

## Әдебиеттер

- 1 Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков // Российский химический журнал.-1994.- т. XXXVIII.-№5.-С.100-104
- 2 Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Озеренко А.А., Шпирт М.Я. Основы синтеза и применения псевдогомогенных катализаторов для гидрогенизации углей и нефтяного сырья // Химия твердого топлива. - 2007. - №1. – С. 35-42.
- 3 Смирнов В.К., Ирисов К.Н., Мотов М.В. и др. Новые катализаторы легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №2.-С.18-20.
- 4 Каирбеков Ж.К., Купчишин А.И., Смағұлова Н.Т., Досмайыл Т.Ш. Шұбаркөл көмірін жартылай кокстеуден алынған шайырдың құрамы және химиялық өзгерісі // ҚазҰУ хабаршысы. Химия сериясы. – 2009. – №1 (49). – Б.129-132.

## ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

**Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смағұлова, Т.Ш. Досмайыл**

*Определена физико-химические показатели, углеводородный состав первичный смола полученный из угля месторождению Шубаркол. Разработана новая концепция переработка коксохимической смолы в присутствии суспензированных Мо-содержащих катализаторов получением качественных моторных топлив с высоким выходом.*

## RECEPTION MOTOR FUEL FROM COKE CHEMICAL PITCH

**Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, T.S. Dosmal**

*Witch received of coal a deposit of Shubarkol is defined physical and chemical indicators, hydrocarbonic structure primary. The new concept processing coke chemical pitches in presence suspension Mo-containing catalysts by reception qualitative motor fuel with a high exit is developed.*

ӘОЖ 547.592:665.77

## КОКСОХИМИЯЛЫҚ ШАЙЫРДАН АЛЫНҒАН ӨНІМНІҢ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

**Ж.Қ. Қайырбеков, Н.Т. Смағұлова, Т.Ш. Досмайыл**

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті. Химия факультеті. Алматы.  
nazym.smagulova@mail.ru**

*Коксохимиялық шайыр дистилляттарын 0,05 мас. %  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  катализаторы қатысында гидрлеу арқылы ароматты, нафтенді көмірсутектерге бай сұйық отын алу мүмкінділігі көрсетілді.*

Коксохимиялық шайырдан алынатын мотор отындарының шығымын, сапасын арттыруда және өңдеу қалдықтарынан сапалы өнімдер алуда жаңа ұтымды каталитикалық процестерді қолданудың практикалық құндылығы жоғары болып табылады. Қазіргі таңда қоршаған ортаны аз ластайтын жеңіл мұнай өнімдеріне және сапалы химиялық өнімдерге деген сұраныстардың артуы көмірсутекті шикізаттарды терең өңдеу процестерін дамытуды талап етеді. Шикізат ретінде көмірлі дистилляттарды пайдаланғанда, сондай-ақ мұнай фракциясындағы О-, N-, S- құрамды және қанықпаған қосылыстарды жою үшін мұнай өңдейтін өнеркәсіптерде гидроизомеризация және гидрокрекинг, гидротазалу сияқты каталитикалық процестерді қолдану өзекті мәселе екені белгілі. Химия және мұнай өңдейтін өнеркәсіптерде көбінесе Ni- Реней және никель-алюминий құймасының негізіне модифицирленген қаңқалы катализаторлар қысқа көміртек-көміртек байланыстарын гидрлеуде, >C=O- топты, нитро-, нитроза және басқа азот қосылыстарын тотықсыздандыруда, ароматты сақинаны, гетероциклді қосылыстарды гидрлеуде, десульфирлеуде, дегалоидтауда, гидрогенолиз және циклизация және т.б. реакцияларда активті болып саналады /1-3/.

Коксохимиялық шайырдан  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  катализаторы қатысында алынған бензин фракциясының құрамында ароматты көмірсутектердің және оттегі құрамды қосылыстардың мөлшері төмендегенімен мотор отынына қойылатын талаптарды қанағаттандырмайды. Сол себептен шайырдан алынған сұйық өнімдерді тікелей мотор отыны ретінде қолдануға болмайды.

