

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ТВЕРДОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВОМ

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Республика Казахстан, Астана

Нами были проведены эксперименты по изучению активации ОМУ на высоковольтном испытательном электрогидравлическом стенде [1]. Измерения размеров частиц производились путем просеивания, крупность ячеек используемых сит составляла: 0,8; 0,5; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05 см.

В таблице 1 приведены результаты определения парамагнитных центров (ПМЦ) и (ΔH , Э) в продуктах ожигения угля. Изучено влияние различных каталитических добавок (пирита, «красного шлама», бентонита и др.) в процессе каталитической гидрогенизации угля на концентрацию ПМЦ.

Таблица 1 - Парамагнитные характеристики продуктов гидрогенизации угля

Каталитическая добавка	ПМЦ·10 ¹⁷ спин/г	ΔH , Э
Пирит	1,76	0,2
Al-Co-Mo (промышленный)	1,63	0
Бентонит	0,32	0,16
Пиритный концентрат	2,15	
«Красный шлам»	1,83	0,27
Отходы титано-магниевого комбината	1,85	0

На рисунке 1 и 2 приведены диаграммы величины концентрации ПМЦ и ширины линии (ΔH , Э), где:

- Б1 - уголь Каражарского месторождения; Б2 - Кендерлыкский уголь;
- Б3 - Долинский уголь; Б4 - Карагандинский уголь; Б5 - Талдыкольский уголь;
- Б6 - Сарыкольский уголь.

Концентрации свободных радикалов для обработанного угля с помощью ЭГЭ выше, чем необработанного (рисунки 1, 2).

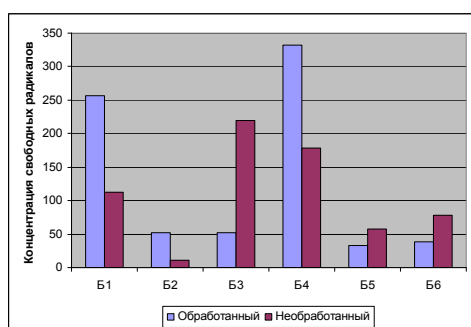


Рисунок 1- Зависимость концентрации свободных радикалов (ПМЦ) от типа угля

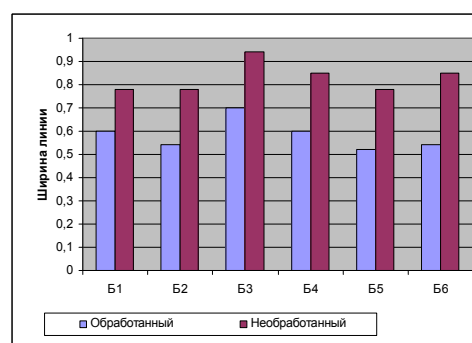


Рисунок 2- Зависимость ширины линий (ΔH , Э) от типа угля

Таким образом, использование метода ЭПР-спектроскопии позволяет выявить эффективные каталитические добавки и показать влияние ЭГЭ на активность ОМУ для процессов гидрогенизации твердого углеводородного сырья.

2. Кинетика термоллиза органической массы угля

Процесс термической деструкции [2] угля включает процессы разрыва донорно-акцепторных и валентных связей с выделением влаги, образованием и выделением газообразных, жидких, твердых продуктов.

Полученные данные на рисунке 3 свидетельствуют, о том, что % потери массы угля при температуре 738 К для Талдыкольского угля за 68 минуты составляет 77,0%. Изменения энергии активации и константы скорости даны на рисунке 4.

