

УДК 531.1:66.095.63

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ТЯЖЕЛОГО И ТВЕРДОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2019 г. Н. Ж. Балпанова^{1,*}, А. М. Гюльмалиев², Ю. Н. Панкин³, Д. Е. Айтбекова^{1,**}, Ф. Ма⁴,
К. Су⁴, Д. А. Кайкенов¹, Г. Г. Байкенова⁵, А. С. Борсынбаев¹, М. И. Байкенов^{1,6,***}

¹ Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова,
100028 Караганда, Республика Казахстан

² ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 11999 Москва, Россия

³ АО «Казахтелеком», 100000 Караганда, Республика Казахстан

⁴ Синьцзянский университет, 830046 Урумчи, СУАР, Китайская Народная Республика

⁵ Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, 100009 Караганда, Республика Казахстан

⁶ Южно-Уральский государственный университет, 454080 Челябинск, Россия

*e-mail: nazerke_90@mail.ru

**e-mail: darzhan91@mail.ru

***e-mail: murzabek_b@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Приведены экспериментальные результаты кинетики гидрогенизации широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы в присутствии нанокатализатора Fe₃O₄. Рассчитаны константы скорости и суммарные константы скорости, энергия активации. Установлено, что лимитирующей стадией превращения широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы в продукты реакции является стадия превращения преасфальтенов в асфальтены. Процесс превращения широкой фракции 230–300°C в продукты проходит в кинетической области гетерогенного процесса.

Ключевые слова: кинетика, тяжелое углеводородное сырье, каменноугольная смола, технологический расчет реактора, гидрогенизация

DOI: 10.1134/S0023117719050025

Одним из важнейших направлений при подготовке процесса переработки твердого и тяжелого углеводородного сырья является гидрогенизация. Исследование кинетики гидрогенизационного превращения органической массы угля необходимо при моделировании и определении оптимальных технологических параметров процессов в зависимости от условия их проведения. Однако при этом возникают трудности, одна из которых — идентификация большого количества индивидуальных соединений, поэтому на практике их приходится группировать по некоторым условным физико-химическим свойствам [1].

Для снижения общего давления водорода в процессе гидрогенизации необходимо разработать надежный метод технологического расчета реактора, для чего необходимо знать величины констант скорости основных реакций, энергии активации и другие параметры, которые определяются формальной кинетикой гидрогенизации

широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы.

Известны различные методы расчета кинетических параметров гидрогенизации угля, каменноугольной смолы и высоковязкой нефти [1–3].

Цель исследования — установление кинетических параметров гидрогенизации широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы и разработка кинетической модели процесса в автоклавных условиях. Эта задача решалась путем обработки экспериментальных данных с использованием метода “тяжелого шарика”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была использована широкая фракция с температурой кипения 230–300°C, которую отбирали из каменноугольной смолы дистилляционной разгонкой. Каменноугольная смола была получена в процес-

се коксования угля на предприятии АО “Шубар-колькомир”.

Элементный состав широкой фракции каменноугольной смолы (%): С 81.11; Н 9.63; О 8.32; N 0.70; S 0.24. Атомное отношение Н/С – 1.43. Выход широкой фракции с температурой кипения 230–300°C из каменноугольной смолы составляет 42.7%.

Эксперименты по гидрогенизации широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы проводили в реакторе высокого давления с внутренней мешалкой емкостью 0.05 л при начальном давлении водорода 3.0 МПа.

Предварительно перемешанные исходные вещества (широкая фракция каменноугольной смолы, нанокатализатор) помещали в автоклав (массовое содержание нанокатализатора составляет 1.0% на исходную фракцию), закрывали, продували водородом и давали избыточное давление водорода. Затем автоклав нагревали (скорость нагрева составляла 10°C/мин) до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени, после чего охлаждали до комнатной температуры. Автоклав открывали через 24 ч, и продукты гидрогенизации тщательно промывали бензолом.

Смесь полиароматических углеводородов в гидрогените определяли с помощью хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа. Количественное содержание смол, асфальтенов и масел в гидрогените, полученные в процессе гидрогенизации широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы определяли по стандартной методике [4]. Масла, смолы и асфальтены выделяли из гидрогенита по методу [2].