Сондықтанда шайыр дистилляттарын одан әрі химиялық өңдеуді қажет етеді.

Зерттеу барысында алдымен инфрақызыл спектрлік анализ нәтижелерінің көмегімен алынған үлгілердің химиялық құрамдары анықталды. Коксохимиялық шайырдан катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясымен құрамымен салыстырғанда 1100-1300 см<sup>-1</sup> аймағы және 113,0 см<sup>-1</sup> аймағында (СОС) жай эфирлердің, 1230-1160 см<sup>-1</sup> аймағында тиокарбонил С=S тобын беретін ауытқулар тән /4/.

Топтық көмірсутектік анализ көмегімен сұйық өнімдер құрамындағы көмірсутектерді парафинді, ароматты, нафтенді көмірсутектер топтарына біріктіре отырып, жеңіл анықтауға болады. Бірақ бензин фракциясының құрамын топтық анализ көмегімен зерттеу жеткіліксіз. Сондықтан бензин фракциясының жекелеме көмірсутектік құрамы газды-хроматографиялық анализ арқылы анықталды.

Зерттеу нәтижелері бойынша парафинді көмірсутектер мөлшері 55,4 мас. % -дан 8,06 мас. %-ға, олефиндер 2,30 мас. % -дан 1,0 мас. %-ға төмендеген. Соның ішінде октан, нонан, гексадекан сәйкесінше 3,77 мас. %, 2,95 мас. % және 1,34 мас. % жоғарлаған. Гептан, нонадекан, додекан, октадекан жоғалған. Ал изопарафиндер 10,14 мас. % -дан 28,9 мас. %-ға, ароматты көмірсутектер 17,2 мас. % -дан 50,09 мас. %-ға, нафтендер 1,4 мас. % -дан 3,00 мас. %-ға артқан.

Циклоолефиндер мөлшері катализатор қатысында алынған бензин фракциясында 0,48 мас. % -дан 1,84 мас. %-ға артқан. Бұл өз кезегінде гидрогендеу барысында циклену процесінің жүргендігін дәлелдейді.

Хроматографиялық анализ катализатор қатысында алынған бензин фракциясының құрамдарында катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясымен салыстырғанда парафин, нафтен және олефин көмірсутектерінің мөлшерінің өзгерісін нақтылады. Яғни коксохимиялық шайыр дистилляттарының физика-химиялық сипаттамаларының өзгерісіне макромолекулалардың терең деструкцияға ұшырауы әсер ететіндігі көрсетілді.

Алынған өнімдердің жекелеме және топтық көмірсутектік құрамы туралы мәліметтер катализдік гидрогендеу процесінің жүру бағыты туралы қосымша мағлұматтар береді. Коксохимиялық шайырдың қайнау температурасы 180°C дейінгі, 180-250°C және 250-320°C дистилляттарының хроматограммалары түсірілді.

Катализатор қатысында коксохимиялық шайырды гидрленгеннен кейінгі үлгінің хроматографиялық зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, бензин фракциясының құрамындағы өзгерістерді байқауға болады. Суспензияланған Ni-құрамды катализаторында гидрленген шайыр дистилляттарының топтық көмірсутектік құрамы және физика – химиялық қасиеттері 1 кестеде берілген.

1 кесте - Суспензияланған Ni - құрамды катализаторында гидрленген шайыр дистилляттарының топтық құрамы және физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Дистилляттық фракциялар		
	80 - 180 <sup>0</sup> С	180 - 250 <sup>0</sup> С	250 - 320 <sup>0</sup> С
Катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясы			
Тығыздық, 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup>	1,01	1,08	1,23
Сыну көрсеткіштері n <sub>d</sub> <sup>20</sup>	1,6558	1,5923	1,6725
Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	55,4	14,3	14,2
Изопарафин	10,14	14,65	15,75
Ароматты	12,7	10,4	7,40
Нафтен	1,4	7,85	6,98
Олефиндер	2,3	3,08	1,44
Циклоолефиндер	0,48	0,32	0,36
Күкірт мөлшері, %	0,07	0,09	0,05
Иоттық сан J <sub>2</sub> /100 отын	43,5	53,04	43,04
0,05 мас. % Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O			
Тығыздық, 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup>	0,94	0,98	1,12
Сыну көрсеткіштері n <sub>d</sub> <sup>20</sup>	1,5556	1,5570	1,5630
Көмірсутектік топтық құрамы, %			

