

Тема 6. Газификация твёрдого топлива

При высокотемпературной обработке твердого топлива в среде кислорода воздуха, водяного пара, диоксида углерода и водорода органические составляющие топлива нацело превращаются в газообразные продукты. Основные направления газификации угля и состава продуктов приведены на рисунке 5.

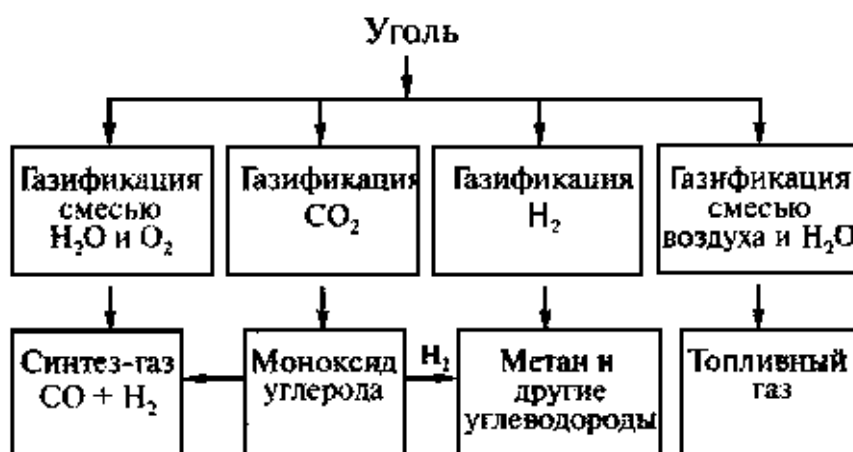


Рисунок 5 – Способы газификации угля

Газификация – есть термохимический процесс переработки твердого топлива путем взаимодействия его с кислородом, водяными парами и другими газифицирующими агентами с целью превращения топлива в горючий газ (смесь CO , H_2 и др.), предназначенный для последующего сжигания (энергетический и бытовой газ) или для технологических процессов (технологический газ).

Общеизвестны достоинства газообразного топлива:

- оно хорошо приспособлено к транспортированию на большие расстояния,
- при горении не оставляет золы,
- не выделяет копоти и больших объёмов дымовых газов,
- процесс сжигания газа легко автоматизировать,
- температура пламени, как правило, значительно выше аналогичного показателя,

- получаемого при непосредственном сжигании конденсированных топлив.

Кроме того,

искусственные горючие газы являются ценным сырьём для химической промышленности (синтез аммиака, производство искусственных жидких топлив, масел, смазок и др.).

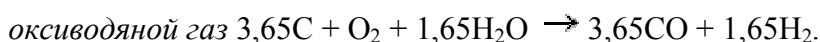
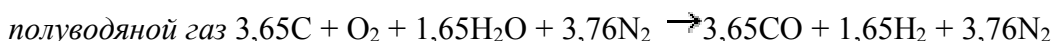
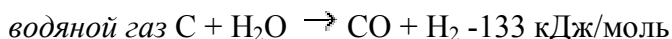
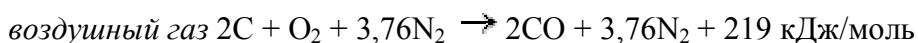
В качестве сырья для газификации могут выступать практически все

углеродсодержащие материалы природного и техногенного происхождения, в частности:

- горючие ископаемые (*каустобиолиты*);
- биомасса, в т.ч. специально выращиваемая фитомасса
- углеродсодержащие отходы производства и потребления, включая бытовые и
- коммунальные отходы, в т.ч. иловые осадки канализационных и сточных вод.

При этом специально выращенная фитомасса и отходы различного происхождения относятся к **возобновляемым источникам энергии**.

Процессы, в которых образуются смеси продуктов газификации, очень разнообразны и составляют сложную систему последовательно-параллельных обратимых и необратимых реакций, среди которых есть экзо- и эндотермические. Для предварительной оценки состава продуктов газификации используют понятия "идеальных" генераторных газов, условно считая, что необратимой конверсии подвергается чистый углерод



Соотношение между количествами кислорода и воды для газификации выбрано таким, чтобы две последние реакции протекали в автотермическом режиме, т.е. поглощение тепла при образовании водяного газа компенсировалось его выделением при окислении углерода.

На практике подвергают газификации угли с достаточно большим содержанием гетероатомов, в частности бурые и низкометаморфизированные марки каменных, при температурах 1000-1400 °С. Считается, что в этих условиях реакциям газификации предшествует пиролиз угля с выделением летучих веществ и образованием твердого обуглероженного остатка (кокса). Газифицирующие агенты реагируют затем с газообразными продуктами пиролиза и частицами кокса. Большая часть этих реакций обратима, за исключением окислительных реакций с участием молекулярного кислорода. В связи с очень большим количеством возможных реакций, при рассмотрении состава продуктов газификации, в реальной системе прибегают к некоторым упрощениям.

Предполагается, что за время пребывания частицы в реакторе (газогенераторе) успевают установиться равновесие газофазных реакций. Время газификации частиц кокса определяется временем его пребывания в газогенераторе. На практике обычно упрощенным методом оценивают состав генераторного газа по известному составу угля и дутья (исходных газообразных веществ) при соответствующей температуре газификации. При этом считается, что окислитель расходуется почти мгновенно по сравнению с его временем пребывания в аппарате, и практически весь углерод переходит в газообразные соединения.

5.1 Газификация ТГИ

В основе газификации лежит либо неполное окисление топлива при недостатке кислорода, либо неполное сгорание с последующим реагированием углерода с двуокисью углерода и водяным паром с целью получения горючих газов (СО, Н₂ и др.).

Газификацией называют высокотемпературные процессы взаимодействия органической массы твёрдых или жидких горючих ископаемых или продуктов их термической переработки с воздухом, кислородом, водяным паром, диоксидом углерода или их смесями, в результате которых органическая часть топлива превращается в горючие газы. При этом протекают сложные гетерогенные процессы взаимодействия углерода твёрдой фазы с газами дутья.

