УДК 541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Мылтыкбаева Ж.К.

НИИ Новых химических технологии и материалов, Алматы, e-mail: Zhannur.Myltykbaeva@kaznu.kz

Исследовано влияние механохимической обработки угля на выход жидких продуктов в процессе каталитической гидрогенизации угля. Выявлено оптимальное время диспергирования угля. Методом хроматографии исследован углеводородный состав угольного гидрогенизата и показано положительное влияние механохимческой активации на процесс гидрогенизации угля. Методом ЭПР показано, что в результате механической обработки наблюдается увеличение концентрации свободнорадикальных состояний (СРС) угля в зависимости от времени его активации. В активированном в течение 60 минут угле наблюдается снижение концентрации СРС. Это свидетельствует о том, что при более продолжительной обработке угля происходит рекомбинация образующихся свободных радикалов. При механоактивации угля наблюдается увеличение концентрации трёхвалентного железа. По-видимому, часть железа, находящаяся в двухвалентном состоянии, в результате механоактивации переходит в трёхвалентное состояние. Интенсивность сигнала от ионов трёхвалентного железа растёт по мере увеличения времени измельчения.

Ключевые слова: уголь, каталитическая гидрогенизация, механохимическая активация

RESEARCH OF MECHANOCHEMICAL PROCESSING INFLUENCE ON PROCESS OF COAL HYDROGENATION

Kairbekov Z.K., Eshova Z.T., Myltykbaeva Z.K.

Scientific research institute of New chemical technologies and materials, Almaty, e-mail: Zhannur.Myltykbaeva@kaznu.kz

The coal mechanochemical processing influence on an liquid products exit in the process of coal catalytical hydrogenation is investigated. Optimum time of coal dispergating is educed. Hydrocarbonic composition of coal hydrogenation products investigated by the chromatography method and positive influence of mechanochemical activation on the process of coal hydrogenation was shown. It is shown by the EPR method that as a result of mechanical processing the coal free-radical conditions (FRC) concentration is increasing as the function of coal activation time is observed. The decrease in FRC concentration is observed in the coal activated during 60 minutes. It testifies that there is a recombination of formed free radicals at more lasting processing of coal. The increase in concentration of trivalent iron is observed at mechanical activation of coal. Apparently, the part of iron which is in a bivalent condition passes in a trivalent condition as a result of mechanical activation. Signal intensity from ions of trivalent iron grows so far as increase in time of comminuting.

Keywords: coal, catalytical hydrogenation, mechanochemical activation

В процессах интенсивного диспергирования обрабатываемого материала происходит механохимическая активация веществ. При этом наблюдается, как его диспергирование, так н накопление энергии активации. При механохимической активации угольного вещества, наряду с увеличением удельной поверхности существенно изменяются физико-химические свойства угольного вещества в целом. Процесс механохимической активации углей можно рассматривать как измельчение, приводящее к увеличению удельной поверхности за счет уменьшения геометрических размеров частиц и вскрытия, недоступных ранее пор. Необходимо также учитывать, что при интенсивном механическом воздействии на угли наряду с диспергированием происходит их активация, сопровождающая значительными структурными изменениями органической массы угля (ОМУ) [1–2].

Первые результаты по влиянию механохимической обработки на выход жидких продуктов в процессе гидрогенизации угля получены в работе [3–4]. Гидрогенизацию угля проводили в оптимальных условиях, которые были установлены в работе [5]. В качестве объекта исследования взят уголь месторождения «Киякты» со следующими характеристиками (масс.%): W^a – 9,5, A^a – 11,1, V^{daf} – 41,2, C^{daf} – 74,3, H^{daf} – 4,7, O^{daf} – 19,3, N^{daf} – 0,8, S^{daf} – 0,9.

В табл. 1 приведены результаты определения выхода жидких продуктов в процессе гидрогенизации исходного и предварительно обработанного в воздушной среде угля в течение 15, 30, 60 мин.

