

УДК 662.743

М.Г.Мейрамов, В.А.Хрупов, А.Т.Ордабаева, Р.К.Бакирова

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда
(E-mail: majit_m@mail.ru)

Влияние железосульфидного катализатора, нанесенного на угольный сорбент, на выход легких продуктов в процессе пиролиза угля

В статье показано, что методом прямой активации получен сорбент из шубаркольского угля, на который была нанесена каталитическая добавка (FeS). Проведено исследование процесса пиролиза угля при температуре 600 °С с каталитической добавкой (FeS) и без катализатора. Установлено, что в присутствии каталитической добавки увеличивается содержание легких продуктов в жидкой фазе.

Ключевые слова: уголь, прямая активация, каталитическая добавка, селективное гидрирование, легкие продукты.

К основным методам переработки угля относятся процессы пиролиза, газификации и гидрогенизации. Каталитическая переработка угля включает две основные группы методов. Одна из них характеризуется каталитическими превращениями на границе раздела фаз поверхность угля – катализатор, другая отличается тем, что каталитические превращения угля происходят по механизму опосредованного катализа, путем передачи действия катализатора через жидкие или газообразные компоненты реакционной среды.

Прямое ожигание угля является одним из самых эффективных методов для переработки в жидкое топливо. Важную роль в деструкции и гидронасыщении образующихся фрагментов играет катализатор. Среди множества катализаторов, включающих такие металлы, как кобальт, молибден, никель, цинк, железо и т.д., особое внимание заслуживают катализаторы на основе железа благодаря их высокой активности, низкой стоимости и экологической безопасности.

Известно, что активность катализатора увеличивается с уменьшением размера частиц, в связи с чем большое внимание уделяется тому, как уменьшить размер и улучшить дисперсность железосодержащих катализаторов. Такие катализаторы могут использоваться как одноразовые, так и в проточных установках. Для уменьшения расхода каталитической добавки ее наносят на сорбенты типа силикагеля, оксида алюминия, активного угля (АУ) и др. При этом многократно увеличивается площадь поверхности активного вещества и, следовательно, площадь контакта с исходными ингредиентами. Получение недорогих, обладающих высокой активностью катализаторов является одной из основных задач современной углехимии.

Целью работы является создание недорогих катализаторов, способных к селективному гидрированию доноров водорода, участвующих в процессах химической переработки угля.

В качестве носителя для катализатора нами был использован сорбент, полученный из угля Шубаркольского месторождения со следующими физико-химическими характеристиками (%): A^{daf} — 3–5; S^{daf} — 0,3–0,44; V^{daf} — 43,0–45,4; C — 73,6–76,9; H — 5,35–5,8, фракция 1–4 мм. Высокое содержание летучих соединений этого угля при надлежащей обработке должно обеспечивать высокую пористость продукта.

Классическая схема получения АУ состоит из двух стадий — карбонизации и активации. Карбонизация углеродсодержащего сырья обычно проводится при температурах от 500 до 650 °С. Принцип

активирования состоит в том, что углеродсодержащий материал подвергается селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате которой образуются многочисленные поры, щели и трещины и увеличивается площадь поверхности пор на единицу массы. В технике используются химические и парогазовые способы активирования. Для активирования газами обычно используются кислород воздуха, водяной пар и диоксид углерода при температуре 800–1000 °С, при этом можно получать АУ с заданными свойствами.

С использованием традиционных методов (дробление, квартование, фракционирование, сушка, определение зольности и влажности) проведена подготовка необходимого количества угля Шубаркольского месторождения с размером частиц 1–4 мм для последующей активации и нанесения на полученный угольный сорбент никель- и железосульфидных каталитических добавок.

В последние годы в промышленности применяется метод прямой активации каменных углей, при котором исключается стадия карбонизации. При этом некоторое снижение качества получаемого сорбента компенсируется затратами на его производство.

Нами проведена активация исходного угля, при которой процесс протекает практически в одну стадию. Следует отметить, что данный метод более пригоден для установок циклического типа.

С целью определения оптимальных условий получения угольного сорбента в условиях прямой активации, сырье высушивали при температуре 120 °С в течение 3 ч и загружали 150 г в реактор и, после подключения всех систем, включали нагрев печи. По достижении температуры внутри реактора 800 °С в реактор подается пар из парогенератора в течение 1–2 ч, при этом отходящие летучие вещества конденсировались в приемной колбе, охлаждаемой водой, а образующиеся газы удалялись с паром.

