

УДК 665.644.444:665.7.032.56

И.Я. Петров, В.Н. Допшак, О.В. Золотарев, А.Г. Бяков, Б.Г. Трясунов

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ, СОПУТСТВУЮЩИХ БЕНЗОЛУ, В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКРЕКИНГА БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В связи с постепенным истощением запасов нефтяного и газового сырья темпы развития отечественной промышленности органического синтеза в последние годы существенно замедлились. Из-за дефицита сырьевых ресурсов и нестабильности работы ряда нефтеперерабатывающих предприятий на российском рынке ароматических углеводородов сложилась довольно напряженная ситуация: наблюдается заметное сокращение объемов производства при повышении спроса на бензол и толуол [1]. На мировом рынке также наметилась устойчивая тенденция превышения спроса над предложением на бензол и другие ароматические углеводороды, что выражается в стабильном росте цен на эти продукты на протяжении последних 3-4 лет. Так, с 1999 по 2002 гг. цены на бензол в среднем повысились с 200 до 350 долл./т [2].

Поэтому большой интерес представляет поиск альтернативных источников получения ароматических соединений, к которым, в частности, относятся продукты пиролиза твердых топлив, среди которых для производства бензола наиболее перспективным сырьем являются продукты коксования угля. Так, выход сырого бензола (с содержанием основного продукта ~70-80%) при коксовании составляет около 1% от массы сухой шихты [3]. С учетом того, что производство кокса только в Кузбассе исчисляется миллионами тонн в год, можно легко оценить, насколько значительны ресурсы бензольного сырья угольного происхождения в нашей стране. К другим перспективным источникам

сырья для производства бензола можно отнести продукты пиролиза сланцев, полукоксования и высокоскоростного пиролиза углей. Последние, однако, более пригодны, по-видимому не столько для производства чистого бензола, сколько для получения его алкилпроизводных (особенно, ксилолов и триметиленбензолов).

При получении высокочис-

того бензола основным направлением промышленной переработки бензолсодержащих фракций является их концентрирование с целью последующего ректификационного выделения товарного продукта. При этом наиболее нежелательными примесями, препятствующими получению чистого бензола, считаются тиофеин, *n*-гептан, циклогексан и метилциклогексан, об-

Таблица 1
Компонентный состав промышленных бензолсодержащих
фракций различного происхождения, масс.%

Компонент сырья	Фракция БТК ККХЗ ^a	Фракция БТК СПК ^b	Легкая фракция ВСП КАУ ^c
Бензол	79,87	68,29	6,64
Толуол	18,40	27,49	8,50
<i>n</i> -Гексан	—	0,14	3,88
<i>n</i> -Гептан	0,08	0,19	—
Метилцикlopентан	—	—	—
Циклогексан	0,24	0,50	4,58
Метилциклогексан	0,10	—	5,70
Ксилолы	—	—	15,09
Этилбензол	—	1,70	4,06
Изопропилбензол	—	—	2,77
Стирол	—	0,50	2,74
Гемимеллитол	—	—	2,52
Мезитилен	—	—	1,00
Псевдокумол	—	—	5,13
Этилтолуолы	—	—	1,38
Инден	—	—	1,26
C ₁₀ -углеводороды	—	—	2,30
Фенол	—	—	13,10
Тиофеин	0,30	0,50	0,31
Не идентифицировано	0,11	0,69	19,04
Бромное число, мг Br ₂ /100 см ³	0,003	5,41	117,2

^a Фракция БТК 72-134°C Кемеровского коксохимического завода.

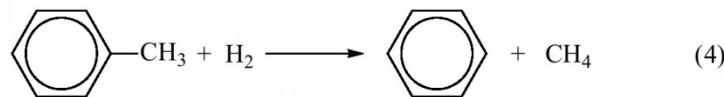
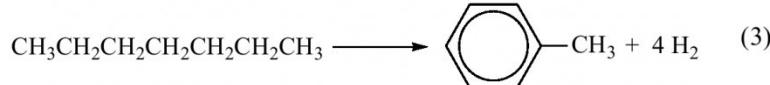
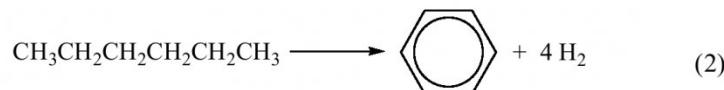
^b Фракция БТК 78-135°C сланцеперерабатывающего комбината (г. Кохтла-Ярве).

^c Легкая фракция смолы высокоскоростного пиролиза 73-180°C Канско-Ачинских бурых углей (получена на опытно-промышленной установке ЭНИН им. Г.М. Кржижановского в г. Твери).

разующие с бензолом азеотропные смеси [3-5].

Практически все производство коксохимического бензола в России основано на сернокислотном методе очистки бензол-толуол-ксилольных (БТК) фракций от содержащихся в них наиболее реакционноспособных примесей бензола (непредельных и гетеросоединений) с последующей ректификацией химически обработанного сырья [4,5]. К сожалению, в отличие от нефтяных углеводородов, коксохимические фракции ароматических углеводородов характеризуются повышенным содержанием непредельных, серу-, кислород- и азотсодержащих соединений, что затрудняет выделение из них высокочистых товарных продуктов. Обычно коксохимический бензол содержит 0,02-0,12% тиофена, 0,0006-0,004% сероуглерода, 0,03-0,05% воды, а в некоторых случаях также довольно много насыщенных углеводородов (*n*-гептана, метилциклогексана и др.), что исключает возможность его использования на ряде производств органического синтеза (например, на производстве капролактама, алкилбензолов и т.д.). Помимо относительно низкого качества получаемого бензола, существенными недостатками сернокислотной технологии являются значительные потери бензола в процессе химической обработки и образование больших количеств отходов производства (т.н. "кислой смолки", малоценных кубовых остатков и отработанной серной кислоты), утилизация которых представляет серьезную проблему.

Радикальным методом, позволяющим преодолеть вышеуказанные недостатки сернокислотного способа получения товарного бензола, является *высокотемпературная катализическая гидроочистка* или *гидрокрекинг* фракций БТК. Этот метод, получивший в последние годы широкое распро-



странение в процессах нефтепереработки, позволяет снизить содержание примесей сернистых и непредельных соединений до минимальной величины и получить продукты самого высокого качества практически без отходов производства [3,6].

Высокотемпературный *гидрокрекинг* представляет собой совокупность целого ряда одновременно протекающих разнообразных реакций, основными из которых являются:

- дегидроциклизация парафинов и олефинов (преимущественно состава C₆-C₈);
- дегидрирование нафтенов;
- гидродеалкилирование алкилароматических углеводородов;
- крекинг парафиновых и олефиновых углеводородов;
- гидрирование непредельных углеводородов;
- гидрогенолиз серу-, азот- и кислородсодержащих соединений.

