

УДК 662.74:552

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ КАРАЖИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2014 г. А. М. Гюльмалиев*, Ж. К. Каирбеков***, А. С. Малолетнев**, Ж. К. Мылтыкбаева***

* *Федеральное государственное бюджетное учреждение
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: Gyulmaliev@ips.ac.ru*

** *Горный университет НИТУ МИСус, Москва
E-mail: Anatoly-Maloletnev@rambler.ru*

*** *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
E-mail: niinhnm@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.01.2014 г.

Исследованы кинетические характеристики получения жидких продуктов гидрогенизацией угля Каражирского месторождения (Республика Казахстан). Рассмотрены две схемы кинетической модели, описывающие нелинейную (параллельно-последовательные реакции) и линейную (последовательные реакции) схемы. В рамках каждой схемы получены аналитические уравнения, описывающие выходы фракций с температурой кипения до 200, 200–350 и выше 350°C, а также газа и твердого остатка в зависимости от времени, и выполнены соответствующие расчеты. Проведен сравнительный анализ полученных результатов по двум кинетическим схемам.

DOI: 10.7868/S0023117714050053

Уголь — один из источников получения моторных топлив, химических продуктов и сырья для органического синтеза. Гидрогенизация — наиболее перспективный и эффективный метод переработки угля в жидкие продукты. В настоящее время во многих странах проводятся теоретические и экспериментальные научно-исследовательские работы, направленные на совершенствование и улучшение показателей отдельных стадий разрабатываемых процессов гидрогенизационной переработки угля и продуктов ожижения с целью повышения эффективности метода. Совершенствование технологии в направлении получения химических продуктов и сырья для органического синтеза определяет проведение дальнейших экспериментальных и теоретических исследований, связанных с изучением химических превращений органической массы углей (ОМУ) в различные классы соединений; термодинамическим и кинетическим моделированием процесса гидрогенизации [1–3].

Однако в литературе при рассмотрении кинетики процесса гидрогенизации угля приведенные кинетические схемы часто различаются по структуре, что затрудняет анализ и обобщение полученных результатов. Это связано, во-первых, с возникающими трудностями в практическом применении принятых конкретных кинетических схем и, во-вторых, с недостаточностью имеющегося в литературе сравнительного анализа

результатов, полученных в рамках различных кинетических схем. Эффективность той или иной кинетической схемы в конечном счете определяется тем, насколько она корректно описывает экспериментальные данные.

Следует отметить, что в рамках формальной кинетики константы скорости, которые входят в кинетические уравнения — эффективные параметры для описания процесса в рамках принятой кинетической схемы. Они при фиксированной значимости технологических параметров косвенно учитывают как свойства гидрируемого в смеси с пастообразователем угля, так и применяемого катализатора. Следовательно, эффективные константы скорости непереносимы из одной системы в другую, если при этом меняется одна из этих компонент. Тем не менее формальная кинетика позволяет контролировать материальный баланс реакционной системы по времени и характеризовать компонентный состав гидрогенизата, экстраполировать его на экспериментально не исследованные области.

В настоящей статье в рамках формальной кинетики приведен сравнительный анализ результатов гидрогенизации угля Каражирского месторождения (Республика Казахстан) по двум кинетическим схемам, описывающих нелинейную (параллельно-последовательные реакции) и линейную (последовательные реакции) схемы.

В качестве сырья для гидрогенизации применяли уголь со следующими характеристиками (мас. %): W^a воздушно-сухого угля 8.0; A^a 7.2; V^{daf} 45.4; C^{daf} 69.7; H^{daf} 5.7; S_1^d 1.16; N^{daf} 1.41; O^{daf} 22.03.

Уголь характеризуется в достаточной степени однородным петрографическим составом (содержание микрокомпонентов группы витринита составляет 84%, группы инертинита – 4.8%) и относится к углям средней стадии метаморфизма (отражательная способность $R_r = 0.53\%$).