Восстановительные реакции носят эндотермический характер, т.е. сопровождаются поглощением тепла.

По сравнению с использованием топлива непосредственно в твердом виде газификация отличается большими преимуществами. Горючие газы легко транспортируются по трубам на значительные расстояния. При сжигании газа не образуется твердых остатков (золы); легко достигаются автоматизация и регулирование процесса, полнота сгорания и высокий температурный уровень горения.

Для превращения твердого топлива в газообразное применяют специальные аппараты – газогенераторы.

Распределение температур по высоте газогенератора приведено на рис. 6.4

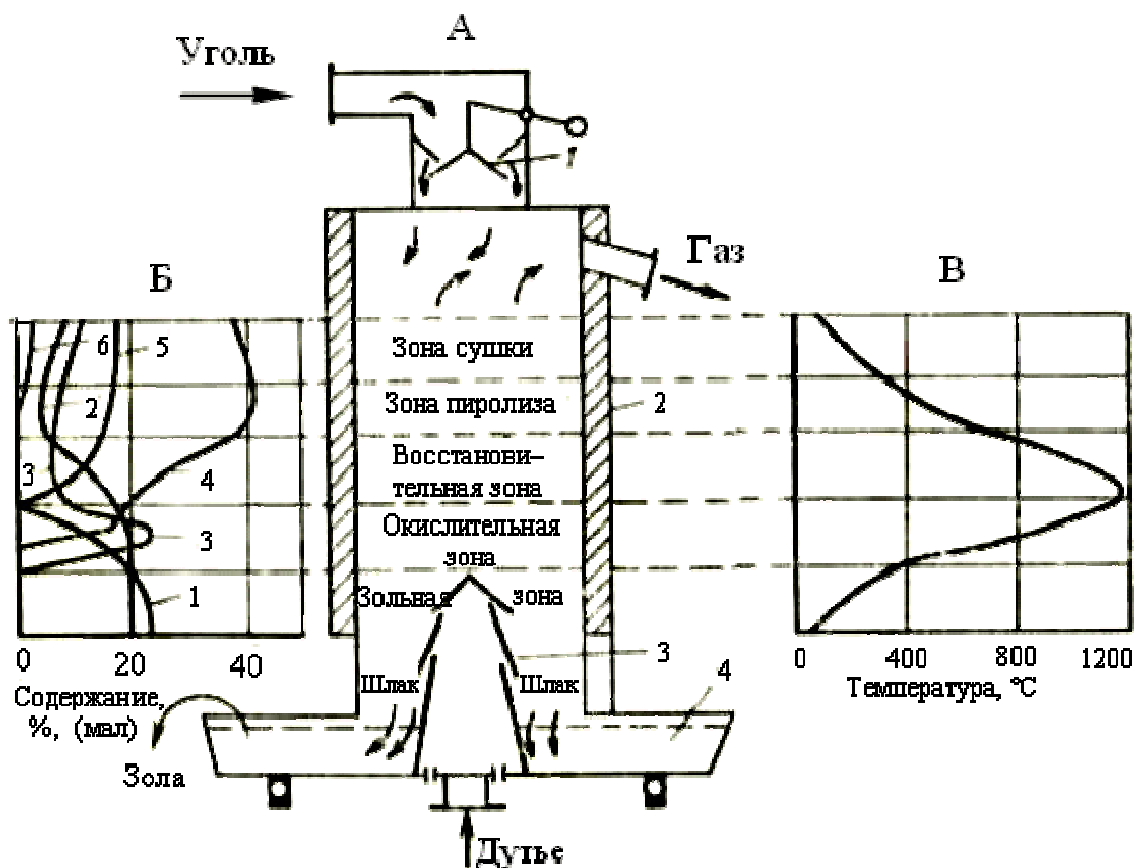


Рис. 5.1. Схема работы слоевого газогенератора:

А – устройство газогенератора: 1 – затвор; 2 – корпус газогенератора; 3 – колосниковая решетка; 4 – чаши для отвода золы; Б – изменение состава газа по высоте газогенератора (паровоздушное дутье, обогащенное кислородом): 1 – кислород; 2 – водяной пар; 3 – диоксид углерода; 4 – монооксид углерода; 5 – водород; 6 – метан и пары смолы; В – распределение температур по высоте газогенератора.

Топливо поступает сверху в загрузочное устройство. Снизу через зазоры в колосниковой решетке подают воздух и водяной пар. В нижней части слоя, расположенной над зоной шлака и золы, происходит сгорание топлива. Так как в этой зоне 1 расходуется в основном весь кислород, она называется кислородной. Слой шлака и золы, примыкающие к колосниковой решетке, играют роль засыпки, выравнивающей распределение дутья (воздуха и водяного пара). Исследования показывают, что роль самих колосников в этом выравнивании незначительна. Кроме того, зольная или шлаковая подушка защищает колосники от избыточного нагрева. Продукты горения углерода, содержащие в большом количестве CO_2 и в меньшем CO , поступают в зону восстановления 2. Здесь двуокись углерода, а также водяной пар вступают в химические реакции с углеродом топлива, раскаленного за счет тепла, выделившегося в кислородной зоне.

Следует заметить, что эти процессы начинаются и в кислородной зоне. В результате реакций CO_2 и H_2O с углеродом топлива образуются горючие газы – CO , H_2 , к которым

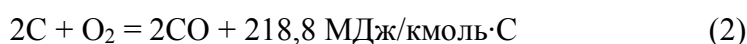
подмешивается негорючий балласт – азот (из воздуха), неразложенная часть CO_2 и водяной пар.

Образующаяся смесь газов идет вверх через слой топлива и нагревает его своим («физическим») теплом. Топливо, нагретое без доступа кислорода, претерпевает сложное видоизменение своей внутренней структуры в процессе полукоксования (зона сухой перегонки 3). За счет оставшегося тепла в верхней части слоя топливо подсушивается и к газам присоединяются водяные пары в зоне сушки 4.

