

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЕЙ ЕРКОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЖИДКОГО ТОПЛИВА

Ма Фэн Юнь, доктор PhD;
Есенбаева К.К., магистрант; Мукушева Г.К., магистрант;
Байкенов М.И., д.х.н., профессор; Байкенова Г.Г., д.х.н., профессор
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

По характеру исходного материала в Ерковецком месторождении выделяются 2 группы углей: гумусовые и сапропелево-гумусовые сложного петрографического состава. Обращают на себя внимание относительная обводненность пород и углей ($W^r = 3,6-3,6$), невысокая зольность углей (16,9- 17,4%) и низкое содержание серы.

Опыты по гидрогенизации проводили во вращающемся автоклаве с объёмом 0,5л при $t=425-450^\circ\text{C}$ с использованием угля, предварительно высушенного до остаточного содержания влаги $<0,5\%$ и измельчённого в вибромельнице (частота колебаний 1500 мин^{-1} амплитуда 3,5мм) в течении 20мин до класса 0,1 мм (80%), в смеси с пастообразователем (соотношение 1:1), в качестве которого применяли технический тетралин и высококипящий остаток атмосферной перегонки нефти. Автоклав с загрузкой углемасляной пасты продували азотом и заполняли водородом при начальном давлении 1,8 МПа (в присутствии тетралина), 5,0 и 7,5 МПа (в присутствии нефтяного пастообразователя). Рабочее давление водорода составляло 10 и 15 МПа; скорость нагрева и охлаждения автоклава $5^\circ\text{C}/\text{мин}$; продолжительность опытов 120 мин. В экспериментах применяли электролитический водород чистой 99,0-99,5 об.% (остальное азот с примесью кислорода).

Результаты гидрогенизации угля при 425°C в присутствии различного количества тетралина и варьировании давления процесса представлены в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1- Результаты гидрогенизации угля Ерковецкого месторождения в смеси с тетралином при 425°C ($\tau=2\text{ч}$; 2,0% S; 2,0% лигнина; уголь:тетралин=1:1; 0,05% Мо в расчёте на уголь)

Показатель	Давление, МПа		
	10,0 (без лигнина)	10,0 уг:тет = 1:1	15,0
Степень превращения ОМУ, масс. %	50,5	70,7	72,4
Выход продуктов, мае. % от угля: Жидкие (растворимые в бензоле)	37,4	62,1	62,7
Газ	6,3	3,6	8,6
Вода	3,6	3,2	3,4
Твёрдый остаток	53,9	22,1	26,7
Расход газообразного водорода на реакции, масс. %	1,2	1,0	1,4
Степень превращения тетралина в нафталин, масс. %	23,2	39,7	66,0

Выход жидких продуктов составил около 60%, твёрдого остатка (не превращённый уголь +зола) - 25%, остальное газ и вода (в соответствии с таблицей 2).

Таблица 2 - Характеристика первичных угольных продуктов гидрогенизации угля Ерковецкого месторождения

Показатель	Фракция с ($\mu\text{м}$, $^\circ\text{C}$)			
	До 180	180-360	300-400	Выше

	(Бензиновая)	(дизельная)	(компонент пастообраз)	400 (комп. Пастообр.)
Плотность при 20°C, г/см ³	0,7984	0,8746	0,9361	0,9686
Показатель преломления	1,4519	1,4960	1,5255	-
Содержание, об. % - фенол	3,5	9,9	1,2	-
- Азотистых оснований	5,3	7,3	1,5	-
- йодное число топлива	15,7	7,2	4,7	-
Групповой у.в состав, Пасс. % - парафиновые - нафтеновые	70,5	36,0	48,0	-
- ароматические	22,5	60,0	50,0	-
- непредельные	7,0	4,0	2,0	-
Элементный состав, масс. % -С	81,63	83,81	85,92	87,74
-Н	13,74	12,79	11,48	1
- S	1,20	1,40	2,00	1,31
	0,51	0,49	0,60	1,09
- О (по разности)	3,9	1,51	-	-
Коксовое число по Конрадсону,	--	-	-	41,3
Содержание асфальтенов, масс. %	-	-	-	4,3

Таким образом, при полной переработке угля Ерковецкого месторождения Амурской области может быть получено до 45% высококачественных компонентов моторного топлива при соотношении бензин: дизельное топливо=1:2.