ХМС-анализ полиароматических углеводородов проводили на газовом хроматографе фирмы *Agilent Technologies 7890A* с масс-спектрометрическим детектором *5975C*. Для анализа использовалась подвижная фаза *SE* марки *A*, хроматографическая колонка *HP = 5HS*, длина которой 30 м, толщина 0.25 мм, толщина адсорбента внутри капилляра 0.25 мкм. Температура колонки изменялась равномерно от 60 до 300°C в течение времени; гелий подавался со скоростью 8 мл/с.

Образец вводили в колонку автосемплером *7683B* объемом 1 мкл. После разделения в колонке исследуемый образец поступал в ионизационную камеру масс-спектрометра. В камере, по мере поступления, молекулы разбиваются на осколки электронным ударом энергией 70 эВ, при температуре 250°C. Осколки, вытянутые из ионизационной камеры электростатическим полем, поступали в квадрупольный конденсатор, с помощью которого получали масс-спектры компонентов исследуемого образца.

Хроматограммы и масс-спектры обрабатывали с помощью программы *MSDCHEMSTATION E02.00.493*.

Для идентификации веществ по масс-спектрам использовали базу данных масс-спектров *NIST-8*.

Метод получения наночастиц железа Fe_2O_3 впервые был опубликован в [5], затем он был унифицирован для процессов переработки твердого и тяжелого углеводородного сырья [6].

Смесь хлорида железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”) (2.7 г, 10 ммоль) с олеатом натрия $C_{17}H_{33}COONa$ (9.1 г, 30 ммоль) добавляли в приготовленную смесь, состоящую из гексана (35 мл), этанола (20 мл) и воды (15 мл), затем раствор нагревали в течение 4 ч при температуре 70°C и перемешивали. Верхний органический слой отделили от водной части, промыли 3 раза водой и получили красно-бурый водный раствор, состоящий из олеата железа. Смесь олеата железа (9 г, 10 ммоль), олеиновой кислоты $C_{17}H_{33}COOH$ (1.4 г) и 1-октадецена (50 г), перемешивая, нагревали до температуры 100°C и выдерживали под вакуумом в течение 30 мин. Полученный раствор перемешивали и постепенно нагревали до 320°C, затем в течение 3 ч выдерживали в атмосфере инертного газа азота. Твердый раствор, содержащий наночастицы Fe_3O_4 , охлаждали до комнатной температуры, добавляли избыточное количество этанола, 3 раза отмывали этанолом и подвергали центрифугированию. Полученные наночастицы железа Fe_3O_4 высушивали при температуре 60°C для дальнейшего использования в каталитических реакциях.

Расчеты значений кинетических констант скорости гидрогенизации широкой фракции с температурой кипения 230–300°C из каменноугольной смолы проводили методом “тяжелого шарика” [7–11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выходы компонентов в гидрогените в зависимости от времени (от 20 до 60 мин) и температуры (от 380 до 420°C) в процессе гидрогенизации широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы в присутствии нанокатализатора Fe_3O_4 представлены на рис. 1.

При изучении влияния времени и температуры на результаты гидрогенизации широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы под начальным давлением водорода 3.0 МПа было установлено, что стадия превращения фракции 230–300°C в различные компоненты возрастает с увеличением температуры и продолжительности опыта. Смеси ПАУ в широкой фракции 230–300°C реакционно-способные (рис. 1). Об этом свидетельствуют сравнительно глубокие превращения органических веществ во фракции 230–300°C в начальный период времени и при температуре 420°C. Наблюдается возрастание выхода масел с 10.4 до 20.1% и смол с 33.9 до 46% и умень-

