

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 116 – 124

USING A CATALYST IN THE HYDROGENATION PROCESS SOLID AND HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCK

Zh. S. Akhmetkarimova¹, M. G. Meiramov¹, M. I. Baikenov², M. Z. Muldachmetov¹,
A. N. Zhakupova¹, R. A. Tazhenova¹, Z. S. Dautova¹

¹Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda,

²Academician E. A. Buketov Karaganda state university, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: zhanarnf@mail.ru, majit_m@mail.ru, myrzabek_b@mail.ru, marat_m@mail.ru,
zhakupova_n@mail.ru, rose-2375@mail.ru, daytovazaina@mail.ru

Key words: coal, oil, catalyst, hydrocarbon, hydrogenation.

Annotation. The questions of efficiency of Kazakh coal, the problem of restructuring the energy balance of the country in the direction of saving oil is review in this article. Near and far abroad technology production of liquid products from coal is submitting. The questions of efficiency of solid and heavy hydrocarbon feedstock, processing of huge stocks of solid fuels into useful products, the problem of effective utilization of fine coal waste industry. The presents the prospects and problems of complex use of coal products, the development and introduction of new advanced technologies to process them. It was found that the use of effective catalysts and new catalytic processes will overcome the drawbacks of traditional methods of chemical processing of coal. These examples show that the catalysts can improve the efficiency of technology of pyrolysis, gasification, liquefaction of coal. It was determined that the development of this work will lay the foundation for a new generation of chemical processing of coal, which are characterized by increased intensity, selectivity and ecological purity. The development of coal chemical industry can strengthen the development of basic chemicals, fine chemicals, and chemical materials in Kazakhstan, to reduce dependence on imports, at the same time to adjust and optimize the industrial structure, reduce the impact of depression on the oil economy.

УДК 541.12

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ТВЕРДОГО И ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Ж. С. Ахметкаримова¹, М. Г. Мейрамов¹, М. И. Байкенов², М. З. Мулдахметов¹,
А. Н. Жакупова¹, Р. А. Таженова¹, З. С. Даутова¹

¹Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда,

²Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан

Ключевые слова: уголь, нефть, катализатор, углеводород, гидрогенизация.

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы повышения эффективности использования казахстанских углей, проблемы перестройки топливно-энергетического баланса страны в направлении сбережения нефти. Представлены технологии ближнего и дальнего зарубежья производства жидких продуктов из угля. Рассмотрены вопросы повышения эффективности использования твердого и тяжелого углеводородного сырья, переработки огромных запасов твердых горючих ископаемых в полезную продукцию, проблемы эффективной утилизации тонкодисперсных отходов угольной промышленности. Представлены перспективы и проблемы комплексного использования продуктов угольного производства, разработки и внедрения новых перспективных технологий их переработки. Установлено, что применение эффективных катализаторов и новых каталитических процессов позволит преодолеть недостатки, присущие традиционным способам химической переработки угля. Рассмотренные примеры показывают, что катализаторы позволяют повысить эффективность технологий пиролиза, газификации, ожижения углей. Определено, что развитие этих работ заложит

основы нового поколения процессов химической переработки углей, для которых характерны повышенная интенсивность, селективность и экологическая чистота. Развитие углехимической промышленности может укрепить развитие базовой химической промышленности, промышленной тонкой химии, химии материалов в Казахстане, снизить степень зависимости от импорта, одновременно регулировать и оптимизировать промышленную структуру, снизив уровень удара от депрессии нефтяной экономики.

Уголь – один из источников получения жидких моторных топлив, химических продуктов и сырья для органического синтеза. Республика Казахстан располагает значительными запасами углей различных марок. В республике выявлено свыше 300 месторождений и углепроявлений ископаемых углей, а также высококачественных горючих сланцев. Общие геологические запасы и прогнозные ресурсы углей Республики Казахстан оцениваются в 150 млрд. тонн (из «Концепция развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года» - разработана на основании протокольного решения заседания Правительства Республики Казахстан от 7 сентября 2007 года N 28 [1]). Балансовые запасы углей категорий А+В+С1+С2, по состоянию на 1 января 2007 года, составляли 33,6 млрд. тонн, в том числе каменных углей 21,3 млрд. тонн, бурых углей 12,3 млрд. тонн. Забалансовые запасы угля по бассейнам и месторождениям Республики Казахстан, по состоянию на 1 января 2007 года составляли 28,6 млрд. тонн, в том числе каменных углей 3,2 млрд. тонн, бурых углей 25,4 млрд. тонн. Большая часть подсчитанных запасов (63%) представлена каменными углями Карагандинского, Экибастузского, Тенгиз-Коржанкольского бассейнов, Кушожинского, Борлинского, Шубаркольского, Каражаринского и ряда других месторождений [1].

