

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 149 – 154

## LIQUID PRODUCTS HYDROPROCESSING TAR

Zh. K. Kairbekov, N. T. Smagulova, A. Esengeldieva

Al-Farabi University, Almaty, Kazakhstan,  
Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: nazym2011@inbox.ru**Key words:** coke tar, motor fuel, suspended catalyst, slate, gasoline fraction.

**Abstract.** The ways of processing the primary catalytic coke the resin obtained from Shubarkol coal for production produce liquid products. It was shown the possibility of liquid product from the resin at 400 °C in the presence of a catalytic active substance  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . In have been found that at 400 °C the yield of liquid was 65.2 wt. %, and the yield of gasoline fractions made 14.7 wt. %.

It was shown that in the composition of the obtained gasoline fraction in the presence of 0,05 wt.% of the catalyst active phase the aromatics content has increased from 17,2 wt.% to 37,6 wt.%, and the isoparaffins from 10,14 to 31,3 wt. %. These changes contributed to the increase octane number of gasoline fractions motor method to 83, according to the research method to 93. It was found that the optimum content of the catalyst  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  for production of liquid fuels from coking resin made 0,05 wt.% and the optimum temperature was 400 °C.

At first the primary resin obtained by semi-coking coal Shubarkol field was studied systematically, their physical and chemical properties and the group hydrocarbon composition were defined, the possibility of liquid fuels production was demonstrated.

УДК 662.74:552

## КОКСОХИМИЯЛЫҚ ШАЙЫРДЫ ГИДРОӨНДЕУ

Ж. К. Қайрбеков, Н. Т. Смағұлова, А. Есенгелдиева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,  
Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** коксохимиялық шайыр, мотор отындары, суспензияланған катализатор, сланец, бензин фракциясы.

**Аннотация.** Шұбаркөл көмірінен алынған біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық өнімдер алу бағытында оны катализдік өңдеу жолы ұсынылды. 400°C температурада  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  катализімен қоспа қатысында шайырдан сұйық өнімдерді алу бағыты көрсетілді. Процесс барысында 400°C температурада сұйық өнімдердің шығымы 65,2 мас. %, оның ішінде бензин фракциясы 14,7 мас. % құрайды. 0,05 мас. % катализімен қоспа қатысында алынған бензин фракциясының құрамындағы ароматты көмірсутектер 17,2 мас.% -дан 37,6 мас.% -ға, ал изопарафин 10,14 мас.%-дан 32,3 мас.%-ға артқан. Бұл өзгерістер, өз кезегінде бензиннің октан санын мотор әдісі бойынша 83-ке, зерттеу әдісі бойынша 93-ке дейін арттырды. Біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық отындар алуға оптималды катализатор мөлшері 0,05 мас. %  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  және температура 400°C болатындығы анықталды.

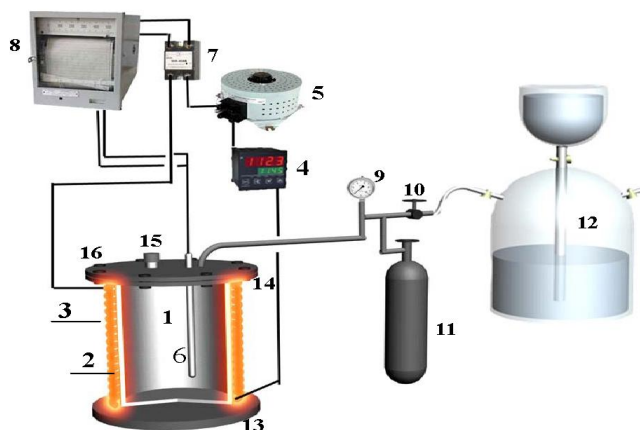
Алғаш рет Шұбаркөл кен орнының тас көмірін жартылай кокстеден алынған біріншілік шайырды жүйелі түрде зерттеп, олардың физика-химиялық көрсеткіштері, жеке көмірсутектік құрамы анықталып, одан сұйық отын алуға болатындығы көрсетілді.

