

## ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ И ГИДРОПИРОЛИЗ БУРОГО УГЛЯ КАБ В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кутявина Н.В.,

научный руководитель канд. хим. наук Шарыпов В.И.

*Сибирский федеральный университет*

В настоящее время мировая добыча нефти и природного газа приближается к максимально возможной и в недалеком будущем начнет снижаться. В связи с этим возрастает роль другого источника органического сырья – угля. Уголь рассматривается в качестве одного из основных видов сырья будущих процессов производства моторных и котельных топлив.

Кроме того, в связи с постоянным ростом цен на нефть в России и за рубежом возросло внимание специалистов к вопросам получения химических продуктов и сырья для органических синтезов с применением новых процессов переработки углей, среди которых наиболее перспективными и актуальными направлениями являются гидрогенизация и гидропиролиз углей [1].

В связи с этим актуальным является поиск путей интенсификации процесса гидрогенизации и гидропиролиза угля. Одним из способов улучшения показателей процессов является разработка эффективных катализаторов, в частности, использование катализатора в высокодисперсном состоянии [2].

Цель работы – исследование влияния высокодисперсных железосодержащих катализаторов на показатели процесса гидрогенизации и гидропиролиза бурого угля.

В работе использовали бурый уголь марки Б – 2 Бородинского месторождения Канско – Ачинского бассейна, элементный состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исследуемого бурого угля

Тип образца	Зольность*, A <sup>d</sup> масс. %	Элементный состав, масс. %					
		C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sup>d</sup>	H/C, атом
Уголь бурый Бородинский	14,6	70,4	5,0	23,6	0,8	0,2	0,85

*Примечания.* \* Зольность определена по ГОСТ 11022 – 75 [3];

Уголь измельчали до размера частиц < 0,25 мм и высушивали при 100-105°С до влажности < 1 масс. %.

Декатионирование проводили соляной кислотой по методике [4]. С целью изучения влияния железа, входящего в состав минеральной части, на показатели процессов гидрогенизации и гидропиролиза. Часть экспериментов проводили с декатионированным углем.

Механохимическое активирование железорудного катализатора проводили обработкой в мельнице – активаторе планетарного типа АГО-2. Для этого железорудный катализатор смешивали с водой, в соотношении 1:1,5. Активирование проводили в течение 10 минут. После чего выгружали суспензию катализатора и воды и высушивали при 100°С. Такой метод обработки позволяет увеличить удельную поверхность образцов, особенно грубодисперсных, в несколько раз [2].

Железосодержащие катализаторы были приготовлены и введены в реакционную смесь следующими способами:

1. Порошкообразный гематит, подвергали механохимической обработке в среде воды, затем добавляли в необходимом количестве к смеси угля и воды и подвергали воздействию ультразвука в ультразвуковой ванне Elmasonic S15H. Далее из смеси удаляли воду высушиванием при 100<sup>0</sup>С;

2. Гематит, подвергнутый механохимической обработке в среде воды, добавляли в необходимом количестве к тетралину, перемешивали и диспергировали в уголь с использованием ультразвука с последующим удалением воды из смеси при 24<sup>0</sup>С под вакуумом;

3. Нанесением железа на поверхность угля из золя, полученного гидролизом хлорида железа (III).

Катализаторы добавляли в количестве 3 масс. % Fe в расчете на органическую массу угля (ОМУ).

Термические превращения углей проводили во вращающихся автоклавах вместимостью 0,25 л. В автоклав загружали 7 г угля. В экспериментах по гидрогенизации добавляли 7 мл растворителя и 3 масс. % катализатора в расчете на ОМУ, нанесенного различными способами. В качестве растворителя использовали тетралин и нафталин.

Перед началом эксперимента автоклав герметично закрывали и продували трехкратным количеством водорода для удаления воздуха. Процессы гидропиролиза и гидрогенизации проводили при начальном давлении водорода 5,0 МПа. Рабочее давление в автоклаве составляло 10,0 – 12,5 МПа. Нагретый автоклав выдерживали при температуре процесса в течение 1 часа.