По окончании времени активации нагрев и подачу пара прекращали, при достижении температуры реактора 300–400 °С печь опускали и давали реактору остыть до комнатной температуры. После взвешивания определялись выход продукта, степень обгара и насыпная плотность. Известно, что зольность, насыпная плотность и средний диаметр частиц линейно связаны со степенью обгара при активации. В таблице 1 приведены данные, характеризующие степень активации угольного материала по его обгару, зольности, насыпной плотности.

Т а б л и ц а 1

Условия активации и характеристика полученных сорбентов

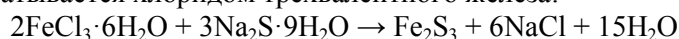
№ п/п	Режим получения сорбента			Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Сорбционная емкость по метиленовому голубому, мг/г
	Температура, °С	Продолжительность активации, ч	Обгар, %			
1	800	1	53,2	7,9	46,3	85
2	800	2	58,6	8,5	45,7	90
3	850	1	68,4	9,1	42,2	105
4	850	2	57,3	11,5	52,7	45

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что для данного метода оптимальными параметрами являются температура 850 °С при времени активации 60 мин. Анализ полученных продуктов проводили по методикам, описанным в [1].

Применение растворимых солей металлов (Fe⁺², Fe⁺³, Sn⁺², Zn⁺², Ni⁺², Mo⁺⁶ и др.) в качестве катализаторов гидрогенизации углей позволяет равномерно нанести активный металл путем адсорбции на поверхность угля. Этим методом достигаются наиболее благоприятные условия для гидрогенизации углей, при этом степень конверсии ОМУ составляет от 60 до 80 %. Нами в качестве катализатора был использован сорбент на основе шубаркольского угля, импрегнированный сульфидами железа и никеля (FeS).

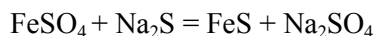
В работе [2] показано, что железосульфидный катализатор (Fe₂S₃), нанесенный на активированный уголь, дает более высокий выход жидких продуктов, чем если он добавляется в обычной форме.

Приготовление такого катализатора заключается в деминерализации угля соляной кислотой. Затем, после промывки и сушки, полученный активированный уголь пропитывается раствором сульфида натрия и далее обрабатывается хлоридом трехвалентного железа:



В результате поверхность угля покрывается нановключениями сульфида железа (Fe₂S₃) с размером частиц менее 10 нм, как и в случае с сульфидом молибдена [3].

Нанесение сульфида железа на активный уголь, полученный прямой активацией шубаркольского угля, проводили следующим образом: к 5 г активного угля добавили 1,58 г сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 10 мл воды, перемешивали в течение 20 мин при комнатной температуре и затем обрабатывали раствором 0,44 г сульфида натрия в 5 мл воды. Образующиеся в результате обменной реакции



наноразмерные частицы сульфида железа осаждаются на поверхности угольного сорбента. После многократной промывки и сушки вес продукта составил 5,2 г (привес 0,2 г, или 4 %, от исходного материала). Наноразмерные частицы сульфида железа осаждаются на поверхности угольного порошка.

Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, азота, серы и зольных минеральных веществ. Одним из основных направлений в решении проблемы получения синтетического жидкого топлива — это пиролиз. В основе пиролиза лежит идея термического воздействия на твердые горючие ископаемые, в результате чего происходит перераспределение атомов углерода и водорода таким образом, что в одной части вещества отношение Н/С увеличивается, и эта часть переходит в жидкое или даже в газообразное состояние, а в другой части уменьшается и она остается твердой.

