

УДК 662.75 : 553.973

Получение компонентов моторных и реактивных топлив из продуктов ожигения сапропелитов Сибири

А. Н. Старцев

АНАТОЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ СТАРЦЕВ — доктор химических наук, заведующий лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, нефтепереработка, сульфидные катализаторы.

630090 Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 5, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, тел. (3832)34-33-14, факс (3832)34-30-56, E-mail startsev@catalysis.nsk.su

В настоящее время нефть является основным компонентом топливно-энергетического баланса, на ее долю приходится более 40% мирового энергопотребления. В XXI веке неизбежен значительный рост потребления энергии, в первую очередь в развивающихся странах.

Проведенные исследования [1] позволили выявить эффективные направления и приоритеты научно-технического прогресса в энергетике XXI века. В первой половине века по-прежнему будет использоваться в основном органическое топливо для производства вторичных энергоносителей и конечных видов энергии. Поэтому необходимо продолжать совершенствование существующих и развитие новых технологий переработки традиционных энергоносителей — нефти, природного газа и угля. На долю угля приходится более 80% мировых ресурсов ископаемого топлива, а на нефть и газ — 17%, причем их запасы быстро истощаются. В 2050 г. ожидается пик добычи нефти, а к 2100 г. природные ее ресурсы (первых пяти стоимостных категорий) исчерпаются полностью или почти полностью. Такая тенденция объясняется большой эффективностью производства на основе нефтяного сырья механической и химической энергии, а также тепла и электроэнергии. В конце века нефть будет замещаться синтетическим топливом, в первую очередь производимым из угля, — более экономичным, чем дорогая нефть из нетрадиционных источников. Поэтому со всей очевидностью назрела необходимость возврата к технологиям получения синтетического жидкого топлива из углей, но к технологиям новым, современным, разработанным на более высоком научном уровне.

Проблема получения синтетического жидкого топлива возникла еще в начале XX века в связи с отсутствием в промышленно развитых регионах значительных нефтяных месторождений на фоне резко возрастающей потребности в моторных топливах. Впервые процесс получения моторных топлив из измельченного угля и смолы коксования путем ожигения под давлением водорода 200 атм и при температуре около 500 °С был предложен Ф. Бергиусом [2, 3]. (Напомним, что Ф. Бергиус и К. Бош в 1931 г. получили Нобелевскую премию за использование высокого давления в химических превращениях.) Первоначально процесс получения синтетического жидкого топлива

был некаталитическим. Впоследствии, когда в 1927 г. Бергиус передал свой патент концерну I.G. Farbenindustrie, ожигение угля было осуществлено с использованием катализаторов на основе сульфидов вольфрама и молибдена. Именно этот процесс получил широкое развитие в производстве моторных топлив на основе продуктов ожигения бурых углей Рурского бассейна в 1930—40 годах. В годы Второй мировой войны производство этого вида топлива достигало 125 тыс. баррелей в сутки. В настоящее время объем мирового производства синтетического жидкого топлива превышает 20 миллионов тонн в год, причем это производство реализуется преимущественно в странах, где отсутствуют собственные нефтяные месторождения.

Согласно общепринятым представлениям, органическую массу ископаемых углей составляет совокупность пачек конденсированных ароматических структур, которые за счет боковых алифатических групп образуют пространственный макрополимер [4]. При этом кислородсодержащие функциональные группы способствуют формированию химических связей как внутри макрополимерной матрицы, так и между пространственными блоками. По мере роста степени метаморфизма угля происходит замена в боковых группах мостиковых связей углерод—кислород на связи углерод—углерод. Поэтому угли высокой степени метаморфизма (каменный уголь, антрацит) отличаются высокой плотностью и твердостью. Для них характерно малое содержание водорода (до 3%) и гетероатомов (O, N до 1,5%) и низкий выход летучих и жидких продуктов. Именно последнее обстоятельство не позволяет рассматривать данные угли в качестве перспективного источника синтетического жидкого топлива.

