

УДК 662.749

**Влияние высокодисперсных  
железосодержащих катализаторов  
на термоконверсию бурого  
канско-ачинского угля  
в жидкие продукты**

**В.И. Шарыпов<sup>а\*</sup>,**

**Н.Г. Береговцова<sup>а</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

*<sup>б</sup> Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

*Установлено влияние высокодисперсных железосодержащих катализаторов на показатели процессов гидропиролиза и гидрогенизации в среде тетралина бурого канско-ачинского угля. Показано, что использование катализаторов в количестве 3 мас. % в расчете на ОМУ существенно увеличивает степень конверсии угля и выход жидких продуктов. Наиболее высокие значения этих показателей в процессах гидропиролиза (62 и 42 мас. %, соответственно) и гидрогенизации (91 и 65,5 мас. %, соответственно) достигнуты в присутствии гематита, активированного механохимической ультразвуковой обработкой.*

*Установлено влияние условий гидропиролиза смесей угля и полиолефинов на выход и состав образующихся продуктов. Увеличение содержания полиолефинов в смеси приводит к росту конверсии угля, увеличению выхода легкокипящей фракции жидких продуктов и содержания в них алкилароматических и алифатических веществ. Активированный гематитовый катализатор увеличивает выход фракции  $\leq 180$  °C в 1,4–1,6 раза, фракции 180–350 °C в 1,2–1,4 раза.*

*Ключевые слова: бурый уголь, полиолефины, термические превращения, железосодержащий катализатор, активация, жидкие продукты.*

## Введение

Существующие процессы термоконверсии угля в жидкие продукты основаны на термической деструкции его органической массы в присутствии катализаторов в среде водорода, либо водородно-донорного растворителя. Разработка более активных и селективных, чем существующие, каталитических систем традиционно рассматривается как один из основных ресурсов интенсификации процессов гидрогенизации угля.

Известно, что железосодержащие материалы, такие как продукты и полупродукты переработки железных руд, отходы металлургических производств и т.д., находят применение в качестве катализаторов процессов гидрогенизации угля [1, 2]. Основное преимущество таких каталитических систем – это их доступность и невысокая стоимость. Железосодержащие материалы, как правило, находятся в грубодисперсной форме. Для их диспергирования применяют различные методы, в ряду которых относительно простым и весьма эффективным является механохимическое активирование в энергонапряженных мельницах-активаторах [3, 4].

Высокодисперсное состояние соединений железа может быть достигнуто импрегнированием угля растворами его солей или комплексных соединений. Одним из таких методов служит введение в уголь соединений железа из золь, образующихся при гидролизе растворов хлорида или нитрата железа. Нанесение катализатора осуществляют в условиях, обеспечивающих адсорбцию гидроксикомплексов железа в порах угля [5-7].

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

В настоящей работе изучено влияние высокодисперсных железосодержащих катализаторов на показатели процессов гидропиролиза и гидрогенизации в среде тетралина бурого угля Бородинского разреза Канско-Ачинского бассейна. Исследовано влияние условий процесса совместного термического превращения угля и полиолефинов на выход и состав образующихся продуктов.

## Экспериментальная часть

В работе использовали фракцию бурого угля < 0,25 мм марки Б–2 Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна следующего элементного состава (% на массу абсолютно сухого, обеззоленного угля): С-70,4; Н- 5,0; N-0,8; S-0,2; O-23,6. В процессе гидрогенизации угля соотношение тетралина и угля составляло 1:1 весовых частей. В качестве добавок синтетических полимеров использовали промышленные образцы полиэтилена и атактического полипропилена.

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

- гематит, подвергнутый механохимической обработке в смеси с водой в мельнице-активаторе АГО-2, диспергировали с использованием ультразвука в угле или в тетралине;
- золь, получаемый гидролизом хлорида железа (III), смешивали с углем с последующим промыванием и удалением воды [5].