В результате сухой перегонки из топлива выделяются летучие, т.е. газообразные продукты, содержащие CO , CO_2 , H_2 , CH_4 (метан), непредельные и другие углеводороды, а также пары жидких продуктов – смолы и внутренней (так называемой пирогенетической) влаги. Само топливо при этом превращается в твердый продукт, состоящий из углерода и минеральных примесей (золы), называемый коксом или (при большом остаточном выходе летучих) полукоксом. Таким образом, топливо из зоны сухой перегонки в зону восстановления и далее в кислородную зону поступает в виде кокса или полукокса.

Образующийся генераторный газ, к которому в верхней части слоя топлива подмешиваются летучие, содержащие газообразные углеводороды, смоляные и водяные пары – отводится через газоотводящий патрубок. Негорючие твердые остатки в виде шлака удаляются с колосниковой решетки в ванну с водяным затвором.

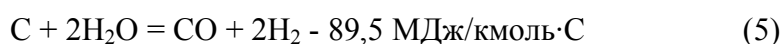
Первичные реакции происходят с кислородом



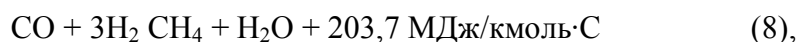
Образуется диоксид углерода в восстановительной зоне восстановлением новыми порциями углерода в CO



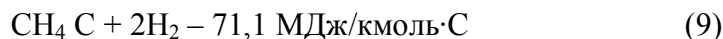
Если вместе с воздухом в генератор подают ещё и водяной пар, то в восстановительной зоне дополнительно протекают реакции



В газовой зоне возможны и другие реакции



которые в условиях процесса подвергается термическому распаду



Сочетание всех реакций и определяет состав образующегося газа, который изменяется по высоте газогенератора. После окислительной и восстановительной зон, называемых вместе зоной газификации, выходят горючие газы при температуре 800-900 °С. Они нагревают уголь, который подвергается пиролизу. Эту зону называют зоной пиролиза или зоной полукоксования.

Выходящие из этой зоны газы подогревают уголь в зоне сушки. Эти две зоны образуют зону подготовки топлива. Таким образом, при слоевой газификации сочетается термическая переработка топлива и собственно газификация полукокса или кокса, полученного в зоне подготовки, содержит не только компоненты, образовавшиеся в процессе газификации, но и продукты пиролиза ТГИ (газ пиролиза, пары смолы, водяной пар). Из выше сказанного следует, что газификация представляет собой сложное сочетание гетерогенных и гомогенных процессов. Причём возможно и последовательное, и параллельное протекание этих реакций.

6.3.1. Теоретические основы процесса

Механизм процесса газификации до сих пор не выяснен до конца. Первой стадией взаимодействия кислорода и углерода в зоне горения считают образование поверхностного углерод-кислородного адсорбированного комплекса; вопрос о том, что является первичным продуктом взаимодействия водяного пара с раскаленным коксом является предметом дискуссии.

В газогенераторе протекает ряд экзо- и эндотермических реакций. Равновесие реакций (1) и (2) смещены в сторону образования CO и CO₂. Равновесие эндотермических реакций (3)–(5) при повышении температуры смещены в сторону образования соответственно CO и H₂, но равновесный выход указанных продуктов уменьшается при повышении давления. Равновесие экзотермической реакции (7) сдвинуто в сторону образования исходных продуктов при температурах выше 10000С и не зависит от давления.

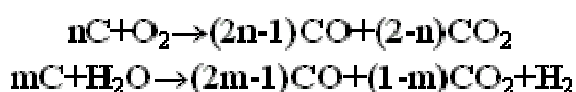
Образование метана по реакции (8) более вероятно при повышении давления газификации.

Термодинамические расчёты позволяют определить равновесные состава газов в зависимости от температуры и давления газификации. Однако использовать результаты этих расчётов для предсказания реального состава газов трудно из-за значительных различий в скоростях реакций и влияния на процесс различных технологических параметров.

Скорость реакции газификации лимитируется скоростями: 1) химических превращений в газовой фазе; 2) на поверхности твердой фазы; 3) диффузии. При температурах 700-800 °С процесс газификации тормозится преимущественно химической реакцией, а при температуре выше 900 °С – преимущественно диффузией. В реальных условиях суммарный процесс газификации протекает в промежуточной области, и скорость его зависит от кинетических и диффузионных факторов.

Получаемые в процессе газификации генераторные газы характеризуются наличием (в различных пропорциях) одних и тех же компонентов – CO, CO₂, H₂ и CH₄. Однако реакции, по которым они могут быть получены разнообразны, а их механизм до настоящего времени точно не установлен.

Выше рассмотренные процессы могут быть записаны в виде следующих обобщенных уравнений:



Числовые значения коэффициентов n и m , характеризующие соотношение количеств CO и CO₂ в продуктах реакции зависят от условий проведения процесса и находятся следующим образом:

$$1 \leq n \leq 2$$

$$0,5 \leq m \leq 1$$

По мнению ряда исследователей, большое число реакций является излишним для расчёта равновесного состава газа с точностью, достаточной для практических целей, и можно ограничиться лишь следующими из них.



Рассмотрим условия равновесия основных реакций, определяющих состав газа при газификации твёрдых топлив.

Например для реакции (3) эти данные известны в литературе, как кривые Будара (рис. 6.5).

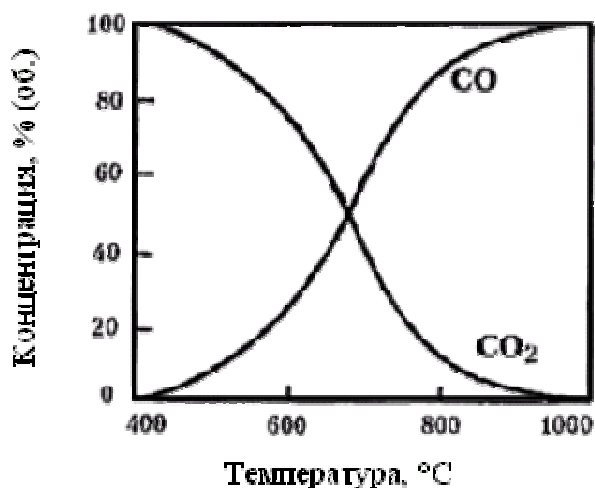


Рисунок 6.5. Зависимость выхода CO и CO₂ от температуры коксования (кривые «Будара»).

