

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

УДК 662.74:552

Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей

А. С. Малолетнев, М. Я. Шпирт

АНАТОЛИЙ СТАНИСЛАВОВИЧ МАЛОЛЕТНЕВ — профессор, доктор технических наук, заведующий лабораторией Института горючих ископаемых (ФГУП ИГИ). Область научных интересов: гидрогенизация углей, катализаторы гидрогенизации нефтепродуктов и угольных дистиллятов, проблемы нетопливного использования твердых горючих ископаемых.

МИХАИЛ ЯКОВЛЕВИЧ ШПИРТ — профессор, доктор технических наук, заведующий лабораторией ИГИ. Область научных интересов: катализаторы гидрогенизации и газификации углей, редкие элементы и минеральные компоненты в процессах добычи и переработки углей, экология переработки углей.

119071 Москва, Ленинский просп., д. 29, Институт горючих ископаемых, тел. (495)955-45-96, факс (495)952-55-21, E-mail Anatoly-Maloletnev@rambler.ru; shpirt@yandex.ru

В отечественной и зарубежной практике накоплен значительный опыт переработки твердых горючих ископаемых (ТГИ) — углей, сланцев, торфов в синтетические жидкие топлива (СЖТ) и химические продукты с применением процессов газификации, прямой гидрогенизации, коксования, термического растворения, пиролиза, гидропиролиза, и др. [1—4].

Некоторые из перечисленных процессов осуществлены в промышленном и опытно-промышленном масштабе в 30—50-х годах прошлого столетия в Германии, Великобритании, Японии и др. странах. Однако после появления в 50—60-х годах на мировом рынке относительно дешевой нефти производства были остановлены.

Промышленная переработка угля в жидкое топливо за рубежом

В настоящее время промышленная переработка ТГИ с целью получения моторных топлив и химических продуктов осуществляется в ограниченном объеме. В Германии (г. Цайц) методом прямой гидрогенизации перерабатывается примерно 0,5 млн. т в год смолы полукоксования углей в компоненты моторных топлив, смазочные масла и парафин. В Эстонии жидкие продукты получают из смол газификации или пиролиза прибалтийских сланцев, а в России — из смол полукоксования каменного угля Черемховского месторождения.

В ЮАР с 1983 г. действуют 3 завода Сасол с суммарной производительностью около 33 млн т/год по углю или 4,5 млн т в год по моторным топливам. В основу технологии положена газификация угля по методу

Лурги под давлением с последующим синтезом углеводородов по методу Фишера—Тропша. Из трех способов синтеза Фишера—Тропша (процесс во взвешенном слое порошкообразного катализатора по способу фирмы Келлог, высокопроизводительный синтез на стационарном железном катализаторе по способу Рурхеми—Лурги и жидкофазный синтез по способу Rheinpreußen—Koppers) только первый и частично второй, исходя из опыта работы промышленного предприятия в г. Сасолбурге (ЮАР), относительно благоприятны для получения значительных количеств моторных топлив [5].

В Китае, по-видимому, в конце 2008 г. начнет эксплуатироваться 1-я очередь крупного завода по газификации углей с последующим синтезом моторных топлив по Фишеру—Тропшу (СФТГУ) [6].

Продукты синтеза Фишера—Тропша имеют большое практическое значение как углехимическое сырье, особенно в связи с тем, что они содержат много олефинов, преимущественно нормального строения.

В России научные основы синтеза Фишера—Тропша, синтеза и применения высокоактивных катализаторов развивались советскими учеными А.Н. Башкировым, С.М. Локтевым, Ю.Б. Каганом, А.Л. Лапидусом и др. В ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ОИВТ РАН и др. были предложены и опробованы с положительными результатами новые каталитические системы на основе соединений кобальта и железа, позволяющие повысить селективность синтеза Фишера—Тропша и выход моторных топлив.

Весьма перспективным методом получения жидких продуктов из углей — моторных топлив и сырья для органических синтезов — является прямая деструктивная гидрогенизация. Метод газификации угля в настоящее время остается единственным экономически приемлемым промышленным методом производства водорода, необходимого для гидрогенизации угля.

Научные основы химии и технологии получения жидких продуктов из углей под давлением водорода разработаны в начале XX века В.Н. Ипатьевым, Н.Д. Зелинским, Ф. Бергиусом, Ф.Ф. Фишером, затем развивались советскими учеными М.С. Немцовым, И.Б. Рапопортом [7], А.В. Лозовым [8], В.И. Каржевым [9,10], И.В. Калечицем [11], А.А. Кричко [1,12] и др.

Производство жидкого топлива из угля методом деструктивной гидрогенизации получило применение в промышленной практике 30—50-х годов. Однако процессы отличались высокой металлоемкостью и сложным аппаратным оформлением, а применявшееся в процессах высокое давление (25—70 МПа) сопровождалось большим расходом водорода. В результате чего после появления в 50—60-х годах на мировом рынке относительно дешевой нефти производства были остановлены [13, 14].

