

УДК 669.85/86

В. А. МАЛЯРЕНКО, доктор техн. наук, профессор

Харьковская национальная академия городского хозяйства, г. Харьков

А. И. ЯКОВЛЕВ, доктор техн. наук, профессор

Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского “Харьковский авиационный институт”, г. Харьков

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В ГАЗОВЫЕ И ЖИДКИЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ

*Рассмотрены общие соображения и технологии преобразования твердых топлив, в первую очередь, угля в жидкие и газообразные энергоносители, а также перспективы их практического использования.*

*Розглянуто загальні питання і технології перетворення твердих палив, у першу чергу, вугілля в рідкі і газоподібні енергоносії, а також перспективи їх практичного використання.*

### Общие соображения и технологии

Каждый исторический этап развития науки и техники ставит перед учеными и инженерами много проблем. Одна из главных проблем современности и ближайшего будущего – обеспечение человечества достаточным количеством энергии. Проблема эта довольно острая, имеющая не только технический, но и социально-экономический характер. Слова энергия и энергетический кризис каждый день произносят с экранов телевизоров, не сходят со страниц журналов и газет, не говоря уже о специальных изданиях.

Энергетическая ситуация в отдельных государствах существенным образом влияет на жизненный уровень и культуру населения, сказывается на внутренней и внешней политике. Страны без ТЭР прилагают огромные усилия, чтобы обеспечить себя необходимыми источниками энергии. Страны – экспортеры нефти, нефтяные монополии получают огромные прибыли и сверхприбыли. С другой стороны, отдельные страны вынашивают политические и военные планы перераспределения и сохранения нефтяных и газовых промыслов. Понятие нефтяное эмбарго вызывает панику в целом ряде стран и становится орудием экономического и политического шантажа. Все чаще возникают вопросы: «Как жить дальше без нефти и газа? Чем отапливать жилье и производственные помещения? Как обеспечить работу машин и агрегатов? Как поддерживать технологические процессы? Откуда брать энергию, каждый день все больше энергии?»

Украина ежегодно тратит миллиарды долларов на импорт природного газа из России. Вместе с тем, известны технологии получения топливных горючих газов путем газификации твердых топлив (низкосортных углей, сланцев и т. п.). Следовательно, преобразование энергии твердого топлива в энергию газовых энергоносителей путем газификации в крупных промышленных комплексах может быть альтернативой использованию дорогого природного газа. Так, например, в Эстонии действуют заводы по газификации сланца; в Узбекистане производится подземная газификация угля, в России – намечается промышленная газификация бурых углей в Красноярском крае и подземная в Кузбассе.

Таким образом, даже в такой энергетически независимой стране как Россия серьезное внимание уделяется развитию технологий производства газа CO и синтетического топлива CO+H<sub>2</sub> из угля. Об этом, в частности, говорилось в выступлении президента России Медведева Д.А. по телевидению (Деловой канал АТВ 13.02.2010). Особое внимание уделялось созданию необходимых технико-экономических и финансовых льгот для широкого внедрения технологий газификации низкосортного твердого топлива. В Украине также ведутся работы в этом направлении, в частности, по созданию газогенераторов нового поколения для коммунальной теплоэнергетики [5]. Однако, пропаганда и внедрение данного научного направления уделяется,

на наш взгляд недостаточно внимания. В настоящей статье попытаемся хотя бы частично возместить данный пробел.

Доступные сегодня многочисленные системы газификации твердых топлив, например угля, используют для его окисления пар или воздух кислород. Газогенераторы могут производить низкотемпературный газ (от 425 до 65 °С), содержащий летучие вещества (метан и этан) и углеводородный жидкий поток (нефть, фенольные смолы и масла). Газ, произведенный газогенератором, например, в условиях псевдосжиженного основания, другой по составу и температуре (925 ... 104 °С). Теплота, необходимая для газификации, обеспечивается неполным окислением угля. Так как реакции газификации являются экзотермическими, сточные воды часто используются в котлах-утилизаторах. Температура и состав произведенного газа зависят как от количества окислителя и пара, так и от конструкции реактора, используемого в процессе газификации.

Важным является очистка получаемого газа от серы. Существуют две технологии газовой очистки для удаления примеси серы: горячие и холодные. Технология холодной газовой очистки используется уже много лет, тогда как технология горячей газовой очистки все еще развивается. Вероятно, она должна быть соединена с системами очистки при низкой температуре, позволяющими удалить некоторые другие, кроме серы, примеси в устройстве топливного элемента. Например, такие как примеси смолы, масла, фенолов и аммиака, которые могут быть удалены при низкотемпературном режиме в воде.

Типичная холодная очистка газа на газогенераторе включает в себя следующие системы: теплообмена (генерации пара и регенеративного теплообмена); удаления макрочастиц (циклоны и корпускулярные газоочистители); COS-гидролитический реактор; газоочиститель аммиака; очиститель кислотного газа (H<sub>2</sub>S); восстановитель серы; фильтры серы (основания оксида цинка). Многие из этих систем имеют специфические температурные условия, что требует добавления нескольких теплообменников или охладителей прямого контакта. Например, реактор гидролиза должен функционировать при температуре 18 °С, газоочистители аммиака и кислот – около 4 °С, в то время как для фильтров оксида цинка требуется ~ 37 °С. Система газификации и холодная газовая очистка для нескольких продуктов газификации угля приведены в табл. 1 [1].

