

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-20-32

УДК (66.092.094.25.097+66.061):552.57

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЖИЖЕНИЕ УГЛЕЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

#### ЧАСТЬ 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЕЙ

### CATALYTIC LIQUEFACTION OF COALS – A PROMISING WAY TO PRODUCE MOTOR FUELS AND VALUABLE CHEMICAL COMPOUNDS. PART 1. PRINCIPAL METHODS OF COAL LIQUEFATION

**Петров Иван Яковлевич**<sup>1</sup>,

канд. хим. наук, научный сотрудник, e-mail: ipetrov@kemcity.ru

**Ivan Y. Petrov**<sup>1</sup>, C. Sc. in Chemistry, Research Scientist,

**Ушаков Константин Юрьевич**<sup>2</sup>,

старший преподаватель, e-mail: as1sa2@mail.ru

**Konstantin Y. Ushakov**<sup>2</sup>, Senior Lecturer,

**Богомолов Александр Романович**<sup>2,3</sup>,

доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой,

ведущий научный сотрудник, e-mail: barom@kuzstu.ru

**Alexander R. Bogomolov**<sup>2,3</sup>, Dr. Sc. in Engineering, Professor,

Head of the Department, Leading Research Scientist,

**Трясунов Борис Григорьевич**<sup>1,2</sup>,

доктор хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник,

e-mail: btryasunov@mail.ru

**Boris G. Tryasunov**<sup>1,2</sup>, Dr. Sc. in Chemistry, Professor,

Leading Research Scientist

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский проспект, 18

<sup>1</sup>Institute of Coal Chemistry & Chemical Materials Science, Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS, 18 Sovietyky Ave., Kemerovo 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>2</sup>T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 Vessennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>3</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1

<sup>3</sup>Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, 1 Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

#### **Аннотация:**

*В обзоре кратко рассмотрены основные направления и способы переработки углей в жидкие продукты (пиролиз, экстракция растворителями, не прямое и прямое ожижение). Сопоставлены основные характеристики процессов прямого (DCL) и непрямого (ICL) ожижения углей. Отмечаются преимущества, недостатки и необходимость развития и совершенствования технологий прямого ожижения углей в среднесрочной перспективе. Перспективность промышленной реализации процессов*

прямого ожижения угля подтверждается успешной эксплуатацией в течение уже более 10 лет демонстрационной установки *Shenhua Group* в г. Ордос (Внутренняя Монголия, КНР) мощностью примерно 1 млн т угля/год. Вместе с тем подчеркивается, что, несмотря на более высокую термическую эффективность и обнадеживающие экономические показатели, жидкие фракции, выделяемые в DCL-процессах из продуктов превращения углей, требуют, как правило, дополнительной очистки от примесей серы, азота или ароматических соединений, прежде чем они могут быть использованы в качестве товарных моторных топлив или сырья для получения ценных химических соединений.

**Ключевые слова:** угли, пиролиз, экстракция, непрямое ожижение углей, прямое ожижение углей, водорододonorный растворитель, гидрообработка.

**Abstract:**

This review briefly discusses the main directions and methods for coal conversion into liquid products (pyrolysis, solvent extraction, indirect and direct liquefaction). The main characteristics of direct (DCL) and indirect (ICL) coal liquefactions are compared. The advantages, disadvantages and need to develop and improve the technologies of direct coal liquefaction in the medium term are noticed. Prospects for industrial implementation of direct coal liquefaction processes are confirmed by the successful operation for more than 10 years of the *Shenhua Group* demonstration plant in Ordos (Inner Mongolia, China) with a capacity of about 1 million tons of coal/year. At the same time, it is emphasized that, despite the higher thermal efficiency and encouraging economic indicators, liquid fractions distilled from coal conversion products in DCL processes, as a rule, require additional purification from sulfur, nitrogen and aromatics impurities before they can be used as commercial motor fuels or as feedstocks for obtaining valuable chemical compounds.

**Key words:** coals, pyrolysis, extraction, indirect coal liquefaction, direct coal liquefaction, hydrogen donor solvent, hydrotreatment.

**Введение**

Уголь как энергетическое и химическое сырье вносит значительный вклад в построение современной цивилизации. Объем только промышленно разрабатываемых месторождений угля составляет почти 700 миллиардов тонн, которых при нынешних темпах добычи хватит

более чем на 100 лет (аналогичные цифры для ресурсов нефти и природного газа составляют 42 года и 58 лет, соответственно), а прогнозируемых мировых запасов угля, по оценкам некоторых экспертов, может хватить человечеству почти на 1800 лет [1]. Уже с середины XIX века, т.е. с начала индустриальной эры развития человечества, доля угля в мировом потреблении энергии непрерывно

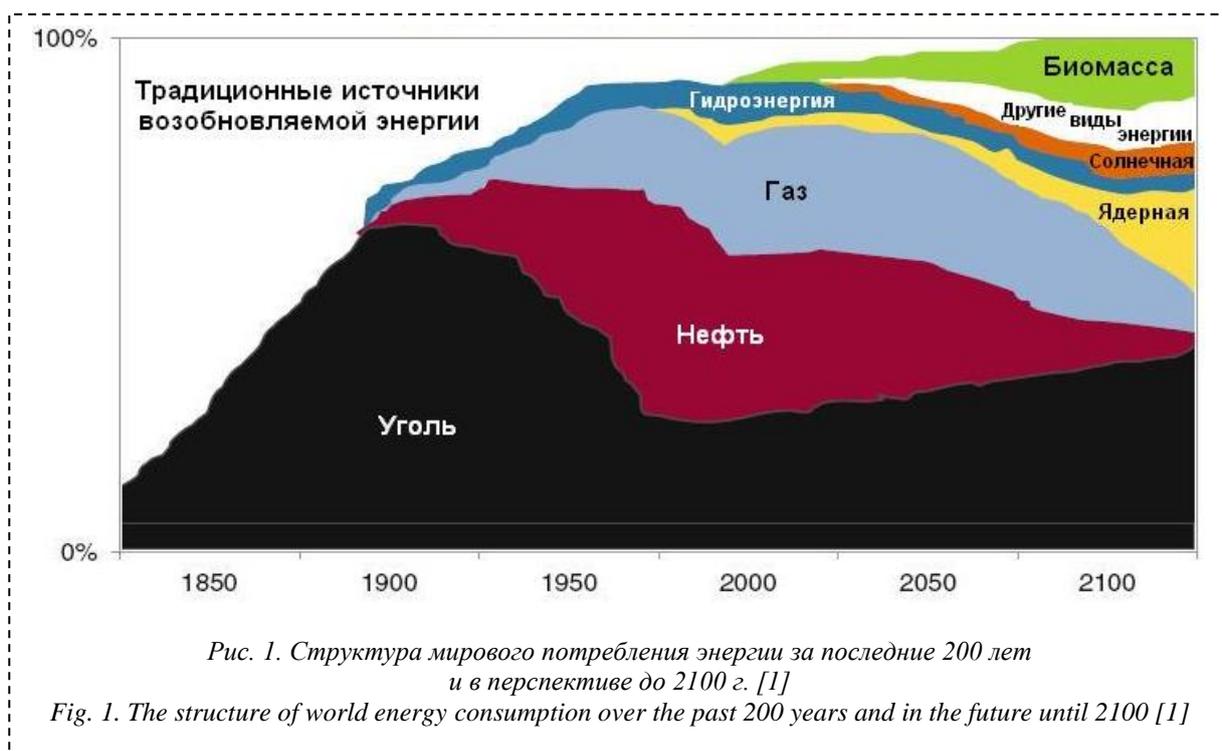


Рис. 1. Структура мирового потребления энергии за последние 200 лет и в перспективе до 2100 г. [1]

