

УДК 662.75:662.732-66.097-553.96(574.1)

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ МАМЫТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Каирбеков Ж.К., Джелдыбаева И.М., Якупова Э.Н., Есеналиева М.З.

НИИ «Новых химических технологий и материалов»
при КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, e-mail: niinhtm@mail.ru

В данной работе методом равновесно-кинетического анализа исследованы кинетика ($C_N^* = 44,1\%$; $k_1 = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $k_p = 7,54$; $Ea_1 = 42-55 \text{ кДж/моль}$; $Ea_2 = -100 - (-119) \text{ кДж/моль}$) и термодинамика ($\Delta G = -11,644 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H = -152,9 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S = 194-230 \text{ кДж/моль}$) гидрогенизации угля Мамытского месторождения в присутствии катализатора боксит № 094 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x}$). На основании группового состава (асфальтены, преасфальтены, газ, масло + вода) полученных жидких продуктов предложена схема маршрута реакций процесса гидрогенизации угля. Установлено, что самой быстрой стадией является стадия получения целевого продукта (масла). Полученная нами кинетико-термодинамическая картина процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения позволяет не только приблизиться к знанию механизма процесса, но и дает возможность регулировать скорость и селективность процесса.

Ключевые слова: гидрогенизация угля, константа скорости, равновесно-кинетический анализ, молекулярный водород, селективность

KINETICS AND THERMODYNAMICS OF THE HYDROGENATION PROCESS COAL MINE MAMYTSKOGO

Kairbekov Z.K., Dzheldybaeva I.M., Yakupova E.N., Esenalieva M.Z.

SRI New chemical technologies and materials in the Kazakh National University,
Al-Farabi, Almaty, e-mail: niinhtm@mail.ru

In this paper, the method of equilibrium kinetic analysis investigated the kinetics ($C_N^* = 44,1\%$; $k_1 = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $k_p = 7,54$; $Ea_1 = 42-55 \text{ kDzh/mole}$; $Ea_2 = -100 - (-119) \text{ kJ/mole}$), and thermodynamics ($\Delta G = -11,644 \text{ kJ/mole}$; $\Delta H = -152,9 \text{ kJ/mole}$; $\Delta S = 194-230 \text{ kDzh/mole}$) hydrogenation of coal deposits in Mamyskogo presence of a catalyst bauxite number 094 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x}$). Based on the group composition (asphaltenes, preasfaltyny, gas, oil + water) liquid products obtained a scheme route process coal hydrogenation reactions. It was established that the most rapid step is a step of obtaining the expected product (oil). We obtained the kinetic-thermodynamic view of the process of hydrogenation of coal deposits Mamyskogo approach allows not only to the knowledge of the mechanism of the process, but also gives you the opportunity to adjust the speed and selectivity of the process.

Keywords: hydrogenation of coal, constant speed, equilibrium-kinetic analysis, molecular hydrogen, selectivity

В настоящее время особенно актуальным является поиск новых типов катализаторов на основе природных материалов и отходов различных химических производств жидких продуктов из бурых углей Республики Казахстан. Применение таких каталитических систем позволит исключить использование дорогостоящего и дефицитного молибденового катализатора, который применяется в зарубежных технологиях, что в значительной степени позволит улучшить экологическую обстановку на производстве в целом [1, 2].

Процесс деструктивной гидрогенизации угля до последнего времени разрабатывался эмпирически. Далекое не всегда учитывались термодинамические и кинетические особенности процесса ожигения угля. Между тем научно обоснованный выбор катализаторов, условий проведения процесса гидрогенизации и переработки синтетической нефти в значительной мере может и должен исходить из учета как термодинамических характеристик исходных углей и самих реакций гидрогенизации, так

и кинетических параметров процессов, реализуемых на практике. Такой подход может в принципе не только облегчить создание наиболее экономичных условий проведения процессов, но и помочь прогнозированию выбора исходных углей, катализаторов и регулированию маршрутов в зависимости от назначения целевых продуктов.