По данным международных официальных долгосрочных прогнозов (VISION 2050) запасов угля в мире при нынешних темпах потребления хватить на 300-500 лет, нефти и газа – на 20-50 лет, запасов урана – на 60-70 лет [2].

Данная проблема особенно актуальна в связи с быстрым ростом затрат на добычу и переработку нефти, с необходимостью экономить её ресурсы, с постоянно увеличивающимся спросом на моторное топливо. Поэтому основной акцент в мире делается на развитие угольной энергетики, доля которой в теплоэнергетике Казахстана составляет 94% и возрастет до 96% после ввода в эксплуатацию строящейся Балхашской ТЭС с предполагаемой мощностью 2, 64 млн кВт.

Изучение состояния развития данной отрасли показало, что в экономически развитых странах, таких как, Германия, Англия, Япония, КНР и др. в настоящее время продолжается реорганизация нефтеперерабатывающей промышленности в целях углубления переработки угольной нефти, каменноугольных смол, первичных каменноугольных смол (ПКС) и ее фракций, улучшения качества продукции, защиты окружающей среды, экономии энергии [3]. Для повышения топливного качества углей разрабатываются и внедряются новые технологии обогащения и глубокой термической переработки угля, передовые технологии сжигания углей. Исследования показывают, как бы активно ни внедрялись новые источники энергии, такие как сланцевый газ, биомассы, производство синтетического бензина из угля пока остается ядром мировой энергосистемы.

Наиболее перспективным и эффективным методом переработки угля в жидкие продукты является каталитическая гидрогенизация. В настоящее время во многих странах мира (США, Германия, Япония, КНР, Пакистан, Индия, Индонезия и др.) проводятся научно-исследовательские и опытно-промышленные работы, направленные на совершенствование и улучшение показателей отдельных стадий разрабатываемых процессов каталитической гидрогенизационной переработки угля и продуктов ожижения с целью повышения эффективности метода. В Китае с 2008 г. начал функционировать промышленный завод (SH-1) по гидрогенизации углей в моторные топлива под давлением водорода 17 МПа производительностью 591900 т дизельного топлива и 174 500 т бензина (1,6 млн. т угля в год) [4]. Совершенствование технологии в направлении получения химических продуктов и сырья для органического синтеза определяет проведение дальнейших экспериментальных исследований, связанных с изучением химических превращений органической массы углей (ОМУ) в различные классы соединений.

Катализаторы гидрогенизации угля. Для осуществления каталитических превращений угля применяются две основные группы методов. Одна из них включает каталитические превращения на границе раздела фаз поверхность угля-катализатор. Другая группа методов отличается тем, что каталитические превращения угля происходят по механизму опосредованного катализа путем

передачи действия катализатора через жидкие или газообразные компоненты реакционной среды. К настоящему времени предложены разнообразные способы применения катализаторов в процессах превращения углей. Наиболее хороший контакт достигается при введении катализатора в уголь методами химического связывания с реакционноспособными группами (например, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$) на поверхность угля, внедрения в объем угольного вещества, а также при использовании катализаторов в растворенном, расплавленном или летучем состояниях.

Осуществление каталитических процессов переработки угля по механизму опосредованного катализа значительно упрощает их технологию. В этих случаях удается достичь высокой эффективности процесса, применяя механические смеси измельченного или суспендированного в жидкой среде твердого катализатора и угля, а также стационарный или кипящий слой частиц катализаторов.

В различных странах сейчас работает более 80 опытных установок ожижения угля [3, 4]. Однако в промышленном масштабе технологии прямого ожижения угля в настоящее время не используются вследствие ряда причин. Основные недостатки современных технологий каталитического ожижения угля обусловлены невысокой производительностью процесса, применением высоких давлений водорода, необходимостью выделения катализатора для повторного использования в процессе. Часть этих проблем может быть решена путем подбора дешевых катализаторов на основе железосодержащих отходов металлургических производств.

В промышленной практике при гидрогенизации угля в качестве катализаторов применяли соединения Mo (Германия, 1927 г.), Sn (Англия, 1936 г.), однако, вследствие отсутствия методов их регенерации был осуществлен переход на железосодержащие системы (1,2% сернокислого железа, 1,8% «красного шлама» – отходы производства глинозема и 0,2% сульфида натрия). Не решена проблема регенерации Mo катализатора в процессах, разработанных в США (HCoal, Dow Chemical Liquefaction). Поэтому в зарубежных процессах отдается предпочтение железосодержащим катализаторам (таблица 1), которые с нашей точки зрения малоперспективны для процессов при невысоком давлении водорода (до 10 МПа) [5].

