

Лекция 4. Процессы газификации каменных углей

1.1 Альтернативное топливо, немного истории

Задача производства синтетических жидких топлив возникла в начале 20 в. в связи с отсутствием во многих промышленно развитых странах или регионах значительных нефтяных месторождений при непрерывно растущих масштабах ее потребления.



Николаус Август Отто (*Nicolaus August Otto*, 1832 —1891) - немецкий инженер и изобретатель-самоучка, известен в качестве изобретателя двигателя внутреннего сгорания.

Первые четырехтактные двигатели были разработаны Николаусом Отто и выпускались его фирмой с конца 1870-х годов, работали на светильном газе (смесь метана, окиси углерода, водорода и других газов, получаемая при сухой перегонке каменного угля). Однако более поздние опыты показали, что лучшим топливом является бензин, а самым дешевым сырьем для него служит нефть, роль которой как энергоносителя с 1890-х годов неуклонно возрастала. Вместе с тем поиски альтернативного сырья шли уже с начала XX века. Во время первой мировой войны на повестку дня встал вопрос об использовании горючих сланцев из-за



ограниченного доступа к традиционным нефтяным ресурсам и массового производства автомобилей и грузовиков, которые сопровождаются увеличением потребления бензина.

Фридрих Бергиус (нем. *Friedrich Bergius*, 11 октября 1884, близ Бреслау — 31 марта 1949, Буэнос-Айрес) — немецкий химик-технолог. Нобелевская премия по химии в 1931 году совместно с Карлом Бошем их общие заслуги в области

открытия и разработки химических процессов высокого давления.

В 1913 году **Фридрих Бергиус** разработал способ получения моторных жидких топлив путём насыщения водородом смеси, состоящей из измельчённого угля и смолообразных отходов производства кокса и генераторного газа под давлением выше 20 Мн/м² (200 кгс/см³) и температуре порядка 500 °С. Патент был приобретён у Бергиуса концерном «IG Farbenindustrie», и применялся с использованием катализаторов. Процесс гидрогенизации угля, в ходе которого под действием высокого давления из каменного угля получался жидкий углеводород – фактический заменитель нефти.

Реакция водорода с углеродом по схеме

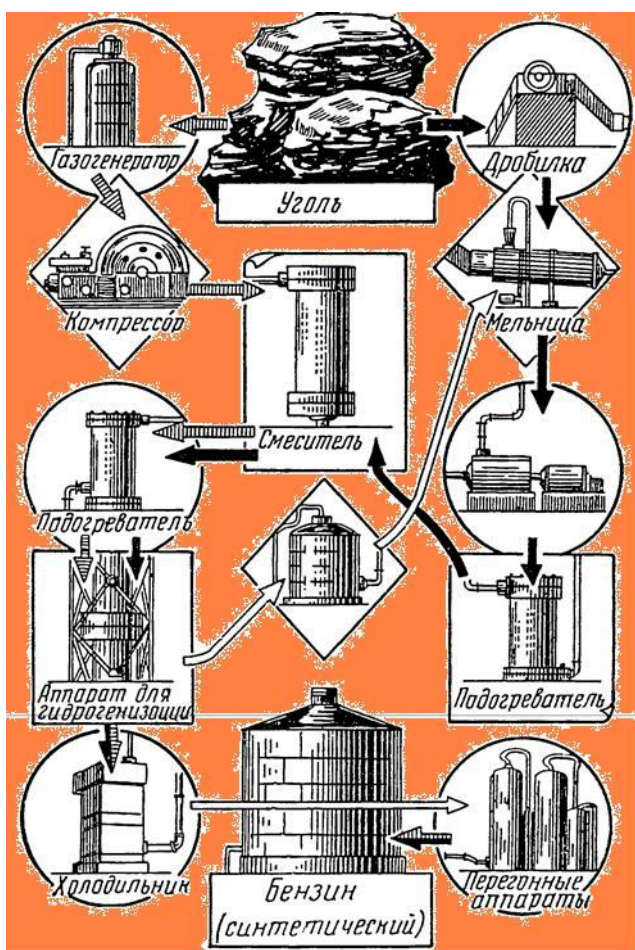
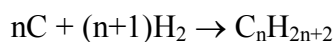


Рис.
Блок-схема гидрогенизации угля с целью получения жидких углеводородов.

