Букетов, Е.А.

Теория и практика ожижения угля в жидкие продукты/ Е.А.Букетов; Б.Т.Ермагамбет, С.К.Исмагулова, Г.М.Нуртазина, Б.К.Касенов, А.Т.Ордабаева, Б.Б.Туматаева //ҚарМУ хабаршысы Химия сериясы Вестник КарГУ Сер.химическая. - 2005. - с.58-60

УДК 662.75:542.941

Е.А.Букетов, Б.Т.Ермагамбет[1], С.К.Исмагулова[1], Г.М.Нургазина[1], Б.К.Касенов[2], А.Т.Ордабаева[3], Б.Б.Туматаева[4]

[1]0А0 «Акмолинский университет технологии и бизнеса», Астана;
[2]Институт фитохимии МОН РК, Караганды;
[3]ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганды;
[4]Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ В ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ

Мақалада академик Е.А.Бөкетовтың бастауымен Қазақстанда алғашқы жұмыстардың жүргізілгені жайлы айтылады. Көмірді сұйыққа айналдырудың негізгі жолдары химиялық теория тұрғысынан қарастырылған. Шұбаркөл, Майтөбе, Қаражыра көмірлерінің термодинамикалық көрсеткіштерін калориметр әдісімен анықтау арқылы алғаш рет көмірдегі H/C атомдық қатынасының көмірдің органикалық массасының сұйыққа айналуына әсері анықталған. Іргелі зерттеулердің арқасында қазіргі кезде көмірді сұйыққа айналдырудың жаңа технологиясы жасалғаны баяндалған.

The article tells that in Kazakhstan under the guidance of the academician E.A.Buketov the osientic research in liquating of coal were carried out. The ways of liquating of coal products from the point of view of theory the of thermodynamics. The temperature dependence of the thethermodynamic functions of different dolts y coal what first researched by the method of calorimetric. The influence of H/C in coal on the degree of liquating of coals. As a result of fundamental research a new ecofriendly technology of liquating of coal was worked out.

Среди многочисленных исследований, связанных с усовершенствованием процесса ожижения угля, важное место занимают поиски путей ускорения стадии ожижения органической массы. Особое внимание при этом уделяется разработке новых активных катализаторов, таких как, например, молибденовый [1], алюмокобальтмолибденовый [2], $ZnCl_2$ [3]. Основная задача состоит в том, чтобы снизить давление и температуру процесса, т.е. провести процесс в более мягких условиях. В этой связи Евней Арстанович Букетов писал: «Существуют в настоящее время сотни патентов, посвященных улучшению, совершенствованию этого способа получения синтетической нефти из угля. Предложены активные катализаторы, которые

Buketov University

позволяют снизить, например, давление до 200 и даже 100 атм... Нужно сказать, что гидрогенизация, или химическое насыщение водородом в нефтехимии и вообще в промышленности органического синтеза, — процесс распространенный, его применяют для улучшения качества углеводородов, образования и придания им соответствующих свойств» [4]. В настоящее время при переработке твердых горючих ископаемых (ТГИ) и тяжелых остатков нефтепереработки широко применяются методы, позволяющие повысить отношение H/C в продуктах ожижения по сравнению с сырьем. При этом одновременно снижается средняя молекулярная масса участвующих в реакции веществ. В результате повышения содержания водорода улучшается топливная и химическая ценность веществ, подвергающихся гидрогенизации.

Экстракция органической массы угля

При проведении экстракции уголь рассматривается как материал, состоящий из минеральной и органической части, извлекаемой органическими растворителями. Количество минеральной части падает с ростом степени метаморфизма. В практических целях экстракцию органической части проводят только из торфа и бурых углей. С помощью спирто-бензольной смеси при сравнительно низких температурах из этих ТГИ извлекают битумоидную часть, разделяемую затем на смолы и воски. Количество жидких продуктов, извлекаемых из углей, возрастает при использовании веществ — доноров водорода, кипящих при высоких температурах (фенантрен, антрацен, антраценовое масло, пек). При повышенной температуре и давлении весьма эффективен тетралин, обладающий высокой гидри-рующей способностью. Например, бициклические углеводороды C_{10} меняют свою активность в ряду дигидронафталин > тетралин > декалин, а содержание водорода в них меняется в противоположном направлении. Применение водорододонорных растворителей увеличивает выход растворимых веществ из угля за счет деструкции макромолекул минеральной части. Высокотемпературная экстракция углей под давлением является неотъемлемой частью деструктивной переработки углей в присутствии восстановителей (SRC-1)[5].

