УДК 665.644.444:665.7.032.56

И.А. Ощепков

ПРОИЗВОДСТВО ОСОБОЧИСТОГО БЕНЗОЛА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИЗ «СЫРЫХ» БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ НА АКТИВИРОВАННОМ АЛЮМОМОЛИБДЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Производство особочистого бензола для органического синтеза из бензолсодержащих продуктов пиролиза твердых топлив - сырых фракций, содержащих бензол, толуол, ксилолы, сольвент (БТКС), затруднено вследствие содержания в них примесей сернистых, непредельных, парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Самой сложной проблемой является удаление примесей насыщенных соединений (табл.1), большинство из которых образуют с бензолом азеотропные смеси и смеси, не подчиняющиеся закону Рауля.

Поэтому для получения чистых бензола и его гомологов их следует освобождать от примесей еще до того, как подвергнуть смеси ректификации.

Таблица 1.Насыщенные углеводороды сырых фракций БТКС и температуры их кипения

Углеводород	Температура кипения, К
Пентан + нижекипящие	309,8 и менее
Циклопентан	322,2
Метилциклопентаны	333-336
н-Гексан	341,7
Циклогексан	344,8
Метилциклопентаны	353-371
н-Гептан	371,4
Метилциклогексан	374,9
Диметилциклогексаны	393-401
Другие насыщенные углеводороды	401 и более

Промышленность развитых стран располагает химическими (сернокислотными) методами очистки широких, полуширокиx и узких бензолсодержащих фракций в двух вариантах - с применением концентрированной серной кислоты и олеума с присадками непредельных углеводородов.

При такой очистке значителен выход отходов в виде кислой смолки с полной потерей из состава сырья олефинов и частично - алкилпроизводных бензола в результате реакции сульфирования, полимеризации и сополимеризации.

В промышленно развитых странах со второй половины 30-х годов прошлого века начали интенсивно развиваться работы по каталитическим способам получения чистых ароматических углеводородов и, в первую очередь, бензола, из жидких продуктов пиролиза твердых топлив - каменных, бурых углей и сланцев с стремлением обеспечения ему качества, сопоставимого нефтяному.

К наиболее значимым разработкам можно отнести следующие.

Способ гидроочистки коксохимических бензольных фракций на алюмокобальтмолибденовом катализаторе (АКМ) - процесс "Гудри" (Германия), осуществляемый при Т = 653 – 673 К и Р = 35 – 40 ат, при котором стабильность работы АКМ к реакциям гидрирования обеспечивается форконтактной очисткой сырых бензольных фракций для предварительной термической или каталитической на АКМ полимеризации содержащихся в них непредельных и сернистых углеводородов, как показано в обзоре работы [1]. При такой очистке в результате гидрирования меркаптанов увеличивается в несколько раз содержание насыщенных углеводородов, главным образом, нафтенов, что усложняет процесс выделения чистого бензола ректификацией катализата, так как нафтены образуют с бензолом азеотропные смеси.

В связи с этим в Германии и США процесс "Гудри" был усовершенствован добавлением стадии кристаллизации гидроочищенного бензола и назван процессом "Удекс" (из обзора работы [1]), что, естественно, привело к увеличению капитальных затрат и эксплуатационных расходов. Попытка изменения условий гидроочистки (Т = 623 К, Р = 40 ат, объемная скорость W = 0,5 – 1,5 $ч^{-1}$) не принесла успеха – содержание в ката-

лизате насыщенных соединений было 0,9 – 1,4 %, а тиофена 0,002 – 0,0007 %.

Замена АКМ на цинкмагниймолибденовый катализатор не позволила по сведениям Дунбей Кэсюэ Тум Сюинь получить бензол высокой чистоты – содержание серы в нем уменьшалось с 0,45 % (в сырье) лишь до 0,004 %, как показано в обзоре Калечица [2].

