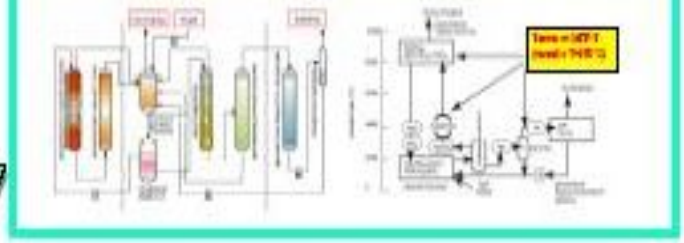
# Получение водорода

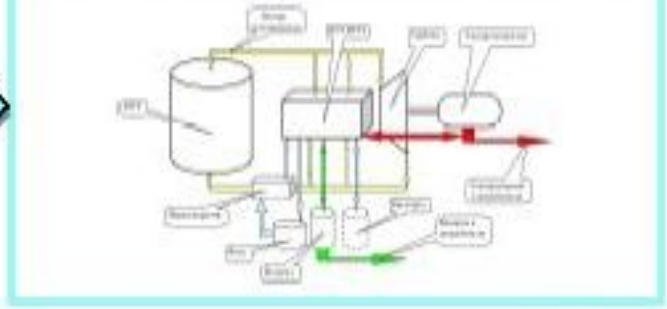
- **расщепление воды**
  - вода + тепло (>800 $^0$C) + (ЭЭ) → водород + кислород
- **паровая конверсия природного газа**
  - вода + метан + тепло (>800 $^0$C) → водород + углекислый газ
  - выход водорода в два раза больше, чем при пиролизе метана

ГТ-МГР

Сернокислотно-йодный процесс получения водорода

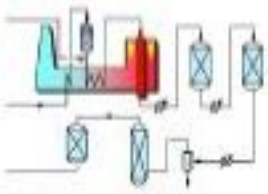


Обратимый высокотемпературный электролизер



Паровая конверсия метана в МГР-Т

- $CH_4 + 2H_2O$ + тепло (>800 °C) ⇒ $CO_2 + 4\,H_2$



# газификации угля

$$C + H_2O \xrightarrow{1000^\circ} H_2 + CO \text{ (водяной газ)}$$

Эта реакция – промышленный процесс. Водяной пар пропускают над раскаленным добела коксом (углем, нагреваемым без доступа воздуха). В результате получается смесь оксида углерода с водородом, которую называют "водяным газом".

Для получения 1 кг $H_2$ необходимо затратить 3,69 кг С

Смесь CO и H2 в различных соотношениях, называемая синтез-газом, легко может быть получена как из угля, так и из любого другого углеродсодержащего сырья.

Эта реакция является эндотермической, равновесие сдвигается вправо при температурах 900-1000 $^0$С. Разработаны технологические процессы, использующие парокислородное дутье, при котором наряду с упомянутой реакцией протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс:

$C + 1/2O_2 = CO$.

Авто термичность процесса достигается одновременным воздействием на углерод водяного пара и кислорода (парокислородная конверсия)

$$C+O_2= CO_2$$

$$C + 2H_2O = CO_2 +2H_2$$

$$C+H_2O = CO +H_2$$

$$C+CO_2= 2CO$$

$$CO+H_2O = CO_2 +H_2$$

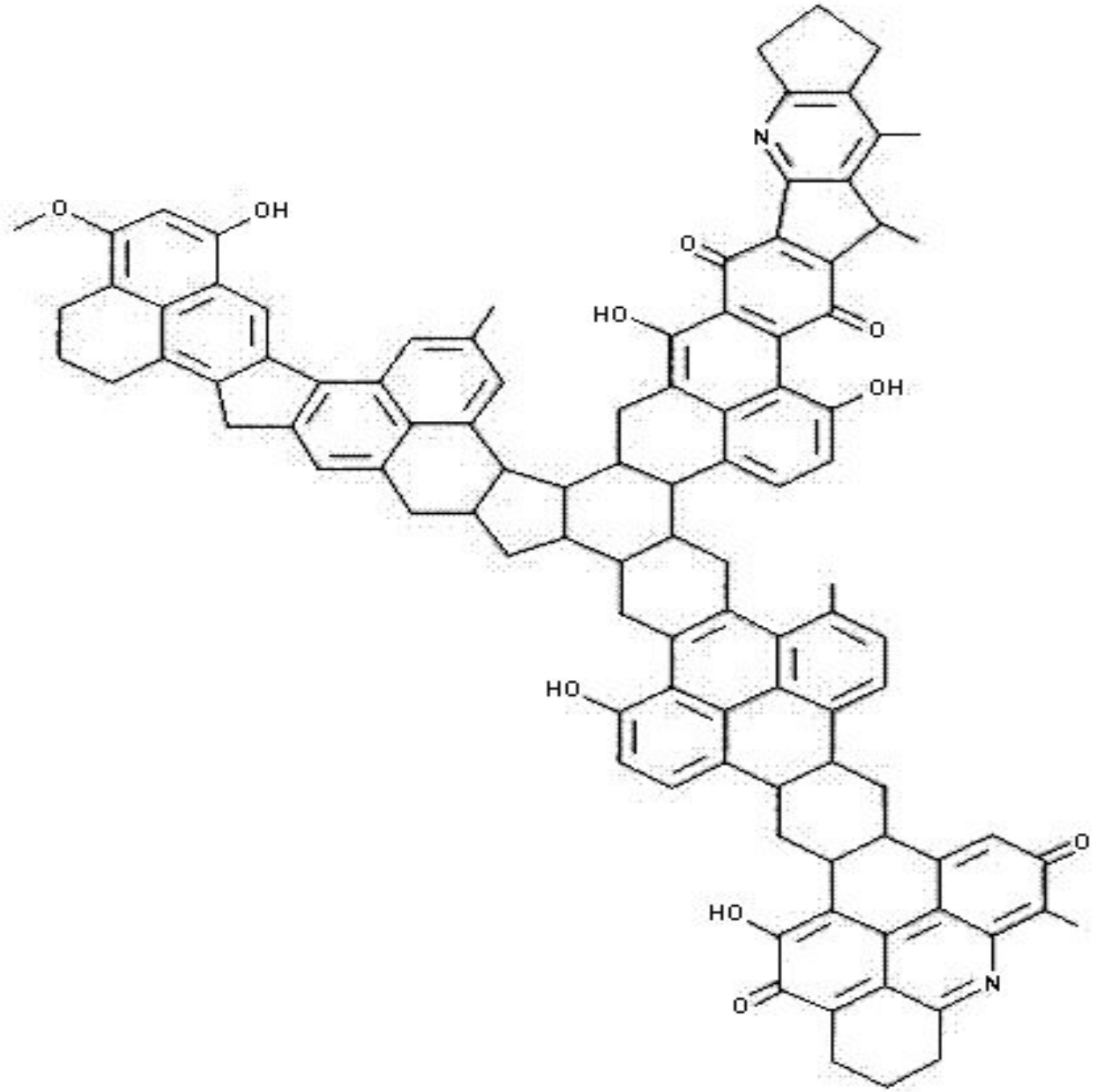
$$\mathbf{C+2H_2O= CO_2+ 2H_2}$$

Метан

УГОЛЬ – СИНТЕЗ ГАЗ – (метанол, этанол, олефины, формальдегиды)

Бензин

Дизтопливо




Уголь представляет собой сложную смесь химических веществ, в состав которых входят углерод, водород и кислород, а также небольшие количества азота, серы и примеси других элементов. Кроме того, в состав угля в зависимости от его сорта входит различное количество влаги и различных минералов

История газификации как метода связана с именами Карла Вильяма **Сименса**, первым предложившим в **1868 г** получать горючий газ сжиганием угля под землей, и Дмитрия **Менделеева,** который в **1880** г.выдвинул законченную концепцию управляемого горения с подающей воздух скважиной и скважиной получения газов. В 1888 году он уже довел эту мысль до инженерных расчетов, опубликовал научную статью, однако идея не нашла отклика у углепромышленников.

В **1902** г.П. Сабатье и Ж. Сандеран впервые получили метан из CO и H2 . В **1908** г. Е. Орлов открыл, что при пропускании CO2 и H2 над кат-ром, состоящим из никеля и палладия, нанесенных на уголь, образуется этилен. Немецкий химик **Ф. Бергиус** в **1911** году получил из угля бензин. Впервые этот процесс был разработан в начале 20 века в Германии, **Франца Фишера,** директора Института кайзера Вильгельма по изучению угля.

В **1926** году была опубликована работа Ф. Фишера и Г. Тропша "О прямом синтезе нефтяных углеводородов при обыкновенном давлении« позднее он помог снабжать энергией нацистский военный комплекс в период Второй мировой войны,  режим апартеида в Южной Африке, когда столкнулся с санкциями - запретом на поставку нефти. Более широкий интерес к газификации угля появился после нефтяного кризиса 1**970**-х гг., который заставил обратить внимание на другие источники энергии. Концерн «Шелл» начал строительство пилотного предприятия по газификации угля в Амстердаме, за которым в **1987** г. последовала демонстрационная установка его на НПЗ Deer Park в Хьюстоне. С **1994** г. технология «Шелл» используется на электростанции Buggenum мощностью 253 МВт в Голландии. Рост цен на нефть делает процесс газификации угля более экономичным,. в Китае предприятия газификации угля компании GE производят синтез-газ в качестве сырья. К настоящему времени концерн «Шелл» продал в Китай 15 лицензий на газификацию угля; при этом синтез-газ используется, главным образом, для производства химикатов и удобрений, водорода. Технология «Шелл» применяется сейчас на пяти предприятиях, в том числе на СП в Юеяне (Yueyang), акции которого принадлежат поровну «Шелл» и крупнейшему в Китае НПЗ Sinopec..

В настоящее время в промышленном масштабе по методу Фишера-Тропша получают бензин, газойль и парафины только в Южной Африке. На установках фирмы "Sasol" производят около 5 млн т в год жидких углеводородов.

В последние годы в Украине в ряде научных и проектных организациях наметилось
возобновление работ по газификации угля.
Украина обладает достаточными запасами угля на долгосрочную перспективу, в
том числе бурого. Специалисты считают, что суммарные запасы бурого угля и сланцев
составляют порядка 8 млрд. тонн, достоверные запасы бурого угля — 2 млрд. тонн, из
которых более 1 млрд. тонн можно добывать безопасным и дешевым открытым способом.
Основные месторождения бурых углей сосредоточены в Кировоградской, Днепропетровской и Харьковской областях

***Газификация угля.*** Прежде всего заслуживают внимания технологии газификации угля с получением высококалорийного горючего газа, богатого водородом. Наиболее распространенными являются **технологии Лурги (стационарный слой кускового угля), Винклера (кипящий слой мелких угольных частиц), Тексако (водноугольная суспензия), газогенератор Копперса-Тотцека с аэрозольным потоком топлива.** Одна тонна угля может дать в среднем ок. 2000 $м^3$ горючей газовой смеси со средней себестоимостью $150 за 1000 "кубов". Существуют технологии газификации с использованием предварительно нагретых промежуточных теплоносителей. Например, **технология Kellog** предусматривает использование расплава карбоната натрия: в слой расплава, вводят угольную пыль и водяной пар, при этом протекают реакции газификации с образованием CO, $H_2$ и $CH_4$. Заманчивые перспективы газификации с применением газообразного теплоносителя открывает способ, основанный на использовании тепла ядерного реактора. Такой вариант позволяет полностью превратить органическую массу угля в газообразные продукты. Еще одна технология - **газификация топливной пыли с использованием низкотемпературной плазмы** (3000-3500 ‘С). В этом случае получается горючий газ с высоким содержанием CO и $H_2$ и малым содержанием диоксида углерода, метана и азота (водяной пар в этом процессе используется в качестве плазмообразующего газа.