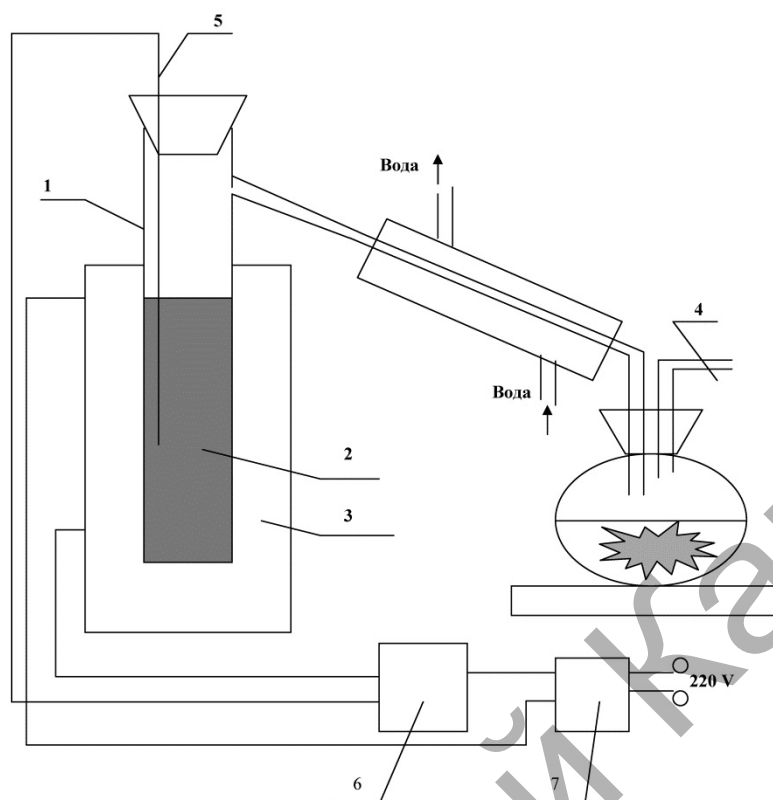
Синтезированная нами железосодержащая каталитическая добавка, нанесенная в виде наноразмерных частиц на угольный сорбент, приготовленная прямой активацией шубаркольского угля, была апробирована в процессе пиролиза угля.

Процесс пиролиза основан на нагревании углей без доступа воздуха с целью их термической деструкции [4]. При этом протекают две основные группы химических реакций: деполимеризация органической массы угля с образованием органических молекул меньшей молекулярной массы и реакции вторичных превращений образующихся продуктов (конденсации, полимеризации, ароматизации, алкилирования и др.), в результате которых образуются жидкие, газообразные и твердые продукты. Процесс термической переработки углей был разработан для получения бездымного топлива, осветительного масла и парафинов. Газ пиролиза также использовали как осветительный. В настоящее время твердый углеродистый продукт пиролиза находит более широкое применение в качестве топлива и для производства ферросплавов для газификации, а также расходуется на энергетические цели. На основе пиролиза смолы разработаны различные способы получения ценных химических продуктов, а также синтетических жидких топлив, в частности, моторных топлив путем гидрирования смолы в целом или после ее разделения на масла и пек.

В зависимости от назначения получаемых продуктов различают низкотемпературный пиролиз (или полукоксование), который проводится обычно при 500–600 °С, и высокотемпературный пиролиз (или коксование) — при 900–1100 °С. Важнейшим преимуществом технологии каталитического пиролиза является повышение экологической чистоты, обусловленное отсутствием смолообразования, резким уменьшением содержания канцерогенных веществ в твердом продукте, уменьшением объема газовых выбросов и концентрации в них вредных веществ.

Для изучения процесса пиролиза использована установка, представленная ниже на рисунке, состоящая из кварцевого реактора (1) высотой 300 мм, диаметром 20 мм и трубчатой печи (3). Верхняя часть закрывается пробкой с кварцевым карманом для термопары (5), продукты пиролиза выводятся через боковой штуцер и, после конденсации в холодильнике, собираются в приемной колбе. Температура реактора поддерживается с помощью термопары (5) и системы питания печи (6) и (7).

При проведении пиролиза в реактор поместили 20 г шубаркольского угля, перемешанного с 1 г полученного железосульфидного катализатора (из расчета 0,2 % активного вещества на исходную массу), образец нагревали при 600 °С в течение 30 мин. Газообразные продукты пиролиза удалялись, жидкие собирались в приемной колбе. Состав продуктов, определенный с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа, представлен в таблице 2.



1 — реактор; 2 — угольный материал; 3 — трубчатая печь; 4 — газоотводная трубка; 5 — термопара ХА; 6 — блок управления; 7 — трансформатор

Рисунок. Схема лабораторной установки пиролиза угля

Таблица 2

Выход основных продуктов пиролиза шубаркольского угля с катализатором FeS

№ п/п	Время удерживания, мин	Наименование соединения	Содержание, %
1	6,156	2-Метилфенол	2,06
2	6,247	Инден	4,96
3	6,568	4-Метилфенол	4,31
4	7,071	1-Этенил-3,5-диметилбензол	1,17
5	7,243	2-Метил-бензофуран	2,70
6	7,826	2,5-Диметилфенол	4,14
7	8,073	1,4-Дигидронафталин	3,40
8	8,221	1-Метил-1-Н-инден	6,51
9	8,799	1-Метилено-1-Н-инден	8,14
10	8,959	2,4,6-Триметилфенол	1,82
11	9,978	1,3-Диметил-1Н-инден	1,33
12	10,104	1,1-Диметил-1Н-инден	1,03
13	10,281	Бензоциклогептатриен	13,03

Для сравнения пиролизу был подвергнут уголь без добавления катализатора. Результаты представлены в таблице 3.

