

NEW APPROACHES IN THE CHEMICAL PROCESSING OF COAL

B. N. KUZNETSOV

The modern state of research in the processing of alternative raw materials (lignite and coal) and perspective ways for improving synthetic fuels and chemicals produced from coal are examined in this paper. Some data is listed elaborating the new generation of catalytic processes.

Рассмотрено современное состояние исследований по химической переработке альтернативного нефти природного сырья – бурых и каменных углей, а также перспективные направления совершенствования процессов получения из угля синтетических топлив и химических продуктов. Приведены сведения о разработке нового поколения катализитических процессов пиролиза, газификации и окисления угля.

© Кузнецов Б.Н., 1996

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Б. Н. КУЗНЕЦОВ

Красноярский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

За многие миллионы лет природа накопила богатейшие запасы углерода в виде угля, нефти и природного газа. Сейчас эти ископаемые виды топлива используются человечеством для получения энергии и химических продуктов.

В конце прошлого – начале нынешнего века большинство продуктов органической химии производилось из каменных углей. По мере увеличения добычи нефти химические вещества угольного происхождения начали вытесняться продуктами нефтехимического синтеза, производимыми более простыми и менее энергоемкими методами. Однако оценка разведанных мировых запасов различных видов ископаемого органического сырья приводит к выводу о том, что месторождения нефти и газа будут в значительной степени исчерпаны уже в первые десятилетия XXI века. Запасов же угля должно хватить на ближайшие несколько сот лет. Вывод о необходимости постоянного увеличения масштабов использования угля в энергетике и промышленности подтверждается данными по сопоставлению запасов нефти, газа, угля и сложившейся в настоящее время структурой их мирового потребления (рис. 1).

Таким образом, уголь выступает в качестве “моста в будущее” мировой цивилизации (по терминологии К.Л. Уилсона [1]), обеспечивая плавный переход от ископаемого органического сырья к новым источникам энергии – солнечной, ядерной и другими недоступными пока человечеству принципиально новым видам энергии.

Увеличение потребления ископаемых углей будет сопровождаться ростом экологической нагрузки на окружающую среду, поскольку при сжигании и переработке угля образуется больше вредных побочных продуктов по сравнению с нефтью и газом. Снижение ущерба окружающей среде от угольной энергетики может быть достигнуто путем перехода к использованию экологически более безопасных видов топлива угольного происхождения. К ним относится облагороженный или “чистый уголь”, синтетические газообразные и жидкие топлива, полученные путем химической переработки угля. Выбросы вредных веществ при использовании этих синтетических топлив значительно ниже, чем в случае применения рядового угля.

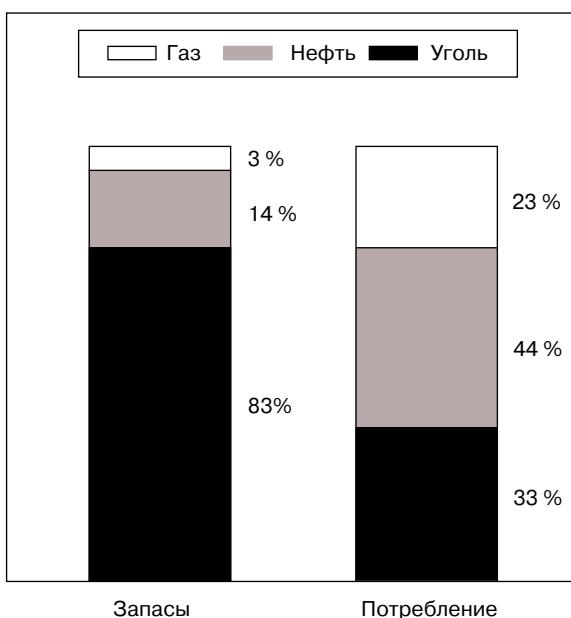


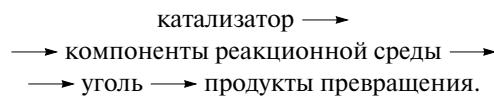
Рис. 1. Соотношение мировых запасов и потребления газа, нефти и угля.