**Таблица - Средний состав горючего газа (объ.%) при газификации угля**

| Газ | Технология газификации | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Винклера | Копперса-Тотцека | Лурги | Низкотемпературная плазма водяного пара | На базетепла АЭС |
| $CO_2$ | 19 | 12 | 27 | 2 | 1 |
| CO | 38 | 56 | 22 | 42 | 4 |
| $H_2$ | 40 | 29 | 40 | 55 | 63 |
| $CH_4$ | 2 | 1 | 10 | - | 32 |
| $N_2$ | 1 | 2 | 1 | 1 | - |

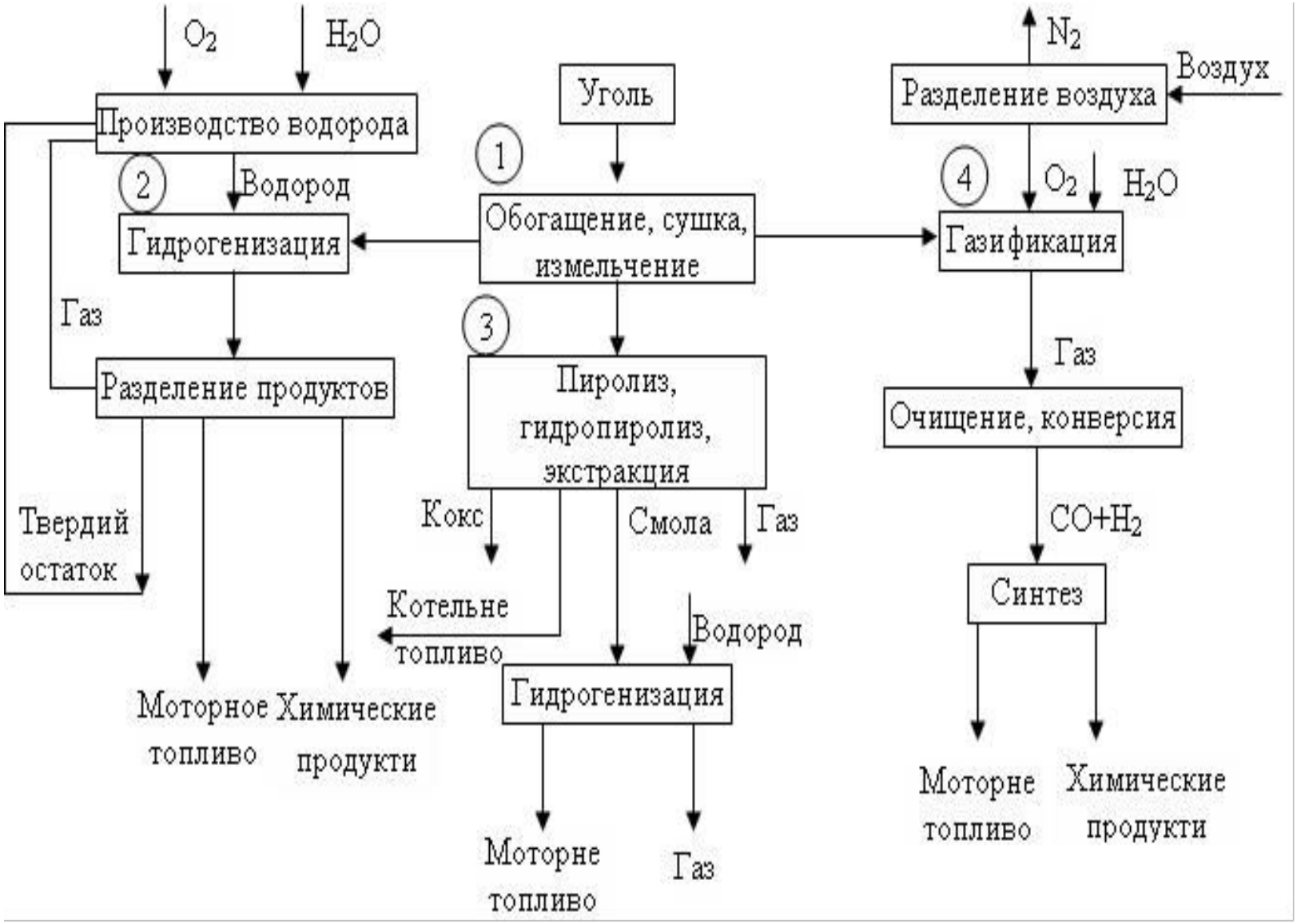
Первая промышленная газификация кускового топлива в стационарном слое еще была реализована в 70-80 годы 19 столетия германской фирмой **Лурги**. Она сохранила свое значение до настоящего времени, подвергшись значительным усовершенствованиям.

В генераторе **Винклера** осуществляется процесс газификации в кипящем слое, который используется в основном для получения газа с целью последующего использования в химических синтезах.

Сущностью процесса **Копперс-Тотцек** является прямоточная газификация пылевидного топлива в потоке. Преимущество процесса - возможность перерабатывать уголь с различными свойствами.

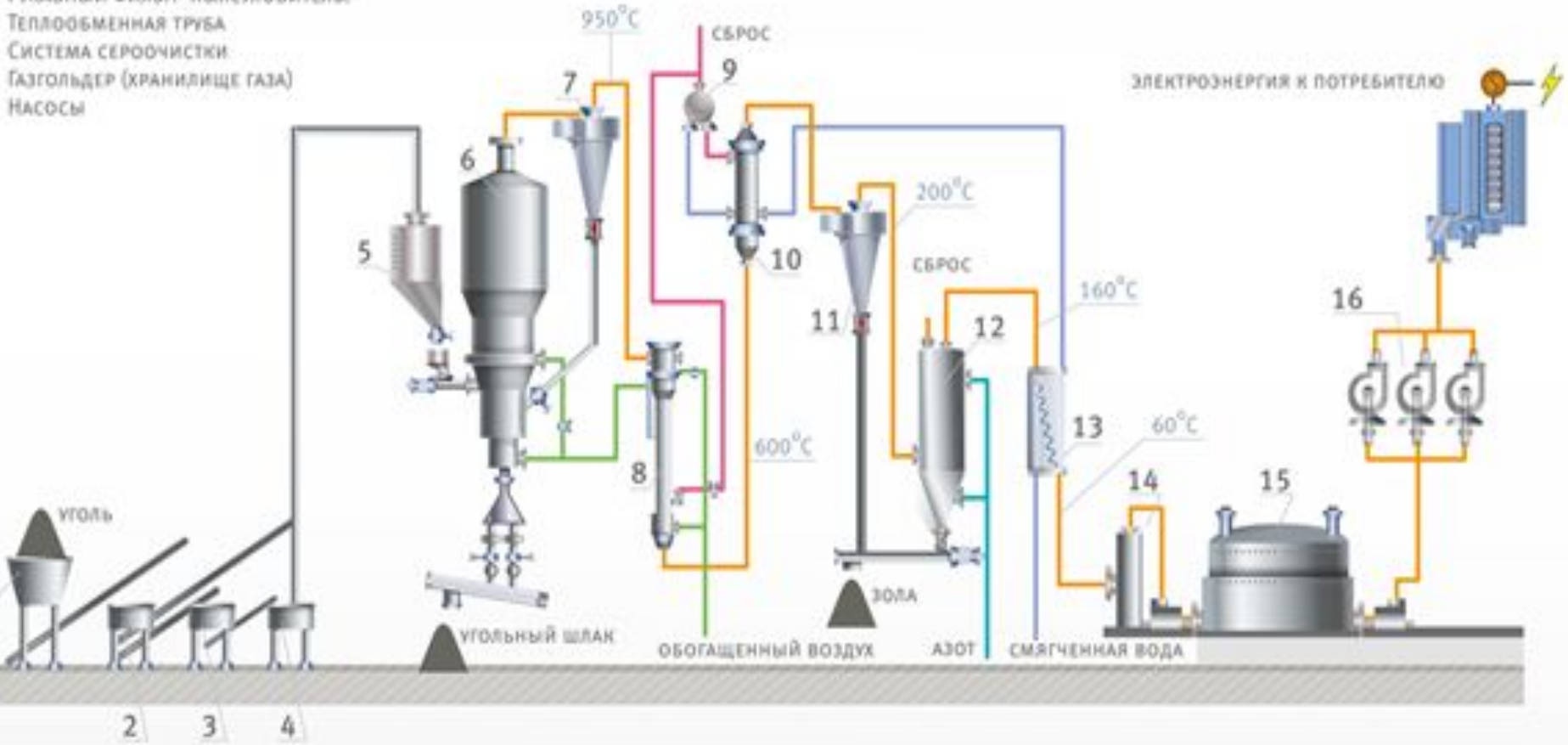
Отличительной особенностью процесса Т**ексако** является прямоточная высокотемпературная кислородная газификация водоугольной пульпы, преимущества процесса возможность переработки угля любой влажности

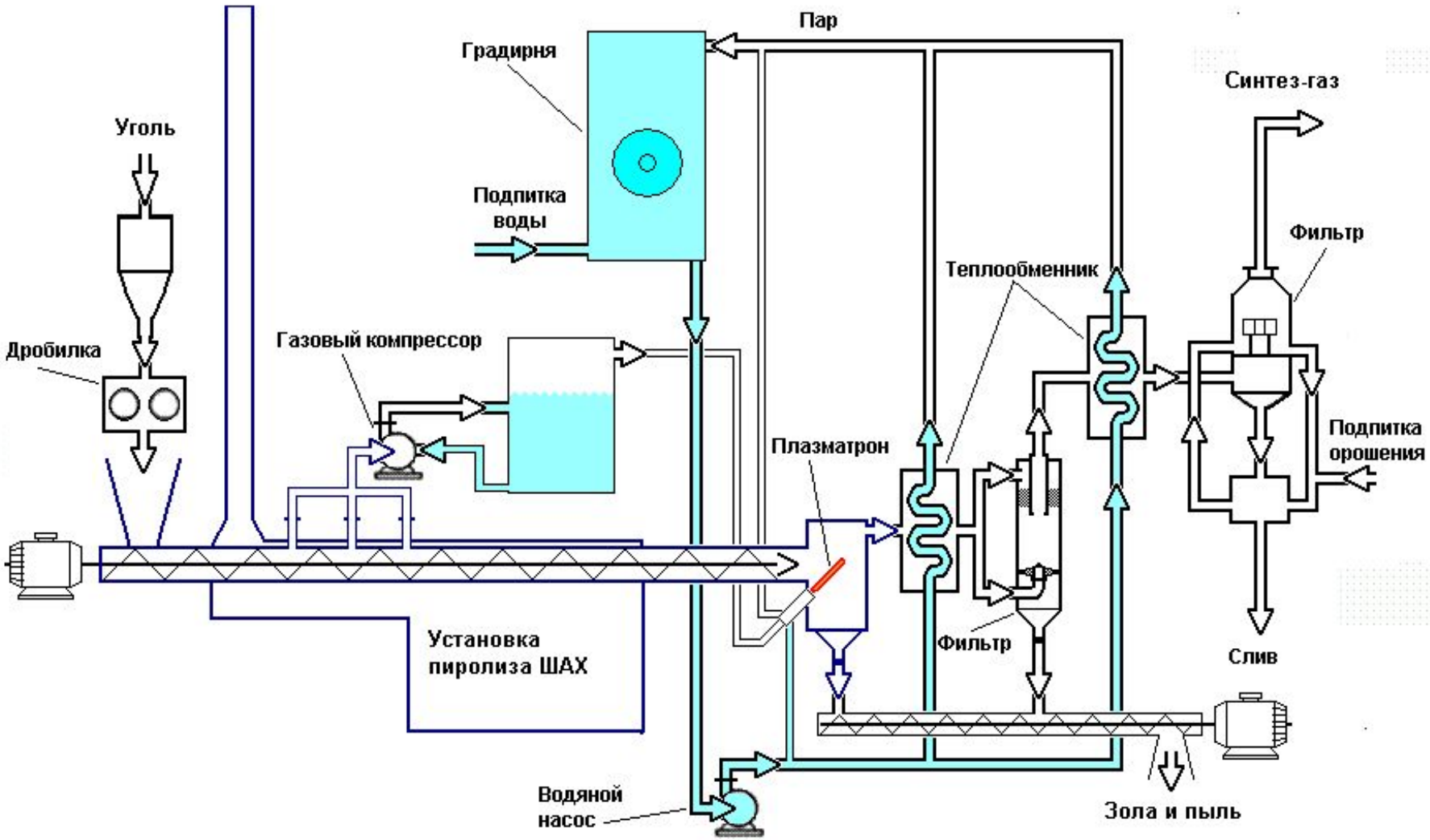
Благодаря развитию технологий газификации углей угольные теплоэлектростанции (ТЭС) переживают нынче "второе рождение". Так, немецкие фирмы "E.On" и "RWE", а также шведская "Vattenfall" осуществляют в Германии и Англии грандиозные проекты стоимостью в несколько миллиардов USD по строительству сети мощных суперсовременных, экологически чистых ТЭС. Сейчас в мире популярны две новые технологии, улучшающие сжигание угля (особенно бурого) в котлах ТЭС и уменьшающих выброс $CO_2$. Это технологии "Oxefuel" и "Precombusion". В обоих технологиях уголь предварительно измельчают, а затем сушат и "газифицируют", т.е. обе технологии сводятся к превращению угля (до подачи в топку) в горючую газовую (или пыле-газовую) смесь. Однако от технологий по табл. 3 эти две отличаются тем, что образующийся в топке $CO_2$ отделяется, а затем охлаждается и сжимается под большим давлением, подвергаясь процессу сжижения. Затем жидкий диоксид углерода закачивается в подземные хранилища (т.е. снимается проблема глобального потепления).