Каталитическая гидрогенизация угля Куньминского месторождения в периодическом и проточном режимах

Начальной стадией ожижения является превращение органической массы угля в асфальтены, представляющие собой высокомолекулярные соединения ароматической природы и содержащие большое количество гетероатомов. Образующиеся радикальные фрагменты могут затем либо полимеризоваться, либо, присоединяя водород, превращаться в стабильные продукты. Селективность данных процессов определяется природой катализаторов. Катализаторы, обладающие гидрирующей активностью, ускоряют реакции образования легких углеводородов. Катализаторы кислотного типа могут способствовать протеканию нежелательных реакций поликонденсации и полимеризации, приводящих к образованию высокомолекулярных продуктов. Одним из основных недостатков современных технологий каталитической гидрогенизации использующихся в нефтеперерабатывающей промышленности, а также высокого давления водорода.

В качестве катализатора для процесса гидрогенизации угля был использован термостойкий природный цеолит и боксит - 195. При

гидрогенизации угля без катализатора выход жидких продуктов составляет 37,7%. В присутствии катализаторов выход жидкого продукта (ЖП) возрастает на 10,0%. Наибольший выход ЖП наблюдается в случае цеолита.

С целью подбора оптимальных условий гидрогенизации угля изучено влияние природы катализатора, времени гидрирования, температуры, соотношения уголь (У) : пастообразователь (ПО) на степень ожижения. Как показывают результаты исследования, с увеличением количества катализатора от 0,34 до 0,67 г выход ЖП увеличивается на 11%, дальнейшее увеличение навески

катализатора способствует более глубокой деструкции, за счет чего увеличивается выход газообразных продуктов.

Длительная гидрогенизация в условиях эксперимента сопровождается выделением большого количества газообразных продуктов и образованием полукокса, за счет чего происходит уменьшение суммарного выхода ЖП.

Наибольшее влияние на выход ЖП оказывает температура процесса. Максимум выхода моторных топлив приходится на температуру 693К, затем выход ЖП снижается. Это, по-видимому, связано с углублением процесса крекинга, о чем свидетельствует выход газообразных продуктов и легкокипящей фракции.

С повышением соотношения У:ПО от 1:1 до 1:2 выход ЖП увеличивается на 13%. Дальнейшее увеличение соотношения У : ПО не оказывает существенного влияния на выход ЖП. По-видимому, это связано с тем, что для гидрогенизации угля достаточно водорода, содержащегося в удвоенном количестве ПО. Использование дешевых природных доноров водорода позволяет получать ЖП из угля в относительно мягких условиях без применения молекулярного газообразного водорода, что существенно упрощает общую схему производства, так как исключается стадия получения водорода.

Таким образом, показано, что оптимальными условиями гидрогенизации угля являются: количества катализатора 0,67г, время гидрирования 15 мин, температура 693К, соотношение У : ПО = 1 : 2 . При этих условиях выход ЖП составил 47,5% в расчете на органическую массу пасты.

При этих оптимальных условиях проведено гидрирование угля в проточной установке колонного типа и был составлен материальный баланс процесса гидрогенизации угля (в соответствии с таблицей 3).