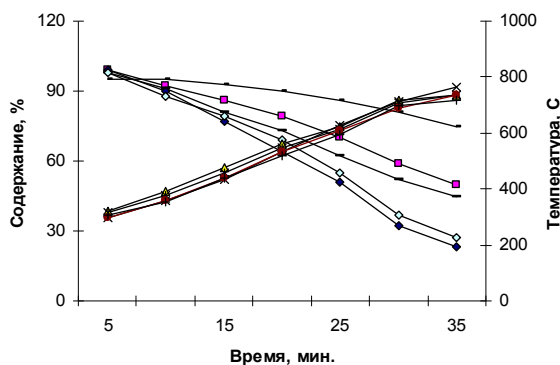


Рисунок 3- Влияние электрогидроудара на процесс деструкции ОМУ в среде донора водорода соотношении (тетралин: уголь=1:1)

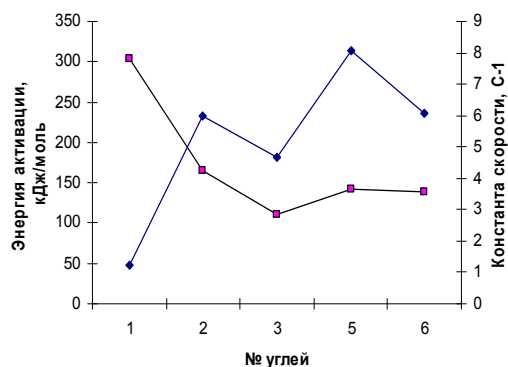
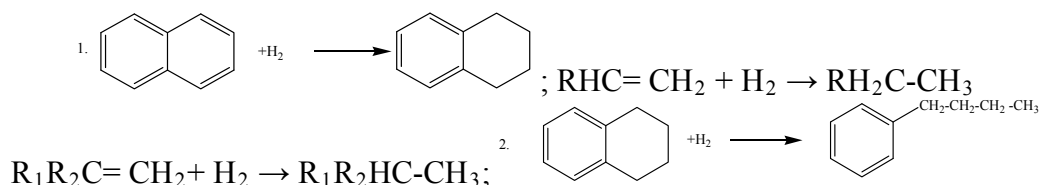


Рисунок 4- Влияние ЭГЭ на изменение энергии активации и константу скорости реакции для углей Б1-Б6

Приведенные данные позволяют заключить, что при электроударной обработке угля с катализатором происходит изменение направления механохимических превращений, связанное с разрушением ароматических структур и образованием гидроароматических. Водород присоединяется к ненасыщенным соединениям по типу 1 и 2;

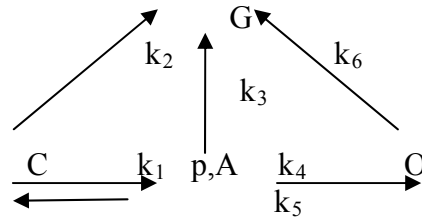


Водород присоединяется, превращая ненасыщенные соединения в насыщенные, конденсированные и ароматические соединения.

Таким образом, механоактивация ОМУ стимулирует сложный комплекс ее структурно-химических преобразований, сопровождающийся, прежде всего генерацией водорода, наличие которого является причиной и энергетической основой превращения органического вещества угля в метан и другие углеводородные газы.

3. Кинетика гидрогенизации угля, асфальтенов и полициклического углеводорода

Учитывая литературные данные [3,4] по кинетике гидрогенизации твердого углеводородного сырья, нами предложена следующая схема кинетики каталитической гидрогенизации угля (угли предварительно обработаны с помощью ЭГЭ), которая представлена на рисунке 5.



C – органическая масса угля (смола+асфальтен+масло+ газообразные продукты),
 p – смолы, A – асфальтены, O – масла, G – газообразные продукты