$O_2$
$H_2O$
Производство водорода
Уголь
$N_2$
Воздух
Разделение воздуха
1
2
Водород
Гидрогенизация
Обогащение, сушка, измельчение
4
$O_2$
$H_2O$
Газификация
Газ
3
Разделение продуктов
Пиролиз, гидропиролиз, экстракция
Газ
Очищение, конверсия
Твердий остаток
Кокс
Смола
Газ
$CO+H_2$
Котельне топливо
Синтез
Водород
Моторное топливо
Химические продукти
Гидрогенизация
Моторне топливо
Химические продукти
Моторне топливо
Газ

## ЕХНИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Загрузчик для несортированного угля
Вибросито
Дробилка
Дробилка
Бункер для угля
Газификатор
Циклонный сепаратор
Теплообменный аппарат I
Паровой колектор
Теплообменный аппарат I I
Циклонный сепаратор
Рукавный фильтр-пылеуловитель.
Теплообменная труба
Система сероочистки
Газгольдер (хранилище газа)
Насосы




Пар
Градирня
Синтез-газ
Уголь
Подпитка
воды
Фильтр
Теплообменник
Дробилка
Газовый компрессор
Плазматрон
Подпитка
орошения
Установка
пиролиза ШАХ
Фильтр
Слив
Водяной
насос
Зола и пыль

В качестве топлива используется каменный уголь, который дробится до размера менее 0,7 мм. Пылеугольная фракция сырья подается в реактор низкотемпературного пиролиза ШАХ.

Стадия газификации обеспечивает получение чистого синтез-газа. Это достигается реализацией взаимодействия частиц углерода топлива с кислородом воздуха и парами воды при определенных технологических параметрах. В результате окислительно-восстановительных реакций происходит образование горючего газа – смеси CO и H2. Максимальная температура достигает при этом 1500?С. Легкоплавкие частицы золы кристаллизируются в нижней части плазматрона.

Стадия очистки и кондиционирования обеспечивает очистку от частиц золы и шлака в инерционном пылеуловителе, охлаждение и утилизацию тепла и мокрую очистку в абсорберах, на выходе из которых содержание компонентов H2S, SOx и взвешенных частиц соответствует требованию работоспособности современных газотурбинных установок: содержание H2S, SOx и взвешенных частиц менее 10 мг/м3.

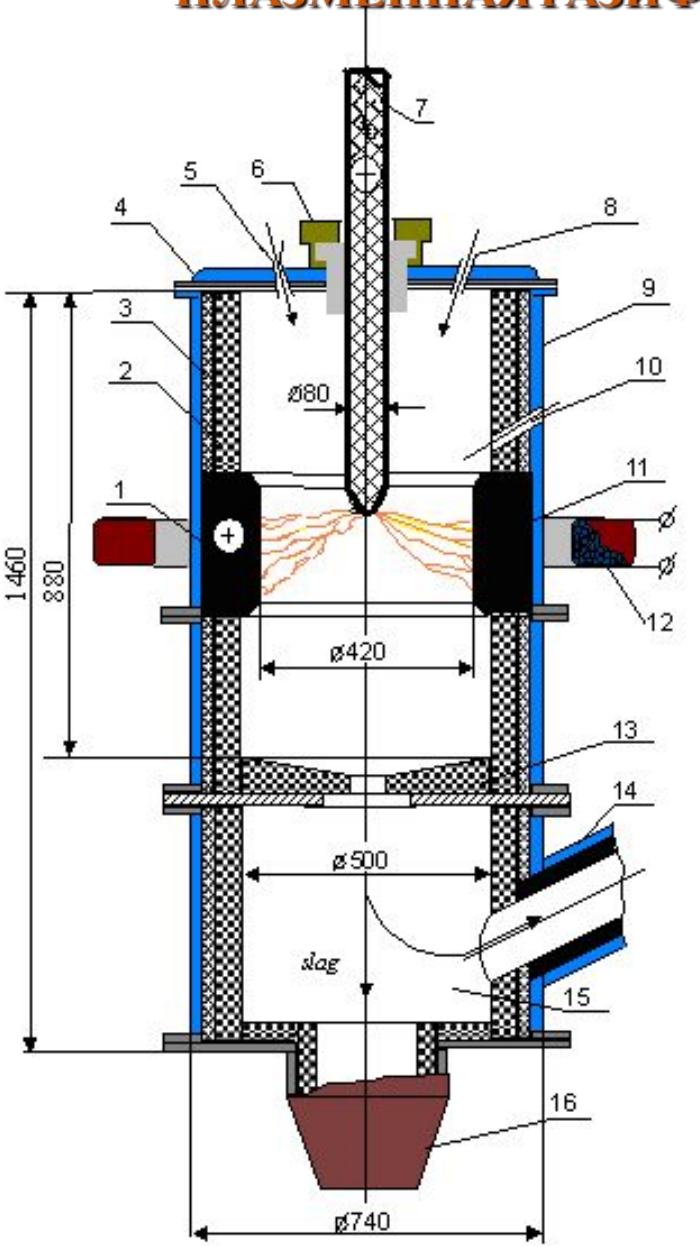
Особенностью разработанной схемы производства синтез-газа является совмещение установок низкотемпературного пиролиза с плазматроном, сепаратором с двойной зоной контакта для очистки газового потока от взвешенных частиц, системы мокрой очистки с абсорберами, позволяющей с минимальными затратами очищать газовый поток от вредных примесей.

Использование эффективного нового оборудования и оригинальных технологических решений позволяет получать на выходе практически чистый синтез-газ – содержание CO2 и паров воды менее 1% об.

Одной из главных **проблем** практического индустриального **внедрения** процесса г**азификации** являются с одной стороны **большие капитальные затраты н**а систему подготовки сырья, с другой стороны получаемый **синтез-газ** как правило **содержит смолы** и иные **загрязнители**, что ограничивает возможности его использования не только в процессах синтеза жидких химических продуктов, но даже для генерации тепловой и электрической энергии.

При использовании процесса газификации, во-первых, возможно **использование газовых турбин для генерации электроэнергии**, и хотя синтез-газ имеет калорийность ниже природного газа, суммарная эффективность процесса может быть повышена в сравнении со случаем традиционного использования угля или мазута.
Во-вторых, возможно **использование низкосортного сырья из локальных источников (в том числе отходов), что снижает затраты на транспортировку исходного топлива**.
Синтез-газ, получаемый из различных видов твердого топлива, различается по калорийности, но на технологические параметры процесса это оказывает существенно меньшее влияние. Так на одном и том же генерирующем оборудовании возможно получение электрической энергии из синтез-газа, полученного из угля, нефтешламов, угольных отходов, древесных отходов, бытового мусора и т.д. В случае твердого топлива на угольной электростанции невозможно использование не только отходов, но даже зачастую углей несколько иного состава или степени дробления.
Таким образом, **процесс газификации (со стадией эффективного кондиционирования синтез-газа) позволяет преобразовать твердое топливо различного качества в энергосодержащий горючий газ, который затем может быть использован для получения электричества и тепла.**

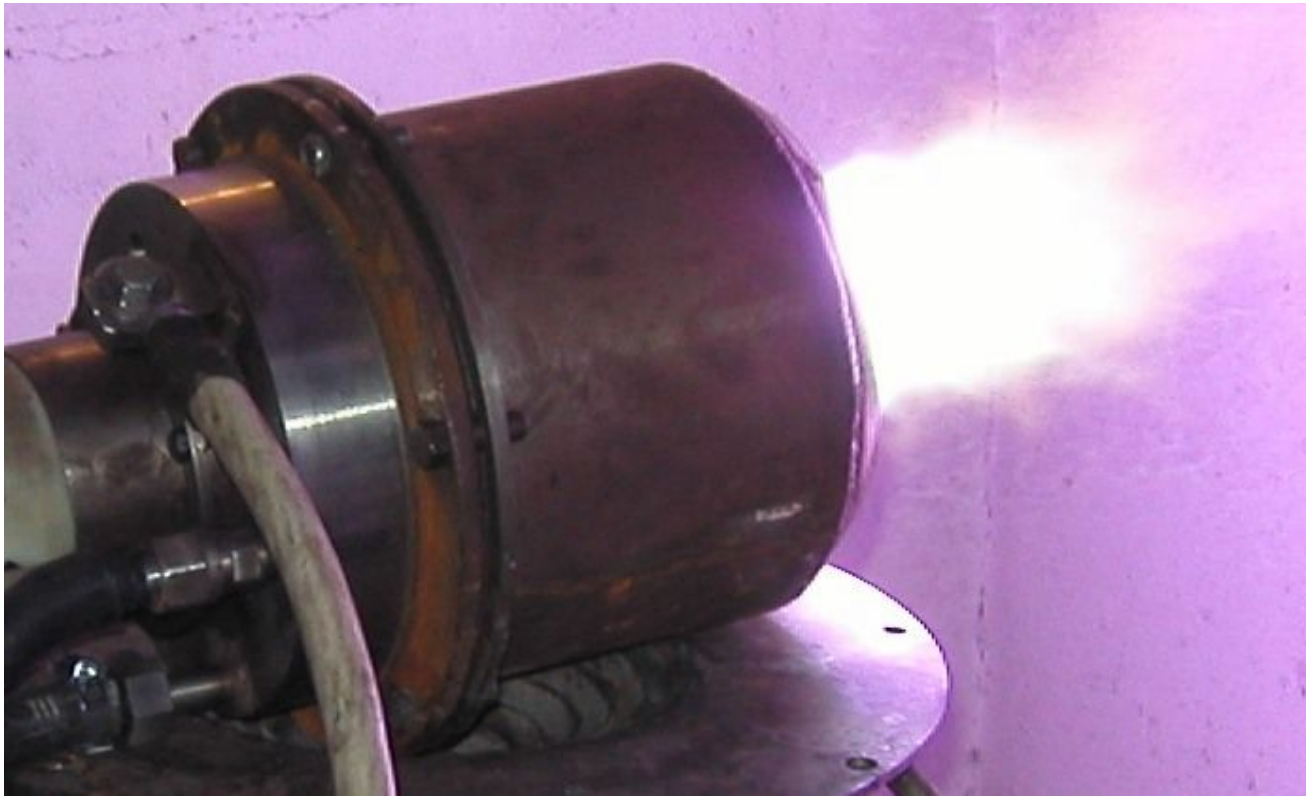
# ПЛАЗМЕННАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА




**Плазменный реактор (газификатор) :**

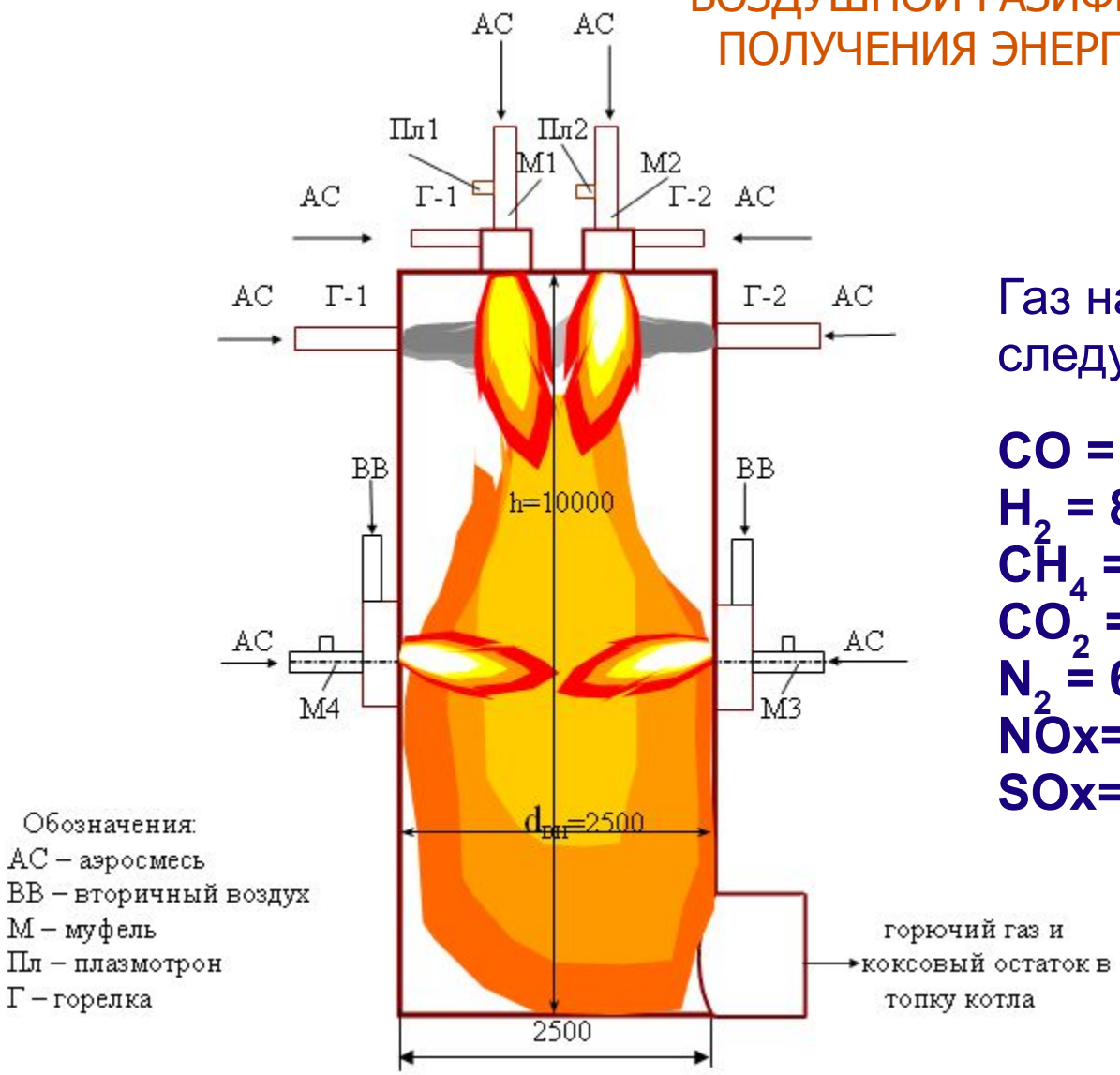
*1 – электрическая дуга; 2 – графитовая засыпка; 3 – графитовая футеровка; 4 – водоохлаждаемая крышка; 5 – патрубок подачи угольной пыли; 6 – изолятор с системой уплотнения электрода; 7 – графитовый электрод; 8 – патрубок подачи пара; 9 – рубашка водоохлаждения реактора; 10 – патрубок подачи электрода для зажигания дуги; 11 – кольцевой графитовый электрод; 12 – электромагнитная катушка; 13 – графитовая диафрагма; 14 – патрубок вывода синтез-газа; 15 – камера разделения газа и шлака; 16 – патрубок вывода шлака.*

**Пламя синтез-газа, полученного газификацией каменного угля**



***Электродуговой плазмотрон постоянного тока мощностью до 350 кВт.***

# ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ПАРО-ВОЗДУШНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ГАЗА




Газ на выходе имеет следующий состав [об.%]:

**CO = 17.4,**
**$H_2$ = 8.7,**
**$CH_4$ = 1.5,**
**$CO_2$ = 4.7,**
**$N_2$ = 67.5,**
**NOx=80-120 ppm,**
**SOx=200-300 ppm**

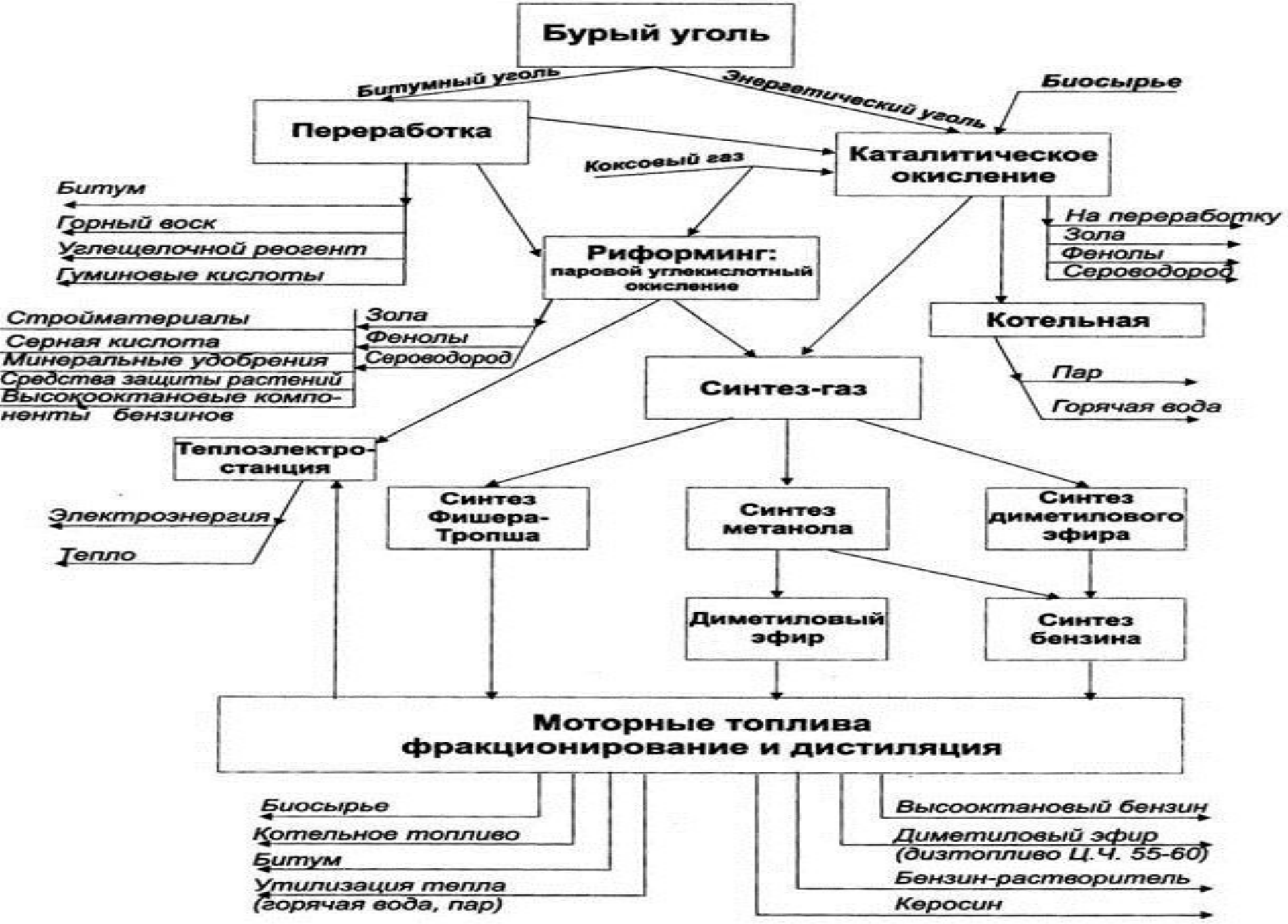
***"Ожижение" угля.*** Перспективным направлением является получение так наз. "угольной нефти" из низкокалорийного природного твердого топлива - "молодого" каменного угля, бурого угля, торфа и сланца, запасы которых и исчерпаемы, однако на ближайшие лет 300-400 их хватит. При этом содержание в углях золы не должно превышать 10% (т.е. необходимо предварительное обогащение), серы -1,0%. В результате возможно получение бензина, дизтоплива, топочного мазута, а также ценных смол для органического синтеза. В ЮАР фирма "Sasol" уже перерабатывает около 50 млн тонн угля (по схеме "Фишера-Тропша"), производя 7-8 млн тонн жидкого топлива. Китай к 2015 г. планирует производить из угля не менее одного миллиона баррелей дизтоплива в день. Общемировые инвестиции в эту проблему превысили 15 миллиардов долларов.

Наиболее перспективный путь - пиролитическое или гидрогенизационное (т.е. с участием "внешнего" водорода) «ожижение» таких углей. Поскольку соотношение водород-углерод (H:C) в нефти равно 1,2, а в угле - лишь 0,7, гидрогенизация позволяет значительно увеличить выход углеводородных фракций.