Fig. 1. The structure of world energy consumption over the past 200 years and in the future until 2100 [1]

росла и к началу XX века достигла 60%, занимая ведущее место среди различных источников энергии. В последующие десятилетия бурное развитие добычи нефти и природного газа значительно снизили вклад угля в мировой баланс энергопотребления (до менее чем 30% к началу XXI века [1, 2]). Однако, по прогнозам Всемирного Института угля (World Institute of Coal) [1], во второй половине XXI доля угля в структуре мирового потребления энергии существенно возрастет, тогда как доля нефти и природного газа при этом резко уменьшится, в первую очередь, вследствие ожидаемого истощения запасов и повышения стоимости разработки месторождений жидких и газообразных углеводородов, а также за счет увеличения вклада в энергопотребление

как было отмечено выше, намного превосходят разведанные запасы нефти и газа.

Процессы ожигения угля (Coal-to-Liquids или CTL-процессы) – это процессы, используемые для превращения угля или иного твердого топлива в заменитель типичных жидких топлив, таких как дизельное топливо, бензин или мазут [2, 3-6]. С химической точки зрения ожигение угля – это превращение отдельных групп его макромолекулярных структур в более мелкие углеводородные фрагменты или молекулы других жидких соединений, которые затем направляются на разделение по различным классам или молекулярным массам путем дистилляции. Ожигение угля исторически разрабатывалось и практиковалось в странах, в которых

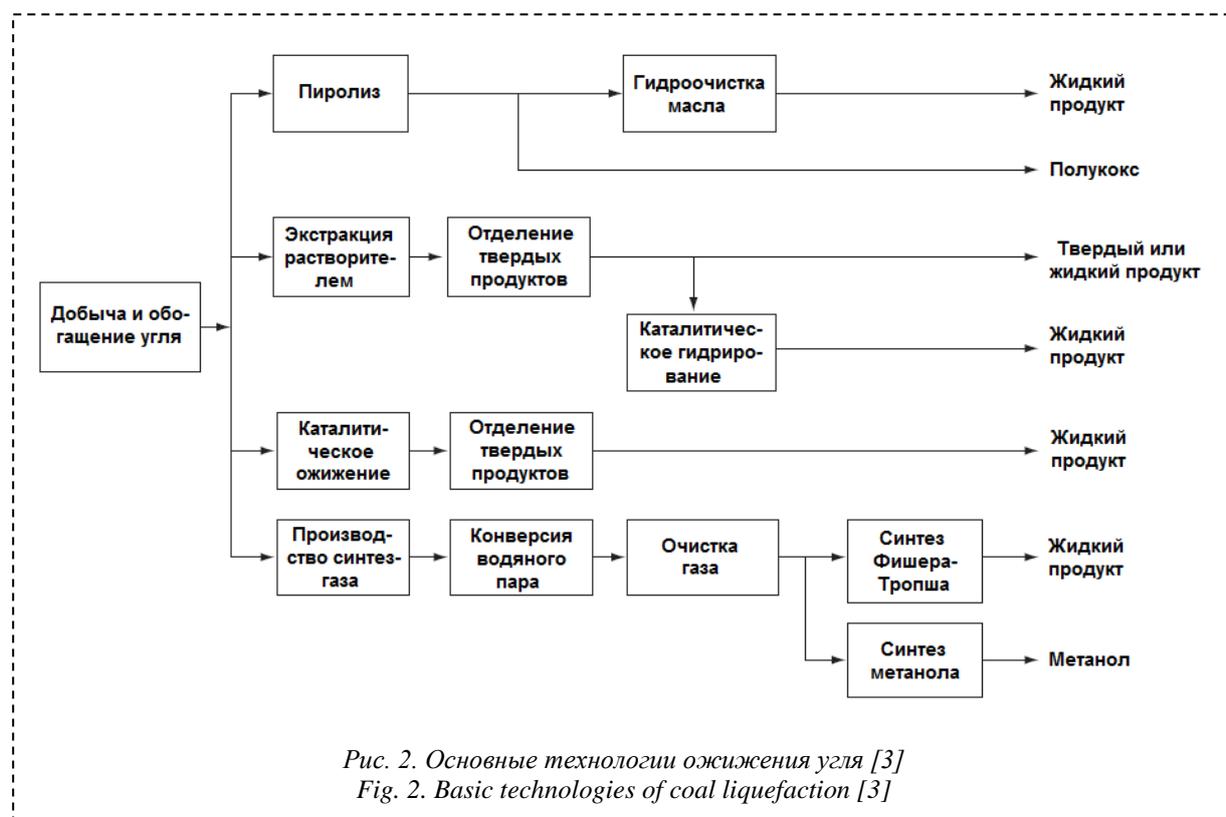


Рис. 2. Основные технологии ожигения угля [3]  
Fig. 2. Basic technologies of coal liquefaction [3]

возобновляемых источников энергии (рис. 1). Неизбежное в связи с этим сокращение поставок на мировые рынки ископаемых жидких и газообразных углеводородов может привести в будущем к существенному их дефициту и росту цен на углеводородное сырье и продукты его переработки, а высокая зависимость современной промышленности от добычи и поставок нефтяных продуктов создает многочисленные риски для устойчивого развития мировой экономики, что усиливает интерес исследователей к поиску альтернативных видов сырья для получения жидкого топлива. Одним из наиболее очевидных и реалистичных способов решения данной проблемы является перевод в жидкое состояние ископаемых твердых топлив [2, 3], мировые запасы которых,

отсутствовали стабильные поставки нефти, таких как Германия (в годы Второй мировой войны) или Южная Африка (с начала 1970-х годов). Технология, используемая при ожигении угля, довольно старая, и впервые она была применена еще в девятнадцатом веке для обеспечения газом внутреннего освещения. Однако ожигение угля может получить более широкое применение в будущем для производства «искусственной нефти» (сырья для получения моторных топлив и химических соединений), а также для энергетических целей, если поставки традиционной сырой нефти будут существенно уменьшены или вообще прекращены [3-5]. Другим важным обстоятельством, которое в будущем может оказать серьезное влияние на развитие

Таблица 1. Характеристики промышленных процессов пиролиза и гидропиролиза [3]  
 Table 1. Characteristics of commercial processes of pyrolysis and hydrolyrolysis [3]

Процесс	Разра- ботчик	Тип реактора	Темпер- а-тура (°C)	Давление (МПа)	Время контакта	Выход продуктов (масс.%)		
						Полу- -кокс	Жид- кие	Газооб- -разные
Lurgi- Ruhrgas	Lurgi- Ruhrgas	Механичес- кий миксер	450-600	0,103	20 с	45-55	15-25	30
COED	FMC	Множест- венный псевдоожиг- женный слой	290-815	0,138- 0,172	1-4 ч	60,7	20,1	15,1
Occidental Coal Pyrolysis	Occiden- tal	Увлечен- ный поток	580	0,103	2 с	56,7	35,0	6,6
Toscoal	Tosco	Реторта	425-540	0,103	5 мин	80-90	5-10	5-10
Clean Coke	US Steel	Псевдоожиг- женный слой	650-750	0,690- 1,034	50 мин	66,4	13,9	14,6
Union Carbide Corporation	Union Carbide	Псевдоожиг- женный слой	565	6,895	5-11 мин	38,4	29,0	16,2

