

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (59)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

Ж. К. КАИРБЕКОВ, С. М. СУЙМБАЕВА

РГП Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,
ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы, Республика Казахстан

СХЕМА ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Аннотация. Проведен процесс гидрогенизации мамытского угля в присутствии катализатора и без него. При гидрогенизации угля с использованием катализаторов выход жидких продуктов возрастает на 26%. Наибольшую каталитическую активность проявили катализаторы боксит 094 и цеолит:боксит (2:1). При этом выход жидких продуктов составляет 58,6 и 59,7% соответственно.

Определен групповой и индивидуальный углеводородный состав угольных дистиллятов с температурой кипения до 453К. Легкокипящая фракция в своем составе содержит н-парафины 35,3%, изо-парафины 23,5%, ароматические углеводороды 21,7%, нафтены 8,6%, олефины 10,0%, циклоолефины 0,9%. На основании группового состава полученных жидких продуктов предложена схема превращения органической массы пасты угля.

Ключевые слова: гидрогенизация, уголь мамыт, цеолит, боксит 094.

Поиск методов интенсификации процессов термохимической переработки твердых горючих ископаемых - одно из приоритетных направлений развития современной углехимии. Селективно преобразуя состав органической массы угля, можно способствовать протеканию деструктивных прекращений угольных веществ в более мягких условиях, изменяя тем самым как глубину и скорость процесса, так и состав образующихся жидких и газообразных продуктов.

Для оценки углей в качестве сырья для различных технологических процессов важно учитывать физико-химические свойства и структуру их органической массы, так как именно этими факторами определяется реакционная способность углей, в частности в процессе каталитической гидрогенизации с целью получения синтетических жидких топлив[1-4].

Заслуживает особого внимания изучение угольных месторождений, которые могли бы рассматриваться как перспективные для получения синтетического жидкого топлива. Одним из показателей оценки пригодности угля для гидрогенизации является стадия метаморфизма (углефикация) и петрографический состав. В выборе исследования первоочередное значение уделялось углям с невысокой зольностью, с небольшим содержанием фюзенированных компонентов.

На сегодняшний день актуальным является изучение вопросов получения синтетического жидкого топлива из казахстанских углей, что позволит в перспективе приблизить комплексную переработку местного твердого углеводородного сырья.

Экспериментальная часть

Эксперименты по ожижению угля проводили в периодическом режиме на установке высокого давления при температурах 673К и начальном давлении 04,-0,5 МПа. Пастообразователем служила нефтяная фракция с температурой кипения выше 773К, что позволило осуществить гидрогенизацию угля без ввода водорода извне. Все опыты проводили при постоянном перемешивании.

Сырьем для гидрогенизации выбран уголь Мамытского месторождения. Бурые угли месторождения «Мамыт» имеют следующие физико-химические характеристики: W^P – 9,00%, A^C – 11,31%, A^0 – 10,31%, VG – 34,82%, C^{daf} – 73,06%, H^{daf} – 4,71%, S^d – 0,34%, Q^A_B – 29,2 кДж/моль, Q^P_B – 28,0 кДж/моль, Q^P_H – 26,8 кДж/моль, $C:H$ – 15,5.

Результаты и их обсуждение

В качестве катализатора процесса гидрогенизации мамытского угля использовали тургайский боксит и цеолит месторождения «Семейтау». Результаты гидрогенизации угля на указанных катализаторах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние природы катализаторов на процесс гидрогенизации угля Мамытского месторождения

Катализатор, условия	P_{max} , МПа	Выход жидких продуктов, масс. %				Выход газа+ +шлама, масс. %	Потери+ +вода масс. %
		до 453К	453-523К	523-593К	$\Sigma_{жп}$		
Без катализатора	1,2	4,7	6,3	22,6	33,6	60,1	6,3
Боксит-094	1,8	11,7	18,5	28,1	58,6	38,5	2,9
Исх.цеолит	2,5	4,9	7,8	35,5	48,2	46,5	5,3
Цеолит:боксит (2:1)	2,1	13,4	19,2	27,1	59,7	37,4	2,9

Каталитическую активность исследуемых катализаторов оценивали по выходу жидких продуктов. При гидрогенизации угля без катализатора выход жидких продуктов составляет 33,6 % в расчете на уголь, при дистилляции образующейся массы после опыта в интервале температур 353-593К без использования вакуума. При гидрогенизации угля с использованием катализаторов выход жидких продуктов возрастает на 26%. Как видно из таблицы 1, наибольшую каталитическую активность проявили катализаторы боксит 094 и цеолит:боксит (2:1). При этом выход жидких продуктов составляет 58,6 и 59,7% соответственно.