Вскоре это открытие заинтересовало германское правительство, поскольку с началом первой мировой войны Германия оказалась отрезанной от заморской нефти, а угля в стране было в избытке. В 1915 году Бергиус построил завод в Рейнау, однако наладить процесс гидрогенизации в промышленном масштабе так и не смог из-за технологических сложностей. В 1925 году Бергиус продал патент на свой метод компании BASF, которой руководил крупный химик Карл Бош. Вскоре BASF слилась с другими немецкими химическими гигантами в единый концерн IG Farbenindustrie, который под влиянием

Боша, возглавившего концерн, построил завод по производству синтетического бензина. Первая крупная установка для получения бензина из бурого угля (100 тыс. т/год по бензину) была введена в Германии (1927). В 1926 году глава отдела научных разработок Standard Oil, побывавший на предприятиях BASF, уже входившей в Farbenindustrie, докладывал: "BASF может получать высококачественное моторное топливо из лигнита и других низкосортных углей в количествах до 50% веса угля. Это означает абсолютно полную независимость Европы в вопросе снабжения бензином".

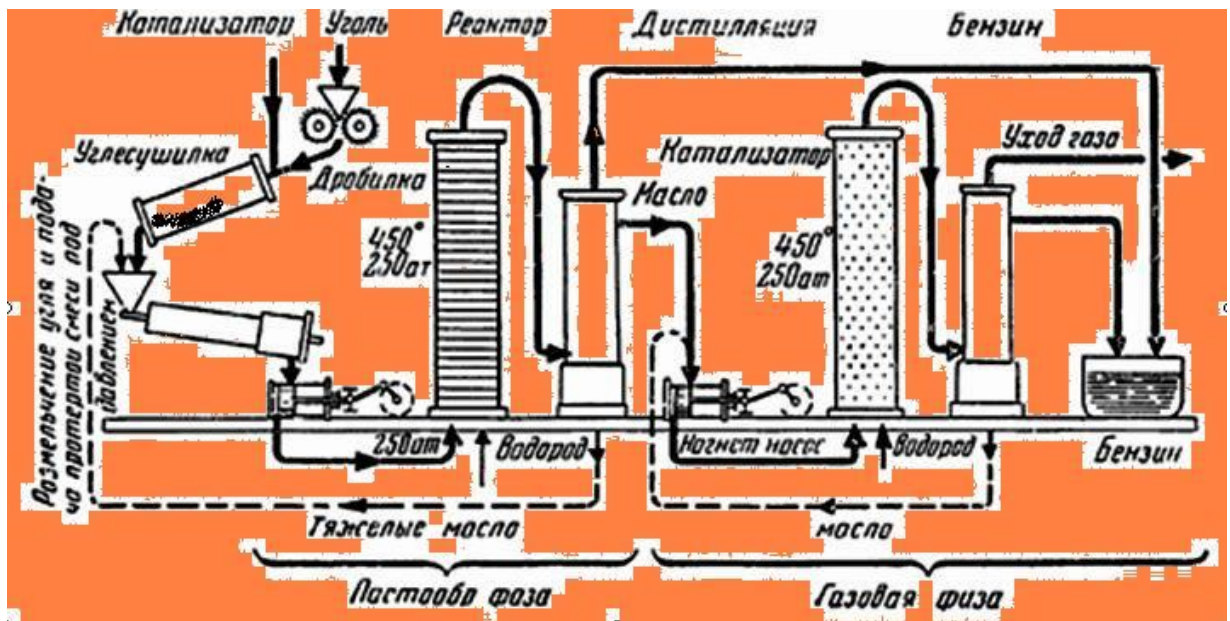
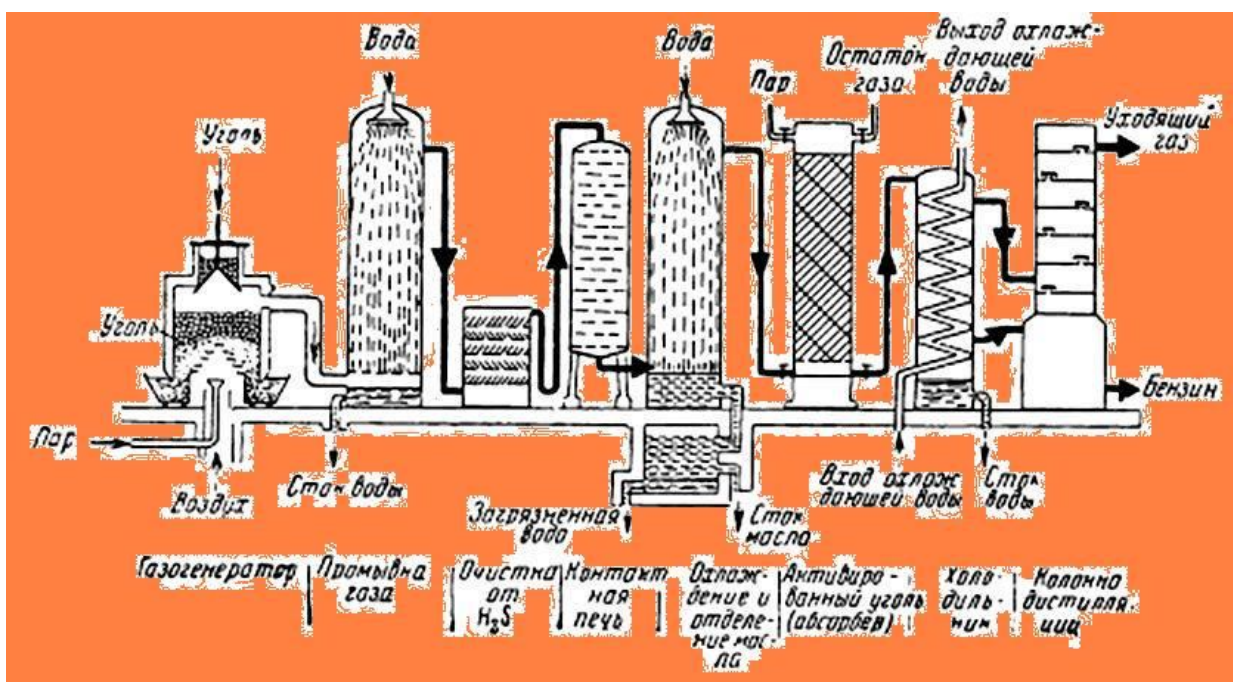


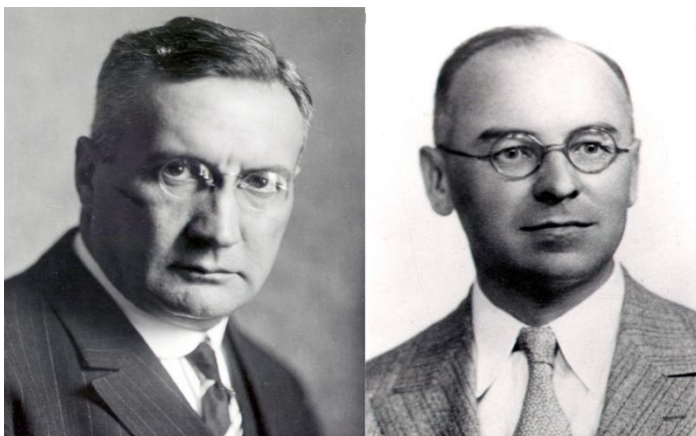
Рис Принципиальная технологическая схема гидрогенизации угля

В период с 1922 г. по 1926 г. в Германии Фрицем Винклером (концерн BASF) был создан первый газогенератор, работающий по технологии «кипящего» слоя. Газификацию мелкозернистого (до 10 мм) бурого угля стали производить именно по этой технологии,



которая в последующем стала основной при получении синтез - газа – промежуточного продукта для последующего синтеза искусственных жидких углеводородов по методу Фишера – Тропша.