в «угольную нефть» переходит не только вся органическая масса угля (ОМУ), но и часть твердоуглеродной массы (благодаря реакции [$C + H_2 \rightarrow (CH)_n$]), т.е. «ожижается» до 60% всей массы угля. Во-вторых, в «угольной нефти», полученной по такой технологии, содержится до 50% фракций моторных топлив (до 15%- бензиновые и до 35% - дизельные)

**Выход «угольной нефти» из 1 т углей – примерно 500 кг; оставшиеся 500 кг представляют собой мелкодисперсный «полукокса», значительно более калорийного, чем исходные уголь; кроме того, образуется около 300 м3 синтез-газа (смесь $CO+H_2$ ) с теплотой сгорания 14-16 МДж/м3.**

| **Продукт** | **Выход продукта (кг/т угля)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **полукоксование (пиролиз) 600 ºС** | | **коксование 1100 ºС** | **гидрогенизация *(воздействие $H_2$)*** | |
| | **быстрое** | **медлен.** | | **мягкая** | **жесткая** |
| Горючий газ | 70 | 100 | 150 | 260 | 230 |
| Вода (пар) | 75 | 80 | 30 | - | - |
| Легкие масла | 20 | 40 | 10 | }600 | }600 |
| (Ср.+ тяж.) масла | 80 | 55 | - | | |
| Пек | 85 | 17 | 350 | | |
| Полукокс | 670 | 700 | 750 | 85 | 95 |
| *Расход $H_2$* | - | - | - | 8,8 | 8,7 |


Бурый уголь
Битумный уголь
Энергетический уголь
Биосырье
Переработка
Каталитическое окисление
Коксовый газ
Битум
Горный воск
Углещелочной реогент
Гуминовые кислоты
На переработку
Зола
Фенолы
Сероводород
Риформинг: паровой углекислотный окисление
Стройматериалы
Серная кислота
Минеральные удобрения
Средства защиты растений
Высокооктановые компоненты бензинов
Зола
Фенолы
Сероводород
Котельная
Пар
Горячая вода
Синтез-газ
Теплоэлектростанция
Электроэнергия
Тепло
Синтез Фишера-Тропша
Синтез метанола
Синтез диметилового эфира
Диметиловый эфир
Синтез бензина
Моторные топлива фракционирование и дистиляция
Биосырье
Котельное топливо
Битум
Утилизация тепла (горячая вода, пар)
Высооктановый бензин
Диметиловый эфир (дизтоплиро Ц.Ч. 55-60)
Бензин-растворитель
Керосин

***Подземная газификация ("бесшахтный" способ добычи) угля.*** Речь идёт о реализации идеи Менделеева о подземной газификации углей и очистке полученных газов в подземных газогенераторах. Преимущества подземной газификации: а) исключается тяжелый, вредный и очень опасный труд горнорабочих; б) исключается транспортировка угля на поверхность и по поверхности (до потребителя), а также его погрузка, разгрузка, дробление, обогащение, требующие больших энергетических затрат и загрязняющие природную среду; в) исчезают терриконники (породные отвалы). Все эти операции заменяются простой транспортировкой к потребителю очищенного горючего газа. Способ подземной газификации углей дает возможность эксплуатировать глубокозалегающие пласты угля и пласты малой мощности

При так называемом воздушном дутье после сгорания под землей угля на выходе получается газ, в котором будет примерно 14% углекислого газа $CO_2$, 14% угарного газа CO, до 16% водорода $H_2$ и около 55% азота $N_2$. Остальное – всевозможные примеси. Угарный газ и водород – это горючие газы, а азот и углекислый газ – негорючие. Полученный газ обладает сравнительно невысокой теплотворной способностью порядка 4 Мдж/м$^3$, но он вполне пригоден для успешного использования в газотурбинных установках ТЭЦ или обычных котельных.

Если же задувать под землю смесь водяного пара и кислорода, то на выходе получается синтез-газ, в котором будет угарного газа до 35%, метана $CH_4$ около 7% и водорода – до 50%. То есть горючая фракция в сумме будет превышать 90%. Такой газ имеет теплотворную способность свыше 10, а то и 13 Мдж/м$^3$ и может использоваться на электростанциях для промышленной выработки электроэнергии, а также производства жидкого топлива.

По данным сибирских источников, себестоимость электроэнергии, получаемой таким путем, составляет от 0,45 руб/кВт·ч, при этом себестоимость производства электроэнергии угольной генерацией составляет примерно 1,6 руб/кВт·ч, а газовой генерацией – примерно 1,1 руб/кВт·ч. И хотя первые цифры рассчитаны для Сибири с их Кузбассом, а вторые – для европейской части России, тем не менее можно говорить, что подземная газификация угля вполне может поспорить за место на энергетическом рынке.

Считается, что для того чтобы получить 1 млрд кубометров газа, нужно газифицировать от 2 до 2,4 млн тонн угля. Значит, Украина располагает запасами угля для получения примерно 10 тысяч млрд кубометров газа. При ежегодном потреблении 73 млрд кубометров газа этих запасов хватило бы на 130–140 лет. Во всяком случае, это неплохая отсрочка, и уж точно – и для Польши, и для Украины – реальная возможность снизить свою зависимость от импорта газа не только из России, а вообще откуда бы то ни было. То есть столь желанная энергетическая независимость.

Основные стадии подземной газификации углей: 1) Бурение наклонно- горизонтальных скважин для подводки дутья и отвода полученного горючего газа в сеть. 2) Создание в угольном пласте между этими скважинами реакционных каналов (путем прожигания угольного пласта). 3) Газификация угольного пласта нагнетанием дутья во входящие каналы и отвод полученного газа из отводящих каналов (зола топлива, содержащая естественные радиоактивные нуклиды, остается под землей). 4) Окончательная очистка газа.

Параметры подземного газогенератора: глубина скважин до 300 м; расстояние между скважинами от 15—20 до 150—200 м; мощность угольного пласта не менее 3 м; годовая

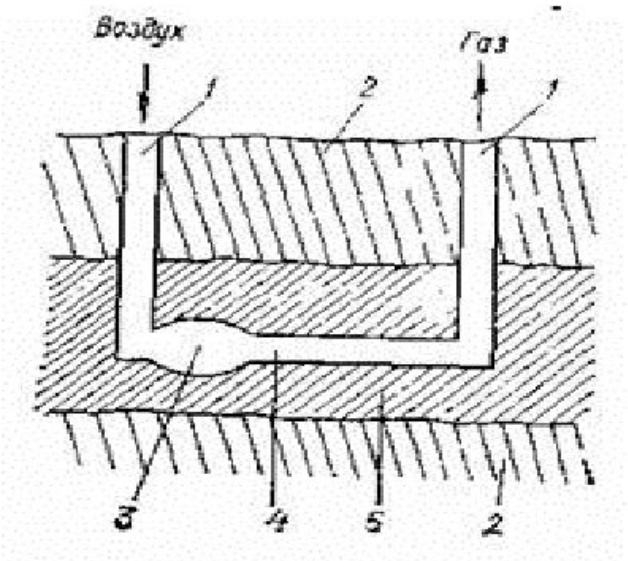
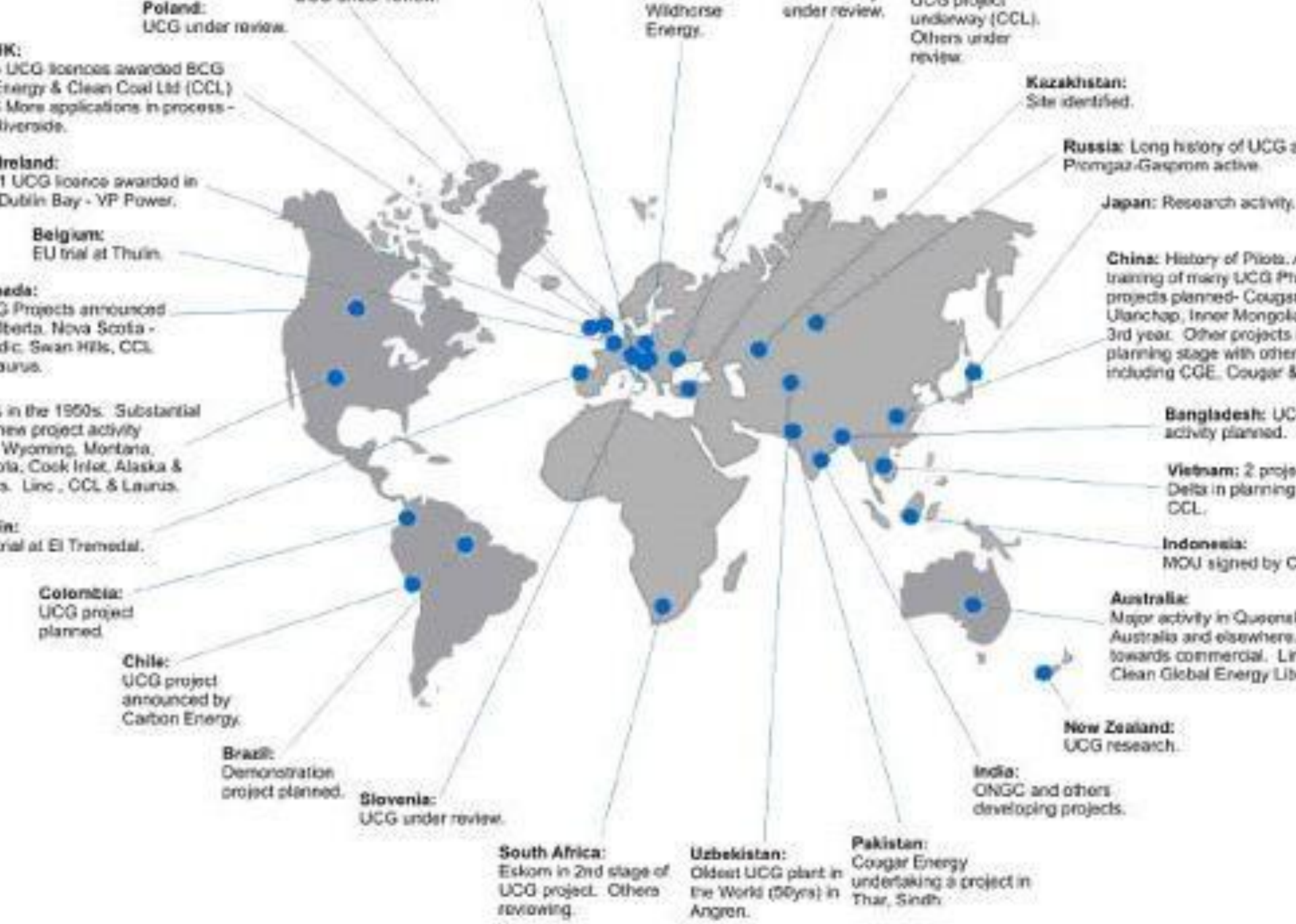



**Рис. 3 - Схема подземной газификации угля**
1-вертикальные скважины; 2 — порода; 3 — очаг горения; 4 — горизонтальный штрек; 5 — угольный пласт.

выработка - ок. 2,5 млрд. $м^3$ газа, что соответствует добыче ок. 300 тыс. т условного топлива. Газ, получаемый при подземной газификации (воздушное дутье), имеет следующий состав (объ. %): $CO_2$ - 15%, CO - 10%, $CH_4$ - 2%, $H_2$ - 20%, $H_2S$ - 1,5%, $N_2$ - 50%. Теплота сгорания такого газа невелика (3600—4200 кДж/$м^3$). Однако эту газовую смесь можно "концентрировать" с помощью мембранных установок

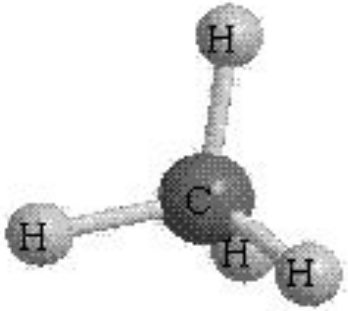

Poland:
UCG under review.
IK:
UCG licences awarded BCG
Energy & Clean Coal Ltd (CCL)
More applications in process -
liverside.
Ireland:
1 UCG licence awarded in
Dublin Bay - VP Power.
Belgium:
EU trial at Thulin.
eda:
G Projects announced
lberta, Nova Scotia -
dic, Swan Hills, CCL
aurus.
in the 1950s. Substantial
new project activity
Wyoming, Montana,
ota; Cook Inlet, Alaska &
s. Linc , CCL & Laurus.
in:
rial at El Tremedal.
Colombia:
UCG project
planned.
Chile:
UCG project
announced by
Carbon Energy.
Brazil:
Demonstration
project planned.
Slovenia:
UCG under review.
Wildhorse
Energy.
under review.
UCG project
underway (CCL).
Others under
review.
Kazakhstan:
Site identified.
Russia: Long history of UCG a
Promgaz-Gazprom active.
Japan: Research activity.
China: History of Pilots. A
training of many UCG Ph
projects planned- Cougar
Ulanchap, Inner Mongolia
3rd year. Other projects
planning stage with other
including CGE, Cougar &
Bangladesh: UC
activity planned.
Vietnam: 2 proje
Delta in planning
CCL.
Indonesia:
MOU signed by C
Australia:
Major activity in Queensl
Australia and elsewhere,
towards commercial. Lin
Clean Global Energy Lib
New Zealand:
UCG research.
India:
ONGC and others
developing projects.
Pakistan:
Cougar Energy
undertaking a project in
Thar, Sindh.
Uzbekistan:
Oldest UCG plant in
the World (50yrs) in
Angren.
South Africa:
Eskom in 2nd stage of
UCG project. Others
reviewing.