Гидрогенизаты, полученные при ожижении угля, являются сложной смесью углеводородов. Информация об индивидуальном и групповом

углеводородном составе получаемых продуктов может дать дополнительные сведения к пониманию состава структур угля и о процессе каталитической гидрогенизации. Индивидуальный и групповой углеводородный состав бензиновой фракции, полученной из угля дистилляции, приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Углеводородный состав бензиновой фракции

Углеводороды	Содержание углеводородов, %			
	В отсутствие Кт	Кт цеолит	КТ боксит	КТ цеолит боксит (2:1)
Парафины	41,3	36,2	36,9	35,3
Изопарафины	8,7	17,6	14,1	23,5
Ароматика	17,4	25,3	24,2	21,7
Нафтены	19,1	13,6	15,4	8,6
Олефины	12,9	6,7	8,8	10,0
Циклоолефины	0,5	0,6	0,6	0,9
Диеновые	0,1	-	-	-
О.Ч.иссл.м-д	58,4	70,1	69,6	72,5

Как видно из таблицы 2, сравнение углеводородного состава бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угля с катализаторами, показало довольно значительное различие в выходе парафиновых, изопарафиновых, ароматических и олефиновых углеводородах. Содержание парафиновых углеводородов в отсутствие катализатора составило 41,3%, в присутствии катализатора наблюдается значительное уменьшение парафиновых углеводородов до 36,2%, а в смеси катализаторов цеолит:боксит-094 составляет 35,3%. Кроме того, отмечено довольно значительное изменение содержания изопарафиновых углеводородов. Количество изопарафиновых углеводородов увеличилось с 8,7 до 17,6%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при каталитической гидрогенизации угля происходит более глубокой распад угольной макромолекулы с быстрым протеканием множества параллельных реакций (дегидрирования, перераспределения водорода). Об этом можно судить по содержанию нафтеновых углеводородов, которое при каталитической гидрогенизации без катализатора составило 19,1%, а в присутствии смеси катализаторов цеолит:боксит-094 заметно снизилось до 8,6%. Кроме того, при гидрогенизации происходит снижение количества олефиновых углеводородов от 12,9% без катализатора до 6,7% в присутствии катализатора. Содержание ароматических углеводородов, определяющих октановое число бензина на цеолите, составило 25,3%, а на бокситном катализаторе 24,2%. Этот же показатель в отсутствие катализатора составил 17,4%. Следует отметить, что октановое число бензиновой фракции без катализатора составило 58,4%, а в присутствии

катализатора увеличилось до 70,1%. Отмечено появление циклоолефиновых и диеновых углеводородов. Содержание циклоолефиновых углеводородов в отсутствие катализатора меньше по сравнению с таковым в присутствии катализаторов, а диеновые углеводороды в присутствии катализаторов вовсе отсутствуют. Содержание в бензине большого количества разветвленных алканов и ароматики определяет высокое октановое число.

На основании полученных результатов была составлена схема превращения органической массы пасты угля в процессе гидрогенизации.