Вскоре глава Standard предложил руководству IG Farbenindustrie продать права на все патенты Бергиуса, связанные с производством искусственного жидкого топлива. Бош нуждался в деньгах Standard Oil, но расставаться с патентами не хотел. Вскоре был найден компромисс: Farbenindustrie передавала Standard Oil права на производство и продажу искусственного горючего по всему миру, кроме самой Германии, а Standard Oil подключала к проекту свои финансовые ресурсы. Однако уже в 1930 году планы Standard Oil изменились, поскольку в Техасе были обнаружены гигантские запасы нефти. Естественно, Standard Oil, владевшая как настоящей нефтью, так и правами на производство ее заменителя, предпочла совершенствовать буровые установки, а не метод Бергиуса и производство синтетического бензина осталось чисто германским бизнесом. В 1926 немецкие химики Фишер и Тропш патентуют свой процесс ("F-T-process").



Franz Fischer (left) and Hans Tropsch (right)

С приходом Гитлера к власти в Германии тоже стало развиваться производство газогенераторной техники, а производители синтетического бензина стали получать крупные субсидии, поскольку нацисты рассчитывали обеспечить свои вооруженные силы горючим собственного производства.

Синтетическое топливо Германии 13.06.1938 - 30.06.1944

<http://langenberg.livejournal.com/3294.html?thread=17374>

13 августа 1938 года в Германии, в охотничьем поместье Г.Геринга, Каринхалле состоялось обсуждение и принятие плана развития топливного производства, условно названного "Каринхаллеплан". Среди прочего этот план предусматривал резкое развитие производства синтетических моторных топлив и смазочных масел.

Синтетические топлива привлекали внимание по обе стороны Атлантики с 1920-х годов. Начало положил Фридрих Бергиус, создавший в 1913 году процесс переработки угольной пыли в углеводороды (далее "гидрогенизация"). В 1926 немецкие же химики Фишер и Тропш патентуют свой процесс ("F-T-process"), запущенный в коммерческих масштабах на бурых углях в 1939, в 1927 I.G. Farben в Лёйне под Мерзебургом начало производство синтетического масла, в 1929 Standard Oil в Америке запустило аналогичное производство, в 1936 Гитлер запускает программу производства синтетических топлив и масел, и наконец в 1938 эта программа оформилась в цифры в Каринхалле. В 1937 году синтетическое топливо производилось на пяти заводах, которые выдавали тогда 4,8 млн баррелей в год. Но уже в 1938 году Германия производила 10 млн баррелей синтетического топлива, а в 1943 году – 36 млн баррелей. Причем немцам удалось наладить даже производство высокооктанового синтетического горючего, пригодного для авиации.

К слову

Авиация Германии использовала два основных типа топлива, синий В-4 и зелёный С-2/С-3. На деле этим показателям удовлетворяли MON (Motor Octane Number – моторное октановое число, определяемое моторным методом) первого был 87-91, второго 95, то есть они соответствовали современным европейским октановым числам (RON) 100 и 130.

К началу 1941 г. суммарное производство в Германии синтетического топлива (как по методу гидрогенизации Бергиуса, так и по методу Фишера -Тропша) догнало производство нефтяного, и далее превысило его. В 1941 г. в Германии выработали 4-х млн. тонн синтетических моторных топлив, масел и смазок. Помимо искусственных топлив в Германии из генераторного газа синтезировали парафин, жирные кислоты и искусственные жиры, в т.ч. пищевые. Заводы гидрогенизации были достаточно крупными предприятиями, от 100 до 700 тысяч годового производства топлив.

Из 1 т условного конденсированного топлива по методу Фишера Тропша можно получить, например, 0,71 тонны аммиака или 0,67 т тонн метанола или 1,14 тонн спиртов (в том числе высших жирных спиртов) и альдегидов или 0,26 тонн жидких углеводородов.