Рис. 5 - Кинетическая схема каталитической гидрогенизации угля

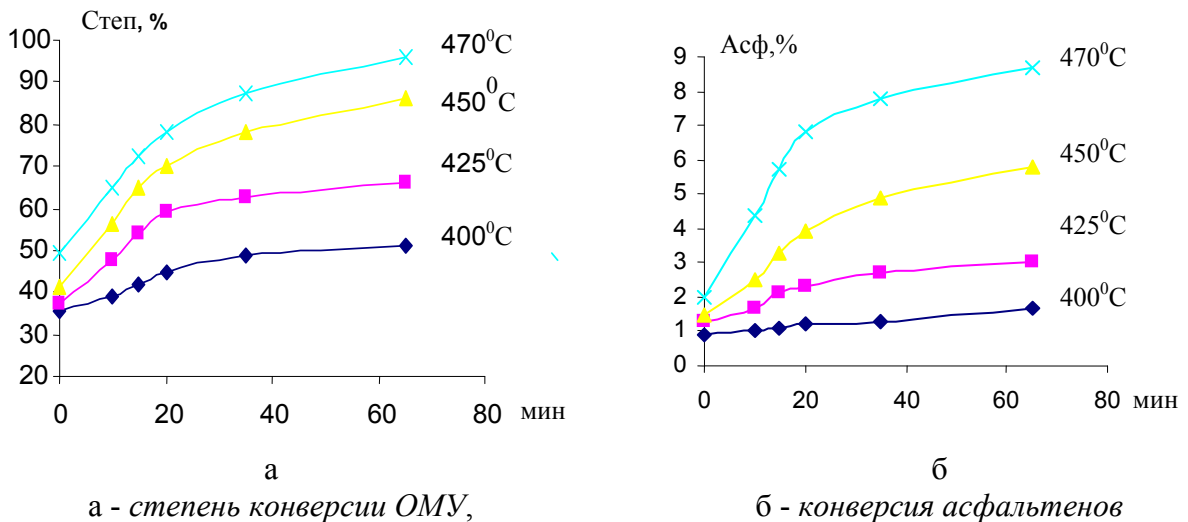
Расчетные значения констант скоростей реакции k_i по четырем температурам представлены в таблице 1.

На рисунке 6, представлены результаты гидрогенизации угля под общим давлением не более 5,0 МПа.

Таблица 1 - Константы скоростей гидрогенизации угля

№	T ⁰ C	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	F
1	400	0,8513	0,0011	1,1718	0,0284	0,0001	0,0006	0,13
2	425	1,1036	0,0001	1,2022	0,0363	0,0137	0,0002	0,04
3	450	0,9998	0,0001	0,7568	0,0523	0,0001	0,0027	0,65
4	470	0,7811	0,0001	0,2545	0,0583	0,0244	0,0001	0,01

Установлено, что глубина превращения органической массы угля возрастает с повышением температуры и увеличением продолжительности времени контакта. Можно предположить, что органическая масса угля под воздействием электрогидроудара становится более реакционноспособной, этому свидетельствуют данные из рисунка 6. С увеличением температуры реакции в интервале с 400-450⁰C и времени контакта 10-65 минут наблюдается рост конверсии органической массы угля с 39,2 до 80,3%. Максимальное превращение ОМУ и выход жидких продуктов достигается в интервале температур 425-450⁰C и времени контакта 15-20 минут.



а - степень конверсии ОМУ,

б - конверсия асфальтенов

Рисунок 6 - Влияние продолжительности и температуры на процесс каталитической гидрогенизации угля (уголь предварительно обработан электрогидроударом в оптимальных условиях)

Анализ данных таблицы 1 показывает:

при $T=400^{\circ}\text{C}$ $k_3 > k_1 > k_4 > k_2 > k_6$;

при $T=425^{\circ}\text{C}$ $k_3 > k_1 > k_4 > k_5 > k_6 > k_2$;

при $T=450^{\circ}\text{C}$ $k_1 > k_3 > k_4 > k_6 > k_2 > k_5$.

Нами определены кинетические параметры гидрогенизации угля, исходный уголь был предварительно обработан с помощью ЭГЭ.

4. Кинетика гидрогенизации асфальтенов

Согласно современным представлениям, преасфальтены и асфальтены являются первичными «осколками» угольного вещества, с различными молекулярными массами, частично сохраняющими его физическую и химическую структуру.

Исходя из полученных данных принята следующая схема обратимого превращения асфальтенов при гидрогенизации в преасфальтены:



где А – асфальтены, H_2 – водород (источник водорода – тетралин), П – преасфальтены.