Как видно из табл. 1, наибольший выход жидких продуктов наблюдается при 30-минутной обработке угля. Дальнейшее увеличение времени диспергирования существенно не влияет на выход жидких продуктов. Очевидно, при длительной механоактивации в этих условиях устанавливается динамическое равновесие: скорость образования свободных радикалов за счёт механодеструкции становится соизмеримой со скоростями их рекомбинации. Этому свидетельствует исследование парамагнитных свойств исходного и предварительно диспергированных углей методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Таблица 1

Влияние механической обработки угля на выход жидких продуктов
(T = 420°C, τ = 15 мин, m_k (боксит-094) = 0,67 г)

Время обработки, мин	P_{max}, МПа	Выход жидких продуктов, масс.%				Выход газа, масс.%	Выход шлама, масс.%	Потери, масс.%
		до 180°C	180–250°C	250–320°C	∑жп			
Соотношение уголь : пастообразователь 1:1								
0	2,8	11,2	8,8	18,8	38,8	15,7	41,2	4,3
15	2,6	10,9	7,9	22,8	41,6	13,6	41,7	3,4
30	2,8	13,9	9,2	21,1	44,2	18,0	34,0	3,8
60	2,8	15,2	8,9	21,6	45,7	17,7	33,1	3,5
Соотношение уголь : пастообразователь 1:2								
0	2,8	12,8	10,3	25,8	48,9	12,0	36,5	2,6
15	3,0	13,2	13,0	25,7	51,9	13,8	30,5	3,8
30	3,1	14,2	12,4	27,9	54,5	13,9	27,7	3,9
60	3,2	13,9	10,7	28,1	52,7	13,2	30,4	3,7

Методом ЭПР довольно широко исследовались свободнорадикальные состояния (СРС) в углях. Концентрация свободных радикалов зависит от условий обработки угля, от характера реакционной среды, в которой происходит измельчение, а также от природы исходного угля [6-7]. В табл. 2 представлены результаты этих измерений.

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР исходного угля и после механообработки

Время активации, мин	Ширина линии, эрстеды	Концентрация СРС, N101 спин/г	g-фактор
0	4,0	1,9	2,0021
15	4,1	2,3	2,0022
30	4,5	2,7	2,0018
60	4,4	2,4	2,0026

Анализ этих измерений показывает, что в результате механической обработки наблюдается увеличение концентрации СРС в зависимости от времени его активации. В активированном в течение 60 мин угле наблюдается снижение концентрации СРС. Это свидетельствует о том, что при более продолжительной обработке угля происходит рекомбинация образующихся свободных радикалов. При механоактивации угля наблюдается увеличение концентрации трёхвалентного железа. По-видимому, часть железа, находящаяся в двухвалентном состоянии, в результате механоактивации переходит в трёхвалентное состояние. Интенсивность сигнала от ионов трёхвалентного железа растёт по мере увеличения времени измельчения.

Таким образом, при механоактивации угля наблюдается увеличение концентрации трехвалентного железа. По-видимому, часть железа, находящаяся в двухвалентном состоянии, в результате механоактивации переходит в трехвалентное состояние. Вероятно увеличение концентрации трехвалентного железа, как указано в [8], повышает скорость процесса гидрогенизации. Возможно, эти изменения структуры угля могут положительно влиять на процесс гидрогенизации и приводят к возрастанию выхода жидких продуктов.

Для изучения влияния механохимической обработки угля на степень ожижения, механически измельченный уголь был далее обработан 0,4% раствором гидроксида натрия (табл. 3).

Как видно из табл. 3 при гидрогенизации угля, обработанного щелочью, выход жидких продуктов возрастает до 59,5 масс.%. При этом выход газа по сравнению с исходным углем возрастает незначительно и составляет 13,9–14,2 масс.%, а выход бензиновой фракции существенно возрастает и составляет 18,5–19,0 масс.%. Выход гуминовых кислот составляет 20,3–22,1 масс.%.

При механохимической обработке происходит деструкция структуры угольного вещества. Эго видно по ИК-спектрам исходного и обработанного угля (табл. 4). В ИК-спектрах угля, механически обработанного 30 минут были идентифицированы полосы поглощения характерные для валентных колебаний аминов, карбоновых кислот, ароматических углеводородов, ароматических и арилалкилных эфиров, нитрилов. В угле, обработанном щелочью, интенсивность полос поглощения характерных для валентных колебаний групп аминов, димеров кислот, ароматических и арилалкилных эфиров в отличие от исходного угля заметно снижается. Это, возможно, свидетельствует о деструкции угольной массы и выделении

основных углеводородных составляющих гуминовых кислот. В угле, обработанном щелочью, показано присутствие кислородсодержащих и алифатических термически нестойких структур, которые возможно и обуславливают увеличение конверсии угля в процессе его каталитической гидрогенизации.

