

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Свирская С.Н, Трубников И.Л.

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**Химическая переработка твердого топлива и перспективы получения
жидких углеводородов из биомассы.**

Для студентов химического факультета

Ростов-на-Дону

2008

Методическое пособие разработано кандидатами химических наук, доцентами кафедры общей и неорганической химии С.Н.Свирской и И.Л.Трубниковым,

Ответственный редактор

доктор химических наук

профессор Т.Г.Лупейко

Компьютерный набор и верстка

доцент С.Н.Свирская

Печатается в соответствии с решением кафедры общей и неорганической химии химического факультета РГУ,
Протокол №1 от 10 января 2008г.

Содержание

Введение	3
1 Общие сведения о газификации твердого топлива.....	4
1.1 Автотермические процессы.....	11
1.2 Аллотермические процессы – газификация с применением промежуточных теплоносителей.....	13
1.3 Подземная газификация.....	17
2 Газификация биомассы.....	19
3 Синтетическое жидкое топливо.....	20
3.1 Возможные пути получения СЖТ из угля и сланцев.....	21
3.2 Прямое ожижение (гидрогенизация) углей.....	22
3.3 Способ получения СЖТ через газификацию углей.....	24
3.4 Перспективы развития производства СЖТ.....	28
4 Способы переработки биомассы.....	28
Заключение.....	33
Литература.....	34

Введение

За многие миллионы лет природа накопила богатейшие запасы углерода в виде угля, нефти и природного газа. Сейчас эти ископаемые виды топлива используются человечеством для получения энергии и химических продуктов.

В 20 веке большинство продуктов органической химии производилось из каменных углей. По мере увеличения добычи нефти химические вещества угольного происхождения начали вытесняться продуктами нефтехимического синтеза, производимыми более простыми и менее энергоемкими способами. Однако оценка разведенных мировых запасов различных видов ископаемого органического сырья приводит к выводу о том, что месторождения нефти и газа будут исчерпаны уже в первые десятилетия 21 века. Запасов же угля должно хватить на гораздо более длительный срок.

В качестве альтернативы ископаемым топливам все шире стали применяются возобновляемые источники энергии и органического сырья. Важнейшее из них – растительное сырье, образующееся в процессе фотосинтеза. Компоненты древесины - весьма ценное химическое сырье, из которого можно получить не только все продукты нефтехимического синтеза, но и уникальные соединения, например, биологически активные вещества. Перспективной областью использования древесного сырья является производство синтетических топлив.

1. Общие сведения о газификации твердых топлив

Когда в промышленных печах или в топках тепловых электростанций сжигают нефть, природный газ или твёрдое топливо, получают горячий дымовой газ. Высокий тепловой потенциал этого газа необходимо использовать сразу, например, для нагрева воды с целью получения пара, для других тепловых процессов. Полученный горячий газ невозможно хранить или передавать на большие расстояния - он остынет. Этот газ, после использования его теплового потенциала, выбрасывают через дымовые трубы в окружающую среду.

Когда газифицируют уголь, получают горючий газ, который можно хранить, транспортировать на большие расстояния. Этот газ легко очистить от таких вредных примесей, как соединения серы, он может быть использован не только как горючее, но и как химическое сырьё для разнообразных синтезов. Чем же отличаются эти два метода переработки твердого топлива - сжигание и газификация, дающие столь разные конечные продукты? В основном только одним: процесс сжигания топлива проводится с избытком кислорода, а процесс газификации проводится с недостатком кислорода и, следовательно, с избытком углерода.

В первом случае получается дымовой газ, в котором весь углерод топлива переходит в диоксид углерода. Он содержит также диоксид серы, избыточный кислород и много азота из воздушного дутья. Во втором случае состав газа, получаемого при газификации углей, чрезвычайно разнообразен и зависит от условий проведения процесса газификации (давления, температуры, концентрации в используемом дутье кислорода). В случае газификации твердого топлива при недостатке кислорода сера топлива переходит в сероводород. Если состав дымового газа довольно постоянен, то составом газов газификации твердого топлива можно резко варьировать.

Дымовой газ трудно очистить от содержащихся в нем оксидов азота и серы, так как это связано с большими расходами вещества и энергии. Процессы очистки генераторных газов от сероводорода, пылевидного уноса хорошо освоены и проводятся с большой полнотой и относительно экономичны, а оксиды азота в них практически отсутствуют. Из-за дымовых выбросов появляются разрушительные кислотные дожди, а в результате очистки генераторных газов от сероводорода появляется нужная народному хозяйству сера. Так различная технология переработки угля приводит в одном случае к экологически неприемлемым конечным результатам, в другом - к экологически чистым.

Газификация твердого топлива является универсальным методом его переработки. Универсальность методов газификации твердого топлива может рассматриваться в трех направлениях.

Во-первых, методам газификации подвластны любые твердые топлива, начиная от торфа, самых молодых бурых углей и кончая каменными углями и антрацитом, независимо от их химического состава, состава зольной части, примесей серы, крупности, влажности и других свойств.

Во-вторых, методами газификации твердого топлива можно получать горючие газы любого состава, начиная от чистых водорода, оксида углерода, метана, их смесей в различных пропорциях, и кончая генераторным газом, который можно использовать для энергетических установок любых типов и любого назначения.

Наконец, в-третьих, немаловажной особенностью методов газификации твердого топлива являются их масштабные изменения. Газогенераторные установки могут обслуживать крупнейшие химические комбинаты, выпускающие миллионы тонн аммиака или метанола в год, снабжать горючим газом крупнейшие ТЭЦ и в то же время могут обеспечивать газом небольшие автономные энергетические и химические установки (например, газогенераторные установки для автомобилей), поселки и деревни, небольшие химические, машиностроительные или другие заводы.

Газификацией называют высокотемпературные процессы взаимодействия органической массы твердых или жидких горючих ископаемых, а также продуктов их термической переработки с окислителями (воздухом, кислородом, водяным паром, диоксидом углерода или их смесями), в результате которых органическая часть топлива обращается в горючие газы.

Единственным твердым остатком при газификации должна явиться негорючая часть угля - зола. В действительности не удастся полностью перевести органическую массу угля в газ, и в шлаке остается часть горючей массы топлива.

Впервые промышленная реализация газификации твердых топлив была осуществлена в 1835 г в Великобритании. К середине XX в. этот процесс получил широкое развитие в большинстве промышленных стран мира.

В настоящее время выявились следующие наиболее экономически эффективные области применения рассматриваемого метода:

- газификация сернистых и многозольных топлив с последующим сжиганием полученных газов на мощных тепловых электростанциях. В сернистых углях содержится много серы. При газификации сернистых углей образуется сероводород, который извлекают и затем перерабатывают в товарную серу;

- газификация твердых топлив для крупномасштабного производства заменителей природного газа. Это направление имеет наибольшее значение для местного газоснабжения районов, удаленных от месторождений природного газа и нефти или от магистральных трубопроводов;

- газификация твердых топлив с целью получения синтез-газа, газов-восстановителей и водорода для нужд химической, нефтехимической и металлургической промышленности.

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 рассматриваемого процесса. Ниже приведен один из возможных вариантов классификации:

- по виду дутья (газифицирующего агента): воздушное, воздушно-кислородное, паровоздушное, парокислородное;

- по давлению: при атмосферном давлении, при повышенном давлении;

- по размеру частиц топлива: газификация крупнозернистого (кускового), мелкозернистого и пылевидного топлива;

- по конструктивным особенностям реакционной зоны: в неподвижном плотном слое топлива, в псевдоожиженном слое топлива, в пылеугольном факеле;

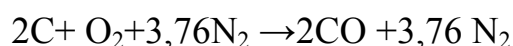
- по способу выведения золы: в твердом виде, в виде жидкого шлака;

-по способу подвода тепла: при частичном сжигании топлива в газогенераторе, при смешении топлива с предварительно нагретым твердым, жидким или газообразным теплоносителем (регенеративный нагрев), при подводе тепла через стенку аппарата (рекуперативный нагрев);

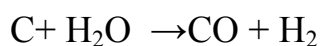
-по назначению получаемого газа: получение газов с заданной теплотой сгорания (низкой — до 6700 кДж/м³, средней — от 12000 до 18000 кДж/м³ и высокой — от 30000 до 35000 кДж/м³); получение газов заданного состава.