**Кіріспе.** Гидрогенизация процесі барысында көмірлі заттардың радикалды фрагменттерін сутекпен тұрақтандыру арқылы төмен молекулалы сұйық өнімдер алу катализатордың эффективтілігіне тәуелді. Сондықтан мұнайға баламалы шикізаттарды катализімен гидрогендеу процесіне активті катализатор таңдау маңызды болып табылады. Сұйық фазалы гидрогендеу

процесін қарқындатуда гетерогенді катализаторлар қолданылады. Атап айтқанда, молибден құрамды катализаторлар көмірді сұйылту процесін төмен қысымда және аз катализатор шығымында жүргізуге мүмкіндік береді. Бұл катализаторларды қолданудағы ерекшелік, олардың процесс соңында қайта регенерациялануында. Катализатордың регенерациялануы нәтижесінде процеске жіберілетін катализатор мөлшері үнемделеді. Осы бағытта, молибден құрамды катализаторлар қатысында шайырды гидрогендеуде төмен температурада реакциялық қабілетті қосылыстарды активті тұрақтандыру арқылы сұйық отындар алуда Ресей ғалымдарының жұмыстары қарқынды жүргізілуде [1, 2].

### Эксперименттік бөлім

Коксохимиялық шайырды гидрогендену қондырғысы 1-суретте берілген. Қондырғының негізгі бөлігі – көлемі  $0,25 \text{ дм}^3$  таттанбайтын болаттан жасалған «үйрек» металл реакторы (1). Реакторды қыздыру ауыспалы тоқты қыздырғыш (3) арқылы жүзеге асырылды. Тоқ күші амперметр (4) және трансформатор (5) арқылы реттелді. Реактордың ішіндегі температура хромель-копель термопарасы (6) және КСП-4 қондырғысымен бақыланды. КСП-4 шкаласы су қайнау температурасы (73), қалайы (41), қорғасын (154) және мырыш (200) балқу температуралары арқылы калибрленді. Гидрогендеу процесінде қысым тудыру үшін балондағы техникалық аргон (немесе сутек) қолданылды. Жүйедегі қысымның ауытқуы манометр (9) арқылы бақыланды.



1-сурет – Коксохимиялық шайырды гидрогендеуге арналған жоғары қысымдағы қондырғы:  
1 - реактор; 2 - салма-стакан; 3 - қыздырғыш; 4 - амперметр; 5 - кернеу регуляторы; 6 - термопара (хромель - копель);  
7 - реле; 8 - КСП-4; 9 - манометр; 10 - жұқа реттеу вентилі; 11 - инертті газ немесе сутек бар балон; 12 - газометр;  
13 - араластырғыш қондырғы; 14 - тығыздатқыш қондырғы; 15 - бекіткіш; 16 - тығыздатқыш болттар

Алдын ала шайыр, катализатор және пастатүзгіш тоттанбайтын болаттан жасалынған стаканға салынып, реакторға орналастырылды, үш рет аргонмен өңделді,  $0,4-0,5 \text{ МПа}$  қысым жасалынып, герметикалығы тексерілді, содан соң қыздырғыш қондырғы мен КСП-4 қосылды.  $150^\circ\text{C}$  жеткенде, режимге өткенге дейін араластырғыш қондырғыны іске қосады. Манометр арқылы температура артуы, сұйылту нәтижесіндегі ұшқыш қосылыстар мен газдар әсерінен қысымның артуы бақыланды. Тәжірибеден кейін реактордың қыздыруын өшіріп,  $30-32$  дейін суытылды. Қысым айырымы арқылы ( $P-P_{\text{баст}}$ ) пайда болған газ мөлшері анықталды. Газ жұқа реттеу вентилі арқылы қаныққан тұз ерітіндісі толтырылған калибрленген газометрге жиналды. Ары қарай, гидрогенизат  $0-320^\circ\text{C}$  температура аралығында фракциялар бойынша айдалады. Ал, қалған қатты, кеуекті қалдық реактордың ішінен алынып, таразыда өлшенді.

