

С.В. КИМ¹, З.С. ХАЛИКОВА¹, М.И. БАЙКЕНОВ¹, К.С. ИБИШЕВ²

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СМЕСИ ГУДРОНА И ПЕРВИЧНОЙ КАМЕНОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ.

¹Карагадинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан;
Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан
E-mail: vanquishV8@mail.ru

The possibility of thermochemical processing of a mixture of goudron and primary coal tar (PCT) in the atmosphere of coke oven gas was investigated in this paper. The feedstock was a mixture of goudron of Pavlodar Oil Refinery and Shubarkol coal tar and coke oven gas of "LLP Sary-ArkaSpeckoks". The process was carried out at a temperature of 425 °C and pressure of 30 atmospheres in the autoclave. It is established that the feedstock conversion was 80 %. The results of these studies showed that the process of hydrogenation of a mixture of goudron and PCT is much more profitable than the processing of these compounds separately.

Возрастающий дефицит нефти и увеличение ряда сложностей, связанных с процессами добычи нефти вызывает необходимость увеличения глубины переработки. Постоянный рост экономических и экологических требований к качеству нефтепродуктов позволяет отнести этот процесс к стратегическому направлению и требует разработки новых эффективных методов переработки тяжелых нефтяных остатков [1]. Наибольшую трудность в процессах переработки тяжелых нефтяных остатков, представляет переработка гудронов. Так как количество образуемого при нефтепереработке гудрона, превышает, количество, необходимого для применения в строительной и резиновой промышленности [2], то вопрос разработки эффективных методов переработки гудронов является актуальным. Гудроны с высоким содержанием смол могут перерабатываться в моторное топливо и другое ценное сырье методами гидрогенизации и крекинга [3,4]. Для Казахстана, обладающего значительными запасами каменного угля и нефти, развитие работ в данной области представляет большой интерес.

В данной работе исследована возможность термохимической переработки смеси гудрона (ТНО) и первичной каменноугольной смолы (ПКС) в атмосфере коксового газа. Процесс проводился в атмосфере коксового газа «ТОО Сары-АркаСпецкокс» при температуре 425 °C и давлении 30 атмосфер в автоклаве. Сырьем для процесса гидрогенизации послужила смесь гудрона Павлодарского НПЗ и ПКС с Шубаркольского угольного разреза». Для проведения исследований было отобрано 3 пробы по 3 мл каждая. Проба №1 представляла смесь гудрона и ПКС, проба №2 – гудрон, проба №3 – ПКС.

Результаты экспериментов показали, что при добавлении в ПКС в количестве 11-14% выход суммы светлых фракций составляет 42,4%. Дальнейшее увеличение количества вводимой ПКС приводит к уменьшению

выхода светлых дистиллятов. Поэтому оптимальное содержание ПКС в смеси гудрона и ПКС составило 11-14 %.

Результаты эксперимента и условия проведения показаны в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты эксперимента и условия проведения процесса гидрогенизации

Проба	Время гидрогенизации, мин	Масса, использованного сырья, г	Масса продукта (гидрогенизата), г	Сухой остаток, г	Давление процесса, атм.	Температура процесса, °С
№ 1	60	3	2,4	0,455	30	425
№ 2	60	3	2,2	0,594	30	425
№ 3	60	3	2,1	0,675	30	425

Как видно из таблицы 1, после проведения процесса гидрогенизации и выпаривания растворителя в пробе № 1 получено самое большое количество гидрогенизата в размере 2,4 г. Степень конверсии сырья в пробе № 1 составила 80 %, в пробе № 2 - 73,3 % и в пробе № 3 - 70 %.

Изменение степени конверсии показано на рисунке 1.

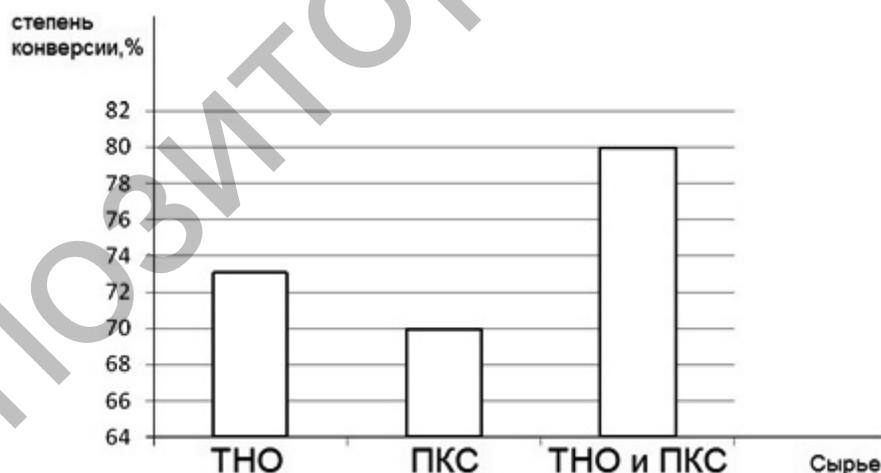


Рисунок 1 – Изменение степени конверсии сырья

Для установления группового состава полученных продуктов был проведен анализ хромато-масс-спектрометрии. Было установлено, что под воздействием гидрогенизационных факторов происходит генерация легких углеводородов, n-алканов и олефинов, которые в исходном образце практически отсутствуют. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты гидрогенизации смеси ТНО и ПКС