процессов ожигения твердых топлив, является тот факт, что при сжигании угля выделяется значительно большее количество выбросов углекислого газа, чем при сжигании нефти и природного газа; это связано с существенно более низким атомным отношением водород/углерод ( $H/C \leq 1$ ) в угле по сравнению с нефтью ( $H/C \sim 2$ ) и природным газом ( $H/C = 4$ ) [5]. Учитывая растущую концентрацию углекислого газа в атмосфере Земли и ее последствия для изменения климата, это также может служить дополнительным аргументом в пользу разработки и внедрения процессов превращения угля в жидкое топливо.

В этой серии обзорных статей нами предпринята попытка обобщить накопленные к настоящему времени сведения по процессам ожигения углей и влиянию различных факторов на превращения твердых горючих ископаемых в жидкие продукты, а также оценить перспективы практической реализации разработанных технологий производства моторных топлив и ценных химических соединений из продуктов ожигения угольного сырья.

#### Известные технологии ожигения угля

Основные технологии ожигения угля (рис. 2) в целом можно условно разделить на четыре категории [2, 3-7]: 1) *пиролиз*, 2) *экстракция растворителем (термическое растворение)*, 3) *каталитическое прямое ожигение (Direct Coal Liquefaction или DCL)* и 4) *непрямое ожигение*

(Indirect Coal Liquefaction или ICL) угля через промежуточное получение синтез-газа ( $CO+H_2$ ).

#### Пиролиз

В процессах *пиролиза* уголь нагревают в отсутствие воздуха (или кислорода) до температур выше  $400^\circ C$ , что приводит к превращению его в газы, жидкости и высокоуглеродистый остаток (полукокс) [3, 6-9]. Поскольку уголь является материалом, дефицитным по водороду, в ходе его термообработки протекают процессы меж- или внутримолекулярного переноса водорода, что в результате позволяет получать относительно богатые водородом газы и жидкости. Подобные процессы можно осуществлять также в присутствии водорода; тогда их называют процессами *гидропиролиза* или *гидрокарбонизации*. Состав и относительные количества образующихся продуктов здесь во многом зависят от выбора технологических параметров процесса, таких как скорость нагрева, давление, время пребывания угля (и продукта его превращений) в зоне реакции, размер частиц угля и конфигурация реактора. В таблице 1 представлены характеристики некоторых из наиболее известных процессов пиролиза и гидропиролиза, реализованных в промышленном масштабе [3].

К сожалению, количество образующегося полукокса в этих процессах, как правило, превышает 45% от массы исходного угля, что заметно снижает выход жидких продуктов (обычно он составляет не более 30-35%). Кроме того,

Таблица 2. Характеристики промышленных процессов экстракции углей растворителями [3]  
Table 2. Characteristics of commercial processes for coal extraction with solvents [3]

Процесс	Разработчик	Тип реактора	Температура (°С)	Давление (МПа)	Время контакта (ч)
Consol Synthetic Fuel (CSF)	Conoco	Проточный реактор с мешалкой	400	1,03-3,10	< 1
Solvent-Refined Coal (SRC)	Pittsburgh and Midway Mining Co.	Реактор со струйным слоем	450	6,89-10,34	< 1
Solvent-Refined Lignite (SRL)	University of North Dakota	Реактор со струйным слоем	370-480	6,89-20,68	1,4
Costeam	ERDA	Проточный реактор с мешалкой	375-450	13,79-27,58	1-2
Exxon Donor Solvent (EDS)	Exxon Research and Engineering Co.	Реактор со струйным слоем	425-480	10,34-13,79	0,25-2,00

получаемые жидкие фракции требуют дальнейшей глубокой обработки, прежде чем они могут быть использованы в качестве товарных моторных топлив или химических продуктов.

Поэтому такие процессы обычно рассматриваются как весьма неэкономичный или малоэффективный метод получения жидких продуктов из угля [3, 6-9].

#### *Экстракция растворителем (термическое растворение)*

Процессы экстракции растворителем или термического растворения угля – это процессы, в которых уголь смешивают с органическим растворителем, способным осуществлять перенос водорода от растворителя к углю при температурах до 500°С и давлениях до ~ 34,5 МПа [3, 7]. В качестве таких органических растворителей (которые называют *водорододонорными*) обычно используются гидроароматические соединения (тетралин, гидронафталин и т. д.), но часто применяются жидкие ароматические продукты, получаемые при переработке угля. Общий результат – увеличение (по сравнению с процессами пиролиза) степени конверсии угля, превращаемого в низкомолекулярные, то есть растворимые, продукты. Процессы экстракции жидким растворителем уникальны тем, что они опираются преимущественно на донорный водород растворителя, причем первичные продукты конверсии угля превращаются в жидкие дистилляты, как правило, на второй стадии данной технологии посредством каталитической гидрообработки первичных продуктов ожижения [4]. В ходе экстракционной обработки угля может также использоваться молекулярный водород, который обычно применяется (под давлением) на

отдельной стадии гидрогенизации растворителя перед процессом экстракции. Такой водород может быть получен как из непрореагировавшего угля, так и из исходного угля или из побочных газообразных продуктов его переработки [3].

Процессы высокотемпературной экстракции угля растворителем были разработаны в трех различных технологических конфигурациях: (1) экстракция в отсутствие водорода, но с использованием рециркулируемого растворителя, который гидрируется на отдельной стадии процесса, (2) экстракция в присутствии водорода рециркулируемым растворителем, который перед экстракцией не подвергается гидрированию, и (3) экстракция в присутствии водорода с использованием рециркулируемого растворителя, подвергаемого перед экстракцией предварительному гидрированию (таблица 2). В каждой из этих концепций в качестве рециркулируемого растворителя успешно используются дистилляты технологических «угольных» жидкостей, которые непрерывно регенерируются в ходе процесса. Экстракция растворителем может также проводиться и в более мягких условиях, но при этом образующиеся продукты часто представляют собой твердые вещества с высоким содержанием азота или тяжелые жидкости с низким содержанием легких фракций и газов. Более жесткие условия экстракции, как правило, повышают эффективность удаления серы и азота с получением «более легких» жидких продуктов, которые лучше поддаются последующей переработке [3].