В ходе такой переработки большинство содержащихся в бензольных фракциях примесей превращается либо в бензол, либо в продукты, легко отделяемые от бензола в процессе ректификации. Проведение гидрокрекинга при достаточно высоких температурах (500-600°C) и относительно низких давлениях водорода (0,5-1,5 МПа) способствует более глубокой конверсии примесей и увеличению выхода бензола, что значи-

тельно улучшает технико-экономические показатели процесса.

При гидрокрекинге бензолсодержащих фракций наиболее предпочтительным маршрутом конверсии примесей было бы превращение последних непосредственно в бензол, что обычно можно осуществить тремя способами¹:

- дегидрированием нафтенов (циклогексана, метил- и диметилциклогексанов)(1);
- дегидроциклизацией алифатических C₆-C₇-углеводородов (в первую очередь, *n*-гексана и *n*-гептана)(2,3);
- гидродеалкилированием

¹ В принципе, бензол может быть получен и при гидроконверсии (дегидроксилированием или гидрокрекингом) моноядерных фенольных производных, но содержание последних в большинстве промышленных БТК-фракций с температурами кипения в пределах 70-150°C, как правило, пренебрежимо мало, и существенного практического значения в плане увеличения содержания бензола такого рода реакции не имеют. Кроме того, в работе Иглесия и сотр. [7] недавно было показано, что на некоторых цеолитных катализаторах (H-ZSM-5 и Co/H-ZSM-5) получение бензола возможно также и в ходе прямой конверсии тиофена (3 C₄H₄S + 3 H₂ → 2 C₆H₆ + 3 H₂S). Однако селективность данного процесса относительно невелика. Поэтому более рациональным представляется традиционный маршрут превращения тиофена – в газообразные C₄-углеводороды и H₂S.

алкилароматических углеводородов состава C₆-C₉(4).

Одновременное протекание подобного рода реакций в процессе гидрокрекинга можно было бы реализовать в случае использования полифункционального катализатора, обладающего, наряду с гидрирующими и крекирующими способностями, также и ярко выраженным дегидрирующим, дегидроциклизующим иdeal-килирующим свойствами. Применение такого катализатора позволило бы в одну стадию и в одном реакторе удалить практически все сопутствующие бензолу примеси и заметно повысить концентрацию последнего в сырье, что обеспечило бы создание высокоеconomичной и малооперационной технологии нового поколения. Анализ состава типичных бензольсодержащих фракций продуктов пиролиза твердых топлив показывает (табл. 1), что из присутствующих в этих фракциях примесей основным ресурсом для увеличения содержания бензола являются алкилароматические углеводороды, в первую очередь – толуол и ксиолы. Следовательно, при решении проблемы повышения эффективности процесса гидрокрекинга фракций БТК с целью получения высокочистого бензола одной из важнейших задач является создание катализаторов с улучшенными deal-килирующими свойствами.

В настоящей работе импульсным методом изучена катализическая активность ряда нанесенных оксидов переходных металлов (Cr₂O₃, MoO₃, V₂O₅) в модельных реакциях превращения основных примесей (тиофена, толуола, n-гептана и циклогексана), сопутствующих бензолу в бензол-толуол-ксиольных фракциях продуктов пиролиза твердых топлив, с целью выбора перспективных катализаторов полифункционального действия для создания малооперацион-

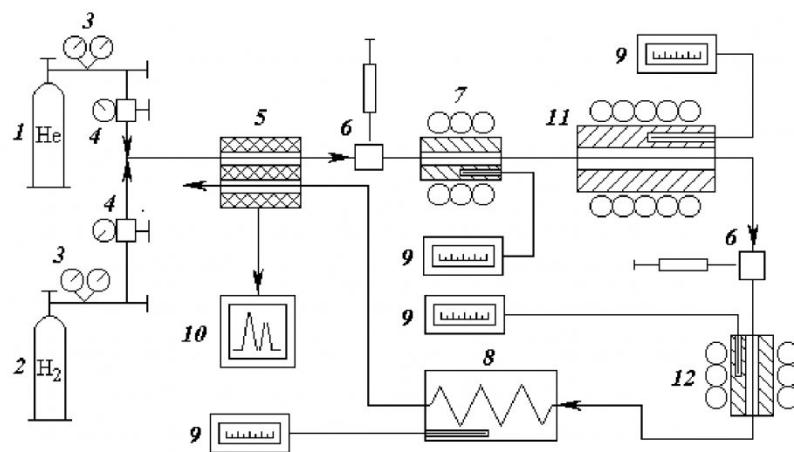


Рис. 1. Схема импульсной микрокаталитической установки:
1 – баллон с гелием; 2 – баллон с водородом; 3 – газовый редуктор; 4 – регулятор расхода газа; 5 – детектор по теплопроводности (катарометр); 6 – система ввода сырья; 7, 12 – испарители сырья; 8 – хроматографическая колонка; 9 – терморегулятор; 10 – самописец; 11 – реагент; 12 – реактор.

ных каталитических процессов получения высокочистого бензола.

В качестве катализаторов были выбраны нанесенные на γ-Al₂O₃ оксиды молибдена (VI), хрома (VI) и ванадия (V), обла-

дающие, как известно [6,10,11], высокой активностью в реакциях конверсии различных углеводородов и сопутствующих им серу-, азот- и кислородсодержащих гетеросоединений. Исследуемые катализаторы готовы-

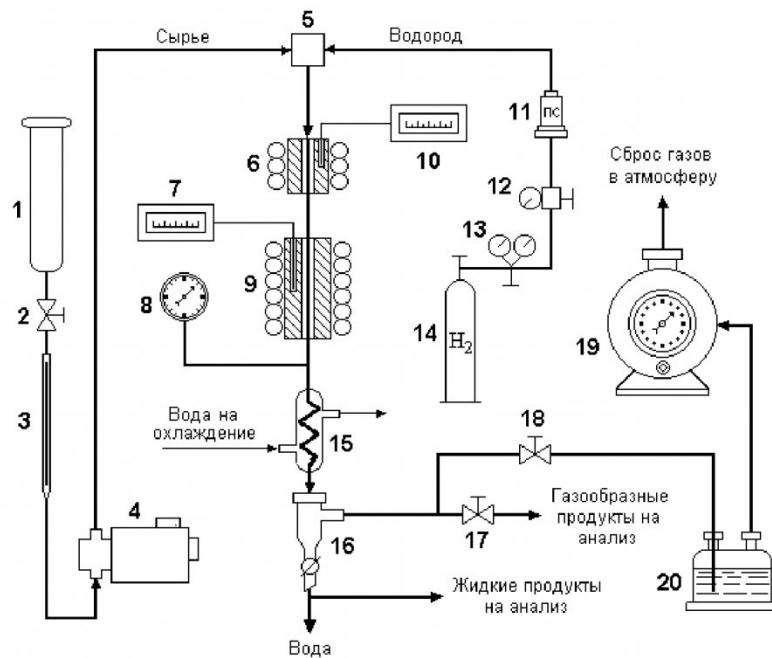


Рис. 2. Схема лабораторной проточной катализической установки:

1 – емкость с сырьем; 2,17,18 – вентили; 3 – бюретка для измерения расхода сырья; 4 – дозировочный насос; 5 – смеситель; 6 – испаритель; 7,10 – регуляторы температуры; 8 – манометр; 9 – реагент; 11 – регулятор давления; 12 – регулятор расхода водорода; 13 – газовый редуктор; 14 – баллон с водородом; 15 – холодильник; 16 – сепаратор; 19 – газовые часы; 20 – поглотительная емкость.