Таблица 1 – Показатели гидрогенизации углей Индонезии и Австралии (450°C, 24-27 МПа, время процесса 60 мин, катализатор Fe_2O_3) [5]

Месторождение угля	Характеристика угля, %				Выход продуктов % (масс.)		Расход H_2 , % (масс.)
	W ^r	A ^d	H/C	O/C	масла	асфальтены	
Banko	34,3	2,6	0,87	0,23	72,2	2,5	8,3
Adaro	25,0	1,4	0,84	0,21	63,5	10,9	7,3
Pasir	16,0	1,0	0,83	0,19	63,2	12,4	8,1
Berau	23,5	2,4	0,82	0,22	64,1	5,3	5,7
Cerenti	52,7	6,4	0,88	0,30	63,8	2,7	8,4
Yallourn	65,0	1,6	0,85	0,31	56,4	10,0	7,8

Китай проводит совместно с Японией работы по созданию промышленной установки производительностью 5 тыс. т. угля в год. В качестве катализаторов применяют натуральный пирит Fe_2O_3 и FeS с добавкой S [4]. В настоящее время в Китае разработаны собственные технологии прямого ожижения угля с использованием каталитических систем «863», позволяющих от 1/6 до 1/3 понизить себестоимость синтетических жидких топлив при стабильном протекании процесса ожижения угля [6].

При гидрогенизации угля понятие катализатора имеет неопределенный, часто условный смысл, так как в этом процессе протекает множество химических реакций (деструкция угольного мультимера, активация молекулярного водорода и др.), а применяемые в качестве катализатора вещества и смеси в ряде случаев претерпевают в процессе необратимые изменения. Принято считать, что катализаторами гидрогенизации угля являются вещества, облегчающие превращение угля в жидкие, растворимые в бензоле, продукты. К таким соединениям относятся оксиды и сульфиды металлов переменной валентности (Mo, W, Co, Sn, Ni, Fe и др.), а также природные

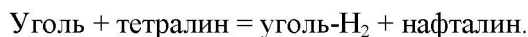
образования и отходы производств, содержащие их в количестве от десятых долей процента до 5-10% в расчете на уголь.

В России в 70-90-х годах интенсивно проводились исследования, направленные на создание собственной технологии производства жидких продуктов из бурых углей Канско-Ачинского, Кузнецкого и других угольных бассейнов. В этих работах участвовало много научно-исследовательских институтов. В основу модернизации процесса гидрогенизационного ожижения угля технологии Института горючих ископаемых (ИГИ) (г. Москва) была положена новая концепция строения и реакционной способности углей невысокой стадии метаморфизма как самоассоциированного мультимера, новейшие представления о закономерностях гидрогенизации индивидуальных органических соединений, а также современные достижения науки в области катализа [7].

Наиболее эффективным способом в процессе ИГИ оказалось формирование и применение псевдогомогенных катализаторов, образующихся из водных растворов солей Mo или Ni, эмульгированных в пастообразователях нефтяного или угольного происхождения [8, 9]. В этом случае при нагреве реакционной смеси за счет «микровзрывов» капель эмульсии происходит равномерное распределение катализатора в ее объеме, затем протекает сульфидирование катализатора до сульфидных производных (MoS_2 и NiS) образующимся при гидрогенизации H_2S . При этом резко повышается эффективность использования катализатора, т.к. размеры образующихся кластерных структур (5-7 нм) существенно меньше размеров угольных ассоциатов, частицы угля многократно покрываются катализатором, активирующим молекулярный водород, растворенный в объеме. Установлено, что при добавлении в пастообразователь 2-4% серы и 0,025- 0,12% молибдена глубина превращения органической массы низкосернистых углей Канско-Ачинского бассейна возрастает до 92-93% [7-9].

Для регенерации катализатора в ИГИ был разработан процесс высокотемпературного сжигания водотопливной суспензии твердого остатка с улавливанием соединений Mo на летучей золе и выделением из нее Mo методами гидрометаллургии (степень извлечения до 95-97% от исходного количества). Содержание молибдена в твердом остатке составляет 0,2-0,3% и его выделение затруднено, что потребовало разработки специального способа извлечения. Для этой цели применен метод высокотемпературного сжигания, т.к. в окислительной среде образуется MoO_3 , который возгоняется в интервале 600-1150°C и может быть уловлен на летучей золе.

Проведенные с участием авторов исследования подтвердили эффективность применения железосодержащих рудных катализаторов (пирит, пирротит, магнетит) для ожижения углей в среде водорододонорных растворителей. По своей активности они сопоставимы с промышленным алюмокобальтмолибденовым катализатором, применяемым в нефтепереработке. Этот, неожиданный на первый взгляд, результат объясняется тем, что процесс гидрогенизации угля в среде водорододонорного растворителя протекает по механизму опосредованного катализа. Суть этого механизма сводится к тому, что ожижение угля осуществляется преимущественно не молекулярным водородом, а путем переноса атомов водорода от молекул органического растворителя (например, тетралина, который при этом дегидрируется до нафталина):



Роль катализатора в основном сводится к восстановлению утраченных H-донорных свойств растворителя (в частности, к гидрированию нафталина с получением тетралина)

Наногетерогенные каталитические системы. Появление в гетерогенном катализе направления наногетерогенного катализа является закономерным следствием создания современных методов синтеза и изучения наноразмерных каталитически активных частиц. Для переработки высокомолекулярного углеводородного сырья более эффективны катализаторы, вносимые в сырье в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределенных по всему объему. Одно из наиболее перспективных приложений нанокатализа – получение углеводородного топлива из каменного угля.