Получение газа заданного состава или заданной теплоты сгорания в значительной степени определяется температурой, давлением и составом применяемого дутья.

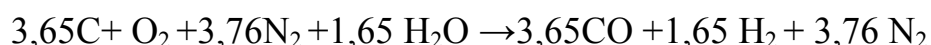
Газ с низкой теплотой сгорания образуется при использовании воздушного или паровоздушного дутья. В соответствии с этим его называют воздушным или паровоздушным. Воздушный газ может быть получен при взаимодействии углерода с кислородом воздуха по реакции:



Водяной газ — продукт взаимодействия углерода с водяным паром по реакции:



Полуводяной газ получают на паровоздушном дутье. Уравнение процесса в этом случае имеет вид:



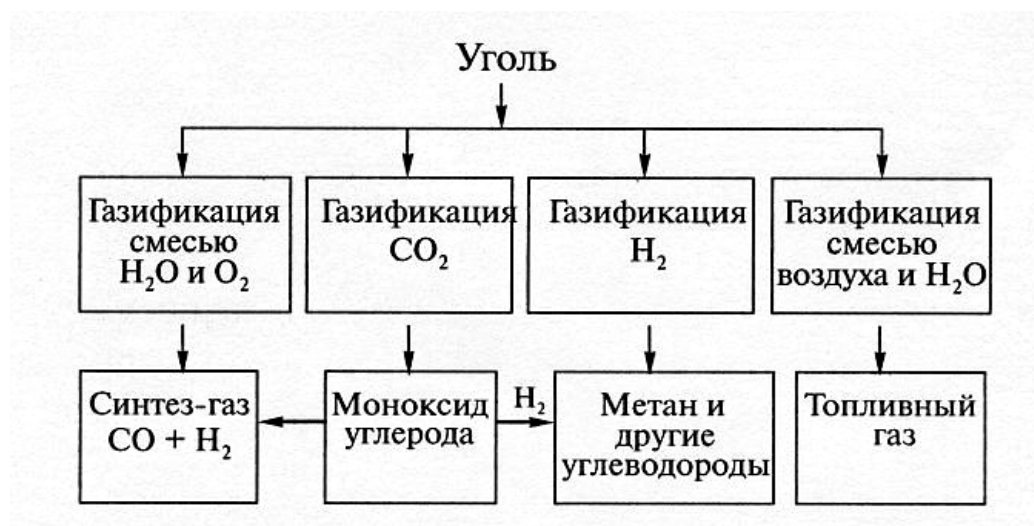
Такой газ характеризуется высоким содержанием балласта — азота [до 40—50% (об.)], что обуславливает низкую его теплоту сгорания. Основная область применения таких газов — сжигание в топках промышленных печей. Кроме того, после конверсии содержащегося в них оксида углерода и очистки от CO₂ получают азотоводородную смесь — исходное сырье для синтеза аммиака.

Газы со средней теплотой сгорания получают в процессах паровой или парокислородной газификации твердых топлив под давлением до 2—2,5 мПа.

По составу они представляют собой смеси оксидов углерода и водорода с небольшими количествами метана и других углеводородов: 30—35% (об.) CO_2 , 10—13% (об.) CO , 38—40% (об.) H_2 , 10—12% (об.) CH_4 , 0,5—1,5% (об.) C_nH_{2n} . По экономическим соображениям такие газы применяют в ограниченных масштабах. Их используют главным образом как химическое сырье, а также начинают применять в металлургии в качестве газов-восстановителей.

Газы с высокой теплотой сгорания, приближающиеся по этому показателю к природному газу, в настоящее время в промышленных масштабах пока не производят. Однако технология их получения в ряде случаев отработана на достаточно крупных опытно-промышленных установках. Путь повышения теплоты сгорания газа — обогащение его метаном за счет проведения газификации при повышенном давлении, благодаря чему интенсифицируется взаимодействие углерода и его оксидов с водородом, образующимся в слое топлива. Продуктом этих реакций является метан.

Таким образом, основные направления газификации угля и состав продуктов можно представить следующим образом:



В настоящее время существует более 70 типов газогенераторных процессов, часть которых используется в промышленных масштабах. Многообразие разрабатываемых и действующих процессов находит свое объяснение. Первое заключается в исключительном различии физических и химических

свойств твердых топлив разных месторождений: по элементарному составу, происхождению, содержанию летучих веществ, содержанию и составу золы, влажности, соотношению в угольной массе Н/С, спекаемости углей, их термической стойкости. Второе - в различии во фракционном составе добываемых углей: крупнокусковой уголь, угольная мелочь, топливная пыль. Третья причина - различные состав и требование к получаемому конечному продукту. Не последнюю роль здесь играют и постоянные поиски новых технических решений для снижения энергоматериальных затрат на процесс, затрат на обслуживание, капитальных вложений, повышение надежности процесса.

При всем своем многообразии эти процессы делятся на два основных класса. Автотермические процессы газификации, при которых тепло, необходимое для проведения эндотермических процессов, для нагрева газифицируемого материала и газифицирующих средств до температуры газификации ($900-1200^{\circ}\text{C}$), получают за счет сжигания в кислороде части газифицируемого топлива до диоксида углерода. В автотермических процессах сжигание части топлива и газификация протекают совместно в едином газогенераторном объеме.

В аллотермических процессах газификации сжигание и газификация разделены и тепло для прохождения процесса газификации подводится через теплопередающую стенку внутри единого газогенераторного объема или при помощи автономно нагретого теплоносителя, который вводится в газифицируемую среду.

Как автотермические, так и аллотермические процессы газификации в зависимости от зернистости топлива могут протекать в плотном слое - крупнокусковое топливо, в «кипящем» слое - мелкокусковое топливо, в аэрозольном потоке - топливная пыль.

1.1 Автотермические процессы

Газогенератор с «кипящим» слоем топлива. Газификацию твердого мелкозернистого топлива в «кипящем» слое (газогенератор типа Винклера) начали исследовать с 1922г (рис.1). В этом процессе используют молодые высокореакционные бурые угли (размер частиц - до 9 мм).

Газогенератор представляет собой вертикальный цилиндрический (шахтный) аппарат, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом. Газогенератор рассматриваемого типа работает при атмосферном давлении. Дробленый и подсушенный уголь из бункера 1 шнеком 4 подают на распределительную решетку 6. С помощью первичного паровоздушного дутья, подаваемого под решетку, топливо переводится в псевдоожиженное состояние и газифицируется в шахте 2. Вторичное дутье через фурмы 3 вводят непосредственно в псевдоожиженный слой, чтобы повысить степень использования углерода топлива и газифицировать смолистые вещества, выделяющиеся в нижних слоях реакционной зоны.