Основными недостатками известных технологий химической переработки углей по сравнению с технологиями нефтепереработки и нефтехимии являются относительно низкая производительность и жесткие условия их осуществления (высокие температура и давление). Для устранения указанных недостатков в углепереработке все шире применяются катализаторы и новые катализитические процессы, позволяющие получать из угля разнообразные продукты топливного и химического назначения [2]. Разрабатываемые в настоящее время новые катализитические процессы химической переработки угля приведены на схеме:



К основным из них относятся процессы пиролиза, газификации и гидрогенизации угля. Для осуществления катализитических превращений угля приме-

няются две основные группы методов. Одна из них включает катализитические превращения на границе раздела фаз поверхность угля—катализатор. Другая группа методов отличается тем, что катализитические превращения угля происходят по механизму опосредованного катализа путем передачи действия катализатора через жидкие или газообразные компоненты реакционной среды по схеме:



К настоящему времени предложены разнообразные способы применения катализаторов в процессах превращения углей [3]. Основные из них приведены на рис. 2. Наиболее хороший контакт достигается при введении катализатора в уголь методами

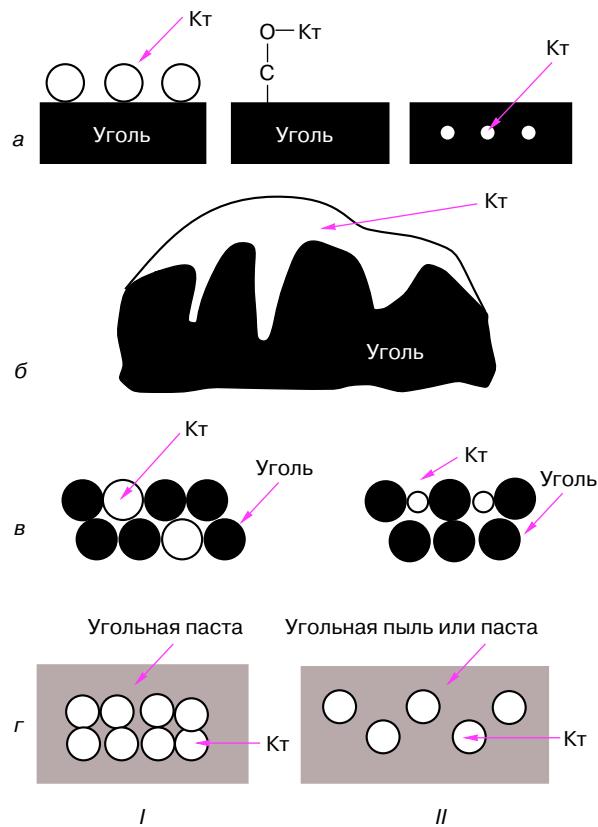


Рис. 2. Способы применения катализаторов (Кт) в процессах превращения углей.

a – катализатор, введенный в уголь методами нанесения, химического закрепления на поверхности, внедрения в угольную структуру; *б* – растворенные и расплавленные катализаторы; *в* – механическая смесь измельченного или суспендированного катализатора и угля; *г* – традиционные гетерогенные катализаторы переработки нефтяного сырья: *I* – в стационарном и *II* – в псевдоожженном слое (с подачей угольной пасты или пыли).

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 катализитических 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.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ И МЕТОДАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Ископаемые угли представляют собой природные полимеры, состав и структура которых меняется в зависимости от возраста угля. Высокомолекулярная структура угля состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, различных функциональных групп. Эти фрагменты связаны между собой разнообразными способами, в том числе посредством алифатических связей углерод–углерод, углерод–кислород, углерод–азот, углерод–сера. Для более

молодых бурых углей характерно более высокое содержание гетероатомов (прежде всего кислорода) по сравнению с каменными углами, в составе которых преобладают конденсированные полиароматические фрагменты. Макромолекулы угольной структуры могут соединяться между собой с помощью электронно-донорно-акцепторных взаимодействий.