Как видно из рисунка, в соответствии с тем, что рассматриваемый процесс является эндотермическим, по мере увеличения температуры в получаемом газе нарастает концентрация конечного продукта (CO) и уменьшается содержание исходного вещества (CO₂). В интервале 950-1000 °C равновесие практически полностью смещено вправо, а при 400-450 °C – влево.

Реакции (6) и (7) экзотермичны, поэтому для них увеличение температуры приводит к уменьшению выхода продуктов.

Изменение давления по разному сказывается на протекание рассматриваемых реакций. Процесс (3) идёт с увеличением объёма, поэтому при повышении P равновесие должно сдвигаться в сторону исходного вещества (CO₂) и должно уменьшать содержание CO в конечном газе. Реакция (6), напротив идёт с уменьшением объёма, поэтому для неё увеличение P благоприятно, т. к. приводит к увеличению равновесного выхода метана. В реакции (7) объём реагирующих веществ не изменяется. Поэтому состав равновесной смеси не зависит от давления.

На практике часто бывает необходимо определить, не проводя эксперимент, состав газа при разных температурах, давлении и составе дутья. Эта задача решается путём расчёта равновесия системы. Для нахождения состава газа, содержащего пять компонентов (CO, CO₂, H₂, CH₄ и H₂O), являющихся неизвестными, составляют 5 независимых уравнений. К ним относятся уравнения констант равновесия:

$$K_1 = P_{CO}^2 / P_{CO_2} \quad \text{(реакция 3)}$$

$$K_2 = P_{CH_4} / P_{H_2}^2 \quad \text{(реакция 6)}$$

$$K_3 = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \text{(реакция 7)}$$

Закон Дальтона

$$P = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

и уравнение баланса H_2 и O_2 в дутье и продуктах реакции

$$\frac{P'_{\text{H}_2\text{O}}}{P'_{\text{H}_2\text{O}} + 2P'_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{H}_2} + 2P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} + 2P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}} = A$$

где $P'_{\text{H}_2\text{O}}, P'_{\text{O}_2}$ – парциальные давления H_2O и O_2 в дутье.

Остаются два неизвестных P_{CO} и P_{H_2} ; P_{H_2} задаются и находят P_i – остальных.

6.3.2. Факторы интенсификации процесса газификации.

Процесс газификации интенсифицируют путем повышения температуры, увеличением давления (что позволяет значительно увеличить парциальные давления реагирующих веществ), а так же увеличения скорости дутья, концентрации O_2 в дутье или развития реакционной поверхности.

Для приближения процесса газификации к кинетической области используют тонко измельченный уголь и ведут процессы при высоких скоростях газовых потоков.

6.3.3. Состав газов, получаемых при использовании различного дутья.

Выход газа, его состав и теплота сгорания изменяются в зависимости от используемого дутья (табл. 6.2).

Таблица 6.2.

Составы и выходы «идеальных» генераторных газов

Газ	Состав газа, % (об.)			Выход газа, м ³ /кг	Теплота сгорания газа, МДж/м ³	К.п.д.
	CO	H ₂	N ₂			
Воздушный	34,7	–	65,3	5,39	4,4	72,2
Водяной	50	50	–	17,77	11,77	100,0
Полуводяной	40,3	18,2	41,5	4,63	7,08	100,0
Оксиводяной	68,9	31,1	–	2,71	12,15	100,0

Для сопоставления составов и свойств газов газификации делаются допущения:

- 1) газовая смесь состоит только из горючих компонентов (единственный возможный балласт - азот воздуха);
- 2) газифицируется чистый углерод;
- 3) не учитываются потери тепла.

Газы, отвечающие этим допущениям, называются «идеальными» генераторными газами. Получаемые на практике генераторные газы отличаются по выходу и составу от «идеальных».

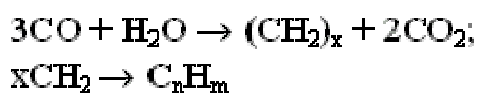
Так как:

- 1) Уголь нельзя считать чистым углеродом, поэтому выход горючих компонентов в расчёте на 1 кг органической массы угля всегда значительно меньше. Особенно это характерно для молодых углей (в них содержится большое количество кислорода), и тем более для торфа.
- 2) В генераторных газах всегда содержится CO₂. Химическое равновесие в газогенераторах не достигается, поэтому содержание CO₂ всегда превышает равновесную концентрацию.
- 3) В зоне подготовки угля образуются пары воды и летучие продукты термического разложения, которые попадают в состав газа.

Кроме того, в любом газе содержится N₂, что снижает реальную теплоту сгорания газа. Кроме газификации ТГИ в газогенераторах возможна подземная газификация, а также газификация различных органических отходов. Перспективным направлением технологической переработки ТГИ является их неполное окисление с получением СО в процессе подземной газификации.

При взаимодействии ТГИ с водяным паром кроме рассматриваемых реакций получают алифатические углеводороды или кислородсодержащие органические соединения.

Реакции синтеза протекают в широком диапазоне температур до 3500С по суммарному уравнению:



В качестве катализаторов при синтезе применяются металлы VIII группы периодической системы в основном Fe, Co, Ni.

Образующиеся продукты - парафиновые и олефиновые углеводороды. Число атомов углерода от 23 до 25. Ароматические углеводороды отсутствуют в их составе, а нафтены составляют незначительные количества (0,4÷1,5 %). Углеводороды используются для синтеза различных веществ.

По цели газификацию различают:

1. Получение газа заданной теплоты сгорания
2. Получение газа заданного состава для синтеза химических продуктов.
- Наибольшей теплотой сгорания обладает CH_4 , затем H_2 – поэтому для первой цели необходимо увеличивать содержание этих компонентов в получаемых газах – использование в качестве топлив.

