Михеев В.А., Ворсина Е.В., Москаленко Т.В.

Традиционные методы получения синтетического жидкого топлива из твердых горючих ископаемых

*Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела Севера им. Н.В.Черского Сибирского отделения Российской Академии Наук
(Россия, Якутск)*

doi: 10.18411/lj-25-12-2017-08

idsp: 000001:lj-25-12-2017-08

Аннотация

В статье рассмотрены традиционные методы и протекающие процессы при получении синтетического жидкого топлива (СЖТ) из органической массы углей и сланцев. Первый путь – термическая обработка, термическое разложение углей и сланцев (полукоксование, коксование). При этом большая часть органической массы переходит в твердый остаток. Выход смолы при пиролизе угля не превышает 15 – 20 % от органической массы. Для приготовления топлив, равноценных нефтяным, необходима гидрогенизационная переработка смолы. Второй путь – прямой гидрокрекинг угля или керогена сланцев, их термическая обработка в присутствии водорода под давлением (гидрогенизация) – позволяет, в противоположность первому, почти полностью перевести уголь в жидкие и газообразные продукты. Третий путь – газификация углей и синтез газа по методу Фишера-Тропша или последующая конверсия газа. При газификации практически любого твердого топлива с водяным паром и кислородом можно получить смесь водорода и оксида углерода. Эта смесь (CO и H₂) может быть использована для синтеза СЖТ, метанола, смесей спиртов, насыщенных и непредельных углеводородов, для приготовления водорода. Возможно производство бензинов путем переработки полученных из CO и H₂ метанола и смесей спиртов.

Ключевые слова: уголь, синтетическое жидкое топливо, процессы ожижения, гидрогенизация, газификация

В настоящее время нефть и природный газ составляют основу топливно-энергетической базы, являясь базисом для производства органических и неорганических материалов. При существующих масштабах потребления нефти и газа, специалисты приходят к выводу, что к 2030 году будет исчерпано 80 разведанных мировых запасов. Запасы же угля существенно превосходят разведанные запасы нефти и природного газа, но и они не безграничны. Мировое потребление угля в 1990-х годах составляло более 2,3 млрд. т в год. В отличие от потребления нефти, потребление угля существенно увеличилось не только в развивающихся, но и в промышленно развитых странах. По мнению аналитиков разведанных запасов угля должно хватить еще на 400-450 лет. На уголь приходится около 70 % мировых геологических запасов ископаемых энергоносителей и только 30 % на нефть и природный газ. По всесторонним оценкам примерно те же цифры, но в обратной зависимости, можно назвать в качестве характеристики потребления энергии, где на долю нефти и природного газа выпадают 60 %, а на долю угля 30 %.

Ограниченные запасы природного газа и нефти вызывают необходимость проведения интенсивных исследований в области химической переработки угля, усовершенствований старых и разработок новых методов газификации и ожижения угля.

Необходимо отметить, что процессы переработки углей и горючих сланцев в светлые нефтепродукты гораздо сложнее по своей сути. Переход на более сложный углехимический процесс при производстве нефтепродуктов в ближайшем будущем будет вынужденной мерой вследствие ограниченности запасов нефти и природного газа.

Основные характеристики угля, сланцев, бензина, мазута и природного газа для сравнения приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики углей, горючих сланцев, мазута, бензина и природного газа

Показатель	Ирша-Бородинский уголь Канско-Ачинского бассейна	Длинно-пламенный уголь Кузбасса	Прибалтийский сланец	Мазут	Бензин	Природный газ
Молекулярная масса органического вещества	Несколько тысяч			200-270	100-120	16
Атомное отношение Н:С	0,8	0,75	1,5	1,5-1,9	2,0-2,1	4,0
То же, за вычетом водорода, связанного с кислородом	0,45	0,59	1,25	1,68-1,86	2,0-2,1	4,0
Содержание балластных примесей (на горючую массу), масс. %:						
вода	15-30	5-8	3-5	до 1-2	-	-
зола (на сухую массу)	6-10	8-12	65	до 0,1	-	-
кислород	18-19	9,5	10,5	0,1-0,3	-	-
сера	0,22	0,5	1,7	0,5-2,5	-	-
азот	2-2,4	1,5	0,4	-	до 0,01	-

Из данных таблицы видно, что даже для получения мазута из твердых топлив необходимо расщепить молекулы органической массы угля или сланцев на несколько десятков фрагментов, в 2-4 раза увеличить число атомов водорода, приходящихся на один атом углерода, удалить золу, воду, кислород, серу, азот [1]. Следует отметить, что у горючих сланцев значительно более высокое атомарное отношение водород : углерод (Н:С) по сравнению с углем, соответственно они являются более благоприятным сырьем для получения синтетических жидких топлив, но из-за высокой зольности использование сланцев затруднено.