Кинетика гидрогенизации асфальтена в интервале температур представлена в таблицах 2,3. Условия: $P_{\text{нач. } CH_4} = 4,0 \text{ МПа}$, соотношение асфальтен: тетралин =1:1. без катализатора и без обработки с помощью ЭГЭ (таблица 2) и условия: $P_{\text{нач. } CH_4} = 4,0 \text{ МПа}$, соотношение асфальтен:тетралин =1:1, количество катализатора – 5% на исходное сырье с катализатором (ТР), обработанный с помощью ЭГЭ (таблица3).

Таблица 2 - Изменение выхода преасфальтенов (%) в процессе гидрогенизации асфальтенов от продолжительности и температуры

г, мин.	653К	673К	693К
5	0,3	1,0	3,3
15	1,0	2,4	6,8
25	1,3	3,9	11,5
35	1,8	4,9	15,2
45	2,5	7,5	22,7
60	2,6	7,7	23,0

Таблица 3 - Изменение выхода преасфальтенов (%) в процессе гидрогенизации асфальтенов от продолжительности и температуры

г, мин.	653К	673К	693К
5	0,8	2,1	5,1
15	1,4	4,4	11,3
25	2,3	8,1	21,4
35	4,1	10,9	24,3
45	6,7	16,9	35,1
60	6,8	17,0	35,3

В диапазоне температуры 653-693 К и начальном давлении метана 4,0 МПа с помощью равновесного - кинетического анализа (РКА) определены константы скорости и энергия активации (таблица 4,5).

Таблица 4 - Кинетические параметры реакции гидрогенизации асфальтенов без обработки, без катализатора, и с катализатором, предварительно обработанные асфальтены с помощью ЭГЭ

Без катализатора				
Температура, К	Прямая		Обратная	
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$E_1, \text{кДж/моль}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$E_2, \text{кДж/моль}$
653	$7,133 \cdot 10^{-6}$	38,9	$0,743 \cdot 10^{-2}$	19,1
673	$2,158 \cdot 10^{-5}$		$0,1951 \cdot 10^{-2}$	
693	$6,732 \cdot 10^{-5}$		$1,016 \cdot 10^{-2}$	
С катализатором				
653	$1,528 \cdot 10^{-5}$	43,2	$0,3977 \cdot 10^{-2}$	17,4
673	$4,468 \cdot 10^{-5}$		$0,685 \cdot 10^{-2}$	
693	$1,174 \cdot 10^{-4}$		$1,051 \cdot 10^{-2}$	

Расчеты с использованием метода РКА, которые приведены в таблицах 4,5 показывают, что для реакции гидрогенизации асфальте на условия ($P_{\text{сн4}} = 4,0$ МПа, $T=653-693\text{К}$), без обработки с помощью ЭГЭ электрогидроудара и без катализатора достигается степень равновесия $\alpha_{p653\text{К}} = 0,076$, $\alpha_{p673\text{К}} = 0,146$, $\alpha_{p693\text{К}} = 0,369$, а с обработкой электрогидроударом и с катализатором $\alpha_{p653\text{К}} = 0,245$, $\alpha_{p673\text{К}} = 0,359$, $\alpha_{p693\text{К}} = 0,494$.

Таблица 5 - Константы равновесия реакции гидрогенизации асфальтенов

Без катализатора и без обработки				
$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)	Температура, К		
		653	673	693
-25,2	-13,1	Кр, МПа		
		$0,096 \cdot 10^{-2}$	$0,1951 \cdot 10^{-2}$	$0,663 \cdot 10^{-2}$
С катализатором и с обработкой ЭГЭ				
- 37,4	13,7	$0,384 \cdot 10^{-2}$	$0,652 \cdot 10^{-2}$	$1,117 \cdot 10^{-2}$

Используя уравнение Аррениуса и Вант-Гоффа, были определены энергия активации, энтальпия и энтропия реакции образования преасфальтенов.

