

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-6-27-39

УДК (66.092.094.25.097+66.061):552.57

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЖИЖЕНИЕ УГЛЕЙ: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Часть 5. Факторы, влияющие на процессы оживления углей: текстура угля и его гранулометрический состав

Петров Иван Яковлевич¹,

канд. хим. наук, научный сотрудник, ipetrov@kemcity.ru

Трясунов Борис Григорьевич^{1,2},

доктор хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, btryasunov@mail.ru

Богомолов Александр Романович^{2,3},

доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой,

ведущий научный сотрудник, barom@kuzstu.ru

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

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

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



Информация о статье

Поступила:

08 ноября 2021 г.

Рецензирование:

30 ноября 2021 г.

Принята к печати:

05 декабря 2021 г.

Ключевые слова:

процессы оживления углей,
пористая структура и
текстура угля, размер частиц
угля, степень превращения,
продукты оживления

Аннотация.

В обзорной статье обсуждается роль размеров частиц углей и их текстурных характеристик в процессах прямого оживления твердых топлив. Согласно данным большинства исследований, эффективность процесса оживления угля повышается с уменьшением размера его частиц. Однако для получения надежных корреляций между размером частиц угля и его реакционной способностью рекомендуется определять не только средний размер частиц или диапазон размеров частиц, но и проводить полный детальный анализ всего гранулометрического состава исследуемого угля. Текстура углей (пористая структура и удельная поверхность) также оказывает существенное влияние на процесс оживления. При некаталитическом оживлении углей обычно прослеживается общая закономерность: чем выше объем макро- и микропор у исходных углей, тем выше их реакционная способность. Гидрирование угля приводит к разрушению его исходной микропористости и увеличению объема мезопор и макропор. В процессах оживления, катализируемых железом, с увеличением температуры степень конверсии углей заметно возрастает, что сопровождается одновременным повышением выходов масла и асфальтенов. Текстурные характеристики образующихся углеродных остатков (в основном мезо- и макропористость) изменяются параллельно как степени конверсии, так и выходам продуктов оживления (масел и асфальтенов), увеличиваясь при повышении температуры до 425°C независимо от природы каталитического предшественника (FeSO₄ или красный шлам); при более высоких температурах (и в основном

при $T = 500^{\circ}\text{C}$) оба этих текстурных параметра уменьшаются, что, вероятно, происходит из-за блокировки пористости, вызванной реакциями реполимеризации.

Для цитирования: Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Богомолов А.Р. Каталитическое ожигение углей: перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Часть 5. Факторы, влияющие на процессы ожигения углей: текстура угля и его гранулометрический состав // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 6 (148). – С. 27-39 – DOI: 10.26730/1999-4125-2021-6-27-39

В большинстве процессов прямого ожигения угля для обеспечения хорошего контакта с растворителем и приготовления стабильной (нерасплаивающейся) угольной пасты ожигаемое угольное сырье подвергается предварительному измельчению (как правило, вплоть до размеров частиц 0,2-0,3 мм) [1]. При этом размер частиц угля и его текстура (удельная поверхность и структура пор) оказывают существенное влияние на показатели процесса. Более того, текстурные и гранулометрические характеристики углей сами могут изменяться непосредственно в процессе термообработки углей. Эти изменения и их роль в трансформации угольного вещества в жидкие продукты рассматриваются в настоящем обзоре.

Влияние гранулометрического состава углей на процессы их ожигения

Взаимосвязь между гранулометрическим составом угля и его поведением при ожигении методом прямого каталитического гидрирования была изучена в лабораторных условиях в работе [2] с использованием бурого угля из шахты «Бановичи» (Босния и Герцеговина). Было обнаружено, что в присутствии жидкостей с различающейся полярностью диспергирование угля на различных стадиях его измельчения происходит по-разному. Так, присутствие воды (30% от массы исходного угля) способствует более легкому измельчению крупной фракции угля (5-15 мм), в то время как влияние *n*-гептана на этой стадии было менее выраженным. В то же время установлено, что при измельчении более мелкой фракции (2-3 мм) *n*-гептан оказался более эффективной диспергирующей добавкой (что проявлялось в заметном росте удельной поверхности частиц угля в присутствии этого растворителя), тогда как вода затрудняла измельчение. Полученные авторами [2] результаты согласуются с теорией Ребиндера о влиянии адсорбционного снижения механической прочности при измельчении твердых тел [3, с. 142-268] и указывают на наличие слабых гидрофильных контактов во внешних поверхностях более крупных зерен угля. Адсорбция полярных молекул воды в этом случае уменьшает свободную поверхностную энергию частиц угля и облегчает их разрушение в областях контакта с водой. Однако при уменьшении размера зерна количество гидрофильных контактов резко падает (вследствие увеличения доли менее окисленной поверхности угля). Следовательно, дальнейшее разрушение частиц угля должно происходить в основном через более сильные гидрофобные связи. В результате этого существенное снижение свободной поверхностной энергии и, как следствие, ослабление микроструктурных связей внутри зерен угля достигалось уже в присутствии неполярных молекул *n*-гептана [2]. Аналогичные закономерности наблюдались ранее также и при измельчении бурого угля Березовского месторождения (Красноярский край, Россия) [4].

Гранулометрический состав угля с размерами частиц < 150 мкм оказывал заметное влияние на эффективность процесса его ожигения: так, с уменьшением размера частиц угля относительные выходы растворимых в *n*-гептане жидких продуктов увеличивались, а выходы более тяжелых компонентов (асфальтенов) снижались (табл. 1). Было обнаружено, что ни верхний предел размера зерна, ни средний диаметр зерна не являются адекватными параметрами для характеристики угля, подготовленного для ожигения. Следовательно, гранулометрический состав угля следует определять надежным методом [2].

В литературе имеются две противоположных точки зрения на взаимосвязь между размером частиц угля и эффективностью его ожигения: с одной стороны, по данным [5], для углей с размерами частиц в довольно широком диапазоне диаметров (от 0,6 см до 149 мкм) эффективность ожигения приблизительно постоянна; с другой стороны, Гивен и сотр. [6] показали, что с уменьшением размера угольных частиц в диапазоне от 833 до 74 мкм эффективность ожигения возрастает. Результаты, полученные в работе [2], подтверждают вторую точку зрения. Тем не менее, поскольку эффекты ожигения в значительной степени зависят от экспериментальных условий и типа угля, прямое сопоставление размеров угольных частиц и показателей процесса ожигения не всегда является надежным. Предполагается, что в экспериментах по ожигению угля следует определять не только средний размер частиц или диапазон размеров частиц, но и проводить полный детальный анализ всего гранулометрического состава исследуемого угля, то есть

Таблица 1. Характеристики образцов бурого угля шахты «Бановичи» (Босния и Герцеговина) и результаты по их ожижению [2]
 Table 1. Characteristics of the brown coal “Banovići” (Bosnia & Hercegovina) samples and results on their liquefaction [2]

Фракция (µm)	Образец угля (масс.%)			
	B0	B1	B2	B3
>150	12,63	3,31	3,89	8,89
150-125	24,99	6,84	7,54	26,83
125-63	35,14	37,21	18,35	48,80
63-56	16,14	27,19	26,99	12,84
<56	11,10	25,45	43,23	2,64
$S_{\text{ВЕТ}}^*$ (м ² /г)	8,4	10,8	11,5	14,5
d^* (г/см ³)	1,43	1,38	1,37	1,37
S_p^* (м ² /г)	–	0,3	0,6	1,6
Показатели процесса ожижения (масс.%, <i>daf</i> ^{**}):				
Выход масла (L_S)	16,1	15,3	21,3	15,8
Выход асфальтенов (L_A)	25,5	26,5	17,5	18,8
Выход твердого остатка (R)	10,9	6,6	10,7	9,2
Степень конверсии (X)	89,1	93,4	93,4	90,8

* $S_{\text{ВЕТ}}$, d , S_p – удельная поверхность по БЭТ, плотность и внешняя поверхность частиц угля соответственно.