Новые возможности открывают угли низкой степени метаморфизма (углефикации) — бурые угли и сапропелиты. Бурые угли имеют более рыхлую структуру, содержание водорода в них составляет до 6%, тогда как выход продуктов ожигения достигает 20%. Для развития в нашей стране топливной и энергетической промышленности бурые угли являются перспективным сырьем, их разведанные запасы на территории России составляют не менее 3 трлн. т.

Сапропелиты — продукты преобразования остатков низших растительных и простейших животных организмов в условиях непроточных водоемов [5]. Они характеризуются слоистым строением, содержат до

12% водорода, выход жидких продуктов может достигать 70–80%. В настоящее время сапропелиты остаются невовлеченными в химическую и коксохимическую переработку, при том что большинство известных месторождений пригодны для разработки открытым способом. Оценочные запасы сапропелитов на юге Сибири превышают 2 млрд. т. Отдельной задачей можно считать вовлечение в переработку горючих сланцев, запасы сапропелитовой разновидности которых (кукерситы) для России оценены в 200 млрд. т. Особенностью химического состава горючих сланцев является преобладание неорганической составляющей (50–80%) над органической (кероген, 20–50%) [6].

Обратимся к вопросам технологии синтетического жидкого топлива. Первой стадией переработки углей в синтетическое жидкое топливо является их ожигение. Известны три варианта получения жидких продуктов (смолы) из твердого органического сырья:

— гидрогенизация сырья молекулярным водородом или водородсодержащим газом под давлением до 200 атм и при температуре до 500 °С;

— термолит без доступа воздуха при температуре до 600 °С (иначе этот процесс называют полукоксованием);

— термическое растворение различными растворителями при повышенных температурах.

Наибольший выход жидких продуктов получается в гидрогенизационных процессах, однако в данном случае отдельную проблему составляет потребность в больших количествах водорода. Обычно этот процесс проводят с использованием дешевых одноразовых катализаторов на основе железа, которые остаются в золе. Процесс полукоксования направлен на получение твердого бездымного топлива для энергетических и бытовых целей. В этом отношении он выгодно отличается от двух других процессов, поскольку при полукоксовании наряду с твердым топливом получают жидкое и газообразное топливо. Последний процесс разработан сравнительно недавно и не нашел такого широкого распространения, как два других.

Полученный в результате первичной переработки жидкий продукт может непосредственно служить топливом бытового и энергетического назначения, однако он не может быть использован в качестве компонентов моторных топлив из-за высокой вязкости, которая обусловлена наличием связанного кислорода (до 10% и более). По этой же причине смола не смешивается с сырьем нефтяного происхождения. Поэтому первичный жидкий продукт должен пройти стадию гидропереработки для удаления кислорода и других гетероатомов (сера, азот) в виде воды, сероводорода и аммиака.

Процессы гидропереработки широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности, где они занимают ведущие позиции, и их мощности возрастают опережающими темпами вследствие ужесточающихся требований к качеству моторного, реактивного, дизельного и печного топлив. Процессы крекинга и гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций позволяют повысить выход светлых нефтепродуктов за счет увеличения глубины переработки нефти. Все эти процессы хорошо разработаны и, по-видимому, без особых проблем могут быть адаптированы для гидропереработки продуктов ожигения углей. Однако здесь следует учитывать некоторые специфические особен-