На сегодняшний день для получения синтетического жидкого топлива (СЖТ) из органической массы углей и сланцев разработаны различные методы, которые условно можно разделить на три основных направления.

Первое направление – чисто термическая обработка, термическое разложение углей и сланцев (полукоксование, коксование). При этом большая часть (60–70 %) органической массы переходит в твердый остаток [2]. При пиролизе угля выход смолы не превышает 15 – 20 % от его органической массы. Для приготовления топлив, равноценных нефтяным, необходима гидрогенизационная переработка смолы.

Второе направление – прямой гидрокрекинг угля или керогена сланцев, их термическая обработка в присутствии водорода под давлением (гидрогенизация) – позволяет, в противоположность первому, почти полностью перевести уголь в жидкие и газообразные продукты [3].

Гидрогенизация углей по выходу бензиновых фракций, средних и тяжелых масел, высококипящих остатков дистилляции и по ряду других показателей может быть не только процессом производства моторных авиационных топлив, но и головным процессом углехимического производства, потенциальным источником получения основного нефтехимического сырья.

Третье направление – газификация углей и синтез газа по методу Фишера-Тропша или последующая конверсия газа. Насыщенную смесь водорода и оксида углерода можно получить при газификации практически любого твердого топлива с водяным паром и кислородом. Эта смесь (СО и Н₂) может быть использована для синтеза СЖТ, метанола, смесей спиртов, насыщенных и непредельных углеводородов, для приготовления

водорода. Возможно производство бензинов путем переработки полученных из СО и Н₂ метанола и смесей спиртов.

Процесс гидрогенизации можно условно разделить на три вида: неструктивная, деструктивная и рафинирующая (мягкая). Неструктивная гидрогенизация – одноступенчатый каталитический процесс при котором сырье стабилизируется, освобождаясь от непредельных углеводородов и неуглеводородных примесей. Неструктивной гидрогенизации подвергают любые виды дистиллятного сырья.

Деструктивная гидрогенизация, частным случаем которой является гидрокрекинг, это одно- или многоступенчатый каталитический процесс присоединения водорода при высоком давлении, который сопровождается расщеплением молекул исходных топлив с образованием углеводородов меньшей молекулярной массы и удалением гетероатомов (азота, кислорода, серы). При деструктивной гидрогенизации главной целью является расщепление составных веществ угля до более мелких продуктов, а присоединение водорода к продукту и восстановление сопутствующих (гетероатомных) компонентов являются только средством для достижения этой цели. При рафинирующей гидрогенизации проведение реакций присоединения водорода и восстановления является целью, а расщепление рассматривается только как неизбежное сопутствующее явление.

Гидрогенизация в настоящее время рассматривается как наиболее перспективный способ ожижения угля [4]. Еще в 1869 г. Бертоле установил, что восстановлением уголь может быть превращен в нефтеподобные продукты [1]. В 1913 г. Бергиус разработал процесс деструктивной гидрогенизации угля с использованием донора водорода [5]. Уголь, тонко распределенный («затертый») в масле по способу, предложенному Бергиусом, смешивали, по рекомендации Пира, с тонкоизмельченным катализатором и гидрировали в жидкой фазе. На этой первой ступени образовались продукты с температурой кипения до 320 °С, так называемое среднее масло; затем его на второй ступени в газовой фазе на таблетированных стандартных катализаторах превращали в целевые легкокипящие продукты. Только благодаря разделению на две стадии стало возможным на каждой из них независимо регулировать оптимальные условия и действие катализаторов.