Выход основных продуктов пиролиза шубаркольского угля без катализатора

№ п/п	Время удерживания, мин	Наименование соединения	Содержание, %
1	9,660	4,6-Триметилдодекан	0,91
2	11,211	4-Метил1-ол-додецен-3	1,74
3	11,766	2,6,11-Додекан	3,09
4	12,452	Тетратриконтилпентафторпропионат	2,09
5	12,647	Гексакозилпентафторпропионат	1,02
6	13,225	2,7-Диметилнафталин	5,61
7	13,603	17-Пентаконтен	1,21
8	13969	Октаконтилпентафторпропионат	5,04
9	14,026	1,54-Дибромпентаконтан	5,66
10	14,947	Триконтилацетат	2,63
11	16,526	2,2,6-Триметил-6-нитропентан-3-ол	1,20
12	16,710	1-Гептакозанол	1,84
13	22,432	Гексатриконтилпентафторпропионат	1,29
14	22,826	Октакозилтрифторацетат	1,21

Из данных хромато-масс-спектрометрического анализа видно, что содержание легких продуктов в первом образце больше по сравнению с выходом легких продуктов в процессе пиролиза угля без катализатора, который свидетельствует о значительной роли синтезированной железосульфидной добавки, нанесенной на угольный сорбент в процессе пиролиза угля.

Список литературы

- 1 Кольшикин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. — М.: Химия, 1972. — С. 52–54.
- 2 Sirin Methakhup, Somkiat Ngamprasertsith, Pattarapan Prasassarakich. Improvement of oil yield and its distribution from coal extraction using sulfide catalysts // Fuel. — 2007. — Vol. 86, № 15. — P. 2241–2490.
- 3 Watanabe I., Otake M., Yoshimoto M., Sakanishi K., Korai Y., Mochida I. Behaviors of oil-soluble molybdenum complexes to form very fine MoS₂ particles in vacuum residue // Fuel. — Vol. 81, № 11–12. — P. 1515–1520.
- 4 Химическая технология твердых горючих ископаемых / Под ред. Г.Н.Макарова, Г.Д.Харлампович. — М.: Химия, 1986. — 490 с.

М.Ф.Мейрамов, В.А.Хрупов, А.Т.Ордабаева, Р.К.Бәкірова

Көмір сорбентіне енгізілген темірсульфид катализаторының көмір пиролизі кезіндегі жеңіл өнімінің шығымына әсері

Мақалада тура белсендіру әдісі арқылы Шұбаркөл көмірінен каталитикалық қоспа (FeS) енгізілген сорбент алынды. 600 °С температурада каталитикалық қоспа (FeS) қосылған және катализаторсыз көмірдің пиролиз үрдісі жүргізіліп, зерттелінген. Сұйық фазада жеңіл өнімдерінің шығымы каталитикалық қоспаның қосылу нәтижесінде артатыны анықталды.

M.G.Meyramov, V.A.Khrupov, A.T.Ordabayeva, R.K.Bakirova

The effect of iron sulfide catalyst applied on the coal sorbent on the yield of light products in coal pyrolysis

In the present investigation the sorbent from Shubarkol coal with the catalytic additive (FeS) applied was obtained by the method of direct activation. Investigation of coal pyrolysis at temperature 600 °С with addition of the catalyst (FeS) and without it was carried out. It was established that the content of light products in the liquid phase increased in the presence of catalytic additives.

References

- 1 Kolyshkin D.A., Mikhailova K.K. *Active carbons. Properties and test methods*, Moscow: Khimiya, 1972, p. 52–54.
- 2 Sirin Methakhup, Somkiat Ngamprasertsith, Pattarapan Prasassarakich. *Fuel*, 2007, 86(15), p. 2241–2490.
- 3 Watanabe I., Otake M., Yoshimoto M., Sakanishi K., Korai Y., Mochida I. *Fuel*, 81(11–12), p. 1515–1520.
- 4 *Chemical technology of solid fuels*, Ed. G.N.Makarov, G.D.Kharlampovich, Moscow: Khimiya, 1986, 490 p.

Репозиторий Қарғу