Эксперименты по гидрогенизации угля в тетралине проводили во вращающемся автоклаве объемом 0,25 л. Смесь угля и тетралина загружали в автоклав, закачивали водород до 5,0 МПа и нагревали до температуры 430 °С. Продолжительность эксперимента составляла 1 ч с момента выхода автоклава на режим. В этих условиях давление в автоклаве составляло 8,0–12,5 МПа. После завершения эксперимента автоклав охлаждали, определяли объем и состав газообразных продуктов аналогично [3]. Потребление газообразного водорода рассчитывали как разность его количеств в автоклаве до и после эксперимента. Образующиеся жидкие продукты разделяли на мальтены, экстрагируемые гексаном, асфальтены, экстрагируемые бензолом, и твердый остаток.

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

Состав дистиллятных фракций продуктов превращения угля определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40–250 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин).

### Результаты и обсуждение

Ранее было установлено [8], что обработка гематита механохимическим методом в оптимальных условиях приводит к значительному увеличению (до 80 м<sup>2</sup>/г) его удельной поверхности. Одновременно происходит уменьшение размера его частиц и их агрегирование. Механическое диспергирование активированного гематита в угле не вызывает разрушение агрегатов. Диспергирование активированного гематита в угле с использованием ультразвука приводит к существенному уменьшению размеров агрегатов, при этом значительная часть катализатора находится на поверхности угля в виде частиц с размерами менее 100 нм.

Проведенные исследования показали, что в процессах гидропиролиза и гидрогенизации исследуемые катализаторы существенно увеличивают степень конверсии угля и выход жидких продуктов (рис. 1 и 2). В процессе гидрогенизации наиболее высокие значения этих показателей (91 и 65,5 мас.% соответственно) были получены в присутствии гематита, диспергированного в тетралине (рис. 1). В процессе гидропиролиза максимальная степень конверсии (62 мас. %) наблюдалась в присутствии гематита, диспергированного в угле, а наибольший выход легкокипящей фракции жидких продуктов (25,3 мас. %) – в присутствии катализатора, нанесенного из золя (рис. 2).

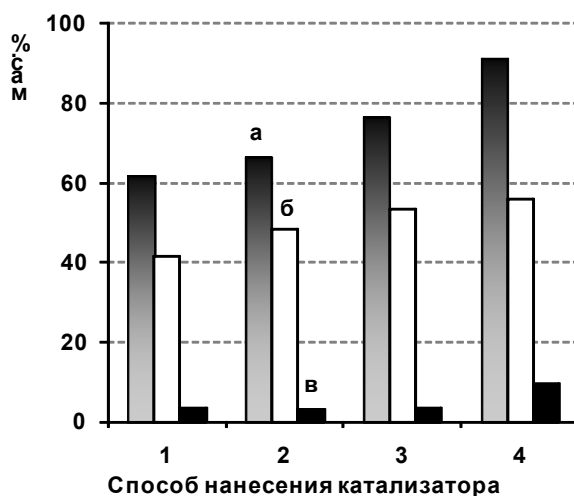


Рис. 1. Показатели гидрогенизации бурого угля без катализатора (1), с катализатором на основе золя Fe (III) (2), с мехактивированным гематитом, диспергированным с использованием ультразвука в угле (3) и в тетралине (4): а – степень конверсии, б – выход мальтенов, в – выход асфальтенов

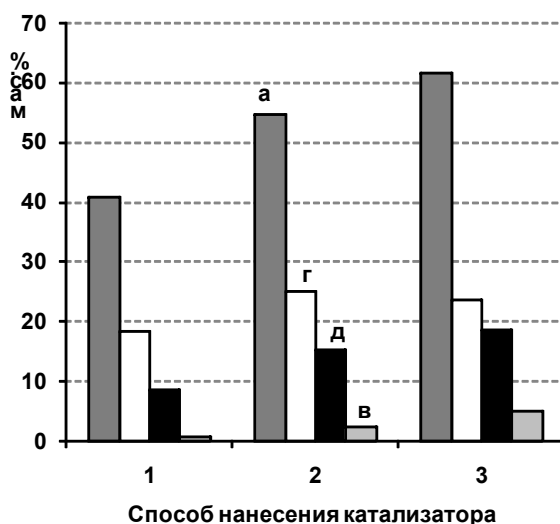


Рис. 2. Показатели гидропирилиза бурого угля без катализатора (1), катализатором на основе золя Fe (III) (2), с мехактивированным гематитом, диспергированным с использованием ультразвука в угле (3): а – степень конверсии, в – выход асфальтенов, г – выход фракции жидких продуктов, выкипающих до 180 °С, д – выход фракции жидких продуктов, выкипающих выше 180 °С