Важнейшее технологическое достижение этого периода в промышленной реализации гидрогенизации - разделение превращения углей в жидкие углеводороды на отдельные стадии, поскольку одностадийность требовала большого расхода водорода и применения дорогих катализаторов.

На первой стадии паста из тонкоизмельченного угля и масла, циркулирующего в системе вместе с дешевым железным катализатором (красный шлам), который выводился из цикла с золой, превращалась при 30-70 МПа и 450-480°C в смесь газообразных, легких и тяжелых жидких продуктов, содержащую также твердую фазу. Твердые компоненты (непревращенный уголь, зола и катализатор) отделялись центрифугированием, фракции, выкипающие при температуре выше 325 °С, после разделения возвращались в цикл для приготовления пасты.

Продукт первой стадии - так называемая широкая фракция с концом кипения 325°C, содержащая значительное количество неуглеводородных соединений, в том числе склонных к реакциям конденсации. Эту фракцию на второй стадии рафинировали, то есть насыщали водородом под давлением 30 МПа и при 400-420°C в присутствии специальных активных гетерогенных катализаторов, так что кислород, азот и сера удалялись соответственно в виде H₂O, NH₃ и H₂S.

На третьей стадии полученный продукт подвергался гидрокрекингу при высоком давлении с циркуляцией фракций, выкипающих при температуре выше температуры кипения бензина.

Вынужденная многоступенчатость процесса и использование на первой стадии железного катализатора, низкая активность которого компенсировалась высоким давлением, определили низкую производительность дорогостоящего оборудования и экономическую неэффективность гидрогенизации. Более прогрессивный и технологичный метод Фишера-Тропша в связи с поздним развитием не занял значительного места в индустрии Третьего Рейха, не достигнув ни жидких продуктов углехимии (coal tar), ни даже побочных продуктов нефтехимии (бензол и т.п.)

$$(2n+1) \text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{(2n+2)} + n \text{H}_2\text{O}.$$

Летом 1944 американская стратегическая авиация, USSTAF в составе 8 воздушной армии при поддержке Королевских ВВС за 24 рейда разбомбили крупный нефтеперерабатывающий завод в Плоешти (Румыния), который перерабатывал нефть. Более полугода до мая 1945 года функцию моторных топлив в немецкой армии и экономике в целом выполняли генераторный газ и искусственные жидкие топлива, произведенные из этого газа. В целом, Германия военного времени была империей, построенной на твердом углеродсодержащем сырье (прежде всего, угле и, в меньшей степени, на древесине), воздухе и воде. 85% моторного топлива, 99% каучука и метанола, 100% обогащенной азотной кислоты (основного вещества для всех военных взрывчатых веществ) синтезировались из этих сырьевых материалов.

Заводы гидрогенизации и газификации угля были основой немецкой экономики этого периода. В частности, синтетическое авиационное топливо, получаемое из ГГ по методу Фишера - Тропша, на 84,5% покрывало потребности Люфтваффе (Luftwaffe) в течение всей войны.

Во время Второй мировой войны в Германии синтез Фишера - Тропша был использован на восьми заводах для производства синтетического дизельного топлива (около 600 тыс. т в год). Проект полностью финансировался государством. Были построены аналогичные заводы на оккупированных территориях, в частности в Польше (Освенцим), которых функционировал до 1950-х годов включительно. После окончания войны в Германии все эти заводы были закрыты и частично вместе с технологией вывезены в счет репараций в США и СССР.

К 1945 г. в мире (главным образом, в Германии, США, Китае и Японии) насчитывалось 15 заводов, предназначенных для синтеза жидких углеводородов по методу Фишера - Тропша.

В связи с активным использованием в военные и послевоенные годы газогенераторный газ в химической промышленности получил новые имена - «синтез - газ» (или «сингаз»).

Заводы, работавшие по методу Фишера-Тропша, во время войны работали в Японии, Китае и даже в богатых нефтью США. Однако решающего значения для них эти производства не имели. После войны от искусственного бензина и газогенераторов стали быстро отказываться, поскольку нефть была дешевой, а бензин был лучше, чем из угля, сланца, торфа, берёзовых чурок и сельскохозяйственных отходов. Тем не менее.

