

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 104 – 109

UDC 662.237 541.12

Zh.S.Akhmetkarimova¹, Z.M. Muldakhmetov¹, Zh.H. Muldakhmetov¹,
M.I. Baikenov², A.M. Dyusekenov², Zh.K. Bogzhanova²

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, myrzabek_b@mail.ru, dyusekenov-arman@mail.ru

VARIOUS FACTORS INFLUENCING THE PROCESS HYDROGENATION OF PRIMARY COAL TAR FRACTIONS

Annotation: due to rising oil prices gets practical value of the fuel and chemical products from coal and the appointment of heavy oils, it can be considered as one of the promising areas in the energy and petrochemical industry of the near future. Production of liquid fuel from solid fuels is reduced to molecular degradation of the feedstock, increasing the relative content of hydrogen, removal of oxygen, nitrogen, sulfur and mineral ash. Methods of planning the experiment using a composite plan of Box-Wilson were the optimal process conditions, the hydrogenation of the primary fractions of coal tar to 175⁰C. It established the effect of various factors such as the temperature of the process, reaction time, hydrogen pressure and the amount of catalyst added. Calculated regression equation, the significance of the equation estimated parametric statistical criteria (Student's t test and Fisher). It was determined that the degree of hydrogenation of coal tar fractions from the primary end boiling 175⁰ increases with the temperature, duration and content of the added catalyst. It is found that the optimal temperature of the process is a hydrogenation 420⁰C, the initial hydrogen pressure of 3,0 MPa, and the duration of the process 60 min.

Key words: hydrogenation, primary coal tar fraction, temperature, hydrogen pressure, nano catalyst

УДК 662.237 541.12

Ж.С. Ахметкәрімова¹, З.М. Молдахметов¹, Ж.Х. Молдахметов¹,
М.И. Байкенов², А.М. Дюсекенов², Ж.К. Бөгжанова²

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

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

ӘР ТҮРЛІ ФАКТОРЛАРДЫҢ БІРІНШІЛІК ТАС КӨМІР ШАЙЫРЫНЫҢ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ҮРДІСІНЕ ӘСЕРІ

Аннотация. Мұнай бағаларының үздіксіз жоғарлауы көмір мен ауыр мұнайдан отын және химиялық белгілеуіндегі өнімдерді алу тәжірибелі маңызды болады, бұл жақын болашақтағы энергетика мен мұнай химия өнеркәсіптеріндегі келешегі бар бағыттың бірі ретінде қарастырылады. Қатты жанатын қазбалардан сұйық отындарды алу бастапқы өнімнің молекулалардың бөлінуіне, сутегі көлемінің біршама жоғарлауына, оттегіні, азотты, күкіртті және күлді минералды заттарды кетіруге әсер етеді. Бокс-Уилсон композиционды жоспарды пайдалана отырып көп факторлы тәжірибені жобалау әдісімен нанокатализатор қатысында біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизациясының тиімді жағдайлары анықталды. Бастапқы сутегі қысымы, қосылатын нанокатализатор көлемі, температура мен үрдіс уақыты сияқты факторлардың әсері зерттелінді. Статистиканың параметрлік белгілері арқылы (Стьюдент және Фишер белгілері) регрессия теңдігі есептелініп, мәнділігі анықталды. 175⁰C дейінгі біріншілік тас көмір шайырының фракциясының гидрлеу дәрежесі температураның жоғарлауы мен, үрдістің уақытының жоғарлауы мен, қосылатын катализатор мөлшерінен жоғарлайтыны анықталды. Ең тиімді жағдайы ретінде температура 420⁰C, бастапқы сутегі қысымы 3,0 МПа және үрдіс уақыты 60 мин болатыны анықталды.

Тірек сөзлер: гидрогенизация, біріншілік тас көмір шайырының фракциясы, температура, сутегі қысымы, нанокатализатор.

Химия және химиялық технологияда көбінесе ғылыми тәжірибе есебі ретінде экстремалдық есептер: үрдістің оңтайлы жағдайларын, оңтайлы композициялық құрамын анықтау, және т.б. болып табылады. Нүктелердің факторлы кеңістікте оңтайлы орналасуына және координаттардың сызықты өзгеруіне байланысты, классикалық кемімелдік талдаудың кемшіліктерін, нақты айтқанда кемімелдік коэффициенттер арасындағы корреляциясын жеңуге болады.

Ғылыми тәжірибені жоспарлау бір мезгілде барлық факторларды түрлендіруге және негізгі әсерлер мен әрекеттесу әсерлерінің сандық бағалауын алуға мүмкіндік береді.

Әдеби қорларында [1-3] жұмыстарында темір оксидінің негізінде синтезделген наноөлшемді катализаторлар қатысында полиароматикалық көмірсутегінің гидрогенизациясы қарастырылды. Нанокатализатор Fe_3O_4 басқа синтезделген катализаторлармен ($\beta-FeOOH$ и Fe_2O_3) салыстырғанда жоғары белсенділік пен селективтілігін көрсететіні анықталды [4].

Ауыр көмірсутегі шикізаттың гидрогенизация үрдісінің негізгі мақсаты ретінде – реакциялық коспаға судегіні беру арқылы сұйық өнімдерінің шығымын жоғарлату болып табылады [5]. Осындай қосылыстарды сутегі тотықтырғыштары деп атайды. Сутегі тотықтырғыштары ретінде әр түрлі ертінділер, тас көмір шайырының фракциялары, мұнай өнімдері, жоғары тұтқырлықты мұнай және оның фракциялары пайдаланыла алады. Термодинамикалық есептеулер тотықтырғыш молекулалардың сутегімен қаныққандығының оңтайлы дәрежесін анықтауға мүмкіндік береді [6].

Жоғары молекулалық заттардың гидрогенизация үрдісі кезінде төменгі молекулалық заттарға айналуының зерттеу нәтижелері [7], бұл үрдіс бір қатар факторларға байланысты екендігі анықталып, оның ішінде негізгілері: қысым, температура, жоғары температуралы тәжірибе кезіндегі жылу уақыты, жылу жылдамдығы мен катализаторлар екендігі анықталды.

Мақалада біріншілік тас көмір шайырының фракциясының нанокатализатор қатысында гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайларын анықтау үшін көп факторлы тәжірибелерді жоспарлау тәсілі қолданылған [8]. Толық факторлы тәжірибені жоспарлағанда таңдалған зерттеу деңгейлері мен барлық мүмкін болатын факторлардың комбинациялары жүзеге асырылады. Қажетті тәжірибе саны келесі формула арқылы анықталады N :

$$N=2^k+2k+n$$

мұндағы n – деңгей саны; k – фактор саны.

Біріншілік тас көмір шайырының фракциясының гидрогенизация үрдісіне әсер ететін факторлар ретінде келесі көрсеткіштер алынды: z_1 – үрдіс температурасы, $^{\circ}C$; z_2 – гидрогенизация үрдісінің ұзақтылығы, мин; z_3 – біріншілік тас көмір шайырының фракциясына қосылатын катализатор көлемі, %; z_4 – сутегінің бастапқы қысымы, МПа.

Зерттеудің мақсаты үрдістің параметрлік сезімталдығын талдау болып табылғандықтан, тәжірибе жоспары ретінде кемімел теңдеуінің коэффициенттердің барлық ковариацияларының теңдігін нөлге теңестіретін екінші саналы ортогональді жоспар таңдап алынды. Жоспар орталығының координаттары, зерттеу деңгейлері мен таңдау интервалдары кесте 1 келтірілген.

Кесте 1 - Зерттелген факторлардың деңгейлері

Шама	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
Z_j^0	400	50	0,2	1,5
ΔZ_j	20	10	0,1	0,5
1	420	60	0,3	2,0
-1	380	40	0,1	1,0
1,61	440	70	0,35	2,5
-1,61	360	30	0,05	0,5

Тәжірибе матрицаның ортогональды жоспары кесте 2 берілген.

Кесте 2 - Біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизация тәжірибесінің матрица жоспары

Тәжірибе №	x0	x1	x2	x3	x4	y
1	1	-1	-1	-1	-1	78,50
2	1	-1	0	0	0	77,00
3	1	-1	1	1	1	74,95
4	1	0	-1	0	1	79,60
5	1	0	0	1	-1	61,40
6	1	0	1	-1	0	69,40
7	1	1	-1	-1	1	77,30
8	1	1	0	0	-1	78,35
9	1	1	1	1	0	79,05
10	1	-1	-1	1	-1	73,75
11	1	-1	0	-1	0	77,10
12	1	-1	1	0	1	84,25
13	1	0	-1	1	0	76,55
14	1	0	0	-1	1	79,80
15	1	0	1	0	-1	82,60
16	1	1	-1	0	0	87,00
17	1	1	0	1	1	71,55
18	1	1	1	-1	-1	77,85
19	1	-1	1	-1	-1	73,75
20	1	1,61	0	0	0	91,03
21	1	-1,61	0	0	0	63,31
22	1	0	1,61	0	0	79,65
23	1	0	-1,61	0	0	51,73
24	1	0	0	1,61	0	90,78
25	1	0	0	-1,61	0	52,57
26	1	0	0	0	1,61	69,40
27	1	0	0	0	-1,61	61,40

мұндағы у – сұйық өнімдерінің алу дәрежесі, %.

Жоспар параметрлері: k – 4; n₀ – 3; α – 1,61; деңгей саны N – 27.

Жоспарлау матрицасының ортогональдылығына байланысты барлық кемімел коэффициенттері бір біріне тәуелсіз анықталады келесі формула бойынша:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji}y_i}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2}$$

Алынған нәтижелер бойынша кемімел коэффициенттері мен олардың қателіктері есептелінді:

b ₀ = 75,02	b ₁ = 2,05	b ₂ = 4,07
b ₃ = -4,14	b ₄ = -1,65	b ₁₁ = 47,86
b ₁₂ = -3,15	b ₁₃ = -5,05	b ₁₄ = 2,12
b ₂₁ = -3,15	b ₂₂ = 43,79	b ₂₃ = -2,19
b ₂₄ = -2,84	b ₃₁ = -0,18	b ₃₂ = -2,20
b ₃₃ = 45,82	b ₃₄ = 3,01	b ₄₁ = 2,12
b ₄₂ = -2,84	b ₄₃ = 3,01	b ₄₄ = 43,00
b ₁₂₃₄ = -0,01	-	-

Кемімел теңдеуінің коэффициенттерінің мәнділігі Стьюдент белгісі бойынша келесі формула арқылы бағаланды:

$$t_j = |b_j|/s_{b_j}$$

мұндағы b_j – кемімел теңдеуінің j мәнді коэффициент; s_{b_j} – j мәнді коэффициенттің орташа квадраттық ауытқуу.

$t_0 = 167,66$	$t_1 = 4,58$	$t_2 = 9,09$
$t_3 = -9,25$	$t_4 = -3,66$	$t_{11} = 106,96$
$t_{12} = -7,04$	$t_{13} = -11,29$	$t_{14} = 4,74$
$t_{21} = -7,04$	$t_{22} = 97,86$	$t_{23} = -4,89$
$t_{24} = -6,35$	$t_{31} = -4,04$	$t_{32} = -4,92$
$t_{33} = 102,4$	$t_{34} = 6,73$	$t_{41} = 4,74$
$t_{42} = -6,35$	$t_{43} = 6,73$	$t_{44} = 96,1$
$t_{1234} = -0,02$	-	-

Стьюдент белгісінің мәнділік теңдеуі үшін кестелік мәндер $p = 0,05$ және еркіндік дәрежесінің мәні $f = n_0 - 1 = 2$; $t_p(f) = 4,3$.

Осылайша, $b_3, b_4, b_{12}, b_{13}, b_{21}, b_{23}, b_{24}, b_{31}, b_{32}, b_{42}, b_{1234}$ коэффициенттері мәнді емес болып, оларды кемімел теңдеуінде ескермеу керек. Мәнді емес коэффициенттерді ескермеген кезде кемімел теңдеуінің түрленуі келесі формаға ие:

$$\hat{y} = 75,02 + 2,05x_1 + 4,07x_2 + 2,12x_1x_4 + 3,01x_3x_4 + 2,12x_4x_1 + 3,01x_4x_3$$

Кемімел теңдеуінің коэффициенттерінің мәнділігі мен теңдеудің адыкваттылығын тексеру үшін қосымша қатарлы тәжірибелер жүргізілді. Ойналатын дисперсия жоспар ортасындағы үш тәжірибе бойынша есептелінді:

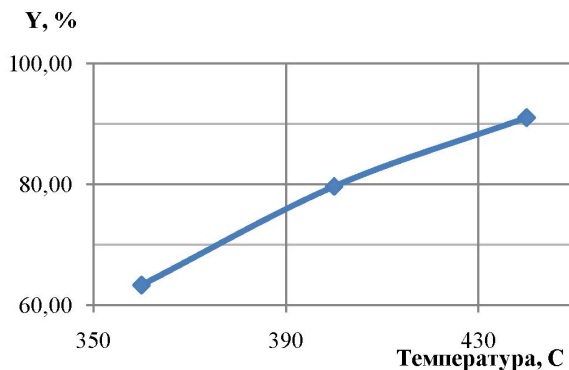
$$\bar{y}^0 = \frac{\sum_{u=1}^3 y_u^0}{3} = 81,33$$

мұндағы	$y_1 = 79,8\%$
	$y_2 = 81\%$
	$y_3 = 83,2\%$
	$y_u = 244\%$

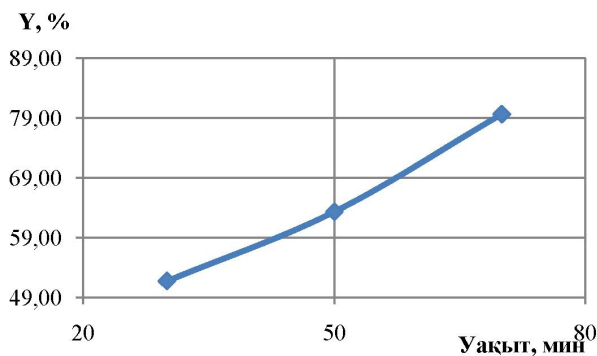
Алынған теңдеуінің адекваттылығын Фишер белгісі бойынша бақылады:

$$F = \frac{S_{қалдық}^2}{S_{алынған}^2}$$

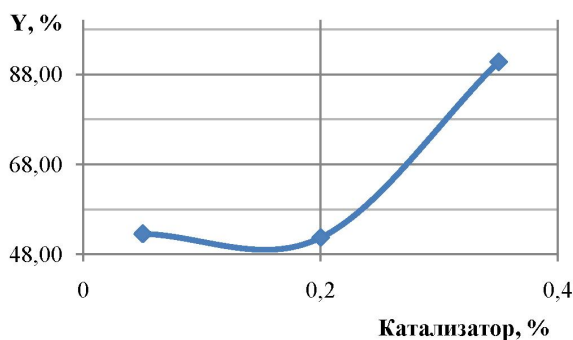
Әр түрлі факторлардың (үрдіс температурасы, гидрогенизация үрдісінің ұзақтылығы, біріншілік тас көмір шайыр фракциясына қосылатын катализатор мөлшері мен бастапқы сутегі қысымы) біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидробайыту үрдісіне әсері 1-4 суреттерде көрсетілген.



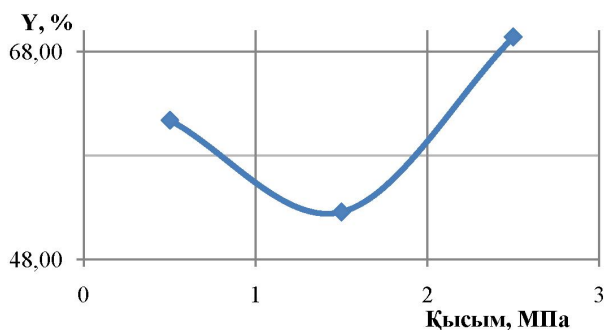
Сурет 1 – Температураның гидрогенизация дәрежесіне әсері



Сурет 2 – Уақыт ұзақтылығының гидрогенизация дәрежесіне әсері



Сурет 3 – Қосылатын катализатор мөлшерінің гидрогенизация дәрежесіне әсері



Сурет 4 – Сутегі қысымының гидрогенизация дәрежесіне әсері

Алынған теңдеулер тәжірибеге адекватты $F_{расч} = 6,55$. Фишер белгісінің кестелік мәні $F_{табл} = 19,45$ мәнділік деңгейі үшін $f_1 = 24$, $f_2 = 2$. Демек, алынған кемімел теңдеуі тәжірибені адекватты бейнелейді.

Кемімел теңдеулері бойынша үрдістің параметрлік сезімталдығының талдауы сурет 1-4 көрсетілген. Есептеулер жоспардың ортасы үшін жасалынған. Біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизация дәрежесі температураның, ұзақтылықтың және қосылатын катализатор мөлшерінің жоғарлауына тәуелділігі (сур. 1-3) анықталды.

Осылайша, нанокатализатор Fe_3O_4 қатысында біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизациясы жүргізілді. Үрдіс температурасы, үрдіс ұзақтылығы, қосылатын нанокатализатор мөлшері мен бастапқы сутегінің қысымы сияқты факторлардың әсері талдалынды. Гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды. Біріншілік тас көмір шайыр фракция-

сының гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайы ретінде температура 420°C, ұзақтылық 60 мин, қосылатын катализатор мөлшері 0,1% дан бастап 0,5% дейін және бастапқы сутегі қысысым 3 МПа болып табылды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З., Жакупова А.Н., Таженова Р.А., Даутова З.С. // Известия НАН РК. - 2015. - №3. - С.116-124.
- [2] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. - №3. С.22-28.
- [3] Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. - №5. С.70-74.
- [4] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. // Catalysis Communications. – 2012. – №26. – P.231-234.
- [5] Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГТУ, 2003. – 550с
- [6] Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 128с
- [7] Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Ма Фэн Юнь. // Химия твердого топлива. – 2014. – №3. – С.65-70.
- [8] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 67-70.

REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S., Meiramov M.G., Baikenov M.I., and other. *News of AS of RK*, **2015**, 3(411), 116-124 (in Russ).
- [2] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Solid fuel chemistry*, 2015, 49(3), 150-155 (in Eng).
- [3] Baikenov M.I., Tateeva A.B., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Solid fuel chemistry*, 2015, 49(5), 335-338 (in Eng).
- [4] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. *Catalysis Communications*, **2012**, 26, 231-234 (in Eng).
- [5] Gulymaliev A.M., Golovin G.S., Gladyn T.G. *Theoretical foundations of coal chemistry*. M.: MSMU, **2003**, 550p (in Russ).
- [6] Maloletnev A.S., Krichko A.A., Garkusha A.A. *Preparation of synthetic liquid fuels by hydrogenation of coal*. M.: Nedra, **1992**, 128p (in Russ).
- [7] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Fengyun Ma. *Solid fuel chemistry*, **2014**, 48, P.208-213 (in Eng).
- [8] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. *Solid fuel chemistry*, **2005**, 42, 67-70 (in Russ).

**Ж.С. Ахметкаримова¹, З.М. Мулдахметов¹, Ж.Х. Мулдахметов¹,
М.И. Байкенов², А.М. Дюсеменов², Ж.К. Богжанова²**

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганды, Казахстан

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, г. Караганды, Казахстан

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Аннотация: В связи с неуклонным ростом цен на нефть практическое значение приобретает получение продуктов топливного и химического назначения из угля и тяжелых нефтей, что может рассматриваться как одно из перспективных направлений в энергетике и нефтехимической промышленности ближайшего будущего. Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, азота, серы и зольных минеральных веществ. Методом планирования эксперимента с использованием композиционного плана Бокса-Уилсона были определены оптимальные условия проведения процесса, гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы до 175°C. Установлено, влияние различных факторов, таких как, температура протекания процесса, время протекания реакции, давление водорода и количество добавляемого катализатора. Рассчитано уравнение регрессии, значимость уравнения оценена параметрическими критериями статистики (критерий Стьюдента и Фишера). Определено, что степень гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы с концом кипения 175°C возрастает с увеличением температуры, продолжительности и содержания добавляемого катализатора. Установлено, что наиболее оптимальная температура протекания процесса гидрогенизации составляет 420°C, начальное давление водорода 3,0 МПа и продолжительность проведения процесса 60 мин.

Ключевые слова: гидрогенизация, фракция первичной каменноугольной смолы, температура, давление водорода, нанокатализатор.