

УДК 662.74:552

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ МОЛИБДЕНСУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИИ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШУБАРКУЛЬ

© 2020 г. Н. Т. Смагулова^{1,2,*}, Ж. К. Каирбеков^{1,**}, А. С. Малолетнев^{3,***}, Л. К. Кудреева^{1,2,**}, А. Н. Сабитова^{1,2,**}

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: nazym2011@inbox.ru

**e-mail: zh_kairbekov@gmail.com

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

Поступила в редакцию 27.11.2019 г.

После доработки 31.01.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Для интенсификации технологии переработки каменноугольной смолы полукоксования угля месторождения Шубаркуль (Республика Казахстан) выполнено исследование по ее гидрооблагораживанию в присутствии наногетерогенных молибденсульфидных каталитических систем (содержание Mo 0.025–0.12%), полученных *in situ* в каменноугольной смоле с добавками сульфидирующего агента – элементной серы в количестве 0.03–0.09 мас. % на сырье. Установлено, что эффективное содержание Mo в катализаторе составляет 0.025%, а количество серы – 0.03%, что позволяет при 5 МПа и 400°C получить максимальный выход суммарных жидких продуктов (76.8%), которые содержат преимущественно дизельные фракции.

Ключевые слова: каменноугольная смола, гидрооблагораживание, наногетерогенные молибденсульфидные каталитические системы

DOI: 10.31857/S0023117720040064

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных недостатков современных технологий каталитической гидрогенизации высокомолекулярного углеводородного сырья является применение гетерогенных катализаторов, которым присущи определенные проблемы, связанные с их дезактивацией под влиянием реакционной среды, сопровождающейся изменением текстуры катализатора, адсорбцией на их поверхности продуктов реакции и уменьшением доли активной поверхности, ее зауглероживанием, потерей механической прочности и др. В большинстве случаев вследствие сложности регенерации гетерогенных катализаторов срок их службы существенно сокращается.

В опубликованной литературе отмечается, что для переработки углей и тяжелых видов углеводородного сырья (угольных дистиллятов, тяжелых нефтей, битумов и нефтяных остатков) более эффективны катализаторы, вносимые в технологический процесс в форме высокодисперсных частиц, равномерно распределенных в объеме сырья [1, 2]. С точки зрения эффективности диспергирования в сырье наиболее перспективны

наногетерогенные катализаторы, получаемые *in situ* из прекурсоров в реакционной среде [3].

В качестве прекурсоров могут использоваться водо- [2, 4] и маслорастворимые [5] соединения переходных металлов. Чаще всего применяются монометаллические молибден- или вольфрамсодержащие прекурсоры, формирующие в углеводородной среде в присутствии сульфидирующего агента соответственно MoS₂ или WS₂.

Гидрооблагораживание высокоароматических фракций и остатков в присутствии дисульфида молибдена, синтезированного *in situ* из водных растворов прекурсора, достаточно широко исследовано. Получены обширные данные о морфологии катализатора, возможностях его промотирования, оптимизирован состав эмульсий и т.д. [6–8].

В работе [9] были получены NoMoS- и CoMoS-катализаторы *in situ* в углеводородном сырье путем разложения биметаллических водорастворимых прекурсоров, каталитические свойства которых исследованы в реакциях гидрирования и гидрообессеривания модельных соединений. Модельное сырье представляло собой 10%-ные растворы бициклических ароматических углево-

дорогов (БЦА) в *n*-гексадекане и 5%-ный раствор дибензотиофена (ДБТ) в бензоле. Установлено, что оптимальное соотношение в катализаторе промотор:молибден составляло 0.25:1 и исследованные катализаторы проявили высокую активность в реакциях гидрирования и гидрообессеривания, в том числе при рециркуляции сырья.

На примере процесса гидрогенизации угля было показано [9], что биметаллический Со/Мо-содержащий прекурсор ($\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_4\text{Cr}_2(\text{CO})_2$, где *Cr* – циклопентадиен) обеспечивает большую конверсию, чем смесь карбониллов молибдена и кобальта.

Отмечается [10], что модифицирование наногетерогенных Fe-содержащих катализаторов добавками элементной серы (0.75–1.25% от массы катализатора) позволяет при гидрогенизации угля увеличить выход суммарных жидких продуктов до 62.3–67.3% по сравнению с осуществлением процесса в присутствии немодифицированных катализаторов.