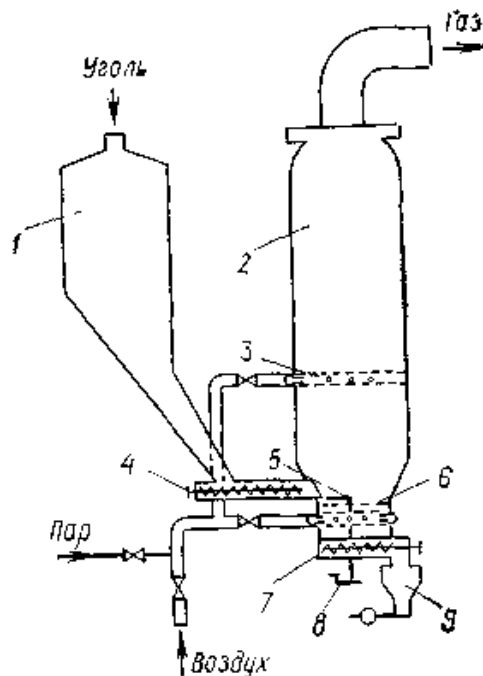


Рис.1 Газогенератор типа Винклера

Твердый остаток – зола - удаляется в сухом виде, поэтому температуру в

аппарате поддерживают не выше 1100°C (ниже температуры плавления золы). Часть золы ($\sim 70\%$) уносится из аппарата газовым потоком и затем выделяется в выносном циклоне, а оставшееся количество через отверстия распределительной решетки 6 ссыпается в нижнюю часть газогенератора, откуда шнеком 7 транспортируется в бункер 9. Для ускорения эвакуации частиц золы с поверхности решетки служит водоохлаждаемый вращающийся скребок 5, работающий от привода 8.

Чтобы повысить температуру в газогенераторном процессе и избежать расплавления золы топлива, в уголь, поступающий в газогенератор, добавляют кальцинированную (обоженную) известь.

Газогенератор с аэрозольным потоком топлива. Газификация в аэрозольном потоке топлива (газогенератор типа Копперса - Тотцека) разрабатывается с 1938г. Газогенераторы подобного типа - это первая попытка создать универсальный газогенераторный процесс для газификации твердого топлива любого типа, от молодых бурых углей до каменных углей и антрацитовой пыли. В таком газогенераторе можно газифицировать также тяжелые нефтяные остатки - нефтяной кокс. Подготовка угля к процессу заключается в его измельчении до пылевидного состояния (размер частиц - до $0,1\text{ мм}$) и сушке (до 8% влажности).

Схема газогенератора этого типа приведена на рис. 2. Из бункеров 1 подсушенное пылевидное топливо шнеками 2 подают через специальные форсунки 3 («горелочные головки») в горизонтальную реакционную камеру 4. В ней находятся две (а в последних конструкциях газогенераторов Koppers — Totzek — четыре) форсунки, расположенные друг против друга. В форсунках топливо смешивается с кислородом и водяным паром, причем подача последнего организована таким образом, что он обволакивает снаружи пылеугольный (точнее, угольно-кислородный) факел, тем самым предохраняя футеровку реакционной камеры от шлакования, эрозии и действия высоких

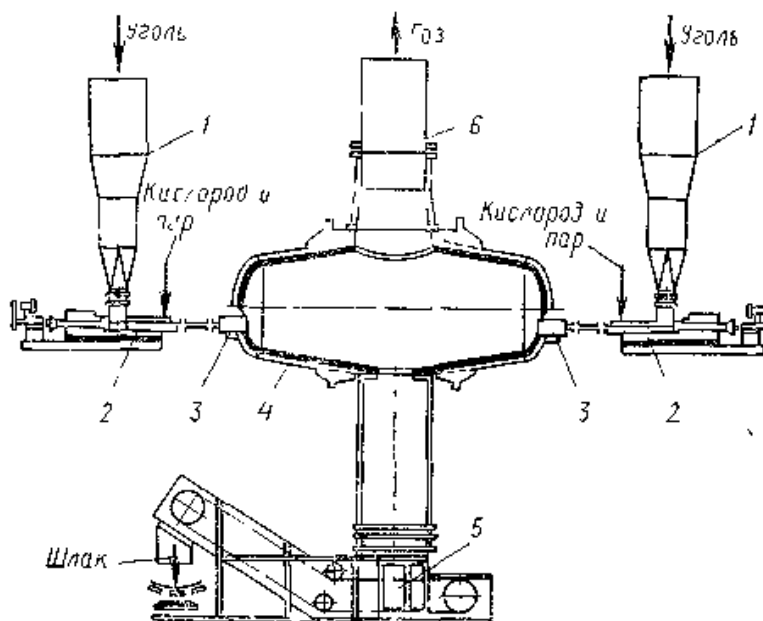


Рис. 2 Газогенератор Koppers – Totzek: 1-бункеры, 2- шнеки, 3-горелочные головки, 4-реакционная камера, 5-камера охлаждения и гранулирования шлака, 6-газослив.

температур. Особенность рассматриваемого процесса заключается в том, что зола в жидком виде выводится из нижней части реакционной камеры, охлаждается и удаляется в виде гранулированного шлака.

1.2 Аллотермические процессы - газификация с применением промежуточных теплоносителей.

Весьма интересен в технологическом отношении способ газификации твердых топлив с применением жидких теплоносителей, в качестве которых предложено использовать расплавы металлов, солей и другие среды.

Примером может служить метод фирмы Kellog (рис.3). Этот метод предусматривает непрерывную циркуляцию расплава карбоната натрия между реактором 1 и регенератором 2. В первый из этих аппаратов, непосредственно в слой расплава, вводят угольную пыль и водяной пар. При этом протекают реакции газификации с образованием CO , H_2 и CH_4 ; температура расплава понижается от ~ 1200 до $\sim 930^\circ\text{C}$.

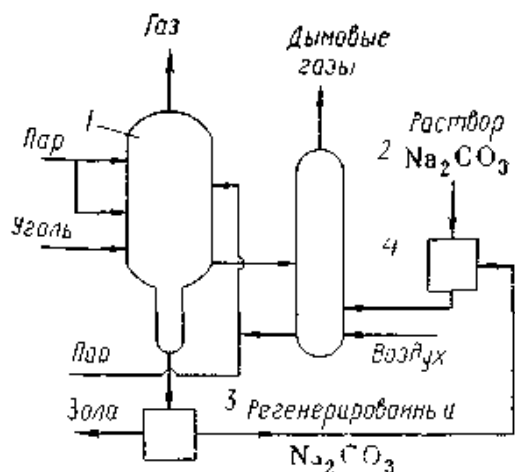
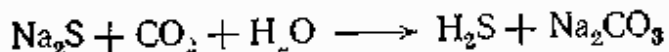


Рис.3 Схема газификации угля с использованием расплавленного теплоносителя по методу Kellogg.

Суммарный выход газообразных продуктов составляет 19—20% (масс.) от введенного угля. Охлажденный расплав вместе с непрореагировавшим углем и золой перетекает в регенератор 2, куда вводят воздух. При этом часть угля выгорает, а температура расплава вновь повышается до 1200°C. В реакторе и регенераторе поддерживают давление 8—8,5 МПа. Разогретый расплав транспортируется в реактор потоком водяного пара. Некоторое количество расплава (~8%) непрерывно выводят из цикла в установку 3 выделения золы, где он охлаждается водным раствором карбоната натрия. Затем частицы золы отфильтровывают, раствор упаривают и Na_2CO_3 возвращают в цикл в качестве теплоносителя. Достоинством рассматриваемого процесса является отсутствие сернистых соединений в получаемом газе, благодаря тому, что вся содержащаяся в топливе сера связывается карбонатом натрия в сульфид (Na_2S). На стадии регенерации и подогрева расплава выделяется сероводород:



Наряду с жидкими теплоносителями разрабатываются способы газификации с применением твердых теплоносителей. Среди них одним из наиболее интересных является способ Coalcon. В нем теплоносителем служит

зола перерабатываемого угля. Процесс проводится при повышенном давлении (0,7—7 МПа). Установка (рис.4) состоит из реактора 1, в котором осуществляется газификация угля перегретым паром в псевдоожиженном слое, и регенератора 2, где коксовый остаток сгорает в воздухе (тоже в псевдоожиженном слое).

