

Ма Фэн Юнь¹, Ж.С.Ахметкаримова², М.И.Байкенов²,
А.Б.Татеева², М.Г.Мейрамов³, Б.Тулебаева⁴

¹Синьцзянский университет, Урумчи, КНР;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

³Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда;

⁴Костанайский государственный университет

E-mail: murzabek_b@mail.ru

Влияние нанокатализатора β -FeOОН на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы

В статье представлена каталитическая переработка каменноугольной смолы. Осуществлен подбор условий протекания процесса гидрогенизации. Проведена гидрогенизация каменноугольной смолы с использованием нанокатализатора β -FeOОН в различных соотношениях в среде водорода. Изучено влияние начального водородного давления на выход продуктов в процессе реакции. Установлено наиболее эффективное соотношение каталитической добавки для гидрогенизации каменноугольной смолы.

Ключевые слова: каменноугольная смола, каталитическая переработка, процесс гидрогенизации каменноугольной смолы, нанокатализатор.

Нефтегазоперерабатывающая и углеперерабатывающая промышленность является одной из главных составляющих топливно-энергетического комплекса любого государства. Одним из перспективных и приоритетных направлений в нефтехимии и энергетике является изучение сырья топливного и химического назначения, получаемого в виде попутных продуктов в результате процессов переработки [1].

В топливно-перерабатывающей промышленности гидрогенизация твердого и тяжелого углеводородного сырья является универсальным альтернативным методом получения синтетического жидкого топлива [2]. Процесс гидрогенизации органических соединений является реакцией первого порядка и зависит только от концентрации водорода, что приводит к тому, что в процессе гидрокрекинга углеводородов могут протекать последовательные и параллельные реакции, а состав конечного продукта определяется соотношением скоростей отдельных стадий, которые зависят от условий процесса. Применение катализаторов в процессе деструктивной гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья позволяет осуществлять процесс в более мягких условиях, повысить конверсию органической массы, выход и качество дистиллируемых продуктов. Катализаторы на основе рудных материалов и шламов металлургических производств используются в процессах ожигения угля достаточно давно. Перспективными катализаторами могут служить крупнотоннажные отходы металлургической промышленности. Их применение позволяет исключить ёмкую и технически трудноосуществимую стадию выделения катализатора из шламового остатка процесса [3]. Однако каталитический крекинг и гидрокрекинг тяжелого углеводородного сырья, проводимый с использованием традиционных катализаторов, осложняется процессами отложения на поверхности катализатора кокса и соединений металлов, приводящими к его быстрой дезактивации. С целью предотвращения дезактивации катализаторов целесообразно использовать высокодисперсные катализаторы, равномерно распределенные в сырье в псевдогомогенном состоянии. Поиск новых катализаторов и разработка эффективных технологий переработки твердого углеводородного сырья и нефтяных остатков — одно из главных направлений в развитии энергетической и нефтехимической промышленности. Одной из основных задач при гидрировании тяжелого углеводородного сырья является повышение эффективности гетерогенно-каталитических реакций [4]. Следовательно, большое внимание уделяется разработке научных подходов при создании каталитических систем нового поколения, обладающих повышенной активностью и селективностью.

В связи с этим проведено исследование влияния каталитической добавки β -FeOОН на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы. Нанокатализатор получен по методике, описываемой в работе [5]. Гидрогенизацию каменноугольной смолы проводили в реакторе емкостью 0,02 л, при температуре 420 °С, начальном давлении газа 3,0 МПа и в течение 60 мин. Началом реакции считался мо-

мент достижения автоклавом рабочей температуры. Скорость нагрева автоклава составляла 10 °С в мин (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Условия проведения гидрогенизации каменноугольной смолы
в присутствии нанокатализатора β -FeOОН**

№ опыта	Каменноугольная смола, г	Катализатор		T, °C	P, МПа	τ , мин	Выход, %
		г	%				
1	20	0,1	0,5	420	3	180	88
2	20	0,2	1	420	3	180	92
3	20	0,6	3	420	3	180	82
4	20	1	5	420	3	180	78

Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, закрывали, продували водородом и давали избыточное давление водорода. Каменноугольную смолу нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. После эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся продукт разгоняли при температуре 300 °С, а состав продуктов реакции определяли хромато-масс-спектрометрическим методом анализа.