Таблица 2

Катализитические превращения циклогексана, толуола и тиофена в присутствии нанесенных катализаторов на основе оксидов переходных металлов

Условия реакции: 1) Дегидрирование циклогексана и гидродаэлкилирование толуола: импульсная микрокаталитическая установка; Т=600°C; Р_{H₂} = 0,1 МПа; τ_c= 1 с; объем импульса углеводорода ~2 мкл.

2) Гидрообессеривание тиофена: импульсная микрокаталитическая установка; сырье: модельная смесь (93% толуола + 7% тиофена); Т=380°C; Р_{H₂} = 0,1 МПа; τ_c= 1 с; объем импульса смеси ~2 мкл.

Для всех реакций представлены результаты измерений при квазистационарном уровне каталитической активности (т.е. после обработки катализаторов 20-25 импульсами сырья)

Катализатор	S _{BET} (м ² /г)	Дегидрирование циклогексана ^c (%)			Конверсия тиофена ^d (%)	Гидродаэлкилиро- вание толуола ^c (%)		
		α	β	γ		α	β	γ
γ-Al ₂ O ₃	200	9,6	3,3	35	10	1,8	0,4	22
10% V ₂ O ₅ /γ-Al ₂ O ₃	181	96,8	85,1	88	28	17,9	3,8	21
10% Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	192	96,9	91,4	94	23	6,5	1,2	18
5% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	173	24,1	15,4	64	40	5,4	2,4	44
15% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	165	77,8	50,4	65	92	15,8	3,4	22
20% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	138	97,2	57,8	60	99	13,6	3,5	26
5% Cr ₂ O ₃ -15% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	147	98,0	61,6	63	80	44,1	23,5	53
15% Cr ₂ O ₃ -15% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	109	96,5	64,0	66	75	46,4	18,5	40
5% Cr ₂ O ₃ -10% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ (F) ^a	154	68,5	57,6	84	99	47,8	35,3	74
11,8% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ ^b	180	70,3	51,3	73	81	31,7	12,1	38
4,3% CoO-12,5% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ ^b	180	85,2	54,7	64	64	31,5	11,7	37
3,4% NiO-12,0% MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ ^b	190	93,8	60,0	64	98	32,3	13,2	41

^a Катализатор на основе промышленного фторированного γ-Al₂O₃ (3,2% HF; S_{уд} = 199 м²/г).

^b Промышленные катализаторы гидроочистки.

^c α – конверсия циклогексана или толуола (мол.%); β – выход бензола (мол.%); γ – селективность по бензолу (мол.%);

^d Конверсия тиофена при 380°C (мол.%); при 600°C конверсия тиофена была близка к 100% независимо от типа используемого катализатора.

вились методом пропитки промышленного γ-Al₂O₃ марки А-64 (цилиндры белого цвета длиной 5-7 мм и диаметром 2-3 мм; S_{уд} = 200 м²/г; V_{общ} = 0,83 см³/г; r_ф = 10 нм) водными растворами димолибдата аммония (NH₄)₂Mo₂O₇, бихромата аммония (NH₄)₆Cr₂O₇ и метаванадата аммония NH₄VO₃ с последующими сушкой (120°C, 4 ч) и прокаливанием на воздухе (600°C, 6 ч) после нанесения каждого компонента (MoO₃, Cr₂O₃ или V₂O₅). Некоторые из образцов были синтезированы на основе промышленного фторированного γ-Al₂O₃ (3,2% HF; S_{уд} = 199 м²/г). Модельным сырьем служили следующие химические реагенты: толуол марки “х.ч.”, n-гептан марки “х.ч.”, циклогексан марки “х.ч.” и тиофен марки “ч”.

Активность образцов ката-

лизаторов в реакциях превращения примесей бензола исследовалась на импульсной микрокаталитической установке, схема которой изображена на рис. 1. Установка смонтирована на базе газового хроматографа «ЛХМ-8МД». При эксплуатации данной установки газоснабжение (водород или гелий) из баллонов 1 или 2 через блок подготовки газов (на рис. 1 он не показан), снабженный регуляторами расхода газов 4, поступает в сравнительное плечо катарометра 5, а затем, подхватывая вводимую через испаритель 7 порцию углеводородов, направляется в реактор 11 (с рабочим объемом ~ 0,7 см³), где и происходит превращение сырья. Продукты реакции разделяются на хроматографической колонке 8 и, пройдя через измерительное плечо детектора по теплопроводности 5, регистрируются

рируются на самописце 10. Для разделения и анализа продуктов реакции используется 6-метровая хроматографическая колонка с диаметром трубки из нержавеющей стали ~ 3 мм, заполненная фракцией сфер-хрома (0,2-0,3 мм), пропитанной 15% ПЭГА; запись хроматограмм производилась с программированием температуры в пределах 80-160°C (12°C/мин) [8]. Предусмотрена и возможность анализа исходного сырья, вводимого через стандартный испаритель хроматографа 12. Температура реактора 11 и испарителей 7 и 12 регистрируется и регулируется с помощью потенциометров 9.

Условия проведения импульсных катализитических экспериментов приведены в примечаниях к табл. 2,3 и рис. 2,6. Для сравнения, в идентичных условиях была также изучена

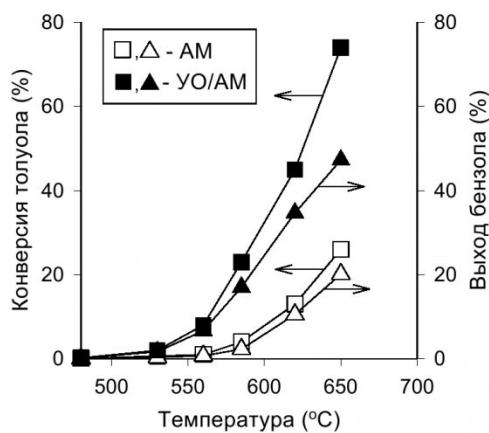


Рис. 3. Температурные зависимости каталитической активности исходного (AM) и “тренированного” (УО/AM) промышленных алюмомолибденовых катализаторов (11,8 масс.% MoO₃) при гидроалкилировании толуола.