Парафин	8,06	16,9	17,8
Изопарафин	18,9	12,2	12,4
Ароматты	50,9	35,5	40,40
Нафтен	3,0	3,25	3,03
Олефиндер	3,0	1,08	1,42
Циклоолефиндер	1,0	1,02	1,06
Күкірт мөлшері, %	0,02	0,02	0,05
Иоттық сан $J_2/100$ отын	36,4	40,8	22,4

Кестеде көрсетілгендей, шайыр дисилляттарынан алынған бензин фракциясы көмірсутектердің күрделі қоспасы болып табылады. Катализатор қатысынсыз шайыр дистилляттарының тығыздығы мен сыну көрсеткіштері қайнау температурасы жоғарлаған сайын үлкен мәнге ие. Бұл жоғарғы температурада қайнайтын фракциялардың құрамында ауыр көмірсутектердің болуымен және шайырдың терең өзгерске ұшырамауымен байланысты. Катализатор қатысынсыз алынған 80-180<sup>0</sup>С аралығындағы фракциясының құрамындағы күкірт мөлшері: 0,07 мас.%, 180-250<sup>0</sup>С аралығындағы фракцияда 0,09 мас.%, 250-320<sup>0</sup>С аралығындағы фракцияда 0,05 мас.% тең. Ал 80-180<sup>0</sup>С аралығындағы фракцияның иод саны үшін 43,5, 180-250<sup>0</sup>С аралығындағы фракция үшін 53,04, 250-320<sup>0</sup>С аралығындағы фракция үшін 43,04 тең.

Коксохимиялық шайыр дистилляттарының тығыздығы мен сыну көрсеткіштері қайнау температурасы жоғарлаған сайын үлкен мәнге ие. Бұл жоғарғы температурада қайнайтын фракциялардың құрамында ауыр көмірсутектердің болуымен және шайырдың терең өзгерске ұшырамауымен байланысты.

Коксохимиялық шайырды тікелей айдаудан алынған 80-180<sup>0</sup>С аралығындағы фракциясын 0,05 мас. % Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O катализаторында алынған дистиллятпен салыстырғанда бензин фракциясында ароматты көмірсутектер 12,7 мас.% -дан 50,9 мас.% -ға ал изопарафин 10,14 мас.% -дан 18,9 мас.% -ға артқан, ал нафтен 1,4 мас.% -дан 3,0 мас.% -ға, қанықпаған көмірсутектер 2,3 мас.% -дан 1,0 мас.% -ға төмендеген. Циклоолефиндер 0,48 мас.% -дан 1,0 мас.% -ға артқан. Бұл өзгерістерді 0,05 мас. % Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O катализаторында гидрокрекинг, изомеризация, циклизация реакцияларының жүруімен түсіндіруге болады.

Сонымен, коксохимиялық шайыр дистилляттарын 0,05 мас. % Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O катализаторы қатысында гидрлеу арқылы ароматты, нафтенге көмірсутектерге бай сұйық отын алу мүмкінділігі көрсетілді.

Бензин фракциясының топтық көмірсутектер құрамы 2 кестеде көрсетілген.

2кесте - Бензин фракциясының көмірсутектік топтық құрамы

Көмірсутектер	Катализатор қатысынсыз тікелей айдалған бензин фракциясы, мас.%	Катализатор қатысында алынған бензин фракциясы, мас.%
Парафиндер	55,4	8,06
Изопарафиндер	10,14	18,9
Ароматика	12,7	50,9
Нафтендер	1,4	3,0
Олефиндер	2,3	1,0
Циклоолефиндер	0,48	1,0
Диендер	-	-

Кестеден көрінгендей, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O катализаторында алынған бензин фракциясының құрамында парафиндер 55,4 мас. %-дан 8,06 мас. %-ға төмендеген.