Одна из возможных структур угля приведена на рис. 3. Из функциональных групп в угле обычно превалируют кислородсодержащие группы, входящие в состав фенолов, карбоновых кислот, спиртов, эфиров и карбонильных соединений. Наряду с органической массой в ископаемом угле присутствует минеральная часть, представленная такими элементами, как кремний, алюминий, кальций, железо и другие. В целом состав ископаемых углей более сложен, чем нефти, и может существенно различаться даже в пределах одного месторождения.

Целью большинства процессов химической переработки угля (за исключением получения углеродных материалов) является его преобразование в низкомолекулярные органические продукты, по возможности достаточно однородного состава. Превращения угля в более привычные для химика органические соединения достигается при термической обработке и воздействии различных реагентов [4].

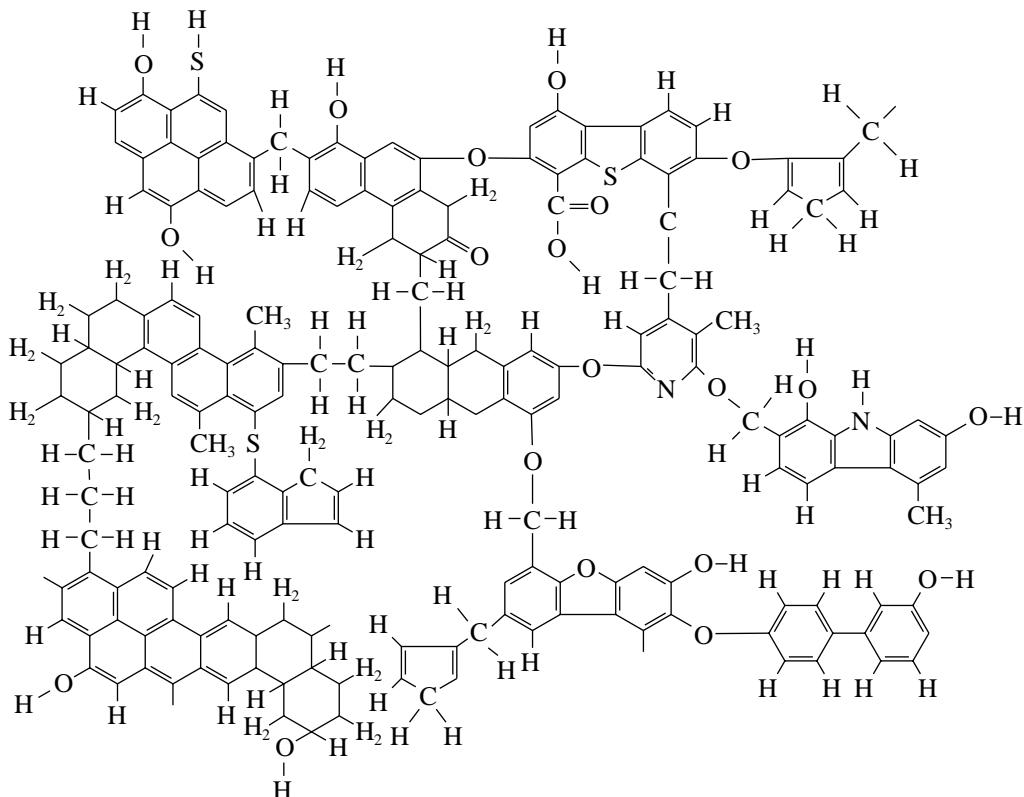
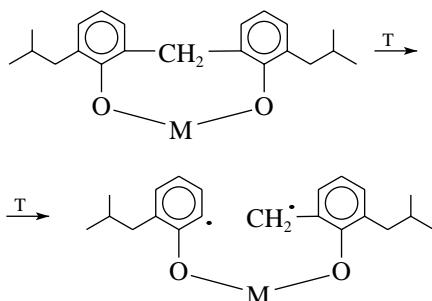


Рис. 3. Фрагмент гипотетической структуры угля.