В таблице 1 представлен состав жидких продуктов гидропирилиза (сумма фракций, выкипающих до 180 и выше 180 °С), определенный методом хромато-масс-спектрометрии. В отсутствие катализаторов продукты обогащены парафинами с числом атомов углерода в молекуле от 11 до 25. При добавлении катализатора содержание парафинов и олефинов снижается без значительного увеличения выхода углеводородных газов. Выход метана при этом увеличился на 0,1–0,3 %, этана + этилена – на 0,6–0,8 %, пропанов на 0,5–1,1 % в расчете на органическую

Таблица 1. Состав жидких продуктов гидропиролиза бурого угля при температуре 430 °С и давлении 5,0 МПа

Вещества	Способ введения катализатора		
	без катализатора	золь гидролиза FeCl <sub>3</sub>	гематит, диспергированный в угле ультразвуком
	Содержание, %*		
Парафины	23,12	19,79	20,50
в том числе (кол-во атомов углерода в молекуле):			
11	0,01	0,62	0,65
13	1,61	1,68	1,57
15	1,70	1,36	2,24
16	6,40	6,24	5,43
17	4,43	3,08	3,14
23	5,31	4,30	4,82
25	3,65	1,51	2,05
олефины	4,52	1,31	1,23
фенол и его производные	23,58	23,58	22,17
бензол и его производные	5,36	7,22	6,97
бициклические, в том числе кислородсодержащие	29,54	29,76	34,31
полициклические, в том числе кислородсодержащие	13,90	18,32	14,85

\* – % от суммы площадей всех детектируемых пиков.

массу угля. В присутствии катализатора наблюдается некоторое увеличение концентрации ароматических углеводородов в жидких продуктах.

Аналогичное влияние катализаторов на состав жидких продуктов наблюдалось в процессе гидрогенизации угля в среде тетралина.

При совместном гидропиролизе бурого угля и синтетических полимеров (полиэтилен, атактический полипропилен) выход и состав продуктов определяются условиями процесса, природой и относительным содержанием полимера в смеси. В отсутствие катализатора увеличение содержания полимера сопровождается пропорциональным ростом степени конверсии смеси (табл. 2). Гематитовый катализатор, активированный мехобработкой в оптимальных условиях, неаддитивно увеличивает степень конверсии смеси уголь/полиэтилен с ростом содержания полимера по сравнению с расчетными значениями степени конверсии (табл. 2).

Как известно из литературных данных, полиолефиновые полимеры могут быть источником водорода в процессах совместной термоконверсии с углем [9, 10].

Максимальный синергетический эффект наблюдался при содержании полимера в смеси 30–60 мас. %. В этом интервале экспериментальные значения термоконверсии смеси превышают расчетные на 10–13 мас. % (табл. 2). Наиболее высокое содержание в образующихся продуктах легкокипящей фракции (более 40 мас. %) получено при содержании синтетического

Таблица 2. Влияние состава смеси бурый уголь/полиолефин на степень ее конверсии в процессе гидропиролиза при температуре 430 °С и давлении 5,0 МПа

Содержание полимера в смеси, мас. %	Степень превращения смеси без катализатора, мас. %		Степень превращения смеси в присутствии гематита, мас. %		Расчетные значения, мас. %
	уголь / ПП	уголь / ПЭ	уголь / ПП	уголь / ПЭ	
0	48	48	61	61	61
20	57	58	76	74	68,5
30	67	64	85	82	72,3
50	77	78	89	87	79,8
60	80	83	91	94	83,5
80	90	93	96	97	91,0
100	99	98	99	98	98,5