Химическая активность обычного гетерогенного катализатора, пропорциональна его удельной поверхности, катализатор, состоящий из наночастиц, обладает большой удельной поверхностью и может быть очень активным в гетерогенных реакциях. Уникальная микроструктура наносистем придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными металлами и химическими соединениями.

Целесообразность применения наночастиц в катализе связана, во-первых, с химической активностью, которая пропорциональна удельной поверхности катализатора. Очевидно, что удельная поверхность катализатора, состоящего из наночастиц, больше, чем у гетерогенного катализатора, а, во-вторых, с размерным эффектом. Многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому, изменяя его, можно управлять и активностью, и селективностью нанокатализатора [10].

Сами по себе нанокластеры – еще не катализаторы. Для производства катализаторов наночастицы металлов готовят либо в виде коллоидных растворов, либо наносят на твердый носитель. В последнем случае кластеры металлов получают в газовой фазе, разделяют их по размерам (числу атомов) и затем осаждают на подложке – тонкой пленке оксида металла (MgO , TiO_2 , Fe_2O_3) [11]. При нагревании угля в присутствии катализаторов происходит удаление примесей, содержащих серу и азот. Образующийся чистый углерод гидрируют с образованием жидких углеводородов, которые используют как дизельное топливо. Именно такую технологию планируют реализовать в Китае, обладающем большими природными запасами угля [11]. На данный момент поиск новых нанокатализаторов и разработка новых технологий переработки твердого углеродного сырья и нефтяных остатков являются одним из главных направлений в развитии энергетики и нефтехимической промышленности. Нанокаталитические материалы большей степени используются в нефтепереработке. Разработка этих систем сконцентрировано в основном в высоко развитых странах, таких как США, КНР и Россия. Исследования по разработке эффективных нанокаталитических систем в углепереработке только начали развиваться [12].

Каталитическая гидрогенизация антрацена в присутствии нанокатализаторов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и β -FeOОН. В институте Органического синтеза и углехимии РК (г. Караганды) совместно с китайскими учеными проводятся научные исследования по изучению каталитической активности нанокатализаторов Fe_2O_3 и β -FeOОН на примере гидрогенизации антрацена и фракции первичной каменноугольной смолы. В процессе гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья самая основная задача – это увеличение выхода жидких продуктов за счет передачи водорода в реакционную смесь. Химические процессы, в которых под давлением водорода осуществляются преобразования полиароматических углеводородов, составляющие фрагменты органической массы угля и тяжелых углеводородов, играют важнейшую роль не только в нефтехимической, углехимической промышленности, но по масштабам использования будут занимать одно из ведущих мест среди каталитических процессов. Поскольку углеводородное сырье (уголь, торф, сланцы, тяжелые нефти, каменноугольная смола и др.) – это сложная смесь органических и минеральных веществ, его сложно исследовать. Чтобы представить механизм процесса активности и селективности выбранных катализаторов, часто используют модельные соединения (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин и др.), так как изучение зависимости реакционной способности от химического строения веществ возможно за счет модельных органических соединений, которые могут фрагментарно представить поведение органической массы углеводородов в составе угля и каменноугольных смол.

Ранее были проведены исследования гидрогенизации полиароматических углеводородов в присутствии псевдогомогенных каталитических добавок, таких как FeS_2 , Fe_2O_3 , отход цветной металлургии (ОЦМ), катализатор производства фирмы Shenhua, а также $NiSO_4$ [13-15]. Где было установлено, что в процессе гидрогенизации модельных соединений оксид железа принимает сульфидную форму, образующийся сероводород участвует в переносе водорода и в разрыве C–C связи, а также в активации свободно-радикальных реакций с генерацией радикала HS^\bullet . А выбранные каталитические системы обладают крекирующей и гидрирующей активностью.

С целью установления влияния нанокатализаторов на степень конверсии антрацена была проведена гидрогенизация антрацена в присутствии нанокатализаторов β -FeOОН, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Гидрогенизацию антрацена проводили в реакторе высокого давления (автоклав) емкостью 0,02 л при начальном давлении газа 3,0 МПа, температуре 380-420°C, и продолжительностью 60 мин. Началом реакции считали момент достижения автоклава соответствующей температуры 380-420°C.