***daf* = dry, ash-free basis (в пересчете на сухую беззольную массу угля).

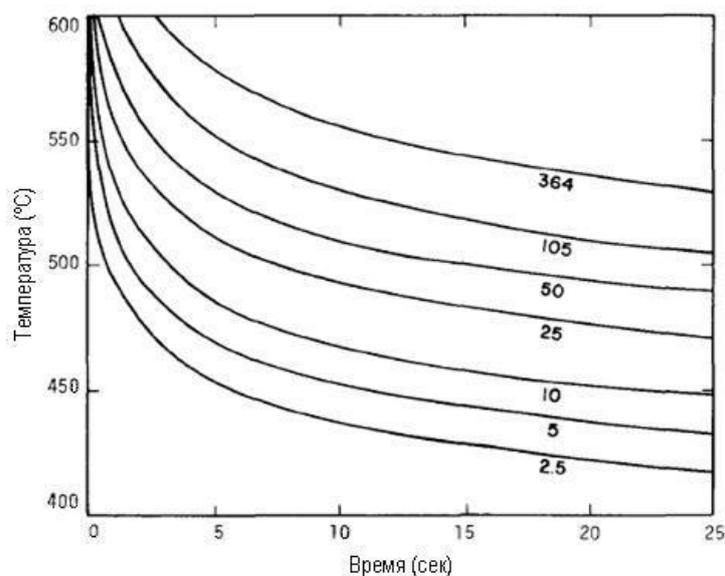


Рис. 1. Влияние температуры и размеров частиц угля Clear Creek (Utah, USA) (значения размеров в единицах $\cdot 10^{-6}$ м приведены на кривых) на время процесса его ожижения для достижения ~75%-й степени его общей конверсии: $P_{H_2} = 12,4$ МПа, катализатор – 6,25% $ZnCl_2$, добавленного к ожижаемому углю [7]

Fig. 1. Effects of temperature and sizes of Clear Creek (Utah, USA) coal particles sizes (values $\cdot 10^{-6}$ m listed on curves) to reach ~75% of its total conversion: $P_{H_2} = 12.4$ MPa H_2 and catalyst is 6.25% $ZnCl_2$ added to the liquefied coal [7]

анализировать распределение частиц по фракциям, чтобы эти параметры лучше коррелировали с показателями процесса, и их можно было бы учитывать при анализе эффективности ожижения угля.

Литл и др. [7] представили данные по влиянию размера частиц угля, давления водорода и температуры на степень конверсии угля в реакторе с увлеченным потоком. Гидрирование угля осуществлялось путем подачи угля с добавкой катализатора ($ZnCl_2$) в непрерывный поток водорода. Водородно-угольный поток поступал в длинный реактор с малым внутренним диаметром (змеевиковый реактор), в котором температура поддерживалась на уровне $\sim 500^\circ\text{C}$, а давление водорода – на уровне $\sim 12,4$ МПа. При этих условиях была легко достигнута 85%-я степень превращения угля в жидкие и газообразные продукты.

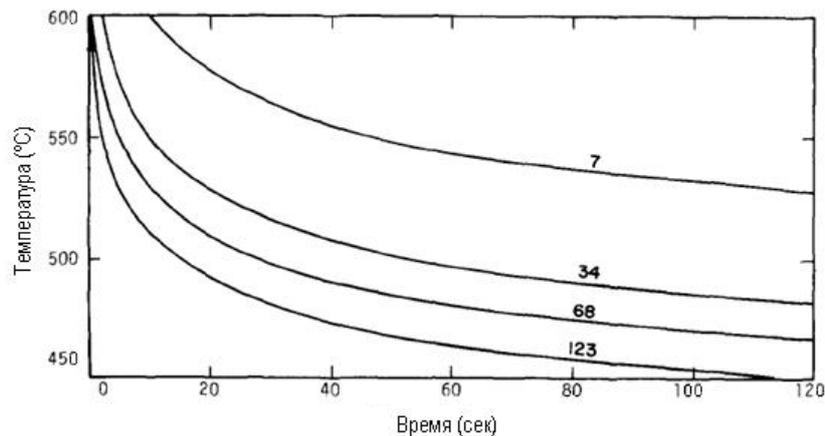


Рис. 2. Влияние температуры и давления на продолжительность процесса ожижения угля Clear Creek (Utah, USA) для достижения ~75%-й степени его конверсии (давление в атмосферах приведено на кривых, 1 атм = 0,1013 МПа). Катализатор – 6,25% $ZnCl_2$, добавленного к ожижаемому углю, размер частиц угля – $50 \cdot 10^{-6}$ м [7]

Fig. 2. Effects of temperature and pressure on the liquefaction of Clear Creek (Utah, USA) coal to reach ~75% of its total conversion (atmospheres listed on curves, 1 atm = 0.1013 MPa). Catalyst is 6.25% $ZnCl_2$ added to the liquefied coal; coal particle size – $50 \cdot 10^{-6}$ m [7]

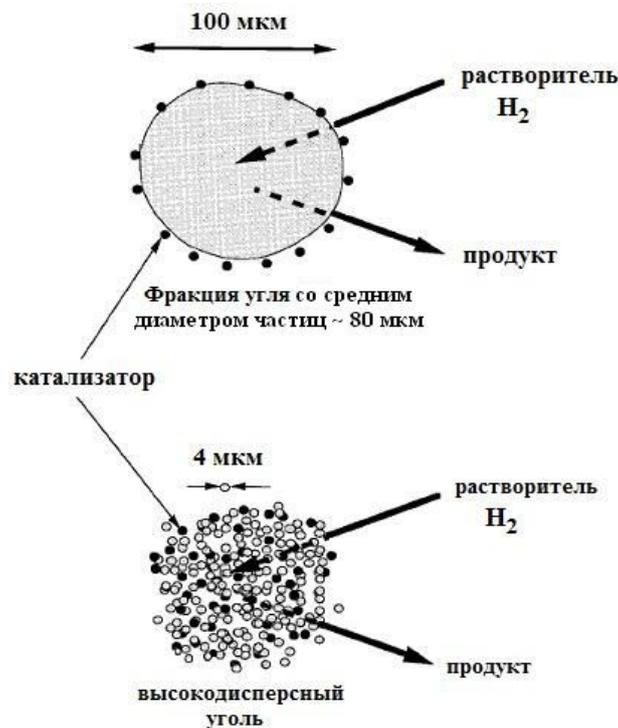


Рис. 3. Сравнение растворения частиц угля различного размера [8]

Fig. 3. Comparison of solving coal particles with different sizes [8]

Авторами [7] был предложен физический механизм процесса превращения угля, основанный на модели сжатия непрореагировавшего ядра частицы твердого топлива, который позволяет объяснить влияние технологических параметров процесса на скорость реакции. Показано, что эффективность процесса ожижения значительно повышается с уменьшением размера частиц угля и увеличением давления в системе (см. рис. 1 и 2). Причем полученные результаты указывают на то, что давление в процессе ожижения угля можно снизить как путем предварительной сушки частиц угля, так и путем уменьшения их размера. В частности, подбором соответствующего размера частиц угля и температуры процесса можно добиться значительного увеличения скоростей реакции при давлениях до 0,7 МПа [7].