Тепловой эффект реакции (таблица 5 показывает, что при предварительной обработке электрогидроударом и с добавкой катализатора мы имеем минимальное $\Delta H = -37,4$ кДж/моль и высокое значение $\Delta S = 13,7$ Дж/моль·К. Из данных таблицы 5, $\Delta H = -37,4$ кДж/моль, в то время как для преасфальтенов образованных без обработки асфальтенов ЭГЭ величина $\Delta H = -25,2$ кДж/моль, что во много раз выше.

Таким образом, используя метод РКА, были определены кинетические и термодинамические параметры гидрогенизации асфальтена. Установлено, что ЭГЭ увеличивает степень деструкции органической массы асфальтенов.

4. Влияние полимерных добавок на кинетику термохимической деструкции и каталитической гидрогенизации органической массы угля

Изучение характера термолитической деструкции ОМУ Талдыкольского угля с полимерными добавками в области температур, близкими к условиям гидрогенизации представляет интерес для выявления механизма гидрогенизации ОМУ и выявления влияния полимерных добавок. На рисунке 7 и 8 показано влияние полимерных добавок на кинетику термолитической деструкции ОМУ и изменения энергии активации и константы скорости деструкции ОМУ.

Анализ экспериментальных данных (рисунок 7) показал, что для всех проб с добавками полимеров наблюдается высокая степень потери массы угля относительно

исходного угля за одно и тоже время. Увеличение скорости реакции деструкции ОМУ (рисунок 8) и уменьшение энергии активации с полимерными добавками наиболее существенно проявляется при использовании полиакриламида и капролактама.

Установлено, что величина энергии активации процесса деструкции ОМУ с полимерными добавками (рисунок 8) в ряду полиакриламида, капролактама и полистирола уменьшается по сравнению с исходным углем. Константа скорости для полистирола резко уменьшается. Но для полимерной добавки капролактама снижение энергии активации и увеличение константы скорости существенно.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение, что полимерные добавки наиболее эффективны для процесса деструкции ОМУ при низкой температуре и коротком времени контакта.

На рисунке 9 представлены данные влияния температуры на суммарный выход гидрогенизата и газообразных продуктов в процессе гидрогенизации Талдыкольского угля с полимерной добавкой – полиэтилен.

На рисунке 10 представлено влияние соотношения уголь: полимерная добавка (капролактама) на суммарный выход жидких и газообразных продуктов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что суммарный выход жидких и газообразных продуктов при температуре 400°C составляет 44,2%, а при температуре 420°C 40,0% соответственно.

Суммарный выход гидрогенизата и газообразных продуктов растет в соотношении уголь: полимерная добавка. Следует отметить, что полимерная добавка капролактама положительно влияет на выход гидрогенизата. При увеличении соотношения полимерная добавка к углю в 3 раза, суммарный выход возрастает на 73,3%.