Результаты гидрогенизации антрацена с использованием трех образцов нанокатализаторов приведены в табл. 2. В процессе гидрогенизации антрацена в температурном интервале 380-420°C было установлено, что при температуре 420°C в значительном количестве преобладают продукты гидрирования (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние нанокатализаторов и температуры на гидрогенизацию антрацена

Продукты реакции	Выход продуктов реакции (%) в зависимости от температуры (°C) и типа катализатора								
	β -FeOOH			Fe ₂ O ₃			Fe ₃ O ₄		
	380	400	420	380	400	420	380	400	420
Антрацен	38,24	7,03	–	34,82	4,95	–	39,3	4,01	0,33
1,2,3,4-тетрагидроантрацен	45,88	16,04	–	55,75	37,97	23,54	7,84	30,03	18,79
9,10-дигидроантрацен	14,78	23,67	59,4	9,13	43,87	55,55	45,56	51,56	64,73
Нафталин	0,1	4,67	2,15	0,3	4,31	2,43	3,9	2,72	3,08
1-метилнафталин	0,3	39,03	33,0	–	2,72	11,04	3,4	3,23	7,53
1,6-диметилнафталин	0,7	9,56	5,41	–	6,18	7,44	–	8,45	5,54

Приведенные данные каталитической гидрогенизации антрацена позволяют нам заключить, что в процессе гидрогенизации антрацена в присутствии нанокатализаторов происходит изменение направления реакции гидрирования и деструкции антрацена, связанных с разрушением ароматических структур, образованием гидроароматических углеводородов и выделением активных радикалов атомов водорода, которые повышают реакционную способность соединений. Возможно, что гидрогенизационная обработка полиароматического соединения в присутствии нанокатализаторов - это непрерывный ряд последовательно протекающих и связанных собой реакций гидрогенизации и гидрирования ненасыщенных и насыщенных соединений, где полициклические углеводороды ступенчато гидрируются, а затем идет деструкция кольца, разрыв гидрированных соединений, что приводит к различным перегруппировкам и образованию активных радикалов и водорода.

Сравнивая результаты, полученные при гидрогенизации антрацена в присутствии нанокатализаторов с ранее описанными [16] результатами гидрогенизации антрацена в присутствии гетерогенных катализаторов на основе никеля, железа можно заключить, что степень конверсии антрацена в первом случае выше, чем во втором. Так как, в процессе гидрогенизации в присутствии никельсодержащего катализатора 40,4% антрацена, а при добавлении железосодержащего катализатора 38,7% не прореагировало, а при использовании нанокатализаторов не прореагировало менее 20% [17], что наглядно демонстрирует преимущество использования нанокатализаторов в процессе гидрогенизации полиароматических углеводородов.

Как следует из полученных данных, использованные нами нанокатализаторы ведут к увеличению скорости образования гидропроизводных антрацена, преимущественно 9,10-дигидроантрацена и 1,2,3,4-тетрагидроантрацена, т.е. они выгодно отличаются от существующих каталитических добавок и поэтому могут быть использованы для гидрогенизации мультиплетных систем, таких как уголь, каменноугольная смола или ее фракции. Оптимальное количество добавляемого катализатора (1-2%) позволяет добиваться в процессе гидрогенизации полиароматических углеводородов увеличение выхода активного атомарного водорода, который препятствует реакциям конденсации и понижает стабильность ассоциатов. А нанокатализаторы по своей активности и селективности при расходе не больше 1 % не уступает известным каталитическим системам [16].

Следует отметить, что метод получения наночастиц Fe₂O₃ впервые был опубликован Южнокорейскими учеными [18], а затем был унифицирован учеными Синзянского университета (КНР) [19, 20]. На рисунке 1 показан размер наночастиц железа в синтезированном нами катализаторе Fe₃O₄. Размер наночастиц железа определяли на атомно-силовом микроскопе JSPM-5400 фирмы JEOL и лазерном определителе размера частиц Nano S90, где было установлено, что размерность нанокатализаторов составляет: Fe₂O₃ – 10-20 нм; Fe₃O₄ - 5-15 нм; β -FeOOH - 90-100 нм.

Топография поверхности нанокатализатора Fe₂O₃ и β -FeOOH снималась на атомно-силовом микроскопе, полученные изображения анализировались с помощью программы Winspl Data Processing, которая позволяет строить 3D-поверхности, строить профиль изображения вдоль произвольной линии, проводить анализ гранулометрического состава, Фурье-анализ изображения. На рисунках 2, 3 представлены микрофотографии наночастиц железа Fe₂O₃ и β -FeOOH.