Таблица 1

Типичные композиции угольного газа для выбранных кислородопродуктых газификаций

Тип газификатора	Подвижный слой (станина)	Жидкостный слой	Загруженный слой (станина)			
			Дестек	К-Тотзек	Тексако	Шелл
Производитель	Лурджи (20)	Винклер	Дестек	К-Тотзек	Тексако	Шелл
Уголь	Иллинойс № 6	Техас, бурый уголь (лигнит)	Аппалачи (кусок)	Иллинойс № 6	Иллинойс № 6	Иллинойс № 6
Моль %	%	%	%	%	%	%
Ar	следы	0,7	0,8	0,9	0,9	1,1
CH <sub>4</sub>	3,3	4,6	0,6	–	0,1	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,1	–	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,2	–	–	–	–	–
CO	5,8	33,1	45,2	43,8	39,6	63,1
CO <sub>2</sub>	11,8	15,5	8,0	4,6	10,8	1,5
COS	следы	–	–	0,1	–	0,1
H <sub>2</sub>	16,1	28,3	33,9	21,1	30,3	26,7
H <sub>2</sub> O	61,8	16,8	9,8	27,5	16,5	2,0
H <sub>2</sub> S	0,5	0,2	0,9	1,1	1,0	1,3
N <sub>2</sub>	0,1	0,6	0,6	0,9	0,7	4,1
NH <sub>3</sub> + + HCN	0,3	0,1	0,2	–	–	–
Итого (всего)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

В системах газификации кроме угля могут быть использованы и другие твердые топлива. Например, устройства обработки биомассы, работающие на топливе из отходов, могут быть интегрированы в устройства топливных элементов так, чтобы газообразный продукт реакции отвечал необходимым условиям топливной ячейки. Такие системы очень похожи на устройства газификации угля с соответствующими системами очистки. Однако, так как при получении газа из биомассы содержится незначительное количество серы, кислотные системы очистки могут состоять всего лишь из больших фильтров серы.

Теория газификации твердых топлив основана на диффузионно-кинетических представлениях о процессе взаимодействия углерода с различными газообразными реагентами [2, 4]. Особое внимание уделяется выяснению соотношения первичных оксидов ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ), образующихся при реагировании углерода с кислородом. Т.е. продуктом газообразования является не только диоксид, но и оксид углерода. С ростом скорости дутья количество  $\text{CO}$  в составе продуктов газификации увеличивается, а  $\text{CO}_2$  – уменьшается. Однако, опыты, проведенные при атмосферном давлении и в вакууме с графитами и природным топливом, в том числе, по окислению угольных нитей в вакууме, не вносят полной ясности в данный вопрос вследствие значительного влияния на исследуемый процесс качества и структуры реакционной поверхности углерода. Сказывается и то, что гетерогенные реакции с участием углерода, как правило, состоят из последовательных стадий (хемосорбция, образование и разложение поверхностных оксидов), по-разному влияющих на суммарную скорость и реакцию, в целом [1, 4].

Для гетерогенного химического процесса характерны различные закономерности: от чисто химических (кинетических) до чисто физических (диффузионных). Реагирование протекает не только на внешней поверхности углерода, но может происходить и внутри углеродной массы из-за ее пористого строения. Для реакций при высоких давлениях необходим учет не только диффузионного торможения с ростом давления, но и изменения суммарного порядка реакции как результата влияния адсорбции – обязательного этапа при взаимодействии углерода с дутьем.

Кинетическими исследованиями при высоких температурах (около  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ) были обнаружены новые явления, объяснить которые нельзя без учета изменения внутренней структуры углерода. Так, экспериментально были выявлены спад скорости горения (или газификации) в диапазоне  $1500 \dots 1900\text{ }^\circ\text{C}$  после обычного ее нарастания до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  и последующий подъем в области до  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ , вплоть до ярко выраженного диффузионного торможения реакции.

В опытах с применением воздушного дутья, проведенных на заводской доменной печи с использованием воздушно-сухого торфа и пиритных агломератов, было достигнуто напряжение сечения горна  $1850\text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  вместо, например,  $400\text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  в обычных торфяных газогенераторах. Теплота сгорания получаемого газа  $\approx 6300\text{ кДж}/\text{м}^3$ . В опытах с торфом, проведенных на опытной домне ГИАП с применением дутья, обогащенного кислородом, был получен газ с теплотой сгорания  $9490 \dots 11050\text{ кДж}/\text{м}^3$ .

Другой метод газификации мелкозернистых углей основан на использовании псевдосжиженного слоя, а также парокислородного и обогащенного кислородом паровоздушного дутья. Были проведены лабораторные исследования этого процесса, и уже в 1939 г. создана полупромышленная установка с газогенератором ГИАП оригинальной конструкции. Опыты по газификации подмосковного и сулюктинского бурых углей и лисичанского каменного угля с целью получения газа для синтеза аммиака, показали, что газ нужного состава получается при концентрации кислорода в сухом дутье  $55 \dots 60\%$ .

Изучение термического разложения подмосковного и украинского бурого угля, эстонского сланца и донецкого каменного угля под давлением до  $10\text{ МПа}$ , при температуре до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в среде азота, водяного пара и водорода выявило эффект повышенного давления лишь для вторичных химических процессов. При сохранении постоянного времени контакта газа с твердым топливом первичное разложение угольной массы мало зависело от давления и определялось, в основном, температурой; коэффициент газификации при этом не менялся.

Коэффициент газификации был увеличен за счет доли топлива, переходящего в смолу и пирогенетическую влагу. При повышении давления в среде водорода уменьшается (по сравнению с азотом) выход углеродистого остатка и резко возрастает коэффициент газификации при малом изменении выхода смол.