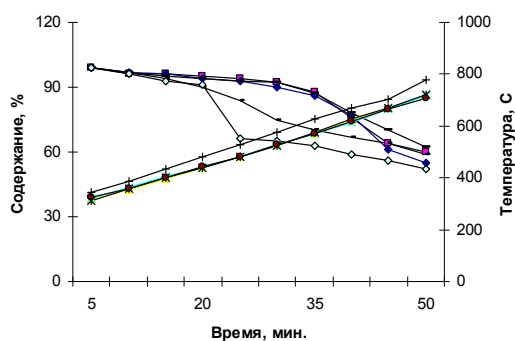


Рисунок 7- Влияние полимерных добавок на кинетику деструкции ОМУ

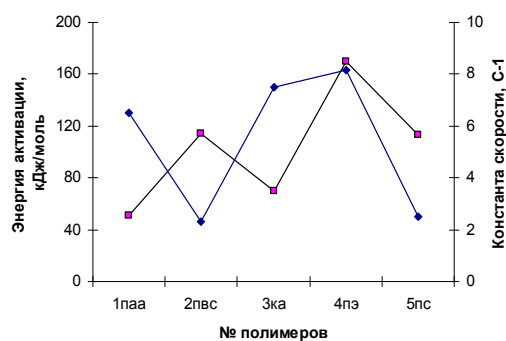


Рисунок 8 - Влияние полимерных добавок на кинетические параметры термолитиза ОМУ

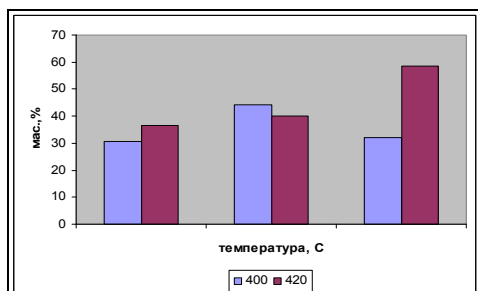


Рисунок 9 - Зависимость выхода гидрогенизата и газообразных продуктов от температуры в процессе гидрогенизации угля с полимерной добавкой – полиэтилен

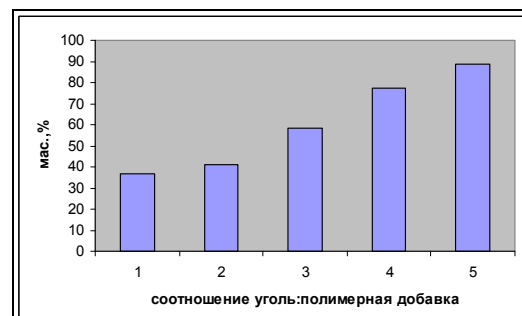


Рисунок 10 - Суммарный выход гидрогенизата и газообразных продуктов с различным соотношением уголь: полимерная добавка (капролактама) на суммарный выход жидких и газообразных продуктов

По-видимому, высокая степень конверсии ОМУ в присутствии полимерных добавок полиэтилена и капролактама при проведении гидрогенизации угля объясняется высокой активностью переноса водорода от донора водорода к продуктам деструкции

ОМУ, а также в процессе перераспределения водорода. В таблице 7 приводятся данные о влиянии различных полимерных добавок на процесс гидрогенизации Шубаркольского угля в автоклавных условиях.

Таблица 7 - Результаты гидрогенизации угля Шубаркольского месторождения в смеси с полимерными добавками

Образец угля	Давление МПа	Степень конверсии ОМУ	Выход продуктов %			Фракц. сост. жид. продуктов, %	
			газ	жид.	тверд.	300°С	>300°С
Исходный уголь	11,2	57,2	20,5	68,1	11,4	17,1	82,9
Исходный уголь+№1	12,4	70,4	19,4	71,2	9,4	25,2	74,8
Исходный уголь+№2	11,7	76,1	20,4	71,3	8,3	26,4	73,6
Исходный уголь+№3	11,6	73,3	19,7	71,5	8,8	27,3	72,7
Исходный уголь+№4	11,8	65,4	21,2	71,7	7,1	20,1	79,9
Исходный уголь+№5	11,5	78,8	21,5	71,5	7,0	27,0	73,0

Примечание - №1 - Полиакриламид, №2 - поливиниловый спирт, №3 - капролактан, №4 - полиэтилен, №5 - полистирол

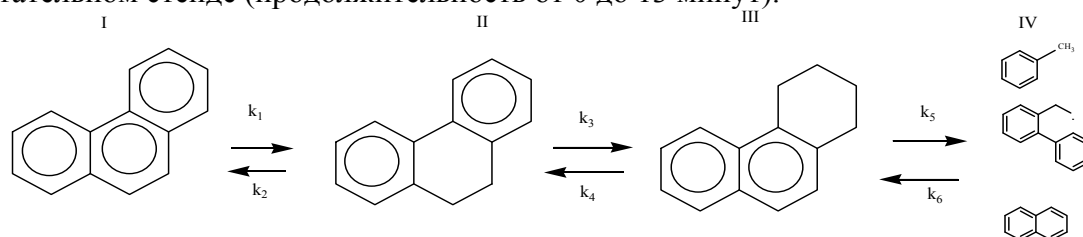
Из представленных данных в таблице 7 следует, что полимерные добавки в указанном ряду, соотношении уголь + полимерная добавка приводят к увеличению степени превращения ОМУ с 57,2 до 78,8%. Наблюдается уменьшение выхода твердых продуктов с 11,4 до 7,0%, и незначительное уменьшение газообразных продуктов с 20,5 до 19,4%. Выход гидрогенизата увеличивается с 68,1 до 71,7, растет выход фракции до 300°С с 17,1 до 27,3%. Полученные данные свидетельствуют о том, что при гидрогенизации Шубаркольского угля с полимерными добавками улучшаются показатели процесса как по степени конверсии ОМУ, так и по увеличению выхода гидрогенизата и фракции до 300°С.