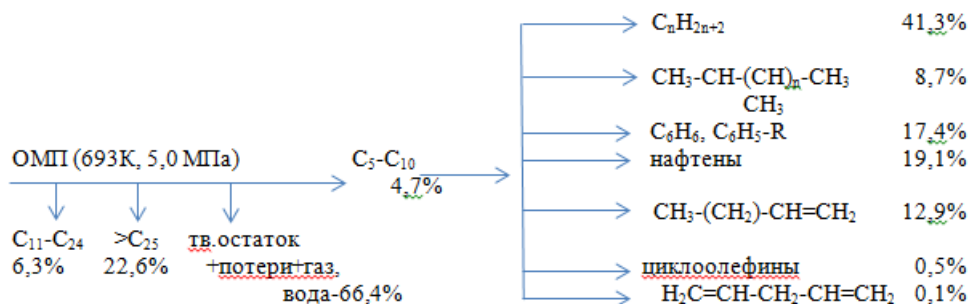


Рисунок 1 – Схема превращения ОМП при гидрогенизации без катализатора

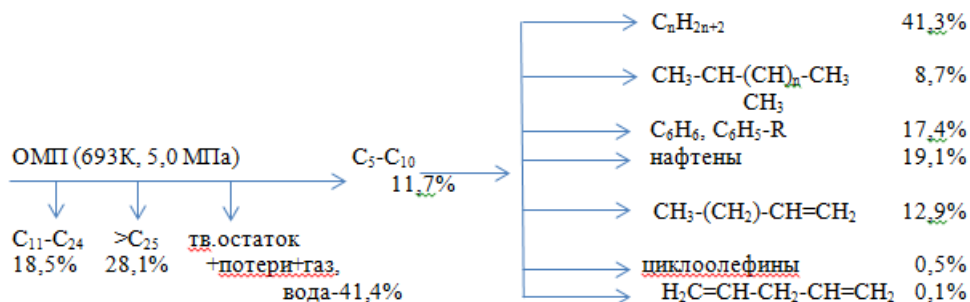


Рисунок 2 – Схема превращения ОМП при гидрогенизации цеолит

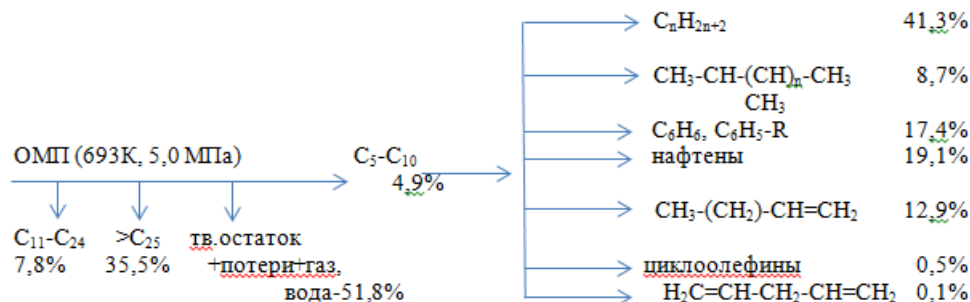


Рисунок 3 – Схема превращения ОМП при гидрогенизации с катализатором боксит-094

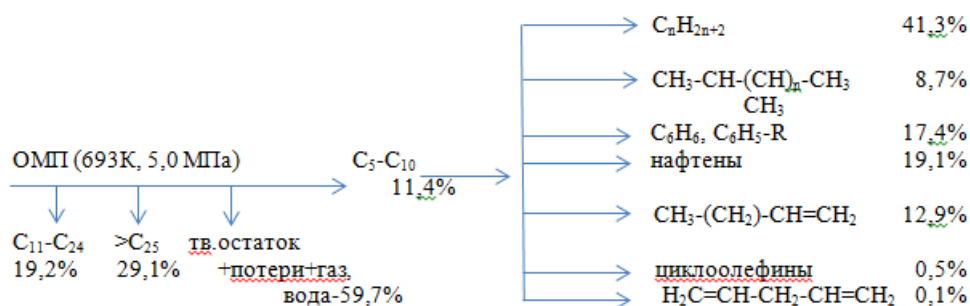


Рисунок 4 – Схема превращения ОМП при гидрогенизации с катализатором цеолит : боксит-094

Таким образом, применение катализатора приводит к более глубокой деструкции ОМУ и образованию довольно сложных по составу смесей органических веществ различных классов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. – Алматы: Білім, 2013. – 496 с.
- [2] Каирбеков Ж.К., Токтамысов М.Т., Жалгасулы Н., Ешова Ж.Т. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана: Монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2014. – 278 с.
- [3] Переработка твердых горючих ископаемых. – Алматы: Типография «BTS print», 2014. – 260 с.
- [4] Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.К., Мылтыкбаева Ж.К., Смагулова Н.Т. Комплексная переработка бурых углей Восточного Казахстана: Монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 369 с.