Наряду с применением наногетерогенных катализаторов *in situ* в нефтяном или угольном пастообразователе процесс гидрогенизации углей можно интенсифицировать предварительным озонированием сырья. Авторами [10] установлена положительная роль предварительного озонирования угля, которое позволяет при гидрогенизации увеличить выход суммарных жидких продуктов на 13.3% по сравнению с выходом жидких продуктов при использовании необработанного озонем угля. В работе [11] определено, что предварительное озонирование в течение 60 мин поз-

воляет при последующей каталитической гидрогенизационной переработке каменноугольной смолы (5 МПа, 450°C, наногетерогенный Мо-содержащий катализатор *in situ* в нефтяном пастообразователе) увеличить выход суммарных жидких продуктов на 44.8% и на 17.7% выход фракции с т. кип. до 180°C по сравнению с их содержанием в исходной смоле.

В статье исследованы каталитические свойства нанесенных молибден-сульфидных катализаторов в реакциях гидрирования и гидрообессеривания каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркульского месторождения с получением данных, необходимых для интенсификации технологии переработки смолы в сырье для получения игольчатого кокса, бессернистого нафталина, высокочистого бензола для органического синтеза и других химических продуктов с использованием процесса гидрогенизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали смолу без предварительного обезвоживания (содержание воды 3.4%) и дистилляции в смеси с приготовленным катализатором и остатком дистилляции с т. кип. выше 320°C нефти месторождения Кумколь (Республика Казахстан), взятых в соотношении 1 : 1. Характеристика смолы приведена в табл. 1, нефтяной остаток имел следующие характеристики: плотность при 20°C 0.8077 г/см³; вязкость 9.69 мм²/с; содержание, мас. %: парафи-

Таблица 1. Характеристика смолы полукоксования угля месторождения Шубаркуль

Показатель	Значение показателя
Содержание воды, %	3.4
Плотность при 20°C, г/см ³	1.071
Зольность, %	0.11
Фракционный состав, мас. %:	
н. кип., °C	112–120
выкипает до 180°C	2.4
180–330°C	19.0
выше 330°C + потери	78.6
Содержание, мас. %:	
полиароматические углеводороды	60.0
вещества, не растворимые в толуоле	1.3
вещества, не растворимые в хинолине	0.2
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	121
Коксуемость по Конрадсону, %	2.3–3.5
Массовая доля серы, %	0.35
Содержание фактических смол + асфальтены, %	27.0

Таблица 2. Результаты гидрогенизации смолы (5 МПа, $\tau = 15$ мин, смола:нефтяной пастообразователь = 1:1, лабораторная установка высокого давления)

Добавка серы, % от массы катализатора	Темпе- ратура, °С	Выход жидких продуктов с т. кип., °С			Суммарный выход дистиллятной фракции, %	Газ + H ₂ O, мас. %	Шлам, мас. %	Потери, мас. %
		до 180	180–250	250–320				
Без катализатора и добавок серы	350	5.3	11.4	13.2	29.9	36.0	16.2	17.9
	400	7.8	15.3	24.0	47.1	36.3	9.1	7.5
	450	10.3	7.6	12.9	30.8	36.0	19.3	13.9
В присутствии наногетерогенного дисульфида молибдена								
0.025% Mo + 0.03% S	350	1.3	15.2	42.0	58.5	22.8	14.5	4.2
	400	1.7	22.8	52.3	76.8	8.2	9.2	5.8
	450	1.2	11.5	38.8	51.5	26.4	14.2	7.9
0.05% Mo + 0.06% S	350	4.2	6.4	23.3	33.9	34.9	14.6	16.6
	400	14.7	18.7	31.7	65.1	10.7	18.5	5.7
	450	10.3	7.6	13.7	31.6	37.4	17.4	13.6
0.12% Mo + 0.09% S	350	4.2	6.4	23.2	33.8	40.0	17.8	8.4
	400	9.3	14.0	34.6	57.9	22.1	10.6	9.4
	450	5.3	7.1	12.6	25.0	45.0	18.9	11.1

ны 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.