Эффективность процессов экстракции сильно зависит от характеристик исходного угольного сырья (чем выше отношение Н/С в угле, тем лучше), а также от свойств используемого

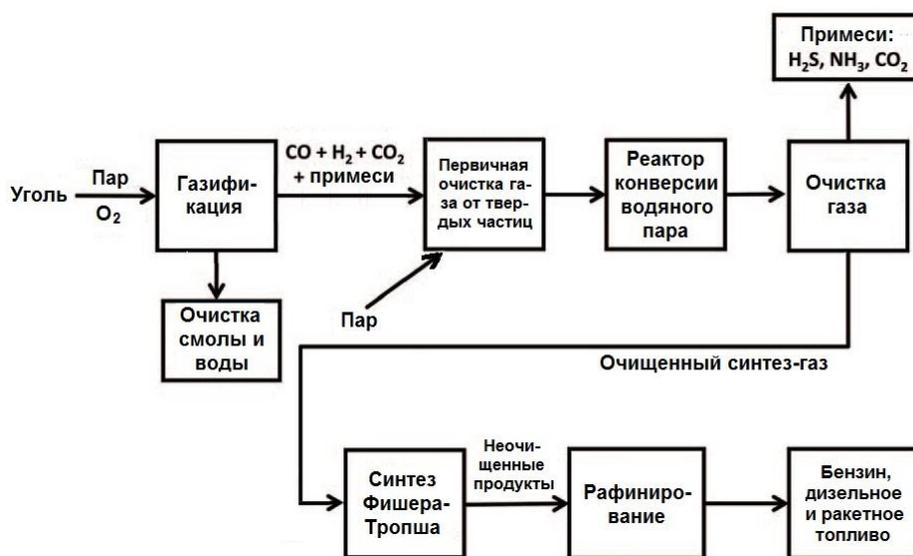
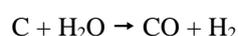


Рис. 3. Блок-схема процессов непрямого ожигения углей (ICL) [4]  
 Fig. 3. A schematic view of indirect coal liquefaction (ICL) processes [4]

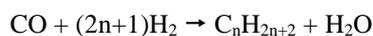
водорододonorного растворителя; в частности, гидроароматические растворители (такие как тетралин или 9,10-дигидроантрацен), легче отдающие водород углю, здесь более предпочтительны. Относительно новым аспектом экстракционных технологий ожигения углей является использование в них в качестве технологического «растворителя» битума и/или тяжелых нефтей. Такие технологии фактически представляют собой совместную переработку угля с разнообразным сырьем на нефтяной основе (например, тяжелыми маслами), и в последнее время эти процессы привлекают все большее внимание. Является ли подобный вариант совместной обработки средством получения большего количества жидкости или уголь здесь должен выступать в качестве поглотителя металлов и азотных соединений нефтяного сырья, – все это зависит от условий процесса.

#### Непрямое ожигение

Другая категория процессов ожигения основана на концепции *непрямого* (или *косвенного*) *ожигения* угля (рис. 3). Непрямое ожигение угля (метод ICL) включает двухступенчатую операцию его конверсии, в ходе которой уголь сначала газифицируется (обычно путем реакции с паром и кислородом) при умеренном давлении и температурах, превышающих 800°C, с образованием так называемого синтез-газа, состоящего в основном из смеси монооксида углерода и водорода по реакции:

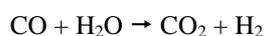


Затем газовый поток очищается (для удаления серы, азота и любых твердых частиц), его состав модифицируют, чтобы получить требуемое соотношение  $H_2$  и  $CO$ , после чего он на стадии синтеза Фишера-Тропша каталитически превращается в смесь жидких углеводородных продуктов (бензина, дизельного и реактивного топлива): по реакции [3, 4, 6, 7, 10-12, 21]:



В ходе этой стадии образуются в основном алифатические соединения с низкой и средней температурой кипения; настоящие коммерческие цели здесь сосредоточены на подборе условий процесса, которые приводят к формированию углеводородов линейного строения. Этому процессу должно способствовать высокое давление и относительно низкая температура реакции. На практике реакцию Фишера-Тропша проводят при температурах 200-350°C и давлениях ~ 0,5-27,6 МПа; соотношение  $H_2/CO$  обычно составляет ~ 2,2-2,5:1.

Поскольку для стадии производства углеводородных жидкостей может потребоваться до трех объемов  $H_2$ , желаемый уровень водорода может быть достигнут путем дополнительного превращения синтез-газа по реакции конверсии водяного пара:



Технологии непрямого ожигения угля с получением углеводородов по методу Фишера-Тропша к настоящему времени в промышленном масштабе реализованы только в ЮАР компанией

Таблица 3. Характеристики промышленных процессов прямого ожижения углей [3]  
Table 3. Characteristics of commercial processes for direct coal liquefaction [3]

Процесс	Разработчик	Реактор	Катализатор	Температура (°C)	Давление (МПа)
<i>(а) Процессы каталитического ожижения</i>					
H-Coal	Hydrocarbon Research, Inc.	Реактор с кипящим слоем	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	15,51-20,68
Synthoil	ERDA	Реактор с неподвижным слоем	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	13,79-27,58
CCL	Gulf	Реактор с неподвижным слоем	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	13,79
Multistage	Lumus	Реактор с расширенным слоем	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400-430	6,89
<i>(б) Процессы каталитического гидрирования</i>					
Bergius	Bergius	Реактор со струйным слоем	Оксид железа	480	20,68-68,95
Университет Юта	Университет Юта	Реактор с увлеченным слоем	ZnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub>	500-550	10,34-17,24
Schroeder	Schroeder	Реактор с увлеченным слоем	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	500	13,79
Zinc Chloride	Conoco	Жидкофазный процесс	ZnCl <sub>2</sub>	360-440	10,34-24,13

South African Coal, Oil, & Gas Corp. [Suid-Afrikaanse Steenkool-, Olie- en Gasmaatskappy Ltd. (SASOL)]. Первый завод SASOL I был запущен в 1955 году с проектной мощностью ок. 800 м<sup>3</sup> синтез-газа/день. Затем были введены в эксплуатацию еще два завода: SASOL II в 1980 году и SASOL III в 1982 году. Мощность каждого из них составляет ок. 8000 м<sup>3</sup> синтез-газа/день. В 1998 и 1999 годах старые реакторы Фишера-Тропша на предприятиях SASOL II и SASOL III были заменены на реакторы SASOL Advanced Synthol; в результате этого и других технологических усовершенствований мощность данных заводов увеличилась примерно на 20% при одновременном снижении эксплуатационных расходов [21]. В последние годы ведется также строительство нескольких крупных предприятий по непрямому ожижению угля в КНР производительностью от 1 до 4 млн т угля/год [12].

Следует отметить, что и сам синтез-газ является высококалорийным газообразным энергетическим топливом, который может использоваться в качестве энергетического сырья как в самой технологии непрямого ожижения угля, так и для других применений [3, 4, 6, 7, 10-12]. Помимо энергетических целей, синтез-газ из угля можно также использовать и для производства различных химических продуктов, включая аммиак, а также (используя реакции оксосинтеза) метанол, диметиловый эфир, искусственный ангидрид и

другие оксигенаты [3, 11, 21]. Хотя все топлива и химические вещества, получаемые методом ICL, являются по своей природе чистыми продуктами, практически не содержащими азот, серу, а также примеси тяжелых металлов и ароматических соединений, и при этом сама технология характеризуется относительно небольшими выбросами вредных веществ, метод ICL представляет собой довольно сложную многоступенчатую технологию, использующую огромное количество пара для превращения угля в синтез-газ, что требует значительных затрат энергии [6].