В процессе нагревания в первую очередь разрываются наиболее слабые алифатические цепочки, которыми связаны конденсированные ароматические структуры. Определяющий вклад в процесс деполимеризации бурых углей вносит разрыв связей углерод–кислород.

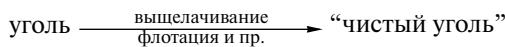
Управлять реакциями разрыва определенных связей можно путем избирательного введения металлов-катализаторов в функциональные группы угольного вещества. Например, температура разрыва алифатической связи, соединяющей два ароматических фрагмента, снижается, если катион двухвалентного металла замещает протоны двух соседних фенольных групп:



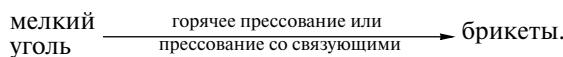
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ ИЗ УГЛЯ

Получаемые из угля синтетические топлива могут быть твердыми, жидкими и газообразными. К твердым синтетическим топливам относится большое количество облагороженных или улучшенных топлив типа “чистый уголь”, угольные брикеты, полукокс, термоуголь, автоклавированный уголь. Синтетические жидкые топлива представлены котельным топливом (заменитель нефтяного мазута), моторными топливами и метанолом. Газообразные топлива, получаемые из угля, представляют собой топливный газ, “заменитель природного газа” и синтез-газ.

Получение из угля синтетических топлив осуществляется различными методами [5, 6]. Твердое топливо с повышенной экологической чистотой получается в результате удаления из исходного угля вредных примесей, таких как сера и минеральные примеси:

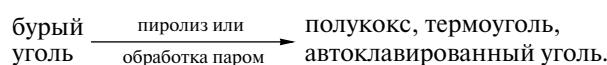


Преимуществами “чистого угля” являются снижение выбросов SO_2 и твердых частиц при сжигании, а также повышение теплотворной способности по сравнению с исходным углем. При получении топлива для коммунально-бытовых целей используется брикетирование угольной мелочи:



В результате происходит снижение выбросов твердых частиц при сжигании и может повышаться теплотворная способность топлива. В некоторых случаях в брикеты вводят специальные химические добавки, снижающие выход смол, сажи, серы и других вредных продуктов при сжигании.

Повышение качества бурых углей, имеющих низкую теплотворную способность из-за большого количества влаги и кислорода, достигается путем их облагораживания при пиролизе или обработке перегретым паром:

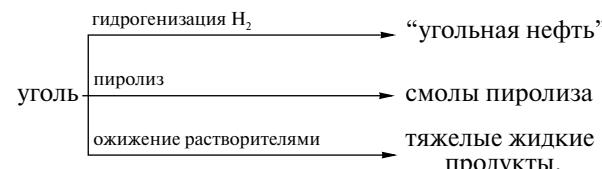


Термическое облагораживание бурого угля повышает его теплотворную способность, кроме того снижается эмиссия SO_2 и NO_x (для полукокса и термоуголя) и могут уменьшаться выбросы твердых частиц при сжигании автоклавированного кускового угля.

Процесс газификации угля является многоцелевым относительно состава продуцируемого газа. При получении газообразных топлив выделяются три основные направления, связанные с производством топливного газа, заменителя природного газа и синтез-газа:



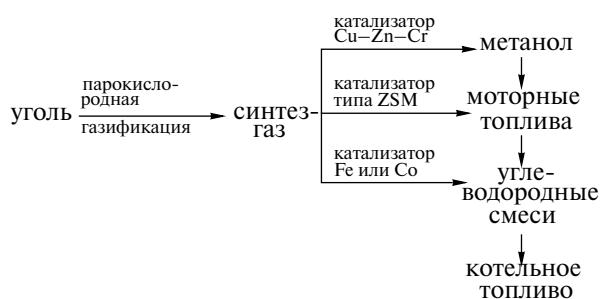
Состав и теплотворная способность продуцируемого газа зависят не только от режимов газификации, но и от конструкции используемого газогенератора. Применение топливного газа позволяет решать экологические и технологические проблемы в энергетике, металлургии и других отраслях промышленности. Особенностью получаемого заменителя природного газа является низкое содержание CO и, следовательно, относительно низкая токсичность, что позволяет широко применять этот газ в бытовых целях. Синтез-газ используется для химической переработки в метanol, моторные топлива или для получения водорода. Для получения жидкого топлива непосредственно из угля используются процессы гидрогенизации, пиролиза, ожигания растворителями:



При получении котельного топлива (заменителя нефтяного мазута) и моторных топлив требуется дополнительное применение процессов

гидропереработки жидких угольных продуктов с целью уменьшения содержания серы и других нежелательных примесей. Наиболее легко перерабатывается “угольная нефть”, получаемая в процессе каталитической гидрогенизации угля.

Альтернативным направлением производства синтетических жидкого топлив является совмещение процессов получения из угля синтез-газа и его химической переработки в соответствии со схемой:

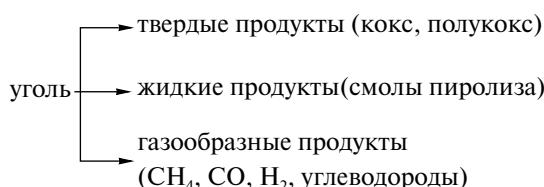


Жидкие топлива из синтез-газа экологически намного безопаснее, чем топлива, получаемые прямым ожиганием угля. Последние содержат высокое количество канцерогенных полихлорических соединений.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

Пиролиз и коксование

До начала XX века пиролизом и коксование каменного угля получали большинство химических продуктов. Эти процессы основаны на нагревании углей без доступа воздуха с целью их термической деструкции [6]. При этом протекают две основные группы химических реакций: деполимеризация органической массы угля с образованием органических молекул меньшей молекулярной массы и реакции вторичных превращений образующихся продуктов (конденсации, полимеризации, ароматизации, алкилирования и другие). Обе группы реакций протекают последовательно и параллельно. В конечном итоге в результате термохимических превращений образуются жидкие, газообразные и твердые продукты:



Пиролиз осуществляют в различных температурных интервалах, в зависимости от назначения получаемых продуктов. Низкотемпературный пиролиз (или полукоуксование) проводится обычно при $500 - 600^\circ\text{C}$, а высокотемпературный пиролиз (или коксование) – при $900 - 1100^\circ\text{C}$. Современные

процессы низкотемпературного пиролиза бурых углей ориентированы преимущественно на получение синтетического жидкого топлива и полукоука. Гидрогенизацией смол пиролиза можно получать моторные топлива, однако их стоимость пока выше, чем моторных топлив из нефти. Твердые продукты пиролиза бурого угля имеют более широкое применение в качестве облагороженного энергетического топлива, брикетированного топлива коммунально-бытового назначения, восстановителей в цветной и черной металлургии, компонентов шихты при получении металлургического кокса, а также углеродных сорбентов. Среди известных методов получения полукоука из бурого угля весьма перспективен для промышленного освоения предложенный с участием автора каталитический пиролиз в кипящем слое катализатора окисления. Важнейшим преимуществом технологии каталитического пиролиза является повышение экологической чистоты, обусловленное отсутствием смелообразования, резким уменьшением содержания канцерогенных веществ в твердом продукте, уменьшением объема газовых выбросов и концентрации в них вредных веществ.