Аналогичные результаты гидроочистки на АКМ коксохимической фракции БТК совместно со швельбензином (Т = 623 К, Р = 20 – 40 ат) приводит Monnenmacher (Германия) – содержание серы в бензоле уменьшалось с 0,2 % (в сырье) до 0,005 % (из обзора работы [1]).

В промышленном масштабе освоен вариант гидроочистки фракции БТК на АКМ по воспроизведенному институтом УХИН (г. Харьков, Украина) методу "Гудри" на установке Ясиновского коксохимпредприятия с предварительным их гидрированием на АКМ (Т ≈ 573 К, Р ≈ 40 ат). При этом выход бензола составлял 82 - 92 % от его ресурсов в сырье с Ткр (бензола) = 278,30 – 278,35 К при содержании примесей в бензоле более 1,0 %, в том числе тиофена 0,0004 – 0,00005 %, циклогексана 0,10 – 0.15 %, н-гептана 0,03 – 0,06 % и метилциклогексана 015 – 0,25 % (из обзора работы [1]).

Представляют теоретический и практический интерес разработки по увеличению выхода бензола от его ресурсов в бензолсодержащих продуктах пиролиза твердых топлив. Так, в Германии внедрен процесс "Литол" (гидроочистка + гидродеалкилирование) на многокомпонентном катализаторе – алюмокобальтмолибденхромовом (АКМХ) в условиях: Т = 853 – 893 К, Р = 50 – 60 ат, W = 0,5 $ч^{-1}$. По данным Lorz выход жидких углеводородов составил 91,36 % от коксохимической фракции БТКС, а бензола 123,7 % от его ресурсов в сырье. Содержание тиофена в бензоле после ректификации катализата было 0,0004 – 0,0005 %, а Ткр(бензола) = 278,45 К (из обзора работы [1]).

С процессом "Литол" корреспондируются способы гидрогенизации (гидрокрекинга) + гидродеалкилирования коксохимической фракции сырого бензола на алюмомолибденовом (АМ) катализаторе, промотированном оксидами хрома и натрия (АМХНатриевый), при температуре немного более 773 К и невысоком давлении водорода (~ 5 ат). Это приводило, наряду с гидрогенолизом тиофена, к протеканию реакций дегидрирования гомологов бензола, имеющих боковые связи С – С с образованием олефинов [3].

Присутствующие в сыром бензоле примеси – олефины, стирол, тиофен, подвергаясь гидродеалкилированию и гидрогенолизу, не отравляют активные центры алюмомолибденовых катализаторов, о чем свидетельствуют экспериментальные исследования [4]. Более того, образующиеся наповерхности АМ новообразования типа Mo_nS_m проявили гидрокрекирующие свойства, что подтвердилось результатами работы [5].

Гидрокрекингу были подвергнуты фракции сырого бензола коксохимических предприятий Юга (г. Енакиево. Украина) и Востока (г. Кемерово. Россия) СНГ в течение 1450 – часового пробега (Т = 763-783 К, P_{H2} = 5 – 7 ат, τ (продолжительность контакта) ≈ 18 – 20 с) а также после последующей окислительной регенерации катализатора стирол полностью гидродеалкилировался в толуол и бензол, а тиофен подвергался гидрогенолизу по реакции $C_4H_4S + 3\ H_2 = C_4H_{10} + H_2S$, как было показано в работе [6].

Полученный бензол был более высокого качества, по сравнению с гидроочищенным на АКМ (см. обзор работы [1]), однако активность АМ в реакциях превращения парафинов и нафтенов при длительной его эксплуатации снижалась по причинам, которые необходимо было установить и устранить, что и было выполнено. На укрупненной пилотной установке осуществлен гидрокрекинг примесей в сыром бензоле на активированном АМ катализаторе с получением особочистого бензола [7].