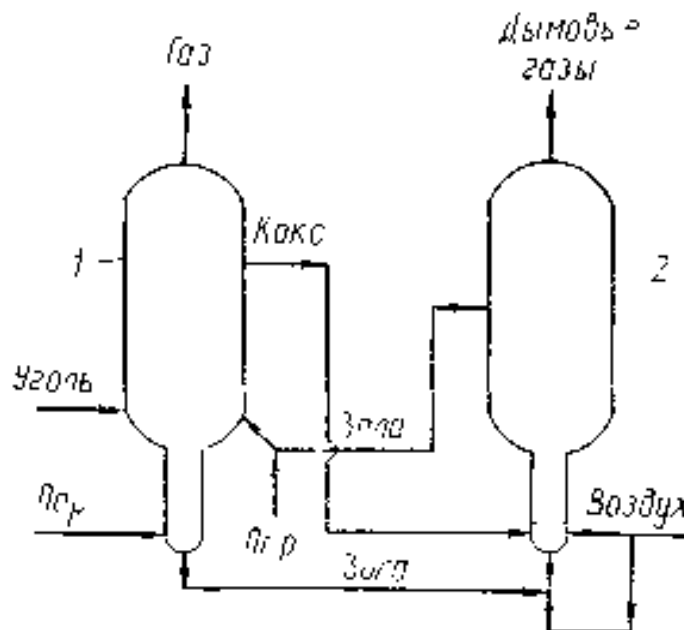
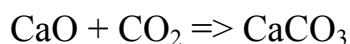


Рис.4 Схема газификации угля по методу Coalcon: 1-реактор, 2-регенератор.

Теплоносителем являются гранулы золы. Их выводят из регенератора и вводят в псевдоожиженный слой реактора. Измельченный и подсушенный уголь подают в верхнюю часть псевдоожиженного слоя примерно на тот же уровень, куда поступают гранулы золы. Последние отделяются от угля в псевдоожиженном слое за счет разности плотностей. Более тяжелые гранулы золы собираются в нижней части газогенератора, откуда транспортером их подают в регенератор 2. Туда же вводят некоторое количество коксового остатка, отводимого из верхней зоны реактора 1. При сгорании последнего в воздухе выделяется необходимое для процесса тепло. Температура в регенераторе 1100—1150°C, в реакторе на 100—150°C ниже. В данном процессе получается газ следующего состава: до 39% (об.) CO, 48—66% (об.)

H₂, 3—28% (об.) CO₂, до 5% (об.) C_nH_{2n} и 2—7% (об.) CH₄.

Метод «CO₂-акцептор». Весьма оригинальным образом использован твердый теплоноситель в процессе, называемом «CO₂-акцептор». В этом методе в отличие от остальных потребность в тепле покрывается за счет взаимодействия твердого оксида кальция (акцептора) с диоксидом углерода по реакции, протекающей с выделением тепла в количестве 176,8 кДж/моль:



Акцептор регенерируют в отдельной ступени (используя тепло, выделяющееся при сжигании остаточного кокса) и возвращают в процесс. В качестве сырья используют бурый уголь и другие высоко реакционноспособные топлива, так как температура в газогенераторе ограничена величиной 850°C, т. е. уровнем термической стабильности карбоната кальция. Схема газогенератора показана на рис.5.

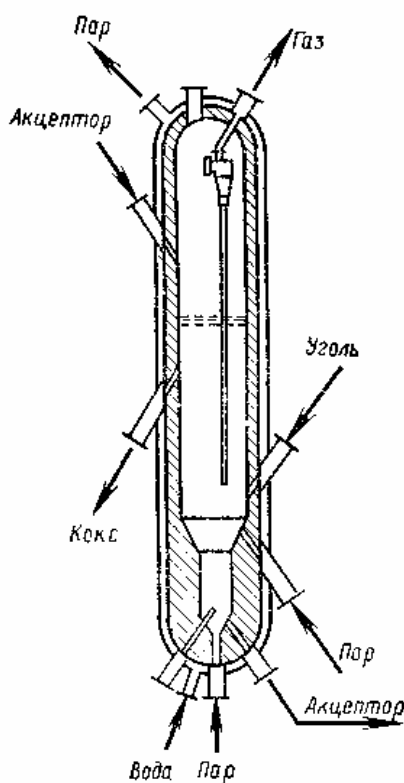


Рис.5 Газогенератор, работающий по методу «CO₂-акцептор».

Измельченный до 0,15—1,2 мм уголь вводят в нижнюю часть псевдооживленного слоя, где он подвергается термическому разложению. Получаемые при этом летучие продукты затем газифицируются водяным паром так же, как и углерод топлива. Реактор футерован огнеупорным материалом и снабжен водяной рубашкой. В верхней части аппарата имеется циклон для выделения твердых частиц из газового потока. Давление в газогенераторе 1—2 МПа. Остаточный кокс и отработанный акцептор направляют в регенератор, где кокс сжигают в воздухе, а за счет выделяющегося тепла происходит разложение карбоната кальция на CO_2 и CaO . Регенерированный акцептор возвращается в газогенератор; с ним вводится тепло, необходимое для процесса. Около 25% расходуемого на газификацию тепла вносит горячий доломит, а 75% выделяется при его реакции с CO_2 .

1.3 Подземная газификация

Возможность осуществления процесса газификации угля непосредственно в пласте под землей была высказана еще Д. И. Менделеевым в 1888 г. Принцип подземной газификации очень прост (рис.6). С поверхности земли к угольному пласту бурят две скважины 1 на расстоянии 50—100 м друг от друга, соединяемые горизонтальным штреком 4. В одну из скважин подают чистый воздух или воздух, обогащенный кислородом, через другую отбирают

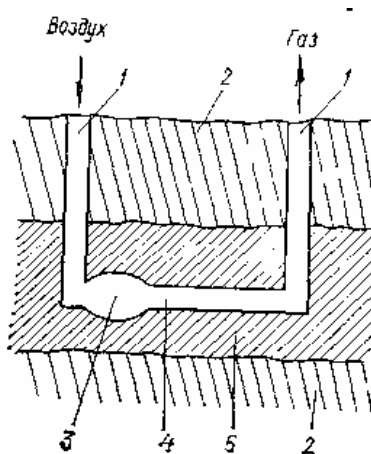


Рис. 6 Схема подземной газификации угля

образующийся газ, а горизонтальный штрек является реакционным пространством, в котором протекает газификация.

Существует также бесшахтный метод подземной газификации. В этом случае необходимым условием является увеличение естественной проницаемости пласта угля между отверстиями для подачи дутья и отбора газа. Это обеспечивается с помощью направленного образования трещин (например, гидравлическим разрушением, электродроблением, прожиганием или бурением тонких соединительных каналов между скважинами). Сравнительно недавно начали применять наклонное бурение — под углом к поверхности пласта и с постепенным искривлением шурфа в слое угля. Таким образом, при бесшахтном методе нет горизонтальных штреков. В пласте бурят ряд вертикальных скважин небольшого диаметра, часть из которых служит для подачи дутья, а остальные — для отвода образующегося газа. Движение газов между скважинами осуществляется за счет газопроницаемости пласта.

Подземная газификация имеет ряд специфических особенностей:

- отсутствие движения топлива (образование газа происходит в результате передвижения очага горения, вместе с которым перемещаются в пространстве зоны подземного газогенератора);
- отсутствие газонепроницаемых стенок, вследствие чего реакционный канал непосредственно граничит с угольным пластом, который подвергается термической обработке на определенную глубину;
- проникание грунтовых вод в подземный газогенератор, благодаря чему даже на одном воздушном дутье процесс протекает с участием водяного пара;
- соприкосновение реакционного канала с минеральными породами, причем некоторые из содержащихся в них компонентов могут каталитически влиять на процесс.

Газ, получаемый при подземной газификации угля (воздушное дутье), имеет следующий состав: 14—16% (об.) CO_2 , 8—10% (об.) CO , 1,1 — 1,5% (об.)

CH_4 , 17—20% (об.) H_2 , 1,5—2% (об.) H_2S , 53—56% (об.) N_2 . Теплота сгорания такого газа невелика (3600—4200 кДж/м³), поэтому он наиболее пригоден в качестве энергетического топлива для электростанций. При использовании в качестве дутья воздуха, обогащенного кислородом, калорийность газа повышается, и после отмывки от диоксида углерода его можно использовать как топливо для промышленных печей, для коммунально-бытового потребления или как синтез-газ.