Приготовление катализатора осуществляли добавлением в смолу водного раствора парамолибдата аммония (3.0 мас. % от сырья), а также сульфидирующей добавки элементной серы (в порошкообразном виде) в количестве 0.03–0.09% от массы катализатора и диспергированием полученной смеси в гомогенизаторе при температуре 130°C и скорости вращения пластин 1500 об./мин. Концентрация металла составляла 0.025, 0.05 и 0.12% в расчете на сырье.

Опыты проводили в условиях лабораторной установки высокого давления с пустотелым реактором объемом 0.25 дм³ и перемешивающим устройством. Смесь смолы с катализатором и добавкой серы, нагретую до 70–80°C, загружали в реактор, который предварительно продували аргоном и заполняли водородом при начальном давлении 2–3 МПа. Включали обогрев реактора, а при достижении 150°C перемешивающее устройство. Температуру замеряли термпарой и автоматически поддерживали с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Рабочее давление водорода составляло 5.0 МПа,

температура 350–450°C, время реакции 15 мин. Давление водорода 5.0 МПа было выбрано в качестве эффективного на основании экспериментальных данных [11] и результатов, полученных в [12, 13].

Групповой углеводородный состав полученных дистиллятных фракций смолы определяли на хроматографе “ХРОМАТЭК” (Германия), содержание серы – на приборе “POST LEKI P1437” (Германия) методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. ИК-спектры получали на ИК-спектрометре SPECTRUM-65 фирмы “PERKIN ELMER” при частотах 4000–450 см⁻¹. Фазовый состав твердых продуктов оценивали методом РФА на приборе ДРОН-2. Форму и размеры твердых частиц определяли по фотоснимкам, полученным на сканирующем электронном микроскопе HITACHI S-4800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гидрогенизации смолы приведены в табл. 2, из которой видно, что при температуре 400°C в присутствии катализатора, содержащего 0.025% Mo и 0.03% добавок серы, суммарный вы-

Таблица 3. Химический состав дистиллятных фракций, полученных гидрогенизацией смолы (5 МПа, 400°C, $\tau = 15$ мин, лабораторная установка высокого давления)

Показатель	Дистиллятная фракция с т. кип., °C		
	80–180	180–250	250–320
Без катализатора			
Плотность при 20°C, г/см ³	1.0106	1.0812	1.2350
Йодное число, г J ₂ /на 100 г продукта	43.50	42.35	40.47
Групповой углеводородный состав, мас. %:			
<i>n</i> -парафины	55.40	16.02	16.42
изопарафины	10.14	14.65	13.75
ароматические углеводороды	17.20	55.40	56.41
нафтены	14.48	10.85	11.98
олефины	2.30	3.08	1.44
циклоолефины	0.48	–	–
Содержания серы, мас.%	0.07	0.09	0.11
В присутствии Mo-катализатора (0.025% Mo + 0.03% S)			
Плотность при 20 °C, г/см ³	0.9013	1.0004	1.1206
Йодное число, г J ₂ /на 100 г продукта	38.42	36.57	32.51
Групповой углеводородный состав, мас. %:			
<i>n</i> -парафины	51.54	25.73	21.61
изопарафины	8.67	26.23	24.62
ароматические углеводороды	22.95	28.37	38.40
нафтены	14.04	18.25	14.23
олефины	1.28	1.42	1.14
Содержание серы, мас.%	0.01	0.03	0.08

ход дистиллятных фракций составляет 76.8%, в том числе 75.1% дизельной фракции, что существенно выше 65.1 и 50.4% при осуществлении процесса в присутствии катализатора 0.05% Mo + 0.06% S и 57.9 и 48.6% – при использовании катализатора 0.12% Mo + 0.09% S соответственно. Увеличение добавок серы с 0.03 до 0.09% и повышение температуры процесса до 450°C приводят к снижению суммарного выхода жидких продуктов и дизельной фракции и к увеличению образования газа и воды.

Установлено, что эффективное содержание Mo в катализаторе составляет 0.025%, а количество сульфидирующей добавки серы – 0.03%, что позволяет при 5 МПа и 400°C получить макси-

мальный суммарный выход легких и средних дистиллятов (76.8%) по сравнению с их содержанием в исходной смоле (21.4%) и при других исследованных технологических параметрах осуществления процесса. Образующиеся смоляные дистилляты содержат преимущественно дизельные фракции (75.1%).

