

ческой безопасности и т.д.), с учетом важности локальных критериев и наложенных ограничений. Для решения этой задачи ЛПП используется пакет моделей объекта, алгоритмы решения задач математического прогнозирования (задач ПР) и при необходимости база знаний и данных, блок объяснения решения и т.д. Блок пакет моделей содержит различные модели, отдельные элементы производственной системы, объединенные в единый пакет, позволяющий моделирование работы объектов в целом.

Интерфейс предназначен для обеспечения удобного диалогового режима работы пользователя с системой при управлении объектом, а также при реализации ряда других функций СПР.

References

1. *Ermol'yev Yu.M.* The methods of stochastic programming. — М.: Science, 1976.
2. *Kolesnikov I.V.* Modeling and optimization of oilrefining process. — М.: MiNiGP, 1982.
3. *D'yako A.G.* Systems mathematic modeling. — М.: Metallurgy, 1993.
4. *Petrov A.A., Potelov I.G., Shokolin A.A.* The experience of mathematic modeling of economics. — М.: Energoatomizdat, 1996.
5. *Timofeev V.S., Serafimov L.A.* The principles of technology of organic and petrochemical synthesis. — М., 1992.
6. *Lapshennikov G., Polotsky L.M.* Automation of productive processes in chemical industry. — М., 1988.

УДК 662.74:552.578

Каталитическая гидрогенизация четырехкомпонентной модельной системы полиароматических углеводородов

Catalytic hydrogenation of four-component model system of polyaromatic hydrocarbons

Ма Фэн-Юнь¹, Байкенов М.И.², Гудун К.А.²

¹Синьцзянский университет, Урумчи, КНР (E-mail: ketoenol@mail.ru);

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

Мақалада антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен модельді қоспасының темір катализаторлары қатысуымен каталитикалық сүтөктендіру үдірісі суреттелген. Бұл модельді жүйе үшін ең тиімді катализатор гидрогенизаттағы гидридтеу өнімдерінің шығуына қарай белгіленген. Полиароматты көмірсүтөкті модельдік жүйенің төрткомпонентті каталитикалық гидрогенизациясы, каталитикалық сүтөктендіру реакцияларының нәтижесінде алынған өнімдері хромато-масс-спектрометрия әдістері арқылы анықталған.

It was described the process of catalytic hydrogenation of the anthracene–benzothiophene–diphenyl–phenanthrene model system in the presence of catalysts based on iron. It is established the most effective catalyst for this model system from the position of the hydrogenation products yield. It was also established the catalyst at the presence of which the model mixture of anthracene–benzothiophene–diphenyl–phenanthrene gave the lowest yields of target products. There were identified the reaction products obtained in the process of catalytic hydrogenation by the Gas chromatography-mass spectrometry method.

В последние десятилетия существенно возрос интерес к разработке и промышленному осуществлению процессов получения синтетических жидких топлив из твердых горючих ископаемых. Поскольку настоящий период характеризуется истощением запасов и удорожанием добычи нефти, возврат к уже известным технологиям (но современного уровня) получения искусственных жидких топлив, в том числе и деструктивной гидрогенизацией углей, сланцев и тяжелых нефтяных остатков, является весьма своевременным и актуальным, учитывая их значительные разведанные запасы и экономическую выгоду более квалифицированного их использования.

Так как гидрирование и разложение углеводородов являются важнейшими из реакций твердых горючих ископаемых, то для разработки теории и технологии гидрогенизации твердых горючих ископаемых и установления принципов управления этим процессом изучается превращение индивидуальных углеводородов и гетероатомных соединений, моделирующих вещества органической массы углей, в среде водорода [1–3].

Ранее были приведены результаты исследования процесса гидрогенизации модельных смесей антрацен–фенантрен, а также антрацен–бензотиофен в присутствии гетерогенных каталитических добавок на основе сульфида железа [4, 5].

Для проведения эксперимента были взяты четыре модельных соединения — антрацен, бензотиофен, дифенил и фенантрен. В качестве каталитических добавок использовали пирит, оксид железа и катализатор производства фирмы «Shenhua» (табл. 1).

Гидрогенизацию смеси проводили в реакторе высокого давления с внутренней мешалкой (автоклаве) емкостью 0,05 л при температуре 400 °С, начальном давлении газа 6,0 МПа и продолжительностью 60 минут.

