено положительное влияние водяного пара в отношении тормозящего влияния на реакции, сопровождающиеся образованием высокомолекулярных соединений, являющихся источником углистых отложений. При добавлении водяного пара в зону реакции

коксообразование на катализаторе сокращается примерно на 25,0% в сопоставляемых опытах (табл.9). Учитывая повышенную способность воды к хемосорбции на оксидах типа Al_2O_3 (энергия водородных связей невелика и оценивается в 6-8 ккал/моль), являющемся носителем катализатора, можно предположить, что водяной пар, с одной стороны, блокирует наиболее мелкие поры катализатора, удаление продуктов реакции из которых наиболее затруднено, а с другой - способствует их десорбции из крупных пор, тем самым уменьшая вероятность развития реакций полимеризации реакционноспособных промежуточных продуктов гидрокрекинга и гидродеалкилирования. По-видимому, протекает реакция взаимодействия воды с метиленовыми радикалами в окислительных реакциях на поверхности катализатора:



Присутствие оксидов углерода в газе процесса косвенно свидетельствует об этом, хотя источником кислородных соединений могут быть другие исходные вещества, в частности углистые отложения (кокс). В условиях высокотемпературной гидрогенизации углистые отложения на катализаторе могут взаимодействовать с водяным паром ($C + H_2O = CO + H_2$), частично подвергаясь конверсии в оксид углерода.

В соответствии с разработанной принципиальной схемой и материальным балансом процесса (рис.2) в табл.10 приведены основные экономические показатели переработки 2,4 млн.т вакуум-дистиллятов в год, на основании анализа данных которой могут быть сделаны следующие выводы. Применение новой технологии крекинга (КСК) для переработки вакуумного газойля с т.кип. 360-520°C в моторные топлива является более эффективным по сравнению с технологией промышленного каталитического крекинга гидроочищенного сырья, во-первых, вследствие существенно меньших капитальных вложений, необходимых для реализации процесса (195 и 310 млн. долларов США, соответственно). Во-вторых, в связи с меньшим объемом сырья, подвергаемого гидроочистке и, соответственно меньшими затратами, и, наконец, в 1,9 раза более высокого выхода компонентов моторных топлив.

Таблица 10

Экономические показатели переработки 2,4 млн.т вакуум-газойля в год по разработанной технологии каталитического крекинга (КСК), млн. долларов США

Наименование процессов	Каталитический крекинг		Крекинг КСК	
	Мощность, млн.т /год	Кап-вложения	Мощность, млн.т /год	Кап-вложения
Гидроочистка вакуум-газойля	2,4	263,0	-	-
Промышленный каталитический крекинг FCC	2,0	310,4	-	-
Разработанный каталитический крекинг КСК	-	-	3,44	195,0
Гидроочистка фракции с т.кип. до 360°C	-	-	1,35	59,3
ИТОГО	-	573,4	-	254,3
Выход моторных топлив,%	60,0		91,7	

На основании полученных экспериментальных данных по совместной переработке смеси сырого коксохимического бензола и фракций смолы с т.кип. 180-230°C совместно с ГУП «БАШГИПРОнефтехим» рассчитаны основные экономические показатели производства высокочистых сортов бензола и нафталина применительно к установке по гидрогенизационной переработке 95 тыс. т сырья в год (табл.11).

Таблица 11

Основные экономические показатели переработки 95 тыс. т в год смеси сырого коксохимического бензола и фракций смолы с т.кип. 180-230°C

Показатели	Ед.измерения	Величина показателей
1.Мощность установки по сырью	т/год	95000
2.Мощность установки по основной продукции:	т/год	
бензол	т/год	31640
сольвент	т/год	3952
тетралин	т/год	3680
нафталин	т/год	9896
3.Стоимость товарной продукции за период эксплуатации	млн.руб	869,0
4.Себестоимость продукции за период эксплуатации	млн.руб/год	392,4
5.Чистая прибыль за период эксплуатации	млн.руб/год	330,95
6.Внутренняя норма доходности (IRR)	%	49
7.Чистая текущая стоимость (NPV)	млн.руб	576,5
8.Норма доходности инвестиционных затрат	%	104

Положительная величина NPV указывает на высокую экономическую эффективность технологии; внутренняя норма прибыли (IRR) составляет 49%; норма доходности полных инвестиционных затрат равна 104%.

ВЫВОДЫ

1. Впервые при каталитическом крекинге вакуум-газойля с т.кип. 360-520°C применены высокодисперсные суспензированные катализаторы на основе суспензии цеолита NaY, а также водные растворы силикатов калия (K_2SiO_3) и натрия ($SiO_2 \cdot nNa_2O$) различной концентрации. Установлено, что при температуре 450°C степень превращения сырья, в зависимости от вида примененной каталитической композиции во фракции моторных топлив, составляет 61,8-69,0%, а при полном его превращении с рециркуляцией остатка - свыше 90%.