Химический состав смоляных дистиллятов приведен в табл. 3, из которой видно, что для получения компонентов моторных топлив со свойствами, отвечающими требованиям современных стандартов, смоляной бензин должен подвергаться гидроочистке и платформингу для крупномасштабного производства и цеоформингу – на малогабаритных установках. Дизельные фракции

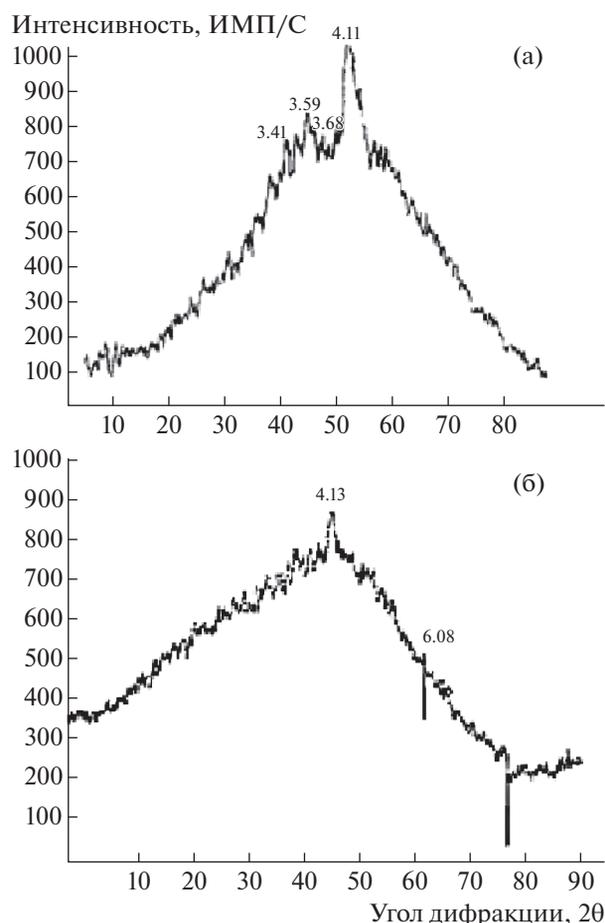


Рис. 1. Дифрактограмма кристаллической фазы дисульфида молибдена при осуществлении гидрооблагораживания смолы: без добавления в процесс серы (а); с добавлением 0.03% серы (б).

должны подвергаться гидрооблагораживанию и деароматизации.

Фазовый состав твердых продуктов, полученных в процессе гидрооблагораживания смолы, определяли методом РФА. На дифрактограмме (рис. 1) видно, что при проведении процесса с добавлением серы появляется пик 6.08 град, который свидетельствует об образовании гексагонального MoS_2 , фазы, состоящей из кристаллитов размером 50–70 Å. При проведении процесса без добавления серы на дифрактограмме присутствуют фазы MoO_2 и MoS_2 . По-видимому, в этом случае MoS_2 образуется вследствие сульфидирования Мо серой, содержащейся в смоле.

На фотоснимках, полученных с помощью СЭМ (рис. 2), отчетливо видно, что образовавшийся MoS_2 представляет собой суспензию мелкодисперсных сферических частиц низкой степени кристалличности диаметром 500 и 1000 нм (0.5–1.0 мкм). Следует отметить, что образование

каталитически активной фазы низкой кристалличности способствует высокой поверхностной концентрации активных центров катализатора, а сферическая форма частиц (глобул) дисульфида молибдена делает поверхность катализатора стерически доступной для гидрирования высокомолекулярных компонентов смолы, что позволяет проводить процесс гидрооблагораживания смолы в присутствии микроколичеств катализатора, составляющих от 0.02 до 0.05% металла в расчете на сырье.