REFERENCES

- [1] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Zhubanov K.A., Myltykbayeva J.K., Bijomartov B.B. Theory and practice of coal processing. Almaty: Bilim, 2013. 496 p.
- [2] Kairbekov Zh.K., Doctamisov M.T., Zhalgasuly N., Yeshova G.T. Complex processing of brown coal preparation Central Kazakhstan: monograph. Almaty: Kazakh university, 2014. 278 p.
- [3] Processing solid fuels. Almaty: Printing house "BTS print", 2014. 260 p.
- [4] Kairbekov G.K., Aubakirov E.K., Myltykbayev G.K., Smagulova N.T. Complex processing of brown coal preparation in East Kazakhstan: monograph. Almaty: Kazakh university, 2017. 369 p.

Резюме

Ж. К. Қаирбеков, С. М. Сүймбаева

ГИДРОГЕНДЕУ ҮДЕРІСІНДЕГІ КӨМІРДІҢ ОРГАНИКАЛЫҚ МАССАСЫНЫҢ АЙНАЛУЫНЫҢ СЫЗБА-НҮСҚАСЫ

Мамыт көмірін гидрогенизациялау процессін катализатор қатысында және қатысынсыз жүргізілді. Көмірді катализатор қатасында гидрогенизациялау кезінде сұйық өнімдердің шығымы 26%-ке жоғарлады. Ең көп каталитикалық белсенділік

көрсеткен боксит 094 және цеолит:боксит (2:1) катализаторлары. Сұйық өнімдердің шығымы сәйкесінше 58,6% және 59,7% құрайды.

Қайнау температурасы 453К дейін болатын көмір дистилляттардың топтық және жеке көмірсутектік құрамы анықталды. Жеңіл қайнайтын фракцияның құрамында н-парафиндер – 35,3%, изо-парафиндер – 23,5%, ароматты көмірсутектер – 21,7%, нафтендер – 8,6%, олефиндер – 10,0%, циклоолефиндер – 0,9% болады. Алынған сұйық өнімдердің топтық құрамынегізінде көмір пастасының органикалық массасының схемасы айналу жасалды.

Түйін сөздер: гидрогенизациялау, Мамыт көмірі, цеолит, боксит 094.

Summary

Zh. K. Kairbekov, S. M. Suimbayeva

SCHEME OF TRANSFORMATION OF ORGANIC MASS OF COAL IN THE PROCESS OF HYDROGENIZATION

The process of hydrogenation of Mamyt coal in the presence of a catalyst and without it was carried out. In the hydrogenation of coal using catalysts, the yield of liquid products increases by 26%. Catalytic activity of bauxite 094 and zeolite: bauxite (2: 1) showed the greatest catalytic activity. The yield of liquid products is 58.6% and 59.7%, respectively.

The group and individual hydrocarbon composition of coal distillates with a boiling point up to 453 K is determined. The light boiling fraction in its composition contains n-paraffins 35.3%, iso-paraffins 23.5%, aromatic hydrocarbons 21.7%, naphthenes 8.6%, olefins 10.0%, cycloolefins 0.9%. Based on the group composition of the resulting liquid products, a scheme for converting the organic mass of the coal paste is proposed.

Keywords: hydrogenation, coal Mamyt, zeolite, bauxite 094.