Условия эксперимента: импульсный режим; $P_{H_2} = 0,1 \text{ МПа}$; $\tau_c = 1 \text{ с}$; объем импульса $\sim 2 \text{ мкл}$.

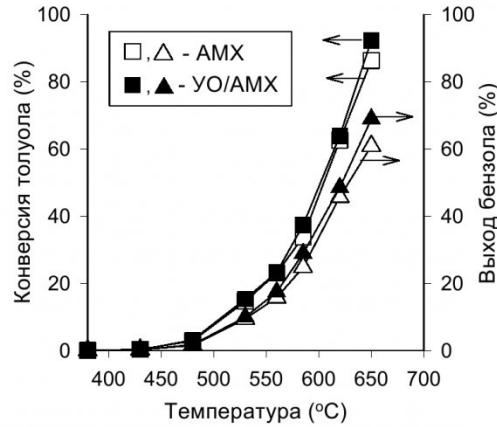


Рис. 4. Температурные зависимости каталитической активности исходного (AMX) и “тренированного” (УО/AMX) алюмомолибденхромовых (5% Cr₂O₃-15% MoO₃/γ-Al₂O₃) катализаторов в реакции гидроалкилирования толуола

Условия экспериментов те же, что и на рис. 3.

Условия “тренировки” AM и AMX катализаторов в циклическом режиме гидрокрекинг-регенерация (8 циклов): 1) гидрокрекинг: сырье – фракция БТК Кемеровского КХЗ; $T=530^\circ\text{C}$; время контакта – 7 с; $P_{H_2}=1,0 \text{ МПа}$; мольное разбавление сырья водородом – 1:5; продолжительность стадии гидрокрекинга – 10-48 ч; остаточное содержание кокса после гидрокрекинга ~ 4 -7 масс.%; 2) регенерация кислородсодержащим газом (4 об. % O₂): $T=460$ -530 °C; продолжительность стадии регенерации – 3-5 ч; остаточное содержание кокса после регенерации – 1,0-1,5 масс.%.

конверсия модельных примесей бензола в присутствии ряда промышленных катализаторов гидроочистки: алюмомолибденового (AM), алюмокобальтмолибденового (АКМ) и алюмомонокельмомолибденового (АМ). Каталитическая активность катализаторов оценивалась по степени конверсии модельных примесей, выходу бензола при их превращениях и селективности исследуемых катализаторов по бензолу.

Катализаторы, показавшие наибольшую активность при превращениях модельных примесей, испытывались далее при переработке промышленных бензолсодержащих фракций продуктов пиролиза твердых топлив (их состав приведен в табл. 1) на проточной каталитической установке (рис. 2).

Схема лабораторной проточной каталитической установки, приведенная на рис. 2, представляет собой упрощен-

ный вариант пилотной установки гидрокрекинга, описанной ранее в работе [9]. Объем реактора составлял 100 см³. Установка позволяет проводить эксперименты по гидрокрекингу углеводородов при температурах до 700°C, давлениях до 5,0 МПа и объемной скорости подачи жидкого сырья в пределах 0,2÷3,0 ч⁻¹. Хроматографический анализ продуктов реакции проводился на хроматографах “Цвет-100” и “ЛХМ-8МД”. Причем газообразные продукты гидрокрекинга анализировались с помощью хроматографической колонки, заполненной Порапаком Q (длина колонки – 3 м, диаметр – 3 мм), с программированием температуры от 25 до 150°C (12°C/мин); газоснабжение – гелий. Жидкие продукты гидрокрекинга анализировали на хроматографической колонке (длина – 6 м, диаметр – 3 мм), заполненной 15% ПЭГ 20M на инертоне (фракция 0,2-

0,3 мм), с программированием температуры от 80 до 160°C (12°C/мин); газоснабжение – гелий. Для расчета хроматограмм был использован метод внутренней нормализации [8]. Содержание тиофена в продуктах гидрокрекинга и товарном бензоле определялось спектрофотометрически по ГОСТ 2706.5-74, а бромное число (содержание непредельных) – титrimетрически по ГОСТ 2706.11-74.

Анализ катализата проводился по следующей схеме: 1) газохроматографический анализ компонентного состава жидкой и газообразной части; 2) спектрофотометрический анализ содержания тиофена и химический анализ содержания непредельных соединений (бромное число) в жидких продуктах реакции; 3) ректификационное выделение на стандартной колонне эффективностью 25 теоретических тарелок (флегмовое число – 20) товарного бензола

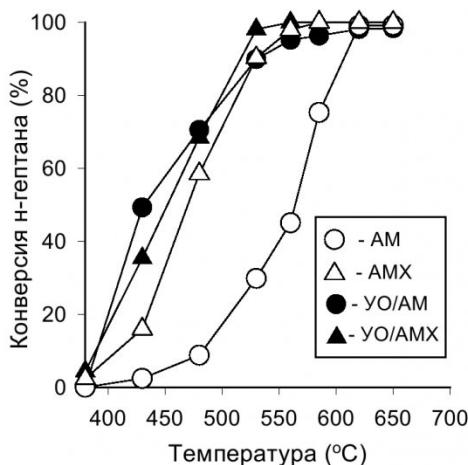


Рис. 5. Температурные зависимости каталитической активности AM, YO/AM, AMX и YO/AMX катализаторов в процессах конверсии н-гептана. Составы катализаторов и условия экспериментов те же, что и на рис. 3 и 4.

(узкой бензольной фракции с т. кип. 80,0-80,1°C) с последующим анализом его на содержание тиофена, непредельных и насыщенных углеводородов и определения температуры кристаллизации (ГОСТ 2706.12-76).

Результаты экспериментов, выполненных на импульсной

установке, представлены в табл. 2 и на рис. 3-8. Из всех исследованных катализаторов наибольшую активность в реакции гидрообессеривания тиофена проявили молибденсодержащие системы: синтезированные алюмомолибденовые (AM) и алюмомолибденхромовые

(AMX) образцы, а также промышленные AM, AKM и AHM контакты. Уже при 380°C степень превращения тиофена в их присутствии близка к 100% (табл. 2). Гидрообессеривающая активность AM катализаторов возрастает с увеличением содержания молибдена (табл. 2 и

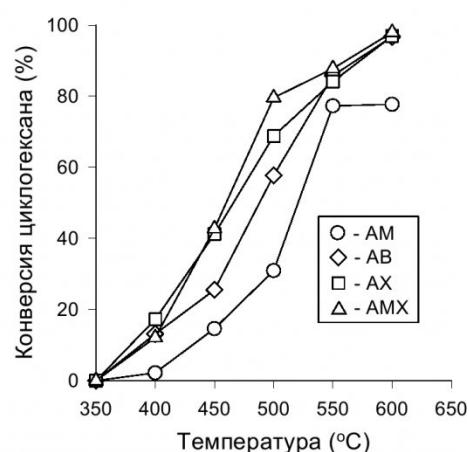


Рис. 6. Температурные зависимости каталитической активности AM, AB, AX и AMX катализаторов в процессах конверсии циклогексана.