Вместе с тем размер частиц угля может не влиять на степень его конверсии, но оказывать влияние на

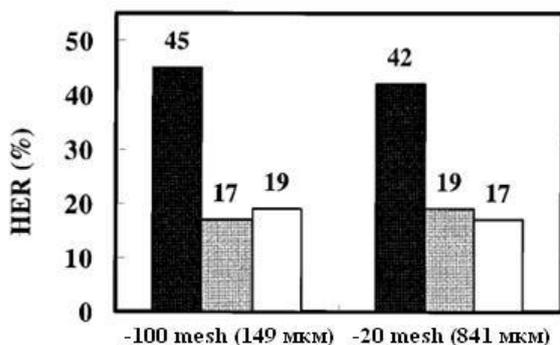


Рис. 4. Влияние размера частиц угля Beulah-Zap (лигнита) на степень его водородного обмена (HER) при 250 °С: ■ – HER-общ. (уголь ↔ [3H]H₂); ▨ – HER ([3H]уголь ↔ H₂O); □ – HER (уголь ↔ [3H]H₂O) [16]

Fig. 4. Change in hydrogen exchange ratio (HER) with particle size of Beulah-Zap coal (lignite) at 250 °C: ■ – HER-Total (coal ↔ [3H]H₂); ▨ – HER ([3H]coal ↔ H₂O); □ – HER (coal ↔ [3H]H₂O) [16]

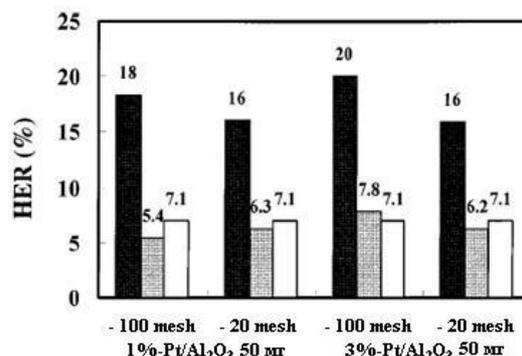


Рис. 5. Влияние размера частиц угля Illinois N 6 (битуминозного угля) на степень его водородного обмена (HER) при 250 °С в присутствии катализатора Pt/Al₂O₃: ■ – HER-общ. (уголь ↔ [3H]H₂); ▨ – HER ([3H]уголь ↔ H₂O); □ – HER (уголь ↔ [3H]H₂O) [16]

Fig. 5. Change in hydrogen exchange ratio (HER) with particle size of Illinois N 6 coal (bituminous coal) at 250 °C in the presence of Pt/Al₂O₃ catalyst: ■ – HER-Total (coal ↔ [3H]H₂); ▨ – HER ([3H]coal ↔ H₂O); □ – HER (coal ↔ [3H]H₂O) [16]

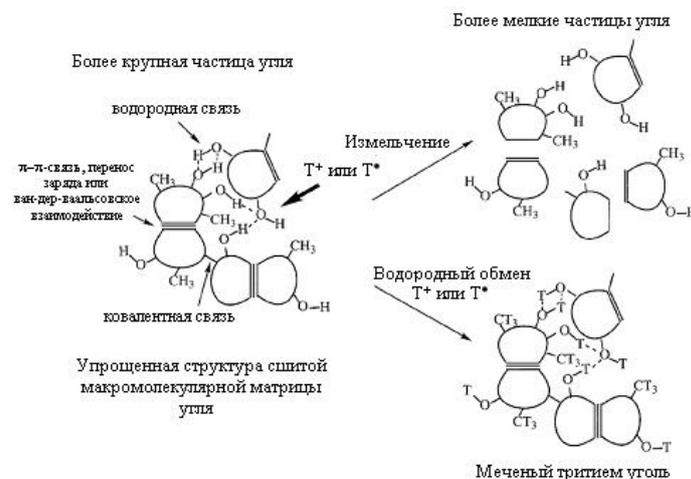


Рис. 6. Схематическое изображение влияния измельчения и водородного обмена на возможные взаимодействия в гипотетической структуре угля: более крупная частица угля, более мелкие частицы угля и меченый тритием уголь [16]

Fig. 6. A schematic view of grinding and hydrogen exchange effects on possible interactions in hypothetical coal structure: a larger particle of coal, smaller particles of coal, and tritiated coal [16]

распределение продуктов ожигания. Так, при термическом ожигании ($T = 440^{\circ}\text{C}$) суббитуминозного угля Taiheiyo (Япония) было найдено [8], что для фракции угля со средним диаметром частиц ~ 80 мкм степень конверсии угля, рассчитанная на основе выхода фракции, не растворимой в тетрагидрофуране (THFI), была практически такой же (90 масс.%), как и для мелкодисперсной фракции этого угля (средний диаметр частиц ~ 8 мкм). Однако выход газа при термообработке высокодисперсного угля был низким, а выход фракции, растворимой в *n*-гексане (HS), был довольно высоким и составлял 32,6 масс.%. При каталитическом (в присутствии 4,4 масс.% Fe₂O₃) ожигании мелкодисперсного угля Taiheiyo при тех же условиях выход фракции HS был на 2-5 масс.% выше, а выход фракции, растворимой в тетрагидрофуране (THFS), был на 3-5 масс.% ниже аналогичных показателей, полученных для угля с размерами частиц ~ 80 мкм. Причем в присутствии катализатора выход гексан-растворимой (HS) фракции для мелкодисперсного

Таблица 2. Влияние условий экспериментов на показатели процесса гидрирования углей и текстурные характеристики получаемых углеродных остатков [17]
 Table 2. Effects of experimental conditions on coal hydrogenation parameters and textural characteristics of carbon residues obtained [17]

