

KRZYSZTOF DRESZER*, LUCYNA WIĘCŁAW-SOLNY*

Zgazowanie węgla i synteza paliw silnikowych

Słowa kluczowe

Zgazowanie, reaktory dyspersyjne, synteza Fischer-Tropsch'a, reaktory Fischer-Tropsch'a

Streszczenie

W referacie omówiono technologie zgazowania węgla i produkcji paliw silnikowych na drodze syntezy Fischera-Tropscha. Scharakteryzowano stan rozwoju reaktorów zgazowania współczesnej generacji tzw. reaktory dyspersyjne, do których węgiel dostarcza się w postaci rozdrobnionej poniżej 0,2 mm. Reaktory te produkują gaz syntezowy bez kłopotliwych węglowodorów smołowych, a ponadto charakteryzują się dużą zdolnością przerobową, dochodzącą jednostkowo do 2500 t węgla/dobę. Tego typu rozwiązania są w szczególności korzystne dla warunków polskich, gdzie dominująca jest produkcja miazgi węglowej. Scharakteryzowano także stan rozwoju reaktorów do syntezy paliw silnikowych z gazu ze zgazowania węgla ze szczególnym uwzględnieniem nowoczesnych rozwiązań katalitycznych reaktorów do syntezy niskotemperaturowej. Przedstawiono zarys koncepcji technologicznej produkcji paliw płynnych w skali przerobu ok. 6 mln ton/rok węgla dla warunków krajowych.

Wprowadzenie

Nowe technologie, a w szczególności możliwość produkcji paliw płynnych, to wielka szansa dla polskiej gospodarki, także w sferze zwiększenia bezpieczeństwa zaopatrzenia kraju w paliwa motorowe. Postęp technologiczny w wytwarzaniu energii elektrycznej i paliw płynnych z paliw kopalnych wydaje się nieunikniony ze względu na to, że:

- przewidywane wyczerpanie zasobów gazu ziemnego i ropy, które dodatkowo podlegają silnym wpływom koniunktur politycznych,

* Dr inż., Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze.

- węgiel jest obecnie w skali światowej jedynym surowcem energetycznym, pozwalającym na w miarę stabilne zaspokojenie potrzeb w perspektywie czasowej przekraczającej 200 lat,
- rosące w skali świata zapotrzebowanie na energię elektryczną, którego wzrost szacowany jest na 2–3% w skali roku, spowoduje, że światowe zapotrzebowanie na energię elektryczną z nowych elektrowni, wg Międzynarodowej Agencji Energii, przekroczy 4500 GW w roku 2030.

Według autorów opracowania najprężniej rozwijać się będą technologie, w których uzyskuje się jednocześnie kilka różnych produktów końcowych (tzw. poligeneracja), a ich implementacja przemysłowa może stanowić poważny krok w kierunku zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego państwa, jak również poprawy sytuacji w sektorze wydobywczym.

1. Charakterystyka technologii zgazowania węgla

Rosnące zainteresowanie technologiami zgazowania węgla (Perekh 1982; A Current Perspective...; Gasification Database...) wynika przede wszystkim z szerokiej możliwości ich zastosowania zarówno w energetyce, jak i syntezie chemicznej (źródło gazu syntezowego/procesowego), a co najważniejsze z możliwości podwyższenia sprawności wykorzystania energii pierwotnej węgla. Rozwój współczesnych technologii zgazowania ma na celu przede wszystkim intensyfikację procesu wymiany ciepła i masy. Z tego powodu za rozwojowe uważane są reaktory fluidalne i przepływowe, w których dodatkowo zminimalizowana jest zawartość substancji smołowych w otrzymanym gazie procesowym.