Обозначения для катализаторов: AM: 15% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; AB: 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; AX: 10% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; AMX: 5% Cr_2O_3 -15% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; условия экспериментов те же, что и на рис. 3).

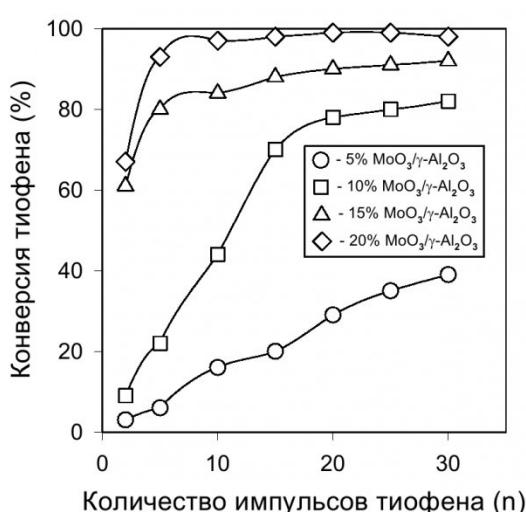


Рис. 7. Изменение активности синтезированных AM катализаторов в реакции гидрообессеривания тиофена в зависимости от количества введенных импульсов $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Условия эксперимента: импульсный режим; $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 0,1\text{ MPa}$; $\tau_c = 1\text{ s}$; объем импульса $\sim 2\text{ мкл}$.

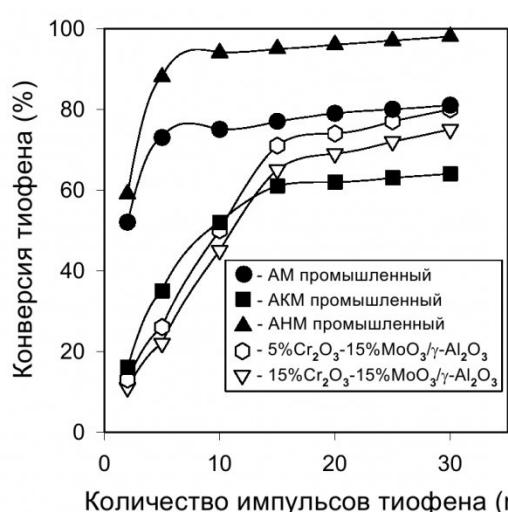


Рис. 8. Изменение активности синтезированных AMX образцов и некоторых промышленных катализаторов гидроочистки в реакции гидрообессеривания тиофена в зависимости от количества введенных импульсов $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Условия экспериментов те же, что и на рис. 7.

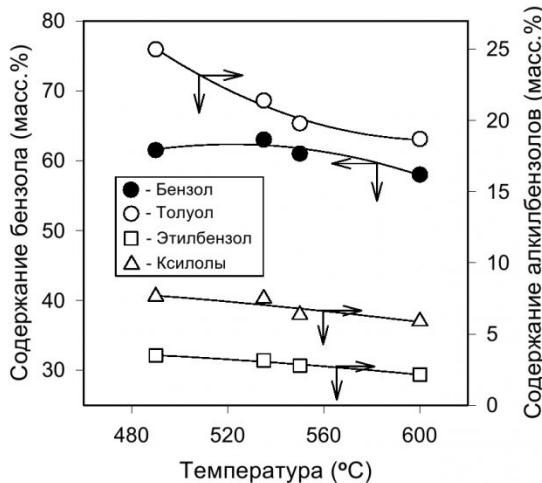


Рис. 9. Температурные зависимости изменения содержания бензола и алкилбензолов в продуктах гидрокрекинга фракции БТК СПК, полученных в присутствии катализитической системы УО/АМ.

Условия проведения экспериментов: объемная скорость подачи сырья – 0,5 ч⁻¹; Р = 1,0 МПа; H₂/БТК ~ 5:1 моль/моль.

рис. 7); причем с увеличением концентрации MoO₃ сокращался также и период их разработки (выхода на максимальную активность) (рис. 7). Наибольшей активностью в реакции гидрообессеривания тиофена обладали образцы, содержащие ≥ 10 масс.% MoO₃. Гидрообессеривающая активность алюмохромовых (АХ) и алюмованадиевых (АВ) катализаторов была существенно ниже и лишь незначительно превосходила активность исходного алюмооксидного носителя (табл. 2).

АХ, АВ и АМ образцы обладали также достаточно высокой активностью и в процессах конверсии (гидрокрекинг, дегидроциклизация и дегидрирование) n-гептана и циклогексана (степень их превращения при температурах ≥ 600°C превышает 80%), но были малоэффективны при гидроалкилировании толуола, особенно при температурах ниже 650°C (см. табл. 2 и рис. 3-6).

Деалкилирующие свойства алюмомолибденовых систем могут быть существенно улучшены при модифицировании их Cr₂O₃ (АМХ катализаторы). Как видно из данных, приведенных

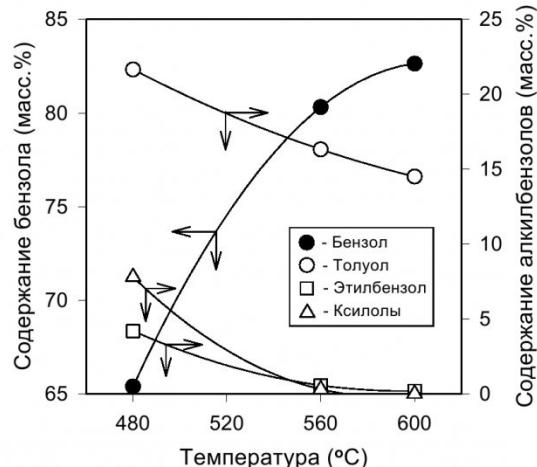


Рис. 10. Температурные зависимости изменения содержания бензола и алкилбензолов в продуктах гидрокрекинга фракции БТК СПК, полученных в присутствии катализитической системы УО/АМХ.

Условия проведения экспериментов те же, что и на рис. 9.

на табл. 2, в присутствии АМХ композиций конверсия толуола возрастает более, чем в 3 раза, а выход бензола – в 5-6 раз по сравнению с алюмомолибденовыми катализаторами; причем бензол в продуктахdealкилирования начинал появляться уже при температурах 450-480°C (рис. 4), тогда как в случае АМ систем его образование можно было зафиксировать лишь при температурах выше 550°C (рис. 3). При этом активность АМХ систем в реакции превращения тиофена была на уровне синтезированных алюмомолибденовых и промышленных молибденсодержащих катализаторов гидроочистки (табл. 2).