Количество CH_4 зависит от вида топлива, его химической зрелости. Чем моложе топливо, тем выше содержание CH_4 в продуктах газификации.

- В газах, которые используются для синтеза, нежелательно присутствие CH_4 , следовательно, в качестве сырья для производства синтез-газа используются более зрелые ТГИ.

Процесс газификации зависит от многих факторов, влияющих на состав получаемого газа и его теплоту сгорания. В связи с этим до сих пор отсутствует единая общепринятая классификация методов осуществления процесса газификации. Мы рассмотрим один из возможных вариантов классификации.

6.3.3. Классификация процессов газификации ТГИ

Процессы газификации можно классифицировать по следующим признакам:

- 1) По теплоте сгорания получаемых газов (в МДж/м^3):
 - а) с низкой (4,18-6,70); б) средней (6,70-18,80); в) высокой (31-40) теплотой сгорания;
- 2) По назначению газов: а) для энергетических (непосредственное сжигание); б) технологических (синтезы, производство H_2 , технического углерода) целей.
- 3) По типу дутья (воздушное, паровоздушное, кислородное). Выбор типа дутья определяется назначением газа. Если целью является получение газа с высокой теплотой сгорания Q для транспортирования, то следует использовать парокислородное дутьё, т. к. в этом случае в газе отсутствует балласт.
Воздушное и паровоздушное дутьё целесообразно применять в тех случаях, когда газ перерабатывают непосредственно вблизи от газогенераторного цеха для нагрева котлов или сжигания в газовых турбинах.
Паровое дутьё рационально использовать, когда требуется получить водяной газ – сырьё для производства H_2 , жидких и газообразных топлив и химических продуктов.
- 4) По давлению газификации. Большинство современных технологических процессов основаны на применении газификации под давлением до 6-8 МПа.
- 5) По температуре. Повышение температуры газификации увеличивает скорость реакций и уменьшает образование побочных продуктов
 - а) низкотемпературная (до $800\text{ }^\circ\text{C}$)
 - б) среднетемпературная ($800\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$)

в) высокотемпературная (выше 1300 °С)

6.3.4. Влияние основных свойств горючих ископаемых на их газификацию

Спекаемость топлива. Некоторые марки К обладают способностью спекаться.

Спекаемость углей интенсифицируется при быстром нагревании и повышенном давлении, но замедляется под действием O_2 и CO_2 . Спекаемость – нежелательное явление, и для её устранения при проведении газификации в плотном слое применяют различные перемешивающие устройства, поддерживающие слой в разрыхленном состоянии. Кроме того, иногда топливо предварительно обрабатывают кислородсодержащими газовыми смесями при температурах и концентрациях кислорода, не достаточных для воспламенения.

Шлакообразующая способность топлива – свойство его минеральной части превращаться в прочную спекающуюся или сплавленную массу (шлак) под действием высоких температур и газовой среды. Обычно шлак появляется в газогенераторе при нарушении режима. Он отличается от золы топлива физическим состоянием и химическим составом – помимо минеральной части в шлаке содержится некоторое количество не прореагировавшего углерода. Шлакообразующую способность топлива принято характеризовать температурой плавления золы, но этот показатель недостаточно надёжен. Например, черемховские угли имеют температуру плавления золы 1300-1350 °С, однако при их газификации шлакообразование наступает уже при 920-925 °С.

Золу классифицируют по температуре плавления (0 С):

ниже 1200 – легкоплавкая

1200-1350 – среднеплавкая

выше 1350 – тугоплавкая

Температура плавления золы зависит от её состава (карбонаты – $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, сульфаты – $FeSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 , сульфид железа – FeS_2 , кремнезём – SiO_2 , а также оксиды – Al_2O_3 , CaO , Na_2O и K_2O). Для характеристики степени тугоплавкости золы углей по её составу пользуются следующим соотношением:

чем выше это соотношение, тем выше температура плавления золы и тем меньше шлакообразующая способность.

Зольность топлива существенно влияет на конструкцию газогенератора и эффективность его работы. Поскольку необходимо затрачивать тепло на нагрев, разложение, ошлаковывание минеральных примесей. Кроме того, увеличиваются затраты на удаление золы, шлаков. Поэтому при любом способе осуществления процесса желательно перерабатывать топливо с минимальной зольностью.

6.3.5. Производство продуктов из газов газификации

Характеристика производства различных продуктов на основе газов, получаемых при газификации твердых горючих ископаемых дана в табл. 6.3.

Таблица 6.3.

Продукты, получаемые на основе газов газификации

Процесс	Продукт	Состав исходного газа, % (об.)	Расход на 1 т конечного продукта, м ³	Затраты твердого топлива на 1 т конечного продукта, т у.т.
Синтез аммиака	Аммиак	75 H ₂ , 25 N ₂	2050 H ₂ + 658 N ₂	1,40
Синтез метанола	Метанол	67 H ₂ , 33 CO	1650 H ₂ + 825 CO	1,50
Оксосинтез	Альдегиды, спирты	50 H ₂ , 50 CO	600 H ₂ + 600 CO	0,88
Синтез углеводородов по Фишеру-Тропшу	Жидкие углеводороды	33 H ₂ , 67 CO или 67 H ₂ , 33 CO	2000 H ₂ + 4000 CO или 4000 H ₂ + 2000 CO	3,85
Прямое восстановление железа	Железная губка (92 % Fe)	33 H ₂ , 67 CO	225 H ₂ + 450 CO	0,45
Гидрокрекинг вакуумного дистиллята нефти	Бензин	100 %	500 H ₂	0,02
Гидрирование каменного угля	Жидкие углеводороды	100 H ₂	2070 H ₂	0,27
Гидрирование бурого угля	То же	100 H ₂	1620 H ₂	0,16

. Синтезы на основе оксидов углерода и водорода

Синтезы на основе оксидов углерода и водорода дают возможность из простейших газов (CO , CO_2 и H_2) получать множество продуктов: углеводороды – от метана до твёрдых высокоплавких парафинов (мол.массы 8000 до 40000 и температуре плавления 130-150 °С); спирты – от метанола до эйкозанола и выше [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{OH}$ – эйкозаноловый спирт – арахидиловый]; карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны. Потребность народного хозяйства в этих продуктах исчисляется сотнями тысяч и миллионами тонн в год.