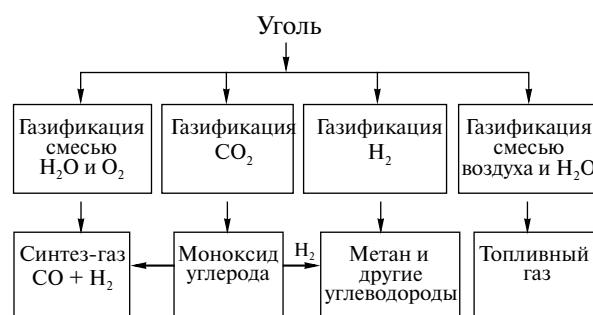
При коксовании каменных углей получают кокс, используемый в основном в черной и цветной металлургии для выплавки металлов, а в качестве побочных продуктов получают парогазовую смесь, содержащую множество химических соединений. Путем конденсации и адсорбции из нее извлекают бензол, каменноугольную смолу, состоящую из смеси конденсированных ароматических и гетероциклических соединений, нафталин, фенолы, амиак и прочие вещества. Всего в качестве товарных продуктов коксования производят около 250 химических веществ. Для коксования используют дорогостоящие спекающиеся угли, способные образовать кокс. С целью расширения сырьевой базы коксохимических производств и совершенствования технологии получения металлургического кокса предложены методы каталитического коксования. При выборе катализаторов исходили из учета двух основных этапов процесса коксования. Первый из них включает образование пластической массы (мезофазы) из спекающегося угля при нагреве шихты до $350 - 400^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры сначала приводит к затвердеванию мезофазы, а затем ее кристаллизации, которая заканчивается при $1000 - 1200^\circ\text{C}$ с получением товарного кокса.

В выполненных с участием автора работах было показано, что некоторые катализаторы, введенные в шихту в незначительном количестве, могут увеличить выход мезофазы и влиять на состав жидких продуктов, катализируя реакции перераспределения водорода и кислорода в процессе коксования. При этом катализатор ускоряет деструкцию кислородсодержащих молекул, обогащая мезофазу химическими соединениями, из которых образуется прочный кокс на последующей высокотемпературной стадии

коксования. Кроме того, частицы катализатора могут выступать в качестве центров кристаллизации мезофазы, способствуя формированию прочного кокса с повышенным содержанием мелкозернистых структур.

Газификация

При высокотемпературной обработке твердого топлива в среде кислорода воздуха, водяного пара, диоксида углерода и водорода органические составляющие топлива нацело превращаются в газообразные продукты. Основные направления газификации угля и состав продуктов приведены на схеме:



К настоящему времени освоены различные модификации промышленных процессов газификации углей, наиболее распространенными из которых являются технологии Лурги (стационарный слой кускового угля), Винклера (кипящий слой угольных частиц), Копперс-Тоттека (пылеугольный поток), Тексако (водноугольная суспензия) и их различные модификации. На опытно-промышленном уровне сейчас отрабатывается около 20 технологий газификации угля нового поколения. Эффективность процессов газификации может существенно повышаться при использовании соответствующих катализаторов, позволяющих снижать температуру при сохранении высокой скорости процесса и регулировать состав продуктов.

Воздействие катализатора на процесс газификации твердого топлива иллюстрируется схемой:



Катализатор может ускорять как реакции прямого превращения углерода в газообразные соединения (маршрут 1), так и газофазные реакции продуктов термического превращения угля (маршрут 2). До настоящего времени преимущественно разрабатывали процессы каталитической газификации, основанные на ускорении реакций прямого превращения угля в газообразные соединения по маршруту 1. В этих случаях для эффективного воздействия ката-

лизатора необходимо обеспечить его хороший контакт с твердым сырьем. Для этого используют катализаторы, наносимые на поверхность угля, а также способные плавиться или возгоняться в условиях процесса, проникая в поры угля. Наиболее распространенными катализаторами процесса газификации углей являются соединения щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных (Ni, Fe, Co) металлов.

Среди технологий, проходящих опытно-промышленную отработку, следует выделить в качестве наиболее перспективных процесс ЭКСОН – каталитическая газификация угля водяным паром в кипящем слое, процесс МОЛТЕН СОЛТ – парокислородная газификация при повышенном давлении в расплаве соды, процесс ПАТГАЗ – газификация при атмосферном давлении в расплаве железа. Применяемые расплавы играют роль теплоносителя и катализатора.