Цель исследования – установление кинетико-термодинамических характеристик процесса гидрогенизации Мамытского угля.

Материал и методы исследования

В качестве материала исследования для процесса получения синтетического жидкого продукта путем гидрогенизации был использован бурый уголь Мамытского месторождения со следующими физико-химическими характеристиками $W^a = 3,03\%$, $A^c = 11,31\%$, $V^f = 34,82\%$, $C^{daf} = 73,06\%$, $H^{daf} = 4,71\%$, $S^d = 0,34\%$, $Q_v^A = 29,2 \text{ кДж/моль}$, $Q_v^P = 28,0 \text{ кДж/моль}$, $Q_n^P = 26,8 \text{ кДж/моль}$. Результаты определения элементного состава угля ($C:H = 15,5$; $100H:C = 6,45$), согласно литературным данным свидетельствуют о том, что уголь пригоден для ожигения. В качестве пастообразователя (ПО) применялась тяжелая фракция нефти Каражанбас ($\rho = 943,1 \text{ кг/м}^3$, $\eta_{кин} = 539$ при

30°C, $M_{\text{мол}} = 384$, $C = 82,5\%$, $H = 11,8\%$, $N = 0,9\%$, $S = 2,6\%$, $O = 2,2\%$, коксующность 7,2%), выкипающая при температуре выше 773K, а также фракция > 623K, выделенная из продуктов ожижения исходного угля.

Эксперименты по ожижению угля проводили во вращающемся автоклаве объемом 0,25 дм³ при температуре 653–713 K, давлении до 4,0 МПа и времени изотермической выдержки 10–40 минут, а также на проточной установке высокого давления.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение кинетики и термодинамики процессов гидрогенизационной переработки угля осложняется взаимозависимостью самых разнообразных факторов, в том числе различиями составов и свойств используемого исходного сырья.

Сложность химического строения угля [3–6], многокомпонентность образующихся жидких продуктов обуславливает трудность интерпретации результатов и неопределенность расчета кинетических параметров. Число сложных реакций, происходящих в конденсированной фазе, и гетерогенных процессов таково, что описание кинетики каждой индивидуальной реакции невозможно. Поэтому при теоретическом анализе процесс гидрогенизации угля рассматривают как некоторую единую реакцию первого порядка и для ее описания используют некоторые усредненные кинетические уравнения зависимости скорости образования жидких и газообразных продуктов от температуры [7].

В работе исследована кинетика гидрогенизации угля с использованием метода равновесно-кинетического анализа (РКА).

Равновесно-кинетический анализ химических процессов является независимым аналогом известных равновесно-кинетических отображений химических систем и до-

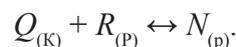
полняет общий вероятностно-детерминированный подход к их рассмотрению. Можно конструировать модели РКА для самых различных процессов и представлять их в дифференциальной и интегральной формах. РКА может быть источником получения комплексной кинетико-термодинамической информации, а также единой программой обработки результатов эксперимента. Кроме того, равновесно-кинетический анализ позволяет количественно оценивать качество того или иного эксперимента.

Анализ литературных данных показывает, что сведения о кинетике гидрогенизации угля в основном представлены в среде водорода и катализаторов на основе молибдена и кобальта. Однако наши экспериментальные данные [8] показывают, что гидроирование происходит по механизму опосредованного катализа, т.е. не молекулярным водородом, а путем переноса водорода от молекул промежуточных углеводородных продуктов к ОМУ, а катализатор в основном восстанавливает утраченные Н-донорные свойства пастообразователя.