#### *Прямое ожижение*

Однако уголь может также реагировать с водородом напрямую с разрывом C-C-связей и удалением гетероатомов (O, N и S) в присутствии различных каталитических добавок (соединений железа, молибдена, цинка и других металлов); такие технологии раньше назывались *гидрированием углей*, а сейчас, с учетом того, что эти процессы в большинстве своем осуществляют в присутствии органических растворителей (доноров водорода) и катализаторов, их чаще объединяют под терминами *прямое ожижение* или *каталитическое прямое ожижение углей* [2, 3-7, 13-16].

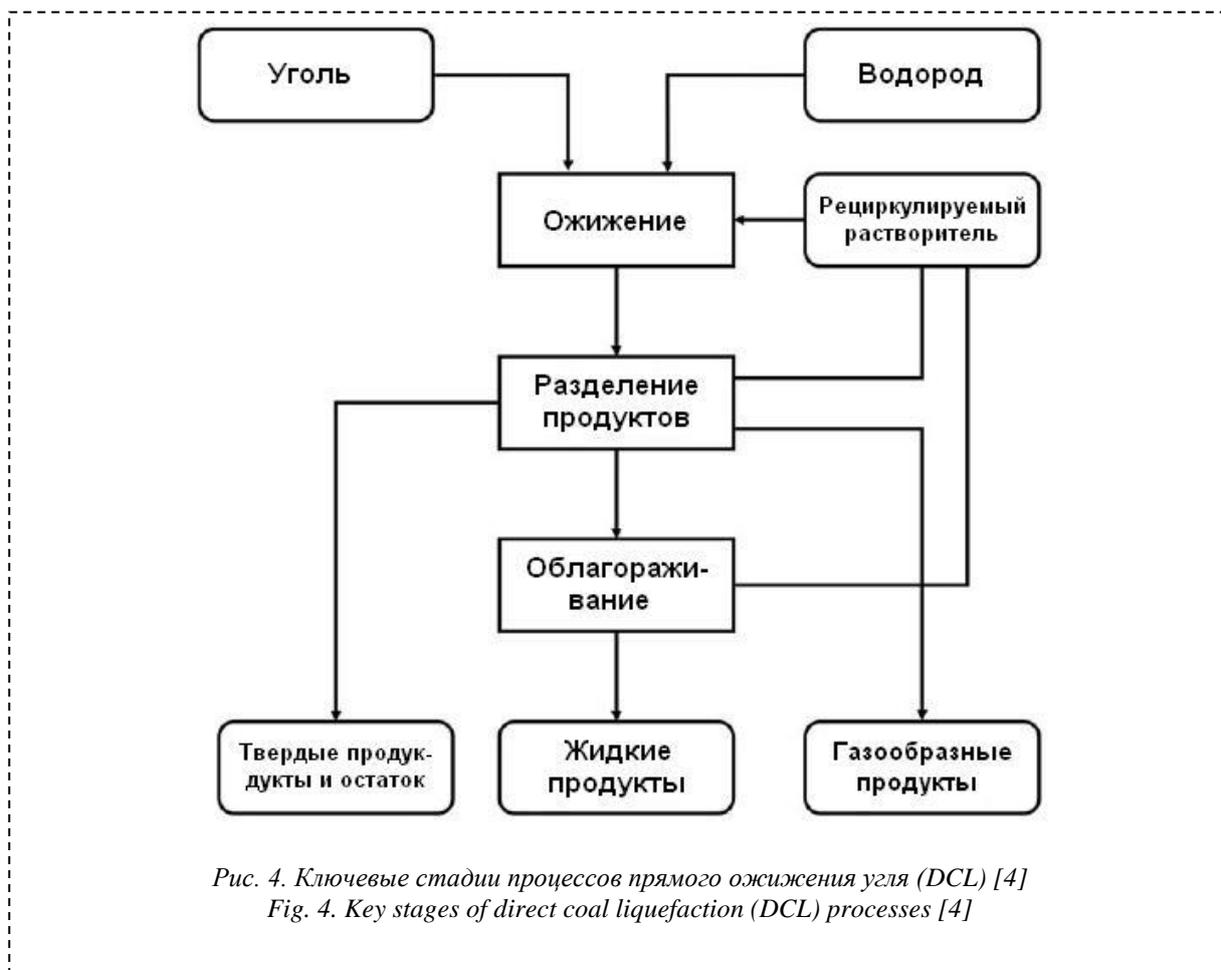


Рис. 4. Ключевые стадии процессов прямого ожижения угля (DCL) [4]  
 Fig. 4. Key stages of direct coal liquefaction (DCL) processes [4]

Эта категория процессов (или метод DCL) использует, как правило, концепцию каталитического ожижения, в которой подходящий катализатор способствует присоединению водорода к углю. Характеристики некоторых промышленных каталитических процессов прямого ожижения углей приведены в таблице 3. Такие процессы обычно требуют жидкой среды с распределенным катализатором, но могут также проводиться в реакторе с неподвижным слоем. Они протекают при температурах 400-500°C и давлениях ~ 7-27 МПа [3-7, 13-16]. Кроме того, в ряде схем катализатор диспергируется на поверхности угля, после чего комбинированная система уголь-катализатор может быть введена в реакционную зону. Указанные процессы можно также рассматривать как процессы термического растворения углей или их экстракции растворителями в присутствии катализаторов. При этом в некоторых вариантах технологии прямого ожижения отсутствует необходимость добавления к реагирующей системе растворителя-донора водорода (и последующей стадии его регидрирования), но сохраняется потребность в достаточном количестве расходуемого молекулярного водорода. Подобные процессы, в которых уголь и катализатор находятся в тесном контакте в присутствии газообразного водорода, но в отсутствие водорододонорного растворителя,

иногда называют твердо-газовой *каталитической гидрокарбонизацией* или *сухим гидрированием угля*. Их основными особенностями являются (1) быстрый нагрев до температур порядка 450-600°C, (2) короткое время пребывания и (3) охлаждение выходящего потока реактора. Вместо использования системы подачи суспензии уголь здесь увлекается быстро движущимся потоком водорода и находится в реакционной зоне обычно в течение менее 20 с при 500°C и 13,79 МПа [3].

Ключевые стадии процессов DCL изображены на рис. 4. Образующиеся в DCL жидкости обладают гораздо более высоким качеством по сравнению с жидкими продуктами пиролиза угля и в ряде случаев могут быть использованы без дальнейшей обработки как при производстве электроэнергии, так и в различных химических процессах в качестве синтетической «нефти» для получения моторных топлив и ценных химических соединений. Однако, учитывая жесткие требования по содержанию серы, фактических смол, ароматических соединений, а также другие показатели бензина, реактивных и дизельных топлив, в DCL-процессах за одну стадию, как правило, практически невозможно конвертировать уголь в товарные виды жидкого топлива. Как и в случае синтеза Фишера-Тропша, для производства такого рода продукции требуется дополнительная доочистка (гидрообработка)

Таблица 4. Сравнение различных технологических конфигураций процессов ожижения угля [17]  
Table 4. Comparison of various technological configurations for coal liquefaction processes [17]

Показатели	Процессы			
	DCL	ICL с рисайклом	ICL за один проход	Гибридный DCL/ICL
Расход угля (т/день в пересчете на сухое топливо)	23,027	29,307	34,450	23,146
Продукты (баррель/день):				
Дизельное топливо	45,812	47,687	47,687	46,750
Нафта	18,863	22,313	22,313	20,591
Сжиженный нефтяной газ	5,325	0	0	2,660
Сумма	70,000	70,000	70,000	70,000
Производство электроэнергии (МВт)	0	399	1,139	45
Термическая эффективность (%)	60.1	48.4	47.4	58.7
Выход продуктов (баррелей на 1 т сухого угля)	3.04	2.39	2.03	3.02
Заводское производство CO <sub>2</sub> (кг CO <sub>2</sub> /1 баррель продукта)*	434	706	894	458

\* Приблизительно 80% CO<sub>2</sub> в концентрированной форме может быть уловлено и утилизировано.