Условия эксперимента	S_{CO_2} (м ² /г)	S_{N_2} (м ² /г)	E_o (кДж/моль)	W_m (нм)	V_2 (см ³ /г)	V_3 (см ³ /г)	Показатели процесса гидрирования (масс. %)		
							α	Y_{oils}	Y_{ash}
Суббитуминозный уголь									
Исх. уголь	128	10,2	–	1,13	0,054	0,028	–	–	–
350°C, 5 МПа H ₂	150	1	21,04	1,16	0,000	0,028	46,9	10,8	23,6
350°C, 10 МПа H ₂	194	3,9	20,00	1,24	0,000	0,027	49,9	10,8	24,4
400°C, 5 МПа H ₂	146	1,4	21,62	1,11	0,000	0,104	62,3	14,9	23,8
400°C, 10 МПа H ₂	193	1,9	20,13	1,23	0,000	0,046	76,0	16,0	23,9
Битуминозный уголь									
Исх. уголь	181	10,4	–	1,04	0,000	0,011	–	–	–
350°C, 5 МПа H ₂	170	2,7	22,28	1,06	0,000	0,017	10,0	2,7	3,8
350°C, 10 МПа H ₂	197	2,2	20,66	1,18	0,000	0,022	14,0	13,6	4,7
400°C, 5 МПа H ₂	213	2,0	20,25	1,22	0,000	0,030	30,2	5,4	15,9
400°C, 10 МПа H ₂	202	2,6	20,20	1,22	0,000	0,022	39,2	8,4	22,4

Обозначения: S_{CO_2} – площадь поверхности, определенная по адсорбции CO₂ при 273K; S_{N_2} – площадь поверхности, определенная по адсорбции N₂ при 77K; E_o – характеристическая энергия адсорбции; W_m – ширина микропор; V_2 – объем пор с диаметрами в интервале 3,7-50 нм; V_3 – объем пор с диаметрами в интервале 50-200 нм; α – степень превращения; Y_{oils} – выход масел; Y_{ash} – выход асфальтенов.

Таблица 3. Влияние условий экспериментов и прекурсоров Fe-содержащих катализаторов на показатели процессов гидрирования суббитуминозного угля и текстурные характеристики получаемых углеродных остатков^a [17]

Table 3. Effects of experimental conditions and precursors of Fe-containing catalysts on subbituminous coal hydrogenation parameters and textural characteristics of carbon residues obtained^a [17]

Условия эксперимента	S_{CO_2} (м ² /г)	S_{N_2} (м ² /г)	E_o (кДж/моль)	W_m (нм)	V_2 (см ³ /г)	V_3 (см ³ /г)	Показатели процесса гидрирования (масс. %)		
							α	Y_{oils}	Y_{ash}
FeSO ₄ , 300°C	148	368	20,19	1,22	0,071	0,038	25,4	6,8	15,6
FeSO ₄ , 350°C	83	1,7	18,97	1,33	0,087	0,049	75,1	15,7	32,8
FeSO ₄ , 400°C	64	8,9	18,87	1,34	0,184	0,528	89,6	28,4	29,2
RM ^b , 300°C	161	4,1	20,52	1,20	0,061	0,066	21,7	6,1	12,1
RM ^b , 350°C	132	1,9	19,18	1,31	0,072	0,060	60,2	12,8	24,4
RM ^b , 400°C	74	6,5	18,66	1,35	0,087	0,197	95,0	28,5	31,7

^a Расшифровка обозначений измеряемых параметров приведена в сноске к табл. 2.

^b RM = red mud (красный шлам).

угля достигал 45,1 масс. %.

Атомные отношения Н/С в толуол- (TS) and тетрагидрофуран-растворимых (THFS) фракциях продуктов ожигения в случае мелкодисперсного угля были выше, чем для угля с размером частиц ~ 80 мкм, и это отношение увеличивалось при добавлении катализатора к обеим угольным фракциям. Это означает, что катализатор способствует эффективному переносу водорода от растворителя и газообразного H₂ к радикалам, образующимся в результате термораспада угля. Более высокая эффективность при ожигении мелкоизмельченного угля по сравнению с неизмельченным, по мнению авторов [8], объясняется тем, что диффузия радикалов, образующихся на первой стадии ожигения (крекинга угольного вещества), к растворителю и быстрый перенос водорода от растворителя и газообразного H₂ к радикалам в ходе второй стадии процесса ожигения (гидрирования продуктов термораспада) значительно усиливаются за счет большей величины активной поверхности мелкодисперсного угля и соответственно большей доступности реагирующих центров его структуры для молекул растворителя. Схематически поведение частиц угля различного размера при их ожигении представлено на рис. 3.

Влияние размера частиц угля на степень его превращения также зависит от скорости нагрева угольного

сырья, что проявляется в различной степени набухания частиц при изменении скорости нагрева [9]. При относительно высокой скорости (60°C/мин) с уменьшением размера частиц наблюдается заметное увеличение степени их набухания. Это подтверждает ранее сделанные выводы о том, что при более высокой скорости нагрева максимальное набухание было наибольшим для фракции наименьшего размера [10, 11]. Такое поведение частиц угля при 60°C/мин объясняется тем, что более мелкие частицы с их большим отношением поверхности к объему легче слипаются с соседними частицами, образуя гомогенную смешанную фазу [9]. Напротив, более крупные частицы угля, как правило, сохраняют свою индивидуальность [9, 12]. Противоположная картина наблюдается при относительно медленном нагревании (5°C/мин). Так, параметр набухания для мелкой фракции угля имеет меньшее значение по сравнению с аналогичным параметром для этой фракции при 60°C/мин. Это связано с более медленным удалением летучих веществ при нагреве со скоростью 5°C/мин, что приводит к более низкому давлению набухания, то есть давлению, создаваемому внутри частиц. Кроме того, диффузионное расстояние (расстояние, которое проходят летучие вещества до выхода в газовую фазу) для более мелких частиц меньше, чем для более крупных. В отличие от мелкой фракции угля, при медленном нагревании крупных его частиц происходит увеличение степени их набухания [9].

Важной характеристикой гидрируемости углей является их способность к водородному обмену с водородсодержащими молекулами, что позволяет использовать реакции водородного обмена для прогнозирования гидрируемости углей и изучения механизмов процессов их ожигания [13-15]. В этой связи, с целью изучения влияния размера частиц угля на его реакционную способность при ожигании, группой японских авторов [16] были проведены реакции водородного обмена нескольких углей, имеющих различную степень метаморфизма, с газообразным водородом, меченым тритием, и с водой, содержащей тритий. Авторы [16] не обнаружили заметного влияния размера частиц угля на его водородный обмен с газообразным водородом, ни в отсутствие, ни в присутствии Pt-содержащего катализатора (см. рис. 4 и рис. 5). Это означает, что большая часть водорода, входящего в состав функциональных групп и обменивающегося с газообразным водородом или водой, мечеными тритием, находится не только на внешней, но и на внутренней поверхности угля, где атом водорода, генерируемый в присутствии катализатора или протона, образовавшегося из воды, может легко приблизиться к реакционноспособным центрам даже при крупных размерах частиц угля.

Влияние процессов измельчения угля и водородного обмена на возможные взаимодействия в гипотетической структуре угля схематически представлено на рис. 6.

