

УДК: 665.6/7

## **ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В АТМОСФЕРЕ КОКСОВОГО ГАЗА ПОД ВЛИЯНИЕМ НАНОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК**

**Жумабекова А.М., Мусина Г. Н.**

КарГТУ - Карагандинский государственный технический университет, Казахстан, Караганда,  
e-mail: [kirra\\_777@mail.ru](mailto:kirra_777@mail.ru)

Представлены результаты влияния синергетического эффекта нанокаталитических добавок  $3\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  и  $\text{NiO} / \text{SiO}_2$  на совместную термохимическую обработку тяжелых углеводородов (смолы, тяжелых нефтей, нефтяных остатков и первичной каменноугольной смолы) и первичных углеводородов. Экспериментально установлено, что начальное давление коксового газа для термохимической обработки смеси смолы и каталитических добавок определенным образом влияет на выход легких дистиллятов. Однако существует довольно значительная разница в выходе парафинов, изопарафинов, олефинов, нафтенов, ароматических, кислородных и серосодержащих органических соединений, что приводит к увеличению выхода легких и средних фракций. Состав первичной каменноугольной смолы отличается от смолы традиционных коксохимических заводов, поэтому она не может быть переработана по технологии высокотемпературной каменноугольной смолы с получением определенных рыночных продуктов. Одним из перспективных направлений термохимической переработки шлама с добавками первичной каменноугольной смолы является увеличение гидрированного сырья. Первоначально нефтяное сырье содержит большое количество асфальтенов, смол и тяжелых металлов. Выбор оптимальных условий и добавление катализаторов позволяет повысить выход конечных продуктов. Экспериментально установлено, что начальное давление коксового газа для термохимической переработки смеси гудрона и катализаторов оказывает определенное влияние на выход легких дистиллятов.

Ключевые слова: тяжелые нефтяные остатки, первичная каменноугольная смола, синергетический эффект, термохимическая обработка, каталитические добавки.

## **PROCESSING OF HEAVY OIL RESIDUES AND PRIMARY COAL TAR IN THE ATMOSPHERE OF COKE OVEN GAS UNDER THE INFLUENCE OF NANOCATALYTIC ADDITIVES**

**Zhumabekova A.M.<sup>1</sup>, Musina G. N.<sup>1</sup>**

The results of the influence of the synergetic effect of additives of nanocatalytic  $3\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  and  $\text{NiO} / \text{SiO}_2$  at joint thermochemical treatment of heavy hydrocarbons (tar, heavy oils, oil residues and primary coal tar) and primary are given. It was experimentally established that the initial pressure of coke oven gas for thermochemical processing of a mixture of resin and catalytic supplements in a certain way affects the yield of light distillates. However, there is a rather significant difference in the yield of paraffins, isoparaffins, olefins, naphthenes, aromatic, oxygen and sulfur-containing organic compounds, which leads to an increase in the yield of light and medium fractions. The composition of primary coal tar differs from traditional coking factories resin, so it cannot be processed by the technology of high-temperature coal tar to produce certain market products. One of the promising areas of thermochemical processing of the sludge with additives of primary coal tar is the increase in the hydrogenated feed. Initially, petroleum feeds contain large quantities of asphaltenes, resins and heavy metals. Selection of optimal conditions and the addition of catalysts allows a better yield of the final products. It was established experimentally that the initial pressure of coke oven gas for thermochemical recycling of mixture of tar and catalytic additive has a definite influence on the yield of light distillates.

Keywords: heavy oil residues, primary coal tar, synergetic effect, thermochemical processing, catalytic supplements.

## Введение

В последнее время, в связи с сокращением запасов нефти, значительными колебаниями ее цен и высокой стоимостью освоения новых месторождений, вновь стали актуальными научно-исследовательские и опытно-промышленные работы по модернизации и повышению производительности отдельных технологических стадий гидрогенизационной переработки твердого ископаемого топлива. Состав первичной каменноугольной смолы отличается от смолы традиционных коксохимических заводов, поэтому она не может быть переработана по технологии высокотемпературной каменноугольной смолы с получением определенных рыночных продуктов [1, 2].