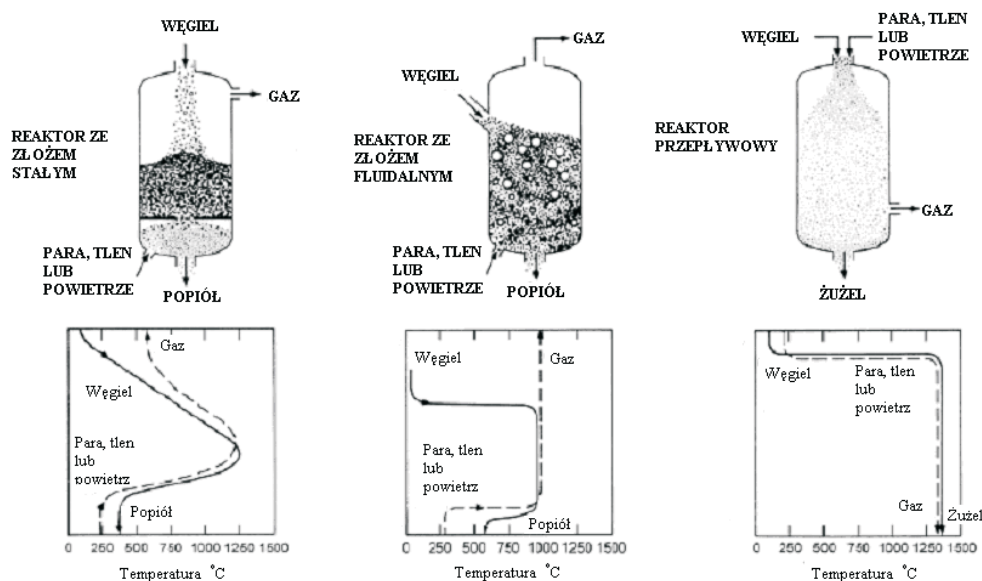
Technologie zgazowania, ukierunkowane na wytwarzanie gazu do syntezy chemicznej, mają tą zaletę, że mogą być połączone z parowo-gazowym układem energetycznym tzw. IGCC (*Integrated Coal Gasification Combined Cycle*). W rezultacie osiąga się wyższą sprawność wytwarzania energii elektrycznej w porównaniu z elektrowniami opalonymi pyłem węglowym, obniżenie emisji gazów cieplarnianych i pyłu do atmosfery.

1.1. Typy reaktorów zgazowania

Konstrukcje reaktorów zgazowania można podzielić na trzy zasadnicze typy w zależności od struktury przepływu paliwa w strefie reakcyjnej (Perekh 1982; A Current Perspective...; Gasification Database...) (rys. 1):

- reaktory przepływowe (*entrained flow*),
- reaktory ze złożem fluidalnym (*fluidised bed*),
- reaktory ze złożem stałym (*moving bed*).

Ze względu na ilość węgla, który należałoby poddać procesowi zgazowania, aby instalacja produkcji paliw płynnych z węgla była ekonomicznie uzasadniona, tj. około 6 mln ton węgla rocznie, do dalszej analizy przyjęto węgiel o takich parametrach (wartość opałowa Q_a



Rys. 1. Podstawowe typy reaktorów zgazowania wraz z profilem temperatur w reaktorze

Fig. 1. Basic types of gasifiers (moving bed, fluidized bed, entrained flow) and temperature profiles in the gasifier

19 600 KJ/kg oraz zawartości popiołu 20 %), które zapewniają jego dostępność w żądanych ilościach (w kraju). Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę reaktorów zgazowania węgla.

1.1.1. Reaktory dyspersyjne

Do reaktorów dyspersyjnych rozdrobniony węgiel doprowadzony jest w mieszaninie z tlenem i parą wodną. Paliwo może być doprowadzone w stanie suchym (wykorzystując azot lub dwutlenek węgla jako gazy transportujące) lub w zawiesinie wodnej. Reaktory pracują zwykle w temperaturach 1200–1600°C i pod ciśnieniem 2–8 MPa. Krótki czas przebywania (na poziomie sekund) gazu w układzie reakcyjnym pozwala na osiągnięcie dużej wydajności, ale jednocześnie wymaga rozdrobnienia podawanego paliwa do wielkości ziarna zasadniczo poniżej 0,2 mm. Ze względu na małą pojemność cieplną i krótki czas przebywania paliwa w reaktorze, szczególnie istotna jest kontrola i precyzyjne utrzymywanie stosunku paliwo/utleniacz w wąskim przedziale zapewniającym stabilny płomień w pobliżu wylotu iniektora. Reaktory dyspersyjne są najbardziej elastyczne ze względu na stosowane paliwo (możliwość stosowania paliw stałych i płynnych) oraz wysokie temperatury pracy zapewniające wysoki stopień konwersji węgla i brak zanieczyszczeń smołistych w wytwarzanym gazie. Do reaktorów tego typu zaliczyć można konstrukcje Shell, GE-*Texaco*, E-*Gas*. Ze względu na jakość węgla, jak również wspomniany wyżej dyna-

miczny rozwój przepływowych/dyspersyjnych reaktorów zgazowania w przedstawionym opracowaniu zdecydowano się na przyjęcie technologii zgazowania Shell w ramach przedstawionej koncepcji wytwarzania paliw silnikowych z węgla.