Были изучены реакции образования метана при гидрогазификации угля, а также путем синтеза из оксида углерода и водорода при давлении до 10 МПа и температуре до 1000 °С в присутствии природных углей. Получен газ с теплотой сгорания 42000 ... 46200 кДж/м<sup>3</sup>, содержащий 28 ... 36 % непредельных углеводородов, после выделения которых теплота сгорания газа понижается до 31080 ... 31920 кДж/м<sup>3</sup>. Примерный состав этого газа следующий: 40 – 45 % CO + H<sub>2</sub>; 40 – 42 % CH<sub>4</sub>; 12 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 0,6 % C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>; 1 – 3 % N<sub>2</sub>. С учетом теплосодержания водяного пара, вырабатываемого в котле-утилизаторе, энергетический КПД процесса составил 74 %.

На основании полученных результатов на опытно-промышленной установке с горновым газогенератором в комплексе с газовой турбиной мощностью 1550 кВт были получены газы со следующим составом: 5 % CO<sub>2</sub>; 26 % CO; 3 % H<sub>2</sub>; 0,8 % CH<sub>4</sub> и 65 % N<sub>2</sub>; выход жидкого шлака составлял 73 ... 86 % от зольности топлива, а КПД газогенераторной установки (при возврате уноса) – 95 – 96 %.

Подземная газификация угля по общим характеристикам протекает аналогично газификации в наземных газогенераторах. При газификации горизонтально залегающих на глубине 40 ... 60 м подмосковных бурогольных пластов толщиной до 2 м получается газ с теплотой сгорания, равной 2940 ... 3360 кДж/м<sup>3</sup>, состоящий из 17 % CO<sub>2</sub>, 5,5 % CO, 13,5 % H<sub>2</sub>, 1,6 % CH<sub>4</sub>, 0,2 % C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, 0,5 % O<sub>2</sub>, 1,0 % H<sub>2</sub>S и 60,7 % N<sub>2</sub>. При газификации ангренских бурогольных пластов толщиной до 20 м, залегающих под углом до 15° на глубине 110 ... 150 м, получается газ с теплотой сгорания 3360 ... 3570 кДж/м<sup>3</sup>, состоящий из 19 % CO<sub>2</sub>, 5,6 % CO, 15,2 % H<sub>2</sub>, 2,5 % CH<sub>4</sub>, 0,2 % C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, 0,5 % O<sub>2</sub>, 0,4 % H<sub>2</sub>S и 56,1 % N<sub>2</sub> [1, 4].

#### Технология получения генераторного газа из угля [5]

Еще недавно г. Москва (Россия) снабжалась генераторным газом из углей Подмосквовного бассейна. Так, до 1953 г. ежегодно производилось до 35 млрд. м<sup>3</sup> генераторного газа путем газификации углей и торфа. Большинство крупных предприятий (особенно металлургических и химических) имели собственные газогенераторные цеха. В связи с бурным ростом газовой промышленности генераторный газ начал вытесняться дешевым и высококалорийным природным газом.

В нынешних условиях, в связи с истощением месторождений природного газа, многие развитые страны возобновили интенсивные работы по газификации твердого топлива, но уже на качественно новом техническом уровне. Объясняется это тем, что запасов твердого ископаемого топлива (каменный и бурый уголь, сланцы, торф) намного больше, чем нефти и газа, а твердая биомасса – вообще возобновляемый источник топлива.

Процесс газификации может быть схематично представлен следующими уравнениями [5]:

кислородное дутье



воздушно-паровое дутье



Путем газификации получают генераторные газы различного состава, основные из которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Генераторные газы

Наименование	$Q_v$ , ккал/м <sup>3</sup>	Температура пламени, °С
Воздушный	1425	1530
Паровоздушный	1600	1650
Парокислородовоздушный	2100	2020
Водяной	2750	2180
Двойной водяной	3050	2670
Водород	3050	2790
Окись углерода	3020	2330
Природный газ	8900	2000

Как видно из этой таблицы, теплотворная способность генераторных газов в 3 – 5 раз ниже, чем природного. С целью повышения их конкурентной способности необходимо добиться увеличения калорийности. Поставленная задача решается путем разработки комбинированной схемы производства генераторного газа совместно с электролизом воды, схема которого приведена на рис. 1.