Влияние текстуры угля и ее изменений при термообработке на процессе ожигания

В ряде работ испанских авторов [17-19] показано, что текстура углей (пористая структура и удельная поверхность) оказывает существенное влияние на процесс их ожигания. Была исследована зависимость реакционной способности углей с различной степенью метаморфизма от их исходной пористой структуры, а также изменения этой пористой структуры в процессе гидрирования, как в отсутствие, так и в присутствии железосодержащих катализаторов, в качестве предшественников которых использовались FeSO₄ и красный шлам (RM).

Мальдонадо-Ходар и др. [17] изучили гидрирование суббитуминозного и битуминозного углей при двух различных температурах (350 и 400°C) и давлениях водорода (5 и 10 МПа). Результаты этих экспериментов в отсутствие катализаторов представлены в табл. 2. Если сравнивать текстурные характеристики исследуемых углей, то в суббитуминозном угле доля более крупных пор выше, чем в битуминозном. При этом в обоих случаях значение площади поверхности, полученной из изотермы адсорбции CO₂, намного больше ее величины, определенной по данным адсорбции N₂, что связано с более затрудненной диффузией молекул азота в структуру угля при выбранных условиях эксперимента. Текстурные различия проявлялись в различной реакционной способности исследуемых углей. Как видно из табл. 2, более высокие степени превращения наблюдались при более высоком давлении водорода (10 МПа), причем с повышением температуры процесса эта разница в реакционной способности для обоих исследуемых углей в основном сохранялась. При этом уже при T = 350°C суббитуминозный уголь показывал степень конверсии около 50%, тогда как степень конверсии битуминозного угля была ниже 40% даже при 400°C при том же давлении водорода [17].

Известно, что вследствие большей концентрации гетероатомов и алифатических цепочек (поперечных связей), в макромолекулярной структуре низкометаморфизованных углей содержится значительно большее количество относительно слабых связей, по сравнению с битуминозными углями [12]. Это приводит к тому, что в ходе термолитического разложения суббитуминозного угля сравнительно мелкие фрагменты его термораспада генерируются в значительно большем количестве, что увеличивает образование газообразных и жидких продуктов. Более того, если для суббитуминозного угля увеличение степени конверсии с повышением температуры термообработки сопровождается увеличением образования масла,

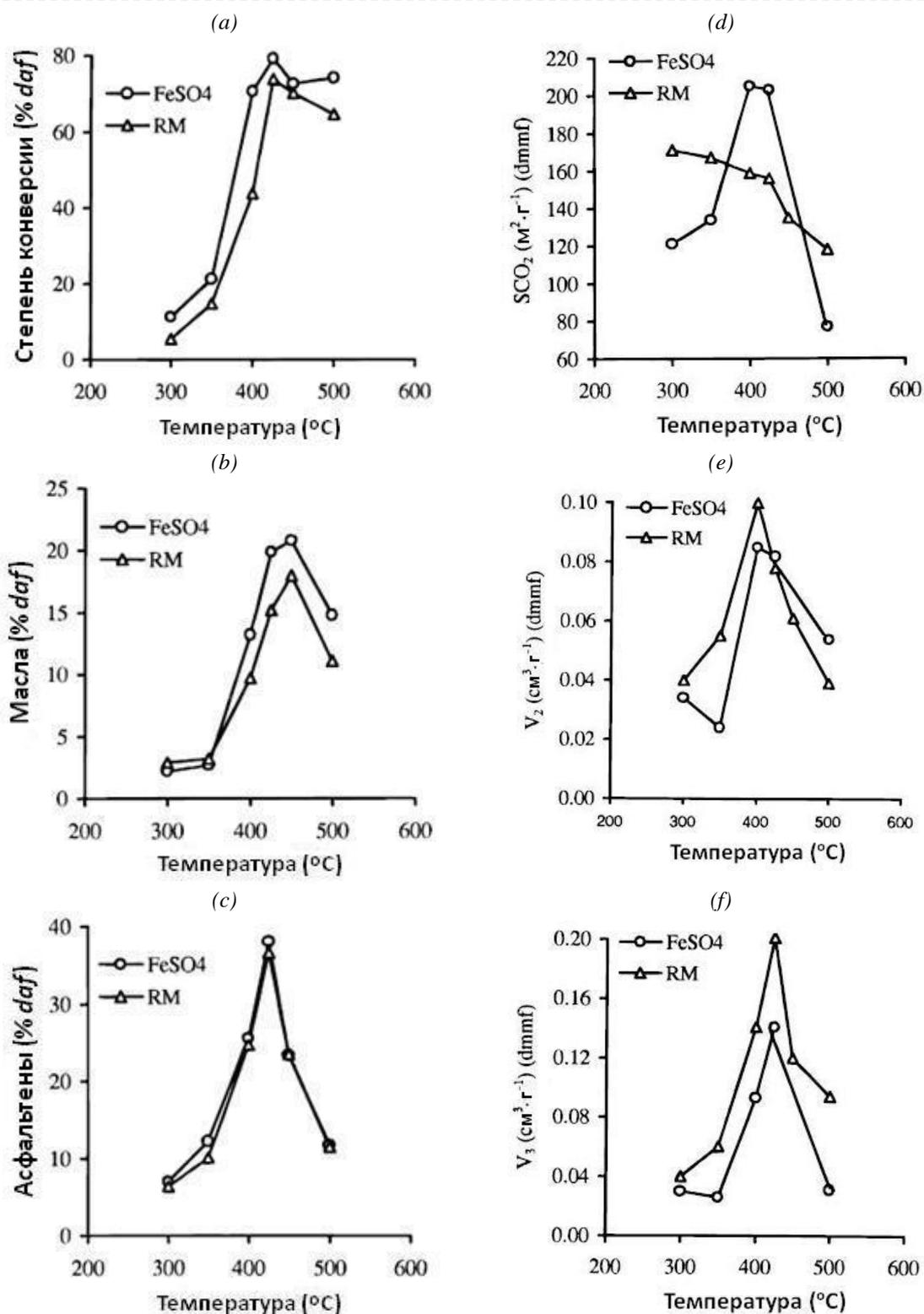


Рис. 7. Влияние температуры на степень конверсии битуминозного угля (a), выходы продуктов превращения (b, c) и текстурные характеристики остатков гидрирования (d-f), полученных при в процессах его ожижения, катализируемых железом [17]
Fig. 7. Temperature effects on the conversion of bituminous coal (a), its conversion product distribution (b, c) and textural parameters of hydrogenation residues (d-f) obtained in Fe-catalyzed liquefaction processes [17]

то для битуминозного угля увеличение степени конверсии приводит лишь к увеличению выхода асфальтенов (табл. 2). При сопоставлении текстурных характеристик твердых углеродных продуктов гидрирования с аналогичными параметрами исходного угольного сырья можно заметить, что углеродные остатки имеют, как правило, большую площадь поверхности (S_{CO_2}) и больший объем макропор (V_3) по сравнению с соответствующими им исходными углями. Это означает, что в процессе гидрирования углей происходит раскрытие микропор с одновременным увеличением их средней ширины (W_m), особенно при давлении водорода 10 МПа (табл. 2) [17]. Аналогичные эксперименты по оживлению с использованием более широкого набора исследуемых углей (от лигнита до низколетучего битуминозного угля) подтверждают вышеприведенные выводы; при этом прослеживается общая закономерность: чем выше объем макро- и микропор у исходных углей, тем выше их реакционная способность в процессе оживления [18].