Восстановительная гидрогенизация и термическое растворение углей

Имеется два пути гидрогенизации органической массы угля: газообразным водородом (H_2) [6] и связанным водородом [7] (спирты, $CO + H_2O$, CH_4, $CO + H_2$, H_2O, алкилгалогениды, нефтяные фракции), содержащимся в составе жидкого в условиях реакции восстановителя. Эти два процесса проводят в присутствии растворителя (пастообразователя) и, как правило, катализатора. В качестве катализаторов применяют чаще всего оксиды и сульфиды металлов переменной валентности, стойкие к отравлению соединениями серы, которые могут содержаться в заметных количествах в углях. К таким катализаторам можно отнести оксиды и сульфиды молибдена и вольфрама, однако они дороги и дефицитны. В присутствии MoS_2, W_2S

Buketov university

восстановительный процесс протекает с болыним выходом жидких продуктов и соответственно с большой степенью ожижения ОМУ. Для удешевления технологии и упрощения процесса утилизации шлама ожижения чаще всего используют хотя и малоактивные, но дешевые железные катализаторы. Нами было показаио [8], что пирит и пирротин в атмосфере оксида углерода и синтез-газа являются активными катализаторами ожижения угля. При гидрогенизации углей в атмосфере синтез-газа пирит переходит в более устойчивое состояние и приводит к повышению выхода асфальтенов и масел.

Петрографические компоненты ископаемых углей существенно отличается между собой по строению, составу, физическим и химическим свойствам, а следовательно, и реакционной способности при переработке угля. Для уточнения роли петрографического состава углей при их переработке в СЖТ необходимо учитывать данные о свойствах отдельных компонентов, их изменениям при метаморфизме углей и поведении при различных воздействиях, имеющих место в процессе получения синтетических топлив. При исследовании углей Шубаркольского, Майкубенского, Каражаринского месторождения нами было показано [9], что основное влияние оказывает атомное отношение H/C C^{daf} H^{daf} в угле. Чем выше атомное отношение, тем выше степень превращения ОМУ. Этому свидетельствует еще тот факт, что нами [10] впервые методом калориметрии исследованы температурные зависимости термодинамических функций углей и показано, что уголь месторождения Каражара характеризуется более высокими значениями термодинамических функций по сравнению с углями Майкубени и Шубарколя и более пригоден к восстановительной деструкции, чем остальные угли.

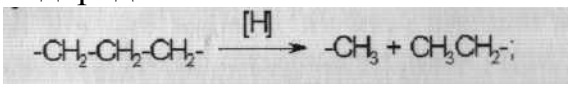
Направленные химические и физико-химические исследования позволили установить влияние на степень ожижения углей ряда структурных особенностей их органической части, отражением которых является распределение основных элементов между связями различного типа. Для углей Канско-Ачинского бассейна установлено [11], что степень превращения при гидрогенизации находится в прямой зависимости от наличия в их структуре сложноэфирных связей, неустойчивых карбонильных групп и С-С связей, поляризованных кислородсодержащими заместителями [12].

Роль микроэлементов углей при их гидрогенизации рассмотрена в работе [13], получена корреляционная зависимость между содержанием в углях микрокомпонентов и реакционной способностью угольного сырья при гидрогенизации. Ранее нами [14] было показано, что повышенное содержание железа в минеральной части угля в условиях гидрогенизации в среде CO + вода или синтез-газа приводит к образованию пентакарбонила железа, распадающегося при 400°C с образованием мелко диспергированных частиц железа, которые и становятся активным катализатором процесса.

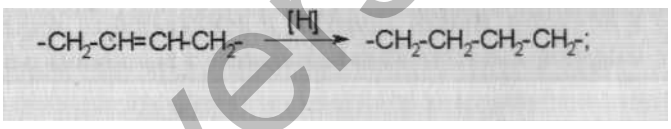
В качестве пастообразователя используют вещества, обладающие свойствами доноров водорода и эффективных экстрагентов угля. Процесс

Buketov University

деструктивно-гидрогенизационной переработки угля всегда сопровождается экстракцией органической массы угля и продуктов реакции, облегчая перераспределение связанного и газообразного водорода. При этих условиях происходит реакция гидрирования фрагментов макромолекул угля с расщеплением последних, аналогичная рассмотренным реакциям гидрирования индивидуальных углеводородов, деполимеризации, конденсации, изомеризации и др. В качестве гидрирующего агента выступает молекулярный водород, который, активируясь на поверхности катализатора и/или минеральной части угля, становится «атомарным», или связанный водород растворителя, условно обозначаемый как [H], т.е. более активный. В частности, алифатические цепи расщепляются по связям С-С с образованием радикалов, стабилизация которых протекает в присутствии атомарного водорода



двойные связи насыщаются водородом



Гидрирование гетероциклических соединений при высокой температуре и давлении протекает с разрьгеом связи углерод — гетероатом с удалением в виде аммиака и сероводорода.

