

УДК 66.092

ТЕРМОЛИЗ БУРОГО УГЛЯ В СРЕДЕ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2023 г. М. А. Копытов^{1,*}, С. В. Бояр^{1,**}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: kma@ipc.tsc.ru

**e-mail: bsv@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Проведен термолиз бурого угля при температуре 360 и 380°C в среде воды без каталитической добавки и в присутствии катализатора на основе оксидов железа, изучен состав полученных продуктов. Показано, что использование каталитической добавки в ходе термолиза угля в среде воды приводит к увеличению выхода жидких и газообразных углеводородов, при этом в жидких продуктах увеличивается доля мальтенов, а в газообразных существенно возрастает содержание водорода и оксидов углерода.

Ключевые слова: бурый уголь, термолиз, аква термолиз, продукты термолиза, битумоид

DOI: 10.31857/S0023117723020068, EDN: BJVUSG

ВВЕДЕНИЕ

В связи со снижением запасов легких и средних нефтей и высоким спросом на продукты нефтехимической промышленности в будущем будет остро стоять проблема использования альтернативного сырья. Особое внимание привлекают бурые угли, запасы которых значительны, но их переработка в России и в мире пока находится на низком уровне [1].

На данный момент бурые угли в незначительном количестве используются в качестве энергетического ресурса путем их сжигания или газификации [2]. Использование бурого угля ограничено из-за его высокой влажности (до 60 мас. %) и низкой теплотворной способности (20–25 МДж/кг) [3].

Обогащение бурых углей возможно в процессе гидротермальной конверсии [3–5], в результате чего происходит разрушение эфирных связей, удаление алифатических заместителей и снижение общего содержания кислорода в органической массе угля (ОМУ) [6–8], в результате чего гидрофильность углей снижается, а теплотворная способность становится больше.

В процессе гидротермальной конверсии из бурых углей, кроме твердого топлива, возможно получение жидких и газообразных углеводородов [9], одним из способов увеличить выход углеводородных продуктов является использование каталитических добавок. Поэтому целью нашей рабо-

ты являлось исследование влияния каталитической добавки на основе оксидов железа на выход углеводородных компонентов в процессе гидроконверсии бурого угля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был бурый уголь Ленского угольного бассейна (Жиганское месторождение) с размером частиц 0.16–0.31 мм. Выбранный уголь имеет следующие исходные характеристики: W^a 13.00–18.2%; A^d 8.4–13.9%; V^{daf} 40.9–45.5%; Q_s^{daf} 26.9–27.5 МДж/кг; R_o 0.46–0.50%, d_r 1.50–1.60 г/см³ [9]. Уголь предварительно высушивали при температуре 110°C в электрическом сушильном шкафу с естественной вентиляцией воздуха, сушку проводили не менее 4 ч после выхода на режим.

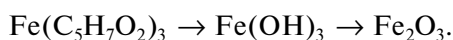
В табл. 1 приведены данные по элементному составу высушенного угля. Содержание углерода, водорода, азота и кислорода определяли на элементном анализаторе *Vario EL Cube*, производство Германии. Усреднение проводили по 3 пробам.

Термолиз угля в среде воды проводили в лабораторном автоклаве высокого давления периодического типа объемом 10 см³. В автоклав вносили 2.0 г угля и 5.0 г. воды. Эксперименты проводили как без катализатора, так и в присутствии каталитической добавки. Катализатор получали *in situ*,

Таблица 1. Характеристики исходного угля

Показатель	Значение
Выход хлороформного битумоида, мас. %	0.28
Фракция, мм	0.16–0.31
Элементный состав, мас. % на <i>daf</i> :	
сера	0.18
азот	1.30
углерод	61.22
водород	4.94
кислород	22.59

для этого использовали *трис*-ацетилацетонат железа (III), который в количестве 0.005 г растворяли в 5.0 г воды, вводили в автоклав, а затем загружали измельченный уголь в количестве 2.0 г. В ходе термолитиза в водной среде *трис*-ацетилацетонат железа (III) претерпевал изменения с образованием оксидов железа. Схему образования каталитических частиц можно представить следующим образом [10]:



Выбор *трис*-ацетилацетонат железа (III) обусловлен тем, что данное соединение хорошо растворяется в воде и при внесении угля прекурсор хорошо распределяется во всем объеме сырья.