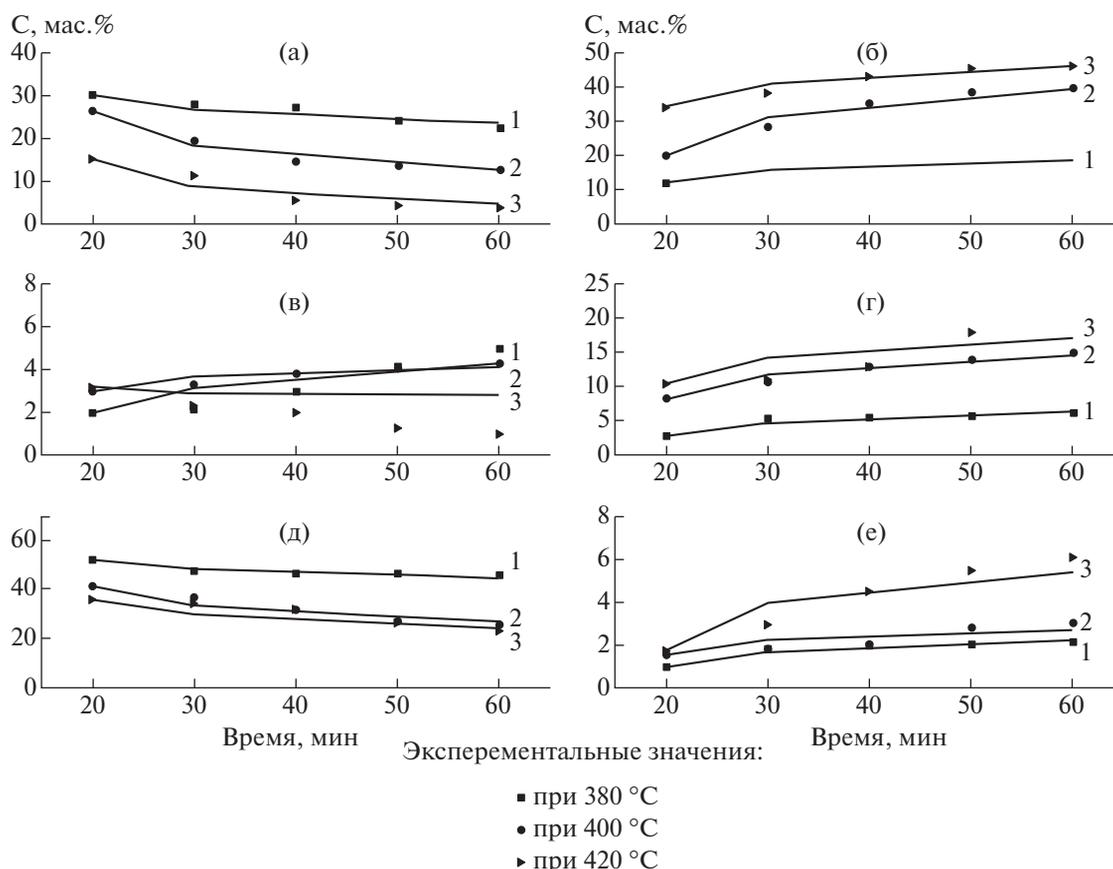


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов от времени и температуры в процессе гидрогенизации широкой фракции 230–300°С каменноугольной смолы. Продукты реакции: фракция 230–300°С (а), смолы (б), асфальтены (в), масла (г), смесь ПАУ (д), твердые продукты (е). Расчетные значения выходов: 1 – при 380°С, 2 – при 400°С, 3 – при 420°С.

шение выхода смеси ПАУ с 35.8 до 23.2% и асфальтенов с 3.2 до 1% с увеличением времени при температуре 420°С. Наблюдается возрастание выхода масел с 6.1 до 20.1% и преасфальтенов с 18.7 до 46% и уменьшение выхода смеси ПАУ с 46 до 23.2% и асфальтенов с 5 до 1% с повышением температуры с 380 до 420°С.

Полученные результаты свидетельствуют об активности нанокатализатора Fe_3O_4 в заданном интервале времени и температуры на реакции гидрирования и гидрогенолиза смеси ПАУ в широкой фракции 230–300°С ПКС. Следует отметить, что нанокатализатор Fe_3O_4 в процессе гидрогенизации широкой фракции 230–300°С проявил наибольшую активность в реакциях гидрирования и гидрогенолиза.

На основе приведенных экспериментальных данных предложена схема гидрогенизации широкой фракции 230–300°С ПКС в присутствии нанокатализатора Fe_3O_4 (рис. 2).