В работе [9] приведены сведения о разработке многокомпонентных металлоксидных катализаторов, таких как алюмомолибденхромового (АМХ), АМХФторированного, АКМ, АМНикелевого, и проведенных на них испытаниях по превращению примесей бензола и его алкилпроизводных (толуола), содержащихся в промышленных фракциях – коксохимических, сланцехимических, а также низкокипящей фракции смолы пиролиза Канско-Ачинских углей, при температурах 753 – 923 К в присутствии водорода.

Соавторы работы не учли то обстоятельство, что первоначально нанесенная на оксид алюминия оксидномолибденовая компонента MoO_3 с (Mo^{6+}) восстанавливается до Mo_2O_5 с (Mo^{5+}) при максимуме образования этой формы оксида, кстати, в природе в свободном виде неизвестной, обладающей неспаренными электронами, обнаруженных методом ЭПР, при температурах, близких к 773 К [7]. При не значительном дальнейшем повышении температуры Mo_2O_5 восстанавливается до MoO_2 (Mo^{4+}) и далее, при 803 К – до металлического Мо. Некоторые сведения об оксидномолибденовой компоненте как катализаторе приведены ниже.

Важно отметить, что во внедренных и разрабатываемых каталитических процессах получения чистого бензола из его промышленных фракций на оксидных катализаторах с переменной валентностью металлов, включающих оксидномолибденовый компонент МоОз, ориентирующихся на применение высоких температур, близких к 873 К (600 °С) и выше, вплоть до 893 К, как это имеет место в процессе "Литол" и в работе [9] – фактор весьма нежелательный.

Это обусловлено тем, что в известных в природе в свободном виде оксидах молибдена кисло-

род в термических условиях в восстановительной и окислительной средах обладает высокой подвижностью – MoO_2, Mo_4O_{11}, $Mo_{17}O_{47}$, Mo_5O_{14}, Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, MoO_3. Область устойчивости MoO_3 - менее 1074 К, при более 873 К заметно возгоняется, восстанавливается в среде H_2 до MoO_2 при 753 К и до Mo при 803 К [Химическая энциклопедия. М. : БРЭ. 1992. Т.3. С. 128].

Из этого следует, что при высоких температурах каталитическая роль оксидов молибдена ослабевает. Каталитический процесс превращения примесей бензола переходит в термический с сохранением некоторого вклада в каталитическую активность бренстедовских кислотных центров подложки – γ-Al_2O_3 и некоторой части углеродистых (коксовых) отложений (УО) на АМ, парамагнетизм которых обнаружен автором работы [7] при исследовании проб АМ после гидрокрекинга первых импульсов проб парафинов и нафтенов при 763 – 783 К на разработанной этим автором импульсной каталитической установке "микрореактор-хроматограф" в начальной стадии работы АМ.

О том, что в области температур, близких к 773 К, АМ в других процессах проявлял высокую каталитическую активность было отмечено раннее Баландиным с сотрудниками (ИАН СССР, ОХН. 1959. – Т.11. – С. 1889), однако причина этого не была выяснена. Позднее Елютин с соавторами отметили в работе (Неорганические материалы. 1970. – Т.6. – №11. – С.37) резкое увеличение подвижности кислорода в MoO_3 вблизи 773 К, на что также обратили внимание Боресков с коллегами (ДАН СССР. 1972. – Т.207. – №2. – С.274), но все же причина этого оставалась не объясненной.

На работоспособность АМ оказывают влияние восстановительная среда гидрокрекинга (процесс осуществляется в присутствии водородсодержащего газа) не только как поставщик протонов водорода для его поверхности γ-Al_2O_3, инициирующих реакции гидрирования, но и как ингибитор реакций коксообразования, приводящих к накоплению углеродистых отложений (УО). Накопившиеся УО в процессе гидрокрекинга на АМ периодически окисляют (выжигают) с помощью кислорода кислородсодержащего газа.

При попеременном воздействии на оксидномолибденовую компоненту восстановительной и окислительной сред при температурах гидрокрекинга и регенерации, которую целесообразно осуществлять [7] при T = 723 К, CO_2 (в регенерационном газе) ≈ 10 % (об), W = 700 – 800 л / (кг·ч), эти среды оказывают влияние на подвижность кислорода и состояние валентности молибдена в оксидах молибдена, о чем сказано выше.