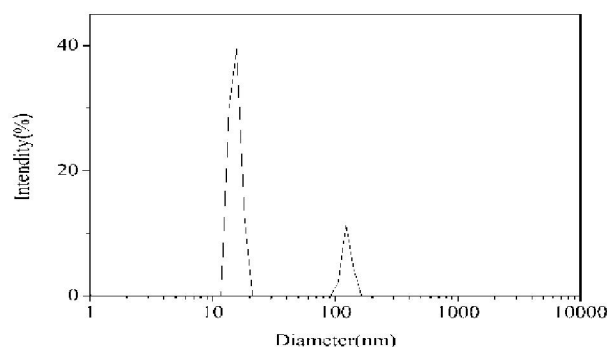


Рисунок 1 – Размер наночастиц железа в синтезированном катализаторе Fe_3O_4

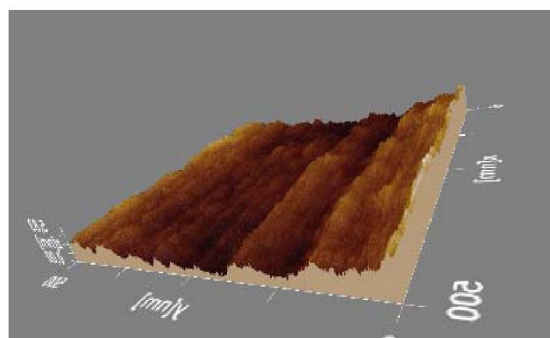
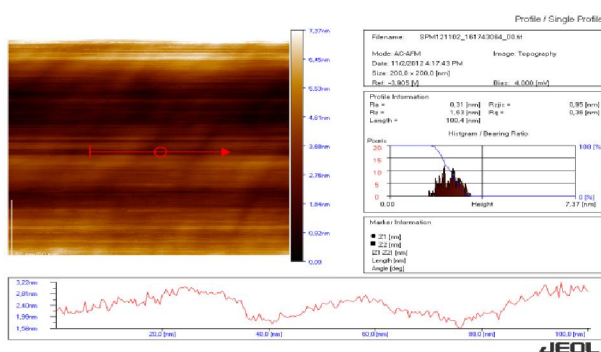


Рисунок 2 – Электронно-микроскопический снимок синтезированного нанокатализатора Fe_2O_3

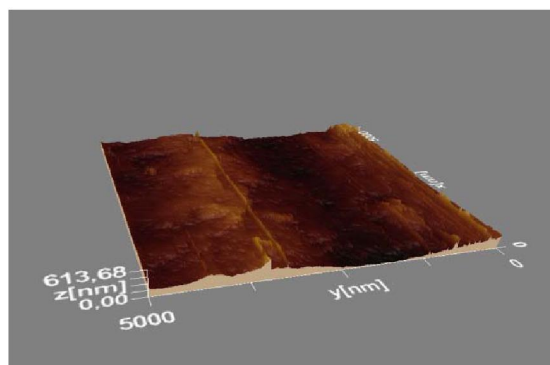
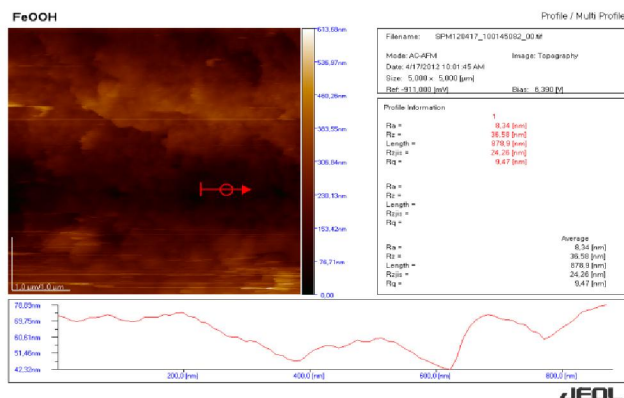


Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок синтезированного нанокатализатора β - $FeOOH$

Из анализа электронных фотографий следует, что геометрия поверхности нанокатализаторов неоднородна. На поверхности нанокатализатора β - $FeOOH$ присутствуют частицы зернистого характера. В ходе исследования определено, что средний размер зерна, рассчитанный стереологическим методом из двумерного изображения, по порядку величины соответствует среднему размеру реального трехмерного изображения зерна, и составляет размерность зернистых частиц более 100 нм. Высота точки поверхности – около 600 нм, средняя квадратичная шероховатость поверхности Rq характеризовалась размером 9,47 нм. На поверхности нанокатализатора Fe_2O_3 практически отсутствуют наночастицы сферической формы, и размер частиц составил 5,83 нм. Отдельные частицы имели неоднородности рельефа поверхности при модуляции по высоте 100 нм, а средняя квадратичная шероховатость поверхности Rq характеризовалась размером 0,36 нм.

Закключение. Хотя в настоящее время нефть является основным источником органического сырья, ограниченность ее мировых запасов и постоянный рост стоимости добычи вследствие вовлечения в эксплуатацию более труднодоступных месторождений стимулируют работы по созданию новых процессов химической переработки альтернативного органического сырья. Уголь, мировые запасы которого существенно выше, чем нефти и газа, рассматривается в перспективе в качестве одного из основных видов сырья для производства моторных топлив и продуктов органического синтеза.