Для определения элементного состава каменноугольной смолы до и после каталитической гидрогенизации использовали разработанный метод, предложенный в работе [6]. Результаты представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Элементный состав и плотность органической массы каменноугольной смолы
до и после гидрогенизации**

Атом	n (до), %	n (после), %			
		0,5 %	1 %	3 %	5 %
H	6,9324	5,65	5,70	6,07	6,19
C	81,00	77,42	76,26	78,65	79,00
N	0,47	1,36	1,13	1,11	1,14
O	11,79	10,09	9,67	9,72	10,18
S	0,10	0,43	0,46	0,47	0,49
Mr, г/моль	1361,41	1167,10	1185,17	1164,05	1174,03
ρ_{20} , г/см ³	1,06	1,0169	0,9878	0,9797	1,0073

Результаты анализа элементного состава исследуемого объекта показывают, что при гидрогенизации органической массы тяжелой каменноугольной смолы молекулярная масса каменноугольной смолы уменьшается, что обусловлено процессами деструкции, которые сопровождаются разрушением макромолекулярных фрагментов и образованием молекул с меньшим молекулярным весом. Данный факт свидетельствует о возрастании количества низкомолекулярных соединений и увеличении выхода легких фракций. Также при увеличении времени гидрогенизации наблюдается повышение содержания водорода, т.е. водород вступает во взаимодействие со сложными ароматическими соединениями, в результате которого протекают реакции дециклизации и образуются непредельные алифатические и ароматические соединения.

Групповой состав углеводородной части каменноугольной смолы определяли адсорбционным методом с использованием высокоэффективного хроматографа Agilent Technologies 5975, спектр которого приведен на рисунке 1. Этот метод позволяет разделить вещества близкой природы и определить их количественное содержание в смеси. Анализ показал, что в исследуемой фракции содержится не менее 59 веществ. Идентификация выявила в смеси содержание углеводородов, наименования которых приведены ниже.

Для изучения влияния катализатора на результаты гидрирования каменноугольной смолы проведен сравнительный анализ экспериментальных данных выходов фракций до 300 °С, результаты которых представлены в таблице 3.

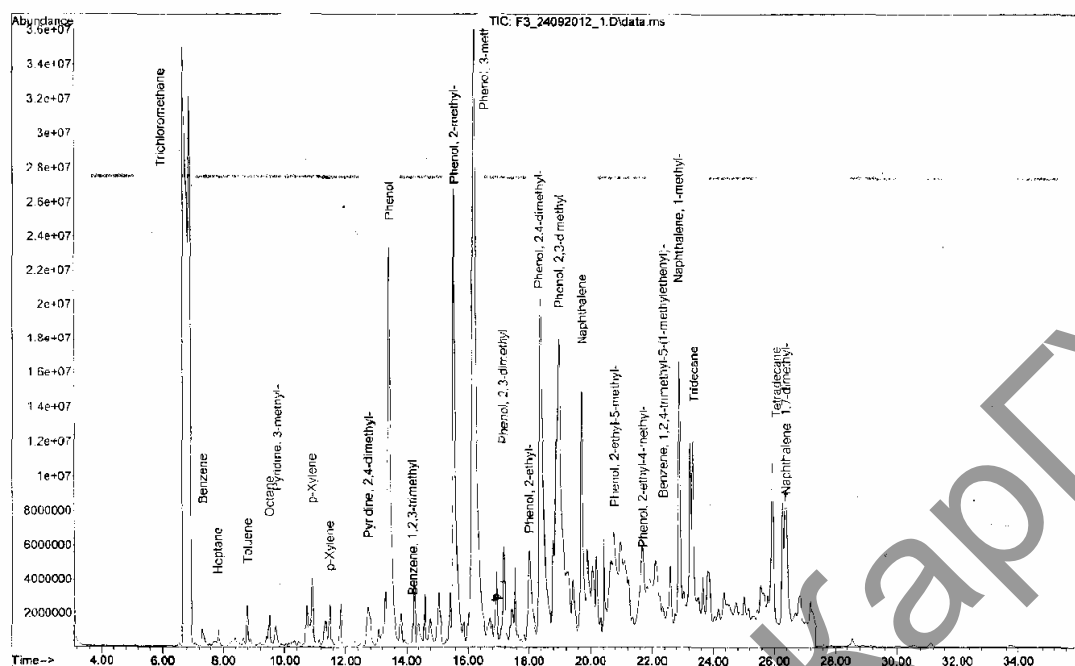


Рисунок 1. Спектр фракции 300 °С каменноугольной смолы

Таблица 3

Влияние катализатора β -FeOОН на выход фракций до 300 °С

№ опыта	Каменноугольная смола, г	Катализатор		$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
		г	%		
1	20	0,1	0,5	150	77
2	20	0,2	1	160	79
3	20	0,6	3	122	82
4	20	1	5	108	89

Таким образом, результаты исследования показывают, что применение нанокатализатора значительно увеличивает выход фракции до 300 °С с 77 % до 89 %. Наиболее наглядно это показано на рисунке 2.



Рисунок 2. Выход фракций до 300 °С

Сравнение результатов гидрогенизации каменноугольной смолы показало значительное изменение в соотношении продуктов гидрирования и гидронолиза и показателя степени конверсии в зави-

симости от соотношения катализатора. Видимо, это связано с увеличением количества кислорода в виде роста концентрации гидроксильных групп, которое говорит о связывании водорода. Количество фрагментов, содержащих четвертичный атом углерода, резко уменьшилось после проведения гидрогенизации, а количество фрагментов ($>C=$), наоборот, возросло, т.е. виден переход от более замещенных соединений к менее замещенным.