Для активации промышленного АМ (γ-Al_2O_3 + MoO_3), предназначенного для получения чистого бензола для органического синтеза методом .гидрокрекинга при невысоком давлении водорода были выбраны следующие методы [7]:

- метод окислительной регенерации закоксованного катализатора, отличающийся от известного тем, что её необходимо проводить не после потери активности АМ в процессе гидрокрекинга, а на его промежуточной стадии чередованием коротких (например, 100-часовых) 3 – 4 - х циклов гидрокрекинга с последующей после каждого цикла его регенерацией в окислительной среде. Причем окислительную регенерацию проводят не до полного удаления УО, а с оставлением на поверхности АМ примерно 0,5 % УО (в пересчете на $C_{эл.}$). Такая операция была названа "тренировкой катализатора" [7];
- промотирование АМ парамагнитным Mo^{5+} оксидной формы Mo_2O_5, образующейся в значительном количестве при структурной перестройке МоОз в водородной среде гидрокрекинга вблизи T = 773 К (753- 783 К), Mo^{5+} оксидной формы обнаружен методом электронного парамагнитного резонанса впервые в АМ закоксованном, регенерированном и в γ-облученных радиоактивным ^{60}Co катализаторах в среде водорода [7];
- предварительное γ - облучение промышленного АМ на изотопной установке с радиоактивным ^{60}Co активностью 50 тыс. г-экв. радия при мощности доз излучения 300 и 650 р/с в течение одинакового времени, отвечающего суммарной дозе излучения $1{,}2\cdot 10^{18}$ и $2{,}6\cdot 10^{18}$ р.

Исследование механизма и кинетики превращения индивидуальных примесей сырого бензола (БТКС) - парафинов (н-гексана, н-гептана), нафтенов (циклогексана, метилциклогексана), а также гомологов бензола - олефинов (стирола), толуола проведено на начальной стадии работы образцов промышленного АМ.

Изучена работа образцов АМ: свежего, закоксованного (отработанного) как непрерывно в процессе гидрокрекинга коксохимической фракции БТКС в течение 1450 ч [8] так и в 3-х последующих 100-часовых пробегов в режиме гидрокрекинга после промежуточных регенераций и их регенерированных образцов; предварительно γ-облученных АМ в среде воздуха, водорода и в вакууме, а также после 100- часового пробега второго из них в режиме гидрокрекинга, затем регенерированного.

Исследование осуществлено в импульсном режиме на установке "микрореактор-хроматограф" при 623 – 823 К, соотношении углеводород : водород = 1 : 3 ÷ 5 (моль/моль). Навески катализаторов составляли 0,65 г. Отношение среднего диаметра зерен АМ к диаметру реактора – 0,1.

Результаты исследования механизма и химизма превращения индивидуальных примесей сырого бензола (фракции «бензол-толуол-ксилолы-сольвент») – продуктов пиролиза твердых горючих ископаемых, а, именно, коксования каменноугольной шихты, приведены в работах [1, 5], а результаты кинетических исследований – в работах [5, 7].

К особозначимым результатам исследования можно отнести следующие:

- в процессе гидрокрекинга происходила перестройка структуры MoO_3 (Mo^{6+}) с образованием Mo_2O_5 (Mo^{5+}) с максимальным содержанием последнего при 773 К, интенсифицирующего реакции C_5 - дегидроциклизации парафинов с последующей их трансформацией в ароматические углеводороды;
- на отработанных в импульсах сырья образцах свежего, регенерированного и γ - облученных АМ в образовавшихся углеродистых отложениях (УО) обнаружены впервые парамагнитные центры – обладатели неспаренных электронов и по данным кинетических исследований проявляющих каталитическую активность в реакциях превращения примесей бензола;
- в процессе работы АМ паромагнитные центры (ПМЦ) Mo^{5+} и ПМЦ УО формируют новую каталитическую систему «ПМЦ Mo^{5+} – ПМЦ УО», что способствует ускорению процесса очистки бензола и, следовательно, сокращает время контакта примерно в три раза (с 20 с. [8] до ~ 7 с. [7]);
- регенерированные образцы АМ с сохраненными на их поверхности УО ~ 0,5 % от массовой доли их первоначального содержания в пересчете на $C_{ЭЛ.}$ показали более высокую по сравнению со свежим АМ каталитическую активность в реакциях превращения примесей, сопутствующих бензолу;
- ароматизация нафтенов сопровождалась последовательным образованием диеновых связей в C_6 - и C_5 - циклах, а последние, подвергаясь диспропорционированию, превращались в бензольные углеводороды;
- тиофен и стирол не препятствовали превращению парафинов и нафтенов. Тиофен подвергался гидрогенолизу до бутана и сероводорода. Стирол гидродеалкилировался до толуола;
- толуол очень слабо диспропорционировался до бензола и ксилолов;
- активность γ- облученных образцов АМ в реакциях превращения парафинов была выше, чем необлученных. В продуктах превращения при 723 К основную долю составляли продукты C_6 – дегидроциклизации. С повышением температуры доля C_5 –дегидроциклизации резко возрастала, особенно при 773 К. Этой же температуре соответствовала максимальная концентрация Mo^{5+}, т.е. Mo_2O_5.

В свежем γ-облученном в среде водорода АМ методом ЭПР было зафиксировано наличие парамагнитных центров – Mo^{5+} , причем их содержание в АМ, облученных дозой 650 р/с было больше, чем при дозе 300 р/с. На этом катализаторе осуществлен 150-часовой пробег гидрокрекинга фракции БТКС;

- кинетическими расчетами, выполненными на основе экспериментальных данных изучения превращения на активированном АМ в 4-х циклах "гидрокрекинг + регенерация" примесей, сопутствующих бензолу в его фракциях, включающими величины: температуру, предэкспоненциальный множитель (уравнения Аррениуса), энергию активации, константу скорости реакции, установлено оптимальное время контакта 5 – 7 с.;
- полученные на импульсной микрокаталитической установке экспериментальные данные апробированы на пилотной проточной установке в процессе гидрокрекинга фракции БТКС сырого коксохимического бензола в реакторе объемом 150 мл при температуре 773 – 783 К, давлении водородсодержащего газа 5 – 7 ат, отношении водорода в циркуляционном газе к сырью 1100 –

Таблица 2. Качество бензола для органического синтеза, полученного различными методами

Наименование показателей	Показатели				
	Сернокислотная очистка [10]	Каталитическая гидроочистка на АКМ [11]	Гидрокрекинг на промышленном АМ [8]	Гидрокрекинг на активированном АМ [7]	Платформинг нефтяных фракций *
Пределы перегонки, град.	0,4-0,5	0,4-0,5	0,4-0,5	0,45-0,55	0,4-0,5
Температура кристаллизации, К	278,40-278,45	278,30-278,35	278,45-278,50	278,45-278,50	278,40-278,45
Массовая доля примесей, %	-	Более 1,0	Менее 0,16	Менее 0,01	Более 0,13
в том числе: тиофена	0,00010-0,00035	0,00040-0,00005	0,000025	0,000020	отсутствие
н-гексана	-	-	0,0018	0,0009	0,0019
циклогексана	0,02-0,04	0,10-0,15	0,01-0,03	0,0010	0,0284
н-гептана	0,03-0,06	0,03-0,06	0,0140	0,0050	0,0140
метилциклогексана	0,03-0,05	0,15-0,25	0,0020	0,0005	0,0276
* По данным ЦЛО Кемеровского ОАО «Азот»					

1200 л/кг, времени контакта 5 – 7с., вместо ~ 20 с, как это имело место на свежем промышленном неактивированном алюмомолибденовом катализаторе [8].