### Зерттеу нәтижелері

Аталалған жұмыстар негізінде Қарағанды облысындағы «Сарыарқа Спецкокс» жауапкершілігі шектеулі серіктестігінде өңделетін Шұбаркөл кен орнының көмірін жартылай кокстеуден алынған біріншілік шайырданмотор отындарын алу мақсатында зертханалық қондырғыда  $5,0 \text{ МПа}$  сутек

қысымында,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  каталитикалық активті қоспа қатысында шайырды гидрогендеу процесі жүргізілді. Коксохимиялық шайырды гидрогендеудің оптималды жағдайларын анықтау мақсатында процеске температураның және катализатор массасының әсері зерттелінді. Коксохимиялық шайырды супензирленген катализаторлар және сутек доноры қатысында гидрогендеу нәтижелері 1-кестеде берілген. Сутекті тасымалдағыш донор ретінде қайнау температурасы  $>320^\circ\text{C}$  құмкөл мұнайының дистилляттық фракциясы қолданылды.

1-кесте – Сұйық өнімдер шығымына катализатордың пайыздық мөлшерінің әсері

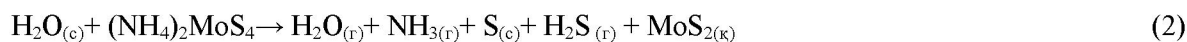
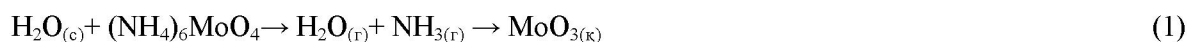
Катализатор	Температура, °C	Сұйық өнімдер шығымы, мас. %			$\Sigma$ С.ө.	Газ шығымы, мас, %	Қалдық, мас,%	Шығын, мас, %
		180°C дейін	180 – 250°C	250 – 320°C				
Катализаторсыз	400	7,80	15,3	24,0	47,1	7,25	27,0	17,5
0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350	4,25	6,45	23,3	34,0	4,00	44,2	15,8
	400	14,7	18,7	31,7	65,2	10,8	17,5	6,00
	450	10,3	7,60	13,7	31,6	27,0	27,3	13,0
0,1 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350	3,90	5,81	22,32	32,03	4,20	46,68	15,89
	400	10,6	22,0	29,0	60,1	4,60	11,2	23,4
	450	6,29	7,13	11,6	25,0	26,0	33,0	16,0

Кестеден көрінгендей,  $400^\circ\text{C}$  температурада катализатор қатысынсыз алынған сұйық өнімдер шығымын 0,05 мас. %  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  қатысында алынған сұйық өнімдер шығымымен салыстырғанда 47,1 мас. %-дан 65,2 мас. % -ға артқан. Катализатор мөлшерін 0,05 мас. %-дан 0,1 мас. %-ға арттырған сайын  $400^\circ\text{C}$  температурада жалпы сұйық өнімдер шығымы 65,2 мас. %-дан 60,10 мас. %-ға, ал  $450^\circ\text{C}$  температурада 31,60 мас. %-дан 25,02 мас. %-ға төмендеген. Сұйық өнімдер шығымының процесс температурасын арттырған сайын төмендеуін газтәрізді өнімдердің түзілуін арттыратын крекинг процесінің терең жүруімен түсіндіруге болады.

Сонымен, эксперименттік талдау нәтижелері бойынша біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық отындар алуда оптималды катализатор мөлшері 0,05 мас. %  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  және температура  $400^\circ\text{C}$  болатындығы анықталды.