Поэтому в общей реакции процесса водород как отдельный компонент не учитывается, а схема записывается в виде



или



Предположим, что фиксируемая скорость процесса лимитируется химической (кинетической) стадией и влияние обратной реакции по условиям эксперимента не исключается. Тогда суммарная скорость как разность скоростей прямой и обратной реакции при постоянной температуре, согласно закону действующих масс, будет равна

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = F \{ k_1 [R] - k_2 [N] \} = F k_2 \left\{ \frac{k_1}{k_2} [R] - [N] \right\}, \quad (1)$$

где F – площадь поверхности реагирования; k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций; $[R]$ и $[N]$ – концентрации растворителя (пастообразователя) и про-

дукта реакции; $\frac{\partial C_N}{\partial t}$ – суммарная скорость процесса.

Если обозначить начальную концентрацию R как C_0 , а текущую концентрацию N – как C_N , то

$$[R] = C_0 - C_N,$$

а $C_N = C_0 - C_R$, где C_R – текущая концентрация ПО. Выражение концентрационной

константы равновесия реакции с учетом принятых обозначений можно записать как

$$K_p = \frac{N^*}{R^*} = \frac{C_N^*}{C_0 - C_N^*}, \quad (2)$$

где звездочка относится к величинам равновесных концентраций.

При составлении феноменологической модели указанного процесса следует указать, что конденсированная фаза Q обладает однородными свойствами по всем направлениям, а фронт реакции равномерно перемещается в глубь каждой частицы по нормали к ее поверхности. Тогда для сфе-

рической частицы радиусом r_0 поверхность реагирования будет уменьшаться в соответствии с возрастанием концентрации продукта реакции в растворе.

Общие научные концепции равновесно-кинетического анализа, основанные на разумном сочетании детерминированного с вероятностным подходом, позволяют решить задачу определения равновесной концентрации на основе рядового массива экспериментальных данных вероятностным методом с любой заданной степенью точности. Это достигается подбором такой величины C_N^* , которая соответствует максимуму коэффициента корреляции прямой с результатами эксперимента. То есть полученные расчетные данные сравниваются с экспериментальными по величине коэффициента корреляции.

После определения коэффициента корреляции и его значимости расчеты повторяются при новом, более высоком значении равновесной концентрации и т.д. вплоть до

начала уменьшения коэффициента корреляции. Найденная величина C_N^* используется для дальнейших расчетов. После этого находят k_2 , K_p , а k_1 вычисляют по формуле

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3)$$

При использовании метода РКА были определены следующие кинетические и термодинамические параметры гидрогенизации угля Мамытского месторождения (табл. 1):

- Равновесная степень реагирования при различных температурах.
- Скорости прямой и обратной реакций.
- Константа равновесия каталитической гидрогенизации угля.
- Энергия активации прямой и обратной реакций.
- Свободная энергия Гиббса реакции.
- Тепловой эффект и энтропия процесса гидрогенизации Мамытского угля.

Таблица 1

Кинетические и термодинамические параметры процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения

Характеристики	Значения характеристик при различных температурах			
	653 К	673 К	693 К	713 К
C_N^* , %	27,8	37,3	44,1	46,8
k_1 , мин ⁻¹	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$
k_2 , мин ⁻¹	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$
K_p	1,26	2,94	7,54	12,74
E_{a_1} , кДж/моль	42–55			
E_{a_2} , кДж/моль	(–100)–(–119)			
ΔG , кДж/моль	–1,255	–6,036	–11,644	–15,090
ΔH , кДж/моль	–152,9			
ΔS , Дж/мольК	194–230			

Как видно из табл. 1, скорость прямой реакции с увеличением температуры растет, тогда как скорость обратной реакции с повышением температуры уменьшается.

Известно, что при низких температурах процесс деструктивной гидрогенизации лимитируется диффузией угольного вещества через границу раздела фаз. Сокольским Д.В. с сотрудниками было доказано, что процессы присоединения водорода в определенных условиях могут протекать в кинетической области. Экспериментально подобраны условия, при которых процесс протекает в кинетической области. Все кинетические измерения проводились при скорости перемешивания ≈ 420 – 430 кач./мин.

Таким образом, методом равновесно-кинетического анализа можно получить более подробную кинетико-термодинамическую информацию по сравнению с известными методами.