Незначительное содержание золы (7.2%) и достаточно высокое содержание водорода (5.7%) позволяют рассматривать уголь Каражирского месторождения как благоприятное сырье для гидрогенизационной переработки в жидкое топливо под давлением водорода не выше 10 МПа. В химическом составе минеральной части угля установлено содержание (мас. %): SiO_2 59.0; Al_2O_3 24.54; Fe_2O_3 5.04; CaO 2.24; MgO 2.01; TiO_2 1.35; K_2O 1.57; Na_2O 1.53; SO_3 1.83, а также 0.39% редкоземельных элементов [4]. Отметим пониженное содержание оксидов кальция, что должно положительно сказываться на степени ожигения угля (если проводить процесс в присутствии псевдогомогенного Мо-содержащего катализатора), так как в их присутствии наблюдается дезактивация катализатора и для достижения положительных результатов потребуется применение его повышенных количеств.

Гидрирование угля осуществляли в условиях проточной лабораторной установки высокого давления с пустотелым реактором объемом 0.25 дм³ при 4 МПа, 420°C, объемной скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹ в присутствии термостойкого природного цеолита месторождения Семей-тау (Казахстан), физико-химические характеристики которого приведены в табл. 1. При приготовлении углефтяной пасты в качестве пастообразователя применяли высококипящие фракции с т.кип. выше 500°C, выделенные из нефти месторождения Каражанбас (см. табл. 2), который смешивали с углем в соотношении 1 : 1.3. В экспериментах применяли электролитический водород (ТУ 6-20-00209585-26-97) чистотой 99.98 об. % (остальное – азот с примесью кислорода и аргона). Материальный баланс гидрогенизации угля Каражирского месторождения приведен в табл. 3.

Из табл.1 видно, что цеолит месторождения Семей-тау относится к типу минералов – клиноптилолит с соотношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 6.84, и, как показали проведенные исследования [4, 5], может эффективно применяться в качестве катализатора для указанных целей. С помощью спектрального метода анализа было определено, что в цеолите, обработанном при 400°C, присутствует значительное количество элементов

Таблица 1. Физико-химические характеристики цеолита

Показатель	Значение показателя
Внешний вид	Красно-коричневого цвета
Массовая доля цеолита, %	50–84
Тип минерала – цеолита	Клиноптилолит
Содержание органической массы, %	Нет
Химический состав, %:	
SiO_2	72.80
Al_2O_3	10.63
TiO_2	0.28
Fe_2O_3	1.50
FeO	<0.02
MnO	<0.03
MgO	0.35
CaO	1.61
Na_2O	1.18
K_2O	5.04
SO_3	<0.25
Соотношение SiO_2/Al_2O_3	6.84
Катионнообменная емкость, экв/г	
Ca	0.55–0.63
Mg	0.024–0.070
K	0.0035–0.0065
Na	0.025–0.072
Общая емкость, экв/г	0.75–1.25
Содержание отравляющих элементов, %:	
Pb	<0.001
Cd	–
As	–
Hg	–
Технические характеристики:	
удельный вес, г/см ³	2.34–2.44
объемная масса, г/см ³	2.18–2.28
пористость, г/см ³	5–9
дробимость, %	4.4–7.9
термостабильность, °C	400

(Mo = $6 \cdot 10^{-4}$, Ni = $2 \cdot 10^{-3}$, Ti = $1.8 \cdot 10^{-1}$, Zn = $50 \cdot 10^{-3}$ г/т), обладающих каталитическими свойствами при гидрогенизации, что способствует повышению каталитической активности природного цеолита в процессе гидрогенизации угля.

В ИК-спектрах (рис. 1) цеолита наблюдаются полосы поглощения в области длин волн 3691–

Таблица 2. Характеристика нефтяного пастообразователя

Показатель	Значение показателя
Плотность, кг/м ³	943.1
Вязкость кинематическая при 30°C, Сст	539
Молекулярная масса, а.е.м.	384
Содержание, мас. %:	
парафинов	1.5
асфальтенов	4.9
смола	24.2
Элементный состав, мас. %:	
С	82.5
Н	11.8
N	0.9
S	2.6
О (по разности)	2.2
Коксуемость, %	7.2
Содержание ванадия, г/т	320
Содержание никеля, г/т	65–70

3264 см⁻¹, соответствующие ОН-группам, в области 1645 см⁻¹, соответствующие ионам гидроксония [H₃O]⁺, колебания в области 1219–1043 см⁻¹, соответствующие комплексным соединениям Al, Si и Ti. В обработанном при 400°C цеолите в области длины волны 1423 см⁻¹ были обнаружены не наблюдающиеся при других температурах ОН-группы, связанные с апротонными центрами Льюиса. Эти изменения можно объяснить перестройкой каркаса цеолита вследствие протекания реакции дегидратации. Наличие ионов гидроксо-

ния в структуре указывает на гидрирующую способность данного цеолита.