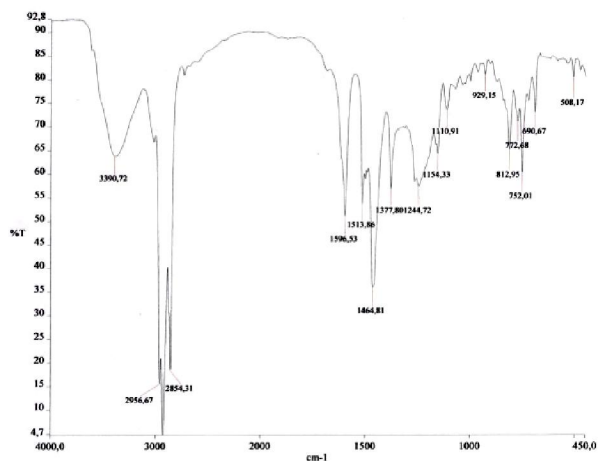
Никельдің, кобальттың және темірдің сульфидтері көмірді гидрогендеуде және көмірдің, мұнайдың ауыр фракцияларын гидрокрекингтеуде кеңінен қолданылады. Біздің жағдайда шикізатты тәжірибе температурасына дейін қыздырғанда қатты бөлшектер газ фазасының компоненттерімен (сутек және күкіртсутек) әрекеттесіп, нәтижесінде катализдік активті фаза молибден сульфиді түзіледі.

Процесс жағдайында жүретін реакциялар:

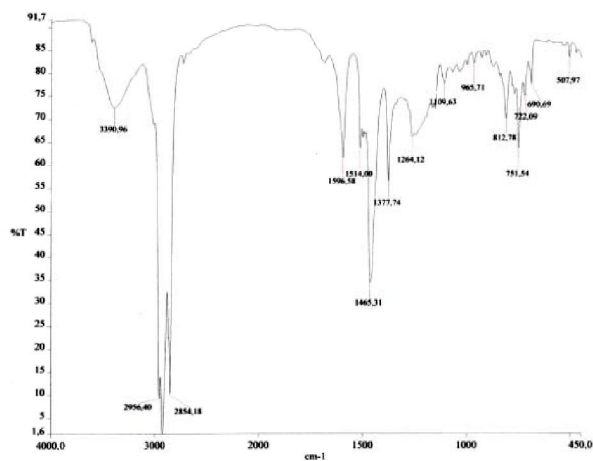


Катализдік гидрогендеу технологиясындағы кемшіліктердің бірі мұнай өңдеу өндірістерінде құны қымбат катализаторларды қолдану болып табылады. Сондықтанда мұнай және мұнай өнімдерін, көмірді өңдеу процестерінде қолданылатын дәстүрлі гетерогендік катализаторлардың орынына псевдогомогенді катализаторларды пайдалану көмірсутектік шикізатты мотор отындарына және химиялық өнімдерге өңдеу технологиясының эффективтілігін арттырады [3, 4].

Инфрақызыл спектрлік анализ нәтижелерінің көмегімен процесс барысында алынған бензин фракциясының химиялық құрамы зерттелінді. Коксохимиялық шайырдан тікелей айдалған бензинфракциясының және катализатор қасытысында алынған бензин фракциясының инфрақызыл спектрлері 1-суретте көрсетілген.



1-сурет – Катализатор қатысынсыз алынған 180°C-қа дейінгі фракцияның ИҚ-спектрі



2-сурет – Мо құрамды катализаторы қатысында алынған 180°C -қа дейінгі фракцияның ИҚ-спектрі

2-сурет – Бензин фракциясының ИҚ-спектрлері

Біріншілік шайырдан катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясының құрамында 1034,3 және 113,0  $\text{cm}^{-1}$  аймағында (COC) жай эфирлердің, 1230-1160  $\text{cm}^{-1}$  аймағында ароматты альдегидтердің, жұтылу жолағы көрінсе, катализатор қатысында алынған бензин фракциясының ерекшелігі ароматты көмірсутектердің ішінен 1464,81  $\text{cm}^{-1}$  аймағында ассимметриялы деформациялық тербелістері тән алкилбензол туындыларының, 1377,4  $\text{cm}^{-1}$  аймағында симметриялы деформациялық ауытқулар тән  $-\text{CH}_2$  метилденген бензол туындыларының, сонымен қатар 1596,53  $\text{cm}^{-1}$ , 1513,86  $\text{cm}^{-1}$  аймақтарында  $-\text{CH}$  ароматты топтардың интенсивті жұтылу жолақтары байқалады. Сондай-ақ 812,95  $\text{cm}^{-1}$  аймағында деформациялық тербелістері тән 1,2,4 үш орын алмастырған бензол туындыларының, 772,0  $\text{cm}^{-1}$ , 752,01  $\text{cm}^{-1}$  аймақтарында 1,3 екі орын алмасқан бензол туындыларының интенсивтілігі орташа жұтылу жолақтары анықталды.