Смесь антрацена, бензотиофена, дифенила и фенантрена предварительно перемешивали, а затем приготовленную массу помещали в автоклав. Затем его закрывали, продували водородом и давали избыточное давление водорода. Автоклав нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. После эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, состав продуктов реакции определяли методом хромато-масс-спектрометрии.

Т а б л и ц а 1

Условия гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен

№ опыта	Модельная смесь, г				Катализатор, г		
	Антрацен	Бензотиофен	Дифенил	Фенантрен	Fe ₂ O ₃	FeS ₂	Shenhua
1	1	0,5	0,5	0,5	–	–	–
2	1	0,5	0,5	0,5	–	0,06	–
3	1	0,5	0,5	0,5	0,06	–	–
4	1	0,5	0,5	0,5	–	–	0,06

Чтобы оценить селективность катализаторов относительно целевых продуктов, сначала провели гидрогенизацию модельной системы антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен в отсутствие таковых (табл. 1). Результаты эксперимента показали, что основными являются продукты крекинга (около 61 %). Продукты гидрирования составили 38 % (табл. 2).

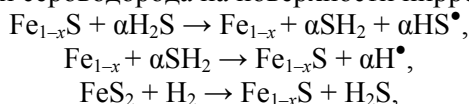
Т а б л и ц а 2

Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен (без катализаторов, опыт № 1)

Название соединения	Содержание, %
<i>1</i>	<i>2</i>
1,2-Диметилбензол	0,69
Бензотиофен	0,93
2-Метилтетралин	2,78
1-Метилтетралин	2,73
1,5-Диметилтетралин	0,67
2-Метилнафталин	0,50
Циклогексилбензол	6,22
2-Этилнафталин	34,05
1,5-Диметилнафталин	0,64
2,6-Диметилтиофенол	0,50
1,2-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	0,29
1-Пропилнафталин	0,28
Нафталин	0,59
2-Метилдифенилметан	3,71
6-Бутил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	0,18
1,2,3,4-Тетраметилнафталин	1,18

1	2
2-Бутилнафталин	1,66
2-Метил-1,1'-дифенил	5,07
2,2'-Диметилдифенил	7,76
9,10-Дигидроантрацен	1,51
4-Метилдибензотиофен	4,21
1,2,3,4-Тетрагидроантрацен	23,67

На основе литературных данных [2, 5] известно, что сульфиды железа типа пирит, перротин и другие могут быть использованы в качестве активных каталитических добавок, например, в процессах деструктивной гидрогенизации твердого и тяжелого углеводородного сырья (уголь, сланцы, торф, тяжелые нефтяные остатки и тяжелые нефти). Высокий каталитический эффект сульфидов железа по-видимому связан с диссоциацией сероводорода на поверхности пирротина по следующей схеме:



где образующиеся радикалы типа HS^\bullet и H^\bullet являются гидрирующими агентами.

Однако из таблицы 3 видно, что при добавлении в полиароматическую систему сульфида железа в качестве катализатора выход продуктов гидрирования не только не увеличился, но в разы уменьшился (с 38 до 7 %). Выход продуктов крекинга также изменился и составил 30 %.

Таблица 3

Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен (катализатор FeS_2 , опыт № 2)

Название соединения	Содержание, %
2,6-Диметилтиофенол	1,4
Нафталин	2,0
Бензотиофен	5,6
2,3-Дигидробензотиофен	1,6
1-Метилнафталин	6,7
Дифенил	32,2
2-Этилнафталин	5,5
1-Метил-4-фенилметилбензол	3,0
2-Бутилнафталин	0,7
1-Метилдифенил	4,4
2,2'-Диметилдифенил	5,6
9,10-Дигидрофенантрен	2,0
Транс-1,2-дифенилэтилен	0,8
1,2,3,4-Тетрагидроантрацен	3,7
Антрацен	23,7
Фенантрен	1,4

Ранее было показано, что состав искусственной смеси, состоящей из двух-, трех- и четырёхкольчатых углеводородов (нафталин, антрацен и пирен), изменяется в ходе гидрогенизации в присутствии катализаторов на основе железа. Было также установлено, что антрацен быстрее гидрируется, в отличие от пирена. В продуктах высокотемпературного гидрирования полициклических ароматических систем преобладают смешанные нафтоароматические углеводороды с одним, максимум, двумя, нафтеновыми кольцами [2].