Равновесие реакций расщепления нафтеновых и алифатических органических соединений при температурах термического растворения смещено в сторону образования продуктов, тогда как гидрирование ароматических углеводородов термодинамически невыгодно. Фюзинитовая часть вообще не подвергается деструкции под действием молекулярного и связанного водорода. После окончания процесса нерастворившаяся часть оказывается обогащенной углеродом, особенно связанным в ароматические структуры, и обеднена водородом по сравнению с исходным углем. Доля нерастворимой части зависит не только от свойств ожижаемого угля, но и от технологических параметров процесса. Чем более жесткие условия, тем болыне выход продуктов гидрогенизации, но для достижения этих условий необходимы повышенные затраты на оборудование и расход энергии. Поэтому наиболее (экономичными процессами гидрогенизации оказываются те, которые используют сравнительно легко разрушающиеся угли с минимальным содержанием ароматического углерода и проводятся до некоторой оптимальной конверсии исходного вещества при умеренных давлениях и температурах. К такому ископаемому относится уголь Шубаркольского и Каражаринского месторождений.

Таким образом, на основе многолетних фундаментальных исследований, проведенных нами, разработана принципиально новая, экологически чистая технологическая схема комплексной переработки угля. Уникальность и перспективность данной технологии показана академиком Е.А.Букетовым. Основная идея заключается в совмещении металлургического передела с

Buketov university

гидрогенизацией угля, с одной стороны, и совмещение металлургического производства с органическим синтезом — с другой. При разработке технико-экономического обоснования проекта «BUK-OIL» учитывались все тонкости данной технологии. Проект состоит из трех частей: гидрогенизация угля, производство метанола и диметилового эфира, восстановительная плавка шлама гидрогенизации с получением сплава металлов. Все три производства взаимосвязаны. В качестве катализатора используется вещество, полученное из отхода промышленности, пастообразователь - собственный, гидрирующий агент - процессовый газ индукционной печи. Технико-экономические расчеты, проведенные совместно с Институтом рынка, показывают, что себестоимость угольной нефти вполне может конкурировать со стои-мостью натуральной нефти.

Список литературы

1. Кричко А.А. Жидкие, газообразные и твердые синтетические топлива из угля // Сб. научных трудов. - Алматы: ИОТТ, 1983.-С.3
2. Eseler R.M. // Dewaux G.R.Chem. Eng. - 1980. - 77. - № 5.
3. Zubko C.W. // Ind.Chem.Proc.Des. Dewl. - 1982. - Vol. 21. - P. 61.
4. Букетов Е.А. Нефть, уголь и вода в химии и энергетике. - Караганда, 1994. - С. 22.
5. Кусумано Дж., Делла Бетта Р.А., Леви Р.Б. Каталитические процессы переработки угля.-М.: Химия, 1984. -С. 216-223.
6. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. - М.: Химия, 1973. - 336 с.
7. Ермагамбет Б.Т., Лапидус А.Л. Ожижение угля связанным водородом. - Алматы: Ғылым, 1990. - С. 65.
8. Байкенов М.И., Хрупов В.А., Мухтаров А.А. Влияние сульфидсодержащих катализаторов на гидрогенизацию углей Кендерлыкского и Шубаркольского месторождения Республики Казахстан // ХТТ. - 1998. - С. 213-216.
9. Ермагамбет Б.Т., Лапидус А.Л. Указ. раб. -С. 51-56.
10. Ордабаева А.Т. Термодинамика и кинетика процесса гидрогенизации угля в среде синтез-газа в присутствии железо-сульфидных катализаторов: Авторефер. дис. ... канд. хим. наук. - 1995
11. Лесникова Е.Б., Григорьева Е.А., Жарова М.Н. и др. // ХТТ. - 1984. - № 4. - С. 16-22.
12. Григорьева Е.А., Жарова М.Н. и др. //ХТТ.-1983.-№ 1.-С. 114-120.
13. Егоров А.П.//ХТТ.- 1984. -№ 6. -С. 126-131
14. Ермагамбетов Б.Т. Каталитическая конверсия угля и тяжелых нефтяных остатков связанным водородом: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - М, 1990. - 21 с.

Buketov university