получаемых углеводородных фракций. Поэтому в большинстве современных технологических схем процессов прямого ожижения применяется многостадийная (2-х или даже 3-х-стадийная) последовательная обработка жидких фракций, выделяемых из продуктов превращения угля, прежде чем они могут быть использованы в качестве товарных моторных топлив или сырья для производства ценных химических соединений.

Согласно оценкам Международного энергетического агентства (IEA), в настоящее время процессы получения жидких продуктов из угля могут составить конкуренцию процессам нефтепереработки лишь при цене выше 40-50 USD за баррель нефти [1]. С целью успешного соперничества с нефтеперерабатывающими предприятиями компании Headwaters Inc. и Axens недавно организовали стратегический альянс для обеспечения единого источника решения по производству синтетического топлива путем прямого ожижения угля (DCL) как в виде отдельной технологии, так и в сочетании ее с переработкой тяжелых нефтяных остатков или биомассы [17]. Обе компании объединили свои технологии и лицензионную деятельность для осуществления проектов по превращению угля в жидкие продукты (coal-to-liquids – CTL) в различных странах мира.

Компании используют два подхода к превращению угля в синтетическое жидкое топливо: прямое ожижение угля и гибридный процесс, сочетающий преимущества прямой (DCL) и непрямой (ICL) технологии получения жидких продуктов. Сравнительные показатели различных вариантов технологий ожижения угля представлены в таблице 4. В процессе DCL получают специфицированное дизельное топливо

и высокооктановую нафту, тогда как гибридный процесс DCL/ICL позволяет производить бензин премиум-класса и дизельное топливо с минимальной степенью очистки. Опираясь на многолетний опыт работы с DCL и базу данных по широкому спектру углей, обе компании продолжали в последнее время совершенствовать свои технологии, увеличивая выход жидких углеводородов, повышая энергоэффективность, снижать производственные затраты и уменьшать вредное воздействие на окружающую среду (выбросы CO<sub>2</sub> и сточные воды) [17].

Представители компаний утверждают [17], что по сравнению с ICL процесс DCL позволяет добиться:

- 30%-го снижения капитальных затрат на строительство завода сопоставимых размеров;
- на 50% больше выхода жидких продуктов на 1 тонну угля;
- на 50% меньше выбросов CO<sub>2</sub>, производимых установкой (практически весь образующийся CO<sub>2</sub> можно улавливать, что позволяет повысить выход жидких продуктов);
- вдвое меньшего расхода воды;
- 25%-го прироста значений термического КПД;
- более сбалансированного расхода энергии – нет необходимости генерировать избыточную энергию.

В последние годы достигнуты значительные успехи в повышении выхода жидких углеводородов при ожижении углей методом DCL (до ~ 4 баррелей на тонну угля) [14]. Тем не менее, при текущих ценах на нефть технологиям прямого ожижения угля очень сложно конкурировать на мировом рынке с предприятиями нефтепереработки. Экономическая

конкурентоспособность процесса прямого ожижения угля во многом зависит от издержек производства, которые включают в основном затраты на сырье, эксплуатационные расходы и капитальные вложения, причем определяющим фактором стоимости рассматриваемого производства являются именно затраты на капиталовложения [18]. Вместе с тем экономические расчеты группы корейских исследователей для предприятий по ожижению угля (с производительностью по жидким продуктам ~ 50 000 баррелей в день) показывают [19], что первоначальные инвестиционные затраты для запуска ICL-процесса на 25% выше, чем это имеет место в случае DCL-процесса, тогда как первоначальная стоимость гибридной DCL/ICL-технологии всего лишь на 3% выше по сравнению с DCL-процессом. Значения NPV (чистой приведенной стоимости, характеризующей общую прибыль инвестора) оказались положительными для всех трех исследованных процессов и составили 4,720 млн долл. США, 3,811 млн долл. США и 4,255 млн долл. США соответственно для DCL-, ICL- и DCL/ICL-технологий, что подразумевает их экономическую эффективность. Рассчитанные показатели IRR (внутренней нормы рентабельности) для DCL-, ICL- и DCL/ICL-процессов оценены в размере соответственно 22,26%, 18,43% и 20,90%, а соответствующие сроки их окупаемости составили 3,3 года, 4,2 года и 3,6 года [19]. Таким образом, с экономической точки зрения процессы прямого ожижения угля можно рассматривать как достаточно перспективные и рентабельные технологии глубокой переработки угольного сырья.

Термическая эффективность различных способов ожижения углей показана в таблице 5 [16]. Основное преимущество процессов DCL и экстракции растворителями над процессами непрямого ожижения углей заключается в более высоком термическом КПД (эффективность  $\geq 60\%$ ), что, в свою очередь, означает более низкий выход  $\text{CO}_2$  в ходе реакции и соответственно меньшие выбросы парниковых газов. Обычно это объясняется более мягкими условиями

осуществления процессов прямой конверсии и экстракции [20, 21].

Однако следует соблюдать осторожность при проведении таких сравнений, так как эффективность прямого ожижения относится к частично или не полностью очищенным продуктам, в отличие от аналогичных показателей для непрямого пути переработки [4]. Также необходимо иметь в виду, что жидкие продукты процессов DCL обычно имеют соотношение Н/С порядка 1,2:1, тогда как соотношение Н/С для процессов ICL на основе синтеза Фишера-Тропша составляет порядка 2:1 [16]. Тем не менее, перспективность промышленной реализации процессов прямого ожижения угля вполне очевидна. Подтверждением этому является успешная эксплуатация в течение уже более 10 лет демонстрационной установки Shenhua Group в г. Ордос (Внутренняя Монголия, КНР) мощностью примерно 1 млн т угля/год с получением до 180 тыс. т «угольного масла» в год [22, 23]; гидрогенизационная переработка угля здесь осуществляется с использованием двух последовательных реакторов при 455°C и давлении 17.0 МПа в присутствии катализатора FeOОН с добавками серы в мольном соотношении S/Fe = 2 [23]. Эффективность процессов прямого ожижения угля может быть значительно улучшена при совместной гидрообработке углей и отходов переработки биомассы или полимеров; такие технологии активно разрабатываются компаниями Frontier Applied Sciences, Nippon Steel Chemical Co. и Synfuels China [24].