В настоящее время химия и технология процессов на основе CO , CO_2 и H_2 развивается по двум основным направлениям:

- 1) создание новых высокоселективных и активных катализаторов для синтеза индивидуальных химических соединений и высококачественных моторных топлив;
- 2) совершенствование технологии превращения оксидов углерода и H_2 на уже созданных катализаторах.

Основными промышленными процессами, в которых используются синтез-газ как исходное сырьё, являются производства метанола, высших спиртов методом оксосинтеза. Практически из любого топлива: твёрдого, жидкого или газообразного – при газификации с водяным паром и кислородом можно получить смесь водорода и CO . Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ можно изменять в любых необходимых пределах, выбирая условия газификации топлива или конверсии CO .

Что привлекает исследователей к синтезам из CO и H_2 ?

- 1) применение в качестве сырья газовой смеси, состав которой зависит от природы исходного ТГИ;
- 2) возможность перевести в эту смесь большую часть углерода, содержащегося в топливе;
- 3) высокая реакционная способность CO .

Ещё в 1908 г. Е.И. Орлов получил этилен при взаимодействии CO и H_2 в присутствии Ni-Pd - катализатора, в 1913 г. из CO и H_2 на Fe - кт - метанол и другие кислородсодержащие соединения. В 1922-1924 г.г. были пущены первые промышленные установки синтеза метанола. В 1922-26 г.г. Фишер и Тропш разработали технологический процесс синтеза углеводородов из CO и H_2 . В 1934 г. Фирма Ruhrchemie – 1-ая опытная установка синтеза углеводородов.

Синтезы органических соединений из CO и H_2 являются каталитическими процессами; катализаторами являются металлы, способные к образованию хемосорбционной связи с CO и H_2 . Для этой цели особенно пригодны переходные металлы с 3d- и 4f-электронами. Наиболее распространены две группы катализаторов: Co и Ni ; Fe-Cu . Самым

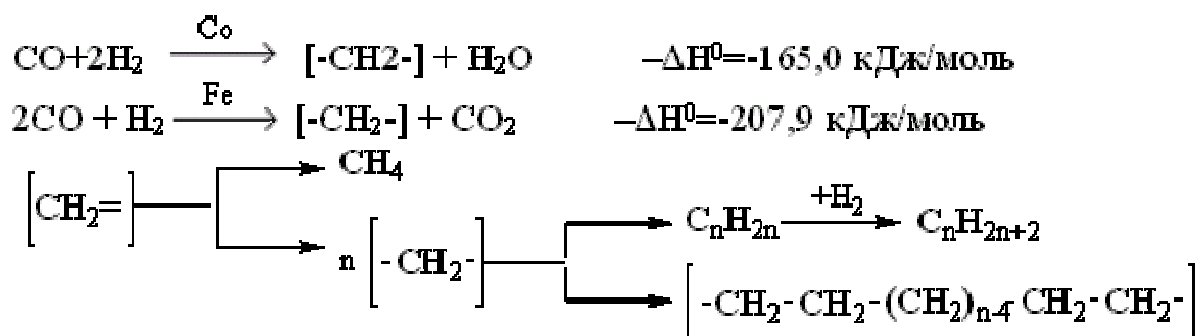
существенным недостатком этого процесса является невысокая селективность. Поэтому работы в этой области направлены на повышение селективности процесса с целью получения высококачественного сырья для химической промышленности и прежде всего на создание модифицированных катализаторов, которые позволяют проводить преимущественно синтез низших олефинов.

6.4.1. Синтезы на основе CO и H₂

Основная задача разработка более эффективных катализаторов, дающих высокий выход углеводородов изо-строения и углеводородов с высокой температурой плавления (75-80 °С). Особое место занимают катализаторы для синтеза олефинов C₂-C₄.

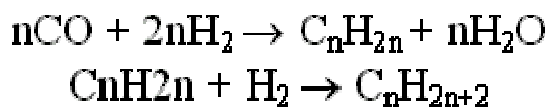
Синтезы углеводородов из CO и H₂ – гетерогенно-каталитический процесс, протекающий с большим выделением тепла. В зависимости от катализатора процесс проводят при атмосферном и повышенном давлениях в интервале температур 160-375 °С.

Схематически синтез на Co и Fe катализаторах:

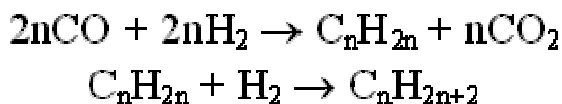


Теоретические основы процесса. Суммарно процессы синтеза может быть представлены в виде следующих реакций:

для кобальтовых и никелевых катализаторов



для железных катализаторов



Состав исходного Си-газа очень сильно влияет на состав продуктов.

При использовании Fe-катализатора и меньшим количестве H₂ в газовой фазе можно получать продукты с большим содержанием олефинов.

1) Первой стадией синтеза является одновременная хемосорбция CO и H₂ на катализаторе. Её можно представить как комплекс сложных параллельных и последовательно протекающих реакций.

2) Образование первичного комплекса, приводящее к ослаблению связи C-O, что отличает образование первичного комплекса при взаимодействии CO и H₂ и образованию связи C-H.

3) С этого первичного комплекса и начинается образование углеводородной цепочки. Рост цепи происходит путем конденсации и полимеризации.

4) Обрыв цепи за счет гидрирования или при взаимодействии растущей цепи с молекулами продуктов синтеза и затем десорбции с поверхности.