Применение эффективных катализаторов и новых каталитических процессов позволит преодолеть многие недостатки, присущие традиционным способам химической переработки угля. Можно полагать, что катализ внесет в область углехимии такие же коренные преобразования, какие были осуществлены в нефтепереработке в 40-е годы этого столетия благодаря применению соответствующих катализаторов.

Рассмотренные в данной работе примеры показывают, что катализаторы позволяют повысить эффективность технологий пиролиза, газификации, ожижения углей. Развитие этих работ заложит основы нового поколения процессов химической переработки углей, для которых характерны повышенная интенсивность, селективность и экологическая чистота. При переработке такого "тяжелого" органического сырья, как каменные и бурые угли, предъявляются особые требования к используемым катализаторам по сравнению с процессами нефтепереработки и нефтехимии. Во многих случаях экономически оправданным и технически возможным представляется применение дешевых катализаторов одноразового использования. К ним относятся, в частности, различные рудные материалы, такие, как шлаки металлургической промышленности и энергетики, а также рудные концентраты и шламы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] «Концепция развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года». Разработана на основании протокольного решения заседания Правительства Республики Казахстан от 7 сентября 2007 года N 28.
- [2] Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Радиационно-плазменная технология переработки угля // KazNU Bulletin. Chemical series. – 2012. – №4(68). – С. 10-13.
- [3] Жубанов К.А. Глубокая переработка углеводородного сырья перспектива развития нефтехимической отрасли // Промышленность Казахстана. – 2001. – № 4. – С. 60-63.
- [4] Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К. Производство жидких продуктов из угля по технологии нового поколения // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. – 2012. – №4(68) – С. 3-8.
- [5] Кричко А. А., Малолетнев А. С. Жидкое топливо из угля // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). – 1997. – Т. 51, N 6. – С.16-22.
- [6] Фундаментальные исследования и инновации по химической технологии угля в Китае (по материалам межд. конф. «Наука об угле и технологии его переработки-2007) // Кокс и химия. – 2008. – №3. – С. 13-15.
- [7] Малолетнев А. С., Шпирт М. Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. 52, № 6. – С. 44-52.
- [8] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Применение соединений молибдена в качестве катализаторов ожижения углей // Химия тверд. топлива. – 2001. – № 5. – С. 49-56.
- [9] Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). – 1994. – Т. 38, № 5. – С. 100-104.
- [10] Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
- [11] Еремин В.В. УМК «Нанохимия и нанотехнология»: лекции 5-8. – М.: Педагогический университет «Первое сентября», 2009. – 96 с.
- [12] Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, №1. – С. 3-16.
- [13] Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы // Вестник КарГУ. – 2013. – №1(69). – С. 44-48.
- [14] Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. Изомеризация фенолов каменноугольной смолы // Доклады НАН РК. – 2014. – №1. – С. 70-77.
- [15] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Fengyun Ma. The hydrogenation process of model objects and the coal tar // Мат-лы XIII междунар. науч. конф. «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии». – М., 2014. – С. 103-107.
- [16] Гудун К.А. Каталитическая переработка полиароматических углеводородов: Дис. ... PhD. – Шымкент: Южно-Казахстанский университет, 2011.
- [17] Ахметкаримова Ж.С. Каталитическая гидрогенизация легкой фракции первичной каменноугольной смолы: Дис. ... PhD. – Алматы: КазНУ им. Аль-Фараби, 2014
- [18] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. Synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₃O₄ nanocrystals for direct coal liquefaction // Catalysis Communications. – 2012. – № 26. – P. 231-234.

[19] Yizhao Li, Fengyun Ma, Xintai Su, Chao Sun, Jianchao Liu, Zhiqiang Sun, Yanglong Hou. Synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₃O₄ nanocrystals for direct coal liquefaction // Chemistry and Chemical Engineering. – 2011. – № 3. – P. 32-37.

[20] Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Жубанов К.А. и др. Влияние природы катализатора на гидрогенизацию модельных соединений антрацен-бензотиофен // Вестник КазНУ. – 2009. – №3. – С. 92-97.

REFERENCES

[1] "The concept of development of the coal industry of the Republic of Kazakhstan for the period up to 2020". *Developed based on the protocol decision of the meeting of the Government of the Republic of Kazakhstan dated September 7, 2007*, № 28 (in Russ).

[2] Messerle V.E., Volodya A.B. *Bulletin KazNU. Chemical series*, **2012**, 4(68), 10-13 (in Russ).

[3] Zhubanov K.A. *Industry of Kazakhstan*, **2001**, 4, 60 – 63 (in Russ).

[4] Kairbekov Zh.K., Aubakirov E.A., Emelyanov V.S. Myltykbaeva Zh.K. *Bulletin KazNU*, **2012**, 4(68), 3-8 (in Russ).

[5] Krichko A.A., Maloletnev A.S. *Russian Chemical Journal*, **1997**, 6, 16-22 (in Russ).

[6] Conf. "The Science of coal and its processing technology 2007". *Coke and Chemistry*, **2008**, 3, 13-15 (in Russ).