Таблица 3

Материальный баланс гидрогенизации угля (У= 1час-1, Р= 4 МПа, Т= 693 К, Кт цеолит, уголь : пастообразователь 1 : 1,3)

Взято	г	Масс. %	Получено	г	Масс.%
Угольная паста, в том числе:	3450	95,8	Г гидрогенизат (жид. пр-ты)	2582,3	70,7
Уголь	1500	41,7	В том числе до 473 К	701,3	19,2
Пастообразователь	1950	54,1	473-623 К	639,2	17,5
			623К и выше	1241,8	34,0
Катализатор	145	4,2	твёрдые пр-ты	461,6	14,1
			газ	361,7	9,7
			вода+потери	189,4	5,5
Всего	3595	100	всего	3595	100

Гидрогенизат, полученный при ожигении угля, является сложной смесью углеводородов. Информация об индивидуальном и групповом углеводородном составе получаемых продуктов может дать дополнительные сведения к пониманию структуры угля в процессе каталитической гидрогенизации. Групповой углеводородный состав бензиновой фракции приведены в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4

Углеводородный состав бензиновой фракции

Углеводороды	Содержание углеводородов, %			
	В отсут-ии Кт	Кт цеолит	Кт боксит	Кт цеолит:боксит (2:1)
Парафины	40,4	35,8	36,0	37,4
Изопарафины	9,8	26,3	13,7	22,0
Ароматика	18,4	25,0	23,6	20,3
Нафтены	19,0	14,2	16,0	8,8

Олефины	11,8	8,1	9,6	10,2
Циклоолефины	0,5	0,6	0,6	1,3
Диеновые	0,1			

Содержание парафиновых углеводородов в отсутствие катализатора составило 40,4%, изопарафиновых углеводородов 9,8%. В присутствии катализаторов видно небольшое уменьшение парафиновых углеводородов и значительное увеличение изопарафиновых углеводородов. Обнаружены 30 видов двух-, трех-, четырехзамещенных изопарафиновых углеводородов. Содержание ароматических углеводородов, определяющих октановое число бензина в отсутствие катализатора составил 18,4%. Этот же показатель на цеолите увеличился до 25,0%, а на бокситном катализаторе до 23,6%. Октановое число бензиновой фракции без катализатора составило 57,5; а в присутствии катализаторов цеолита и боксита повысилось до 69,4 и 68,7 соответственно. Кроме того, при гидрогенизации угля на цеолите происходит снижение количества олефиновых углеводородов от 11,8% до 8,1%.

Таким образом, применение катализатора приводит к более глубокой деструкции органической массы угля и образованию довольно сложных по составу смесей органических веществ различных классов.

КАВИТАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Ма Фэн Юнь, доктор PhD;

Есенбаева К.К., магистрант; Муکشева Г.К., магистрант; Байкенов М.И., д.х.н., профессор;
Байкенова Г.Г., д.х.н., профессор; Татеева А.Б., к.х.н.; Сатыбалдин А.Ж., к.х.н.; Матаева А.Ж.,
магистр

Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

Н-алканы являются основным компонентом многих фракций нефти. Они относятся к термически и термодинамически стабильным органическим соединениям. Расщепление их на катализаторах имеет высокую энергию активации, следовательно, идет со значительной скоростью только при повышенных температурах. Превращения насыщенных углеводородов достаточно хорошо характеризуют условия реакции гидропереработки и поэтому в исследованиях им уделяется большое внимание.

Анализ из литературных источников показывает, что в настоящее время применение алюмосиликатных микросфер в качестве перспективного сырья для получения на их основе катализаторов, способных функционировать в условиях воздействия агрессивных сред и высокой температуры, пользуется все большим спросом. Так как благодаря своим уникальным свойствам (структурным, физико-химическим), они широко используются в составе катализаторов для гидропереработки различных нефтяных фракций. Поэтому в данной работе исследовалось влияние каталитических свойств сферического катализатора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ на кавитационную обработку гексана.

Для исследования влияния сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ на выход продуктов модельного объекта – гексана при кавитационной обработке эксперименты проводили с помощью ультразвукового диспергатора с емкостью 50 мл. Предварительно перемешанные исходные компоненты (количество гексана – 50 мл, количество добавляемого катализатора – 1%) обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе 10 мин. Хроматограммы гексана после кавитационной обработки в присутствии сферического катализатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

На дифрактограмме (рисунок 1) образца наблюдается гексагональный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит).