

УДК 662.749

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЯМОЙ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БУРОГО УГЛЯ В ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ

Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Уголь является важнейшим элементом функционирования электроэнергетики и теплоснабжения. Его доля в выработке электроэнергии в Сибири составляет 36%, в производстве тепла – почти 100 %. Одним из крупнейших в мире является расположенный в Красноярском крае Канско-Ачинский угольный бассейн (около 600 млрд. т бурого угля), где дешевым открытым способом технически возможно добывать до 1 млрд. т в год.

Важной задачей, которую необходимо решать при переработке угля, является комплексное использование его энергетического и химического потенциала. Поскольку сжигание угля приводит к серьезному загрязнению окружающей среды вредными веществами, в развитых странах мира разрабатываются промышленные технологии получения из угля более экологически безопасных синтетических топлив. Актуальность производства этой продукции возрастает по мере увеличения стоимости нефти и природного газа.

Существуют две группы каталитических технологий получения жидкого топлива из угля [1]. К одной из них относятся процессы прямого ожижения угля, в которых термическую обработку угля проводят в среде водородно-донорного растворителя под давлением водорода в присутствии катализаторов (процессы гидрогенизации), нагревом в инертной атмосфере либо под давлением водорода (процессы пиролиза и гидропиролиза), растворением угля в высококипящих углеводородных жидкостях (процессы термического растворения). Недостатком этих технологий является то, что получаемые угольные жидкости в исходном виде малопригодны для использования в качестве моторных топлив и необходимо применение дополнительных стадий их превращения в требуемые продукты. Другое направление получения синтетических жидких топлив основано на процессе парокислородной газификации угля в синтез-газ, каталитической переработкой которого получают моторные топлива и химические вещества.

Сопоставление расчетных показателей для современных процессов гидрогенизации угля с процессами получения жидких продуктов с использованием стадии газификации показывает близкий уровень затрат. Так, уровень капитальных затрат предприятий гидрогенизации мощностью 5–10 млн. тонн угля/год оценивается в расчете на тонну продукта в 600–1250 \$ США. Удельные капитальные вложения на заводе SASOL–II на 1 тонну моторных топлив составляют 1800 долларов США [2]. Уровень эксплуатационных расходов для классического процесса гидрогенизации угля несколько выше, во многом за счет затрат на получение и очистку водорода. К недостаткам процессов гидрогенизации угля относят повышенную, по сравнению с газификацией, канцерогенную опасность продуктов, к достоинствам – меньшее удельное потребление воды. Определен-

ным преимуществом процессов гидрогенизации угля является их более высокий термический к.п.д. (52–65%) по сравнению с процессами газификации – ФТ синтез (37%) [2]. Т.е. в процессе гидрогенизации расход угля на производство тонны бензина существенно ниже, чем в процессах газификации

Впервые промышленное производство синтетических жидких топлив из угля было освоено в Германии в конце 30-х – начале 40-х годов, где производилось до 4 млн. тонн продуктов в год. Причем использовались две технологии – прямое ожижение угля под давлением 700 атмосфер и процесс Фишера-Тропша, включающий получение из угля синтез-газа и его каталитическую переработку в моторные топлива. В настоящее время производство синтетических жидких топлив по Фишеру-Тропшу освоено в Южно-Африканской республике, где было построено и запущено несколько заводов по получению жидких топлив и химических продуктов из угля на базе процесса газификации угля и последующей каталитической переработки синтез-газа.

Различные варианты процессов прямого получения жидких продуктов из угля отрабатываются на крупных установках в США, Японии, ФРГ. В августе 2004 года крупнейшая угольная компания Китая Shenhua Group Corporation (Shenhua) начала строительство демонстрационного завода мощностью 3 000 т / сут или около 1 млн. тонн синтетического топлива в год. Пробный запуск завода был проведен в декабре 2008 года. Планировалось увеличить мощность завода до 5 млн. тонн синтетического топлива в год. Специально для процесса SH-I китайскими учеными был разработан высокоактивный и дешевый катализатор на основе железа, использование которого на стадии гидрогенизации позволяет более, чем на 90% мас. превратить уголь Shenhua в жидкие и газообразные продукты, при этом выход дистиллятных продуктов достигает 61,4 % а потребление водорода 5,5% в расчете на ОМУ. В июне 2009 года эксплуатация завода Shenhua было приостановлена, в связи с необходимостью решения ряда технологических проблем [3].

Анализ существующих технологий показывает что основные методы интенсификации процессов переработки углей в экологически чистые топлива связаны с разработкой эффективных катализаторов, ускоряющих термохимические превращения органической массы угля; с подбором органических растворителей, обладающих оптимальными свойствами; с использованием методов совместного превращения угля с другими видами органического сырья, позволяющими увеличить выход и регулировать состав получаемых продуктов.

Известно, что железосодержащие материалы, такие как продукты и полупродукты переработки железных руд, отходы металлургических производств и т.д., находят применение в качестве твердых катализаторов в процессах гидрогенизации угля [1]. Преимущества таких каталитических систем – доступность и возможность регенерации относительно простыми способами. Подобные материалы, как правило, находятся в грубодисперсной форме. Для их диспергирования применяют различные способы, в ряду которых относительно простым и весьма эффективным является механохимическое активирование в энергонапряженных мельницах-активаторах [4].

Высокодисперсное распределение соединений железа может быть достигнуто импрегнированием угля растворами его солей или комплексных соединений. Одним из таких методов является введение в уголь соединений железа из золь, образующихся при гидролизе растворов хлорида или нитрата железа. Нанесение катализатора осуществляют в условиях, обеспечивающих адсорбцию гидроксикомплексов железа в порах угля, при этом размер комплексов определяется рН среды и концентрацией железа в золе [5-6].

Одним из методов повышения эффективности процессов ожижения угля является использование добавок синтетических полимеров. Перспективность применения таких добавок обычно связывают со следующими факторами. Во-первых, полиолефиновые полимеры характеризуются высоким содержанием водорода (до 14 % вес.), и поэтому рассматриваются в качестве его источника, необходимого для превращения угля в жидкие продукты. Во-вторых, процесс совместного превращения пластмасс и угля рассматривается в качестве эффективного способа утилизации их промышленных и бытовых отходов с одновременным получением востребованных углеводородных продуктов.

В настоящей работе изучено влияние способов приготовления высокодисперсных железосодержащих катализаторов на показатели процессов гидропиролиза и гидрогенизации в среде тетралина бурого угля Бородинского разреза Канско-Ачинского бассейна, а также совместного термического превращения угля и синтетических полимеров.

Экспериментальная часть

В работе использовали бурый уголь марки Б-2, который имел следующий элементный (% на массу абсолютно сухого, обеззоленного угля): С-70,4; Н-5,0; N-0,8; S-0,2; O-23,6. В процессе гидрогенизации угля соотношение тетралина и угля составляло 1/1 весовых частей. В качестве добавок синтетических полимеров использовали промышленные образцы полиэтилена, и атактического полипропилена.

Катализаторы были приготовлены и введены в реакционную смесь в количестве 3% Fe на органическую массу угля (ОМУ) следующими методами:

– гематит, подвергнутый механохимической обработке в смеси с водой в мельнице – активаторе АГО-2, диспергировали с использованием ультразвука в угле или в тетралине;

– золь, получаемый гидролизом хлорида железа (III), смешивали в необходимом количестве с углем с последующим промыванием и удалением воды [5].

Эксперименты проводили во вращающемся автоклаве объемом 0,25 л. Компоненты реакционной смеси загружали в автоклав, закачивали водород до 5,0 МПа и нагревали до температуры 430⁰С. В этих условиях давление в автоклаве составляло 8,0 – 12,5 МПа. После завершения эксперимента автоклав охлаждали, определяли объем и состав газообразных продуктов. Потребление газообразного водорода рассчитывали как разность его количеств в автоклаве до и после эксперимента.

В опытах по гидропиролизу и совместному превращению угля непосредственно из автоклава отгоняли под вакуумом легкокипящую часть продуктов, вымораживая ее в азотной ловушке. Конденсированную часть продуктов извлекали из автоклава и разделяли на мальтены – экстрагируемые гексаном, асфальтены – экстрагируемые бензолом, и твердый остаток.

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что обработка гематита механохимическим методом в оптимальных условиях приводит к значительному увеличению (до $80 \text{ м}^2/\text{г}$) его удельной поверхности. Одновременно происходит уменьшение размера его частиц и их агрегация с образованием крупных агрегатов. Механическое диспергирование активированного гематита в угле не приводит к разрушению агрегатов (рис. 1а). Диспергирование активированного гематита в угле с использованием ультразвука сопровождается существенным уменьшением размеров и разрушением агрегатов. При этом значительная часть катализатора находится на поверхности угля в виде частиц с размерами менее 100 нм (рис. 1б).

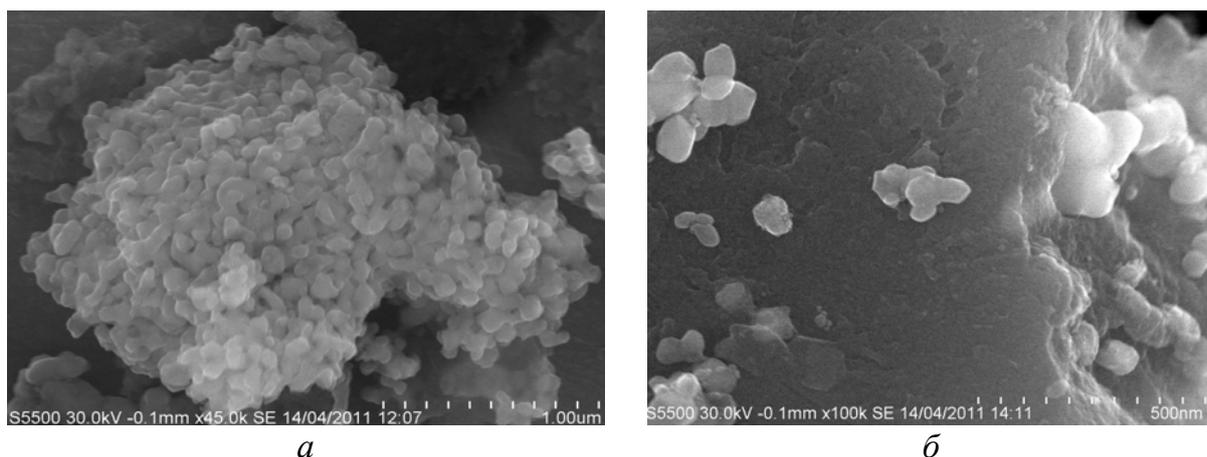


Рис. 1. Микрофотографии катализаторов во вторичных электронах, нанесенных на уголь различными способами: а – гематитовый катализатор после механохимического активирования диспергирован в уголь механическим смешиванием, б – гематитовый катализатор после механохимического активирования, диспергирован в уголь с использованием ультразвука. Сканирующий электронный микроскоп S5500 Hitachi, ускоряющее напряжение 10-30 кВ.

Установлено, что в процессах гидропиролиза и гидрогенизации исследуемые катализаторы приводят к существенному увеличению степени конверсии угля и выхода жидких продуктов. В процессе гидрогенизации наиболее высокие значения этих показателей (91 мас.% и 65,5 мас.%, соответственно) были получены в присутствии гематита, диспергированного в тетралине. В процессе гидропиролиза максимальная степень конверсии (62 мас.%) наблюдалась в присутствии гематита, диспергированного в угле, а наибольший выход легкокипящей фракции жидких продуктов (25,3 мас.%) в присутствии катализатора, нанесенного из золя.

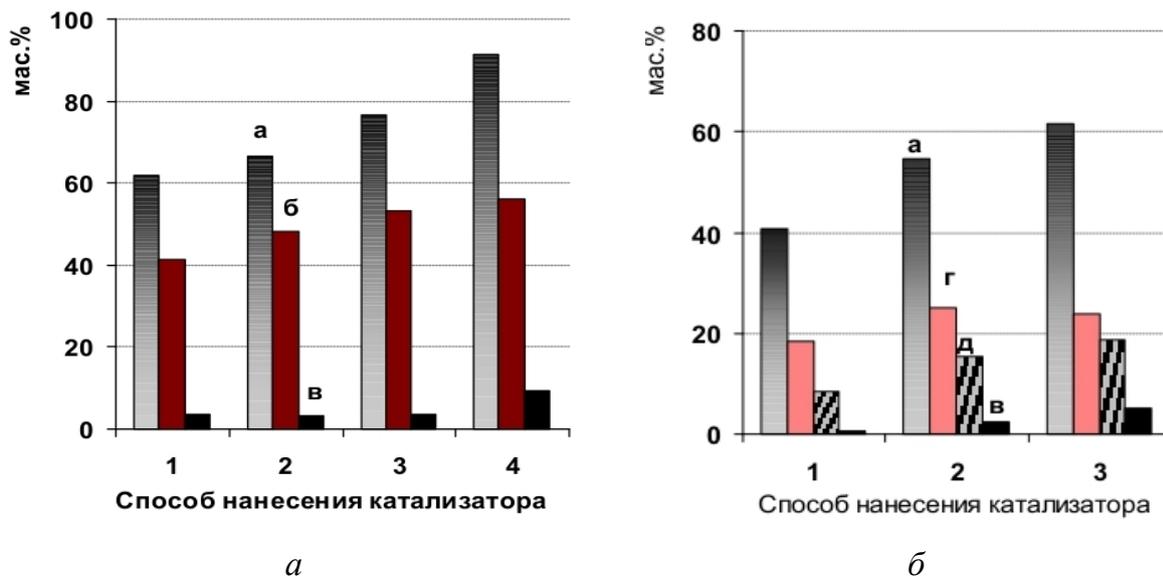


Рис. 2. Показатели гидрогенизации (а) и гидропиролиза (б) бурого угля без катализатора (1), с катализатором, нанесенным на уголь из золя (2), диспергированным с использованием ультразвука в угле (3) и тетралине (4): а – степень конверсии, б – выход мальтенов, в – выход асфальтенов, г – выход фракции жидких продуктов, выкипающих < 180⁰С, д – выход фракции жидких продуктов, выкипающих > 180⁰С.

Таблица 1. Состав жидких продуктов гидропиролиза бурого угля

Вещества	Способ введения катализатора		
	без катализатора	нанесен из золя	гематит диспергирован в угле в ультразвуке
	Содержание, %*		
Парафины C11 – C25	23,12	19,79	20,50
Олефины	4,52	1,31	1,23
Фенол и его производные	23,58	23,58	22,17
Бензол и его производные	5,36	7,22	6,97
Бициклические, в том числе кислородсодержащие	29,54	29,76	34,31
Полициклические, в том числе кислородсодержащие	13,90	18,32	14,85

* – % от суммы площадей всех детектируемых пиков

В табл. 1 представлен состав мальтенов, полученных в процессе гидропиролиза угля, рассчитанный по результатам их исследования методом хромато – масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890А, снабженно- го детектором селективных масс Agilent 7000А Triple Quad при регистрации полного ионного тока. Видно, что в отсутствие катализаторов продукты обогащены парафинами с числом атомов углерода в молекуле от 11 до 25. При добавлении катализаторов содержание парафинов уменьшается. В то же время в составе газообразных продуктов не происходит значительного увеличения углеводородных газов. Выход метана увеличился на 0,1 – 0,3 %, этана + этилена на

0,6 – 0,8 %, пропанов на 0,5 – 1,1 % в расчете на органическую массу угля. Очевидно, что содержание парафинов уменьшается в результате увеличения в жидких продуктах концентрации ароматических углеводородов, которые образуются в результате деструкции органической массы угля в присутствии катализаторов. Под действием катализаторов в составе жидких продуктов уменьшается содержание олефинов.

Аналогичные изменения под действием катализаторов были установлены в составе жидких продуктов гидрогенизации угля в среде тетралина.

В процессе совместного гидропиролиза бурого угля и синтетических полимеров (полиэтилен, атактический полипропилен) образуются газообразные, жидкие и твердые продукты, выход и состав которых определяется условиями процесса, типом и относительным содержанием полимерного материала в смеси. В отсутствие катализаторов, увеличение количества полимеров в сырье сопровождается пропорциональным ростом степени конверсии смеси. Гематитовый катализатор, активированный мехобработкой в оптимальных условиях, увеличивают степень конверсии смеси уголь/полиэтилен в зависимости от ее состава на 5 – 20 % мас. при рабочем давлении в автоклаве 50 – 60 МПа и 430⁰С. При этом отмечено неаддитивное увеличение степени конверсии смеси. Очевидно, что этот эффект связан с углублением конверсии органической массы угля, т.к. конверсия полимеров в этих условиях близка к 100 мас.%. Расчеты показывают, что степень конверсии угля увеличивается с 59 мас.% (гидропиролиз индивидуального образца угля) до 85 мас.% при содержании полимера в исходной смеси 80 мас.%. Эти результаты подтверждают литературные данные [7,8] о том, что полиолефиновые полимеры играют роль донора водорода и промотируют конверсию угля.

Максимум синергетического эффекта наблюдался в интервале содержания полимера от 40 до 60 мас.% В этой области экспериментальные значения превышают расчетные на 10 – 15 мас.%. Одновременно увеличивается выход дистиллятных фракций и уменьшается выход газообразных продуктов. Приведенные данные указывают на влияние угля или продуктов его термического превращения на процесс деструкции синтетических полимеров при их совместном превращении в атмосфере водорода в присутствии активированного катализатора. Добавка угля приводит к снижению выхода фракции высококипящих жидких продуктов, являющейся основным продуктом в процессе гидропиролиза индивидуального образца полимера и увеличению выхода легкокипящей дистиллятной фракций. Вероятно, это связано с участием радикалов, образующихся при термической деструкции органической массы угля в процессе термического разложения синтетического полимера. Подобный эффект наблюдался при совместном превращении лигнина и полиолефиновых полимеров [9].