5. Кинетика реакции каталитического термолита фенантрена с помощью направленного электрогидравлического удара

С целью объяснения действия направленного электрогидроудара на пиролиз ОМУ, нами были предприняты исследования по термолиту фенантрена. Поликонденсированные ароматические углеводороды обладают достаточно реакционноспособными связями, имеющие частичный характер изолированной двойной связи. Для исследования влияния электрогидравлического удара на кинетику термолита полициклического углеводорода был выбран – фенантрен. В качестве каталитической добавки был выбран пирит + ПАЗ (ТР), донор водорода – тетралин.

Формальную схему реакции термолита фенантрена с помощью электрогидроудара можно представить как ряд последовательных реакций, соотношений фенантрена и донора водорода – тетралина (1:1).

Кинетику превращения фенантрена в среде пастообразователя в процессе термолита в присутствии каталитической добавки пирита проводили на высоковольтном испытательном стенде (продолжительность от 0 до 13 минут).



где С₁- фенантрен; С₂.-9,10 – дигидрофенантрен; С₃.- 1,2,3,4 – тетрагидрофенантрена; С₄.- продукты деструкции фенантрена.

Таким образом, показано, что основные и побочные реакции процесса термоллиза фенантрена с помощью направленного электрогидравлического удара в присутствии донора водорода и каталитической добавки твердого раствора протекают по последовательной схеме с образованием продуктов гидрирования 9,10-дигидрофенантрена и 1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (основной продукт) и продукты деструкции (побочные продукты).

Выводы

1. При изучении механодеструкции углей с использованием электрогидроудара, установлено, что наряду с разрушением углерод-кислородных связей наблюдается разрушение видимо углерод-углеродных связей, которые сопровождаются уменьшением CH_2 -групп. Показано, что обработанные угли с помощью электрогидроудара в среде тетралина и смешанной каталитической добавки, увеличивает размер слоя 1,6-1,7 нм, а также смещается максимум слоевой дифракции до 0,21-0,13 нм.
2. Результаты исследования кинетики гидрогенизации угля (уголь предварительно обработан с помощью ЭГЭ) показали, что в начальный период времени контакта преобладает реакция гидрогенизации ОМУ, что связано с положительным влиянием электрогидроудара на деструкцию углерод-кислородных связей.
3. Впервые была исследована кинетика термоллиза фенантрена с помощью направленного электрогидравлического удара в присутствии донора водорода и каталитической добавки твердого раствора. Реакции протекают по последовательной схеме с образованием продуктов гидрирования 9,10-дигидрофенантрена и 1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (основной продукт) и продукты деструкции (побочные продукты).

Литература

1. Мухамедин С.М. Мультифрактальные свойства турбулентных структур газового факела Физико-химические процессы в газовых и жидких средах: материалы международной научно практической конференции - Караганда, 2005. с.156-159.
2. Мухамедин С.М. Физические свойства кластеров и их динамика при электровзрыве Теплофизическая школа: материалы пятой международной школы.- Тамбов, 2004.- ч.1, - с. 166-170.
3. Мухамедин С.М. Электрогидравлический метод активации угля Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности: труды 8^{ой} Международной научно-практической конференции. - Кемерово, 2006. -с.144 -147.
4. Мухамедин С.М. Синергетические аспекты высоковольтного разряда в гетерогенных жидкостях Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент, материалы 5-ой международной научной конференции. - Астана, 2006. ч.2.-с.175-178