Отметим, что цеолитные катализаторы занимают особое место среди катализаторов нефтепереработки, нефтехимии и промышленного органического синтеза. В лаборатории катализа ИОХ им. Н.Д. Зелинского АН СССР при применении в качестве катализаторов редких и рассеянных элементов было впервые обнаружено, что в реакции окислительно-восстановительного типа высокую активность проявляют не только цеолиты, содержащие ионы или атомы переходных элементов, но и щелочные и щелочно-земельные катионные формы цеолитов [6]. Была установлена высокая активность цеолитов, не содержащих переходные элементы в реакциях гидрирования олефинов и ароматических углеводородов, кетонов и альдегидов, фурановых соединений [7]. В настоящее время в научно-исследовательском институте Новых химических технологий и материалов (НИИНХТ и М) при Казахском национальном университете им. Аль-Фараби (КазНУ) разработана комплексная технология гидрогенизационной переработки углей, в которой с целью улучшения экономических показателей процесса предусмотрено применение недефицитных относительно дешевых одноразовых катализаторов на основе природных рудных материалов и отходов металлургических производств. Исследовано влияние природы и концентрации катионов, а также состава и структуры цеолита на гидрирующую активность и селективность цеолитного катализатора [4, 8]. Рассмотрим две кинетические схемы, описывающие нелинейную (параллельно-последовательные реакции, рис. 2, а) и линейную (последовательные реакции, рис. 2, б) схемы. Для нелинейной схемы система дифференциальных уравнений, описывающих зависимость концен-

Таблица 3. Материальный баланс (мас. %) гидрогенизации угля (4 МПа, 420°C, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹, цеолитный катализатор, уголь : пастообразователь = 1 : 1.3, проточная установка)

Взято		Получено	Время реакции, мин		
			10	15	20
1. Угольная паста, в т.ч.:	100.0	1. Гидрогенизат, в т.ч.:	60.3	71.6	79.5
уголь	40.6	жидкие продукты с т. кип., °С:			
пастообразователь	55.1	до 200	11.1	19.1	28.3
катализатор	4.3	200–350	12.7	18.2	21.5
		выше 350 + потери	36.5	34.3	29.7
2. Водород на реакции	2.3	2. Твердые продукты	29.4	15.8	7.6
		3. Газ (C ₁ –C ₄ , H ₂ S, CO + CO ₂)	9.1	9.8	10.3
		4. Вода + потери	3.5	5.1	4.9
Итого	102.3	Итого	102.3	102.3	102.3