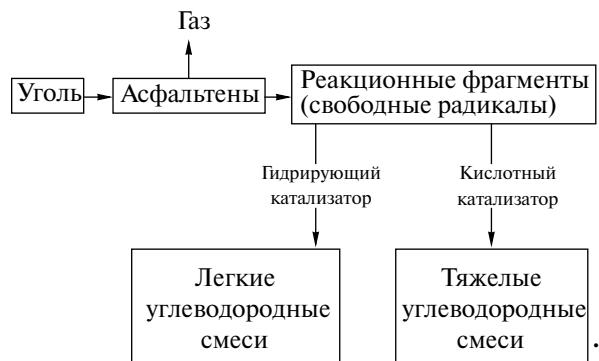
Применение катализаторов может быть сопряжено с появлением новых технологических проблем. Среди них следует выделить проблему разработки простых и надежных методов введения катализатора в реакционную смесь и извлечения его для повторного использования в процессе газификации. В выполненных с участием автора работах установлено, что эта проблема может решаться путем осуществления процесса газификации угля в кипящем слое частиц катализатора. В качестве каталитически активных материалов оказалось возможным использовать дешевые и доступные металлургические и котельные шлаки, которые содержат элементы (Fe, Ni, Mn и др.), способные катализировать реакции окисления, конверсии CO и углеводородов, метанирования. Такие каталитически активные материалы можно использовать в процессе газификации до их полного износа. В режиме циркуляции частиц марганцовского шлака при температурах 850 – 900°C и атмосферном давлении паро-воздушной смеси степень конверсии угля в газообразные продукты составляет 90%, а интенсивность газификации превышает показатели известных технологий газификации, осуществляемых при аналогичных температурах и давлении.

Оживление

Принципиальное различие в химическом составе угля и нефти заключается в разном соотношении водород/углерод (составляет около 0,7 для углей и порядка 1,2 для нефтей). Присоединением к углю дополнительного количества водорода можно получить “синтетическую нефть”. Это достигается использованием молекулярного водорода или органических соединений, способных выступать в качестве доноров водорода. Лучшие результаты в оживлении угля получаются в присутствии катализаторов, активирующих молекулярный водород, и

органических растворителей, способных легко отдавать атомы водорода (тетралин, крезол и другие).

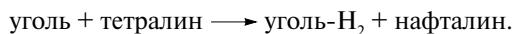
Предложенный механизм каталитического ожигания угля можно представить следующей схемой:



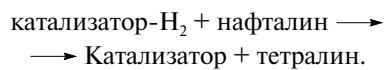
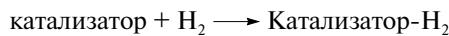
Первоначальной стадией ожигания является превращение угля в так называемые асфальтены, представляющие собой высокомолекулярные соединения ароматической природы и содержащие большое количество гетероатомов. Образующиеся реакционноспособные фрагменты радикальной природы могут затем превращаться в стабильные продукты, присоединяя атомы водорода, либо полимеризоваться. Соотношение скоростей протекающих превращений определяется природой используемых катализаторов. Катализаторы, обладающие гидрирующей активностью, ускоряют реакции образования легких углеводородов. Катализаторы кислотного типа могут способствовать протеканию нежелательных реакций поликонденсации и полимеризации, приводящих к образованию высокомолекулярных продуктов.

В различных странах сейчас работает более 80 опытных установок ожигания угля. Однако в промышленном масштабе технологии прямого ожигания угля в настоящее время не используются вследствие ряда причин. Основные недостатки современных технологий каталитического ожигания 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 рудных материалов. Их использование позволяет отказаться от трудоемкой и технически сложноосуществимой операции по извлечению катализатора из твердого шламового остатка процесса ожигания угля. Другим путем удешевления процесса ожигания является замена молекулярного водорода на синтез-газ (смесь CO и H₂). Это позволяет исключить ряд технологических стадий, связанных с получением водорода, таких как очистка синтез-газа, конверсия CO, выделение H₂ из газовой смеси.