Основным недостатком равновесно-кинетического анализа является условная схема реакции. Конечно, в процессе каталитической гидрогенизации образуется несколько сотен индивидуальных соединений. Как уже говорилось выше, в этом и заключается сложность расчетов. Для полноты кинетической информации нами на основании исследований группового состава жидких продуктов (табл. 2) предложена следующая схема маршрута ожижения угля:

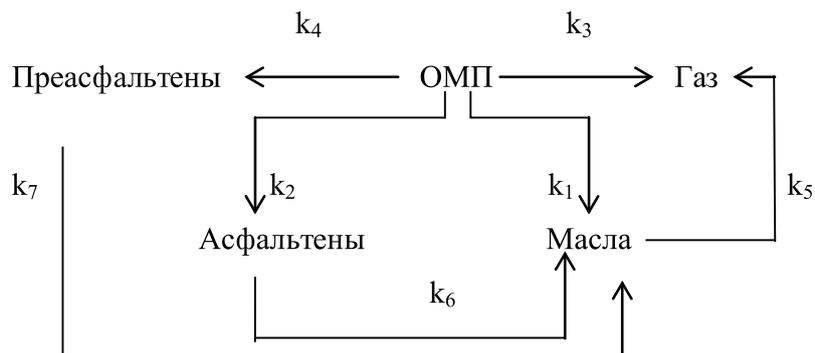


Таблица 2

Групповой состав продуктов, полученных при гидрогенизации угля Мамытского месторождения

T, К	t, мин	ОМП, %	Продукты, %			
			Асфальтены	Преасфальтены	Газ	Масло + вода
653	5	60,8	0,94	1,02	3,92	33,32
	10	58,6	0,99	1,08	4,35	34,98
	15	55,0	1,08	1,22	5,35	37,35
	30	50,6	1,23	1,43	6,18	40,56
	45	49,2	1,47	1,57	6,86	40,90
	60	48,8	1,39	1,46	7,15	41,20
	90	48,0	1,25	1,35	8,04	41,36
673	5	52,9	1,41	1,55	6,50	37,64
	10	46,6	1,71	1,87	8,06	41,76
	15	35,7	2,18	2,38	9,64	50,10
	30	31,8	2,45	2,66	11,05	52,04
	45	27,9	2,74	3,03	11,82	54,51
	60	27,0	2,64	2,95	12,07	55,34
	90	24,3	2,48	2,76	14,30	56,16
693	5	47,7	1,94	2,25	7,53	40,58
	10	36,6	2,68	3,25	9,87	47,90
	15	30,1	3,15	4,40	11,74	50,61
	30	23,5	3,83	5,66	13,46	53,55
	45	13,7	4,49	6,90	16,05	58,86
	60	13,4	4,47	6,86	16,51	58,76
	90	12,3	4,29	5,97	19,45	57,99
713	5	33,8	2,71	3,38	10,66	49,45
	10	25,9	3,85	5,11	13,56	51,58
	15	18,6	4,80	6,92	16,44	53,24
	30	13,5	5,54	8,39	19,46	53,11
	45	8,3	6,51	12,10	22,19	50,90
	60	7,0	6,45	12,04	25,33	49,18
	90	6,5	5,89	11,72	28,20	47,69

Из прямолинейной зависимости в координатах $\lg C - t$ можно сделать вывод, что реакция гидрогенизации описывается уравнением первого порядка. Тогда, согласно предложенной схеме, процесс можно описать следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)C_1; \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = k_2C_1 - k_6C_2; \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} = k_4C_4 - k_5C_3; \\ \frac{\partial C_4}{\partial t} = k_3C_1 + k_7C_5; \\ \frac{\partial C_5}{\partial t} = k_1C_1 + k_6C_2 + k_5C_3 - k_7C_5, \end{cases} \quad (4)$$