Ранее в работах [12-14] была выдвинута гипотеза о формировании комплекса “катализатор-углеродистые отложения”, образующегося в процессе гидрокрекинга углеводородного сырья на молибденсодержащих катализаторах, и было показано, что углеродистые отложения (УО) в составе комплекса не влияют на характер распределения пор по радиусам (хотя и уменьшают удельную поверхность катализитической системы). При этом эти УО, находясь во

взаимодействии с катализатором, создают своеобразный углеродный “каркас”, увеличивающий механическую прочность катализатора и препятствуют процессу “старения” носителя катализатора.

Циклическая обработка катализатора углеводородами и окислительными агентами в режиме гидрокрекинг-частичная регенерация² (так называемая “тренировка”) перед длительной их эксплуатации способствует формированию активной пористой структуры и

² Частичная регенерация предполагает неполный выжиг углеродистых отложений (до 1-2 масс.-% остаточного углерода) кислородсодержащим газом с пониженной концентрацией кислорода (2-4 об.-% O₂); это позволяет сохранить часть УО в порах с малым радиусом (“каркас” отложений), что способствует стабилизации части ионов нанесенных компонентов в более активном, восстановленном состоянии, сокращает расход водорода при активации катализаторов, снижает затраты сырья на создание нового углеродного “каркаса”, а также уменьшает индукционный период разработки катализаторов (выхода их на максимальную активность) [14].

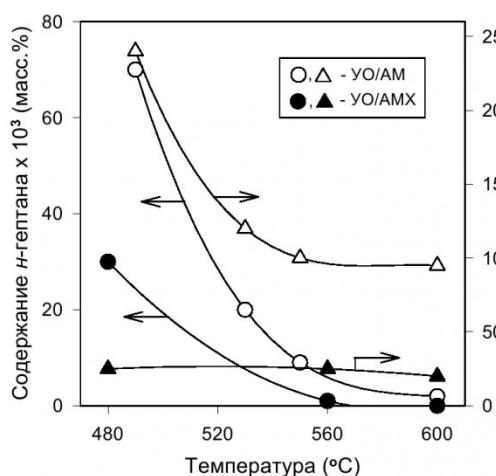


Рис. 11. Температурные зависимости изменения содержания н-гептана и циклогексана в продуктах гидрокрекинга фракции БТК СПК, полученных в присутствии катализитических систем УО/АМ и УО/АМХ.

Условия проведения экспериментов те же, что и на рис. 9.

стабилизации комплекса “катализатор-УО” [12-14]. Таким образом, “тренированные” катализаторы могут рассматриваться как типичные катализаторы гидропереработки, покрытые тонким слоем углеродистых отложений, обладающие повышенной механической прочностью и содержащие на поверхности ионы переходных металлов в наиболее активном состоянии [12,13].

Вышеприведенные теоретические представления были использованы нами для более детального изучения влияния “тренировки” исследуемых катализаторов гидрокрекинга на их активность в реакциях превращения примесей, сопутствующих бензолу. С этой целью в настоящей работе были выполнены сравнительные эксперименты по конверсии толуола и н-гептана в присутствии “тренированных” и “нетренированных” (исходных) АМ и АМХ катализаторов. Результаты этих опытов представлены на рис. 3-5. Полученные данные указывают на существенное увеличение конверсии н-гептана и то-

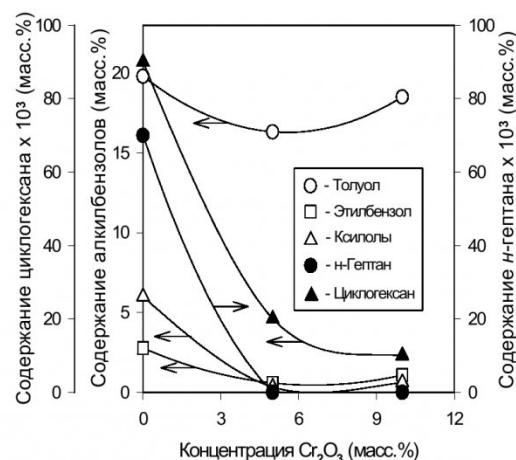


Рис. 12. Влияние концентрации Cr₂O₃ в катализитических композициях УО/АМХ на остаточное содержание н-гептана, циклогексана и алкилбензолов в продуктах гидрокрекинга фракции БТК СПК.

Условия проведения экспериментов: T = 550 °C; объемная скорость подачи сырья – 0,5 ч⁻¹; P = 1,0 МПа; H₂/БТК ~ 5:1 моль/моль.

луола в присутствии “тренированных” катализаторов. Причем отмечается заметное снижение температуры, при которой достигается достаточно глубокое превращение указанных примесей (~ 500°C для “тренированных” образцов и 550-600°C – в случае “нетренированных”) (см. рис. 3-5.). Таким образом, предварительная “тренировка” катализаторов гидрокрекинга позволяет существенно улучшить ихdealкилирующую и ароматизирующую активность.

Закономерности в характере превращения бензольных примесей, установленные в ходе импульсных исследований активности катализаторов, подтверждаются также и в лабораторных экспериментах на проточной установке при гидропереработке легкого сланцевого масла (фракция БТК СПК). На графиках, представленных рис. 9 и 10, изображены зависимости изменения содержания бензола и его алкилпроизводных в продуктах гидрокрекинга фракции БТК СПК, полученных в присутствии катализитических систем УО/АМ (“тренированного”

промышленного АМ катализатора) и УО/АМХ (“тренированного” катализатора состава 5% Cr₂O₃-10% MoO₃/ γ -Al₂O₃ (F)). Из этих результатов видно, что вследствие более высокой dealкилирующей активности системы УО/АМХ, в ее присутствии наблюдается более глубокое превращение алкилбензолов³, а в продуктах гидрокрекинга при этом образуется значительно больше бензола (более 80% при 600°C), чем в случае системы

³ Более высокие значения концентраций ксилолов и этилбензола в продуктах гидрокрекинга фракции БТК СПК (см. рис. 9,10), полученных при температурах < 550°C, по сравнению с их содержанием в исходном сырье (см. табл. 1), вероятно, объясняются образованием данных продуктов за счет протекания реакций диспропорционирования толуола и ароматизации алифатических и нафтеновых C₇-C₈-углеводородов. Однако, проведение гидрокрекинга при T ≥ 550°C в присутствии каталитической системы УО/АМХ способствует практически полной конверсии этих алкилбензолов и увеличению выхода целевого продукта.

Таблица 3

Состав гидрогенизатов и показатели качества бензола, полученного при гидрокрекинге фракций БТК из сланцевохимического и коксохимического сырья в присутствии молибденсодержащих катализаторов

Условия эксперимента: $T = 550^{\circ}\text{C}$; объемная скорость подачи сырья = 0,5 ч⁻¹; $P = 1,0 \text{ МПа}$; $\text{H}_2/\text{БТК} \sim 5:1$ моль/моль.