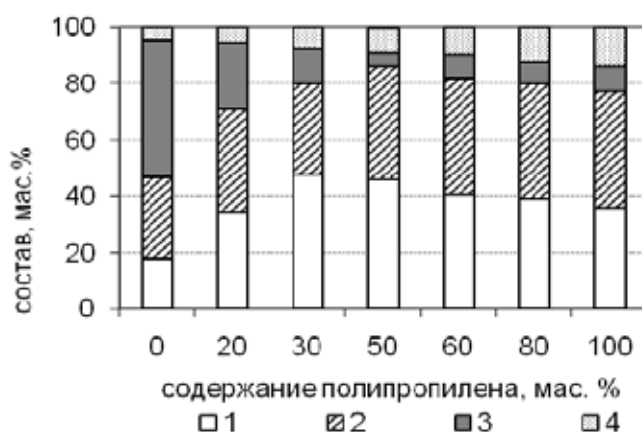


Рис. 3. Состав жидких продуктов гидропиролиза смеси уголь/ПП в присутствии гематитового катализатора при температуре 430 °С и давлении 5,0 МПа: 1 – фракция жидких продуктов, выкипающих до 180 °С; 2 – фракция, выкипающая в интервале 180–350 °С; 3 – остаток дистилляции &gt;350 °С; 4 – газообразные углеводороды

полимера в смеси 30–50 мас. % (рис. 3). Подобный эффект наблюдался при совместном превращении лигнина и полиолефиновых полимеров [11].

В процессе гидропиролиза смеси, содержащей одинаковое весовое количество угля и синтетического полимера, активированный катализатор увеличивает степень конверсии смеси на 9–12 мас. %, выход фракции, выкипающей до 180 °С, в 1,4–1,6 раза, фракции, кипящей в интервале 180–350 °С, в 1,2–1,4 раза (табл. 3).

Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, фракция продуктов совместного превращения угля и полиолефинов, выкипающая до 180 °С, содержит в основном парафины и олефины с числом атомов углерода в молекуле  $C_5$ – $C_{12}$ . Преимущественно линейные углеводороды образуются в процессе гидропиролиза смеси уголь/полиэтилен. Повышенное содержание скелетных изомеров и циклических парафинов содержится в продуктах превращения смеси угля и полипропилена. Ароматические углеводороды представлены в основном производными бензола. Их

Таблица 3. Влияние катализатора на показатели процесса гидропиролиза смеси уголь/полимер (1/1 вес частей) при температуре 430 °С и давлении 5,0 МПа

Катализатор	Степень конверсии, мас. %		Выход фракций жидких продуктов, мас. %		
	смесь уголь/полимер	уголь	выкипающей до 180 °С	выкипающей при 180-350 °С	остаток дистилляции > 350 °С
Смесь уголь/полиэтилен					
отсутствует	78	56	9,7	13,2	39,8
гематит	88	76	15,2	17,9	37,0
Смесь уголь/полипропилен					
отсутствует	76	54	24,8	25,7	7,6
гематит	87	74	34,3	30,2	3,5

содержание в жидких продуктах увеличивается с ростом концентрации угля в смеси и достигает 23 мас. % при его содержании 80 мас. %. Использование гематитового катализатора, активированного в оптимальных условиях, приводит к резкому снижению содержания в продуктах олефинов и ароматических веществ.

### Выводы

Установлено, что использование высокодисперсных железосодержащих катализаторов в количестве 3 % в расчете на ОМУ позволяет существенно увеличить степень конверсии бурого угля и выход жидких продуктов в процессах его гидропиролиза и гидрогенизации в тетралине. Наиболее высокие значения этих показателей (91 и 65,5 мас.% соответственно) были получены при гидрогенизации угля в присутствии гематита, подвергнутого механохимическому активированию и последующему диспергированию в тетралине с использованием ультразвука.