### Заключение

Уголь является широко распространенным и дешевым природным углеродсодержащим сырьем, которое может быть превращено в жидкие продукты (в качестве альтернативы нефтяному сырью) с использованием четырех основных способов термохимической обработки: 1) *пиролиза*, 2) *экстракции растворителем (термического растворения)*, 3) *каталитического прямого ожижения (DCL)* и 4) *непрямого*

Таблица 5. Термическая эффективность различных промышленных технологий ожижения углей [16]

Table 5. Thermal efficiency of various commercial technologies for coal liquefaction [16]

Способ ожижения	Процесс	Термическая эффективность (%)	
		общая	по жидким продуктам
Экстракция растворителем	SRC II	77	56
	CSF	64	50
Каталитическое прямое ожижение (DCL)	Synthoil	68	65
	H-Coal	60	55
Непрямое ожижение (ICL) (синтез Фишера-Тропша)	Sasol I	31	22
	Sasol II	35	32

ожигения (ICL).

*Пиролиз* – старейший способ получения жидких продуктов из угля, осуществляемый путем нагрева угля в отсутствие воздуха (или кислорода) до температур выше 400°C; однако обычно он характеризуется относительно невысокими показателями выхода жидких продуктов и имеет сравнительно низкую эффективность.

*Непрямое (или косвенное) ожигение* угля (ICL) предполагает полное разложение угля путем его газификации с получением смеси газообразных продуктов (преимущественно CO и H<sub>2</sub> или синтез-газа). Очищенный от серы и других примесей синтез-газ далее (на 2-й стадии переработки) подвергают конверсии в присутствии подходящих катализаторов для получения желаемых продуктов: углеводородных фракций с использованием реакций Фишера-Тропша или ценных кислородсодержащих продуктов (метанола, диметилового эфира и других оксигенатов) с помощью реакций оксосинтеза. Метод ICL представляет собой довольно сложную многоступенчатую технологию, использующую огромное количество пара для превращения угля в синтез-газ, что требует значительных затрат энергии.

В процессах *экстракции растворителем* или *термического растворения* уголь смешивают с органическим (водорододонорным) растворителем, способным осуществлять перенос водорода от растворителя к углю. Однако эффективность процессов экстракции сильно зависит от характеристик исходного угольного сырья (чем выше отношение Н/С в угле, тем лучше), а также от свойств используемого водорододонорного растворителя; в частности, гидроароматические растворители (такие, как

тетралин или 9,10-дигидроантрацен), легче отдающие водород углю, здесь более предпочтительны.

Метод *прямого ожигения* угля (DCL) использует, как правило, концепцию каталитического ожигения, в которой подходящий катализатор способствует присоединению водорода к углю. Это реализуется путем добавления водорода в угольное сырье при высоких температурах (400-500°C) и давлениях (7-27 МПа), что позволяет избежать необходимости промежуточной стадии конверсии углерода в газообразные продукты, присутствующей в технологии ICL. Образующиеся в DCL жидкости обладают гораздо более высоким качеством по сравнению с жидкими продуктами пиролиза угля и в ряде случаев могут быть использованы без дальнейшей обработки как при производстве электроэнергии, так и в различных химических процессах в качестве синтетической «нефти» для получения моторных топлив и ценных химических соединений. С целью интенсификации реакций гидрирования и обеспечения менее жестких условий конверсии угля процессы прямого ожигения, как и процессы термического растворения часто проводят в присутствии водорододонорных растворителей. Термическая эффективность DCL-процессов (КПД ≥ 60%) превосходит термическую эффективность процессов непрямого ожигения угля; однако жидкие фракции, выделяемые в DCL из продуктов превращения углей, требуют, как правило, дополнительной очистки от примесей серы, азота или ароматических соединений, прежде чем они могут быть использованы в качестве товарных моторных топлив или сырья для производства ценных химических соединений..

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schernikau L. Economics of the International Coal Trade. Why Coal Continues to Power the World. 2nd Edition. – Cham (Switzerland): Springer International Publishing AG, 2016. – 463 p.
2. Burgess Clifford C., Song C. Direct Liquefaction (DCL) Processes and Technology for Coal and Biomass Conversion. Science and Technology // Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing. – New Delhi (India): Woodhead Publ. Ltd., 2011. – P. 105-154.
3. Speight J. G. The Chemistry and Technology of Coal. 3<sup>rd</sup> Edition. – Boca Raton/London/New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. – 845 p.
4. Snape C. E. Liquid Fuels and Chemical Feedstocks // Coal in the 21st Century: Energy Needs, Chemicals and Environmental Controls (R. E. Hester and R.M. Harrison, Eds.). – London (UK): The Royal Society of Chemistry, 2018. – P. 173-197. DOI: 10.1039/9781788010115-00173.
5. Haenel M. W. Catalysis in Direct Coal Liquefaction // Handbook of Heterogeneous Catalysis. V. 6. Energy-Related Catalysis (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Eds.). 2<sup>nd</sup> Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. – P. 3023-3036. DOI: 10.1002/9783527610044.hetc0153.
6. Hook M., Aleklett K. A Review on Coal-to-Liquid Fuels and Its Coal Consumption // Int. J. Energy Res. – 2010. – V. 34. – N 10. – P. 848-864. DOI: 10.1002/er.1596.
7. Akash B. A. Thermochemical Liquefaction of Coal // Int. J. Therm. & Environ. Eng. – 2013. – V. 5. – N 1. – P. 51-60. DOI: 10.5383/ijtee.05.01.006.

8. Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J. W., Menendez R. Chemicals from Coal Coking // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – N 3. – P. 1608-1636. DOI: 10.1021/cr400256y.
9. You Q., Wu S.-Y., Y.-Q. Wu, Huang S., Gao J.-S., Shang J.-X. Product Distributions and Characterizations for Integrated Mild-Liquefaction and Carbonization of Low Rank Coals // *Fuel Process. Technol.* – 2017. – V. 156. – P. 54-61. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.09.022.
10. Zhang Y., Davis B. H. Indirect Liquefaction – Where Do We Stand? // *Catalysis*. V. 15. – Cambridge (UK): The Royal Society of Chemistry, 2000. – P. 138-184.
11. Jin E., Zhang Y., He L., Harris H. G., Teng B., Fan M. Indirect Coal to Liquid Technologies // *Appl. Catal. A*. – 2014. – V. 476. – P. 158-174. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.02.035.
12. Xu J., Yang Y., Li Y.-W. Recent Development in Converting Coal to Clean Fuels in China // *Fuel*. – 2015. – V. 152. – P. 122-130. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.059.
13. Ali A., Zhao C. Direct Liquefaction Techniques on Lignite Coal: A Review // *Chin. J. Catal.* – 2020. – V. 41. – N 3. – P. 375-389. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63492-3.
14. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., Spivey J.J. Clean Liquid Fuels from Direct Coal Liquefaction: Chemistry, Catalysis, Technological Status and Challenges // *Energy & Environ. Sci.* – 2011. – V. 4. – N 2. – P. 311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C.
15. Малолетнев А. С., Шпирт М. Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // *Рос. хим. ж.* – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 44-52.
16. De Klerk A. Coal Liquefaction and Processing // *Coal Production and Processing Technology* (Ed. by M.R. Riazi and R. Gupta). – Boca Raton (FL, USA): CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. – P. 337-362.
17. Headwaters Inc and Axens Form Direct Coal Liquefaction Alliance. – Режим доступа: <https://www.greencarcongress.com/2010/01/headwaters-inc-and-axens-form-direct-coal-liquefaction-alliance.html>. – [21 January 2010].
18. Sun Q., Fletcher J. J., Zhang Y., Ren X. Comparative Analysis of Costs of Alternative Coal Liquefaction Processes // *Energy & Fuels*. – 2005. – V. 19. – N 3. – P. 1160-1164. DOI: 10.1021/ef049859i.
19. Bae J.-S., Hwang I. S., Kweon Y.-J., Choi Y.-C., Park S. J. Economic Evaluations of Direct, Indirect and Hybrid Coal Liquefaction // *Korean J. Chem. Eng.* – 2012. V. 29. – N 7. – P. 868-875. DOI: 10.1007/s11814-011-0266-3.
20. Shobert H. H., Song C. Chemicals and Materials from Coal in the 21st Century // *Fuel*. 2002. V. 81. N 1. P. 15-32. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00203-9.
21. Kaneko T., Derbyshire F., Makino E., Gray D., M. Tamura M. Coal Liquefaction // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. V. 9. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2012. – P. 311-389. DOI: 10.1002/14356007.a07\_197.
22. Hao Z., Fei H., Hao Q., Liu L. Coal-to-Oil: China has Successfully Realized Large-Scale Industrial Production // *Acta Geol. Sin.* – 2017. – V. 91. – N 1. – P. 341-342 (Engl. Ed.). DOI: 10.1111/1755-6724.13081.
23. Burnham A. K. *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. How to Model Maturation and Pyrolysis.* – Cham (Switzerland): Springer International Publishing AG, 2017. – 315 p.
24. Higman C., Tam S. *Advances in Coal Gasification, Hydrogenation, and Gas Treating for the Production of Chemicals and Fuels* // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – N 3. – P. 1673-1708. DOI: 10.1021/cr400202m.