На основе кинетической схемы (рис. 2) была составлена кинетическая модель гидрогенизации широкой фракции 230–300°С каменноугольной

смолы, которая представлена в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)C_1,$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = k_1C_1 + k_{10}C_5 - k_6C_2,$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = k_2C_1 + k_6C_2 - k_7C_3,$$

$$\frac{dC_4}{d\tau} = k_3C_1 + k_7C_3 + k_8C_5,$$

$$\frac{dC_5}{d\tau} = -(k_8 + k_9 + k_{10})C_5 + k_4C_1,$$

$$\frac{dC_6}{d\tau} = k_5C_1 + k_9C_5.$$

Начальные условия решения системы дифференциальных уравнений: $C_1 = 100$, $C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = 0$. Расчет системы дифференциальных уравнений проводили с использованием метода “тяжелого шарика”. Рассчитанные константы скорости приведены в табл. 1.

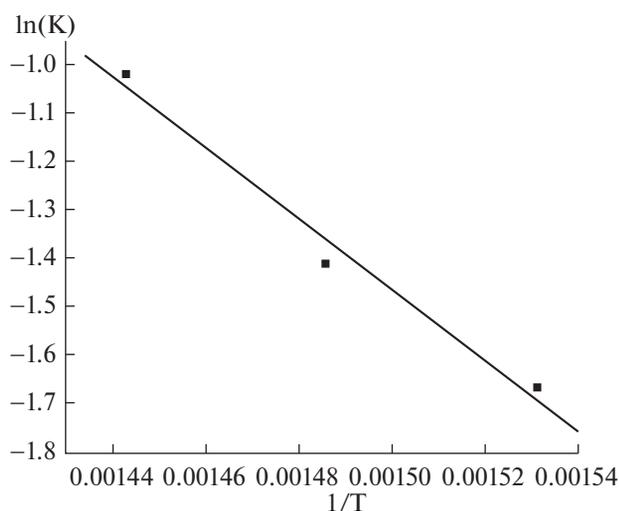


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента скорости превращения фракции 230–300°C в продукты от обратной температуры.

процесса). Полученная величина энергии активации, равная 60.6 кДж/моль, показывает, что процесс превращения фракции 230–300°C в продукты реакции проходит в кинетической области гетерогенного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных кинетических исследований гидрогенизации широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы в присутствии наноразмерного катализатора Fe_3O_4 (в интервале температуры от 380 до 420°C и продолжительности времени от 10 до 60 мин) было установлено, что схема превращения широкой фракции 230–300°C каменноугольной смолы имеет пять стадий: смолы, асфальтены, масла, смесь ПАУ и твердые продукты. Рассчитаны константы скорости каждой стадии, суммарная константа скорости превращения широкой фракции в продукты реакции и энергию активации процесса гидрогенизации широкой фракции каменноугольной смолы. Установлено, что лимитирующей стадией

процесса является превращение смол в асфальтены. Показано, что с помощью метода “тяжелого шарика” можно рассчитать систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику гидрогенизации широкой фракции каменноугольной смолы с расхождением расчетных и экспериментальных величин не более 2%. На основе кинетики образования продуктов из широкой фракции было установлено, что синтезированный нанокатализатор Fe_3O_4 в процессе гидрогенизации широкой фракции каменноугольной смолы проявляет наибольшую активность в реакциях образования масел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. 556 с.
2. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118.
3. Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Жубанов К.А. // Вестн. КазНУ. 2009. № 3. С. 92.
4. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостехиздат, 1962. 888 с.
5. Jongham P., Kwangjin A., Yosun H., Je-Geun P., Han-Jin N., Jae-Young K., Jae-Moon H., Taeghwan H. // Nature Materials. 2004. № 3. P. 891.
6. Yizhao Li, Fengyun Ma, Xintai Su, Chao Sun, Jianchao Liu, Zhiqiang Sun, Yanglong Hou // Catalysis Communications. 2012. № 26. P. 231.
7. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 535 с.
8. Гилл Ф., Мюррей У. Численные методы условной оптимизации. М.: Мир, 1977. 296 с.
9. Бояринов А.И., Кафарова В.В. Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия, 1969. 568 с.
10. Аоки М. Введение в методы оптимизации: Основы и приложения нелинейного программирования. М.: Наука, 1977. 343 с.
11. Алексеева Е.В., Кутненко О.А., Плясунов А.В. Численные методы оптимизации. Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т., 2008. 128 с. URL: <http://www.math.nsc.ru/LBRT/k5/Plyasunov/Posobie3.pdf> (дата обращения 10.04.2019).