<http://dom-en.ru/gkt11/>

Газификация твердых топлив в России

Промышленность «искусственного газа» в России существовала с первой половины XIX века. К концу 1908 г. в империи было зарегистрировано 117 газовых заводов, из которых 22 были самостоятельными предприятиями, продававшими газ всем потребителям, а 95 – существовали при отдельных предприятиях и в основном обслуживали только их. В качестве сырья для производства газа использовался каменный уголь. 84,5% этого газа шло на освещение, а 15,5% – на топливо для двигателей и других промышленных установок¹. В 1908 г. в Петербурге городские газовые заводы переработали около 315 тыс. пудов английского угля, их ежесуточная производительность составляла 9,6 тыс. куб. футов газа.

В 1916 году первая партия эстонского сланца-кукерсита была отправлена в Петроградский политехнический институт для постановки опытов по их газификации.²

Газовый Завод 1-го Петроградского Политехнического института построен для добычи светильного газа из каменного угля, – писал в своем отчете управляющий заводом В.К. Вальгис. – Суточная производительность его – 1000 куб. метров. На заводе имеется блок из 3 печей; в каждой печи 3 реторты, всего 9 реторт. <...> Газ из реторт поднимается по стоякам и поступает в гидравлику, где конденсируется часть смолы и воды, и поступает затем в холодильники, где осаждается значительная часть в скруббер для очистки от аммиака и, наконец, проходит сухие очистители, загруженные болотной железной рудой (гидрат окиси железа), для очистки от сернистых и цианистых соединений. После этих приборов газ измеряется заводскими газовыми часами и поступает в газгольдер и сеть». В этих же ретортах и печах без каких-либо изменений, кроме устройства приспособления для шуровки, производились опыты по перегонке сланцев. Их цель – выяснение пригодности сланцев для получения светильного газа и возможности его использования без существенной переделки печей и аппаратуры существующих газовых заводов. Опытная перегонка и выяснение оптимальных условий для получения газа из сланцев проводились в несколько этапов: в декабре 1916 г., январе-феврале, сентябре 1917 г.

¹ http://crm.gazrossii.ru/upload/files/3_2010_Slantsevyiy_gaz_Petrograda.pdf

² Газ России, №3, 2010 г. с.92-94
SeGri/13

Другая группа опытов была связана со сталелитейным производством. По отзывам теплотехников, «горючий сланец напрашивался сам для применения в работе в металлургических печах в газифицированном виде»

В июле-августе 1917 г. проводились опыты на газогенераторе «Хильгер», обслуживавшем мартеновскую и тигельную регенеративную печи сталелитейного завода «Русского общества для изготовления снарядов и военных припасов». Газ вырабатывался как из



чистого сланца, так и в смеси с традиционным для этого аппарата антрацитом.

Заведующий лабораторией тепловых двигателей 1-го Петроградского политехнического института В.Ю. Гитис (в будущем известный специалист в области двигателей внутреннего сгорания) пробовал использовать горючие сланцы в качестве сырья в газомоторах известной в то время немецкой фирмы «Отто Дейтц».

По замечанию исследователя, «раз загруженный мотор держал нагрузку без пропусков и пускался в ход (даже холодный) без затруднений»

Наибольших успехов добился коллектив техников Петроградского политехнического института, руководимый В.К. Вальгисом. Его опыты по производству светильного газа, начатые в 1916 г., были завершены в 1919 г. Полученный продукт по теплотворности не уступал традиционному для петербургских газовых заводов каменноугольному газу, технология позволяла осуществлять перегонку сланцев без серьезных переделок уже существующего оборудования. Правда, она требовала большего расхода топлива и предъявляла повышенные требования к качеству сырья (оно не должно было иметь более 15% влаги). Эта технология была новой не только для России, но и для традиционного лидера сланцепереработки Шотландии.