где C_1 – концентрация ОМП; C_2 – концентрация асфальтенов в жидком продукте; C_3 – концентрация преасфальтенов в жидком продукте, C_4 – концентрация газообразных продуктов; C_5 – концентрация масел в жидком продукте; k_1 – константа скорости реакции превращения ОМП в масла; k_2 – константа скорости реакции превращения ОМП в асфальтены; k_3 – константа скорости реакции превращения ОМП в газообразные продукты; k_4 – константа скорости реакции превращения ОМП в преасфальтены; k_5 – константа скорости реакции превращения масел в газоо-

бразные продукты; k_6 – константа скорости реакции превращения асфальтенов в масла; k_7 – константа скорости реакции превращения преасфальтенов в масла.

Используя программу «Поиск», по уравнениям на ЭВМ были рассчитаны все константы скорости по данной схеме. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Разработанная программа для расчетов констант скоростей позволяет рассчитывать кинетические зависимости при заданных начальных условиях и проводить автоматизированный подбор методом градиента оптимальных значений констант скоростей k_1-k_7 . Оптимизация констант скоростей осуществлялась из условия минимума квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными значениями массовых долей продуктов гидрогенизации угля.

Из анализа результатов констант скоростей, представленных в табл. 3, можно сделать вывод о том, что взаимосвязь констант скоростей и выхода продуктов гидрогенизации угля неоднозначна. Так, выход масел в основном обусловлен величиной константы скорости k_1 , а также k_6 и k_5 , причем вероятность последних с увеличением температуры резко уменьшается. Из табл. 3 видно, что реакция крекинга жидкого продукта до газообразных резко увеличивается при температуре 713 К. Величины констант первых четырех стадий схемы с увеличением температуры повышаются. Самой быстрой стадией является стадия получения целевого продукта (k_1). Суммарная константа процесса гидрогенизации угля k_Σ увеличивается с повышением температуры.

Таблица 3

Кинетика процесса гидрогенизации Мамытского угля

Константа скорости, мин ⁻¹	Стадия процесса	Температура гидрогенизации, К			
		653	673	693	713
k_1	ОМП → масла	1,556	2,501	3,049	4,600
k_2	ОМП → асфальтены	0,0691	0,1620	0,2370	0,4150
k_3	ОМП → газ	0,229	0,531	0,766	1,354
k_4	ОМП → преасфальтены	0,0779	0,1770	0,2910	0,5860
k_5	масла → газ	$0,339 \cdot 10^{-4}$	$0,507 \cdot 10^{-4}$	$0,504 \cdot 10^{-4}$	0,107
k_6	асфальтены → масла	1,3870	1,2350	0,4200	0,0012
k_7	преасфальтены → масла	1,424	1,231	$0,635 \cdot 10^{-3}$	$0,721 \cdot 10^{-3}$
k_Σ		1,932	3,371	4,343	6,955
F		2,55	1,88	1,63	1,39

F – критерий минимизации:

$$F = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \left[\frac{V_{\text{эксп}} - V_{\text{расч}}}{V_{\text{эксп}}} \right]^2, \quad (5)$$

где N – число замеров в опытах; $V_{\text{эксп}}$, $V_{\text{расч}}$ – экспериментальные и расчетные значения содержания компонентов в гидрогенизате.

Таким образом, полученная нами кинетико-термодинамическая картина процесса

гидрогенизации угля Мамытского месторождения позволяет не только приблизиться к знанию механизма процесса, но и дает возможность регулировать скорость и селективность процесса.

Выводы

Определенные в работе кинетические и термодинамические параметры гидрогенизации угля Мамытского месторождения (равновесная степень реагирования при различных температурах, скорости прямой и обратной реакций, константа равновесия каталитической гидрогенизации угля, свободная энергия Гиббса реакции, тепловой эффект и энтропия) использованы в технологических расчетах на углехимическом комплексе.

На основании группового состава полученных жидких продуктов предложена схема маршрута реакций процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения. Установлено, что самой быстрой стадией является стадия получения целевого продукта (масла).