В процессе гидропиролиза смеси, содержащей одинаковое весовое количество угля и синтетического полимера, активированный катализатор увеличивает степень конверсии смеси на 10 – 13 мас.% , выход фракции, выкипающей до 180⁰С в 1,4 – 1,6 раза, фракции, кипящей в интервале 180 – 350⁰С в 1,2 – 1,4 раза (таблица 2).

Таблица 2. Влияние катализатора на показатели процесса гидропиролиза смеси уголь/полимер (1/1 вес. частей)

Катализатор	Степень конверсии, мас.%		Выход фракций жидких продуктов, мас.%		
	смесь уголь/полимер	уголь	выкипающей до 180°C	Кипящей в интервале 180-350°C	Остаток дистилляции > 350°C
смесь уголь/полиэтилен					
-	78	56	9.7	13.2	39.8
гематит	88	76	15,2	17.9	37,0
смесь уголь/полипропилен					
-	76	54	24.8	25.7	7.6
гематит	87	74	34.3	30.2	3.5

Согласно данным хромато- масс- спектрометрии, фракция продуктов совместного превращения угля и синтетических полимеров, выкипающая до 180⁰С содержит в основном парафины и олефины с числом атомов углерода в молекуле C₅-C₁₂. Структура этих веществ зависит от типа полимера. Преимущественно линейные углеводороды образуются в процессе гидропиролиза смеси уголь/полиэтилен. Повышенное содержание скелетных изомеров и циклических парафинов содержится в продуктах превращения угля и полипропилена. Ароматические углеводороды представлены в основном производными бензола. Их содержание в жидких продуктах увеличивается с ростом концентрации угля в пиролизуемой смеси и достигает 23 мас.% при содержании угля 80 мас.%. Использование гематитового катализатора, активированного в оптимальных условиях, приводит к резкому снижению содержания в продуктах олефинов и ароматических веществ.

Таким образом, полученные результаты показывают, что использование железосодержащих катализаторов введенных в реакционную смесь в высокодисперсной форме в количестве 3% в расчете на ОМУ позволяет существенно увеличить степень конверсии угля и выход жидких продуктов в процессах его гидропиролиза и гидрогенизации в тетралине. Наиболее высокие значения этих показателей (91 мас.% и 65,5 мас.%, соответственно) были получены в процессе гидрогенизации угля в присутствии гематита подвергнутого механохимическому активированию и диспергированного в тетралине с использованием ультразвука.

При исследовании процесса совместного превращения бурого угля и полиолефиновых полимеров под давлением водорода в присутствии гематита, активированного механохимическим методом в оптимальных условиях установлено, что увеличение концентрации полимеров в смеси приводит к росту конверсии угля, увеличению выхода легкокипящей фракции жидких продуктов и содержания в жидких продуктах алкилароматических и алифатических веществ по сравнению с соответствующими показателями, полученными при превращении индивидуальных компонентов смеси. Максимальное увеличение конверсии угля (в 1,5 раза) было получено при содержании полимеров в смеси 80 мас. %.

Литература

1. Кузнецов, Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. 302 с.
2. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов.– М.: Химия, 1989.– 272 с.
3. Zhao L.; Gallagher, K.S.; Research, development, demonstration, and early deployment policies for advanced-coal technology in China.// *Energ. Policy*. 2007, V.35, P. 6467-6477.
4. Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal – derived liquids.V// *Fuel*. 1996. V.75. No.1. P.39 – 42.
5. Domazetis G., Raoarun M., James B.D. Studies of Mono- and Polynuclear Iron Hydroxy Complexes in Brown Coal. *Energy & Fuels*. 2005. V.19. P.1047-1055.
6. Domazetis G., Raoarun M., James B.D. Analytical and Characterization Studies of Organic and Inorganic Species in Brown Coal// *Energy & Fuels*. 2006. V.20. P.1556-1564.
7. Koyano, K., Sugano, M., Hirano, K., Mashimo, K. The influence of PVC on the coprocessing of coal and plastics // *Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Energy*. 2006.V 85, Issue 3, P. 204-207
8. Ishaq M., Ahmad I., Shakirullah M., Khan M. A., Rehman H., Bahader A.. Pyrolysis of some whole plastics and plastics–coal mixtures // *Energy Conversion and Management*. 2006. V. 47, P.3216–3223.
9. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., at all. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere // *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2006 V.76, P. 265–270