Время, мин	Содержание, %	Вещество
1	2	3
8,145	0,80	1-пропин 3-бром-1,2-пропандиен
9,185	4,39	Циклопнетан Гептен
9,569	19,10	1,3-гексадиен
9,952	2,58	Гексан Гептан
10,466	3,01	Ацетамид
10,828	1,17	Этилбензол
10,926	1,45	Ксилол 1,6-гептадиен
11,299	5,05	Щавелевая кислота пентил-изобутиловый эфир
11,704	1,60	1,3,5-циклопентатриен Бензойная кислота
11,999	1,23	2-аминопиридин Фенол
12,207	1,17	3-циано-3-октил-1,4- циклогексадиен
12,503	0,44	Бензотиофен Карбоксильная кислота Пиридин
12,700	5,41	1-иодо-2-метилиндекан Пентадекан
13,149	0,68	Пиразол Аланин
13,401	1,95	2-метил-фенол Перидинамин
14,101	5,55	Октан Нонан
14,528	0,59	2,5-диметилфенол
14,758	0,58	Изопропилпиразин
14,999	0,94	Инден Циклопентадион

Продолжение таблицы 2

15,448	7,10	Пентадекан Октан Декан
15,667	1,38	Ундекан
16,171	0,55	Циклопентан
16,30	0,49	1-инден
16,554	0,42	2-пропеналь
16,762	5,04	Пентадекан
16,992	3,18	Нафталин
17,222	1,43	Бензоциклопентатриен
18,065	4,73	Эйкозан
18,229	0,87	1-этил-нафталин
18,864	0,85	Бутабарбитал
19,455	4,88	Бороводород
20,287	0,50	Фумаровая кислота Бутиловый эфир
21,032	5,12	Бутил-додециловый эфир Гексатриаконтан
23,101	3,08	Гептадекан

По результатам, приведенных в таблице данных видно, что в продуктах гидрогенизации смеси ТНО и ПКС, в отличие от продукта гидрогенизации образца ТНО, присутствуют в значительном количестве более легкие углеводороды, в том числе алканы, олефины и циклоалканы. Содержание продуктов гидрогенизации ТНО и ПКС приходится 25,81 %, на содержание продуктов гидрогенолиза 74,19 %.

В продукте гидрогенизации смеси число компонентов значительно больше. Содержание 1,3-гексадиена – 19,1 %. Присутствует большое количество алканов гомологического ряда. Ароматические углеводороды (АУ) представлены такими соединениями как бензол, ксилол, толуол, нафталин и их алкилпроизводными. Содержание кислород- и азотсодержащих соединений крайне мало.

Преобладающие классы углеводородов после гидрогенизации смеси ТНО и ПКС: алканы – 35,42 %; гетероатомные соединения – 34,32%; диены – 21,72%; ароматические углеводороды – 8,54 %.

На продукты гидрогенолиза пришлось 3,08 % компонентов, 96,92 % приходится на продукты гидрогенизации.

Результаты проведенных исследований показывают, что процесс гидрогенизации смеси ТНО и ПКС гораздо выгодней гидрогенизации ТНО и ПКС по отдельности. В продукте гидрогенизации смеси число насыщенных компонентов значительно больше. Установлено, что при гидрогенизации смеси ТНО и ПКС происходит полная деструкция асфальтенов. Таким образом, добавка ПКС в сырье способствует повышению конверсии и получению насыщенных углеводородов.

Литература

1. Ахметов С.А. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: учебник для вузов. - М.: Химия, 2005. – 736 с.

2. Юсевич А.И., Грушова Е.И, Тимошкина М.А., Прокопчук Н.Р. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы//Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2008. – Е 1, № 4. –С. 52-57.

3. Патент № 2384604 РФ. Способ безотходной переработки нефтяных гудронов в смесях со сланцевым маслом / Сыроежко А. М., Фугалья А., Потехин В.М. и др. Оpubл. 20.03.2010, Бюл. 8.

4. Гарифзянова Г.Г. Применение пароводяной низкотемпературной плазмы для переработки гудрона // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. - № 6. – С. 106 -108.

УДК622.66/662.237.1

С.В. КИМ¹, З.С. ХАЛИКОВА¹, М.И. БАЙКЕНОВ¹, К.С. ИБИШЕВ²

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КАТАЛИТИЧЕСКО-КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ СМЕСИ ГУДРОНА С ПКС

¹Карагадинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан;

²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан.

E-mail: vanquishV8@mail.ru

The possibility of cavitation treatment of a mixture of goudron and primary coal tar (PCT) was investigated in this paper. The process was carried out using modified catalyst FeS₂. By the method of full factorial planning, the influence of the duration of cavitation treatment, amount of catalyst and the amount of added water on the viscosity of mixture of goudron and PCT were investigated. It was compiled the equation of regression, describing the process and optimum conditions of process were determined.