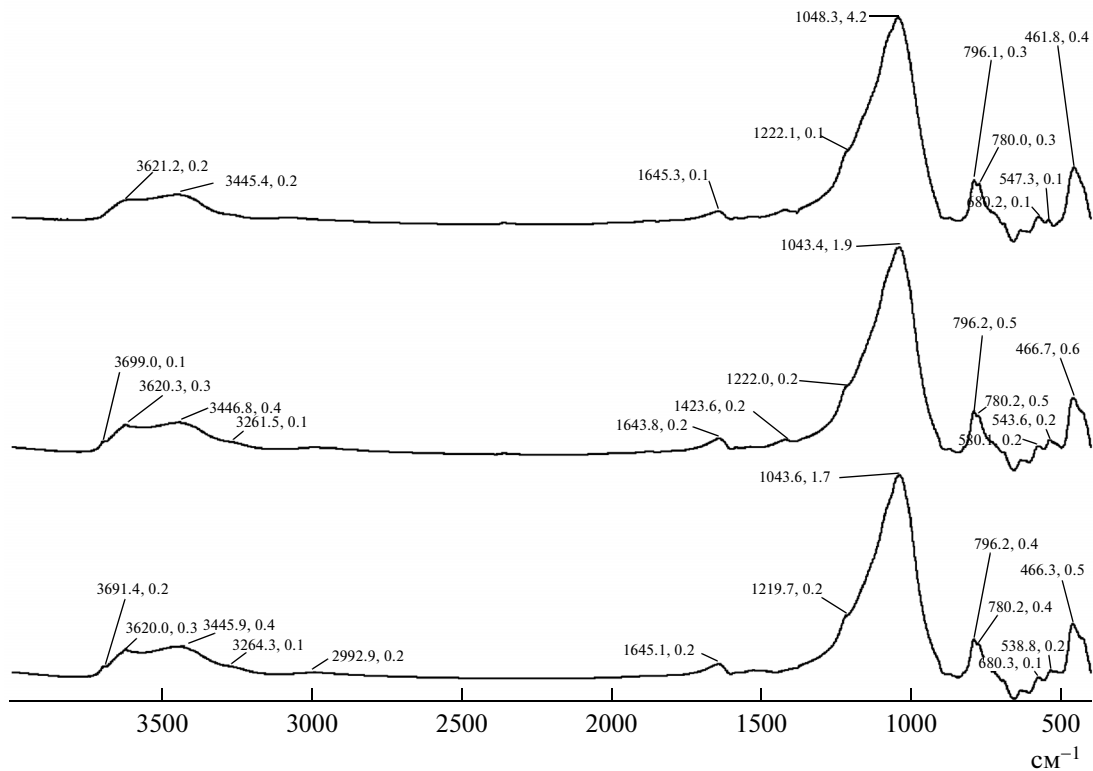


Рис. 1. ИК-спектр природного цеолита месторождения Семей-тау.

траций компонентов от времени, согласно рис. 2, а, имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial G_1(t)}{\partial t} = k_3 G(t), \\ \frac{\partial G_2(t)}{\partial t} = k_1 G(t) + k_6 G_3(t) + k_5 G_4(t), \\ \frac{\partial G_3(t)}{\partial t} = k_2 G(t) - k_6 G_3(t) + k_7 G_4(t), \\ \frac{\partial G_4(t)}{\partial t} = k_4 G(t) - k_5 G_4(t) - k_7 G_4(t), \\ \frac{\partial G(t)}{\partial t} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)G(t). \end{cases} \quad (1)$$

Для удобства в практическом применении приведем аналитическое решение системы дифференциальных уравнений (1). Обозначив

$$k_{\Sigma} = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5$$

и приняв начальные условия ($t = 0$): $G(0) = 100$, $G_1(0) = 0$, $G_2(0) = 0$, $G_3(0) = 0$, $G_4(0) = 0$ из (1), имеем

$$G(t) = 100 \exp(-k_{\Sigma} t),$$

$$G_1(t) = \frac{100 \cdot k_3}{k_{\Sigma}} [\exp(-k_{\Sigma} t) + 1],$$

$$\begin{aligned} G_3(t) = & \frac{100}{(k_{\Sigma} - k_5 - k_7)} \left\{ \frac{1}{k_6 - k_{\Sigma}} [-k_7 k_4 + k_1 k_2 + k_2^2 + \right. \\ & \left. + k_2 k_3 + k_2 k_4 - k_2 k_5 - k_2 k_7] \exp[(k_6 - k_{\Sigma})t] \right\} + \\ & + \frac{1}{(k_{\Sigma} - k_5 - k_7)(k_6 - k_5 - k_7)} [k_7 k_4 (k_{\Sigma} + k_5 + k_7)] + \\ & + \frac{[k_2(-k_6 + k_5 + k_7) + k_7 k_4] \exp(-k_6 t)}{[k_1(k_7 - k_6 + k_5) + (k_2 + k_3 + k_4)(k_7 - k_6)]}, \\ G_4(t) = & \end{aligned}$$

$$= \frac{100 \cdot k_4}{(k_{\Sigma} - k_5 - k_7)} \{ \exp[-(k_5 + k_7)t] - \exp(-k_{\Sigma} t) \},$$