Одним из перспективных направлений термохимической переработки шлама с добавками первичной каменноугольной смолы является увеличение гидрированного сырья, разделяемого в соотношении  $\text{N} / \text{S}$ . Исходное сырье содержит значительное количество асфальтенов, смол и тяжелых металлов, что приводит к быстрой дезактивации катализаторов, затрудняя создание эффективной технологии переработки тяжелых углеводородов (гудронов, тяжелых нефтей, нефтяных остатков и первичной каменноугольной смолы) [3-5].

В связи с этим, целью настоящей работы является анализ влияния нанокаталитических добавок на процесс термохимической обработки гудрона в атмосфере коксового газа.

#### Материалы и методы

Подбор оптимальных условий термохимической обработки смеси гудрона и катализаторов осуществлялся в интервале температур 390-430<sup>0</sup>С, начальное давление коксового газа 3,0-7,0 МПа, количество добавляемых каталитических добавок 0,5-1,1%, количество первичной каменноугольной смолы, добавляемых в шлам, составляет от 5 до 30 % и продолжительность обработки составляла 20-120 мин. Размер частей каталитической добавки составлял 0,1 мм. В качестве каталитических систем использовали нанокатализаторы NiO/SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Критерием оценки экспериментов был выход бензина, дизельной фракции, газа и кокса.

#### Основная часть

При 390<sup>0</sup>С выход светлых продуктов при использовании каталитической добавки образца 1 и 2 с медленным повышением температуры увеличивает выход светлых продуктов до 52,6% (410<sup>0</sup>С).

Увеличение температуры выше 410<sup>0</sup>С ведет к некоторому снижению выхода светлых продуктов, увеличивает выход бензина, дизельных фракций и газа. Повышение технологических температур до 410-430<sup>0</sup>С приводит к значительному выходу кокса от 6,4 до 15,0 %. Повышение температуры до 410-430<sup>0</sup>С влияет на процесс термохимической обработки смеси гудрона и катализаторов.

Полагаем, что оптимальной температурой переработки смеси гудрона и катализаторов можно считать 400-410<sup>0</sup>С для каталитических добавок 1 и 2.

Экспериментально установлено, что начальное давление коксового газа для термохимической переработки смеси гудрона и катализаторов оказывает определенное влияние на выход легких дистиллятов.

Снижение выхода легких продуктов за счет повышения начального давления коксового газа связано с уменьшением реакции разложения н-алканов и высокомолекулярных радикалов. Оптимальное начальное давление коксового газа для переработки смеси гудрона и катализаторов 3,0-4,0 МПа.

В присутствии каталитической добавки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> на террасфере повышение давления с 3,0 до 5,0 МПа увеличивает выход легких дистиллятов с 49,8 до 55% от массы, а давление выше 5,0 МПа приводит к снижению выхода бензиновой и дизельной фракций.

Увеличение начального давления водорода снижает выход продуктов разложения при термическом гидрировании, поэтому снижение давления водорода позволяет полностью гидрировать не только ненасыщенные связи, но и ароматические соединения. Возможно, в нашем случае агентом гидрирования является не только водород, но и монооксид углерода, который содержится в коксовом газе. Катализатор  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  на террасфере ускоряет реакцию разложения  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$  и кокса, о чем свидетельствует выход кокса и увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в газе с увеличением начального давления коксового газа.

### Результаты.

В таблице 1 и на рисунке 1 показано влияние каталитических добавок на выход целевых продуктов термохимической переработки смеси гудрона и первичной каменноугольной смолы в присутствии нанокаталитических добавок (образцы 1 и 2).