1930 г. в ленинградской лаборатории тепловых двигателей под руководством профессора В. Гитиса были начаты экспериментальные работы по адаптации двигателей внутреннего сгорания к работе на синтетическом бензине, полученном на основе газификации прибалтийских горючих сланцев, что послужило основой индустрии синтетических жидких моторных топлив, масел и смазок.

В 1938 г. в Институте органической химии АН СССР под руководством академика Н.Д. Зелинского были начаты системные исследования теоретических проблем синтеза углеводородов из синтез-газа (смеси СО и Н₂) на металлических (С_о, Ni, Fe) катализаторах.

На самом высоком уровне эту задачу в своём докладе на XVIII-м съезде ВКП (б) поставил Председатель СНК СССР тов. В.М. Молотов, говоря о 3-м (1938... 1942 гг.) пятилетнем плане развития народного хозяйства СССР.

Вскоре после этого, ещё до войны в Москве был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт газа и искусственного жидкого топлива (ВНИГИ), где и после эвакуации осенью 1941 г. в г. Кемерово продолжались работы по гидрированию и газификации угля, производству синтетического газа, пиролизу смол и тяжелых нефтепродуктов, синтезу церезина и т.д.

В начале 1942 г. специалисты АН СССР предложили построить ряд довольно крупных заводов по изготовлению искусственного горючего из угля, сланцев, сапропелитов, различных газов. В Госплане подсчитали, что если бы эти предложения были приняты, то затраты составили бы не менее 1,1 млрд. рублей, в то время как на всю нефтяную промышленность в 1942 г. намечалось выделить примерно 1 млрд. рублей. Тем не менее, в 1942 г. уже работало небольшое предприятие по производству жидкого топлива на базе сланцев из Кашпира (в 12 км от г. Сызрани). В этом же году был возведен также небольшой Усольский завод (Иркутская область), перерабатывавший сапропелиты и дававший 5 т моторного топлива в сутки.

В послевоенный период, кроме увеличения числа газогенераторных станций для местного газоснабжения промышленных предприятий, в СССР были построены крупные заводы по производству газов, имеющих высокую теплоту сгорания и пригодных для дальнего транспортирования и городского газоснабжения. Эти заводы, как и установки с псевдоожиженным слоем при атмосферном давлении для получения синтез-газа, были сооружены по советским проектам с использованием отечественного оборудования.

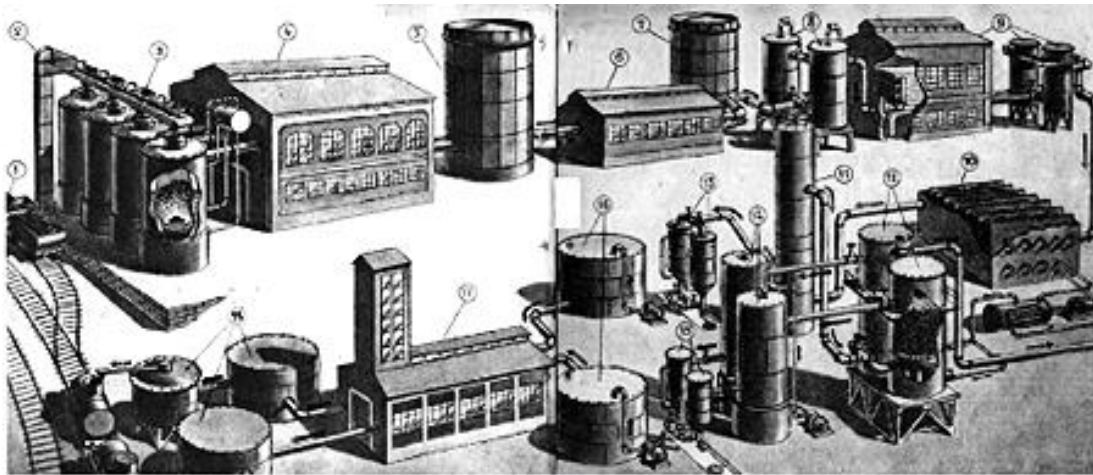
Была полностью освоена технология получения газа, имеющего высокую теплоту сгорания, путем газификации подмосковных углей на паро-кислородном дутье при ≈ 2 МПа. Процесс включал 5 основных операций: подготовку топлива; получение газа, его охлаждение и очистку от пыли и смолы; очистку газа от сероводорода и диоксида углерода моноэтаноламином и осушку диэтиленгликолем; получение серной кислоты из кислотных газов путем совместной конденсации триоксида серы и водяных паров;