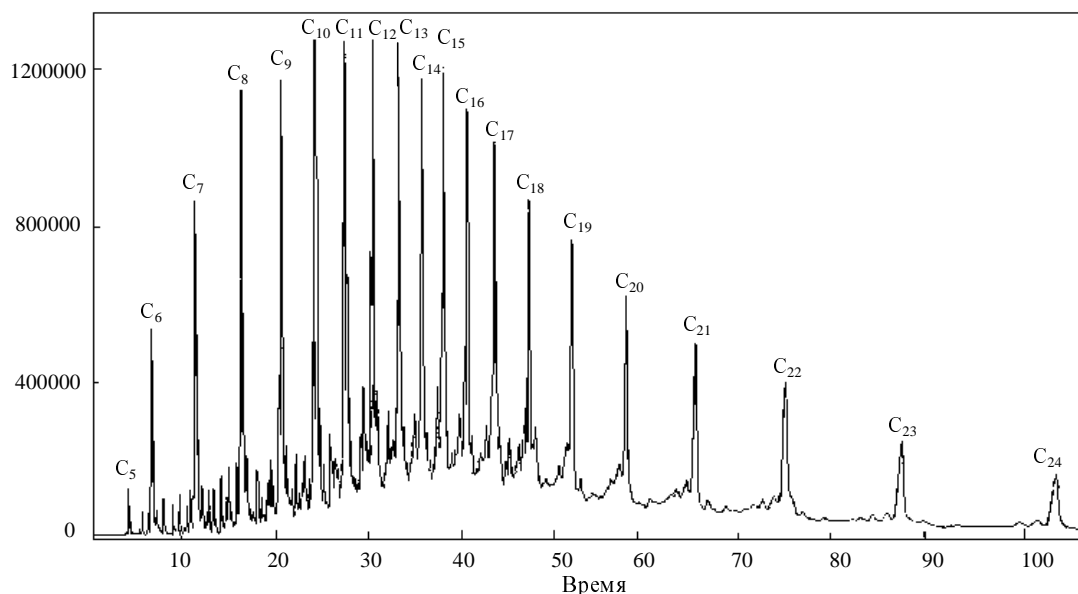
ности, связанные с высоким содержанием кислорода в данных системах.

Известно, что кислород в смоле первичной переработки углей в основном входит в состав различных функциональных групп. Термическая устойчивость кислородсодержащих соединений в атмосфере водорода в присутствии известных катализаторов (условия гидропереработки смол) возрастает в следующем порядке: алифатические эфиры и спирты < альдегиды и кетоны < карбоксильные группы < эфиры фенолов < фенолы < тяжелые фенолы и фураны. Для обеспечения полного удаления кислорода в виде воды необходимо не только повышать температуру с 150 до 350–400 °С (в соответствии с указанным рядом термической устойчивости), немаловажным фактором при этом является увеличение расхода водорода. Поэтому для получения высококачественного топлива с наименьшими затратами особое значение приобретает происхождение данного жидкого продукта.

Вторая серьезная проблема, с которой придется столкнуться разработчикам технологии — это обеспечение стабильности катализатора в жестких гидротермальных условиях гидропереработки продуктов ожигения углей. Как уже отмечалось, основным продуктом гидропереработки продуктов ожигения углей является вода, а так как носителем большинства катализаторов гидропереработки нефтяных фракций служит оксид алюминия, то возникает опасность потери устойчивости данного носителя при высокой температуре в присутствии паров воды. Однако эта проблема достаточно легко разрешима, поскольку в настоящее время известно большое количество термостойких материалов, пригодных для использования в качестве носителей для катализаторов.

Третья проблема, на которую следует обратить внимание, связана с сульфидным состоянием активного компонента катализаторов гидропереработки нефтяных фракций [7, 8]. Очевидно, что именно данный тип каталитических систем наиболее пригоден и для решения задачи гидропереработки сырья угольного происхождения. Существует мнение, что в условиях функционирования сульфидных катализаторов — восстановительная атмосфера и недостаток связанной серы в сырье — активный компонент этих катализаторов может восстанавливаться, что будет приводить к дезактивации катализаторов. Однако опыт последних лет свидетельствует о том, что даже в условиях глубокой гидроочистки моторных топлив от серы (на уровне нескольких ppm для легких бензинов, до 40–50 ppm для дизельного топлива) катализаторы устойчиво работают продолжительное время (годы). Кроме того, в сырье угольного происхождения практически всегда присутствуют серосодержащие соединения, которые также необходимо удалять из конечного продукта.