Сонымен біріншілік шайырдан  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  катализаторы қатысында алынған бензин фракциясының құрамында ароматты көмірсутектердің және оттек құрамды қосылыстардың мөлшері төмендегенімен мотор отынына қойылатын талаптарды қанағаттандырмайды. Сол себептен шайырдан алынған сұйық өнімдерді тікелей мотор отыны ретінде қолдануға болмайды. Сондықтанда шайыр дистилляттары одан әрі химиялық өңдеуді қажет етеді.

Алынған өнімдердің топтық көмірсутектік құрамы туралы мәліметтер катализдік гидрогендеу процесінің жүру бағыты туралы қосымша мағлұматтар береді. Суспензияланған Мо құрамды-катализаторында гидрогенделген шайыр дистилляттарының топтық көмірсутектік құрамы және физика-химиялық қасиеттері 2-кестеде берілген.

Кестеде көрсетілгендей, шайыр дистилляттарынан алынған бензин фракциясы көмірсутектердің күрделі қоспасы болып табылады. Катализатор қатысынсыз шайыр дистилляттарының тығыздығы мен сыну көрсеткіштері қайнау температурасы жоғарлаған сайын үлкен мәнге ие. Бұл жоғарғы температурада қайнайтын фракциялардың құрамында ауыр көмірсутектердің болуымен және шайырдың терең өзгеріске ұшырамауымен байланысты.

Коксохимиялық шайырды тікелей айдаудан алынған 80-180°C аралығындағы фракциясын 0,05 мас. %  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  катализаторында алынған дистиллятпен салыстырғанда бензин фракциясында ароматты көмірсутектер 17,2 мас.%-дан 37,6 мас.%-ға, ал изопарафин 10,14 мас.%-дан 32,3 мас.% - ға артқан, ал нафтен 1,4 мас.%-дан 0,68 мас.% - ға, қанықпаған көмірсутектер 2,3 мас.%-дан 1,42 мас.%-ға төмендеген. Бұл өзгерістерді 0,05 мас. %  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  катализаторында гидрокрекинг, изомеризация, циклизация реакцияларының жүруімен түсіндіруге болады. Бұл өзгерістер 0,05 мас. %  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  катализаторы қатысында алынған бензин фракциясының құрамы үлкен өзгеріске ұшырағандығын көрсетеді. Бұл өзгерістер, өз кезегінде бензиннің октан санының мотор әдісі бойынша 83-ке, зерттеу әдісі бойынша 93-ке дейін артуына әсер етеді.

2-кесте – Шайыр дистилляттарының топтық құрамы және физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Дистилляттық фракциялар		
	80 - 180°C	180 - 250°C	250 - 320°C
Катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясы			
Тығыздық, 20°C, г/см <sup>3</sup>	1,01	1,08	1,23
Сыну көрсеткіштері $n_d^{20}$	1,6558	1,5923	1,6725
Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	55,4	16,02	16,42
Изопарафин	10,14	14,65	13,75
Ароматты	17,2	55,40	47,40
Нафтен	1,4	10,85	11,98
Олефиндер	2,3	3,08	1,443
Күкірт мөлшері, %	0,07	0,09	0,11
Иоттық сан $J_2/100$ отын	43,5	42,35	10,47
0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$			
Тығыздық, 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,90	1,00	1,12
Сыну көрсеткіштері $n_d^{20}$	1,48	1,43	1,55
Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	10,22	20,94	17,82
Изопарафин	32,3	27,23	25,36
Ароматты	37,6	35,5	40,40
Нафтен	0,68	15,25	16,03
Олефиндер	1,42	1,08	0,388
Күкірт мөлшері, %	0,02	0,08	0,03
Иоттық сан $J_2/100$ отын	42,67	36,57	32,51
80 - 180°C фракция			
Октан саны	Катализатор қатысынсыз	Катализатор қатысында	
Мотор әдісі бойынша	63	83	
Зерттеу әдісі бойынша	67	93	