TABELA 1

Charakterystyka podstawowych typów reaktorów zgazowania

TABLE 1

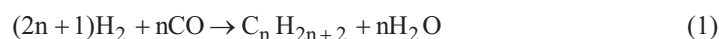
Characteristics of the main types of gasifiers

Typ reaktora	Złoże stałe		Złoże fluidalne		Przepływowy
Warunki odbioru popiołu	popiół suchy	żużel	popiół suchy	popiół aglomerowany	żużel
Charakterystyka paliwa					
Rozmiar	6–50 mm	6–50 mm	< 6 mm	< 6 mm	< 0,1 mm
Możliwość stosowania węgla koksującego	tak (wymaga modyfikacji)	tak	możliwe	nie	tak
Preferowane paliwo	węgiel brunatny, reaktywny węgiel kamienny, antracyt, odpady	węgiel kamienny, antracyt, koks naftowy, odpady	węgiel brunatny, reaktywny węgiel kamienny, antracyt, odpady	węgiel brunatny, węgiel kamienny, antracyt, koks naftowy, biomasa, odpady	węgiel brunatny, reaktywny węgiel kamienny, antracyt, koks naftowy
Maksymalna zawartość popiołu	brak ograniczeń	< 25% (preferowany)	brak ograniczeń	brak ograniczeń	< 25% (preferowany)
Wymagana wartość temperatury topnienia popiołu	> 1200	< 1300	> 1100	> 1100	< 1300
Parametry pracy					
Temperatura wylotowa gazu [°C]	niska (400–650)	niska (400–650)	średnia (900–1050)	średnia (900–1050)	wysoka (> 1280)
Ciśnienie zgazowania [bar]	30	30	1	1–30	< 50 (801)
Zapotrzebowanie na utleniacz	niskie	niskie	średnie	średnie	wysokie
Zapotrzebowanie na parę	wysokie	niskie	średnie	średnie	niskie
Moc jednostkowa [MWth]	10–350	10–350	100–700	20–150	do 700
Cecha charakterystyczna	ciekłe węglowodory w surowym gazie		duża recyrkulacja karbonizatu		duże ilości ciepła użytecznego w gazie surowym
Główne problemy techniczne	utyliczacja rozdrobnionego paliwa i ciekłych węglowodorów		konwersja pierwiastka C		chłodzenie gazu surowego

2. Synteza Fischera-Tropscha

Odkryta przez Fischer'a i Tropsch'a w latach dwudziestych minionego stulecia synteza ciekłych węglowodorów zapoczątkowała rozwój technologii otrzymywania węglowodorów z mieszaniny gazów CO i H₂ (Baseline...; Gasification Plant...; Fischer-Tropsch...; Morano, Ciferno 2001; Dreszer i in.; Davis 2002; Heidenrich 2005). W trakcie syntezy Fischera-Tropscha (FT) zachodzi wiele reakcji, główne z nich można opisać:

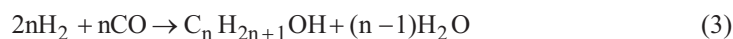
— tworzenia węglowodorów parafinowych



— tworzenia olefin



— tworzenia alkoholi



— WGS (*water gas shift*)



— reakcja Boudouarda



— osadzanie koksu

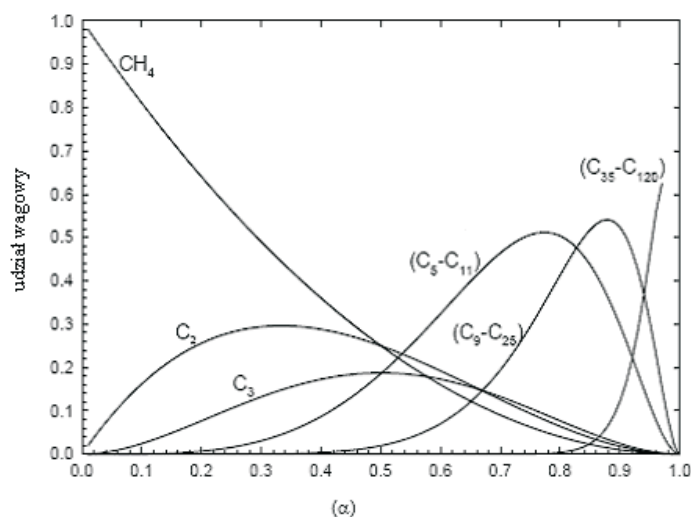


W wyniku tego procesu uzyskuje się szerokie spektrum produktów w skład, którego wchodzi oprócz olefin i parafin produkty ich utlenienia takie jak alkohole, aldehydy, ketony i kwasy. Udział poszczególnych związków w produkcie zależy od ciśnienia i temperatury procesu, stosunku H₂/CO w gazie, oraz rodzaju i składu katalizatora.