2. Газификация биомассы

Газификация древесины и другого лигноцеллюлозного сырья в течение многих лет является одним из основных методов производства низкокалорийного топливного газа. Топливный газ может быть непосредственно использован в котельных, разного вида топках, а после охлаждения, очистки и осушки - в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания. Состав получаемых при газификации газов зависит от природы применяемого сырья, типа окислителя, температуры процесса и давления. Наибольшую ценность представляет среднекалорийный газ, особенно синтез-газ (в основном состоящий из CO и H_2). При газификации древесины получают синтез-газ, который по составу идентичен синтез-газу, вырабатываемому газификацией угля, паровой конверсией природного газа и др. Поскольку карбогидраты биомассы $[\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ содержат много кислорода и влаги, в процессе газификации требуется гораздо меньше водяного пара, чем при газификации ископаемых углей. Реакцию окислительной газификации растительной биомассы осуществляют в автотермическом режиме, добавляя кислород или воздух. В России имеется опыт создания и опытной эксплуатации установок тепловой мощностью от 100 кВт до 3 МВт, обеспечивающих производство топливного газа в объемах от 70 до 2500 м³/час, что соответствует объемам переработки древесных отходов от 40 до 2200 кг/час.

В последнее время возрос интерес к исследованию каталитической газификации

биомассы. Обнаружено, что щелочные катализаторы (карбонаты натрия, калия и др.) значительно повышают выход синтез-газа при газификации биомассы водяным паром в интервале температур 550-750⁰С. Карбонаты натрия и калия являются также эффективными катализаторами газификации древесных углей диоксидом углерода.

Используются различные приемы осуществления процессов каталитической газификации биомассы. Газификация механических смесей растительной биомассы и катализатора отличается технической простотой. Особенно эффективны механические смеси на основе катализаторов, способных плавиться или возгоняться при температуре процесса. Развитая поверхность контакта достигается путем формирования в пористой структуре биомассы высокодисперсных частиц катализатора. В частности, для введения катализатора в состав древесного угля применяли пиролиз древесины тополя с введенными ионным обменом катионами K, Ca, Mg, Co, Ni.

Предложен способ газификации древесины, основанный на паровом крекинге летучих веществ древесины в неподвижном слое алюмоникелевого катализатора. При этом выход газообразных продуктов повышается с 50 до 90% по сравнению с некаталитическим процессом. Высокое отношение H₂/CO (1,96) дает возможность использовать продуцируемый синтез-газ для получения метанола.

Представляются перспективными процессы окислительной газификации измельченной растительной биомассы в псевдоожиженном слое катализатора окисления. На этой основе возможно создание комбинированных процессов переработки биомассы с одновременным получением топливного газа или синтез-газа, а также пористых углеродных материалов в соответствии с рис. 7.

3. Синтетическое жидкое топливо

Синтетическое жидкое топливо (далее СЖТ) - сложная смесь углеводородов,

получаемые из сырья не нефтяного происхождения.

Проблема производства СЖТ возникла в начале 20 века в связи с отсутствием во многих промышленно развитых странах или регионах значительных нефтяных месторождений, а в дальнейшем - с ограниченностью запасов нефти при непрерывно растущих масштабах ее потребления.

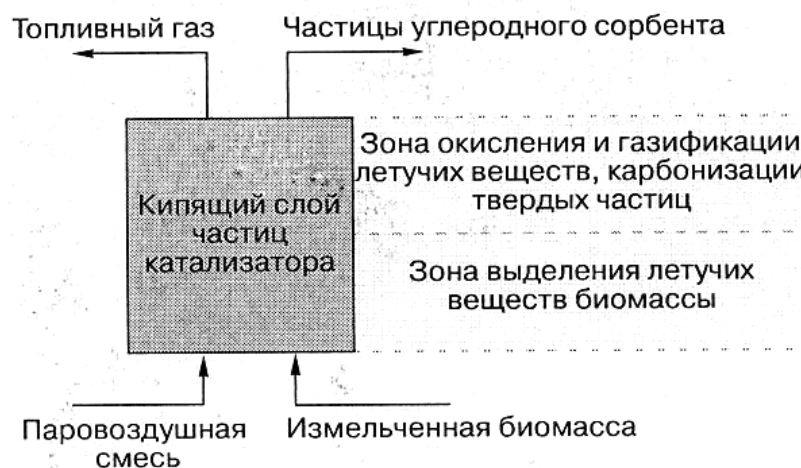


Рис. 7 Комбинированные процессы переработки биомассы.

3.1 Возможные пути получения СЖТ из угля и сланцев

Принципиальное различие в химическом составе угля и нефти заключается в разном соотношении водород/углерод, которое составляет около 0,7 для углей и порядка 1,2 для нефти. Для превращения углей или сланцев в синтетическое жидкое топливо (СЖТ) необходимо удалить из них золу, уменьшить молярную массу, превратив твердое органическое вещество в жидкое, обогатить его водородом и удалить из него кислород, азот и серу в виде H_2O , NH_3 и H_2S .

Одно из направлений получения СЖТ - термическая переработка сырья без доступа воздуха, рассмотрена ранее. При указанной термической переработке, наряду с твердым остатком (полукоксом, коксом), образуется угольная или сланцевая смола (сложная жидкая смесь органических соединений), уже не содержащая золы. Поскольку образование смолы происходит за счет водорода органической массы, которого в сырье недостаточно, выход смолы по сравнению с выходом полукокса невелик –

только 6-25% от массы углей и сланцев.

Другое направление - превращение всей органической массы в жидкость (ожижение) или газ (газификация) с последующим превращением последнего в жидкость (синтез Фишера-Тропша) (рис. 8).

Для сланцев ожижение и газификация практически нецелесообразны, т. к. золы в них значительно больше, чем органических веществ.

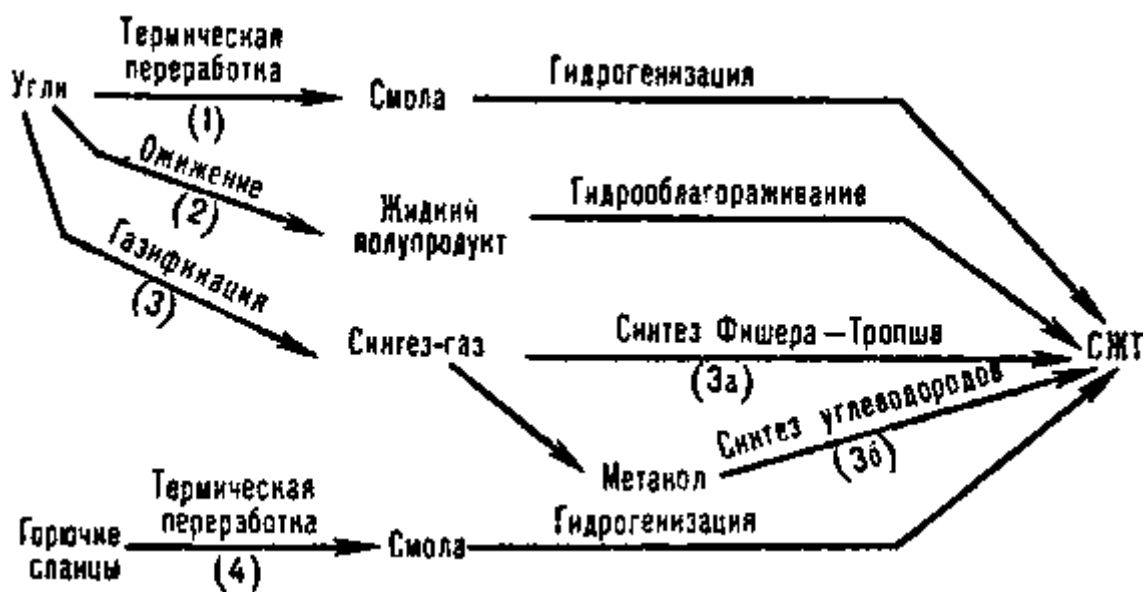


Рис. 8 Возможные пути получения СЖТ

Пути 1 и 4 сравнительно несложны в аппаратном оформлении, но их перспективность ограничивается малым выходом жидких продуктов. Эти пути могут представлять интерес как вспомогательные, если находит применение основной продукт - твердый остаток (полукокс, кокс).