**Қорытынды.** 400°C температурада және 0,05 мас. %  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$  каталитикалық активті қоспа қатысында сұйық өнімдер шығымы 65,2 мас. %. Соның ішінде бензин фракциясы 14,7 мас. % құрайды. 0,05 мас. % Алынған бензин фракциясының құрамындағы ароматты көмірсутектер мөлшері 37,6 мас.%, изопарафин мөлшері 32,3 мас.%.

Сонымен, зерттеулер нәтижесі негізінде біріншілік шайырды 0,05 мас. %  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$  каталитикалық активті қоспа қатысында гидрогендеу арқылы одансұйық отындарды алу мүмкінділігі көрсетілді.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Шпирт М.Я. и др. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности. – 2007. – № 3. – С. 23-32.
- [2] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал. – 1973. – № 1. – С. 9-12.
- [3] Мололетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 129 с.
- [4] Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Мололетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности. – 2007. – № 2. – С. 30-36.
- [5] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал. – 1973. – № 1. – С. 9-12.

#### REFERENCES

- [1] Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekell L.A., Shpirt M.Ya. idr. Use of pseudo-homogeneous catalysts for deep processing of oil and coke-chemical raw materials. [Primenenie psevdogomegennykh katalizatorov dlya glubokoi pererabotki neftyanogo i koksokhimicheskogo syrya ]. Catalysis in the industry, 2007. N 3. P. 23-32.

[2] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., ShpritsM.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotkaugleidyapolucheniya sinteticheskikh topliv]. Azerbaijan chemical magazine, 1973. N 1. – P. 9-12.

[3] Maloletnev A.C., Krichko A.A., Garkusha A.A. Preparation of synthetic liquid fuels by hydrogenation of coal. [polucheniya sinteticheskikh gitkogo topliva gidrogenizatsiyglya]. M.: Nedra, 1979. 344 p.; M., 1992. 129 p.

[4] Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekel L.A., Maloletnev A.C. i dr. Pseudo-homogeneous catalysts, synthesis and features of formation. [Psevdogomogennyekatalizatory, sintez i osobnostiformirovaniya]. Catalysis in the industry. 2007. N 2. P. 30-36.

[5] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., ShpritsM.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotkaugleidyapolucheniya sinteticheskikh topliv]. Azerbaijan chemical magazine. 1973. N 1. P. 9-12.

## **ГИДРОПЕРЕРАБОТКА КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ**

**Ж. К. Каирбеков, Н. Т. Смагулова, А. Есенгелдиева**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** коксохимическая смола, моторное топливо, суспензированный катализатор, сланец, бензиновая фракция

**Аннотация.** Предложены пути каталитической переработки первичной коксохимической смолы, полученной из Шубаркольского угля для получения жидких продуктов. Показана, возможность получения жидких продуктов из смолы при температуре 400°C в присутствии каталитического активного вещества  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что при температуре 400°C выход жидких продуктов составляет 65,2 мас. %, а выход бензиновых фракции 14,7 мас. %.

Показано в составе бензиновой фракции полученной в присутствии 0,05 мас.% каталитической активной фазы содержание ароматических углеводородов увеличилось от 17,2 мас.% до 37,6 мас.%, а содержание изопарафинов от 10,14 до 31,3 мас. %. Эти изменения способствовали увеличению октановых чисел бензиновых фракции по моторному методу до 83, по исследовательскому методу до 93. Установлено, что оптимальным содержанием катализатора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  для получения жидкого топлива из коксохимической смолы 0,05 масс.% и оптимальной температурой является 400°C.

Впервые систематически исследована первичная смола, полученная путем полукоксования каменного угля Шубаркольского месторождения, определены их физико-химические показатели, групповой углеводородный состав и показана возможность получения жидкого топлива.