[7] Maloletnev A.S., Shpirt M. Zh. *Ros. chem. Well*, **2008**, 6, 44-52 (in Russ).

[8] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Shpirt M.Zh. *Solid fuel chemistry*, **2001**, 5, 49-56 (in Russ).

[9] Krichko A.A., Maloletnev A.S., Hajiyev S.N. *Ros. chem. Well*, **1994**, 5, 100-104 (in Russ).

[10] Poole C., Owens F. *Nanotechnology*. M.: Technosphere, 2005. 336 p (in Russ).

[11] Eremin V.V. "Nanochemistry and nanotechnology" lectures 5-8. M.: Pedagogical University "First of September", 2009. 96 p (in Russ).

[12] Hajiyev S.N. *Petrochemicals*, **2011**, 1, 3-16 (in Russ).

[13] Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Feng-yung Ma, Baikenov M.I. *Bulletin KarSU*, **2013**, 1(69), 44-48 (in Russ).

[14] Akhmetkarimova Zh.S., Feng-yung Ma, Baikenov M.I. *Reports National Academy of Sciences of Kazakhstan*, **2014**, 1, 70-77 (in Russ).

[15] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Feng-yung Ma. *Materials of XIII Int. scientific. conf. "The scientific discussion: questions of mathematics, physics, chemistry and biology"*, M., **2014**, 103-107 p. (in Eng).

[16] Gudun K.A. *Catalytic processing of polyaromatic hydrocarbons: dis ... PhD*, Shymkent: South Kazakhstan University, **2011** (in Russ).

[17] Akhmetkarimova Zh.S. *Catalytic hydrogenation of the light fraction of primary coal tar: dis ... PhD*, Almaty: Kazakh National University, Al-Farabi, **2014** (in Russ).

[18] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. *Catalysis Communications*, **2012**, 26, 231-234 (in Eng).

[19] Yizhao Li, Fengyun Ma, Xintai Su, Chao Sun, Jianchao Liu, Zhiqiang Sun, Yanglong Hou. *Chemistry and Chemical Engineering*, **2011**, 3, 32-37 (in Eng).

[20] Feng-yung Ma, Baikenov M.I., Zhubanov K.A. et al. *Bulletin KazNU*, **2009**, 3, 92-97 (in Russ).

КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ҚАТТЫ ЖӘНЕ АУЫР КӨМІРСУТЕКТІ ШИКІЗАТЫНЫҢ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ҮРДІСІНДЕГІ ПАЙДАЛАНУЫ

Ж. С. Ахметкәрімова¹, М. Г. Мейрамов¹, М. И. Байкенов²,
М. З. Молдахметов¹, А. Н. Жақыпова¹, Р. А. Тәженова¹, З. С. Даутова¹

¹ҚР органикалық синтез және көмір химия институты, Қарағанды, Қазақстан,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: көмір, мұнай, катализатор, көмірсутегі, гидрогенизация.

Аннотация. Мақалада Қазақстан көмірлерінің пайдалану эффективтілігін жоғарылату мәселелері, мемлекеттің отынды-энергетикалық теңгерімін мұнай сақтау бағытындағы мәселелер қарастырылған. Жақын және алыс шет ел өнеркәсіптердің сұйық өнімдерді көмірден алу технологиялары көрсетілген. Қатты және ауыр көмірсутегі шикізатын пайдаланудың эффективтілігін жоғарылату мәселелері, кең көлемді қатты отын шикізаттарды тиімді өнімдерге қайта өңдеу мәселелері, көмір өнеркәсібінің жұқа дисперсті шығындарын эффективті кәдеге жарату мәселелері қарастырылған. Көмір өнімдерін комплексті пайдалану мәселелері мен келешегі айқындалып, олардың жаңа келешек технологияларын өңдеп, кәсіпке енгізу мәселелері қарастырылған. Эффективті катализаторлар мен каталитикалық жүйелерді көмірді химиялық дәстүрлі әдістермен қайта өңдеуде болатын кемшіліктерді еңсеруге болатыны айқындалды. Қарастырылған мысалдар пиролиз, газдандыру және көмірді сұйылту технологияларының эффективтілігін катализаторлар жоғарылататынын көрсетті. Аталған жұмыстарды дамытуы, көмірлерді химиялық қайта өңдеу үрдістерінің жоғары қарқындылық, селективтілік және экологиялық тазалық сияқты жаңа негіздерін салатыны анықталды. Көмір химия кәсіптілігін дамыту Қазақстандағы негізгі химиялық өнеркәсіпті, жұқа химия кәсіптілігін және заттар химиясын бекітіп, импорттан байланыс дәрежесін азайтуға, мұнай экономикасының әсерінен болатын депрессияның соққысу дәрежесін азайтып, кәсіптікті құрлымды реттеп және оңтайландыруға болады.

Поступила 03.06.2015г.