Если оживление осуществляется в присутствии железосодержащих катализаторов, то степень превращения углей, а также изменения их текстуры, заметно усиливаются [17, 19].

Текстурные характеристики остатков, полученных в ходе катализируемых железом процессов оживления суббитуминозного угля, приведены в табл. 3. Как видно из этой таблицы, лишь твердые остатки, полученные при 300°C, демонстрируют определенное развитие микропористости по сравнению с исходным углем, но при более высоких температурах микропористость постепенно разрушается, и, по мере увеличения степени конверсии, образуются мезо- и макропоры, доля которых с ростом температуры процесса повышается в присутствии обоих исследуемых прекурсоров железосодержащего катализатора ($FeSO_4$ и RM). Примечательно, что в некаталитических процессах исходная мезопористость суббитуминозного угля, образованная порами с размерами в интервале 3,7-50 нм полностью исчезала в аналогичных экспериментальных условиях и не наблюдалась при увеличении температуры процесса до 400°C (см. табл. 2). С увеличением температуры процессов, катализируемых железом, степень конверсии суббитуминозного угля заметно возрастает, что сопровождается одновременным повышением выходов масла и асфальтенов. При этом $FeSO_4$ и красный шлам проявляют различную каталитическую активность. При температурах 300 и 350°C более высокие степени конверсии были достигнуты при использовании $FeSO_4$, тогда как при 400°C более высокая степень конверсии была получена в присутствии RM. При температурах ниже 350°C добавки $FeSO_4$ приводят к разрушению микропористости углей и увеличению объема их мезо- и макропор. Однако при 400°C оба этих эффекта сильнее для RM (табл. 3) [17].

Эволюция реакционной способности битуминозного угля и текстурных характеристик углеродных остатков, полученных при его превращениях, показана на рис. 7, *a-f*. Как видно из этих рисунков, в процессах, катализируемых железом, независимо от предшественника катализатора ($FeSO_4$ или RM), критической температурой, по-видимому, является $T = 425^\circ C$. Так, степень конверсии битуминозного угля возрастает до $T = 425^\circ C$ (рис. 7, *a*); но при более высоких температурах усиливаются процессы реполимеризации, вызывая уменьшение образования масла и асфальтенов (рис. 7, *b, c*), в то время как выходы газов и твердых остатков увеличиваются [17].

Изменение текстурных характеристик образующихся углеродных остатков (в основном мезо- и макропористость) протекает параллельно как степени конверсии, так и выходам продуктов оживления (масел и асфальтенов). Мезо- и макропористость возрастают при повышении температуры до 425°C независимо от природы каталитического предшественника (рис. 7, *e, f*), но при более высоких температурах (и в основном при $T = 500^\circ C$) оба этих параметра уменьшаются, что, вероятно, происходит из-за блокировки пористости, вызванной реакциями реполимеризации, которые вызывают блокировку пористости во всех диапазонах размеров пор. Примечательно, что площадь поверхности углеродных остатков, образующихся в процессах, катализируемых RM, демонстрирует поведение, подобное описанному ранее для остатков суббитуминозного угля; иными словами, этот параметр имеет тенденцию к постепенному уменьшению с повышением температуры, хотя выше 425°C снижение удельной поверхности более выражено (рис. 7, *d*). Однако в случае остатков, полученных в процессах, катализируемых $FeSO_4$, площадь поверхности увеличивается при повышении температуры до 400°C, а при 500°C наблюдается ее резкое падение. Предполагается, что при использовании $FeSO_4$ в качестве предшественника катализатора, когда степень конверсии увеличивается параллельно с увеличением площади поверхности угля, на каталитическую активность влияют текстурные характеристики угля. Повышенная микро- и макропористость способствуют развитию реакции за счет облегчения диффузии, увеличения площади реакционной поверхности и степени дисперсности катализатора. Когда же в качестве прекурсора железосодержащего катализатора используется красный шлам (RM), то на степень дисперсности катализатора влияет размер частиц RM, но не текстурные характеристики оживляемого угля [17, 19].

В работе [20] изучено влияние текстурных характеристик шести мацералов, выделенных из трех китайских длиннопламенных углей (из месторождений Lingwu, Shendong и Pingshuo), на их активность в процессе гидроожижения. Анализ полученных результатов показал, что удельная поверхность мацералов не оказывала заметного влияния на выход продуктов оживления, в то время как средний размер пор данных

петрографических компонентов и выход продуктов ожижения достаточно хорошо коррелировали друг с другом. Поэтому авторы [20] полагают, что средний размер пор угольных частиц является одним из важнейших показателей, определяющих способность угля к ожижению.

Заключение

Существуют две точки зрения на зависимость реакционной способности угля в процессе прямого ожижения от размера его частиц. Согласно первой точке зрения, в достаточно широком диапазоне размеров угольных частиц (от 0,6 см до 149 мкм) эффективность процесса не меняется. Однако, согласно второй точке зрения, к которой склоняется большинство авторов подобных исследований, эффективность процесса ожижения угля повышается с уменьшением размера его частиц. Но при этом частицы угля должны оставаться разделенными и не слипаться для сохранения их индивидуального размера и поддержания высокой удельной поверхности, поскольку скорость процесса ожижения пропорциональна площади поверхности реагирующего угольного вещества. Более того, для получения надежных корреляций между размером частиц угля и его реакционной способностью при прямом ожижении рекомендуется определять не только средний размер частиц или диапазон размеров частиц, но и проводить полный детальный анализ всего гранулометрического состава исследуемого угля.

Текстура углей (пористая структура и удельная поверхность) также оказывает существенное влияние на процесс их ожижения. В некаталитических экспериментах по прямому ожижению углей в целом прослеживается следующая закономерность: чем выше объем макро- и микропор у исходных углей, тем выше их реакционная способность. Однако существенную роль здесь также играет степень метаморфизма ожижаемого угля. Так, при $T = 350^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 10$ МПа суббитуминозный уголь показывает степень конверсии около 50%, тогда как степень конверсии битуминозного угля была ниже 40% даже при 400°C при том же давлении водорода. При этом процесс гидрирования угля приводит к разрушению его исходной микропористости и увеличению объема его мезо- и макропор.