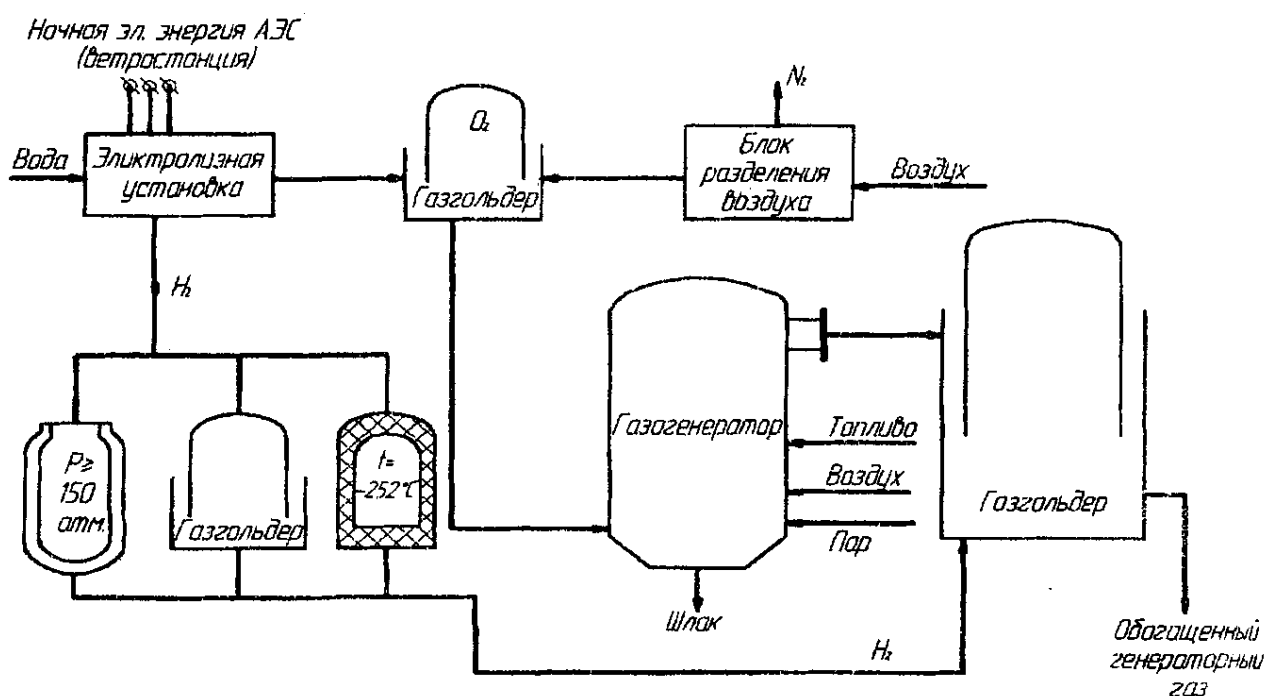


Рис. 1. Комбинированная схема производства генераторного газа

Для получения качественного генераторного газа необходимо кислородное дутье. Кислород для дутья получают в блоках разделения воздуха, а азот выбрасывается в атмосферу, стоимость блоков достаточно высокая. Предлагается получать кислород в электролизных установках, стоимость которых значительно ниже, чем блоков разделения воздуха, а образующийся при этом водород добавлять к генераторному газу, повышая, таким образом, его теплотворную способность.

Для получения 1 м<sup>3</sup> водорода требуется 4 – 5 кВт·час электроэнергии [5]. Тем не менее, в условиях Украины, где имеется избыток ночной электроэнергии атомных станций и установлен соответственно более низкий ночной тариф, электролиз воды может найти свое применение.

Планируется, что электролизная установка будет работать в ночное время на полную мощность, а получаемые кислород и водород будут использоваться для производства

генераторного газа. В дневное время электролизеры будут работать на минимальной нагрузке для поддержания их в "горячем" резерве. Для хранения кислорода предлагается использовать мокрые газгольдеры, а для хранения водорода возможны различные варианты: сухие газгольдеры под давлением  $p \geq 150$  атм.; мокрые газгольдеры; криогенные емкости при  $T = 252$  °С. В качестве альтернативного источника электроэнергии может применяться ветрогенератор соответствующей мощности.

### Получение жидких водородсодержащих продуктов из углей

В соответствии с современными моделями химического строения угля его органическая масса (ОМУ) представлена смесью высокомолекулярных полимеров нерегулярного строения. Углеродные скелеты содержат ароматизированные фрагменты, причем их доля и число ароматических колец растут одновременно со степенью метаморфизма угля. Водород, кислород, азот, сера и другие элементы могут входить в алифатические, алициклические и гетероциклические группировки. Например, в работах [3, 4], представлены данные, свидетельствующие о присутствии в органической массе угля до 500 типов соединений, содержащих, кроме углерода и водорода, один, два, три атома кислорода, один, два атома азота, атомы серы в комбинации с кислородом и азотом и др.

Гидрогенизация органического вещества угля осуществляется в два этапа: сначала реакция превращения угля в асфальтены, а затем асфальтенов – в масло. В последнее время в качестве пастообразователя все чаще применяют продукты или фракции, легко отдающие водород. Поэтому схема уголь → асфальтены → масло усложняется еще процессом передачи водорода от асфальтенов.

Процесс сжижения угля описывается в первом приближении эмпирическим уравнением

$$r = k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{SO} (1-x) \frac{c}{S} \exp 0,01 P_{H_2},$$

где  $C_{SO}$  – массовый процент ОМУ;

$x$  – степень превращения,

$$x = \frac{\text{Процент ОМУ, перешедшей в раствор}}{\text{Процент ОМУ в угле}};$$

$\frac{c}{S}$  – отношение количества угля и растворителя;

$P_{H_2}$  – парциальное давление водорода, кгс/см<sup>2</sup>.