Добавление в модельную систему катализатора оксида железа привело к незначительным изменениям. Содержание продуктов крекинга в гидрогензате уменьшилось на 1,5 % и составило 59,4 %, а продуктов гидрирования незначительно увеличилось и составило 40,2 % (табл. 4).

Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен (катализатор Fe₂O₃, опыт № 3)

Название соединения	Содержание, %
1,2-Диметилбензол	1,22
Бензотиофен	0,43
2-Метилтетралин	3,06
1-Метилтетралин	2,09
1,5-Диметилтетралин	0,50
2-Метилнафталин	0,35
Циклогексилбензол	6,53
2-Этилнафталин	30,23
1,5-Диметилнафталин	0,71
2,6-Диметилтиофенол	1,13
1,2-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	0,24
1-Пропилнафталин	0,26
Нафталин	0,50
2-Метилдифенилметан	4,25
6-Бутил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	0,18
1,2,3,4-Тетраметилнафталин	1,33
2-Бутилнафталин	1,54
2-Метил-1,1'-дифенил	5,28
2,2'-Диметилдифенил	7,89
9,10-Дигидроантрацен	1,91
4-Метилдибензотиофен	4,70
1,2,3,4-Тetraгидроантрацен	25,71

Катализатор, разработанный фирмой «Shenhua», является нанокатализатором. В настоящее время он проходит промышленные испытания во Внутренней Монголии (КНР) на заводе производительностью 6 млн. т в год жидких продуктов из угля [6].

Результаты экспериментов гидрогенизации смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен с использованием нанокатализатора показали, что концентрация продуктов гидрирования составила 44,8 %, а продуктов расщепления — 53,8 % (табл. 5).

Таблица 5

Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен (катализатор Shenhua, опыт № 4)

Название соединения	Содержание, %
1	2
1,2-Диметилбензол	0,83
Бензотиофен	1,23
2-Метилтетралин	4,16
1-Метилтетралин	3,61
1,5-Диметилтетралин	0,69
2-Метилнафталин	0,28
Циклогексилбензол	7,61
2-Этилнафталин	31,01
1,5-Диметилнафталин	0,63
2,6-Диметилтиофенол	0,55
2-Изопропилнафталин	0,38
1,2-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	0,20
Нафталин	0,64
2-Метилдифенилметан	3,09
1,2,3,4-Тетраметилнафталин	1,69
2-Бутилнафталин	1,21

1	2
2-Метил-1,1'-дифенил	4,54
2,2'-Диметилдифенил	5,90
9,10-Дигидроантрацен	1,09
4-Метилдибензотиофен	3,07
1,2,3,4-Тетрагидроантрацен	27,39

Таким образом, при рассмотрении селективности катализаторов в отношении продуктов гидрирования установлено, что наиболее эффективным является катализатор фирмы «Shenhua». Самым неэффективным катализатором для модельной системы антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен является пирит железа, так как выход целевых продуктов в разы меньше, чем при использовании других катализаторов или же при проведении гидрогенизации без катализаторов.

References

1. *Maloletnev A.S., Shpirt M.Y.* The contemporary technologies of producing liquid fuel from coals // Russian Chem. J. — 2008. — № 6. — P. 44–52.
2. *Kalechits I.V.* Coal liquefaction modeling. — M.: IVTAN, 1999. — 229 p.
3. *Lipovich V.T., Kalabin G.A. et al.* Chemistry and processing of coal. — M.: Chemistry, 1988. — 336 p.
4. *Ma Feng Yun, Yuang Ven et al.* Effect of the nature of the catalyst in the hydrogenation of model compounds anthracene–benzothiophene // Bulletin of KazNU named after Al-Farabi. — 2009. — № 3. — P. 92–98.
5. *Vogan D.* Chemistry of sulfide minerals. — M.: World, 1981. — 576 p.
6. *Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng Yun.* Hydrogenation of a Model Mixture of Anthracene with Benzothiophene // Solid Fuel Chemistry. — 2010. — Vol. 44. — № 6. — P. 419–422.