Катализаторы: АМ – промышленный алюмомолибденовый катализатор; АМХ – 5% Cr_2O_3 -10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (F).

Катали- затор	Выход жид- ких про- дук- тов, масс.%	Содержание некоторых компонентов в жидких продуктах гидро- рокрекинга фракций БТК, масс.%				Содержание некоторых примесей в товарном бен- золе, выделенном из жидких продуктов гидро- рокрекинга фракций БТК ^c , масс.%			
		Бен- зол	То- луол	н-Геп- тан	Цик- логекс- сан	Бен- зол	н-Геп- тан ^d	Цикло- гекс- сан	Тиофен ^d
Без катали- затора ^{a*}	~ 100	65,55	25,32	0,14	0,47	99,40	0,0650	0,066	0,04000
АМ ^a	99	64,65	23,70	0,01	0,04	99,93	0,0074	0,045	0,00003
УО/АМ ^a	97	68,10	21,40	0,01	0,08	99,94	0,0048	0,032	0,00004
УО/АМХ ^a	94	80,31	16,32	следы	0,03	99,99	отс.	0,004	0,00002
Без катали- затора ^{b*}	~ 100	79,87	18,40	0,08	0,24	99,55	0,060	0,081	0,02580
УО/АМ ^b	96	87,50	10,10	0,075	отс.	99,96	0,0095	отс.	0,00004
									отс.

^a В качестве сырья использовалась фракция БТК (т. кип. 78-135°C), полученная из продуктов пиролиза сланцев на сланцевперерабатывающем заводе в г. Кохтла-Ярве (Эстония).

^b В качестве сырья использовалась фракция БТК (т. кип. 72-134°C), полученная из продуктов пиролиза углей на Кемеровском коксохимическом заводе (Россия).

^c Бензол, полученный при ректификации продуктов гидрокрекинга фракций БТК с использованием фракционной колонны эффективностью 25 теоретических тарелок (флегмовое число – 20).. Температура кристаллизации составляла 5,45-5,50°C.

^d Требования ГОСТ 84448-78 на массовую долю некоторых примесей для бензола высшего сорта высшей степени очистки, %, не более: н-гептана – 0,01; тиофена – 0,00005. Температура кристаллизации должна быть не ниже 5,40°C.

^e В мг $\text{Br}_2/100 \text{ см}^3$ продукта.

* “Холостой” опыт, выполненный в реакторе, загруженном фракцией частиц кварца диаметром 2-3 мм.

УО/АМ (ср. рис. 9 и 10).

Следует отметить, что в случае системы АМ-УО содержание бензола в катализате с увеличением температуры проходит через небольшой максимум в районе ~ 525-530°C (рис. 9); аналогичная закономерность наблюдается и при уменьшении объемной скорости подачи сырья (в целях экономии места, эти результаты здесь не показаны). По всей вероятности, с ростом температуры процесса и уменьшением объемной скорости (увеличением времени контакта) интенсифицируются процессы гидрирования бензольного кольца (с последующим гидрогенолизом нафтеновых производных), о чем свидетельствует увеличение выхода газообразных продуктов при соответственном изменении указанных параметров. Данный эффект в значительно меньшей степени проявляется в случае системы

УО/АМХ за счет ее более высокой деалкилирующей активности.

Как и в импульсных экспериментах (рис. 5,6), при проведении гидрокрекинга фракций БТК СПК в присутствии катализитических систем, модифицированных хромом, степень конверсии н-гептана и циклогексана была заметно выше, чем в случае немодифицированных каталитических композиций; при температурах процесса > 550°C н-гептан практически отсутствовал в продуктах гидрокрекинга, а содержание циклогексана было на уровне 0,02-0,03 масс.% (рис. 11). Исследование влияния содержания хрома в составе АМХ композиций (для катализаторов на основе фторированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) показало (рис. 12), что оптимальная концентрация хромового промотора находится в области ~ 5 масс.% Cr_2O_3 . При более высо-

ких содержаниях хрома деалкилирующая способность АМХ систем ухудшалась (увеличение содержания алкилбензолов в катализате), несмотря на некоторый рост дегидрирующей активности (рис. 12).

С целью изучения возможности получения высокочистого бензола из сланцевохимического и коксохимического сырья, на проточной каталитической установке были выполнены эксперименты по гидропереработке соответствующих бензол-толуол-ксилольных фракций в присутствии “тренированных” и “нетренированных” АМ и АМХ катализаторов с последующим выделением из полученных гидрогенизатов товарного бензола методом ректификации. Результаты этих экспериментов (табл. 3) показывают, что путем гидрокрекинга при относительно невысоком давлении водорода (~ 1,0 МПа) можно добиться

достаточно глубокой конверсии основных примесей, сопутствующих бензолу, что позволяет с высоким выходом выделять из продуктов гидрогенизации товарный бензол, соответствующий требованиям ГОСТ 8448-78 на бензол высшей степени очистки. Гидрокрекингом удается также существенно увеличить концентрацию бензола и толуола в бензолсодержащих фракциях низкотемпературного пиролиза твердых топлив (смолы полукоксования и высокоскоростного пиролиза), обычно непригодные для промышленного извлечения этих товарных продуктов из-за низкого их содержания в подобном сырье [3,15].

Нами были выполнены эксперименты по гидрогениационной переработке низкокипящих фракций смол высокоскоростного пиролиза Канско-Ачинских бурых углей с целью изучения возможности промышленного использования данного вида сырья для получения бензола. На рис. 13 представлены зависимости изменения процентного содержания бензола и толуола в жидких продуктах гидрокрекинга легкой фракции смолы ВСП КАУ (до 180°C) в присутствии различных молибденсодержащих катализаторов. Из этих результатов видно, что гидрообработка легкой фракции смолы ВСП КАУ в присутствии синтезированного АМХ катализатора позволяет в 5-6 раз повысить концентрацию бензола по сравне-

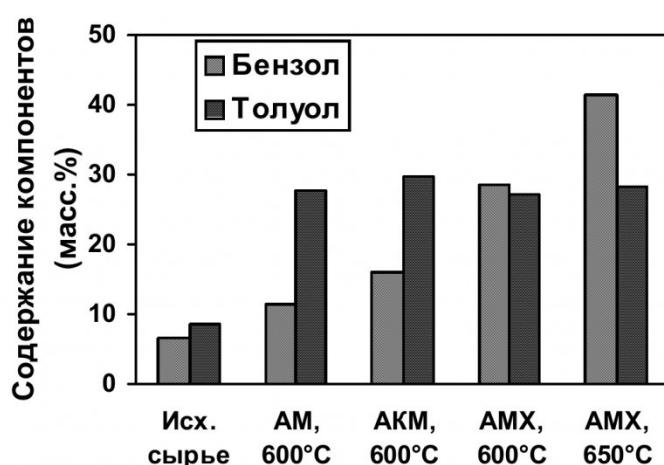


Рис. 13. Изменение содержания бензола и толуола в легкой фракции смолы ВСП КАУ после гидрокрекинга в присутствии различных молибденсодержащих катализаторов.