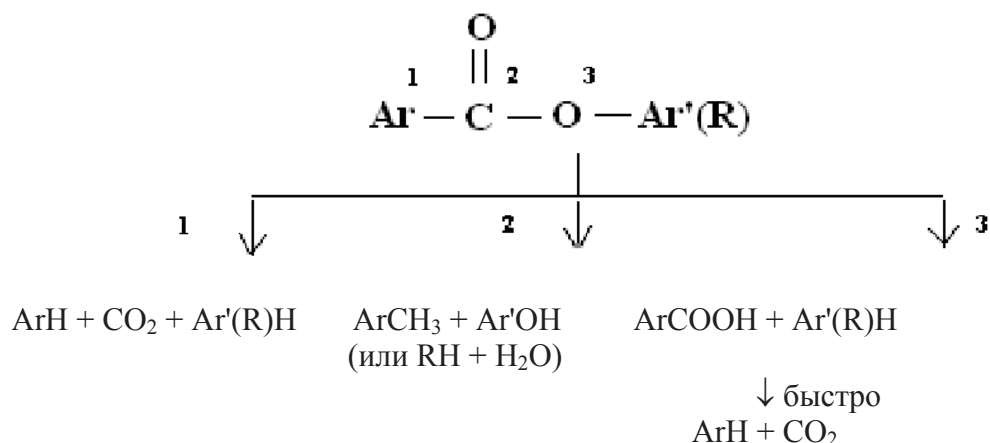
Определенная по этому уравнению энергия активации  $E$  для различных углей составила 18 ... 45 кДж/моль. За счет очень глубокого и быстрого превращения неуглеводородных соединений (главным образом нейтральных соединений и асфальтенов) растет общее количество углеводородов. При этом состав их меняется: почти полностью превращаются олефины, а прирост количества моно- и полициклических углеводородов неодинаков – первых больше, так как в них превращаются и вторые. Количество  $n$ -парафинов уменьшается. Из неуглеводородных соединений наименее стабильны нейтральные соединения и более стабильны фенолы. Количество азотистых оснований даже возрастает, очевидно, за счет приобретения нейтральными азотистыми соединениями основных свойств. Из гетероатомов легче всего удаляется сера, затем следуют кислород и наиболее стабильный азот. Большая легкость разрыва гетероатомных связей в сравнении со связью С – С находит объяснение в сопоставлении средних энергий разрыва связей (в кДж/моль):

С – С	С – N	С – O	С – S
247	230	310	217

Этот порядок, однако, не совпадает с порядком легкости разрыва связей C – N, C – O и C – S. Если учитывать компенсацию энергии, идущей на разрыв связи, энергией образования новых связей в переходном комплексе с катализатором, то энергии разрыва связей, например, на никеле составят (кДж/моль)

C – C	C – N	C – O	C – S
204,5	109	16,7	20,9

Это практически отвечает наблюдаемому на опыте порядку легкости разрыва связей. Рассмотрим теперь превращения важнейших функциональных и гетеросоединений. Сложноэфирные группы могут расщепляться по трем следующим связям:



Обзор основных теоретических положений и экспериментальных данных о сравнительной способности и механизме превращений соединений с функциональными группами, характерными для органической массы углей, показывает, что их использование и развитие в будущем могут существенно помочь технологам в разработке процессов гидрогенизации, в подборе катализаторов для них, в управлении процессом.

Несомненный интерес представляет заключение о преобладании радикальных превращений на начальных стадиях ожигения угля. Это открывает возможности инициирования таких превращений, например, введением добавок, легко дающих фрагменты с неспаренными электронами. Разная стабильность функциональных групп и связей углерод – гетероатом дает возможность, подбирая условия, обогащать гидрогенизаты соединениями тех или иных желательных структур или предотвращать накопление нежелательных соединений, например, склонных к реакциям уплотнения. Представления о химизме процессов деструктивной гидрогенизации углей и угольных смол очень важны для решения проблемы химического использования углей.

Важным этапом в создании и развитии метода деструктивной гидрогенизации топлив явились исследования по применению давления водорода. В советский период широко велись научно-исследовательские и опытные работы по получению синтетического топлива из твердых горючих ископаемых. В результате проведенных исследований к концу 30-х годов в Харькове была разработана технология процесса, на основе которой сооружена установка по гидрогенизации углей. В 1939 г. был пущен опытно-промышленный завод по гидрированию углей в г. Кемерово, на котором в 1940 г. впервые в СССР была осуществлена гидрогенизация углей и смол в большом масштабе. Успешный пуск опытного завода и освоение установки позволили накопить ценный опыт по получению синтетического жидкого топлива из угля методом гидрогенизации. Процесс осуществляли при температуре 430 ... 450 °С и давлении водорода 18 ... 22 МПа; выход жидких продуктов составлял 80 % в расчете на органическую массу угля (ОМУ), выход газообразных продуктов – 12 % при расходе водорода 5,5 %.

В период пуска и освоения первого предприятия в бывшем СССР были детально изучены все стадии гидрогенизационной переработки углей Черемховского бассейна [1, 4], в

том числе были разработаны схемы процесса, позволившие в 1,5 раза повысить производительность наименее эффективной жидкофазной стадии гидрогенизационной переработки черемховских углей и на 15 ... 20 % уменьшить расход водорода (рис. 2).