Газификация угля широко применялась в промышленности вплоть до 50-х годов прошлого столетия. Только в СССР эксплуатировалось свыше 350 газогенераторных станций, на которых было установлено около 2500 газогенераторов, работающих на разных видах твердого топлива. Затем газификация утратила свое значение вследствие бурного развития нефтяной и газовой промышленности и в настоящее время оказалась малопригодной в связи с низкой эффективностью и неэкономичностью. Промышленность Украины не располагает ни одной действующей установкой по газификации (последний промышленный газогенератор в Украине был остановлен в 1981 г). Существующие старые технологии газификации не удовлетворяют современным требованиям и не являются перспективными для широкого внедрения. Интерес к газификации угля периодически возрастает в связи с экономическими кризисами. Европейский Союз принял решение о строительстве 12 испытательных заводов, на которых будут тестировать новые углеперерабатывающие технологии.

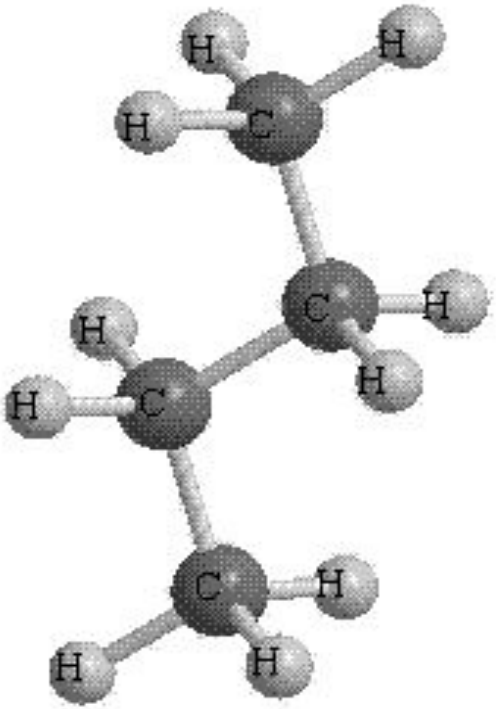
В последние годы в Украине в ряде научных и проектных организациях наметилось
возобновление работ по газификации угля.
Украина обладает достаточными запасами угля на долгосрочную перспективу, в том числе бурого.

В арктических районах США и Канады запущены экспериментальные установки по добыче гидрата метана. Речь идет о кристаллическом метане в окружении молекул воды ("метан-гидрат"). который можно встретить глубоко на морском дне или в вечной мерзлоте (арктические залежи расположены в вечной мерзлоте на глубине ниже 500 метров). В морских отложениях гидрато-содержащие пласты могут иметь километровую толщину. Запасы метан-гидрата огромны (только вблизи Аляски они оцениваются в 1 триллион куб.м), однако разработка месторождений представляет собой технически очень сложную задачу. Один куб. метр газового гидрата при давлении в 1 атм высвобождает до 160 $м^3$ метана. Эксперты полагают. что залежи газовых гидратов на планете могут быть сопоставимы со всеми мировыми запасами ископаемого топлива вместе взятыми. Кстати, в бассейне Черного моря вблизи Крыма, по оценкам Одесской Академии холода, имеются газогидратные запасы метана мощностью одим миллиард куб.м/год!..

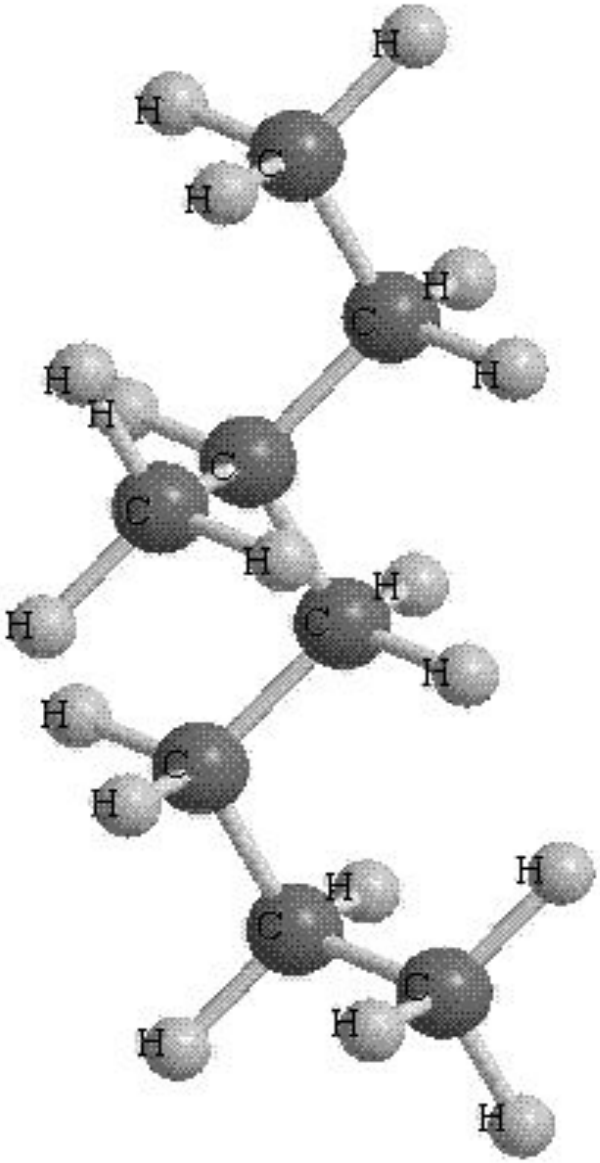
$C_nH_{2n+2}$



метан



бутан



изо-октан

# таблица предельных углеводородов

| Формула | Название | Температура кипения (в °С) и состояние при нормальных условиях | | Радикал | Название радикала |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | Метан | −161,6 | Газы | $CH_3$— | Метил |
| $C_2H_6$ | Этан | −88,6 | | $C_2H_5$— | Этил |
| $C_3H_8$ | Пропан | −42,1 | | $C_3H_7$— | Пропил |
| $C_4H_{10}$ | Бутан | −0,5 | | $C_4H_9$— | Бутил |
| $C_5H_{12}$ | Пентан | +36,07 | Жидкости | $C_5H_{11}$— | Пентил |
| $C_6H_{14}$ | Гексан | +68,7 | | $C_6H_{13}$— | Гексил |
| $C_7H_{16}$ | Гептан | +98,5 | | $C_7H_{15}$— | Гептил |
| $C_8H_{18}$ | Октан | +125,6 | | $C_8H_{17}$— | Октил |
| $C_9H_{20}$ | Нонан | +150,7 | | $C_9H_{19}$— | Нонил |
| $C_{10}H_{22}$ | Декан | +174,0 | | $C_{10}H_{21}$— | Децил |

**Смесь CO и H2** в различных соотношениях, называемая синтез-газом, легко может быть получена как из угля, так и из любого другого углеродсодержащего сырья.

2. **Конверсия метана**. Реакция взаимодействия метана с водяным паром проводится в присутствии никелевых катализаторов (Ni-Al2O3) при повышенных температурах (800-900оС) и давлении:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 .$$

В качестве сырья вместо метана может быть использовано любое углеводородное сырье.

В настоящее время в промышленном масштабе по методу Фишера-Тропша получают бензин, газойль и парафины только в Южной Африке. На установках фирмы "Sasol" производят около 5 млн т в год жидких углеводородов.

Водород может получаться и при сильном нагревании метана:

$$CH_4 \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{сильное}} C + 2\,H_2$$

Поэтому в промышленности большое количество водорода получают именно из метана, добавляя к нему при высокой температуре перегретый водяной пар:

1) $CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2$

2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

В сумме этот процесс можно записать уравнением:

$$CH_4 + 2\,H_2O = 4\,H_2 + CO_2$$

Смесь газов охлаждают и промывают водой под давлением. При этом $CO_2$ растворяется, а малорастворимый в воде водород идет на промышленные нужды.

Эффективность технологий получения водорода путем конверсии природного газа определяется в основном стадией получения синтез-газа из углеводородного сырья. В настоящее время различают три основных способа окислительной конверсии метана в синтез-газ:

паровая конверсия

$$CH_4+H_2O=CO+3H_2, \qquad \Delta H=+226 \text{ кДж/моль} \qquad (1)$$

Так как реакция происходит в газовой фазе, то учет теплоты парообразования воды приводит к величине ΔH=+262 кДж/моль.

парциальное окисление кислородом

$$CH_4+0,5O_2=CO+2H_2, \qquad \Delta H=-44 \text{ кДж/моль} \qquad (2)$$

углекислотная конверсия метана

$$CH_4+CO_2=2CO+2H_2, \qquad \Delta H=+261 \text{ кДж/моль} \qquad (3)$$

3. Парциальное окисление углеводородов. Процесс заключается в неполном термическом окислении углеводородов при температурах выше $1300^0$C:

$$\mathbf{CnH_2(n + 2) + 1/2nO_2\ n\ CO + (n + 1)H_2\ .}$$

Способ применим к любому углеводородному сырью, но наиболее часто в промышленности используют высококипящую фракцию нефти - мазут.

Соотношение CO : H2 существенно зависит от применяемого способа получения синтез-газа. При газификации угля и парциальном окислении это соотношение близко к 1 : 1, тогда как при конверсии метана соотношение CO : H2 составляет 1 : 3.