$$G_2(t) = 100 - [G(t) + G_1(t) + G_3(t) + G_4(t)].$$

Константы скоростей k_i определяли путем минимизации функционала ошибок, разницы между экспериментальными $G_{эi}$ и расчетными $G_{рi}$ данными по выходу фракций гидрогенизата при времени $t = 10, 15$ и 20 мин:

$$F = \sum_i^n (G_{эi} - G_{рi})^2 \rightarrow \min. \quad (2)$$

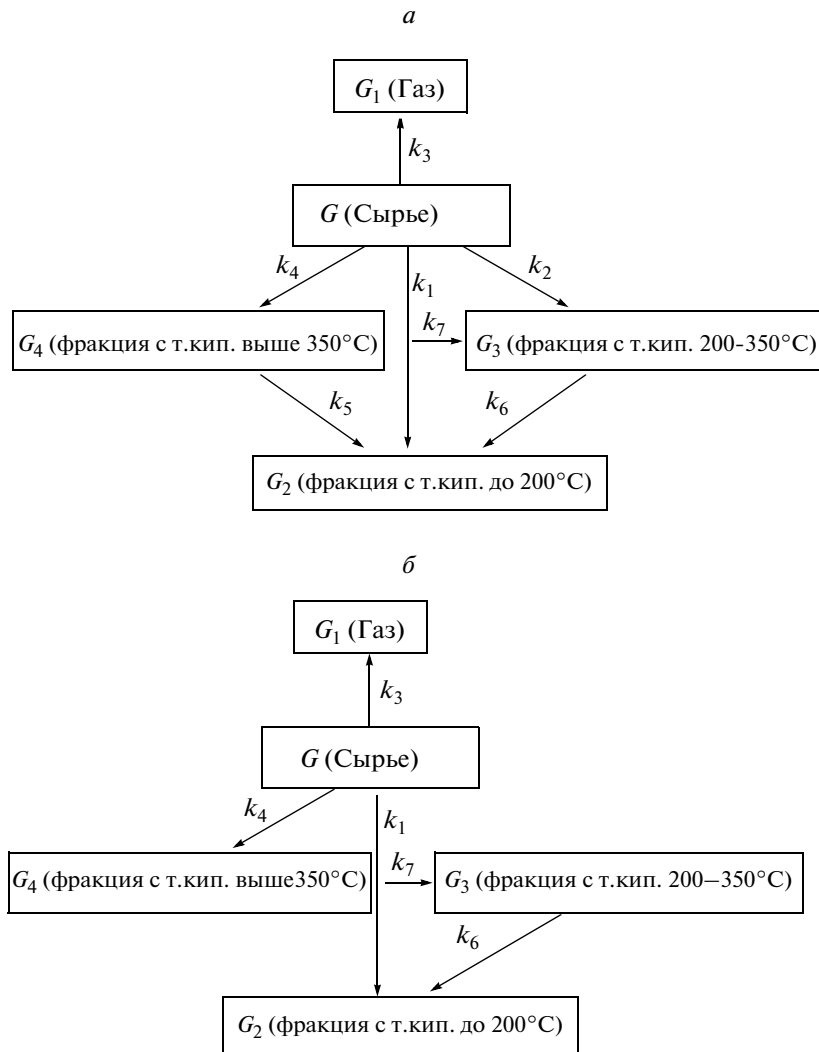


Рис. 2. Нелинейная (а) и линейная (б) кинетические модели гидрогенизации угля.

Для линейной модели система дифференциальных уравнений получается из системы (1) при значениях констант скоростей $k_1 = k_2 = k_5 = 0$ (см. рис. 2, б):

$$\begin{cases} \frac{\partial G_1(t)}{\partial t} = k_3 G(t) \\ \frac{\partial G_2(t)}{\partial t} = k_6 G_3(t) \\ \frac{\partial G_3(t)}{\partial t} = -k_6 G_3(t) + k_7 G_4(t) \\ \frac{\partial G_4(t)}{\partial t} = k_4 G(t) - k_7 G_4(t) \\ \frac{\partial G(t)}{\partial t} = -(k_3 + k_4)G(t) \end{cases} \quad (3)$$