Таким образом, на основании результатов проведенного экспериментального исследования можно сделать вывод о том, что гидрооблагораживание каменноугольной смолы в присутствии наногетерогенного дисульфида молибдена осуществляется достаточно эффективно и позволяет при 5 МПа и 400°C получить максимальный выход дистиллятных продуктов (76.8%) по сравнению с их содержанием в исходной смоле (21.4%), которые можно использовать для получения

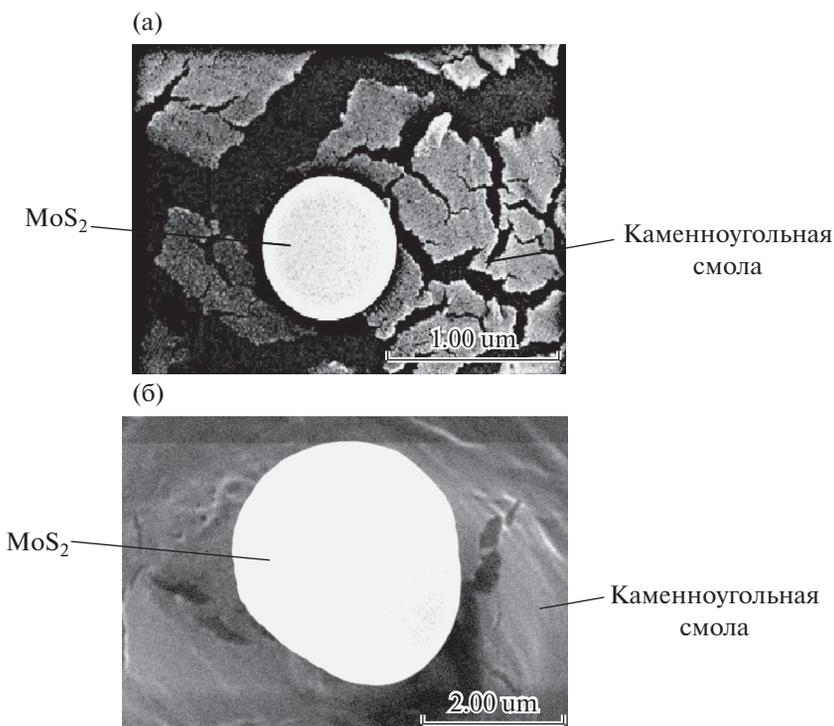


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки формирования в каменноугольной смоле частиц (глобул) MoS₂ с диаметрами: 500 нм (а); 1000 нм (б).

игольчатого кокса, бессернистого нафталина, высокочистого бензола для органического синтеза и других химических продуктов с применением процесса гидрогенизации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Разработка выполнена по проекту AP05132699 “Гидрогенизационная переработка дистиллятных фракций каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркульского месторождения для получения бессернистого нафталина, бензола и тетралина” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С. // Катализ в промышленности. 2007. № 2. С. 30.
2. Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. // ХТТ. 2010. № 6. С. 22.
3. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3.
4. Ortiz-Moreno H., Ramires J., Cuevas R., Marroquin G., Ancheyta J. // Fuel. 2012. V. 100. P. 186.
5. Сизова И.А., Куликова А.Б., Онищенко М.И., Сердюков С.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 52.
6. Song C., Saini A.K., Schobert H.H. // Proc. 8th Int. Conf. on Coal Sci. and Techn. (ICCS'8). Oviedo, Spain: Elsevier Sci. Publ., 1995. P. 1215.
7. Song C., Saini A.K., Schobert H.H. // Proc. 9th Int. Conf. on Coal Sci. and Techn. (ICCS'9). Essen, Germany: Elsevier Sci. Publ., 1997. P. 1397.
8. Pereira-Almao P., Scott Carlos E., Carbognani-Ortega L. // Advanced catalytic materials: current status and future progress. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2019. P. 129.
9. Петрухина Н.Н., Сизова И.А., Максимов А.Л. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 2. С. 112.
10. Chunshan Song, Parfitt D.S., Schobert H.H. // Energy & Fuels. 1994. V. 8. P. 313.
11. Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Smagulova N.T., Sabitova A.N. // Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52. № 5. P. 320. <https://doi.org/10.3103/S0361521918030047>
12. Рохина Е.Ф., Шевченко Г.Г., Рохин А.В., Латышев В.П. // Рос. конф. (с межд. участием) “Глубокая переработка твердого ископаемого топлива – стратегия России в XXI веке”. Тез. докл., Звенигород.: Изд-во. МГУИЭ, 2007. С. 72.
13. Кричко А.А., Озеренко А.А., Малолетнев А.С., Зекель Л.А., Фросин С.Б., Шпирт М.Я. // Катализ в промышленности. 2007. № 3. С. 23.