При исследовании процесса гидропиролиза смесей бурого угля и полиолефинов в присутствии мехактивированного гематита установлено, что увеличение содержания полимера приводит к росту конверсии угля, выхода легкокипящей фракции жидких продуктов и содержания в них алкилароматических и алифатических веществ. Максимальное увеличение конверсии угля (в 1,5 раза) было получено при содержании полиолефинов в смеси 80 мас. %.

В процессе гидропиролиза смеси уголь:полимер активированный гематитовый катализатор увеличивает степень конверсии смеси и выход фракций, выкипающих до 180 °С и в интервале 180–350 °С.

Состав дистиллятных фракций продуктов превращения угля определяли на хроматографе Agilent 7890A, снабженном детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

### Список литературы

1. Химические вещества из угля/ под ред. Ю. Фальбе; пер. с нем. под ред. И.В. Калечица. М.: Химия, 1980. 614 с.

2. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. 302 с.
3. Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal – derived liquids // *Fuel*. 1996. V.75. No. 1. P. 39–42.
4. Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G., Startsev A.N., Parmon V.N. Catalytic Hydroliquefaction of Barzass Liptobiolitic Coal in a Petroleum Residue as a Solvent // *Fuel*. 2006. V.85. P. 918–922.
5. Domazetis G., Raoarun M., James B.D.. Studies of Mono- and Polynuclear Iron Hydroxy Complexes in Brown Coal // *Energy & Fuels*. 2005. V. 19. P. 1047-1055.
6. Domazetis G., Raoarun M., James B.D. Analytical and Characterization Studies of Organic and Inorganic Species in Brown Coal // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. P. 1556-1564.
7. Dominguez A., Blanco C.G., Barriocanal C., Alvarez R., Diez M.A. // *J.Chromatogr. A*. 2001. V. 918. P. 135-139.
8. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Жижаев А.М., Кузнецов Б.Н. Гидрогенизация бурого угля в присутствии высокодисперсных железосодержащих катализаторов // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2011. № 4. P. 319-328.
9. Koyano K., Sugano M., Hirano K., Mashimo K. The influence of PVC on the coprocessing of coal and plastics // *Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Energy*. 2006. V. 85. Issue 3. P. 204-207.
10. Ishaq M., Ahmad I., Shakirullah M., Khan M.A., Rehman H., Bahader A. Pyrolysis of some whole plastics and plastics–coal mixtures // *Energy Conversion and Management*. 2006. V. 47. P. 3216–3223.
11. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N. at all. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. V. 76. P. 265–270.



## **Influence of Highly Dispersed Iron Containing Catalysts on Thermal Conversion of Brown Kansk-Achinsk Coal into Liquid Products**

**Victor I. Sharypov<sup>a</sup>,  
Natalia G. Beregovtsova<sup>a</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>a,b</sup>**

*<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*<sup>b</sup>Siberian Federal University  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*The influence of highly dispersed iron containing catalysts on the processes of brown kansk-achinsk coal hydrolysis and hydrogenation in the tetralin was established. It was shown that the use of catalysts in an amount of 3 wt. % on the organic mass of coal significantly increases the conversion of coal and the liquid products yield in the processes of its thermal conversion. The highest values of these parameters in the processes of hydrolysis (62 wt. % and 42 wt. %, respectively) and hydrogenation (91 wt. % and 65,5 wt. %, respectively) were achieved in the presence of haematite activated by mechanochemical and ultrasound treatments.*

*The influence of the conditions of coal and polyolefins mixture hydrolysis on the yield and composition of the obtained products was established. The growth of polyolefin content in the mixture increases the coal conversion, yield of low-boiling liquid products and content of alkyl aromatic and aliphatic substances. The activated haematite catalyst increases the yield of fraction  $\leq 180$  °C by 1,4–1,6 times and the fraction 180–350 °C by 1,2–1,4 times.*

*Keywords: brown coal, polyolefins, thermal transformations, iron catalyst, activation, liquid products.*

---