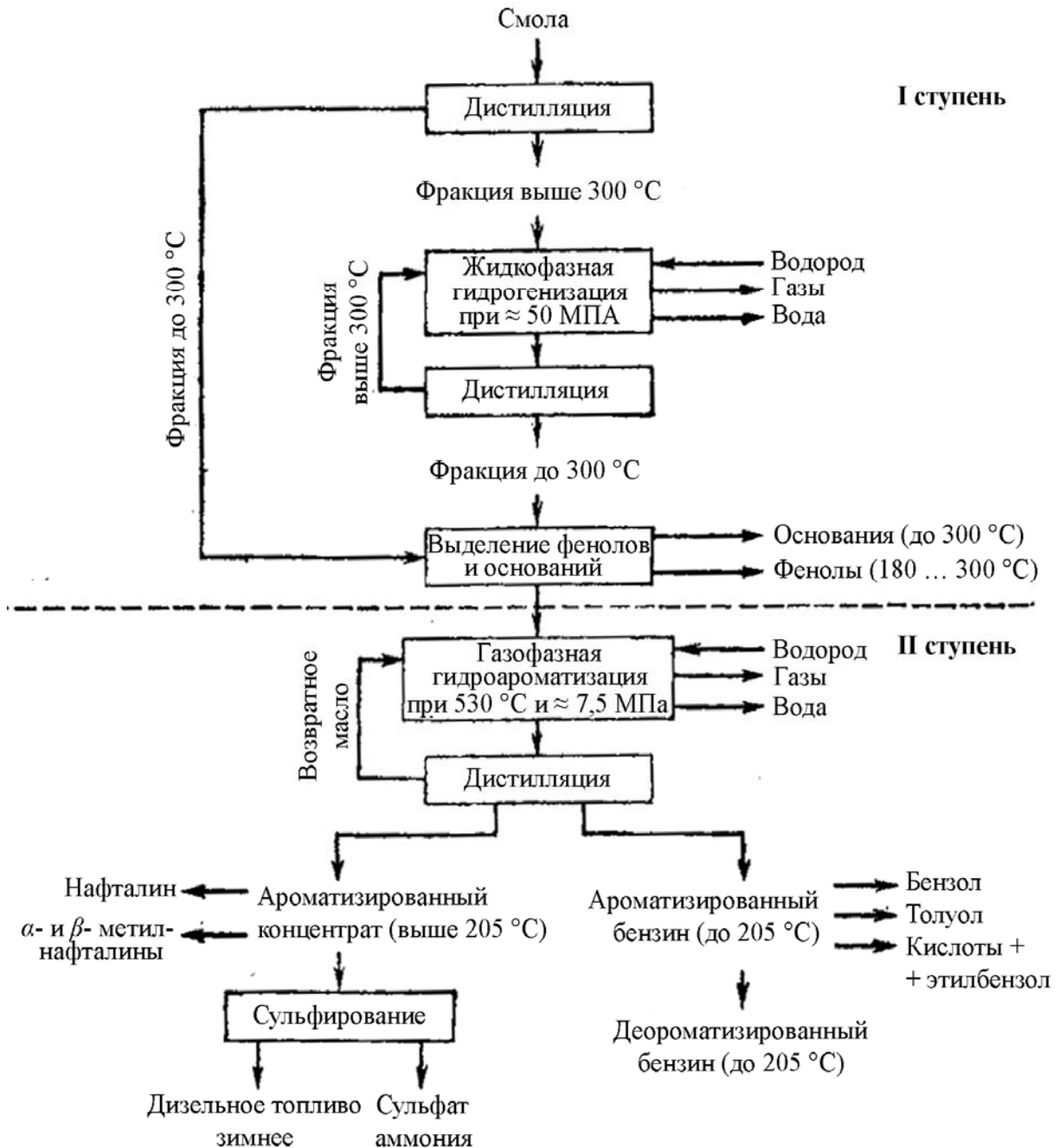


Рис. 2. Принципиальная схема двухступенчатой гидрогенизационной переработки смолы, получаемой полукоксованием черемховских углей [1, 4]

К этому периоду (конец 40-х и начало 50-х г.г.) в ряде исследовательских организаций СССР было выявлено, что можно упростить и интенсифицировать технологию гидрогенизации угля за счет сокращения числа ступеней процесса, снижения давления и расхода водорода, а также ориентации переработки угля по топливно-химической схеме, которая предусматривала получение.

На примере смолы, получаемой полукоксованием черемховских углей, был отработан процесс, схема которого представлена на рис. 2. Процесс переработки угля начинается его жидкофазной гидрогенизацией при давлении 30 ... 60 МПа и осуществляли при температуре 480 ... 510 °С и объемной скорости подачи сырья 0,4 – 0,5 т на 1 м<sup>3</sup>/ч. Выход бензиновой



фракции составлял 65 ... 68 %. Бензин содержал 60 ... 65 % легкокипящих ароматических углеводородов и обладал высокими антидетонационными показателями (октановое число 82 по моторному методу).

Выход отдельных продуктов при гидрогенизации угля по топливно-химической схеме следующий (мас. %):

Сырые фенолы .....	5,4
в том числе:	
фенол .....	1,1
<i>o</i> -крезол .....	0,2
<i>m</i> - и <i>n</i> -крезолы .....	2,5
ксиленолы .....	1,6
Ароматические углеводороды .....	51,2
в том числе:	
бензол .....	8,3
толуол .....	14,0
ксилолы .....	15,5
этилбензол .....	2,8
нафталин .....	3,7
другие углеводороды .....	6,9
Жидкие газы .....	16,5
Моторное топливо (автомобильный и авиационный бензин) .....	26,9

Для переработки смол, получаемых полукоксованием черемховских углей, были предложены две схемы. Первая схема содержала: жидкофазную гидрогенизацию остатка смолы с точкой кипения (т. кип.) выше 320 °С при давлении около 30 МПа; выделение фенолов и азотистых оснований из дистиллята смол и жидкофазного гидрогенизата; высокотемпературную гидрогенизацию нейтрального дистиллята при температуре 520 ... 550 °С и давлении 7,5 ... 10 МПа в присутствии алюмомолибденового катализатора. Из гидрогенизата выделяли нафталин (кристаллизацией) и ароматические углеводороды C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub> (экстракцией). Во второй схеме жидкофазная гидрогенизация была заменена дистилляцией смолы и коксованием остатка; дистиллятные фракции перерабатывали в основном по первой схеме. Основными продуктами переработки являлись ароматические углеводороды C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>, нафталин, растворители и фенолы C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>; общее количество этих продуктов составляло 50 ... 64 % от переработанной смолы.