Приняв начальные условия ($t = 0$): $G(0) = 100$, $G_1(0) = 0$, $G_2(0) = 0$, $G_3(0) = 0$, $G_4(0) = 0$ из системы (2), имеем

$$\begin{aligned} k_{\Sigma} &= k_3 + k_4, \\ G(t) &= 100 \exp(-k_{\Sigma} t), \\ G_1(t) &= -100 k_3 \left\{ \exp(-k_{\Sigma} t) + 1 \right\} \frac{1}{k_{\Sigma}}, \\ G_3(t) &= -\frac{1}{k_{\Sigma} - k_7} \left[k_7 \left[\left(100 k_4 \frac{\exp((k_6 - k_{\Sigma}) t)}{-k_{\Sigma} + k_6} - \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (100 k_4 k_3 + 100 k_4^2 - 100 k_4 k_7) \frac{\exp(-(k_7 - k_6) t)}{(k_{\Sigma} - k_7)(-k_7 + k_6)} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 100 k_7 \frac{k_4}{(k_6 k_{\Sigma} - k_6^2 - k_7 k_{\Sigma} + k_6 k_7)} \right) \exp(-k_6 t), \right. \\ G_4(t) &= 100 k_4 \frac{[\exp(-k_7 t) - \exp(-k_{\Sigma} t)]}{k_{\Sigma} - k_7}, \\ G_2(t) &= 100 - [G(t) + G_1(t) + G_3(t) + G_4(t)]. \end{aligned}$$

Таблица 4. Значения констант скоростей по нелинейной и линейной схемам

Константа скорости, мин ⁻¹	Схема	
	нелинейная	линейная
k_1	0.001753	0.0
k_2	0.00590	0.0
k_3	0.01400	0.01400
k_4	0.08920	0.08920
k_5	0.02700	0.0
k_6	0.04500	0.04500
k_7	0.04900	0.04900

Значения констант скоростей по нелинейной и линейной схемам приведены в табл. 4, а результаты расчета зависимости выхода фракций при $t = 10, 15$ и 20 мин по нелинейной схеме сопоставлены с соответствующими экспериментальными данными табл. 5 и рис. 2, а, откуда следует их удовлетворительное соответствие. Согласно результатам расчета, например, при времени процесса $t = 15$ мин выходы жидких продуктов по нелинейной и линейной схеме соответственно равны 70.7 и 68.0% (эксперимент – 71.6%). С увеличением времени реакции данные, полученные по двум схемам, в достаточной степени хорошо согласуются между собой. То же самое наблюдается и для выхода газа: при $t = 15$ мин 10.2 и 11.5% (эксперимент 9.8%). Однако для остальных фракций, особенно для фракции G_2 результаты существенно

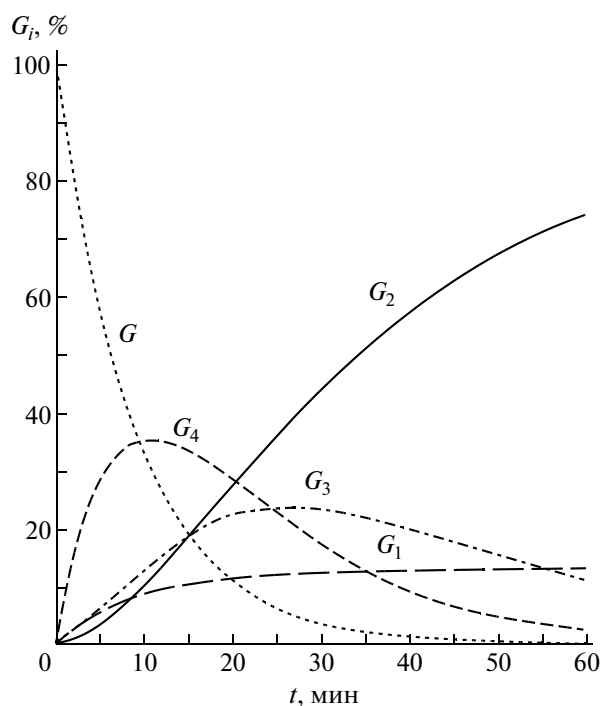


Рис. 3. Зависимости выхода продуктов гидрогенизации угольной пасты от времени по нелинейной схеме.