Прямое гидрирование по методу Бергюиса-Пира протекает при температуре около 485 °С и очень высоком давлении до 700 бар. Сейчас технологические параметры процесса заметно изменились, особенно это касается давления, которое было понижено до 300 бар. Таким образом, жидкофазную гидрогенизацию угля можно проводить в условиях его деструкции (расщепления) или путем рафинирующей гидрогенизации. При деструктивной гидрогенизации образуется бензин, среднее масло и тяжелое масло, свободное от асфальтенов, наряду с этим выделяется газ, который является побочным продуктом. При рафинирующей гидрогенизации, проводимой при меньшем количестве водорода, в результате деполимеризации угля получают иной продукт, подобный экстракту – битум с высоким содержанием асфальтенов. Этот процесс проводят в более мягких условиях, чем для деструктивной гидрогенизации. Результаты опытов в Германии по экстракции угля растворителями, способными поставлять водород, были перенесены на опыты по гидрогенизации углей молекулярным водородом. В отечественной литературе процессы такого рода объединяют термином «термическое растворение». В 1927 г. осуществлен процесс Потт-Брохе (экстракции растворителем).

Потт и Брохе нашли, что можно (особенно при повышенной температуре) переводить до 80 % исходного угля в раствор с помощью смеси тетралина и крезолов (80:20) и что в принципе, возможно отделять нерастворившиеся составные части угля фильтрованием. При экстракции растворитель передавал свой водород углю, и поэтому часть тетралина дегидрировалась в нафталин. Гидрогенизация угля проходила с помощью «связанного» водорода, а пастообразователь (среднее масло) служил переносчиком водорода. Экстракт представлял собой ломкую асфальтоподобную массу с температурой

размягчения ~ 220 °С и остаточным содержанием золы 0,15-0,2 %. Процесс Потт-Брохе ведут при 430 °С и 10-15 МПа [3].

Таким образом, при сравнительно мягких условиях гидрогенизации превалирует образование асфальтоподобных битумов. При более жестких условиях производятся жидкие углеводороды с температурами кипения, близкими к температурам кипения бензиновых фракций. При наиболее жестких условиях в продуктах реакции преобладает метан; этот процесс также называется гидрогазификацией. В общем случае при гидрогенизации образуется весь набор конечных углеводородов, но их количественное соотношение определяется условиями протекания реакции водорода с углем [6].

В результате реакций окиси углерода и водорода в зависимости от параметров и используемого катализатора может образовываться широкий набор углеводородов и кислородосодержащих соединений. В 1925-1926 гг. Фишер и Тропш [7] использовали железные и кобальтовые катализаторы при атмосферном давлении и температуре 520-570 °К для синтеза углеводородов, от C_2 до твердых, при практически полном отсутствии кислородосодержащих соединений. Процесс Фишера-Тропша разрабатывался далее в других исследованиях. С 1955 г. «непрямое ожижение» с предварительной газификацией угля и последующим синтезом по методу Фишера-Тропша, процесс «Сасол», осуществляется на промышленной установке в ЮАР.

Таким образом, существуют следующие основные методы ожижения угля: «прямое гидрирование» по Бергиусу, «непрямое ожижение» с предварительной газификацией угля и последующим синтезом по методу Фишера-Тропша и «экстрактивное гидрирование» по Потту-Брохе.

В начале 20 века в связи с ограниченными запасами нефти и возрастающими потребностями военных в топливе, немецкими химиками интенсивно ведутся работы по освоению процессов получения жидкого топлива из твердых горючих ископаемых. В результате чего процессы ожижения угля, разработанные в Германии, в 30-40-е годы нашли свое промышленное применение. Так к концу Второй мировой войны Германия полностью покрывала свои потребности в авиационном топливе за счет переработки углей в светлые нефтепродукты. К 1945 г. в Германии действовали уже 12 заводов по гидрированию угля общей мощностью около 4 млн.т/год и 9 небольших установок, работающих по методу Фишера-Тропша, общей мощностью 0,9 млн.т/год (по жидким продуктам). Но в связи интенсивным развитием нефтедобычи и благоприятным ценам на нефть с конца 40-х годов 20 века технология ожижения угля уже не вызывала прежнего интереса. Только в ЮАР с середины 50-х годов было расширено промышленное производство жидкого топлива по методу Фишера-Тропша. Развитие ожижения угля в других странах, исключая ЮАР, было направлено на оптимизацию процесса прямого гидрирования. Наиболее крупные проекты предложены в США, Японии, ФРГ. На сегодняшний день интенсивное изучение и развитие процессов получения синтетического жидкого топлива идет в Китае. Имея существенные запасы углей необходимого качества, в ближайшем будущем, Китай может стать лидером по производству и потреблению продуктов углехимической переработки твердых топлив.