## REFERENCES

1. Burgess Clifford C., Song C. Direct Liquefaction (DCL) Processes and Technology for Coal and Biomass Conversion. *Science and Technology // Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing.* – New Delhi (India): Woodhead Publ. Ltd., 2011. – P. 105-154.
2. Schernikau L. *Economics of the International Coal Trade. Why Coal Continues to Power the World.* 2nd Edition. – Cham (Switzerland): Springer International Publishing AG, 2016. – 463 p.
3. Speight J.G. *The Chemistry and Technology of Coal.* 3<sup>rd</sup> Edition. – Boca Raton/London/New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. – 845 p.
4. Snape C. E. *Liquid Fuels and Chemical Feedstocks // Coal in the 21st Century: Energy Needs, Chemicals and Environmental Controls* (R. E. Hester and R. M. Harrison, Eds.). – London (UK): The Royal Society of Chemistry, 2018. – P. 173-197. DOI: 10.1039/9781788010115-00173.
5. Haenel M. W. *Catalysis in Direct Coal Liquefaction // Handbook of Heterogeneous Catalysis*. V. 6. *Energy-Related Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Eds.). 2<sup>nd</sup> Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. – P. 3023-3036. DOI: 10.1002/9783527610044.hetc0153.
6. Hook M., Aleklett K. A Review on Coal-to-Liquid Fuels and Its Coal Consumption // *Int. J. Energy Res.* – 2010. – V. 34. – N 10. – P. 848-864. DOI: 10.1002/er.1596.

7. Akash B. A. Thermochemical Liquefaction of Coal // *Int. J. Therm. & Environ. Eng.* – 2013. – V. 5. – N 1. – P. 51-60. DOI: 10.5383/ijtee.05.01.006.
8. Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J. W., Menendez R. Chemicals from Coal Coking // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – N 3. – P. 1608-1636. DOI: 10.1021/cr400256y.
9. You Q., Wu S.-Y., Y.-Q. Wu, Huang S., Gao J.-S., Shang J.-X. Product Distributions and Characterizations for Integrated Mild-Liquefaction and Carbonization of Low Rank Coals // *Fuel Process. Technol.* – 2017. – V. 156. – P. 54-61. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.09.022.
10. Zhang Y., Davis B. H. Indirect Liquefaction – Where Do We Stand? // *Catalysis*. V. 15. – Cambridge (UK): The Royal Society of Chemistry, 2000. – P. 138-184.
11. Jin E., Zhang Y., He L., Harris H. G., Teng B., Fan M. Indirect Coal to Liquid Technologies // *Appl. Catal. A*. – 2014. – V. 476. – P. 158-174. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.02.035.
12. Xu J., Yang Y., Li Y.-W. Recent Development in Converting Coal to Clean Fuels in China // *Fuel*. 2015. V. 152. P. 122-130. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.059.
13. Ali A., Zhao C. Direct Liquefaction Techniques on Lignite Coal: A Review // *Chin. J. Catal.* – 2020. – V. 41. – N 3. – P. 375-389. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63492-3.
14. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., Spivey J.J. Clean Liquid Fuels from Direct Coal Liquefaction: Chemistry, Catalysis, Technological Status and Challenges // *Energy & Environ. Sci.* – 2011. – V. 4. – N 2. – P. 311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C.
15. Maloletnev A. S., Shpirt M. Ya. Present State of Coal Liquefaction Technologies // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2009. – V. 79. – N 11. – P. 2499-2508 (Engl. Transl.). DOI: 10.1134/S1070363209110383.
16. De Klerk A. Coal Liquefaction and Processing // *Coal Production and Processing Technology* (Ed. by M.R. Riazi and R. Gupta). – Boca Raton (FL, USA): CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. – P. 337-362.
17. Headwaters Inc and Axens Form Direct Coal Liquefaction Alliance. – Режим доступа: <https://www.greencarcongress.com/2010/01/headwaters-inc-and-axens-form-direct-coal-liquefaction-alliance.html>. – [21 January 2010].
18. Sun Q., Fletcher J. J., Zhang Y., Ren X. Comparative Analysis of Costs of Alternative Coal Liquefaction Processes // *Energy & Fuels*. – 2005. – V. 19. – N 3. – P. 1160-1164. DOI: 10.1021/ef049859i.
19. Bae J.-S., Hwang I.S., Kweon Y.-J., Choi Y.-C., Park S. J. Economic Evaluations of Direct, Indirect and Hybrid Coal Liquefaction // *Korean J. Chem. Eng.* – 2012. – V. 29. – N 7. – P. 868-875. DOI: 10.1007/s11814-011-0266-3.
20. Shobert H. H., Song C. Chemicals and Materials from Coal in the 21st Century // *Fuel*. – 2002. – V. 81. – N 1. – P. 15-32. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00203-9.
21. Kaneko T., Derbyshire F., Makino E., Gray D., M. Tamura M. Coal Liquefaction // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. V. 9. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2012. – P. 311-389. DOI: 10.1002/14356007.a07\_197.
22. Hao Z., Fei H., Hao Q., Liu L. Coal-to-Oil: China has Successfully Realized Large-Scale Industrial Production // *Acta Geol. Sin.* – 2017. – V. 91. – N 1. – P. 341-342 (Engl. Ed.). DOI: 10.1111/1755-6724.13081.
23. Burnham A. K. Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. How to Model Maturation and Pyrolysis. – Cham (Switzerland): Springer International Publishing AG, 2017. – 315 p.
24. Higman C., Tam S. Advances in Coal Gasification, Hydrogenation, and Gas Treating for the Production of Chemicals and Fuels // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – N 3. – P. 1673-1708. DOI: 10.1021/cr400202m.

Поступило в редакцию 24.11.2020

Received 24 November 2020