После загрузки автоклав закрывали, продували азотом для удаления кислорода и закрывали кран на газоотводящей трубке. Термолитиз проводили в трубчатой печи, продолжительность термолитиза составляла 1 ч, при температуре 360 и 380°C, выбор температурного режима обусловлен тем, что при данных температурах уже начинаются процессы деструкции ОМУ [11].

После термолитиза автоклав вытаскивали из печи и быстро охлаждали до комнатной температуры, затем производили выгрузку продуктов крекинга, сначала через кран производили отбор газообразных продуктов, фиксируя их объем и массу. Определение содержания неуглеводородных компонентов газа и углеводородов производилось по ГОСТ 31371.3-2008 с использованием аппаратно-программного комплекса “*Chromatek – Crystal 5000.2*”.

После отбора газообразных продуктов выгружали жидкие и твердые продукты крекинга. Для полного извлечения продуктов крекинга их экстрагировали хлороформом. Затем для удаления воды из продуктов термолитиза в раствор добавляли ацетон и отгоняли полученную азеотропную смесь на ротаторном испарителе.

Физико-химические показатели продуктов крекинга определяли по методикам, традиционно применяемым в практике нефтяного анализа [12, 13].

Для выделения асфальтенов пробу разбавляли 40-кратным избытком *n*-гексана и выдерживали раствор в темноте в течение суток. Полученный осадок асфальтенов отфильтровывали, помещали в бумажный патрон. В аппарате Сокслета асфальтены промывали горячим гексаном для удаления остатков мальтенов. Полученные после выделения асфальтенов мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала *n*-гексаном экстрагировали масла (концентрат насыщенных и ароматических УВ), а затем смесью бензола и этанола (1 : 1) – смолы. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол.

Состав газообразных и жидких продуктов конверсии угля в водной среде представлен в табл. 2.

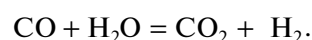
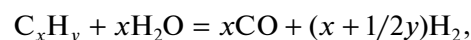
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия эксперимента и состав продуктов термолитиза представлены в табл. 2. Из данных таблицы видно, что на выход жидких и газообразных продуктов влияет как температура, так и каталитическая добавка.

При термолитизе угля при 360°C выход жидких продуктов составляет всего 1.74 мас. % (на массу загруженного угля), в составе полученных продуктов преобладают асфальтены, выход газообразных продуктов составляет около 0.70 мас. %, в составе газообразных продуктов преобладают оксиды углерода, которые образуются в процессе деструкции карбоксильных и карбонильных групп ОМУ.

Увеличение температуры процесса с 360 до 380°C приводит к увеличению выхода жидких продуктов более чем в 2 раза с 1.74 до 3.62 мас. %, при этом основным компонентом продуктов являются мальтены (смолы и масла), отношения выхода мальтены/асфальтены увеличиваются с 2.7 до 3.1.

Выход газообразных продуктов увеличивается с 0.70 до 1.10 мас. %, в составе газообразных продуктов содержание углеводородных компонентов увеличивается в 2–5 раза, оксидов углерода в 1.5 раза. Более высокий выход оксидов углерода и появление в составе газообразных продуктов водорода могут объясняться так же протеканием процессов с участием воды [11]:



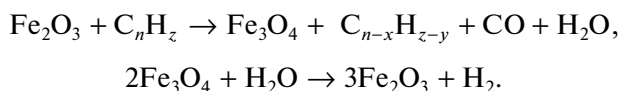
Наиболее заметно выход и состав продуктов меняются при внесении каталитической добавки и увеличении температуры процесса с 360 до 380°C. При внесении каталитической добавки выход газообразных продуктов увеличивается в

Таблица 2. Выход жидких и газообразных продуктов

Показатель	С катализатором		Без катализатора	
Температура процесса, °С	380	360	380	360
Состав жидких продуктов, % на массу загруженного угля				
Масла	5.21	1.97	1.59	0.58
Смолы	1.91	0.94	1.15	0.50
Асфальтены	1.32	0.41	0.88	0.66
Общий выход жидких продуктов, % на массу загруженного угля	8.44	3.31	3.62	1.74
Состав газообразных продуктов, % на массу загруженного угля				
H ₂	0.005	0.001	0.001	—
CH ₄	0.095	0.015	0.033	0.009
C ₂ H ₆	0.044	0.011	0.035	0.007
CO + CO ₂	1.935	0.865	0.976	0.662
C ₃ H ₈	0.021	0.008	0.021	0.007
C ₃ H ₆	0.007	0.005	0.007	0.004
C ₄₊	0.008	0.008	0.028	0.013
Общий выход газообразных продуктов, % на массу загруженного угля	2.116	0.913	1.101	0.702

1.3–1.9 раза, а жидких в 1.9–2.3 раза, при этом в жидких продуктах увеличивается доля мальтенов и сокращается относительное количество асфальтенов. Это указывает на протекание более глубоких процессов деструкции как самой ОМУ, так и вторичных процессов термической деструкции.