Таблица 1. Влияние количества добавляемого катализатора  $\text{NiO} / \text{SiO}_2$  на выход продуктов

| Выход продукции<br>мас.%       | Исходящий<br>гудрон<br>без<br>катализатора | Смесь<br>гудрона<br>+20%<br>катализатора<br>+1%<br>ферропенем | Количество добавляемого<br>катализатора, мас.% |      |      |      |
|--------------------------------|--|---|--|------|------|------|
|                                |  |   | 0,5  | 0,7  | 0,9  | 1,1  |
| Гидрогенизат                   | 70,1                                       | 71,2  | 72,1   | 72,8 | 73,1 | 73,5 |
| Газовая продукция              | 3,2  | 3,5   | 3,8  | 4,1  | 4,3  | 4,4  |
| Увеличение фракции до<br>200°C | 4,6  | 6,7   | 11,7   | 13,5 | 18,0 | 21,7 |
| 200 – 350°C                    | 27,9                                       | 34,6  | 33,4   | 37,6 | 38,2 | 37,7 |
| Выше 350°C                     | 32,5                                       | 41,3  | 45,1   | 51,1 | 56,2 | 59,4 |
| Твердые продукты               | 4,2  | 5,1   | 8,2  | 8,4  | 8,5  | 8,7  |
| Твердые продукты               | 67,0                                       | 58,5  | 54,6   | 48,7 | 44,0 | 40,5 |
| Степень конверсии              | 39,9                                       | 49,9  | 57,1   | 63,6 | 69,0 | 70,2 |

Для определения эффекта синергетического эффекта полученных нанокаталитических добавок (образцы 1,2) проведено сравнение влияния термохимической обработки исходного шлама, смешанного шлама (ТБО) и первичной каменноугольной смолы в присутствии исходной террасферы и образцов 1 и 2, выхода легких дистиллятов и твердых продуктов (кокса) (Таблица 1, Рисунок 1).

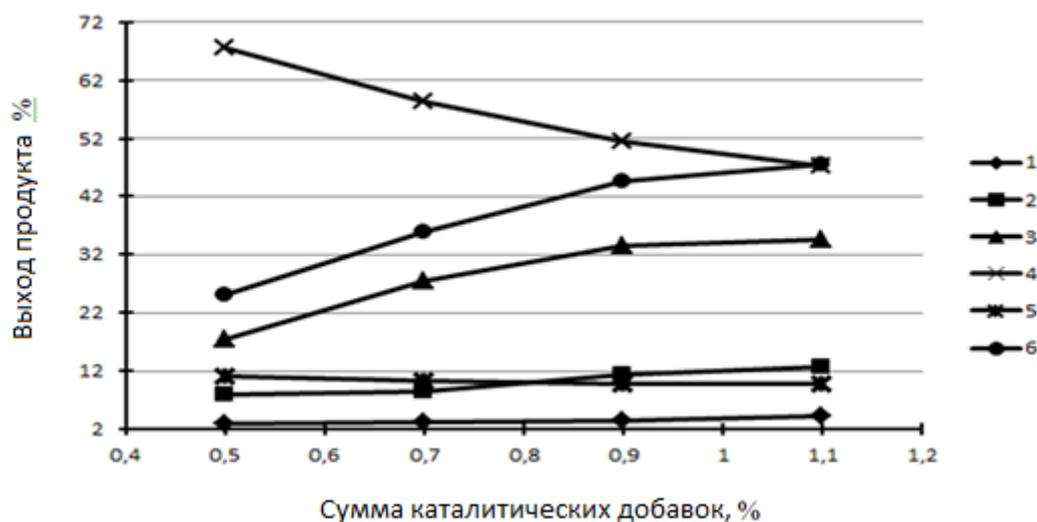


Рисунок 1. Зависимость выхода продуктов от количества добавляемого катализатора (каталитическая добавка  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ): 1-газ; 2-н. к.-200°C; 3-200-350°C; 4-твердые продукты (Кокс); 5-350-К. К.; 6-количество легкого дистиллята