Список литературы

1. Каирбеков Ж.К., Байкенов М.И., Якупова Э.Н., Каирбеков А.Ж., Ахметтаев К.Д., Абылайхан А. Кинетика процесса гидрогенизации угля // «Поиск». – Алматы, 2001. – № 1. – С. 17–21.
2. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. – Алматы: Изд-во Білім, 2013. – С. 496
3. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля – М.: МГУ, 2003. – С. 556.
4. Рябикин Ю.А., Каирбеков Ж.К., Зашквара О.В., Ешова Ж.Т. Парамагнитные свойства бурого угля Кияктинского месторождения до и после его механообработки и облучения электронами // Химия твердого топлива. – 2011. – № 2. – С. 53–59.
5. Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков А.Ж., Шакиева Т.В. Новые катализаторы обогащения «синтетической нефти» и ее дистиллятов // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (часть 1). – С. 140–142.
6. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Термокаталитическая переработка бурого угля и горючего сланца месторождения кендерлык // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9 (часть 4). – С. 924–926.
7. Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Мылтыкбаева Ж.К. Исследование влияния механохимической обработки на про-

цесс гидрогенизации угля // Прикладные и фундаментальные исследования. – 2012. – № 8. – С. 45–48.

8. Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Gyulmaliev A.M., Maloletnev A.S. Thermodynamic Analysis of the Gasification of Oil Shale from the Kenderlyk Deposit // ISSN0361-5219. Solid Fuel Chemistry. – 2013. – Vol. 47. – № 6. – P. 360–364.

References

1. Kairbekov Zh.K., Baykenov M.I., Yakupova E.N., Kairbekov A.Zh., Achmettaev K.D., Abylaychan A. Kinetika protsesa gidrogenizatsii uglya. Poisk, Almaty, 2001, no.1, pp. 17–21.
2. Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Zhubanov K.A., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. Teoriya i praktika pererabotki uglya [The theory and practice of processing of coal]. Almaty Bilim, 2013, pp. 496.
3. Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Teoreticheskie osnovy khimii uglya. M.: MGGU, 2003, pp. 556.
4. Ryabikin Yu.A., Kairbekov Zh.K., Zashkvara O.V., Eshova Zh.T. Paramagnitnye svoystva burogo uglya Kiyaktinskogo mestorozhdeniya do i posle ego mechanoobrabotki i oblucheniya elektronami. Khimiya tverdogo topliva, 2011, no.2, pp. 53–59.
5. Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Kairbekov A.Zh., Shakieva T.V. Novye katalizatory oblagorazhivaniya sinteticheskoy nefiti i ee distillyatov. Fundamentalnye issledovaniya, 2012, no. 9 (ch.1), pp. 140–142.
6. Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. Termokataliticheskaya pererabotka burogo uglya i goryuchego slantsa mestorozhdeniya kenderlyk. Fundamentalnye issledovaniya, 2012, no. 9 (ch.4), pp. 924–926.
7. Kairbekov Zh.K., Eshova Zh.T., Myltykbaeva Zh.K. Issledovanie vliyaniya mechanoхимической obrabotki na protses gidrogenizatsii uglya. Prikladnye i Fundamentalnye issledovaniya, 2012, no. 8, pp. 45–48.
8. Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Gyulmaliev A.M., Maloletnev A.S. Thermodynamic Analysis of the Gasification of Oil Shale from the Kenderlyk Deposit // ISSN0361-5219. Solid Fuel Chemistry, 2013, Vol. 47, no. 6, pp. 360–364.

Рецензенты:

Акбаева Д.Н., д.х.н., доцент, профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии, Казахский национальный университет имени аль-Фараби Министерства образования и науки РК, г. Алматы;

Абилдин Т.С., д.х.н., профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии, Казахский национальный университет имени аль-Фараби Министерства образования и науки РК, г. Алматы.

Работа поступила в редакцию 14.07.2014.