В настоящее время в связи с постоянным ростом цен на нефть (уже 720 дол. США за тонну в мае 2008 г.), сокращением ее запасов, высокими затратами на разведку новых месторождений и дальним, экологически небезопасным транспортом нефти в Европу, Северную Америку и Японию, во многих странах мира продолжают интенсивно проводиться научно-исследовательские и опытно-промышленные работы по совершенствованию и улучшению показателей отдельных стадий процессов гидрогенизационной переработки углей и продуктов ожижения, что может значительно повысить эффективность метода в целом. Исследования по гидрогенизации углей широко проводятся в Австралии, Великобритании, Германии, Испании, Индонезии, Колумбии, Китае, Пакистане, США и Японии [15—17].

В Германии, Китае, США, Японии и России подготовлены к промышленной реализации новые процессы гидрогенизации угля в жидкие продукты. Авторы [14] отмечают, что в Германии фирмами Veba Oil, Ruhrkohle AG, Saarbergwerke AG и др. разработана и проверена в условиях опытно-промышленных установок (производительность по сырью до 200 т/сутки) «новая» немецкая технология гидрогенизации угля под давлением 20—30 МПа, в которой по сравнению с промышленным процессом 40-х годов усовершенствованы стадии подготовки угля, переработки продуктов ожижения, в т.ч. с применением процесса гидропиролиза твердых остатков. На опытно-промышленном предприятии в г. Боттропе переработано в жидкие продукты более 350 тыс. т углей различных месторождений Германии (Gesamtmenge, Westernholt-Kohle, Prosper-Kohle), а также опробованы угли США и Австралии (Иллинойс № 6, Вайоминг, Западная Дакота и др.). Разработаны техни-

ческие проекты для получения 1,0—3,0 млн т моторных топлив и химических продуктов из угля в год.

В США [14] фирмами Exxon, Gulf Oil Corp., Pittsburgh and Midway Coal Mining и др. отработана технология гидрогенизации угля под давлением 20 МПа с рециркулирующим пастообразователем-донором водорода в присутствии суспендированного алюмокобальтмолибденового катализатора — процесс Сольвент Рифайнинг Коал (SRC), а также модификация процесса H-Oil (Hydrocarbon Oil) — процесс H-Coal (Hydrocarbon Coal), реализованный фирмой Hydrocarbon Research, некаталитический процесс Эксон Донор Сольвент (EDS) и др. Сообщалось о начале строительства установки по переработке 1500 т угля/сутки в штате Огайо [18].

Наиболее интенсивно работы по созданию технологии гидрогенизации III-го поколения в последние годы проводятся в Японии, где в рамках государственной программы «Sunshain» фирмой Nippon Coal Oil Co., Ltd и корпорацией NEDO успешно эксплуатируется опытно-промышленная установка производительностью 150 т угля в сутки (г. Кашима). Процесс осуществляется под давлением 17—19 МПа в присутствии железосодержащего катализатора (3,0—5,0% в расчете на сырье). В качестве катализатора применяется природный пирит, измельченный в шаровой мельнице в среде пастообразователя до размера частиц менее 0,7 мм. При гидрогенизации в опытном пробеге продолжительностью 1920 ч и расходе водорода около 5,0% в расчете на уголь (17 МПа, 455 °С, соотношение H₂/сырье 880 нм³/т) выход жидких продуктов с т.кип. до 538 °С составил 52,0%, газа — 19,0%; воды — 10,0%, твердого остатка (т.кип. > 538 °С + твердые) — 26,0% при расходе водорода 5% в расчете на уголь. При повышении давления до 19 МПа, температуры — до 462 °С и подачи водорода до 930 нм³/т в пробеге продолжительностью 1400 ч было получено 58,0% жидких продуктов при газообразовании 22,0%, выходе воды 10%, остатка — 16% и расходе водорода 5,5%. Таким образом, была подтверждена возможность применения технологии NEDOL (NEDO Liquefaction) для глубокой переработки угля и начата разработка концепции промышленного предприятия. Принято решение о разработке проекта и создании к 2012 г. предприятия производительностью 30000 т угля/сутки в Индонезии, провинция Tanjung Enim [19—21].

Усовершенствования процесса BCL (Brown Coal Liquefaction), разработанного ранее применительно к бурым углям месторождения Yallourn и проверенного на установке 50 т угля/сутки (Австралия, 1993 г.), касались следующих стадий:

- сушка угля в составе углемасляной пасты отходящим горячим шламом (270 °С, 3,5 МПа);
- двухступенчатая гидрогенизация углемасляной пасты в двух последовательных реакторах;
- гидрирование гидрогенизата из горячего сепаратора после ожижения угля над стационарным катализатором в одном технологическом потоке;

— экстракционное выделение из шлама жидких продуктов.

Естественно, что эти усовершенствования процесса NEDOL-BCL требуют опытной проверки, которая, по видимому, будет осуществлена в перспективе, т.к. показатели усовершенствованного процесса (Advanced-BCL) закладываются в рекламу крупного комплекса по переработке суббитуминозного угля Индонезии.

Китай проводит широкомасштабные работы в области получения жидкого топлива гидрогенизацией углей и, вероятно, уже в 2010 г. будет иметь промышленное производство моторных топлив из угля.