Do najczęściej stosowanych katalizatorów syntezy FT należą katalizatory kobaltowe, niklowe i żelazowe. W przypadku syntezy FT prowadzonej na kontakcie kobaltowym wymagany stosunek H₂/CO wynosi co najmniej 2. Dla katalizatorów, o dobrych właściwościach katalitycznych w kierunku reakcji Water Gas Shift (WGS), np. żelazowe, woda tworząca się w reakcjach (1–3) ulega reakcji z CO tworząc H₂, dlatego też stosunek H₂/CO może być niższy.

Rozkład związków organicznych o określonej liczbie atomów węgla w cząsteczce jest szeroki i stąd duży nacisk kładziony jest na podniesienie selektywności procesu FT do pożądaných produktów: benzyny, paliw dieslowskich, olefin C_2 - C_4 lub alkoholi.

Synteza Fishera-Tropscha prowadzona jest zazwyczaj pod ciśnieniem 0,1–4,0 MPa. Temperatura syntezy uzależniona jest od rodzaju pożądanego produktu i mieści się w zakresie (200–240°C) dla niskotemperaturowej syntezy FT lub (300–350°C) dla wysokotemperaturowej syntezy FT. Graniczna temperatura i ciśnienie reakcji są determinowane poprzez zmiany selektywności oraz szybkość dezaktywacji katalizatora. Właściwością kinetyki FT jest stopniowy wzrost łańcucha jako efekt polimeryzacji $-CH_2-$ na powierzchni katalizatora, opisany modelem Anderson-Schulz-Flory (ASF). Graficzne rozwiązanie modelu ASF przedstawia rysunek 2.



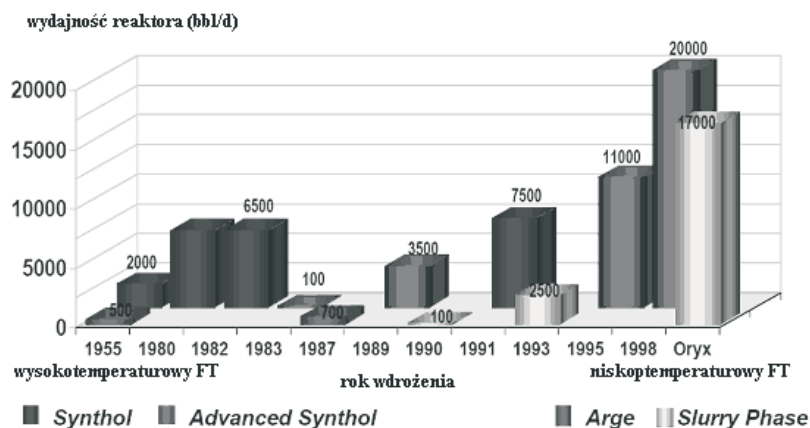
Rys. 2. Wykres obliczonej selektywności węglowodorów o określonej liczbie atomów węgla w funkcji prawdopodobieństwa wzrostu/propagacji łańcucha α

Fig. 2. Hydrocarbon selectivity as a function of the chain growth probability factor α

2.1. Reaktory syntezy Fischera-Tropscha

Rozwój przemysłowych reaktorów syntezy FT wynika przede wszystkim z prób rozwiązania problemu odprowadzenia ze środowiska reakcji znacznych ilości wydzielającego się ciepła. Powstające lokalnie przegrzania są przyczyną dezaktywacji katalizatora.