В экспериментах по гидропиролизу, выкипающие до 180 °С жидкие продукты, откачивали непосредственно из автоклава под вакуумом. Отобранные вещества конденсировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

Содержимое автоклава количественно разгружали вымыванием гексаном. Затем твердый остаток подвергали последовательной экстракции гексаном и бензолом, с целью выделения мальтенов (гексанрастворимые продукты) и асфальтенов (бензолрастворимые продукты). Твердый остаток после экстракции высушивали до постоянного веса при температуре 105 - 110<sup>0</sup>С в сушильном шкафу. Степень превращения органической массы угля (ОМУ) рассчитывали по количеству нерастворимого в бензоле твердого остатка с учетом изменения веса его минеральной части в результате сжигания и прокаливания твердого остатка при определении зольности [5].

Выход высококипящей части жидких продуктов (асфальтенов) рассчитывали по формуле, приведенной в работе [5]. Выход мальтенов рассчитывали по разности массы исходной навески угля, асфальтенов и твердого остатка.

Эксперименты по термическому превращению декатионированного угля в автоклавных условиях показали, что такая обработка угля приводит к снижению его степени конверсии как в процессе гидропиролиза (с 48,8 до 40,8 мас.%), так и в процессе гидрогенизации в тетралине (с 59,3 до 53,5 мас.%) и в нафталине (с 43,0 до 37,3 мас.%).

Проведено исследование влияния добавок катализаторов, нанесенных на бурый уголь различными способами, на показатели процессов гидропиролиза бурого угля без растворителя и гидрогенизации в среде тетралина и нафталина.

Таблица 2 - Степень конверсии и выход продуктов гидропиролиза бурого угля при 430°C, начальное давление водорода 6,0 МПа

Катализатор	Степень конверсии ОМУ, масс. %	Выход фр. н. к. <180 °С, масс. %	Выход мальтенов, масс. %	Выход асфальтенов, масс. %
Без катализатора	40,8	18,5	8,6	0,7
Нанесен из золя, полученного при гидролизе FeCl <sub>3</sub>	54,7	25,2	15,3	2,4
Мехактивированный гематит, диспергирован ультразвуком в угле	61,5	23,7	18,7	5,1

Из таблицы 2 следует, что используемые катализаторы существенно улучшают показатели процесса: степень превращения угля увеличивается, значительно возрастает выход всех извлекаемых жидких продуктов. Наибольшая степень конверсии 61,5 % была достигнута при использовании мехактивированного гематита, диспергированного ультразвуком в уголь.

Таблица 3 - Показатели гидрогенизации бурого угля в среде тетралина и нафталина при 430°C, начальное давление водорода 6,0 МПа

Катализатор	Степень конверсии ОМУ, масс. %	Выход асфальтенов, масс. %
Гидрогенизация в среде тетралина		
Без катализатора, отношение уголь:тетралин =1:1 мас. Частей (декаатионированный)	53,5	2,4
Без катализатора, отношение уголь:тетралин =1:2 мас. частей (декаатионированный)	67,1	6,4
Нанесен из золя, полученного при гидролизе FeCl <sub>3</sub> , отношение уголь:тетралин =1:1 мас. частей	63,6	3,1
Мехактивированный гематит, диспергирован ультразвуком в угле, отношение уголь:тетралин =1:1 мас. частей	75,3	3,5
Мехактивированный гематит, диспергирован ультразвуком в тетралине, отношение уголь:тетралин =1:1 мас. частей	85,3	9,4
Гидрогенизация в среде нафталина, отношение уголь : нафталин = 1:1 мас частей		
Без катализатора	37,3	8,7
Нанесен из золя, полученного при гидролизе FeCl <sub>3</sub>	52,7	3,6
Мехактивированный гематит, диспергирован ультразвуком в угле	64,8	3,1

Так же, как в процессе гидропиролиза, использование исследуемых катализаторов в процессе гидрогенизации приводит к заметному росту степени конверсии угля. Из таблицы 3 следует, что максимальное значение степени конверсии 85,3 % было

достигнуто в присутствии мехактивированного гематитового катализатора, диспергированного ультразвуком в тетралин.