«Шеньхуа Групп», одна из крупнейших угольных компаний Китая, приобрела 80% акций Исследовательского центра по ожижению угля, стоимость которого составляет 12 млн дол. США. Центр предназначен для разработки технологии переработки угля в дизельное топливо, бензин и другие нефтепродукты. Правительство КНР поддерживает создание технологии, которая может быстро увеличить поставки нефтепродуктов на внутренний рынок страны, если импорт нефти сократится или цены на нее возрастут. В настоящее время Китай является вторым после США импортером нефти.

По прогнозам, к 2010 г. Китай будет покрывать половину потребления нефти за счет импорта. Указанный исследовательский центр станет также своего рода штабом по оказанию технической и технологической помощи, а также подготовки инженерных кадров для первого в Китае завода по ожижению угля в автономном округе Внутренняя Монголия на севере страны. Этот завод должен производить из угля 1 млн т бензина и дизельного топлива в год. По имеющимся планам затем будут пущены еще 4 производственные линии, которые ежегодно будут перерабатывать 15 млн т угля.

В Китае проводились совместные работы с Японией [22] по созданию промышленной установки производительностью 5000 т угля/год, на которой для гидрогенизации планируется использовать бурые угли месторождения Yilan, провинция Helongjiang (характеристики угля: W^r — 8,46%; A^d — 9,1%; C^{daf} — 77,43%; H^{daf} — 5,66%; N^{daf} — 1,56%; S^{daf} — 0,38%; O^{daf} — 14,97%; содержание витринита — 94,0%; инертинита — 1,44%, экзинита — 3,60%). В составе золы углей присутствуют в основном соединения (% масс.): SiO_2 — 50,68; Al_2O_3 — 31,17; Fe_2O_3 — 7,50; CaO — 3,06; TiO_2 — 1,40. Исследовательским институтом углехимии совместно с NEDO [23] были проведены 4 опытных пробега по гидрогенизации углей месторождения Yilan на установке производительностью 0,1 т угля/сутки. Давление процесса изменялось от 17 МПа до 25 МПа при температуре 450 °С. В качестве катализаторов применяли природный пирит, Fe_2O_3 и синтетический FeS_2 с добавкой S. Количество катализаторов составляло 3,0% (масс.), добавка серы — 1,0% (масс.) в расчете на уголь. В качестве пастообразователя применяли антраценовое масло, а затем по мере получения жидких продуктов из угля —

угольные дистилляты после предварительного гидрирования в отдельной стадии. Проведенные китайско-японские исследования показали, что угли месторождения Yilan являются весьма благоприятным сырьем для переработки в жидкие продукты методом прямой гидрогенизации.

В провинции Yunnan при участии Германии начато строительство завода мощностью 1,7 млн т жидких продуктов в год (5000 т угля/сутки), на котором будут перерабатываться низкосольные бурые угли месторождения Xianfeng (W^r — 32,3%; A^d — 3,5%; V^{daf} — 53,8%). Проведенные китайско-немецкие исследования в условиях пилотных установок (30 МПа, 375 °С) показали, что угли этого месторождения, по мнению специалистов фирмы DMT, наилучшим образом подходят для получения жидкого топлива методом прямой гидрогенизации по немецкой технологии IGOR Process (Integrated Gross Oil Refining) [24].

В Казахстане ведется строительство Приозерского экспериментального углехимического комплекса по переработке 65 тыс. т в год каражиринского угля в жидкое топливо и другие продукты топливного назначения. Разработка проекта осуществлена НИИ новых химических технологий и материалов (г. Алматы), Институтом органического синтеза и углехимии (г. Караганда) и проектно-конструкторским институтом ДГП ГНПОПЭ «Казмеханобр». Комплекс рассчитан на получение 9000 т бензина, 16000 т низкосернистого ($S < 0,05\%$) дизельного топлива и 40000 т угольных брикетов в год для отопления жилых домов.

В проекте для получения моторных топлив применен способ прямой гидрогенизации углей при давлении водорода 4—5 МПа, температуре 400—420 °С и объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹. Выполненная казахскими специалистами технико-экономическая оценка проекта показывает, что при себестоимости 1 т каражиринского угля 1100 тэнге прибыль Приозерского углехимического комплекса по получению жидкого топлива из угля составит 335,2 млн тэнге в год.

Крупнейшая угольная компания Польши «Копальня Венгловы» (КВ) приступила к разработке проекта завода по получению жидкого топлива и химических продуктов из угля. Стоимость строительства завода оценивается в 645 млн дол. США. Пуск завода в эксплуатацию намечен на 2012 г., по проекту 1 л бензина из угля будет стоить в два раза дешевле нынешних цен. Ежегодно завод будет перерабатывать 5 млн т угля.

В России в 70—90-х годах прошлого столетия интенсивно проводились исследования, опытные и проектно-конструкторские разработки по созданию конкурентоспособного с переработкой нефти производства моторных топлив и химических продуктов из бурых и каменных углей, в основном открытой добычи, крупнейших в мире месторождений Канско-Ачинского, Кузнецкого и др. угольных бассейнов. Были разработаны научные основы отечественной технологии производства жидкого топлива гидрогенизацией угля под невысо-

ким давлением водорода (6—10 МПа, 425—435 °С, время реагирования на стадии ожижения угля 1,0 ч⁻¹, эмульгированный, так называемый псевдогомогенный, Мо катализатор), которая была отработана на Опытном заводе СТ-5 (Тульская обл., производительность 7—10 т угля/сутки).