Пути 2 и 3 универсальны, но многостадийны и требуют сложного оборудования.

3.2 Прямое ожижение (гидрогенизация) углей

Как уже ранее отмечалось, ископаемые угли представляют собой в основном смеси высокомолекулярных органических веществ, которые являются или сложными полициклическими углеводородами, или их кислородными производными. Под действием высоких температур (400—500°C) может идти расщепление этих соединений — крекинг. Если крекинг вести в присутствии

водорода и подходящих катализаторов, то продукты крекинга, содержащие непредельные и ароматические углеводороды, подвергаются гидрированию с образованием жидких насыщенных углеводородов. Процесс называется *деструктивной гидрогенизацией*, а иногда, по имени автора первой технологической разработки Бергиуса — *бергенизацией*.

Для ожижения уголь тщательно измельчают и тонкий порошок для получения угольной пасты смешивают с тяжелым маслом, получаемым при разделении продуктов ожижения. Угольную пасту, к которой добавляют еще обычно железный катализатор, подают в автоклав. Туда же поступает и водород. Деструктивная гидрогенизация угля идет при 450—500° С под давлением 20—70 МПа. Гидрированная смесь разделяется перегонкой на газообразные продукты, бензин, легкие и средние масла. В остатке после перегонки получается тяжелое масло; после отделения от него непрореагировавшего угля и золы тяжелое масло возвращается в процесс для приготовления угольной пасты.

Бензиновая фракция и легкие масла являются после очистки товарными продуктами, а среднее масло подвергается дополнительной деструктивной гидрогенизации в реакционных колоннах, заполненных катализатором (чаще всего сернистым молибденом).

Для интенсификации процессов превращения угля в жидкие продукты в настоящее время в России применен новый метод гидрогенизации органической массы угля (ОМУ) в присутствии микроколичеств (0,05-0,1%) активного катализатора, геометрические размеры частиц которого соответствуют размерам макромолекул угольного мультимера.

Формирование каталитического комплекса осуществляется путем добавления в состав пастообразователя эмульсии водорастворимых солей металлов и равномерного распределения их в результате микровзрывов капель эмульсии при нагревании до температуры 400-430°С. Такой метод позволяет проводить процесс при относительно низком давлении

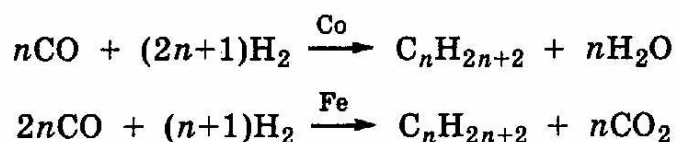
газообразного водорода (6-7 МПа) и осуществить глубокое (до 90-95%) превращение угля в жидкие продукты при невысоком газообразовании, что существенным образом экономит расход водорода, вводимого извне. Соответственно удельные капитальные вложения и эксплуатационные расходы сокращаются в 4-5 раз по сравнению с процессом, проводимом под давлением 20-70 МПа.

3.3 Способ получения СЖТ через газификацию углей

Процесс получения СЖТ из углей через газификацию и последующий Фишера -Тропша синтез (путь3а) (рис.15) или синтез метанола (путь 3б) уступает по выходу жидких продуктов прямому ожижению углей (путь 2), однако превосходит его универсальностью и гораздо более широким опытом реализации в промышленности.

Более благоприятная ситуация в плане промышленного освоения сложилась с технологиями, в которых совмещены процессы газификации угля до синтез-газа и его последующая переработка в метанол или жидкие углеводородные смеси. В промышленном масштабе на основе синтез-газа осуществляют крупнотоннажное производство следующих продуктов: метанола, жидких алифатических углеводородов и метана. Технологии синтеза жидких топлив из СО и Н₂ прошли промышленную проверку в двух вариантах, известных как процесс Фишера-Тропша и процесс Мобил.

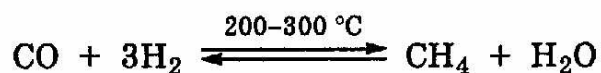
В 1920-х гг. Ф. Фишер и Г. Тропш впервые установили, что из смеси СО и Н₂ на металлических катализаторах (железо и кобальт) под давлением образуются углеводороды. На кобальтовом катализаторе реакция протекает с выделением воды, а на железном - диоксида углерода.



В дальнейшем были рекомендованы различные гетерогенные катализаторы

(главным образом, никелевые, кобальтовые, железные и рутениевые).

Никелевые катализаторы применяют в производстве метана:



Реакция была открыта П. Сабатье в 1902 г. Процесс метанирования разрабатывался для получения бытового газа из угля, который предварительно подвергали газификации.

Метод Фишера — Тропша синтеза углеводородов и моторных топлив получил промышленное внедрение в различных странах мира. В довоенные годы в Германии (в 1935 г.) фирмой "Рурхеми" был создан ряд технологических схем процесса Фишера - Тропша при атмосферном и повышенном давлении в присутствии катализаторов на основе кобальта и железа. Были построены восемь заводов, производящих 60 тыс. т бензина. Однако в послевоенные годы они были остановлены по экономическим причинам. В настоящее время в мире (ЮАР, Новая Зеландия, Малайзия, США) по методу Фишера - Тропша производят свыше 5 млн. т углеводородов, моторных топлив и других органических продуктов. В России на Новочеркасском заводе (Ростовская обл.) на установке, вывезенной из Германии после Второй мировой войны, производится около 50 тыс. т углеводородов на кобальтмагнийциркониевом катализаторе при температуре 170-200 °С и давлении около 1 МПа.

В настоящее время применяют кобальтовые и железные катализаторы на носителях с добавками промоторов. Кобальтовые катализаторы на носителях (синтетические алюмосиликаты, кизельгур, цеолиты и цеолитсодержащие композиции) содержат 30-33 % Со. Введение в состав катализатора ZrO_2 или TiO_2 повышает выход парафиновых углеводородов.

На кобальтовом катализаторе в промышленности при температуре 170-200°С и давлении 0,1-1 МПа из СО и H_2 получают линейные парафины.

Железные катализаторы (осажденные и плавленные), промотированные различными добавками (главным образом, щелочными металлами Na, K, Rb),

применяют при производстве моторных топлив. Процесс проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора (реактор "Сасол" - рис. 9) при температуре 220-250 °С и в реакторе с циркулирующим кипящим слоем катализатора (реактор "Синтол" - рис. 9) при температуре 310-340 °С и давлении около 3,0 МПа.

Как видно из представленной таблицы 1, при проведении процесса Фишера - Тропша получается широкий спектр углеводородов. Таблица 1. Состав бензина и дизельного топлива, полученных по методу Фишера-Тропша.

Продукт	Компонент или свойство	Неподвижный слой катализатора, % (мас.)	Кипящий слой катализатора, % (мас.)
Бензин C ₅ -C ₁₁	Олефины	32	57
	Парафины	60	14
	n-Парафины	57	8
	Ароматические углеводороды	0	7
	Циклические углеводороды	0	15
	Спирты	7	6
	Кетоны	0,6	6
	Кислоты	0,4	2
	Октановое число	≈35	≈65
Дизельное топливо C ₁₂ -C ₁₈	Олефины	25	73
	Парафины	65	10
	n-Парафины	61	6
	Ароматические углеводороды	0	10
	Спирты	6	4
	Кетоны	<1	2
	Кислоты	0,05	1
	Цетановое число	75	55

При этом в реакторах с неподвижным слоем катализатора образуется меньше олефиновых углеводородов, чем в реакторах с циркулирующим кипящим слоем катализатора.