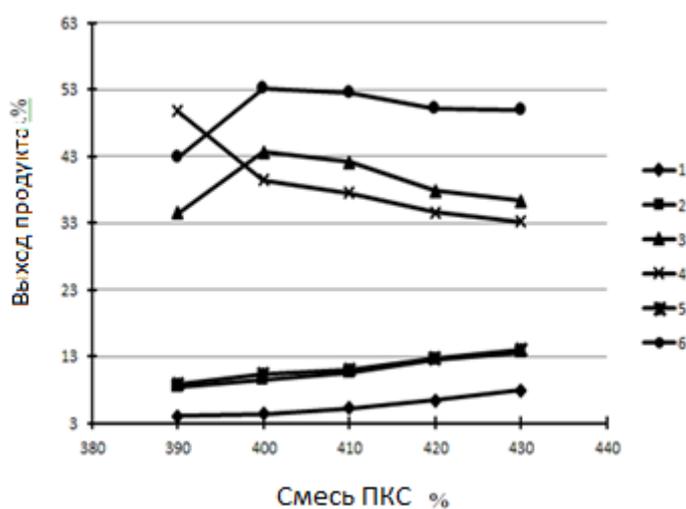


Рисунок 2. Зависимость выхода продуктов от количества первичной каменноугольной смолы (ПКС) в смеси (Каталитическая добавка  $\text{NiO} / \text{SiO}_2$ ): 1-газ; 2-н. к.-200°C; 3-200-350°C; 4-твердые продукты (Кокс); 5-350-К. К.; 6-количество легкого дистиллята

При наличии изображений 1 и 2 в смеси наблюдается их синергетический эффект на выходе светлых продуктов, которые составляют 59,4% и 47,4 мас.% соответственно. В исходной террасфере наночастицы никеля и железа (образцы 1 и 2) отсутствуют, а выход светлых продуктов ниже - 41,3 % от массы.

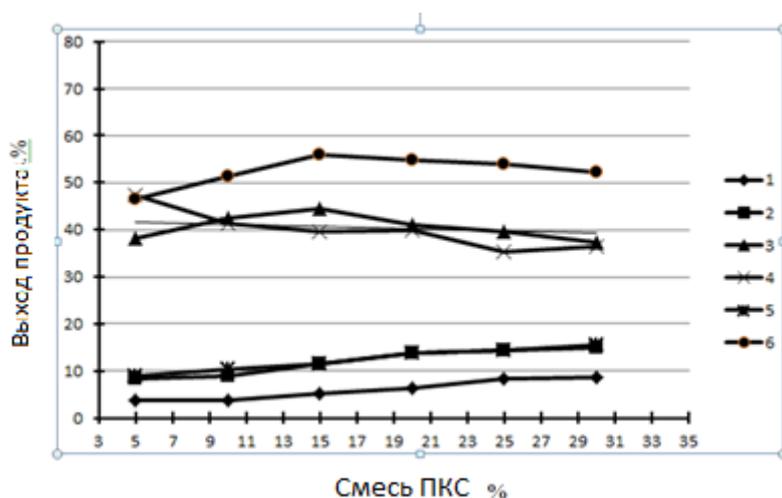


Рисунок 3. Зависимость выхода продуктов от количества ПКС в смеси (Каталитическая добавка  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ ): 1-газ; 2-н. К.-200°C; 3-200-350°C; 4-твердые продукты (Кокс); 5-350-К. К.; 6-количество легкого дистиллята

На рисунке 2,3 показано влияние количества ПКС на выход целевых продуктов термохимической переработки смеси гудрона и ПКС в присутствии нанокаталитических добавок (образцы 1 и 2). Как известно, введение в реакцию ингибирующих добавок в количестве 1-5% оказывает положительное влияние на гидрирование.