Из представленных результатов видно, что тип растворителя оказывает существенное влияние на показатели процесса. Использование тетралина, обладающего свойствами водородно-донорного растворителя, приводит к существенному увеличению степени превращения органической массы угля с 37,3 до 67,1 % в некаталитическом эксперименте и достигает 85,3% в каталитическом процессе.

Жидкие продукты термпревращения угля (мальтены) анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе Agilent 7890A. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS. Идентификацию веществ проводили в автоматическом режиме методом сравнения экспериментальных масс-спектров с эталонными данными из компьютерной базы данных NIST MS Search 2.0.

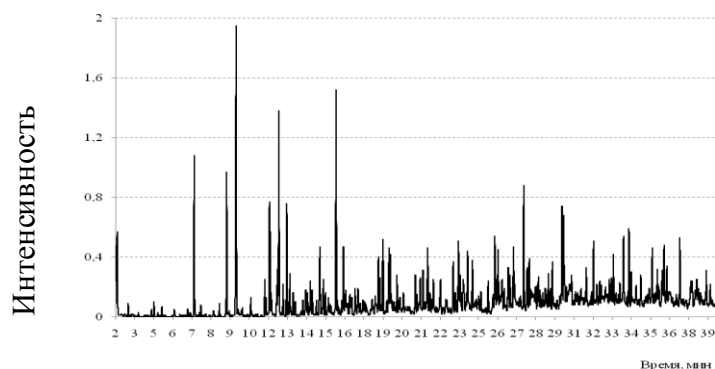


Рисунок - Хроматограмма мальтенов, полученных гидропиролизом угля в присутствии мехактивированного гематита, диспергированного в угле с использованием ультразвука

Установлен молекулярный состав жидких продуктов гидропиролиза и гидрогенизации бурого угля Бородинского месторождения КАБ. По данным хромато – масс – спектрометрического анализа, жидкие продукты, полученные в процессе гидропиролиза, характеризуются высоким содержанием веществ (30,8 – 36,0 % от суммы площадей всех детектируемых пиков), молекулы которых содержат 2 ароматических кольца (нафталин, бифенил, флуорен и их алкилзамещенные и частично гидрированные производные). Кроме того, в состав анализируемых продуктов в значительном количестве входят нормальные парафины с числом атомов углерода в цепи от 11 до 17 (30,79 – 22,0 %) и фенолы (23,58 – 22,17 %).

1. Гюльмалиева, М.А. Состав жидких продуктов гидрогенизации бурого угля Бородинского месторождения / М.А. Гюльмалиева, А.С. Малолетнев, Г.А. Калабин // Химия твердого топлива. – 2008. - №1. – с. 30 – 40.
2. Sharypov, V.I. Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal – derived liquids / V.I. Sharypov, B.N. Kuznetsov, N.G. Beregovtsova // Fuel. - 1996. - Vol. 75. – No1. - P. 39 – 42.
3. Угли бурые, каменные, антрацит и сланцы горючие (Метод определения зольности) / Государственный комитет по стандартам. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 6 с.
4. Domazetis, G. Studies of mono- and polynuclear iron hydroxy complexes in brown coal / G. Domazetis // Energy and Fuels. – 2005. – Vol.19. - No 4. – P. 1047 - 1055.
5. Кузнецов, Б.Н. Химическая переработка угля: Метод. указание к лаб. занятиям / Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков, М.Л. Щипко. – Красноярск: КГУ, 1998. – 69 с.