Процесс и технология гидрогенизационной переработки угля совместно с нефтепродуктами в настоящее время отрабатывается по схеме, приведенной в табл. 3. Гидрогенизацию смеси угля и пастообразователя проводили при температуре 425 ... 430 °С, давлении около 10 МПа и объемной скорости 0,8 ... 1,0 ч<sup>-1</sup> в присутствии молибденового (0,2 % Mo) и железного (1 % Fe<sup>3+</sup>) катализаторов и добавок ингибиторов. Степень превращения угля в этих условиях составляла 85 ... 93 %, выход жидких продуктов для каменных углей – 82 ... 84 %, для бурых 85 ... 88 %, расход водорода – 2,0 ... 2,5 %. Материальный баланс и характеристика продуктов гидрогенизации каменного и бурого углей представлены в табл. 3.

Фракция гидрогенизата с т. кип. выше 320 °С содержит менее 1 % серы и может применяться в качестве малосернистого котельного топлива. Фракцию с т. кип. до 320 °С после выделения низших фенолов (54 % фенола и крезолов, 10 % *o*-этилбензола, 36 % ксиленолов) подвергают гидроочистке, гидрокрекингу и риформингу с получением высокооктанового автомобильного бензина (октановое число 82 ... 85 по моторному методу и 91 ... 95 по исследовательскому методу, содержание серы 0,01 %).

Таблица 3

## Характеристика пастообразователя

Нефтепродукт	Фракционный состав, %			Элементный состав, %				Содержание асфальтенов, %
	до 300 °С	300 ... 350 °С	выше 350 °С	С	Н	N	S	
Остаток:								
арланской нефти	9,5	18,0	72,5	84,56	11,13	0,34	2,88	9,3
тюменской нефти	24,4	17,1	58,5	83,01	11,37	0,30	1,41	3,5
нефти Татарии	10,9	16,9	72,2	85,90	11,90	1,86	0,29	3,3
Смесь 1 (рециркулят 1 + 30 % остатка нефти)	9,0	18,4	72,6	86,32	11,75	1,24	1,44	5,0
Смесь 2 (рециркулят 2 + 30 % остатка нефти)	11,0	17,4	71,6	86,62	11,43	0,60	1,25	6,6

В результате гидрогенизационной переработки смеси (50 : 50) угля и пастообразователя (донор водорода) по разработанной технологии получают следующие продукты (мас. %):

Бензин А-93 .....	6,6
Дизельное топливо .....	26,2
Котельное топливо .....	38,3
Энергетическое топливо .....	11,2
Фенолы C <sub>6</sub> – C <sub>8</sub> .....	0,5
Газ .....	16,7
в том числе:	
C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub> .....	10,7
NH <sub>3</sub> .....	0,3
H <sub>2</sub> S .....	0,8

На основании исследования жидкофазной гидрогенизации угля, гидроочистки частично обесфеноленного дистиллята (т. кип. до 320 °С), риформинга гидроочищенного бензина (т. кип. до 180 °С), гидрокрекинга гидроочищенной фракции (т. кип. 180 ... 320 °С) и переработки шлама составлена принципиальная схема переработки угля в котельное и моторное топливо, а также в химические продукты (рис. 3).

Жидкофазной гидрогенизации подвергают уголь, измельченный до частиц < 50 мкм, смеси с пастообразователем в присутствии катализатора, нанесенного на уголь. В углемасляную пасту добавляют 2 ... 5 % ингибитора радикальной полимеризации, предотвращающего протекание вторичных реакций при нагревании сырья.

Жидкофазную гидрогенизацию пасты осуществляют при температуре 425 ... 430 °С, давлении около 10 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,8 ... 1,0 ч<sup>-1</sup> и соотношении 2000 л водородсодержащего газа на 1 кг сырья. Продукты реакции охлаждают, разделяют, дросселируют и направляют на переработку. Шлам, содержащий высококипящие продукты и твердые частицы (зола, катализатор, непревращенная органическая масса угля), фильтруют на фильтр-прессах до остаточного содержания твердых частиц 25 ... 30 %. Остаток после фильтрования смешивают со сточными водами процесса и в виде водной углемасляной суспензии сжигают в котельных установках, снабженных циклонной камерой горения с жидким шлакоудалением. В процессе сжигания выделяется тепло и получаются обогащенные молибденом золы концентраты, из которых регенерируют молибденовый катализатор.