Рассмотрено влияние предварительной кавитационной обработки и катализаторов на отдельные фракции при п. к. - 200°C и 200-300°C. Предварительная кавитационная обработка не приводит к существенному изменению качественного состава фракций. Однако существует достаточно значительная разница в выходе парафина, изопарафина, олефина, нафтена, ароматических, кислородсодержащих и серосодержащих органических соединений и приводит к увеличению выхода легких и средних фракций.

Кавитационная обработка приводит к уменьшению количества п-и I-алканов, олефинов и незначительному увеличению количества нафтенов и ароматических углеводородов в легкой фракции п. к. - 200°C. В средней фракции 200-300°C после предварительной кавитации происходит увеличение количества Н-алканов за счет восстановления и-алканов, нафтенов и аренов. Кроме того, наблюдается общая закономерность влияния кавитационной обработки на количество гетероатомных органических соединений в обеих фракциях: отмечается увеличение количества кислородсодержащих органических соединений и редуцированных-сернистых – органических.

Кавитационно-каталитическая обработка приводит к изменению индивидуального и группового состава легких и средних фракций.

Никельсодержащая каталитическая добавка приводит к увеличению содержания n-алканов в легкой фракции с 26,54 до 29,40% и увеличение количества каталитических добавок способствует этому. Содержание и-алканов, однако, остается практически неизменным.

В целом можно отметить положительное влияние Никельсодержащих добавок на количество ароматических соединений в легких фракциях при увеличении количества каталитических добавок с 0,5 до 1,5% содержание аренов увеличивается с 25,09 до 35,31%. Резко снижается количество кислородсодержащих соединений. Состав группы средняя фракция практически не зависит от никелевой каталитической добавки, увеличение количества катализатора приводит к снижению содержания Н-алканов (с 37,34 до 32,30%) и увеличению - и-алканов (с 7,92 до 15,38%).

### Заключение

Таким образом, две нанокаталитические добавки  $\text{NiO/SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , нанесенные на ферроперм, оказывают синергетическое влияние на деградацию смеси, в то время как образец 1 демонстрирует более активное и селективное воздействие на термохимическую обработку гудрона и первичной каменноугольной смолы. Предварительная кавитационная обработка не приводит к существенному изменению качественного состава количеств легких фракций. Однако предварительная кавитационная обработка снижает начальную температуру кипения на 20-25°C, но выход легких и средних фракций увеличивается на 8-10%. Кавитационная обработка приводит к уменьшению количества алканов, олефинов и увеличению содержания нафтенов и ароматических углеводородов в легкой фракции; в обеих фракциях наблюдается повышенное количество кислородсодержащих органических соединений и понижение сернисто-органических.

### Список литературы

1. K. W. Hutchenson, J. R. Roebbers, Thies M. C. Fractionation of petroleum pitch by supercritical fluid extraction // Carbon. - 1991. -V. 29. - №. 1. -P. 215-223.
2. A. A. Balandin, Modern state of the multi-blade block of the theory of heterogeneous catalysis. - М.:Наука, 1968. - 202 p.
3. V. V. Platonov, O. A. Klavina, V. D. Okushko Catalysis in coal liquefaction // the Problem of catalysis in coal chemistry: collection of scientific works.work. Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 1992. – S. 21-30.
4. S. S. Imanbaev, M. G. Meyramov, Baikenov M. I., Mateeva A. B., K. K. Catalytic Esenbayev-cavitation processing of coal tar // 9th international conference "resources reproducing, low-waste and nature protection technologies of development of a subsoil". September 13-19, 2010, Benin, Cotonou. -Pp. 308-309.
5. U. S. Imanbaev, Baikenov M. I., Zhubanov K. A., M. G. Meyramov, Z. S. Khalikov. Catalytic cavitation coal tar // Eurasian Symposium on innovations in catalysis and electrochemistry. – Almaty: 2010. - 84 p.