В процессах ожижения, катализируемых железом, с увеличением температуры степень конверсии углей заметно возрастает, что сопровождается одновременным повышением выходов масла и асфальтенов. Текстуальные характеристики образующихся углеродных остатков (в основном мезо- и макропористость) изменяются параллельно как степени конверсии, так и выходам продуктов ожижения (масел и асфальтенов). Мезо- и макропористость остатков возрастают при повышении температуры до 425°C независимо от природы каталитического предшественника (FeSO_4 или красный шлам, но при более высоких температурах (и в основном при $T = 500^{\circ}\text{C}$) оба этих параметра уменьшаются, что, вероятно, происходит из-за блокировки пористости, вызванной реакциями реполимеризации, которые вызывают блокировку пористости во всех диапазонах размеров пор. При этом FeSO_4 и красный шлам (RM) проявляют различную каталитическую активность. Так, в случае использования в качестве предшественника катализатора сульфата железа (II), на дисперсность катализатора и его каталитическую активность влияют текстурные характеристики угля, тогда как при использовании в качестве прекурсора красного шлама, степень дисперсности катализатора зависит, прежде всего, от размеров частиц RM, но не от текстурных характеристик ожижаемого угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
2. Vitorović D., Aleksić B.R., Kontorović S.I., Aleksić B.D., Ercegovac M., Marković B.Ž., Bogdanov S.S., Cvetković O.G. Liquefaction of Brown Coal Prepared by Grinding under Different Conditions // Fuel. – 1991. – V. 70. – N 7. – P. 849-855. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90194-F.
3. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
4. Конторович С.И., Богомолова Л.И., Соколова Л.Н., Шукин Е.Д. Особенности диспергирования бурого угля в присутствии воды и гептана // ХТТ. – 1985. - № 2. – С. 97-102.
5. Mahajan P.O. Physical Characterization of Coal // Powder Technol. – 1984. – V. 40. – NN 1-3. – P. 1-15. DOI: 10.1016/0032-5910(84)85052-4.
6. Given P.H., Cronauer D.C., Spackmann W., Lovell H.L., Davis A., Biswas B. Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics. 1. Vitrinite-Rich Samples // Fuel. – 1975. – V. 54. – N 1. – P. 34-39. DOI: 10.1016/0016-2361(75)90027-7.

7. Lytle J.M., Wood R.E., Wiser W.H. Mechanism of Coal Hydrogenation–Liquefaction: Effect of Temperature and Particle Size // *Fuel Process. Technol.* – 1981. – V. 4. – N 1. – P. 3-19. DOI: 10.1016/0378-3820(81)90031-X.
8. Sato Y., Kamo T., Shiraishi M. Effect on Liquefaction of Pulverizing Coal and Catalyst to Fine Particles // *Energy & Fuels.* – 2002. – V. 16. – N 2. – P. 388-396. DOI: 10.1021/ef010123k.
9. Khan M.R., Jenkins R.G. Thermoplastic Properties of Coals Carbonized at Elevated Pressures: Effects of Waste Inorganic Materials (GOB) // *Fuel Process. Technol.* – 1984. – V. 8. – N 3. – P. 307-311. DOI: 10.1016/0378-3820(84)90020-1.
10. Scaroni A.W., Khan M. R., Eser S., Radovic L.R. Coal Pyrolysis // *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry.* V. 9. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2012. – P. 391-428. DOI: 10.1002/14356007.a07_245.
11. Atkinson R.G., Brewer R.E., Davis J.D. Characteristics of Coal Plasticity // *Ind. Eng. Chem.* – 1937. – V. 29. – N 7. – P. 840-844. DOI: 10.1021/ie50331a024.
12. Van Krevelen D.W. Coal: Typology - Physics - Chemistry - Constitution. 3rd Edition. – Amsterdam-New York: Elsevier Science, 1993. – 1002 p.
13. Godo M., Umemura M., Ishihara A., Kabe T. Coal Liquefaction Mechanism Using a Tritium Tracer Method // *AIChE J.* – 1997. – V. 43. – N 11. – P. 3105-3110. DOI: 10.1002/aic.690431121.
14. Kabe T., Ishihara A., Qian E.W., Sutrisna I.P., Kabe Y. Coal and Coal-Related Compounds: Structures, Reactivity and Catalytic Reactions (B. Delmon, J. T. Yates, and G. Centi, Eds.). (Studies in Surface Science and Catalysis, V. 150). – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 341 p.
15. Niu B., Jin L., Li Y., Shi Zh., Hu H. Isotope Analysis for Understanding the Hydrogen Transfer Mechanism in Direct Liquefaction of Bulianta Coal // *Fuel.* – 2017. – V. 203. – P. 82-89. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.04.079.
16. Ishihara A., Nishigori D., Saito M., Qian W., Kabe T. Hydrogen Exchange Reactions of Coal with Tritiated Gaseous Hydrogen and Water. Effects of Particle Size of Coal on Hydrogen Exchange // *Energy & Fuels.* – 2000. – V. 14. – N 3. – P. 706-711. DOI: 10.1021/ef990248d.
17. Maldonado-Hódar F.J., Rivera-Utrilla J., Carrasco-Marín F. Textural Changes in Coals during Hydrogenation // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – N 23. – P. 5654-5658. DOI: 10.1021/la960168r.
18. Maldonado-Hódar F.J., Rivera-Utrilla J., Mastral A.M. Influence and Modification of the Porous Structure of Coals during Hydrogenation // *Fuel.* – 1995. – V. 74. – N 6. – P. 823-829. DOI: 10.1016/0016-2361(95)00006-Q.
19. Rivera-Utrilla J., Maldonado-Hódar F.J., Mastral A.M., Mayoral M.C. Influence of the Porous Texture of Coals on Their Hydrogenation Processes Catalyzed by Fe // *Energy & Fuels.* – 1995. – V. 9. – N 2. – P. 319-323. DOI: 10.1021/ef00050a017.
20. Feng J., Li J., Li W.Y. Influences of Chemical Structure and Physical Properties of Coal Macerals on Coal Liquefaction by Quantum Chemistry Calculation // *Fuel Process. Technol.* – 2013. – V. 109. – P. 19-26. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.033.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-6-27-39

UDS (66.092.094.25.097+66.061):552.57

CATALYTIC LIQUEFACTION OF COALS: A PROMISING WAY TO PRODUCE MOTOR FUELS AND VALUABLE CHEMICAL COMPOUNDS

Part 5. Factors Influencing the Processes of Coal Liquefaction: Coal Texture and Its Granulometric Composition

Petrov Ivan Y.¹,

C. Sc. in Chemistry, Research Scientist, e-mail: ipetrov@kemcity.ru

Tryasunov Boris G.^{1,2},

Dr. Sc. in Chemistry, Professor, Leading Research Scientist, e-mail: btryasunov@mail.ru

Bogomolov Alexander R.^{2,3},

Dr. Sc. in Engineering, Professor, Head of the Department,
Leading Research Scientist, barom@kuzstu.ru

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

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 Vessennyya Street, Kemerovo, 650000, Russian Federation

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

Abstract.

The review article discusses the role of coal particle sizes and their textural characteristics in the direct liquefaction of solid fuels. According to most studies, the efficiency of the coal liquefaction process increases with decreasing particle size. However, in order to obtain reliable correlations between sizes of coal particles and their reactivities, it is recommended to determine not only the average particle sizes or the ranges of particle sizes, but also to carry out a complete detailed analysis of the entire particle size distribution of the coal under study. The texture of coals (porous structure and specific surface area) also has a significant effect on the liquefaction process. In case of non-catalytic liquefaction of coals, a general rule is usually observed: the higher the volume of macro- and micropores in the original coals, the higher their reactivity. Coal hydrogenation leads to the destruction of its original microporosity and an increase in the volume of mesopores and macropores. In liquefaction processes catalyzed by iron, with increasing temperature, coal conversion increases markedly, which is accompanied by a simultaneous rise in the yields of oil and asphaltenes. The textural characteristics of the resulting carbon residues (mainly meso- and macroporosity) change in parallel with both coal conversion and the yields of liquefaction products (oils and asphaltenes), increasing with an increase in temperature to 425°C, regardless of the nature of the catalytic precursor used (FeSO₄ or red mud); at higher temperatures (and mainly at T = 500°C), both of these textural parameters decrease, which is probably due to blocking of porosity caused by repolymerization reactions.