Наконец, еще одна проблема, которая неизбежно встает при разработке любой технологии — это стоимость расходуемых материалов и веществ, в данном случае водорода. Дело в том, что на переработку 1 т продуктов ожигения углей может расходоваться до 50 кг водорода. На нефтеперерабатывающих предприятиях потребность в водороде решается за счет риформинга бензиновых фракций, однако уже в настоящее время некоторые нефтеперерабатывающие заводы испытывают дефицит водорода. Совершенно очевидно, что завод по гидропереработке сырья



Хроматограмма продукта гидропереработки жидких продуктов полукоксования сапропелитов Таймыльского месторождения (условия гидропереработки: давление водорода 20 атм, температура 300 °С).

Анализ выполнен методом жидкостной капиллярной хроматографии В.А. Уткиным

угольного происхождения должен иметь самостоятельный цех по производству водорода или водородсодержащего газа. Весьма привлекательной представляется возможность использования для целей гидропереработки синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$), поскольку в этом случае монооксид углерода может быть также вовлечен в переработку сырья с получением конечного продукта CO_2 . Однако это несомненно перспективное направление требует дополнительного исследования.

Обозначенные проблемы лишней раз подчеркивают актуальность постановки крупномасштабной задачи комплексной переработки сырья угольного происхождения в компоненты моторных топлив. Особенно это касается регионов, где источники дешевой нефти ограничены или недоступны, а запасы углей низкой степени метаморфизма огромны. В первую очередь это относится к районам Кузбасса и Канско-Ачинского угольного бассейна.

В заключение отметим кратко результаты поисковых исследований по гидропереработке жидких продуктов полукоксования сапропелитов Таймыльского месторождения, выполненных в Институте катализа СО РАН. Данные ^{17}O ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о практическом отсутствии кислородсодержащих соединений в продукте гидропереработки. Хроматограмма продукта, полученного в результате нагрева жидкого продукта полукоксования в присутствии сульфидного катализатора $(\text{Co}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок), показывает, что основные по интенсивности пики принадлежат парафиновым углеводородам. Предшествующие им пики, отвечающие компонентам с молекулярной массой на две единицы меньше, принадлежат олефиновым углеводородам, а в промежутке между основными пиками находятся ароматические углеводороды. Таким образом, из хроматограммы следует, что гидрогенизат представляет собой смесь углеводородов различного строения, которые входят в состав бензиновых ($\text{C}_5\text{-C}_8$) и керосиновых ($\text{C}_7\text{-C}_{14}$)

фракций, а также дизельного топлива (C_{10+}). Очевидно, что полученные фракции после ректификации могут быть использованы для соответствующих целей.

Представленный краткий анализ существующего положения дел в области получения синтетического жидкого топлива из продуктов ожигания углей низкой степени метаморфизма позволяет сделать весьма оптимистический прогноз относительно перспективности работ в этом направлении. Существующие тенденции развития топливно-энергетического комплекса свидетельствуют об актуальности возвращения к известным технологиям производства синтетического жидкого топлива из углей, но разработанным на более высоком научном и технологическом уровне.

Работа выполнена в рамках Комплексного интеграционного проекта СО РАН № 100 «Сапропелитовые угли Сибири».

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев Л.С., Марченко О.В., Филиппов С.П. Энергия, 2001, № 11, с. 2–11.
2. Патент Австрии № 71298, 26.06.1916.
3. Патент США № 1391664 (27.09.1921).
4. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990.
5. Нестеренко Л.Л., Бирюков Ю.В., Лебедев В.А. Основы химии и физики горючих ископаемых. Киев: Вища Школа, 1987.
6. Кузнецов Т.Д. Энергохимическое использование горючих сланцев. М.: Энергия, 1978.
7. Старцев А.Н., Захаров И.И. Успехи химии, 2003, т. 72, № 6, с. 579–601.
8. Старцев А.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т. 7, с. 433–442.