<i>Абдуразова П.А., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Прокопович П.</i> Получение наночастиц меди и ее аналогов на поверхности тканевых и полимерных материалов.....	149
<i>Сейтназаров А.Р., Турдалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Декханов З.К., Курбаниязов Р.К.</i> Фосфоритовая мука – бескислотная форма фосфорных удобрений.....	157
<i>Набиев А.А., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М.</i> Известково- аммиачная селитра – получение и свойства.....	174
<i>Джусипбеков У.Ж., Агатаева А.А., Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Кожобекова Н.Н.</i> Исследование сорбционной способности цеолита и гексацианоферрата железа по отношению к ионам серебра.....	203
<i>Абдуразова П.А., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Прокопович П.</i> Диэлектрлі материалдарды алтынмен каптаудың фотохимиялық әдісі.....	210
<i>Гасанов А.Г., Мамедова А.М., Аюбов И.Г.</i> Современное состояние исследований в области применения синтетических циклопентановых масел.....	217
<i>Қобланова О.Н., Назарбек У.Б., Абдуразова П.А., Райымбеков Е.Б.</i> Гуминді заттарды тұқым мен көшетті өңдеу үшін қолдану.....	229
<i>Жолболсынова А.С., Бектемисова А.У., Серғалиева Д.Е.</i> Адсорбция на силикагеле α-казеина из водных растворов.....	235
<i>Қобланова О.Н., Назарбек У.Б., Абдуразова П.А., Райымбеков Е.Б.</i> Гуминді тыңайтқыштардың бақша өнімінің өсуіне әсерін зерттеу.....	240
<i>Қаирбеков Ж.К., Суймбаева С.М.</i> Схема превращения органической массы угля в процессе гидрогенизации.....	246
<i>Визер С.А., Акимбаева Н.О., Асылханов Ж.С., Муканова М.С., Ержанов К.Б.</i> Флотореагенты, созданные в лаборатории ХФАС Института химических наук имени А.Б.Бектурова.....	252
<i>Қаирбеков Ж.К., Суймбаева С.М.</i> Получение жидких продуктов из угля на модифицированном цеолите.....	287
<i>Қаирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Джелдыбаева И.М.</i> Влияние начального давления и пастообразователя на процесс гидрогенолиза угля в периодическом режиме.....	293
<i>Donenov B.K., Kainarbayeva Zh.N., Kartay A.M.</i> Biofixation of CO ₂ of real flue gasses of coal for large-scale production of bio-resources.....	299
<i>Джусипбеков У.Ж., Нуралиева Г.О., Баяхметова З.К., Жумадуллаева А.О., Алисултанова З.Т.</i> Влияние температуры сушки на процесс модификации гуминовых соединений.....	310
<i>Михайловская Т.П., Воробьев П.Б.</i> Оксидный ванадийтитанциркониевый катализатор с наноразмерными компонентами в окислительном аммонолизе толуола.....	316
<i>Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Узакова А.Б.</i> Синтез оксалатов и цитратов 5-фенил-3[β-(диалкилимино)этил]-6Н-1,2,4-оксадиазинов.....	325
<i>Гасанов А.Г., Джафаров Р.П., Аюбов И.Г., Мамедова А.М., Алиева С.Т.</i> Кинетические закономерности и механизм реакции алкилирования циклопентадиена н-гептанолом.....	331
<i>Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Узакова А.Б., Токсанбаева Б.Т., Бісмілда В.Л., Чингисова Л.Т., Гуляев А.Е., Шульгау З.Т., Сергазы Ш.Д.</i> In vitro противотуберкулезный и противодиабетический скрининг оксалатов и цитратов 5-фенил-3- [β-(диалкиламино)-этил]- 6Н-1,2,4-оксадиазинов.....	337
<i>Қаирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Ермолдина Э.</i> Көмірді сұйылту арқылы алынған дистиллятты өнімдерді каталитикалық гидрогендеу.....	344
<i>Югай О.К., Воробьев П.Б.</i> Окислительный аммонолиз толуола на оксидных ванадий-оловянных катализаторах.....	351
<i>Қаирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Джелдыбаева И.М.</i> Факторы, влияющие на глубину каталитической гидрогенизации угля месторождения Киякты.....	358
<i>Бажиров Т.С., Даулетияров М.С., Бажиров Н.С., Серикбаев Б.Е., Бажирова К.Н.</i> Исследование отходов алюминиевого производства в технологии композиционных вяжущих материалов.....	368