Технология Института горючих ископаемых

В результате проведенных в ИГИ и других специализированных организациях России комплексных химико-петрографических исследований углей и экспериментальных работ по ожижению бурых и каменных углей было установлено, что для гидрогенизации под невысоким давлением водорода среди гумусовых углей наиболее пригодны неокисленные витринитовые бурые или низкометаморфизованные каменные угли марок Б, Д, ДГ, Г, ГЖ с зольностью до 15,0% при условии, что содержание суммы оксидов натрия и калия в золе не превышает 6,0%, соотношение оксидов каталитического действия к оксидам ингибирующего и нейтрального действия $\geq 1,0$; содержание мацералов группы инертинита до 10%; показатель отражения витринита — от 0,35 до 0,95% и показатель степени окисленности-восстановленности (карбоксидное число) до 12,5%.

Главной особенностью отечественной технологии является ее высокая экономическая эффективность. Она отличается от промышленной технологии Германии 30-40-х годов XX столетия и соответствующих разработок, выполненных в США, Японии, Германии, Великобритании и других странах в последнее время, возможностью получения моторных топлив из угля по конкурентоспособным ценам в сравнении с производством их из нефтяного сырья. Технология включает ряд процессов, которые были усовершенствованы с использованием новейших достижений отечественной и зарубежной науки и практики последних лет.

Основные преимущества технологии ИГИ по получению моторных топлив гидрогенизацией углей при невысоком давлении водорода по сравнению с зарубежными процессами, заключаются в следующем.

1. Снижение давления процесса до 6 МПа для некоторых бурых углей и до 10 МПа для каменных углей вследствие применения высокоэффективного псевдого-

могенного Мо катализатора, что позволяет сократить удельные капитальные вложения примерно в 5 раз по сравнению с гидрогенизацией угля под давлением 30 МПа, уменьшает расход водорода до 5—6% вместо 13—14% у зарубежных аналогов вследствие образования меньших количеств воды и газа.

2. Сушка угля в вихревых камерах вместо трубчатых сушилок в 22 раза снижает расход металла на этой стадии.

3. Вибропомол угля в диспергаторах снижает в 5,5 раз расходы на измельчение угля по сравнению с шаровыми мельницами в зарубежных процессах.

4. Использовано высокоскоростное сжигание шлама в циклонных топках с жидким шлакоудалением взамен его полукоксования.

5. Применение высокоактивных широкопористых или вольфрамникельсульфидного катализатора для гидрооблагораживания первичных угольных дистиллятов сокращает количество ступеней гидрооблагораживания в 2 раза при получении товарных автобензинов, реактивного и дизельного топлив.

6. Очистка циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ) методом короткоциклового адсорбционный очистки позволяет в 12 раз сократить затраты на этой стадии по сравнению с известными абсорбционными методами очистки.

7. Производство водорода и топливных газов (энергетического и технологического) методом газификации в кипящем слое под давлением с горячей очисткой газа позволяет повысить КПД процесса с 60—70 до 85% и снизить на 20% капитальные затраты по сравнению с известными промышленными методами газификации углей (Лурги, Копперс—Тотцек и Винклер).

Катализаторы гидрогенизации угля

В промышленной практике при гидрогенизации угля в качестве катализаторов применяли соединения Мо (Германия, 1927 г.), Sn (Англия, 1936 г.), однако, вследствие отсутствия методов их регенерации был осуществлен переход на железосодержащие системы (1,2% серноокислого железа, 1,8% «красного шлама» — отходы производства глинозема и 0,2% сульфида натрия). Не решена проблема регенерации Мо катализатора в процессах, разработанных в США (H-Coal, Dow Chemical Liquefaction). Поэтому в зарубежных

Таблица 1

Показатели гидрогенизации углей Индонезии и Австралии [14]

(450 °С, 24—27 МПа, время реагирования 1,0 ч, катализатор Fe₂O₃)

Месторождение угля	Характеристики угля				Выход продуктов, %(масс.)		Расход H ₂ , %(масс.)
	W ^r , %	A ^d , %	Н/С	О/С			
					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

процессах отдается предпочтение железосодержащим катализаторам (табл. 1), которые с нашей точки зрения малоперспективны для процессов при невысоком давлении водорода (до 10 МПа).

В основу модернизации процесса гидрогенизационного ожигения угля по технологии ИГИ 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 [25—27].

При гидрогенизации угля понятие катализатора имеет неопределенный, часто условный смысл, т.к. 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.

Основной задачей в области катализа при гидрогенизации угля является не столько традиционный подбор активных добавок или их комбинаций, сколько создание научных основ и технологии формирования высокодисперсных каталитических композиций, активирующих процесс, размеры частиц которых соизмеримы с величиной ассоциатов угольных мультимеров; обеспечение транспорта катализатора с пастообразователем к поверхности частиц угля в начале процесса и в возникающие по мере превращения твердых угольных веществ микротрещины, а также в пространство между ассоциатами, образующимися из угольного мультимера.