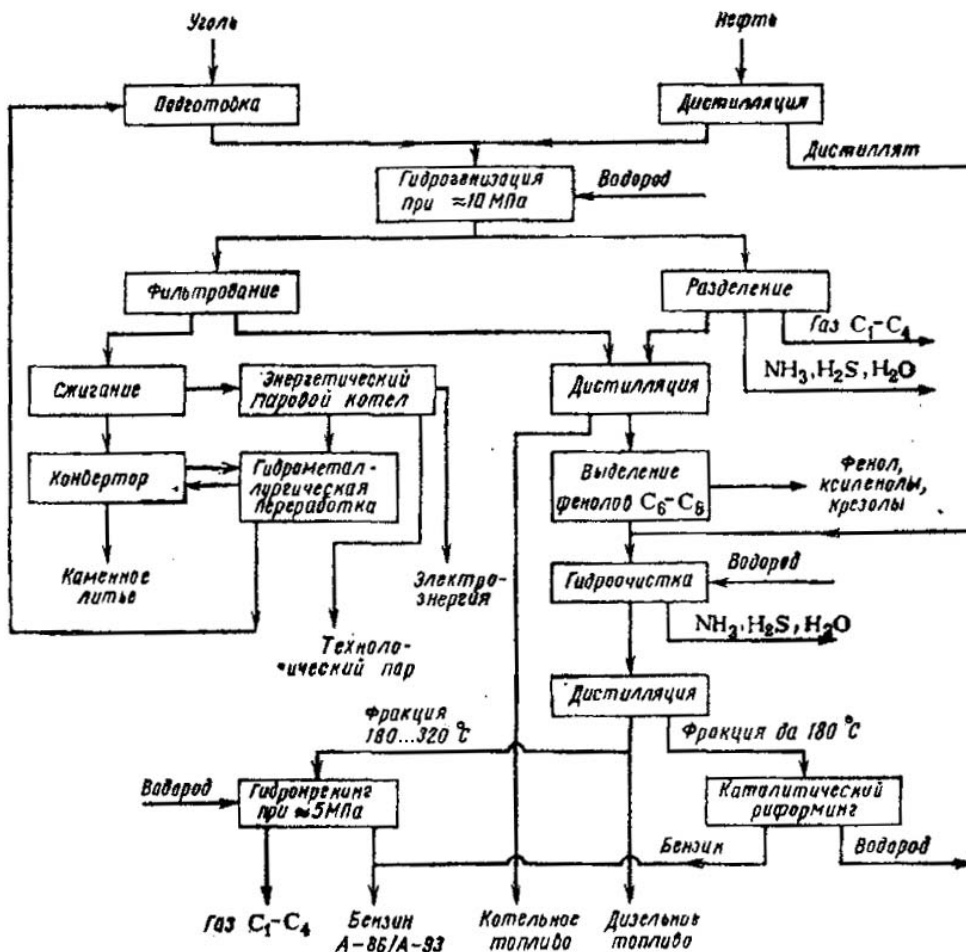


Рис. 3. Принципиальная схема гидрогенизации угля и нефти

Жидкофазный гидрогенизат (т. кип. до 320 °С) после отделения воды смешивают с фильтратом и затем подвергают дистилляции на фракции с т. кип. до 240 °С, 240 ... 320 °С и >320 °С (табл. 4).

Таблица 4

Условия гидроочистки, гидрокрекинга и риформинга угольных дистиллятов

Процесс	Давление, МПа	Температура, °С	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Соотношение водорода и сырья, л/л	Катализатор
Гидроочистка фракции с т. кип. до 320 °С	≈ 5	400	1,0	1000	Al – Co – Mo
Риформинг гидроочищенной фракции с т. кип. до 180 °С	≈ 4	490	1,5	1500	АП-64
Гидрокрекинг гидроочищенной фракции с т. кип. 180 ... 320 °С	≈ 4	380	0,5	1000	Цеолитный (3,5 % MoO <sub>3</sub> на NaHY)

Фракция >320 °С является котельным топливом. Из фракции с т. кип. до 240 °С выделяют фенолы, обрабатывая ее 10 %-ным раствором щелочи. Выделенные фенолы подвергают гидроочистке и ректификации для получения чистых фенола, о-крезола, дикрезолов, смеси ксиленолов. Нейтральную фракцию с т. кип. до 240 °С смешивают с фракцией с т. кип. 240 ... 320 °С.

Суммарную фракцию с т. кип. до 320 °С (жидкофазный гидрогенизат) обычно подвергают гидроочистке в присутствии промышленного алюмо-кобальт-молибденового катализатора. Гидроочищенный продукт дистиллируют на фракцию с т. кип. до 180 °С (бензин) и остаток с т. кип. выше 180 °С. Бензин подвергают риформингу для получения высокооктанового бензина в стандартных условиях.

### Выводы

Гидроочищенную фракцию с т. кип. 180 ... 320 °С можно применять в качестве дизельного топлива или сырья для получения керосина или бензина. Газообразные углеводороды (C1 - C4) можно направлять на конверсию для производства водорода, выход которого достаточен для обеспечения всех стадий процесса.

Как видим, рассмотренные выше технологии весьма эффективны, а их применение – перспективно при освоении обширных запасов угля, которыми обладает Украина.

### Список литературы

1. Химические вещества из угля: пер. с нем. / под ред. Н. В. Калечица. – М.: Химия, 1990. – 616 с.
2. Кривцова В. И. Неисчерпаемая энергия в 4-х кн. / В. И. Кривцова, А. М. Олейников, А. И. Яковлев. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н. Е. Жуковского “ХАИ”, 2007. – Кн. 4 “Ветроводородная энергетика”. – 606 с.
3. Праховник А. В. Малая энергетика: распределенная генерация в системах энергоснабжения. – Киев. – 2007.
4. Карп И. Н., Пьяных К. Е., Никитин Е. Е. Использование генераторного газа в коммунальной теплоэнергетике // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. № 2. – С. 18 – 24.
5. Ключ В. П., Кислая С. А. Комбинированная схема производства генераторного газа // В. П. Ключ, С. А. Кислая – Відновлювана енергетика XXI століття. Матеріали 10-ї ювілейної міжнародної науково-практичної конференції, Крим, 2009. – С. 377 – 380.

## TRANSFORMATION OF ENERGY OF HARD FUEL TO GAS AND LIQUID POWER MEDIUMS

V. A. MALJARENKO, Dr. Tech. Sci., Pf.  
A. I. JAKOVLEV, Dr. Tech. Sci., Pf.

*The general considering and technologies of transformation of hard fuels is considered, above all things, coal in liquid and gaseous power mediums, and also prospects of their practical use.*

*Поступила в редакцию 06.04 2010 г.*