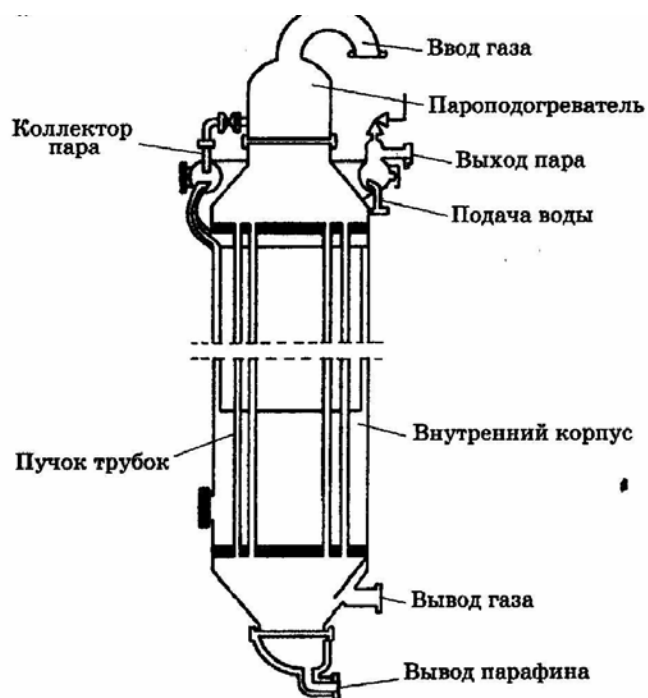


Рис.9 Реактор синтеза Фишера-Тропша с неподвижным слоем катализатора (реактор «Сасол»).

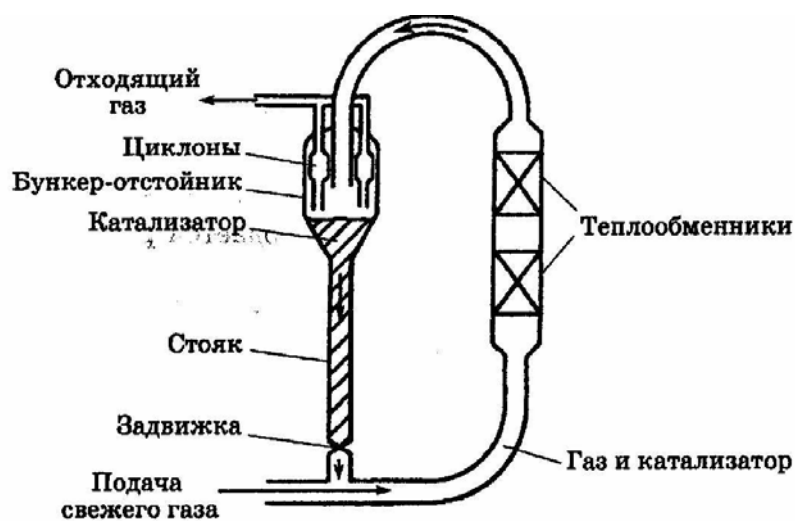


Рис. 10. Реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным кипящим слоем катализатора (реактор «Синтол»).

Увеличению выхода олефинов и смещению селективности процесса в сторону углеводородов с большей молекулярной массой способствуют промоторы на основе щелочных металлов, вводимые в состав катализатора.

Процесс Фишера-Тропша экономически мало выгоден для производства бензинов вследствие низкой производительности катализаторов (0,3 - 0,7 т/м³ катализатора в сутки) и низких октановых чисел получаемой бензиновой фракции (50-72).

Технология Мобил, основанная на использовании высококремнеземистых цеолитов в качестве катализаторов превращения метанола в высокооктановый бензин, отличается более высокой производительностью, селективностью и качеством продукта (получаемый бензин имеет октановое число 91 - 98).

3.4 Перспективы развития производства СЖТ

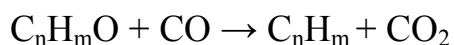
Масштабы внедрения термической переработки сырья, его ожижения или газификации зависят от многих факторов, в том числе от степени интенсификации самих процессов, степени истощения запасов нефти и цен на нее и природный газ. Согласно технико-экономическим расчетам и прогнозам, стоимость производства СЖТ, например, методами ожижения углей, определяется величиной порядка 46 долл./баррель, высококалорийного газа (в пересчете на нефть 49,3 долл./баррель) с возможным снижением до 31 долл./баррель при реализации нового поколения технологических процессов. При такой стоимости производство СЖТ становится рентабельным уже сейчас.

Нецелесообразность немедленного крупномасштабного внедрения в промышленность процессов получения СЖТ не снижает, однако, значимости проблемы. До начала массового производства СЖТ необходимо развивать фундаментальные исследования и на опытных установках проверять разные технологические решения и работу оборудования для обоснования оптимального выбора процессов получения синтетического жидкого топлива.

3.5 Жидкие топлива из растительной биомассы

Исследования процесса термического растворения (или ожижения древесины) имеют давнюю историю. Так, начались они примерно в конце 20-х годов прошлого века в странах, не имеющих собственных запасов нефти. Было установлено, что при обработке древесины органическими растворителями при повышенных температурах и давлении можно добиться полного или значительного превращения ее в жидкие продукты. Эффективность ожижения повышается в атмосфере водорода в присутствии катализаторов гидрирования.

Ожижение растительной биомассы водородом или водорододонорными растворителями требует больших затрат водорода на удаление содержащегося в ней кислорода в виде воды. С экономической точки зрения более целесообразно использовать монооксид углерода для удаления кислорода биомассы в виде CO_2 :



Превращение карбогидратов в жидкие углеводороды изучено на многих древесных материалах, включая индивидуальные компоненты древесины. Катализаторами реакций деполимеризации растительных полимеров являются соединения щелочных и щелочноземельных металлов, кобальта, никеля и др. Так, при добавлении NiCO_3 или K_2CO_3 к суспензии опилок древесины в воде конверсия древесины возрастает в три раза.

При умеренных температурах процесса не достигается глубокого превращения древесины, и полученный при 250°C продукт представляет собой в обычных условиях мягкий битумоподобный материал, плавящийся примерно при 100°C . С повышением температуры процесса до 380°C и выше образуется жидкий продукт с низкой вязкостью и пониженным содержанием кислорода. Однако в этих условиях существенно повышается давление в реакторе.

Древесное сырье может растворяться под действием многоатомных алифатических спиртов, а также при использовании антраценового масла и кислородсодержащих растворителей (крезолы, дифениловый эфир).

Древесину можно непосредственно превратить в углеводородные смеси, аналогичные бензину, применяя двухстадийный процесс. На первой стадии древесину ожижают в среде монооксида углерода и водного раствора щелочи при высоком давлении, а на второй стадии жидкие продукты подвергают облагораживанию с применением промышленных катализаторов гидроочистки нефтяного сырья. Превращение жидкого биосырья в облагороженные углеводородные фракции по сравнению с нефтяным сырьем отличается некоторыми особенностями, связанными с высокой концентрацией в так называемой биогенной нефти алифатических и циклоалифатических спиртов, кетонов и сложных эфиров. При каталитическом гидрокрекинге происходит разрушение кислородсодержащих соединений и высококипящих компонентов, насыщение водородом продуктов крекинга.

4. Способы переработки биомассы

Выделяют следующие группы источников биомассы:

- 1) древесина, древесные отходы, торф, листья;
- 2) отходы жизнедеятельности людей, включая производственную деятельность (бытовые отходы, лигнин и др.);
- 3) отходы с производства (куриный помёт, стебли, ботва);
- 4) специально выращиваемые высокоурожайные агрокультуры и растения.