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 [28—30]. 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 (см. рисунок), 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.

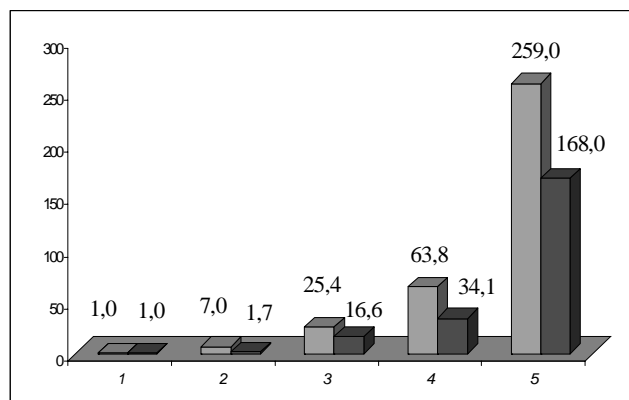


Рисунок. Относительная активность молибдена в составе катализаторов гидрогенизации углей Канско-Ачинского бассейна:

10 МПа, 425 °С; активность Mo в порошке промышленного Al-Co-Mo катализатора принята за единицу. ■ — превращение угля (90—93% от органической массы угля); ■ — выход жидких продуктов (82—85% от органической массы угля); 1 — промышленный Al-Co-Mo катализатор, порошок; 2 — природный молибденит, порошок; 3 — парамолибдат аммония+сернистое железо, пропитка; 4 — парамолибдат аммония, эмульсия; 5 — парамолибдат аммония, эмульсия + сера

При изучении поведения соединений Mo при гидрогенизации углей Канско-Ачинского бассейна установлено, что конечными продуктами их превращений может быть дисульфид молибдена (MoS_2) или молибдат кальция (CaMoO_4) — продукт превращений гуматов Ca исходного угля. При мольном отношении в системе $\text{CaO} : \text{S} > 1$ парамолибдат аммония превращается в малоактивный CaMoO_4 . При $\text{CaO} : \text{S} < 1$ устойчивым соединением является высокоактивный MoS_2 , т.е. для «нейтрализации» кальция в системе необходимо повысить в углемасляной пасте концентрацию серы. Так, 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%. Применение добавок серы в процессе способствует также образованию H_2S , который сульфидирует кислородные соединения Mo.

Механизм формирования псевдогомогенного катализатора

Рассмотрим механизм формирования глобулы псевдогомогенного катализатора из капли эмульсии водного раствора парамолибдата аммония, объясняющий высокую активность катализатора при гидрогенизации углей. По мере нагрева водная эмульсия закипает и происходит уменьшение диаметра капель. При достижении состояния насыщения начинается кристаллизация твердая соль — $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Поскольку поверхность растущих кристаллов гидрофильна, они располагаются с

внутренней стороны поверхности раздела фаз с последующим формированием сферических глобул соли.

В процессе нагрева углемасляной пасты в среде водорода и образовавшегося сероводорода исходное соединение восстанавливается и сульфидируется с образованием каталитически активной фазы — сульфида металла. Особенности строения глобул позволяют проводить процесс гидрогенизации углемасляной пасты в присутствии микроколичеств катализатора, составляющих от 0,02 до 0,05% в расчете на уголь. Кроме того, следует отметить, что каталитически активная фаза таких катализаторов имеет низкую кристалличность и, как следствие, обладает высокой поверхностной концентрацией активных центров.

Устойчивость эмульсий катализатора в пастообразователе

При однократном эмульгировании в эмульсии присутствует сравнительно много крупных капель (табл. 2). В результате повторного эмульгирования существенно снижается количество капель с радиусами $(2-4) \cdot 10^{-4}$ см и возрастает число наиболее мелких капель с радиусами $< 1,5 \cdot 10^{-4}$ см. Третий и последующие пропуски эмульсии через диспергатор не приводят к существенному изменению дисперсного состава эмульсии. Таким образом, для получения высокодисперсных эмульсий парамолибдата аммония в пастообразователе достаточно двух ступеней эмульгирования.

Таблица 2

Дисперсный состав эмульсий (%) при различном числе проходов через диспергатор (по данным Л.А. Зекеля)

$C_{\text{ПМА}} — 38,9$ г/л, $C_{\text{водной фазы}} — 4,5\%$, $50\text{ }^\circ\text{C}$

Количество пропусков через диспергатор	Радиус капель, 10^{-4} см				
	0,5	1	1,5	2	4
1	32,6	35,8	12,6	10,6	8,4
2	50,0	38,9	8,3	2,8	—
3	49,6	38,9	9,7	1,8	—
4	49,5	43,7	5,8	1,0	—
5	51,2	39,1	8,1	1,6	—
6	53,2	38,2	6,5	2,1	—

Для оценки дисперсности получаемых эмульсий растворов парамолибдата аммония (ПМА) проводили визуальный подсчет размеров водных капель с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ-СП со шкалой «микрометр» [28]. Оценку устойчивости эмульсий проводили путем определения изменения концентрации Мо в слое эмульсии на глубине 1 см от поверхности. Эмульсия катализатора была стабильной в интервале температур $40-90\text{ }^\circ\text{C}$, особенно в случае применения угольного пастообразователя, вязкость которого при

$40\text{ }^\circ\text{C}$ выше в 5 раз, а при $95\text{ }^\circ\text{C}$ — в 3 раза по сравнению с нефтяным пастообразователем. Уменьшение концентрации Мо с 0,28% до 0,24—0,27% наблюдалось на глубине 10 см за 1,5 часа, а на глубине 1 м через 15 ч [28].