различаются, что хорошо видно из сравнения рис. 3 и 4. Сопоставляя данные рис. 3 и 4, видим, что по двум схемам качественная картина изменения выхода фракций от времени хорошо согласуется между собой. Выходы фракций G_3 и G_4 проходят через максимум 30–35 и 12–15 мин соот-

Таблица 5. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по составу продуктов гидрогенизации

Выход продуктов	Время реакции, мин					
	10		15		20	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
$G(t)^*$	29.4 + 2.2	33.0	15.8 + 2.5	19.0	7.6 + 2.5	10.9
$G_1(t)$	9.1	8.5	9.8	10.2	10.3	11.2
$G_2(t)$	11.1	10.4	19.1	18.8	28.3	27.8
$G_3(t)$	12.7	12.9	18.2	18.6	21.5	22.0
$G_4(t)$	36.5	35.2	34.3	33.3	29.7	28.1

* К экспериментальным значениям твердого остатка добавлена поправка на потери.

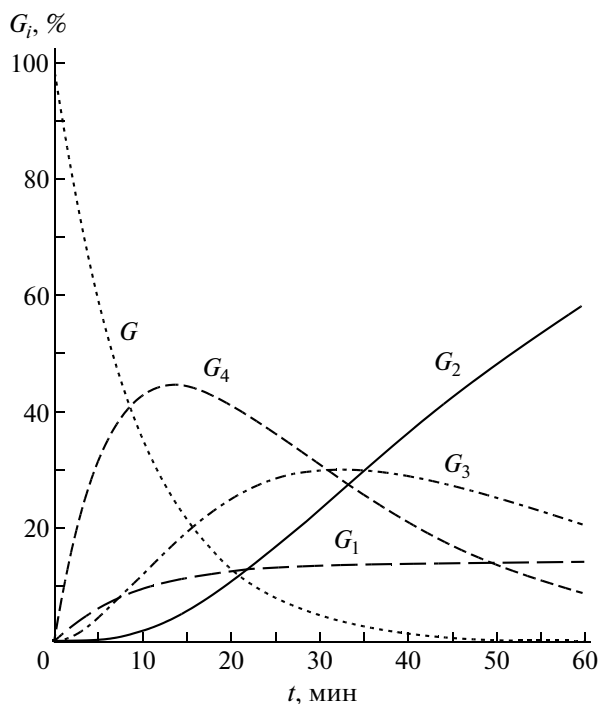


Рис. 4. Зависимости выхода продуктов гидрогенизации угольной пасты от времени по линейной схеме.

ответственно. Отметим, что и по линейной схеме можно получить удовлетворительные результаты, если оптимизировать ее параметры по уравнению (3).

На основании полученных экспериментальных и расчетных данных по гидрогенизации угля Каражирского месторождения можно сделать следующие выводы:

природные цеолиты можно считать эффективными катализаторами гидрогенизации угля, учитывая, что в течении 15 мин выход жидких про-

дуктов составляет около 72%, из них с т.кип. до 200°C составляет 19.1, до 200–350°C 18.2 и выше 350°C 34.3%;

в рамках формальной кинетики константы скоростей – параметры только той системы, для которой они определены;

конкретная кинетическая схема для конкретного процесса гидрогенизации будет иметь свой набор кинетических параметров;

полученные аналитические уравнения по нелинейной и линейной схемам могут быть применены при моделировании углехимических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ. 2003. 556 с.
2. Gyulmaliev A.M., Popova V.P., Romantsova I.I., Krichko A.A. // Fuel. 1992. V. 71. № 11. P. 1329.
3. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. М.: Недра, 1992. 129 с.
4. Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К. // Вест. Каз. нац. ун-та им. Аль-Фараби. 2012. № 4(68). С. 3.
5. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб: Химиздат, 2005. 910 с.
6. Харатишвили Н.Г. Исследование каталитических свойств катионных форм цеолитов в гидрировании диеновых и ацетиленовых углеводородов: Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ им. Н.Д. Зелинского АН СССР, 1984. 143 с.
7. Каирбеков Ж.К., Сманова Б.С., Мылтыкбаева Ж.К. Rusnauka.com> 15_APSN_2010/Chimia/67277.doc.htm.
8. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К. и др., Теория и практика переработки угля. Алматы.: Изд-во Білім, 2013. 496 с.