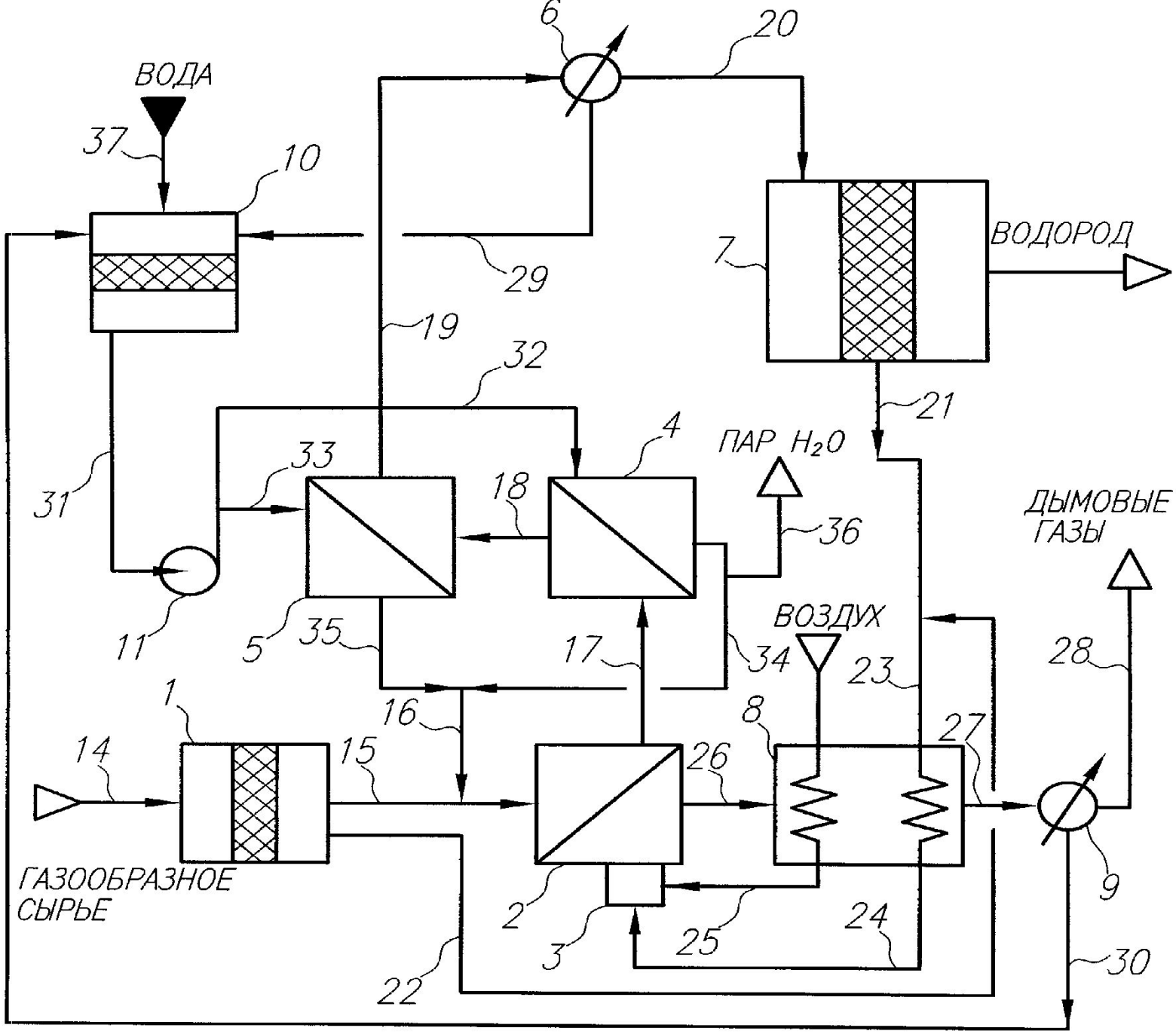
Синтез Фишера-Тропша может рассматриваться как реакция восстановительной олигомеризации монооксида углерода, при которой образуются углерод-углеродные связи, и в общем виде она представляет собой сложную комбинацию ряда гетерогенных реакций, которую можно представить суммарными уравнениями:

$$nCO + 2nH_2 \ (CH_2)_n + nH_2O,$$

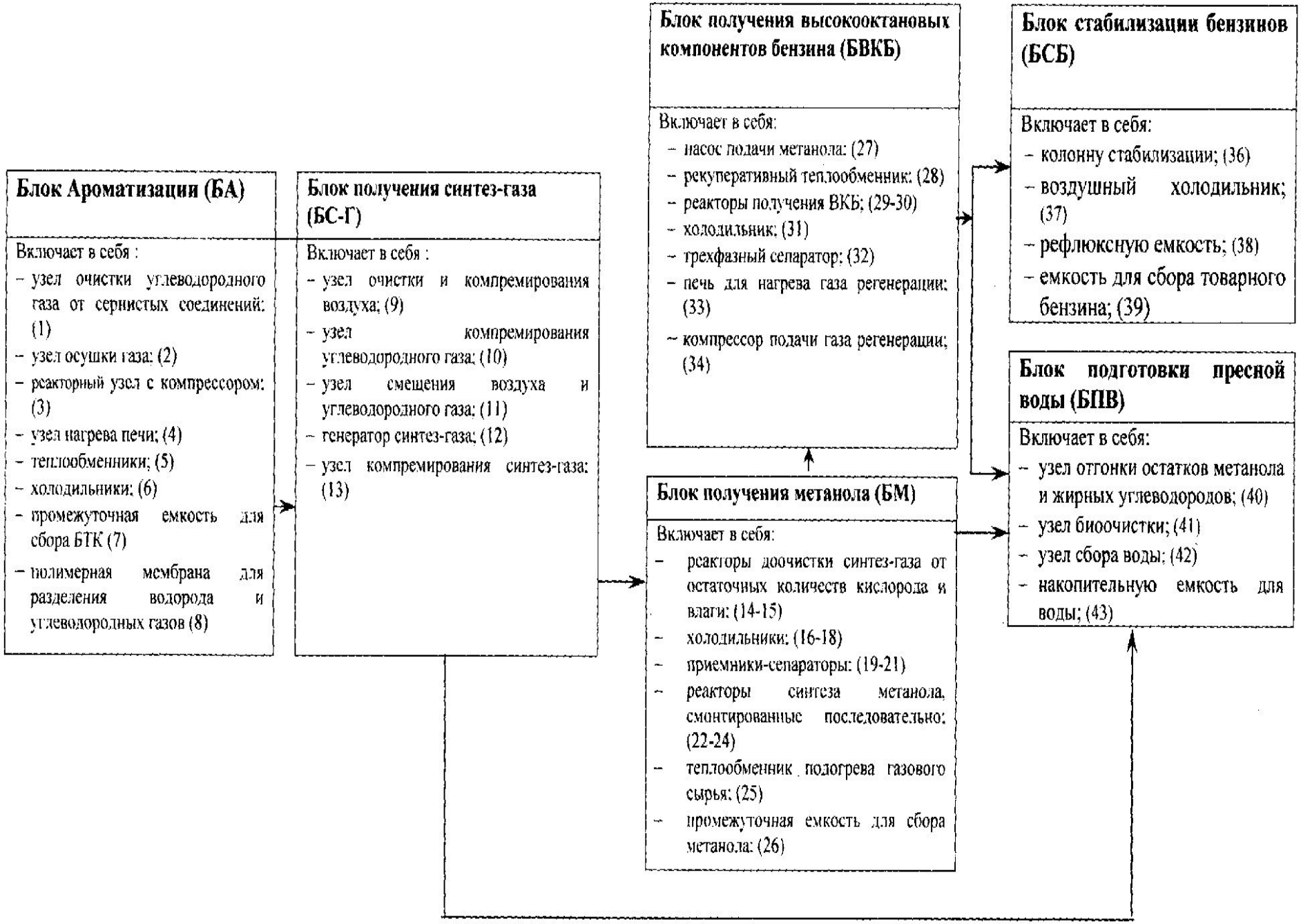
$$2nCO + nH_2 \ (CH_2)_n + nCO_2 \ .$$

Продуктами реакции являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения, то есть образуется сложная смесь продуктов, характерная для реакции полимеризации. Первичными продуктами синтеза Фишера-Тропша являются a- и b-олефины, которые превращаются в алканы в результате последующего гидрирования. Природа применяемого катализатора, температура, соотношение CO и H2 существенно сказываются на распределении продуктов. Так, при использовании железных катализаторов велика доля олефинов, тогда как в случае кобальтовых катализаторов, обладающих гидрирующей активностью, преимущественно образуются насыщенные углеводороды.

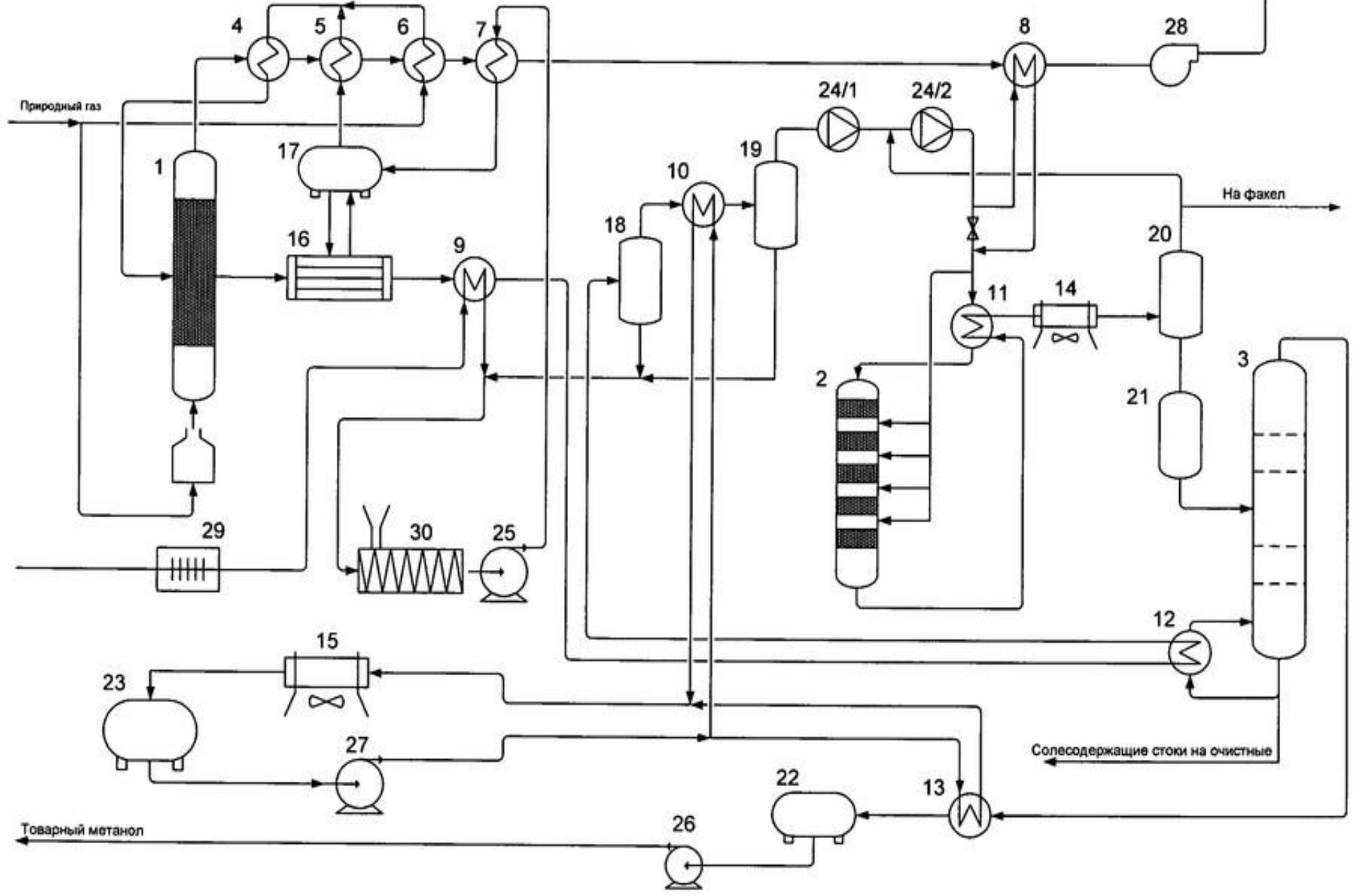
**В настоящее время в качестве катализаторов синтеза Фишера-Тропша в зависимости от поставленных задачи используются как высокодисперсные железные катализаторы, нанесенные на оксиды алюминия, кремния и магния, так и биметаллические катализаторы: железо-марганцевые, железо-молибденовые и др.**