Для использования сухой биомассы наиболее эффективны термохимические технологии (сжигание, газификация, пиролиз). Для влажной биомассы - биохимические технологии переработки с получением биогаза (разложение органического сырья) или жидких биотоплив (сбраживания).

Биомасса с низкой влажностью (сельскохозяйственные и городские твердые отходы) перерабатываются термохимическими процессами, рассмотренными ранее: прямым сжиганием, газификацией, пиролизом, ожижением. В результате получают водяной пар, электроэнергию, топливный газ, водород (метанол), жидкое топливо, газ, древесный уголь.

Биомасса с высокой влажностью (сточные воды, бытовые отходы, продукты гидролиза органических остатков) перерабатываются биологическими процессами:

- анаэробная переработка,
- этанольная ферментация,
- ацетонобутанольная ферментация.

В результате этих процессов получают биогаз (CH_4 , CO_2), органические кислоты, этанол, ацетон, бутанол

Прямое сжигание является одним из самых широко применяемых методов переработки биомассы (древесины и древесных отходов, соломы, городских твердых отходов и др.). Топливо, вырабатываемое из городских твердых отходов, используют в сочетании с углем на небольших электростанциях.

В процессе биологической переработки биомассы для роста и метаболизма бактериям необходимы питательные вещества (азот и фосфор). Для биологической переработки почти всех видов биомасс требуется дополнительное введение питательных веществ.

С точки зрения получения заменителей жидкого и газообразного ископаемого топлива наибольший интерес представляет технология переработки биомассы с образованием в качестве конечных продуктов этанола, метанола, синтетического природного газа и биогаза.

Из биологических методов превращения биомассы наибольшее распространение получают анаэробная переработка и этанольная ферментация.

В процессе анаэробной переработки или перегнивания (метановая ферментация) органические вещества разлагаются до CO_2 и CH_4 . Возможность получения высококалорийного топливного газа (CH_4) путем биохимической переработки биомассы, частности экскрементов крупного рогатого скота, реализована сравнительно недавно. Процесс анаэробной переработки органических отходов происходит в отсутствии кислорода с участием

различных групп бактерий. В качестве сырья – органические отходы сельскохозяйственного производства; различных отраслей промышленности; городов и посёлков. Состав биогаза: 70% - CH_4 ; 30% - CO_2 ; небольшие количества H_2S ; H_2 ; N_2 . Теплотворная способность от 5 тыс до 8 тыс. ккал/м³. На 1 т. органического вещества образуется 250-500 м³ биогаза.

Промышленное получение биогаза из органических отходов имеет ещё ряд существенных преимуществ: фактически происходит санитарная обработка сточных вод (особенно животноводческих и коммунально-бытовых), уничтожаются патогенная микрофлора и семена сорняков.

Метановое брожение отличает высокий КПД превращения энергии органических веществ в биогаз, достигающий 80-90%. С помощью газогенераторов (КПД-83%) его можно трансформировать в электроэнергию (33%) и тепловую (55%) энергию. Пригоден он и для ДВС и дизельных двигателей.

В настоящее время биогазовые установки, перерабатывающие в основном отходы животноводческих ферм, имеют Германия, Финляндия, Франция, Бельгия, Швеция, Италия.

В биогазовых установках для переработки отходов сельскохозяйственного производства применяют в основном обычную одноступенчатую схему, а для промышленных установок, перерабатывающих стоки, применяют современные технологии с подготовкой массы к сбраживанию и стабилизации вводимых в реактор микроорганизмов. Подавляющее число установок работают в мезофильном режиме (т.е. сбраживание осуществляется при $t=35^\circ\text{C}$). Перспективным считается сбраживание при температуре окружающей среды (психрофильный процесс).

Одним из способов переработки биомассы является ацетонобутанольная ферментация, в результате которой под действием микроорганизмов образуется уксусная и масляная кислота, этанол, бутанол, ацетон, изопропанол, а также

диоксид углерода и водород.

Заключение

Ресурсы ежегодно возобновляемой растительной биомассы энергетически в 25 раз превышают добычу нефти. В настоящее время сжигание растительной биомассы составляет ~10% от потребляемых энергоресурсов. В будущем ожидается существенное расширение использования биомассы в виде продуктов ее переработки (жидких, твердых топлив и др.), и в первую очередь отходов, которые скапливаются и разлагаются, загрязняя окружающую среду.

Биомасса перерабатывается в топливные и химические продукты различными методами: пиролизом, гидролизом, газификацией, гидрогенизацией и др. Эти процессы осуществляются на передвижных или стационарных установках.

В Норвегии применяются передвижные установки на лесосеках, где перерабатываются растительные отходы методом пиролиза. Производительность отдельной установки от 10 до 30 т древесного угля в сутки. При пиролизе из 1 т отходов (щепа) получается 280 кг угля, 200 кг смолы пиролиза и около 222 кг газообразного топлива. Газообразное топливо используется для поддержания процесса пиролиза. Смола пиролиза применяется как котельное топливо или подвергается гидрооблагораживанию под давлением водорода для получения бензина и дизельного топлива. Стационарные установки пиролиза могут иметь до 40 печей и рассчитаны на переработку 300—350 тыс. т органических отходов в год.

В США имеется экспериментальная установка, где из 1000 кг древесной щепы получается 300 кг топлива типа сырой нефти.

В ряде стран (Италия, ФРГ, Аргентина и др.) созданы специальные энергетические плантации быстрорастущих пород древесины и других пород на землях, не пригодных для сельского хозяйства.

Плантации ивы в Швеции на заболоченных землях дают 25 т древесины с 1 га в год. Сбор древесины осуществляется через 2 года специальными

комбайнами в зимнее время года, когда заболоченная земля замерзает. С 1 млн. га получается 15 млн. т древесины в виде сухого древесного топлива, что эквивалентно 20% энергии, необходимой для этой страны.

В рамках Западно-Европейской программы развития возобновляемых энергоресурсов в Италии пущен крупный биоэнергетический комплекс, рассчитанный на ежегодную переработку 300 тыс. т быстрорастущей биомассы и органических отходов. Помимо газа и тяжелых остатков будет получено 20 тыс. т жидкого топлива. В Германии имеются большие плантации рапса, из которого получают смазочные масла и дизельное топливо.

В Латинской Америке, США и Франции из биомассы (отходов сахарного тростника, кукурузы и др.) получают этанол, используя обычно процессы брожения. В Бразилии получается более 10 млн. т этанола, который применяют как основное топливо для автомобилей (96%-ный этанол) или в смеси с бензином — топливо “Газохол” (22 % этанола с 78 % бензина).

В США из кукурузы получают более 3 млн. т этанола, который применяют в качестве добавки к бензину (5—10%) для повышения октанового числа и улучшения процессов сгорания.

Моторные топлива, полученные из растительной биомассы, экологически чистые, так как не содержат серу, а образующийся при их сгорании диоксид углерода вновь вовлекается в образование растений и не накапливается в атмосфере. Утилизация растительных отходов и отходов пластмасс оздоравливает экологическую обстановку. Это делает возможным получить дополнительное количество моторного топлива из отходов растительного и вторичного сырья.

Литература.

1. Уилсон К.Л. Уголь - "мост в будущее". М.: Недра, 1985.
2. Кусумано Дж., Делла-Бетта Р., Леви Р. Каталитические процессы переработки угля. М.: Химия, 1984.
3. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы.

Новосибирск: Наука, 1990.

4. Фальбе Ю.М. Химические вещества из угля. М.: Химия, 1984.

5. Кузнецов Б.Н. Органический катализ. Часть 2. Катализ в процессах химической переработки угля и биомассы. Учебное пособие. Красноярск: Изд-во Красноярского ун-та, 1988.

6. Химическая технология твердых горючих ископаемых /Под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харлампович. М.: Химия, 1986.