2. Определен и обоснован механизм формирования суспензированных катализаторов в процессе нагрева и диспергирования их водных растворов в перерабатываемом высокомолекулярном углеводородном сырье нефтяного и угольного происхождения. Показано, что повышению каталитической активности катализаторов способствует образование кристаллитов катализатора наноразмеров 10-100 нм, соизмеримых с размером молекул сырья, и образующаяся форма частиц катализаторов (радиус 0,02-1,0 мкм) близкая к сферической, что делает поверхность катализаторов стерически доступной для гидрирования компонентов высокомолекулярного сырья.

3. Разработана эффективная технология каталитического крекинга вакуум-газойлевых фракций нефти в моторные топлива в присутствии высокодисперсных суспензированных каталитических композиций, отличающаяся от применяемой в промышленности тем, что процесс осуществляется непосредственно в трубчатой печи-реакторе при температуре 450°C, времени контакта сырья 15 мин. и давлении азота 0,6 МПа.

4. Показано, что применение новой технологии крекинга (КСК) при переработке 2,4 млн. т вакуум-газойля в год является экономически более эффективным по сравнению с технологией промышленного каталитического крекинга гидроочищенного сырья вследствие существенно меньших капитальных вложений, необходимых для реализации процесса (195 и 310 млн. долларов США, со-

ответственно), и более высокого выхода компонентов моторных топлив (45,0 и 87,8%, соответственно).

5. Разработана новая концепция переработки коксохимической смолы, заключающаяся в предварительном облагораживании смолы под невысоким давлением водорода (до 5,0 МПа) в присутствии микроколичеств высокодисперсных суспензированных Мо или Ni-содержащих катализаторов с последующим получением химических продуктов и кокса улучшенного качества (игольчатого). При полной переработке смолы с рециркуляцией остаточного сырья на стадии коксования, а также при применении донора-водорода на стадии гидрогенизационного облагораживания выход целевых продуктов составляет (мас. %): кокс 50-55; поглотительное масло 9-12; бензол, нафталин, тетралин, диметилнафталины и другие углеводороды 25-30; БТК-фракция 4-5; газ C₁-C₄ 10-12. Выход кокса улучшенного качества из смолы в 1,5 раза выше по сравнению с достигаемым в промышленности при коксовании пека.

6. Установлен химизм процесса высокотемпературной (475-500°C) гидрогенизации (гидродеалкилирования) в присутствии водяного пара смеси фракций смолы с т.кип. 180-230°C и сырого коксохимического бензола, согласно которому водяной пар, с одной стороны, блокирует наиболее мелкие поры катализатора, удаление продуктов реакции из которых наиболее затруднено, а с другой - способствует их десорбции из крупных пор, тем самым уменьшая вероятность развития реакций полимеризации реакционноспособных промежуточных продуктов при производстве высокочистых сортов бензола и нафталина из указанного сырья.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих опубликованных работах:

1. Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива, 2005. - №3. - С.67-70.

2. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. и др. Новая концепция переработки коксохимической смолы // Химия твердого топлива, 2006. - №5. - С.22-29.

3. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. и др. Совершенствование технологии переработки смолы коксования угля // Кокс и химия, 2006. - №.7. - С.35-36.

4. Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. и др. Способ переработки каменноугольной смолы // Пат.РФ №2255956.-2005.-БИПМ №19.

5. Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., и др. Псевдогетерогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности, 2007. - №2. - С.30-36.

6. Кричко А.А., Озеренко А.А., Малолетнев А.С., Зекель Л.А., Фросин С.Б., Шпирт М.Я. и др. Применение псевдогетерогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности, 2007. - №3. – С.23-32.

7. Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Малолетнев А.С., Фросин С.Б. и др. Способ крекинга углеводородов // Пат. РФ №2300552. - 2007.- БИПМ №16.

8. Малолетнев А.С., Фросин С.Б. Новый процесс переработки высококипящих нефтепродуктов в экологически безопасное дизельное топливо // Конференция молодых ученых по нефтехимии : Тез. докл., Звенигород.- Изд. Отделения химии и наук о материалах РАН .- 2006.- С.106.

9. Малолетнев А.С., Фросин С.Б., Озеренко А.А. Гидрогенизация высококипящего углеводородного сырья при низком давлении водорода // Российская конф. (с международным участием) “Глубокая переработка твердого ископаемого топлива - стратегия России в XXI веке”: Тез. докл., Звенигород.- М.: МГУ-ИЭ.- 2007.- С.56-57.

10. Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. Новая концепция переработки нефтей и каменноугольной смолы в моторное топливо и химические продукты // VIII Международный энергетический Форум СНГ: Тез. докл., Ялта.- 2005.- С.34-38.

11. Кричко А.А., Озеренко А.А., Заманов В.В., Фросин С.Б. Новый способ утилизации нефти // II Научно-практическая конференция “Актуальные проблемы нефтехимии“ : Тез. докл., Уфа.- 2005.- С. 36.