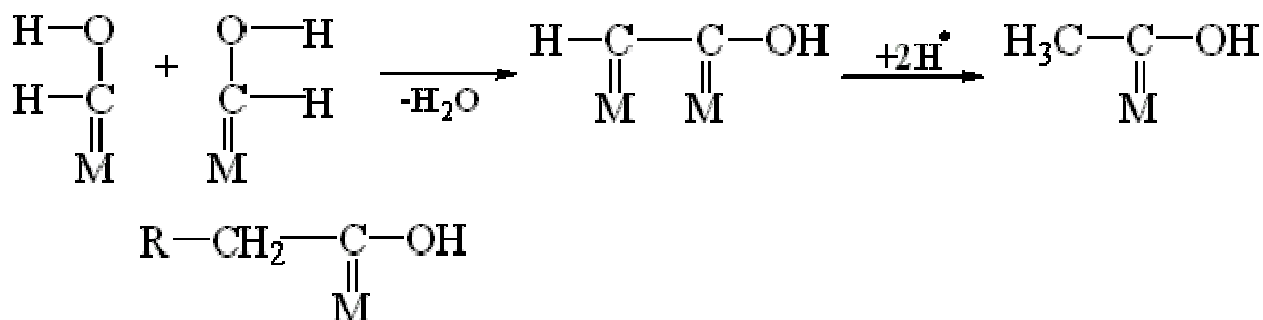
При этом может существовать два основных поверхностных соединения, содержащих и не содержащих кислород.

(зарождение цепи)



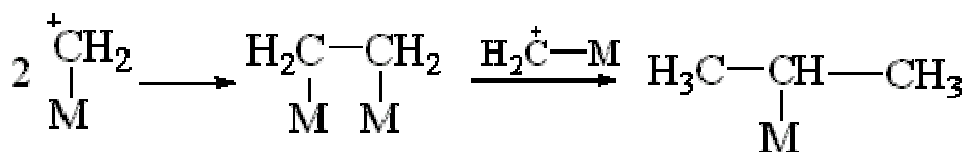
Далее рост углеводородных цепей осуществляется за счёт взаимодействия этих комплексов на поверхности катализатора.

1) конденсация



и т. д. до

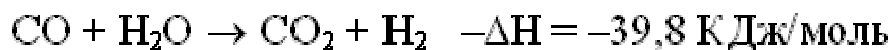
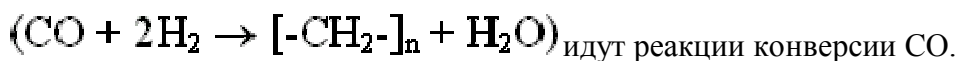
2) полимеризация



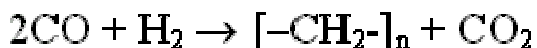
Механизмы могут быть различны.

В результате первичными продуктами синтеза могут быть различные углеводороды, спирты и альдегиды.

Различие стехиометрических уравнений реакции на катализаторах группы кобальта и Fe-кт объясняется тем, что на Fe-катализаторе кроме основной реакции



и суммарный процесс описывается стехиометрическим уравнением



Стехиометрический выход углеводородов по этой реакции составляет 208,5 г/м³ смеси СО и Н₂.

Возможно образование углеводородов и при гидрировании СО₂:



Стехиометрический максимальный выход углеводородов составляет 156,25 г/м³ смеси СО и Н₂.

Нежелательным побочным процессом является гидрирование СО до СН₄.



Синтез осложняется также образованием углерода по реакции Будара:



Термодинамически вероятны все рассмотренные направления, т. к. во всех процессах получения углеводородов или кислородсодержащих соединений из смеси СО и Н₂ происходит резкое уменьшение свободной энергии системы.

Синтез углеводородов из СО и Н₂ протекает с уменьшением объема. Поэтому увеличение давления будет способствовать преимущественно образованию веществ с большей молекулярной массой, а также увеличения степени превращения исходного сырья.

Верхняя температура синтеза ограничивается нежелательным образованием сажи и металла. Поэтому нерационально увеличивать температуру более 250-300 °С. Уменьшение времени контакта приводит к повышению выхода спиртов, олефинов и углеводородов с короткой цепью.

Сложность реакций ФТ и большое число факторов, влияющих на них (давление, температура, состав исходного газа время контакта и т. д.) затрудняют описание макрокинетики процесса.

Составить универсальное кинетическое уравнение для реакции ФТ невозможно. Для каждого типа катализаторов и вида процесса имеются свои уравнения, справедливые только в ограниченной области параметров. Для макрокинетики имеет значение передвижение вещества внутри пористой системы катализатора, заполненной жидкими углеводородами. Реагенты растворяются, диффундируют в порах и реагируют друг с другом.

Полученные кинетические уравнения в значительной степени эмпиричны.

Брютц предложил уравнение скорости реакции на Со катализаторе

$$r = kP_{\text{H}_2}^2 / P_{\text{CO}}$$

k – константа скорости суммарной реакции

P_{H_2} и P_{CO} – парциальные давления

Е при $P \approx 0,7$ МПа равна 87,9 кДж/моль

По данным Сторча, Голамбика, Андерсена

a – произведение поверхности катализатора на скорость десорбции углеводородных цепочек с этой поверхности.

v – константа равновесия образования цепочек.

Элиот предложил эмпирическое уравнение вполне удовлетворительно описывающее кинетику синтеза углеводородов на платиново-железном катализаторе ($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$)

$$r = \frac{av \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}{1 + vP_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}$$

u – доля превращенного синтез-газа (истинная концентрация);

k – константа скорости типа $k = A \cdot \exp(-E / RT)$;

P – давление, МПа;

G – объемная скорость подачи синтез-газа, ч⁻¹;

E – суммарная энергия активации, равна 83,7 кДж/моль;

R – газовая постоянная;

T – температура, К.

Экспериментальные данные в широкой области рабочих условий и для различных Fe кт лучше всего описываются уравнением Андерсена.

$$r = kP_{\text{H}_2} \theta_{\text{M}} = k \frac{P_{\text{H}_2}}{1 + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{CO}}}$$

θ_{M} – доля Fe, находящегося в активной зоне катализатора в металлическом состоянии (свободное железо, карбид, нитрид железа).