Качество бензола, выделенного ректификацией гидрогенизата после гидрокрекинга фракции БТКС на промышленном активированном АМ катализаторе, превышает качество бензола, полученного другими методами, в том числе из нефтяного сырья (см. табл. 2), и удовлетворяет требованиям к бензолу для органического синтеза.

Таким образом, производство чистого бензола методом гидрокрекинга на промышленном активированном АМ экономически выгодно отличается от известных, в которых используются многокомпонентные катализаторы, многооперационные процессы, в том числе по приготовлению катализаторов сложного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ощепков, И.А.* О развитии каталитических процессов получения бензола для органического синтеза из жидких продуктов пиролиза твердых топлив на металлоксидных Al-, Co-, Mo-, Cr-, Ni-, Pt-, Zn-, Mg-, Na- контактах. Часть 1. Состояние проблемы. Методология исследований и выбора катализатора / И.А. Ощепков. Вестник КузГТУ, 2006. – №2. – С.66 – 77.

2.*Калечиц, И.В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив / И.В.Калечиц. М.: Химия, 1973. – №№ ссылок 103, 199.

3. *Чуб, Л.Г.* Автореферат кандидатской диссертации / Л.Г. Чуб. Томск: ТПИ, 1973.

4. Исследование кинетики и химизма гидрокрекинга индивидуальных углеводородов каменноугольной смолы, сырого бензола и их смесей: отчет о НИР / Руковод.работы Э.И. Эльберт, В.К. Смирнов, И.А. Ощепков. Новокузнецк: КузФ ВУХИН, 1970.

5. *Ощепков, И.А.* О развитии каталитических процессов получения бензола для органического синтеза из жидких продуктов пиролиза твердых топлив на металлоксидных Al- Co-, Mo-, Cr-, Ni-, Pt-, Zn-, Mg-, Na- контактах. Часть 2. Кинетические исследования получения чистого бензола гидрокрекингом примесей бензолсодержащих фракций на Al-Mo-контакте. Обсуждение результатов / И.А. Ощепков. Вестник КузГТУ, 2006. – №3. – С.95 – 100.

6. *Титушкин, В.А.* Кандидатская диссертация / В.А. Титушкин. Екатеринбург: Институт химии УНЦ АН СССР, 1972.

7. *Ощепков, И.А*. Кандидатская диссертация: Исследование и разработка процесса получения чистого бензола на активированном алюмомолибденовом катализаторе / И.А. Ощепков. Томск: ТПИ, 1977.

8. Испытания гидрокрекинга фракции сырого бензола в полупромышленных условиях на опытной установке Ангарского нефтехимического комбината (ныне ОАО «Ангарская нефтехимическая компания») / Руководители Э.И. Эльберт (КузФ ВУХИН), Я.Р. Кацобашвили (ИНХС РАН). М.: ИНХС РАН, 1971.

9. *Петров, И.Я.* Каталитические превращения примесей, сопутствующих бензолу в процессе гидрокрекинга бензолсодержащих фракций продуктов пиролиза твердых топлив / И.Я. Петров, В.Н. Допшак, О.В. Золотарев, А.Г. Бяков, Б.Г. Трясунов. Вестник КузГТУ, 2004. – №4. – С.64 – 74.

10. *Коляндр, Л.Я.* Новые способы переработки сырого бензола / Л.Я. Коляндр. М.: Металлургиздат, 1976. – С.62.

11. *Grothe, W.* Erdol und Kohle / W. Grothe, 1955. – №8. – S.405.

Автор статьи:

Ощепков
Иван Аввакумович
- канд.техн.наук, ст.научн.
сотрудник, доцент каф.
технологии основного органическогосинтеза КузГТУ, научный руководитель научно-исследовательской
лаб.охраны окружающей среды КузГТУ
Тел. 8(3842)396335