Таблица 3

Влияние механохимической обработки на выход жидких продуктов (T = 420 °С, τ = 15 мин, m_k (боксит-094) = 0,67 г)

Выход ГК масс. %	Время обработки, мин	Рабочее давление, МПа	Выход жидких продуктов, масс. %				Выход газа, масс. %	Выход шлама, масс. %	Потери, масс. %
			до 180 °С	180–250 °С	250–320 °С	$\sum_{жп}$			
Соотношение уголь : пастообразователь 1:1									
0	0	2,7	11,2	8,8	18,8	38,8	15,7	41,2	4,3
20,3	15	2,7	15,4	11,8	18,2	45,4	14,4	39,2	1.1
22,1	30	2,6	18,2	10,7	19,2	48,1	14,2	33,4	4,3
20,8	60	2,2	21,6	11,5	16,2	49,3	9,9	37,3	3,5
Соотношение уголь : пастообразователь 1:2									
0	0	2,8	12,8	10,3	25,8	48,9	12,0	36,5	2,6
20,3	15	3,0	14,6	11,2	29,0	54,8	13,9	27,3	4,0
22,1	30	3,0	18,5	12,6	28,4	59,5	13,7	23,9	2,9
20,8	60	3,4	19,0	11,1	28,0	58,1	14,2	26,0	3,7

Таблица 4

Характеристика ИК-спектров угля, механически обработанного 30 минут (У) и обработанного 0,4 % раствором щелочи (УОЩ) (с. – сильные полосы, ср. – средние полосы, сл. – слабые полосы)

Природа колебаний	Тип соединений	Частота, см’1	
		Исходный уголь (У)	УОЩ
VoH{связ.	Димеры кислот	3190-2530 (ср.)	3170-2520 (сл.)
VNH свобЛ	Амины	3420 (с.)	3450 (сл.)
VCN	Нитрилы	2230 (сл.)	2260 (ср.)
VC = 0	Карбонильные соединения кислот	1700 (с.)	1690 (сл.)
Vc-c	Арены	1590 (ср.)	1585 (с.)
Vcoc	Сложные эфиры	1275 (ср.)	1220 (сл.)
8он	Спирты, фенолы, кислоты	1370 (ср.)	1330 (с.)

Хроматографический анализ бензиновой фракции, механохимически обработанного угля (табл. 5) показал снижение содержания парафиновых углеводородов, увеличение содержания ароматических углеводородов, в отличие от углеводородного состава исходного угля. Кроме того, наблюдается уменьшение содержания олефиновых углеводородов. Эти данные свидетельствуют о том, что при механохимической обработке угля происходит более глубокая деструкция угольной макромолекулы, которая влияет на характеристики выхода угольного дистиллята.

Таким образом, предварительная механохимическая обработка способствуют повышению степени конверсии угля в процессе гидрогенизации. Более глубокое превращение ОМУ подтверждается увеличением выхода бензиновой фракции.

Таблица 5

Углеводородный состав бензинов гидрогенизации исходного угля и механохимический обработанного угля

Состав углеводородов	Содержание, масс. %	
	Исходный уголь	Механохимический обработанный уголь
Парафины	32,68	27,46
Изопарафины	24,16	23,95
Арены	12,23	29,74
Нафтены	11,72	11,74
Олефины	5,99	3,88
Диеновые	0,92	0,21
Циклоолефины	1,02	-
Неидентифицированные вещества	11,28	3,02

Список литературы

1. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А. Интенсификация процессов ожижения бурых и каменных углей методами механического воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – №7. – С. 203–217.

2. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.

3. Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. Влияние механохимической обработки на эффективность ожижения угля // Вестник КазГУ. Серия химическая. – 2001. – № 4(24). – С. 9–13.

4. Каирбеков Ж.К., Жубанов К.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Ешова Ж.Т., Ковтунец В А. Изучение возможности комплексной подготовки угля для каталитической переработки // Горение и плазмохимия: материалы I Международного симпозиума. – Алматы, 2001. – С. 195–198.

5. Каирбеков Ж.К., Ташмухамбетова Ж.Х., Ешова Ж.Т., Жубанов К.А. Поиск оптимальных условий проведения процесса каталитической гидрогенизации угля месторождения «Киякты» // Химия: наука, образование, промышленность. Возможности и перспективы развития: материалы Международной научно-практической конференции т.1. – Павлодар, 2001. – С. 274–279.

6. Лебедева В.В., Хренкова Т.М., ГолденкоН.Л. Образование парамагнитных центров при измельчении угля // Химия твердого топлива. – 1978. – №6. – С. 144–146.

7. Хренкова Т.М., КирдаВ.С. Механическая активация углей // Химия твердого топлива. –1994. – №6. – С. 36–42.

8. Зекель А.А., Краснобаева Н.В., Новикова М.Е., Пчелкина Д.П., Шпирт М.Я., Юлин М.К. Гидрогенизация угля в присутствии железосодержащих катализаторов под невысоким давлением водорода // Химия твердого топлива. – 1987. – № 3. – С. 100–104.