Основные показатели процесса гидрогенизации угля по методу ИГИ

Гидрогенизацию угля Канско-Ачинского бассейна осуществляли в присутствии псевдогомогенного катализатора, образующегося непосредственно в процессе из эмульсии водного раствора парамолибдата аммония (0,05% в расчете на уголь) в пастообразователе при температуре $425\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении водорода 10 МПа (табл. 3). Для получения эмульсий применяли пластинчатый диспергатор Пушкина-Хотунцева, действие которого основано на принципе разделения капель жидкостей в тонких ориентированных слоях. В качестве дисперсионной среды использовали остаток дистилляции смеси Западно-Сибирских нефтей с температурой кипения выше $260\text{ }^\circ\text{C}$, а также пастообразователь, полученный в результате смешения 70% фракции гидрогенизата угля с температурой кипения выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ и 30% предварительно гидрированной в отдельной стадии фракции гидрогенизата угля с температурой кипения $300-400\text{ }^\circ\text{C}$. Концентрация водной фазы в эмульсии для всех опытов составляла 2,3%.

Результаты гидрогенизации углей различной стадии метаморфизма при применении эмульсии водного раствора парамолибдата аммония в пастообразователе из расчета 0,05% Мо на уголь и добавки 2% S приведены в табл. 3.

Регенерация катализатора

Для регенерации катализатора в ИГИ был разработан процесс высокотемпературного сжигания водотопливной суспензии твердого остатка с улавливанием соединений Мо на летучей золе и выделением из нее Мо 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 $600-1150\text{ }^\circ\text{C}$ и может быть уловлен на летучей золе.

Процесс возгонки MoO_3 зависит от формы Мо в составе минеральной части углей. Так, наиболее трудно возгонять Мо из соединений, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, а также ферромоллибдаты, которые образуются при взаимодействии Мо с минеральными компонентами золы углей. Влияние минеральных примесей на процесс возгонки MoO_3 при сжигании молибденсодержащего сырья (0,32% Мо) в циклонной топке, работающей при температуре до $1800\text{ }^\circ\text{C}$, показано в табл. 4.

Содержание Мо в жидком шлаке снижалось по мере повышения температуры. При $1700\text{ }^\circ\text{C}$ в жидком шлаке

Гидрогенизация углей различных месторождений при 10 МПа и 425 °С

Месторождение, марка угля	A ^d , %	S ^d , %	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	R _o , %	Степень превращения ОМУ, %	Выход жидких продуктов, %	Расход водорода, %
Бурый уголь Канско-Ачинского бассейна								
Барандатское, 2Б	7,0	0,3	72,0	4,6	0,35	87,0	84,2	2,6
Итатское, 2Б	11,0	0,7	70,0	4,7	0,35	76,7	85,3	2,7
Березовское, 2Б	7,0	0,3	71,0	5,1	0,34	89,6	83,4	2,4
Бородинское, 2Б	7,3	0,19	71,4	4,4	0,36	90,2	86,9	2,8
Назаровское, 2Б	7,6	0,12	68,7	4,7	0,41	92,4	87,2	3,3
Абанское, 2Б	8,4	0,4	71,0	5,1	0,36	82,5	82,9	3,2
Урюпское, 2Б	8,0	0,3	71,0	4,8	0,35	87,8	81,5	2,9
Бурый уголь Подмосковского бассейна*								
ш.Бельковская, 2Б	44,9	2,9	67,9	5,6	0,48	70,1	87,5	1,1
ш.Скопинская, 2Б	19,9	12,4	67,3	5,0	0,46	86,4	67,8	2,8
Бурый уголь месторождений Амурской области и Камчатки								
Ерковецкое, 2Б	14,6	0,36	71,6	4,5	0,39	76,5	59,6	2,1
Тигильское, 2Б	26,3	0,09	79,14	6,04	0,63	83,7	87,3	1,2
Каменный уголь Кузнецкого бассейна								
Газовожирный, ГЖ	2,6	0,29	80,91	5,47	1,06	87,1	71,1	2,1
Длиннопламенный, Д	14,3	—	—	—	0,54	93,0	88,2	2,0
Газовый, Г ₆	10,8	0,43	81,50	5,62	0,73	88,8	88,0	2,7
Каменный уголь КНР								
Bei Su Colliery, ДГ	7,55	3,27	82,06	5,49	0,58	81,3	69,8	1,9
Бурый уголь КНР								
Sinagula, 2Б	5,76	0,95	70,95	4,68	0,31	89,4	79,6	2,2
Бурый уголь Австралии								
Yallourn, 2Б	1,85	0,15	68,30	4,58	0,47	89,9	85,5	0,9
Бурый уголь Индонезии								
Tanito-Harum, 2Б	6,56	0,55	74,71	5,95	0,34	78,4	75,5	1,8

* Без добавления катализатора и S; ОМУ — органическая масса угля

было зафиксировано минимальное содержание молибдена. В газовую фазу при этом переходило до 97% молибдена.