При 380°C в присутствии каталитической добавки выход жидких продуктов составляет около 8.4 мас. %, а газообразных 2.1 мас. %. В жидких продуктах, полученных в присутствии каталитической добавки, в сравнении с продуктами, полученными без катализатора, отношение мальтены / асфальтены увеличивается с 3.1 до 5.4. Увеличение доли мальтенов и суммарного выхода продуктов указывает на более высокое отношение Н/С в продуктах и объясняется участием молекул воды не только в растворение, но в деструкции и гидрировании компонентов ОМУ в присутствии каталитической добавки. Полученные из трис-ацетилацетоната железа (III) *in situ* частицы оксида железа способствуют процессам деструкции сырья по следующим схемам [11]:



Влияние оксидов железа на процесс деструкции компонентов ОМУ подтверждается данными состава газообразных продуктов. Внесение катализатора приводит к увеличению выхода водорода в 5 раз, а оксидов углерода в 2 раза, что может

подтверждать участие оксидов железа в процессе. Так же при термоллизе в присутствии оксидов железа в газообразных продуктах в 3 раза увеличивается выход метана.

Таким образом, показано, что использование каталитической добавки на основе оксидов железа, полученных *in situ*, позволяет увеличить выход жидких и газообразных продуктов в процессе гидротермальной конверсии бурого угля.

ВЫВОДЫ

Наиболее заметно выход продуктов гидроконверсии бурого угля увеличивается при температуре процесса 380°C в присутствии каталитической добавки. При данных условиях выход жидких продуктов составляет около 8.4 мас. %, а газообразных 2.1 мас. %. В жидких продуктах, полученных в присутствии каталитической добавки в сравнении с продуктами, полученными без катализатора, отношение мальтены/асфальтены увеличивается с 3.1 до 5.4. Увеличение доли мальтенов объясняется участием молекул воды не только в растворение, но и в деструкции и гидрировании компонентов ОМУ в присутствии каталитической добавки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Мини-

стерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashida R., Morimoto M., Makino Y., Umemoto S., Nakagawa H., Miura K., Saito K., Kato K.* // *Fuel*. 2009. V. 88. № 8. P. 1485.
2. *Li C.Z.* // *Fuel*. 2007. V. 86. № 12–13. P. 1664.
3. *Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Fedorova N.I., Kashirtsev V.A.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2012. V. 62. P. 155.
4. *Sakaguchi M., Laursen K., Nakagawa H., Miura K.* // *Fuel Process. Technol.* 2008. V. 89. № 4. P. 391.
5. *Morimoto M., Nakagawa H., Miura K.* // *Energy and Fuels*. 2010. V. 24. № 5. P. 3060.
6. *Wang Z., Shui H., Pei Z., Gao J.* // *Fuel*. 2008. V. 87. № 4–5. P. 527.
7. *Zeng C., Favas G., Wu H., Chaffee A.L., Hayashi J., Li C.-Z.* // *Energy and Fuels*. 2006. V. 20. № 1. P. 281.
8. *Zeng C., Clayton S., Wu H., Hayashi J., Li C.-Z.* // *Energy and Fuels*. 2007. V. 21. № 2. P. 399.
9. *Копытов М.А., Головкин А.К.* // ХТТ. 2013. № 6. С. 59. [*Solid Fuel Chemistry*, 2013, vol. 47, no. 6, p. 370. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060049>]
<https://doi.org/10.7868/S0023117713060042>
10. *Нальгиева Х.В., Копытов М.А., Чешкова Т.В., Кривцов Е.Б., Мамонтов Г.В.* // *Нефть. Газ. Новации*. 2021. № 6. С. 13.
11. *Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В.* *Химия и переработка угля*. М.: Химия, 1988. 336 с.
12. *Головкин А.К., Копытов М.А., Шаронова О.М., Курик Н.П., Анишиц А.Г.* // *Катализ в промышленности*. 2015. № 4. С. 65. [*Catalysis in Industry*. 2015, vol. 7, no. 4, p. 293. <https://doi.org/10.1134/S2070050415040078>]
13. *Камьянов В.Ф.* *Химический состав нефтей Западной Сибири*. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.