ВОДА
37
10
6
20
29
7
ВОДОРОД
19
32
21
4
ПАР $H_2O$
33
18
36
31
ДЫМОВЫЕ ГАЗЫ
11
5
35
17
34
ВОЗДУХ
23
28
1
16
8
27
14
15
26
ГАЗООБРАЗНОЕ СЫРЬЕ
2
3
25
24
9
22
30

Фиг. 1


Блок Ароматизации (БА)
Включает в себя :
- узел очистки углеводородного газа от сернистых соединений: (1)
- узел осушки газа: (2)
- реакторный узел с компрессором: (3)
- узел нагрева печи; (4)
- теплообменники; (5)
- холодильники: (6)
- промежуточная емкость для сбора БТК (7)
- полимерная мембрана для разделения водорода и углеводородных газов (8)
Блок получения синтез-газа (БС-Г)
Включает в себя :
- узел очистки и компремирования воздуха; (9)
- узел компремирования углеводородного газа; (10)
- узел смещения воздуха и углеводородного газа; (11)
- генератор синтез-газа; (12)
- узел компремирования синтез-газа: (13)
Блок получения метанола (БМ)
Включает в себя:
- реакторы доочистки синтез-газа от остаточных количеств кислорода и влаги: (14-15)
- холодильники: (16-18)
- приемники-сепараторы: (19-21)
- реакторы синтеза метанола, смонтированные последовательно: (22-24)
- теплообменник подогрева газового сырья: (25)
- промежуточная емкость для сбора метанола: (26)
Блок получения высокооктановых компонентов бензина (БВКБ)
Включает в себя:
- насос подачи метанола: (27)
- рекуперативный теплообменник: (28)
- реакторы получения ВКБ; (29-30)
- холодильник; (31)
- трехфазный сепаратор: (32)
- печь для нагрева газа регенерации: (33)
- компрессор подачи газа регенерации; (34)
Блок стабилизации бензинов (БСБ)
Включает в себя:
- колонну стабилизации; (36)
- воздушный холодильник; (37)
- рефлюксную емкость; (38)
- емкость для сбора товарного бензина; (39)
Блок подготовки пресной воды (БПВ)
Включает в себя:
- узел отгонки остатков метанола и жирных углеводородов; (40)
- узел биоочистки; (41)
- узел сбора воды; (42)
- накопительную емкость для воды; (43)

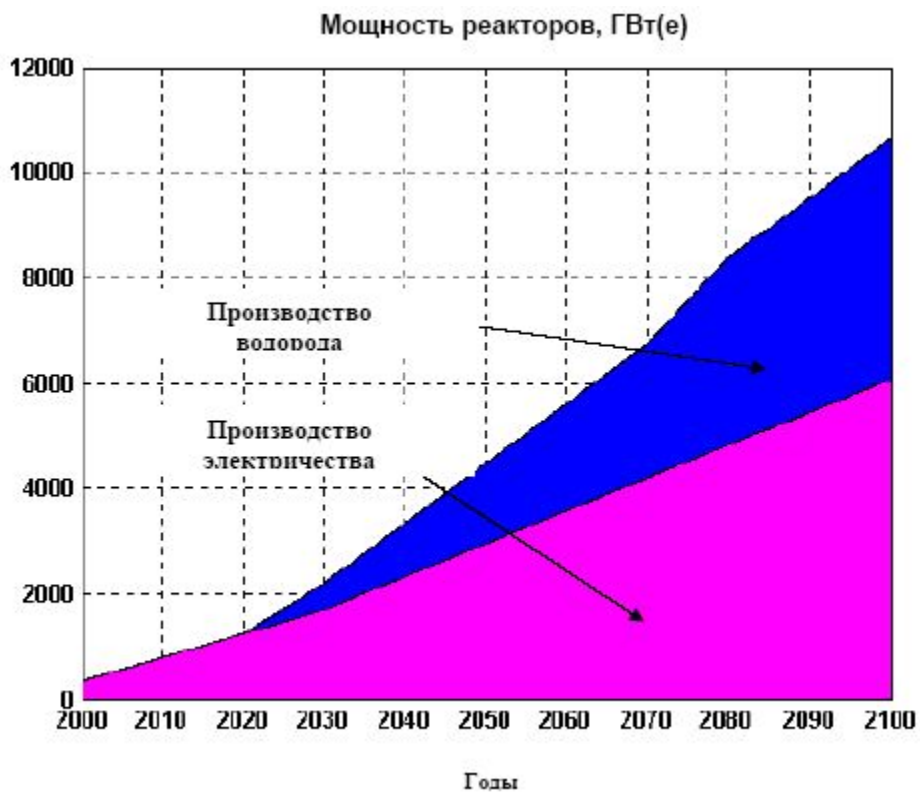
Смешивание монооксида углерода с воздухом при давлении 10 атм проводят в соотношении, соответствующем коэффициенту избытка окислителя α, суммарно равному 1,1, в проточной камере горения 1 реактора-теплообменника 2, где осуществляют также подогрев монооксида углерода и воздуха при температуре на 50-100°С ниже температуры самовоспламенения их смеси. Полученную смесь принудительно воспламеняют. Температуру по всей длине камеры горения поддерживают 1430°С. Продукты окисления, содержащие воду, углекислый газ и азот, из камеры горения 1 реактора-теплообменника 2 направляют в теплообменник-утилизатор 4, в котором температуру продуктов окисления снижают до 30°С. Затем охлажденные продукты процесса окисления направляют в блок 5 отделения углекислого газа от других продуктов. После выделения углекислого газа его подают в смеситель 6, в котором происходит смешивание $CO_2$ с метаном при мольном соотношении компонентов 1:1. Полученную газовую смесь подают в теплообменник-утилизатор 4, в котором ее нагревают до 400°С за счет тепла выводимых продуктов процесса окисления в камере горения. Далее нагретую газовую смесь из теплообменника-утилизатора 4 направляют в реакционную камеру 3 реактора-теплообменника 1 для получения синтез-газа.

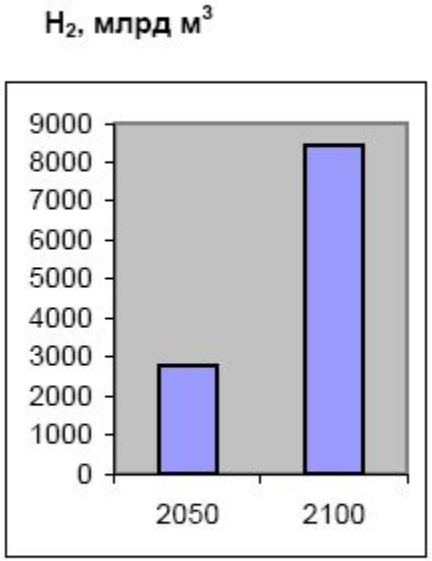



**Фиг.1**

На чертеже приведена схема технологического процесса производства водорода из синтез-газа, полученного конверсией из природного газа.

# Зависимость вырабатываемого количества водорода и электричества в мире



**Синтез-газ** — смесь монооксида углерода и водорода. В промышленности получают паровой конверсией метана, парциальным окислением метана, газификацией угля. В зависимости от способа получения соотношение $CO:H_2$ варьируется от 1:1 до 1:3.

В зависимости от применяемого сырья и вида конверсии (водяным паром или нестехиометрическим количеством $O_2$) соотношение компонентов в газовой смеси изменяется в широких пределах:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$$

$$=CH_2 + H_2O \rightarrow CO + 2H_2$$

$$2\text{-}CH_2\text{-} + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$$

Это соотношение определяется также методом и условиями газификации углей. По наиболее распространенному методу Лурги получают сырой газ следующего состава: 15-18% CO, 38-40% $H_2$, 9-11% $CH_4$, 30-32% $CO_2$; с повышением температуры увеличивается доля CO, с возрастанием давления - $H_2$ и $CH_4$. Примесями могут быть инертные газы ($N_2$ и др.) и $H_2S$

**Водяно́й газ** — газовая смесь, состав которой (в среднем, об. %) $CO$ — 44, $N_2$ — 6, $CO_2$ — 5, $H_2$ — 45.

Водяной газ получают продуванием водяного пара сквозь слой раскалённого угля или кокса. Реакция идёт по уравнению:

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO$$

Реакция эндотермическая, идёт с поглощением 31 ккал (132 кДж), поэтому для поддержания температуры в газогенератор время от времени пропускают воздух (или кислород), либо насыщают воздухом или кислородом непосредственно водяной пар. Именно поэтому водяной газ имеет не идеальный состав 50 об.% $H_2$ + 50 об.% CO, а содержит другие газы.

Продукты реакции имеют в 2 раза больший объём. Именно на это увеличение затрачивается, согласно термодинамике, значительная часть внутренней энергии реакции.

Водяной газ используется как горючий газ (теплота сгорания 2800 ккал/м³), а также применяется в химическом синтезе — для получения аммиака, метанола, высших спиртов и т. п.

**Генераторный газ** (*воздушный газ*) — газовая смесь, содержащая $CO$ и молекулярный $H_2$.

**Получают генераторный газ путём пропускания** воздуха **над раскалённым** каменным углём или коксом в специальных печах — газогенераторах (КПД процесса 65-70 %). В**ыход из кокса 4,65 м³/кг. Далее окись углерода смешивается с водяным паром и получается водородная составляющая генераторного газа —** $CO + H_2O = H_2 + CO_2$

Теплотворная способность генераторного газа составляет 800—1000 ккал/м³, причём замена воздуха на кислород при его получении ведёт к значительному увеличению доли монооксида углерода и, соответственно, к увеличению теплотворной способности.

**Генераторный газ** применяется как топливо в металлургической, стекольной, керамической промышленности, для двигателей внутреннего сгорания

**Коксовый газ** — горючий газ, образующийся в процессе коксования каменного угля, то есть при нагревании его без доступа воздуха до 900—1100 ° С. Коксовый газ содержит много ценных веществ. Кроме водорода, метана, оксидов углерода в его состав входят пары каменно-угольной смолы, аммиак, сероводород и др. Очищенный коксовый газ (14-15 % от общей массы перерабатываемого угля) используют в качестве топлива для обогрева батареи коксовых печей и для других целей. Состав угольного газа может изменяться в зависимости от вида угля и температуры карбонизации . Типичные показатели :

- водорода 51 %
- метана 34 %
- окиси углерода 10 %
- этилена 5 %

Все виды искусственных красителей были изготовлены из коксового газа и смолы.

- Смешанный газ — газовая смесь, по составу промежуточная между генераторным и водяным газом. Состав его (в среднем, об. %) $CO$ — 30, $N_2$ — 50, $CO_2$ — 5, $H_2$ — 15. Теплотворная способность смешанного газа составляет около 1300 ккал/м³.
- Смешанный газ получают одновременным продуванием смеси воздуха, обогащённого кислородом и воды сквозь слой раскалённого угля (то есть как бы смеси методов получения генераторного и водяного газов, отсюда и название). Также смешанный газ получается при риформингеСмешанный газ получают одновременным продуванием смеси воздуха, обогащённого кислородом и воды сквозь слой раскалённого угля (то есть как бы смеси методов получения генераторного и водяного газов, отсюда и название). Также смешанный газ получается

# 3. Природные источники углеводородов.

Природными источниками предельных углеводородов являются *природный газ и нефть*.

**Природный газ** состоит в основном из метана (92-98%) с небольшими добавками этана, пропана и бутана. Его используют как дешёвое и удобное топливо и как химическое сырьё.

**Нефть** – сложная смесь У.В. Она – источник топлива, масел, сырья для химической промышленности, различных нефтепродуктов: бензина, лигроина, керосина, солярки, мазута, вазелина, парафина, гудрона и др.