При гидрогенизации бурого угля Канско-Ачинского бассейна на Опытном заводе СТ-5 содержание Мо в шламе (остаток гидрогенизации) составляло 0,056%.

Таблица 4

Влияние минеральных примесей на процесс возгонки МоО₃

Исходный материал	Удалено МоО ₃ , %	
	850 °С	1000 °С
Чистая МоО ₃	78,6	99,7
МоО ₃ + 3,0% Al ₂ O ₃	73,8	98,2
МоО ₃ + 4,3% Fe ₂ O ₃	36,0	80,2
МоО ₃ + 3,3% MnO	24,8	64,0
МоО ₃ + 2,8% CaO	16,2	67,9

После разделения шлама в центрифуге содержание Мо в остатке центрифугирования (49% твердых) составило 0,075%, а в фугате — 0,036%, т.е. происходило его перераспределение и концентрирование в остатке. После сжигания шлама было извлечено 97,1% молибдена, который в виде МоО₃ на летучей золе улавливался в рукавных фильтрах при 150—260 °С на материале «оксилан». Дальнейшее извлечение Мо из зольных уносов обычными методами гидрометаллургии с получением раствора ПМА не вызывает затруднений и было проверено на заводе СТ-5.

Состав продуктов гидрогенизации

Кратко остановимся на проблеме, имеющей весьма важное значение для организации промышленной переработки угля в моторное топливо. Жидкие продукты гидрогенизации угля содержат в своем составе помимо гетероциклических соединений значительное количество ароматических углеводородов. Если удаление первых

и получение углеводородных топлив с улучшенными экологическими характеристиками на существующих в нефтепереработке промышленных катализаторах гидроочистки не вызывает трудностей [25], то для уменьшения содержания ароматических углеводородов в составе дизельных топлив с 45—50% до необходимых 20% и менее, как это требуют стандарты, принятые во многих европейских странах, необходимо применение новых каталитических систем на стадии гидрооблагораживания угольных дистиллятов.

Исследования по гидрооблагораживанию проводились с применением отечественных и зарубежных стационарных катализаторов на примере продуктов ожижения бурых углей Канско-Ачинского бассейна [31]. Для этих целей применяли промышленные отечественные катализаторы (Al-Co-Mo и Al-Ni-Mo, ТУ-38-

101194-77), опытные образцы широкопористых катализаторов, синтезированные в Институте катализа СО РАН, и катализаторы фирмы «Халдор Топсе» (Дания). Установлено, что для получения экологически безопасных компонентов моторных топлив из угольных дистиллятов наиболее эффективен никельвольфрамсульфидный катализатор (НВС-30), разработанный во ВНИИ НП [32], позволяющий при давлении (5—6 МПа) достигать в одну ступень 92%-ное обессеривание сырья и 75%-ное гидрирование ароматических углеводородов по сравнению с 75 и 35% для существующих промышленных катализаторов, соответственно (табл. 5 и 6).

В заключение отметим, что в настоящее время единственно возможным путем реализации новой промышленной технологии ожижения углей является строительство головного предприятия мощностью, достаточной

Таблица 5

Характеристика автомобильного бензина из угольных дистиллятов

Показатели	Нормы на автобензин по ГОСТ Р 51105-97	Бензин после гидроочистки
Октановое число, не менее		
моторный метод	82,5	74,0
исследовательский метод	91,0	84,0
Содержание свинца, мг/дм ³ , не более	0,01	отсутствует
Содержание марганца, мг/дм ³ , не более	18	отсутствует
Содержание фактических смол, мг на 100 мл топлива, не более	5,0	0,4
Индукционный период бензина, мин., не менее	360	415
Массовая доля серы, %, не более	0,05	0,05
Объемная доля бензола, %, не более	5	0,25
Испытание на коррозию медной пластинки	выдерживает, класс 1	выдерживает
Внешний вид	прозрачный	прозрачный
Плотность при 15 °С, кг/м ³	725—780	749

Таблица 6

Характеристика дизельного топлива из продуктов ожижения угля

Показатели	Нормы на дизельное топливо ЕВРО, класс 1 по ГОСТ Р 52368-2005	Компонент дизельного топлива
Цетановое число, не менее	51	51
Цетановый индекс <1>, не менее	46	46
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820—845	839
Фракционный состав, %(об.)		
до 250 °С, не менее	65	68
до 350 °С, не менее	85	87
95 об.% перегоняется при температуре не выше	360	358
Предельная температура, °С,		
помутнения, не выше	-16	-22
фильтруемости, не выше	-26	-26
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	55	40
Содержание серы, %(масс.), не более	0,05	0,03
Содержание воды, мг/кг, не более	200	нет
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С)	выдерживает, класс 1	выдерживает

для полномасштабной отработки немоделируемых и трудно моделируемых элементов технологии. С другой стороны предприятие должно быть экономически эффективным и обеспечивать прибыль в рыночных условиях.