Условия проведения экспериментов: лабораторная проточная установка; объем реактора – 100 см³; Р = 1,0 МПа; $v_{об}$ = 0,5 ч⁻¹;

H_2 /углеводороды = 5:1 моль/моль;
AM и AKM – промышленные алюмомолибденовый и алюмокобальтмолибденовый катализаторы гидрокрекинга; AMX – синтезированный катализатор состава:

5% Cr₂O₃-10% MoO₃/ γ -Al₂O₃ (F)

нию с исходным сырьем, что открывает возможность значительного расширения сырьевой базы для процессов получения товарного бензола. Более низкая эффективность промышленных АМ и АКМ контактов по сравнению с АМХ катализатором при гидрокрекинге, очевидно, связана с более высокой активностью последнего в реакциях деалкилирования алкиларomaticих и ароматизации алифатических и нафтеновых углеводородов (табл. 2, рис. 3-6).

Таким образом, применение нанесенных на γ -Al₂O₃ бинарных Cr₂O₃-MoO₃-композиций в качестве катализаторов гидро-

крекинга и предварительная циклическая их обработка углеводородами и окислительными агентами в режиме “гидрокрекинг-частичная регенерация” способствуют значительному повышению глубины превращения примесей, сопутствующих бензолу в бензолсодержащих фракциях продуктов пиролиза твердых топлив, что позволяет заметно увеличить выход и улучшить качество выделяемого товарного бензола, а также существенно расширить сырьевую базу для его производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рынок бензола, толуола и ксиола // Химия Украины. 2002. № 8. С. 27.
2. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука. 2003. 556 с.
3. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. – М.: Химия. 1980. 336 с.
4. Коляндр Л.Я. Получение чистого бензола для синтеза. – М.: Металлургия. 1966. 172 с.
5. Коляндр Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола. – М.: Металлургия. 1976. 192 с.
6. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир. 1973. 388 с.
7. Yu S.Y., Garcia-Martinez J., Li W., Metzner G.D., Iglesia E. Kinetic, Infrared, and X-ray absorption Studies of Adsorption, Desorption, and Reactions of Thiophene on H-ZSM-5 and Co/H-ZSM-5 // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. N 7. P. 1241-1251.

8. Марич Л.И. Газовая хроматография в контроле коксохимического производства. – М.: Металлургия. 1979. 192 с.
9. Кацобашвили Я.Р., Эльберт Э.И. Гидрогенизация сырой антраценовой фракции под давлением 50 атм на промышленном алюмокобальтмолибденовом катализаторе // Ж. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 4. С. 930-936.
10. Каталитические свойства веществ: Справочник. Т. 4. / Под ред. В.А. Ройтера. – Киев: Наукова Думка. 1977. 296 с.
11. Clausen B.S., Topsue H., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysts. In: Catalysis. Science and Technology. V. 11. (J.R. Anderson and M. Boudart, Eds.). – Berlin: Springer-Verlag. 1996. P. 1-312.
12. Эльберт Э.И., Трясунов Б.Г., Петров И.Я. Малооперационный каталитический процесс получения бензола высшей степени чистоты из коксохимического сырья // Деп. ОНИИТЭхим №396 ХП-Д82. – Черкассы. 1982. 25 с.
13. Допшак В.Н., Трясунов Б.Г. Малооперационный каталитический процесс переработки бензолсодержащих фракций пиролиза углей, сланцев и нефти // Деп. ЦНИИТЭнефтехим № 6-нх83. – М. 1983. 13 с.
14. Трясунов Б.Г. Генезис структуры полифункциональных молибденсодержащих катализаторов в процессах их синтеза и эксплуатации // Автореф. дис. на соискание уч. степ. докт. хим. н. – Кемерово. 1997. 38 с.
15. Допшак В.Н., Трясунов Б.Г., Петров И.Я. Катализ в технологии высокоскоростного пиролиза // Научные аспекты экологических проблем России: Труды Всерос. науч. конф., посвящ. памяти акад. А.Л. Яншина в связи с 90-летием со дня рождения, М., 13-16 июня 2001 г. Т. 2. – М.: Наука, 2002. С. 535-540.

□ Авторы статьи:

Петров
Иван Яковлевич
-канд. хим. наук, старший научный
сотрудник лаборатории каталитиче-
ских процессов в углехимии Инсти-
тута угля и углехимии СО РАН

Бяков
Алексей Григорьевич
-аспирант каф. химической техно-
логии твердого топлива и экологии

Допшак
Вячеслав Николаевич
- канд. техн. наук, доц. каф.
химической технологии твердого
топлива и экологии.

Золотарев
Олег Владимирович
- предприниматель

Трясунов
Борис Григорьевич
-докт. хим. наук, проф. кафед-
ры химической технологии твердого
топлива и экологии

УДК 552.57:66.094.3

Х.А. Исхаков, М.М. Колосова, Г.Г. Котова, В.Л.Игнатьев

**УГЛИ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАССЕЙНА
В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**

Для углей Канско-Ачинского бассейна характерно сравнительно быстрое окисление свежедобытого угля, приводящее к самовозгоранию не только при хранении, но и при перевозке на дальние расстояния [1]. Данное отрицательное свойство угля мы попытались рассмотреть совершенно с другой стороны, а именно – угли данного бассейна могут служить прекрасным источником гуминовых веществ, играющих важную роль в почвах [2,3].

В большинстве известных нам работ в качестве гуминовых соединений предлагается ис-

пользовать щелочные вытяжки бурых или окисленных каменных углей [4-7]. Мы отказались от этого способа ввиду необходимости использования дорогостоящих щелочных реагентов – гидроксида и карбоната натрия, амиака. Канско-ачинский бурый уголь содержит гуминовые кислоты в количестве от 10 до 20% на сухую массу, а на окисленных участках выход гуминовых кислот доходит до 65% [8].

В пределах Кемеровской области находятся несколько месторождений углей Канско-Ачинского бассейна с общими запасами (в млрд.т):

Итатское	34,0
Барандацкое	11,6
Тисульское	3,8
Северо-Судженское	8,6
Всего в пределах области	58,0

Для указанных месторождений характерно пологое, почти горизонтальное залегание с небольшими углами падений на крыльях синклиниарий: на Итатском месторождении углы изменяются от 2 до 30°, а на Барандацком - не превышают 5°. Такая геологическая структура обусловливает высокую рабочую влажность углей в пределах 32-43%. Спокойное залегание и высокая влажность сохраняют