Article info

Received:

08 November 2021

Revised:

30 November 2021

Accepted:

05 December 2021

Keywords: coal liquefaction processes, coal pore structure and texture, coal particle size, conversion, liquefaction products.

For citation Petrov I.Y., Tryasunov B.G., Bogomolov A.R. Catalytic liquefaction of coals: a promising way to produce motor fuels and valuable chemical compounds. Part 5. Factors Influencing the Processes of Coal Liquefaction: Coal Texture and Its Granulometric Composition. Bulletin of the Kuzbass State Technical University, 2021, no.6 (148), pp. 27-39. DOI: 10.26730/1999-4125-2021-6-27-39

REFERENCES

1. Pechuro N.S., Kapkin V.D., Pesin O.Yu. Khimiya i tehnologiya sinteticheskogo zhidkogo topliva i gaza (Chemistry and Technology of Synthetic Liquid Fuel and Gas). Moscow: Khimiya, 1986. 352 p. (rus)
2. Vitorović D., Aleksić B.R., Kontorović S.I., Aleksić B.D., Ercegovac M., Marković B.Ž., Bogdanov S.S., Cvetković O.G. Liquefaction of Brown Coal Prepared by Grinding under Different Conditions // Fuel. – 1991. – V. 70. – N 7. – P. 849-855. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90194-F.
3. Rebinder P.A. Izbrannye trudy. Poverkhnosnye yavleniya v dispersnykh sistemakh. Fiziko-khimicheskaya mekhanika [Surface phenomena in dispersed systems. Physicochemical mechanics. (Selected works. P.A. Rebinder)]. Moscow: Nauka, 1979. 384 p. (rus)
4. Kontorovich S.I., Bogomolova L.I., Sokolova L.N., Shchukin E.D. Osobennosti dispergirovaniya burgogo uglya v prisutstvii vody i heptana (Features of dispersing brown coal in the presence of water and heptane) // Khimiya tverd. topl. – 1985. – N 2. – P. 97-102. (rus)
5. Mahajan P.O. Physical Characterization of Coal // Powder Technol. – 1984. – V. 40. – NN 1-3. – P. 1-15. DOI: 10.1016/0032-5910(84)85052-4.
6. Given P.H., Cronauer D.C., Spackmann W., Lovell H.L., Davis A., Biswas B. Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics. 1. Vitrinite-Rich Samples // Fuel. – 1975. – V. 54. – N 1. – P. 34-39. DOI:

10.1016/0016-2361(75)90027-7.

7. Lytle J.M., Wood R.E., Wiser W.H. Mechanism of Coal Hydrogenation–Liquefaction: Effect of Temperature and Particle Size // *Fuel Process. Technol.* – 1981. – V. 4. – N 1. – P. 3-19. DOI: 10.1016/0378-3820(81)90031-X

8. Sato Y., Kamo T., Shiraishi M. Effect on Liquefaction of Pulverizing Coal and Catalyst to Fine Particles // *Energy & Fuels.* – 2002. – V. 16. – N 2. – P. 388-396. DOI: 10.1021/ef010123k.

9. Khan M.R., Jenkins R.G. Thermoplastic Properties of Coals Carbonized at Elevated Pressures: Effects of Waste Inorganic Materials (GOB) // *Fuel Process. Technol.* – 1984. – V. 8. – N 3. – P. 307-311. DOI: 10.1016/0378-3820(84)90020-1.

10. Khan M.R., Jenkins R.G. Thermoplastic Properties of Coals Carbonized at Elevated Pressures: Effects of Waste Inorganic Materials (GOB) // *Fuel Process. Technol.* – 1984. – V. 8. – N 3. – P. 307-311. DOI: 10.1016/0378-3820(84)90020-1.

11. Atkinson R.G., Brewer R.E., Davis J.D. Characteristics of Coal Plasticity // *Ind. Eng. Chem.* – 1937. – V. 29. – N 7. – P. 840-844. DOI: 10.1021/ie50331a024.

12. Van Krevelen D.W. Coal: Typology - Physics - Chemistry - Constitution. 3rd Edition. – Amsterdam-New York: Elsevier Science, 1993. – 1002 p.

13. Godo M., Umemura M., Ishihara A., Kabe T. Coal Liquefaction Mechanism Using a Tritium Tracer Method // *AIChE J.* – 1997. – V. 43. – N 11. – P. 3105-3110. DOI: 10.1002/aic.690431121.

14. Kabe T., Ishihara A., Qian E.W., Sutrisna I.P., Kabe Y. Coal and Coal-Related Compounds: Structures, Reactivity and Catalytic Reactions (B. Delmon, J. T. Yates, and G. Centi, Eds.). (Studies in Surface Science and Catalysis, V. 150). – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 341 p.

15. Niu B., Jin L., Li Y., Shi Zh., Hu H. Isotope Analysis for Understanding the Hydrogen Transfer Mechanism in Direct Liquefaction of Bulianta Coal // *Fuel.* – 2017. – V. 203. – P. 82-89. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.04.079.

16. Ishihara A., Nishigori D., Saito M., Qian W., Kabe T. Hydrogen Exchange Reactions of Coal with Tritiated Gaseous Hydrogen and Water. Effects of Particle Size of Coal on Hydrogen Exchange // *Energy & Fuels.* – 2000. – V. 14. – N 3. – P. 706-711. DOI: 10.1021/ef990248d.

17. Maldonado-Hódar F.J., Rivera-Utrilla J., Carrasco-Marín F. Textural Changes in Coals during Hydrogenation // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – N 23. – P. 5654-5658. DOI: 10.1021/la960168r.

18. Maldonado-Hódar F.J., Rivera-Utrilla J., Mastral A.M. Influence and Modification of the Porous Structure of Coals during Hydrogenation // *Fuel.* – 1995. – V. 74. – N 6. – P. 823-829. DOI: 10.1016/0016-2361(95)00006-Q.

19. Rivera-Utrilla J., Maldonado-Hódar F.J., Mastral A.M., Mayoral M.C. Influence of the Porous Texture of Coals on Their Hydrogenation Processes Catalyzed by Fe // *Energy & Fuels.* – 1995. – V. 9. – N 2. – P. 319-323. DOI: 10.1021/ef00050a017.

20. Feng J., Li J., Li W.Y. Influences of Chemical Structure and Physical Properties of Coal Macerals on Coal Liquefaction by Quantum Chemistry Calculation // *Fuel Process. Technol.* – 2013. – V. 109. – P. 19-26. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.033.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2021 The Authors. Published by T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).