Шайырлы дистилляттың құрамында полимерленуге қабілеті жоғары, тұрақсыз қанықпаған көмірсутектер болғандықтан гидрлеу нәтижесінде бұл молекулалар тұрақтандырылады /5,6/.

Сонымен «Сарыарқа Спецкокс» жауапкершілігі шектеулі серіктестігінде өңделетін (Қарағанда) «Шұбаркөл» кен орнының тас көмірін жартылай кокстеден алынған біріншілік коксохимиялық шайырдан суспензияланған катализатор қатысында стандарт талаптарыларына сәйкес ароматты, нафтен көмірсутектерге бай сұйық отын алу мүмкінділігі көрсетілді.

### Әдебиеттер

1. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Головин Г.С., Пятаев Д.А. Гидрогенизация углей Еркевецкого месторождения с получением жидкого топлива // Химия твердого топлива. – 2002. – №6. – С.40-50.
2. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др Математическое моделирование процесса гидроочистки угольных дистиллятов в присутствии широкопористых катализаторов // Химия твердого топлива. – 1985. – №3. – С.90-98.
3. Шахтактинский Т.Н., Бахманов М.Ф. Методы оптимизации процессов химической технологии с программами для ЭВМ. – Баку, 1985. – 260 с.
4. Каирбеков Ж.К., Досмайл Т.Ш., Купчишин А.И., Аубакиров Е.А., Мылтыкбаева Ж.К., Канжархан Е. Переработка смол, полученных полукоксованием // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2008. – № 1(49). – С. 176-179.
5. Малолетнев А.С., Мазнева О.А., Кричко А.А. Получение моторных топлив из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов // Химия твердого топлива. – 1996. – №3. – С.88-95.
6. Юлин М.К., Малолетнев А.С., Еремина А.О. Гидроочистка обесфеноленных продуктов ожижения угля // Химия твердого топлива и масел. – 1986. – №4. – С.10-12.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ КОСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

**Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смагулова, Т.Ш. Досмайл**

*Гидрирование дистиллятов коксохимической смолы в присутствии 0,05 мас. %  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  катализатора показал возможность получение жидких продуктов богатым ароматическими и нафтеновыми углеводородами.*

### RESEARCH OF STRUCTURE OF PRODUCTS OF COKE CHEMICAL PITCH

**Z.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, T.S. Dosmail**

*Hydrogenation of distillates coke chemical pitches in the presence of 0,05 mass. %  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  the catalyst has shown possibility reception of liquid products rich aromatic and naphthenic hydrocarbons.*

**УДК 665.5.9:621.725.11**

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОКАЛИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА НА АТЫРАУСКОМ НПЗ

**Ф.Б. Кайрлиева, А.С. Буканова, Г.А. Оразова**

**РГКП Атырауский институт нефти и газа, Республика Казахстан, г. Атырау, пр. Азаттык, 1, [kairlieva.fazi@mail.ru](mailto:kairlieva.fazi@mail.ru)**

*Процесс прокалики представляет собой сложную физико-химическую систему. Физико-химические процессы, протекающие в прокалочной печи, чрезвычайно сложные и большинство известных закономерностей установлены на качественном уровне и носят приближенный характер. Эффективным подходом, позволяющим решить проблемы процесса прокалики нефтяных коксов, является использование методов математического моделирования для анализа статических режимов прокалики нефтяных коксов во вращающейся печи*

Математическое моделирование в последнее время становится все более эффективным методом научного исследования, основанном на познании изучаемого химико-технологического объекта с помощью математической модели - системы уравнений, связывающих его химические, тепловые, гидродинамические, конструктивные и другие параметры /1, 2/.

Основу любой моделирующей компьютерной системы составляет математическая модель процесса, полученная на основе корреляционных, статистических, физико-химических и других закономерностей. Наибольшей надежностью обладают модели, основанные на фундаментальных законах химической технологии.

Прокаливание углеродных материалов – базовый процесс производства нефтяных коксов для цветной металлургии, электродной и резиновой промышленности, производства удобрений и поэтому его оптимизация является актуальной задачей. Метод математического моделирования