По ряду признаков, наиболее отвечающей этим условиям является мощность в 500 тыс. т моторных топлив в год. По данным ОАО «Тулаинжнефтегаз» эта мощность может быть обеспечена одной производственной линией, укомплектованной оборудованием для процесса гидрогенизации угля, выпускаемым российскими машиностроительными заводами. Дальнейшее увеличение мощности углеперерабатывающего предприятия до 2—3 млн т моторных топлив в год (мощность основного процесса гидрогенизации угля) будет осуществляться за счет строительства соответственно 4-х и 6-ти параллельных линий освоенной мощности, что не приведет к пропорциональному увеличению стоимости оборудования и заметному ухудшению технико-экономических показателей производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978, 215 с.
2. Козюков Е.А., Крылова А.Ю., Крылова М.В. Химическая переработка природного газа. М.: МАИ, 2006, 184 с.
3. Горлов Е.Г. Химия тверд. топлива, 2007, № 5, с.41—51.
4. Казан Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Малостадийный процесс получения синтетических моторных топлив из природного газа на малогабаритных установках низкого давления. Технология. Экономика. М.: ОИВТ РАН, 2004, 59 с.
5. Крылова А.Ю., Козюков Е.А. Химия тверд. топлива, 2007, № 6, с.16—25.
6. Kechang X., Wenyong L., Wei Z. Proc. Int. Conf. Coal Science and Technology, Nottingham, UK, August 2007, p. 234—245.
7. Рапопорт И.Б. Искусственное жидкое топливо. 2-е Изд., перераб. и доп. М.: Гостоптехиздат, 1955, 546 с.
8. Дьякова М.К., Лозовой А.В. Гидрогенизация топлива в СССР. Под ред. акад. С.С. Наметкина. М-Л.: Изд. АН СССР, 1940, 270 с.
9. Каржев В.И., Орочко Д.И. В кн: Химия и технология искусственного жидкого топлива и газа. Тр. ВНИГИ. М-Л.: Гостоптехиздат, 1951, вып. 3, с. 71—116.
10. Каржев В.И., Шаволина Н.В. Химия и технол. топлива, 1956, № 2, с. 30—34.
11. Калечиц И.В. Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1984, т. 29, № 4, с. 63—73.
12. Кричко А.А. В сб: Получение синтетических топлив из углей. Тр. ИГИ. М.: ИОТТ, 1980, с. 3—6.
13. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. М.: Недра, 1992, 129 с.
14. Кричко А.А., Малолетнев А.С. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева), 1997, т. 41, № 6, с. 16—22.
15. Pajares J.A., Tascon J.M.D. Proc. 8th Int. Conf. on Coal Science, Oviedo, Spain, September 1995, v. II, 587 p.
16. Ziegler A., van Heek K.H., Klein J., Wanzl W. Proc. 9th Int. Conf. on Coal Science, Essen, Germany, September 1997, v. III, 613 p.
17. Extended Abstracts and Programme of Symp. «Science and Technology of Carbon», Strasbourg, France, July 1998, v. II, 894 p.
18. Oil and Gas J., 1993, April 12, p. 85.
19. Nishiyama Y. Proc. of the 6th Japan-China Symp. on Coal and C₁ Chemistry, Zao, Miyagi, Japan, October 1998, 393 p.
20. Hirano K., Endo M., Nishibayashi T., Kobayashi M., Yoshida H. Proc. 6th Japan-China Symp. on Coal and C₁ Chemistry, Zao, Miyagi, Japan, October 1998, p. 1—4.
21. Hartiniati S. Proc. of the 6th Japan-China Symp. on Coal and C₁ Chemistry, Zao, Miyagi, Japan, October 1998, p. 180—183.
22. Li Wenhua, Liu Wenxin. В сб: Международная научн. конф., посвященная 275-летию РАН «Химия и природосберегающие технологии использования угля», Звенигород, февраль 1999, с. 272—281.
23. Shi Shidong, Jin Jiadi. Proc. Int. Symp. on Clean Coal Technology, Xiamen, China, 1997, p. 500—505.
24. Prospects for coal science. Proc. 12th Int. Conf. on Coal Science (ICCS'03), Cairus, Australia, 2—6 November 2003, v. I, 963 p.
25. Krichko A.A., Gagarin S.G. Fuel, 1990, v. 69, № 7, p. 885—891.
26. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Заманов В.В. Химия тверд. топлива, 2004, № 6, с. 84—94.
27. Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С. и др. Катализ в промышленности, 2007, № 2, с. 30—36.
28. Зекель Л.А. Химия тверд. топлива, 2001, № 5, с. 49—56.
29. Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Озеренко А.А., Шпирт М.Я. Там же, 2007, № 1, с.35-42.
30. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева), 1994, т. 38, № 5, с. 100—104.
31. Малолетнев А.С. Дисс. ... докт. техн. наук. М.: ИГИ, 1995, 227 с.
32. Кричко А.А., Нефедов Б.К., Ландау М.В. Химия тверд. топлива, 1990, № 2, с. 66—69.