В присутствии донора водорода при различных соотношениях каталитической добавки образуется много продуктов гидрирования, т.е. механизм активации водорода состоит в диссоциации β -FeOOH, образовании водород-радикалов, которые в начальной стадии являются решающими. Образование водород-радикалов β -FeOOH изменяет полупроводниковые свойства всей системы. Так, уменьшение ширины запрещенной зоны с 0,37 до 0,27 эВ увеличивает его металлические свойства, облегчая переход электрона из зоны проводимости на акцепторный уровень, приводит к возрастанию общей проводимости системы, что аналогично действию температуры на данный минерал. С этой точки зрения, чем больше будет свободных валентностей, тем интенсивней должен идти каталитический процесс. Проводимость полупроводниковых оксидов и каталитическая активность меняются симбатно, возрастая с температурой. Повышение температуры в интервале 400–425 °С приводит к возрастанию концентрации продуктов реакции, т.е. процесс гидрирования протекает более интенсивно при высоких температурах. Данный факт связан, прежде всего, с термической деструкцией ароматических и конденсированных углеводородов и образованием более реакционно-способных радикалов, в частности водорода. Таким образом, полученные результаты адекватно описывают процесс гидрогенизации органической массы каменноугольной смолы.

Таким образом, процесс гидрогенизации протекает в основном в диффузионном режиме, т.е. лимитирующей стадией является диффузия частиц сырья в поры катализатора — внутренняя диффузия. Полученные данные свидетельствуют о том, что наноразмерный катализатор β -FeOOH является новой разработанной каталитической добавкой, использование которой позволяет проводить процесс в более мягких условиях для деструктивной гидрогенизации полициклических углеводородов.

Список литературы

- 1 Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou Sl., Liu J.Z. Advances in the study on hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction. — 2000. — P. 103.
- 2 Калечиц И.В., Липович В.Г. Химия и переработка угля. — М.: Химия, 2008. — 324 с.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium // Fuel. — 2006. — Vol. 1. — P. 148–150.
- 4 Гудун К.А., Байкенов М.И., Тусипхан А. и др. Каталитическая гидрогенизация модельных объектов в присутствии нанокатализатора β -FeOOH // Actualne problemy nowoczesnych nauk — 2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji. — Vol. 44. Fizyka, Chemia a chemiczne technologie. — Przemysł: Nauka i studia, 2012 — P. 87–91.
- 5 Ма Фэн Юнь, Ванг Венг, Байкенов М.И., Жубанов К.А., Халикова З.С. Влияние природы катализатора на гидрогенизацию модельных соединений антрацен-бензотиофен // Вестник Карагандинского ун-та. — 2009. — № 2. — С. 81–97.
- 6 Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: ГосТехИздат, 1962. — 888 с.

Ма Фэн Юнь, Ж.С.Ахметкаримова, М.И.Байкенов,
А.Б.Татева, М.Ф.Мейрамов, Б.Тулбаева

β -FeOOH нанокатализаторының тас көмір шайырының гидрогенизация процесіне әсері

Мақалада каталитикалық тас көмір шайырының қайта өңдеу үрдісі қарастырылған. Гидрогенизация процесінің жүру жағдайларының шарттары анықталған. Сутегі ортасында β -FeOOH нанокатализаторының әр түрлі қатынасындағы тас көмір шайырының гидрогенизациясы жүргізілген. Бастапқы сутегі қысымының өнім шығымына әсері зерттелген. Тас көмір шайырының гидрогенизациясын жүргізудегі каталитикалық қоспаның ең тиімді қатынасы алынған.

Ma Feng Yun, Zh.S.Akhmetkarimova, M.I.Baikenov,
A.B.Tateyeva, M.G.Meiramov, B.Tulebayeva

Influence of nanocatalyst β -FeOOH on the process of coal tar hydrogenation

The article presents the results on coal tar catalytic processing. It has been carried out selection of conditions of the hydrogenation process. Hydrogenation of coal tar using nanocatalysts β -FeOOH in different ratios in hydrogen was carried out. The effect of initial hydrogen pressure on the yield of the products during the reaction is studied. It has been found the most effective ratio of catalytic additives for coal tar hydrogenation.

References

- 1 Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou Sl., Liu J.Z. *Advances in the study on hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction*, 2000, p. 103.
- 2 Kalechits I.V., Lipovich V.G. *Chemistry and processing of coal*, Moscow: Khimiya, 2008, p. 324.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. *Fuel*, 2006, 1. pp. 148–150.
- 4 Gudun K.A., Baikenov M.I., Tusiphan A. et al. *Actualne problemy nowoczesnych nauk-2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji*, Vol. 44. Fizyka, Chemia a chemiczne technologie, Przemysł: Nauka i studia, 2012, pp. 87–91.
- 5 Ma Fan Jun, Uang Veng, Baikenov M.I., Zhubanov K.A., Khalikova Z.S. *The Bulletin of the Karaganda University*, 2009, 2, pp. 81–97.
- 6 Rybak B.M. *Analysis of oil and oil products*, Moscow: GosTechIzd, 1962, 888 p.