Проведенные с участием автора исследования подтвердили эффективность применения железосодержащих рудных катализаторов (пирит, пирротит, магнетит) для ожигания канского-ачинских 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 ожигание угля осуществляется преимущественно не молекулярным водородом, а путем переноса атомов водорода от молекул органического растворителя (например, тетралина, который при этом дегидрируется до нафтилина):



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

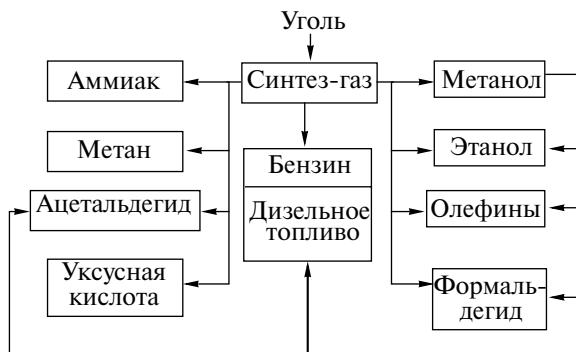


Для эффективного обеспечения данной функции катализатор может обладать даже умеренной гидрирующей активностью, в частности, присущей железосодержащим катализаторам.

Более благоприятная ситуация в плане промышленного освоения сложилась с технологиями, в которых совмещены процессы газификации угля до синтез-газа его и последующая переработка в метanol или жидкие углеводородные смеси. В промышленном масштабе на основе синтез-газа осуществляют крупнотоннажное производство следующих продуктов: метанола, жидких алифатических углеводородов и метана. Технологии синтеза жидких топлив из CO и H₂ прошли промышленную проверку в двух вариантах, известных как процесс Фишера–Тропша и процесс Мобил. Процесс Фишера–Тропша экономически мало выгоден для производства малооктановых бензинов вследствие низкой производительности катализаторов (0,3 – 0,7 т/м³ Кт в сутки) и низких октановых чисел получаемой бензиновой фракции (50 – 72). Технология Мобил, основанная на использовании высококремнеземистых цеолитов в качестве катализаторов превращения метанола в высокооктановый бензин, отличается более высокой производительностью, селективностью и качеством продукта (получаемый бензин имеет октановое число 91 – 98).

В принципе из синтез-газа можно получить почти любые органические продукты, производимые сейчас нефтехимическим синтезом. Возможные пути получения химических продуктов при

катализитической переработке синтез-газа иллюстрируются следующей схемой:



Условия осуществления этих превращений уже известны, хотя эффективность ряда из этих процессов еще далека от желаемой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 катализитических 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 эф-

фективность технологий пиролиза, газификации, ожигания 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 бурье 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. Уилсон К.Л. Уголь – “мост в будущее”. М.: Недра, 1985.
2. Кусумано Дж., Делла-Бетта Р., Леви Р. Катализитические процессы переработки угля. М.: Химия, 1984.
3. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990.
4. Фальбе Ю.М. Химические вещества из угля. М.: Химия, 1984.
5. Кузнецов Б.Н. Органический катализ. Часть 2. Катализ в процессах химической переработки угля и биомассы. Учебное пособие. Красноярск: Изд-во Красноярского ун-та, 1988.
6. Химическая технология твердых горючих ископаемых /Под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харлампович. М.: Химия, 1986.

* * *

Борис Николаевич Кузнецов, доктор химических наук, профессор, специалист в области химического катализа, катализитической химии ископаемых углей и растительной биомассы, катализитического синтеза и превращений углеводородов, зав. кафедрой органической химии Красноярского государственного университета, директор Института химии природного органического сырья СО РАН. Автор 5 книг и монографий, 300 научных публикаций, 30 авторских свидетельств и патентов, 3 учебных пособий.