Производства синтетических жидких и газообразных топлив в конце XX – в начале XXI вв. должны принципиально отличаться от производств, разработанных в 30-е годы. Во-первых, за эти годы неизмеримо увеличилась потребность в топливе, поэтому возрастают мощности отдельных установок и предприятий. Во-вторых, в связи с интенсивным развитием машиностроения, авиации и топливной энергетики получаемое синтетическое жидкое топливо должно соответствовать современным требованиям качества, как с технической, так и с экологической точки зрения. Если наибольшая единичная производительность установок гидрогенизации в довоенные годы в Германии составляла 600 тыс.т/год, то в перспективе заводы синтетических топлив должны быть по производительности близки к современным нефтеперерабатывающим заводам (10-15 млн.т/год). В-третьих, предприятия по производству синтетических и газообразных

топлив должны создаваться на новой технологической основе с учетом новейших достижений нефтеперерабатывающей, химической, металлургической промышленности и теплоэнергетики.

Так же при проектировании и создании предприятий по производству синтетических жидких топлив необходимо учитывать тот факт, что с каждым годом неуклонно снижается качество минерально-сырьевой базы. Возрастает зольность добываемых углей, увеличивается содержание серы и ряд других параметров негативно влияющих на процессы ожижения твердых топлив. В России наиболее перспективными районами по строительству предприятий по производству СЖТ с точки зрения обеспеченности качественными запасами сырья на сегодняшний день являются Кузнецкий и Южно-Якутский угольные бассейны.

1. Макаров Г.Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Г.Н. Макаров, Г.Д. Харлампович. – М.: Химия, 1986. – 496 с.
2. Авдохин В.М. Обогащение углей: учебник для вузов в 2 т. / В.М. Авдохин. – М.: Горная книга, 2012. – Т.2. Технологии. – 474 с.
3. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов / Б.Н. Кузнецов, Т.Г. Шендрик, М.Л. Щипко и др. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2012. – 212 с.
4. Уголь мира /ред. Л.А. Пучков. – М.: Горная книга, 2013. – Т. 3. Уголь Евразии. – 752 с.
5. Большой энциклопедический словарь/ ред. А.М. Прохоров. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб: Норинт, 2004. – 1456 с.
6. Лазченко К.Н. Геотехнологические способы разработки месторождений полезных ископаемых: учебное пособие для вузов / К.Н. Лазченко, Б.Д. Терентьев. - М.: Изд-во МГТУ, 2007. – 75 с.
7. Тонких А.И. Оценка социально-экономической эффективности реализации концепции повышения конкурентоспособности угольной промышленности Дальневосточного экономического региона / А.И. Тонких // Технологии освоения углеводородного и минерального сырья. Отдельные статьи: Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015.– № 11 (специальный выпуск 53). – С. 13-19.

Мурзин А.Н.

Применение опытных образцов термостойких демпферов из материала МР в опорах трубопроводов газотурбинных двигателей

*ПАО «Кузнецов»
(Россия, Самара)*

doi: 10.18411/lj-25-12-2017-09

idsp: 000001:lj-25-12-2017-09

Аннотация

В работе рассмотрен опыт эксплуатации термостойкого пластинчатого демпфера, применяемого в обвязке газотурбинных двигателей. Показана конструкция альтернативного упругодемфирующего элемента из материала МР с характеристиками жёсткости, близкими к пластинчатому демпферу. Проанализированы результаты практического применения демпферов из материала МР в составе газотурбинных двигателей, выделены их преимущества и недостатки.

Ключевые слова: материал МР, демпфер, опора трубопровода

На трубопроводы газотурбинных двигателей воздействует широкий спектр статических и динамических нагрузок. К статическим относятся усилия, возникающие при компенсации монтажных и температурных перемещений, а также от воздействия давления жидкости или газа. Динамическими являются периодические усилия, воздействующие на магистрали через узлы подсоединения к вибрирующим частям механизмов (механическое возбуждение) или возникающие при протекании по трассе пульсирующей рабочей жидкости (гидравлическое возбуждение). В зависимости от направления вибрационных смещений различают поперечные, продольные и крутильные