На основании всех приведенных кинетических уравнений можно сделать следующее заключение, что скорость синтеза углеводородов и выход продуктов с единицы объема катализатора за единицу времени повышается с увеличением P и T (температурные коэффициенты определены для скорости синтеза на Co и Fe- катализаторах и равны 1,6-1,8 на 10 °С).

Влияние различных факторов на синтез углеводородов из CO и H₂ приведен в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Влияние различных факторов на синтез углеводородов из CO и H₂

Факторы	Влияние на синтез
Повышение температуры	Ускорение реакции, повышение выхода CH ₄ , при плохом теплоотводе – сильный разогрев катализатора, снижение выхода углеводородов до 0, резкое увеличение степени конверсии CO по реакции $2CO \rightarrow CO_2 + C$
Повышение H ₂ в газе	Снижение общего выхода углеводородов, ускорение реакции, повышение выхода CH ₄ и парафинов
Повышение объёмной скорости	Снижение выхода углеводородов, повышение выхода газообразных продуктов. Появление спиртов в продуктах реакции
Повышение содержания CO в газе	Снижение общего выхода углеводородов, замедление скорости реакции, повышение выхода олефинов
Увеличение содержания инертных примесей	До 15% особого эффекта нет, выше 15% линейное снижение выхода, повышение содержания газообразных продуктов

6.4.2. Перспективы развития процесса синтеза углеводородов

- Большое практическое значение имеет создание таких катализаторов, в присутствии которых наряду с алифатическими углеводородами нормального строения образуются ароматические, циклопарафиновые и изопарафиновые.
- Актуальным направлением в области синтеза из CO и H₂ является разработка катализаторов прямого синтеза низших олефинов – этилена, пропилена, бутенов, являющихся сырьём для химической и нефтехимической промышленности.
- С точки зрения производства синтетического топлива очень перспективен синтез кислородсодержащих соединений, в первую очередь метанола, метанол по ряду важных характеристик превосходит лучшие сорта углеводородных топлив, но недостатки – высокая гидрофильность, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам и пластикам.

6.4.3. Синтез метанола

Более детально изучены условия получения метанола, образующегося по суммарной реакции.



По современным представлениям, метанол образуется из CO в две стадии. Сначала CO конвертируется в CO₂.



а затем CO₂ гидрируется до метанола



В отличие от синтеза углеводородов получение метанола - обратимый процесс.

На малоактивном катализаторе (ZnO-Cr₂O₃) синтез ведут при давлении 25-35 МПа и температуре 330-400 °С – на более активных катализаторах Cu- содержащих – при температуре 200-300 °С и $P = 5-25$ МПа.

Обычно процесс ведут с рециркуляцией – для более полного превращения исходной смеси.

Контрольные вопросы

1. Что такое горение угля?
2. В чем состоит процесс коксования угля?
3. Назвать температуры коксования и полукоксования.
4. Описать процессы в газогенераторе.
5. Перечислить отличия процессов в топке котла и в газогенераторе.
6. Что такое пиролиз угля?
7. Для каких целей используется пиролиз угля?
8. Перечислить методы газификации углей.
9. Роль катализаторов в конверсии синтез-газа в жидкие углеводороды.
10. Виды катализаторов используемых для конверсии синтез-газа в жидкие углеводороды.
11. Технологическая схема газификации по методу Лурги.
12. Перечислить основные параметры процесса газификации по методу Лурги.
13. Технологическая схема газификации по методу Винклера.
14. Дать схему газогенератора Винклера.
15. Дать схему газогенератора Копперс–Готцека.
16. Описать технологию газификации по методу Копперс–Готцека.

17. В чем состоит метод Тексако?
18. Дать схему метода подземной газификации углей.
19. Что такое синтез-газ?
20. В чем состоит метод синтеза Фишера–Тропша?
21. Какие топливные фракции могут быть получены из синтез-газа?
22. Дать технологическую схему переработки углей в СЖТ.
23. Назначение реактора в процессе синтеза СЖТ.

Литература

1. Кузнецов, Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей / Б.Н. Кузнецов // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996. – № 6. – С. 50–58.
2. Липович, В.Г. Химия и переработка угля / В.Г. Липович [и др.]. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
3. Печуро, Н.С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа / Н.С. Печуро, В.Д. Капнин, О.Ю. Песин. – Новосибирск: Изд-во «НАУКА» Сибирское отделение Новосибирска, 1968. – 440 с.
4. Пугач, Л.И. Энергетика и экология: учебник / Л.И. Пугач. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2003. – 504 с.
5. Лазаренко, С.Н. Подземная газификация угля – новые возможности для энергетики / Институт угля и углехимии Сибирского отделения РАН; С.Н. Лазаренко. – Кемерово, 2005. – С. 15–17.
6. Канторович, Б.В. Введение в теорию горения и газификации твердого топлива / Б.В. Канторович. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. – 356 с.
7. Кузнецов, Б.Н. Моторные топлива из альтернативного нефти сырья / Б.Н. Кузнецов // Соросовский Образовательный Журнал. – 2000. – № 4 – С. 49–58.
8. Кравцов, Е.Д. Общие сведения по дроблению пород и руд / Е.Д. Кравцов, В.И. Игнатов, А.В. Лисица. – М. Химия, 1998. – 572 с.
9. Киреева, И.А. Биохимические реакторы / И.А. Киреева. – Самара: Реферат СамГУ, 2002. – 59 с.
10. Коган, В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В.Б. Коган. – 2-е изд. – Л., 1971. – 329 с.
11. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Качаткин. – 9-е изд. – М., 1973. – 546 с.

12. Жаров, В.Т. Физико–химические основы дистилляции и ректификации / В.Т. Жаров, Л.А. Серафимов. – Л., 1975. – 298 с.
13. Литвинцев, И.Ю. Пиролиз – ключевой процесс нефтехимии / И.Ю. Литвинцев // Соросовский Образовательный Журнал. – 1999. – № 12. – С. 51–58.
14. Карахов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти / Э.А. Карахов // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 3. – С. 50–58.
15. Свиридов, В.В. Новые направления синтеза неорганических твердых веществ / В.В. Свиридов // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 12. – С. 48–58.