очистку сточных вод бугилацетатом с последующей биологической доочисткой. Хорошие эксплуатационные показатели были достигнуты в газогенераторах с псевдоожиженным слоем * при газификации мелкозернистых (до 10 мм) ангренских бурых углей и получении газа, используемого для синтеза аммиака.

Большим достижением советской науки и техники явилось практическое осуществление (впервые в мире) подземной газификации на основе бесшахтного выгазовывания угольных пластов. Продолжительное время стабильно работают промышленные станции подземной газификации углей (Подмосковная, Ангренская, Южно-Абинская). Нельзя не отметить серьезные успехи в освоении газогенераторов на твердом топливе, достигнутые в транспортной энергетике, что имело большое значение во время Великой Отечественной войны в условиях недостатка жидкого топлива и необходимости использовать местные виды твердого топлива. Были созданы и успешно эксплуатировались газогенераторные тракторы, автомобили и электростанции небольшой мощности.

К 1958 г. на газогенераторных станциях Советского Союза вырабатывали в год примерно 35 млрд. м³ отопительных и технологических газов из разных видов твердого топлива. В эксплуатации находилось свыше 350 газогенераторных станций, на которых было установлено до 2500 газогенераторов различных размеров и конструкций. Примерно после 1960 г., в связи с бурным развитием добычи природных газов, роль производства синтетических газов из твердых топлив по экономическим соображениям была сведена к минимуму. По мере сооружения магистральных газопроводов и подключения к ним промышленных предприятий, производство газа из углей прекращали, а существовавшие газогенераторные станции демонтировали. Проектирование и изготовление новых газогенераторов было полностью прекращено.

Вот как был проиллюстрирован и описан **технологический процесс получения синтетического бензина из угольного кокса** в журнале «Техника - молодёжи» № 2 - 3 за 1943 г. (см. Рис. 1):



Состав с коксом (1) подошёл к газогенераторному цеху. С помощью транспортёров (2) кокс поступает в газогенераторы (3). Здесь он подвергается газификации, то есть превращается в газовую смесь, состоящую из окиси углерода и водорода. Из генераторного цеха (4) газ поступает в газгольдер (5), а оттуда в цех конверсии (6), где газовая смесь насыщается водородом. После этого газ снова собирается в огромном хранилище - газгольдере (7). Полученная таким образом газовая смесь содержит большое количество углекислоты и других нежелательных примесей. В башнях (8) газ очищается от углекислоты, а в аппаратах (9) от сернистых соединений. Наконец газ поступает в цех синтеза. В камерах-ретортах (10) между отдельными составляющими газовой смеси идут сложные реакции. Они сопровождаются выделением большого количества тепла. В теплообменниках (11) газ охлаждается. При этом конденсируются пары воды и тяжёлые углеводороды (масла). Из теплообменников тяжёлые углеводороды подаются в отстойники (13), а оттуда, минуя цистерны (16) и цех дистилляции (17), на склад (18). После выделения масел в газовой смеси останутся бензин и лёгкие углеводороды. Они поглощаются активированным углём в особых аппаратах - абсорберах (12). В абсорберы подаётся пар. Он уносит бензин в холодильники (14). Здесь пары бензина конденсируются. Теперь остаётся только разделить смесь. Это делается в отстойниках лёгкого бензина (15). Синтетическое жидкое топливо получено. Пройдя цех дистилляции (17), оно готово к погрузке в цистерны. Так выглядит схема производства бензина из угля.

Вопросы .

1. Опишите понятие альтернативное топливо.
2. В чем суть реакции Фишера-Тропша.
3. Проблемы газификации топлива.