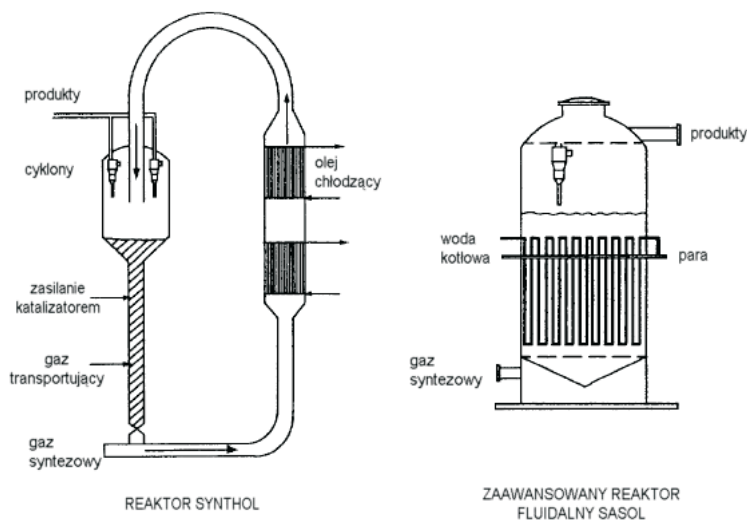
Na rysunku 3 przedstawiono uproszczony stan rozwoju przemysłowych reaktorów FT wraz z rokiem wprowadzenia do pracy w zakładach SASOL. Pokazano również rozwój wydajności tych reaktorów. Rozpatrując syntezę FT należy uwzględnić aktualnie przyjęty podział na wysokotemperaturową (HTFT) i niskotemperaturową (LTFT) syntezę FT. Każda z nich posiada charakterystyczne parametry pracy (przede wszystkim temperatura), rodzaj



Rys. 3. Rozwój przemysłowych reaktorów syntezy Fischera-Tropscha (Heidenrich 2005)

Fig. 3. The development of FT reactors (Heidenrich 2005)

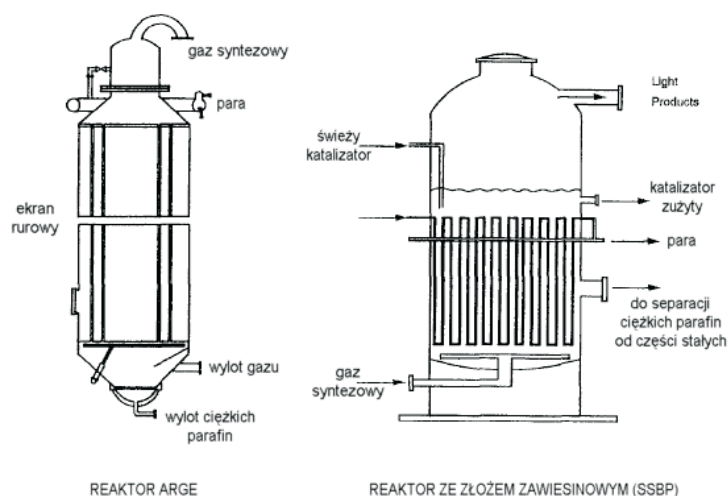
katalizatora, rodzaj uzyskiwanego produktu i stosowanego reaktora. Podział reaktorów FT w zależności od zastosowania w nisko i wysokotemperaturowej syntezie FT przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Reaktory stosowane w wysokotemperaturowej syntezie FT

Fig. 4. Reactors applied for high temperature FT synthesis

Dla ukierunkowania syntezy na węglowodory benzynowe korzystnie jest stosować katalizator żelazowy, w wysokiej temperaturze w reaktorze fluidalnym. Z kolei dla ukierunkowania syntezy na węglowodory dieslowskie korzystne jest prowadzenie syntezy w reaktorze zawiesinowym z katalizatorem kobaltowym.



Rys. 5. Reaktory stosowane w niskotemperaturowej syntezie FT

Fig. 5. Reactors applied for high temperature FT synthesis

Katalizatory kobaltowe stosowane są w niskich temperaturach, ponieważ wraz z podwyższaniem temperatury powodują one intensywny wzrost produkcji metanu. Niskie temperatury prowadzą do syntezy wysokomolekularnych liniowych węglowodorów (wosków) natomiast w wyższych temperaturach otrzymywane są głównie węglowodory benzynowe i olefiny.

Uzyskane na drodze syntezy FT produkty ciekłe poddawane są procesom uszlachetniania polegającym głównie na ich rozdzielaniu (destylacji) oraz hydrokrakingu i hydroizomerizacji.

Reaktory ze złożem zawiesinowym oraz fluidalnym uznawane są za najbardziej obiecujące rozwiązania i na nich będą się opierać przyszłe technologie produkcji paliw płynnych z gazu syntezowego.

3. Aspekty technologiczne produkcji paliw płynnych z węgla dla warunków polskich

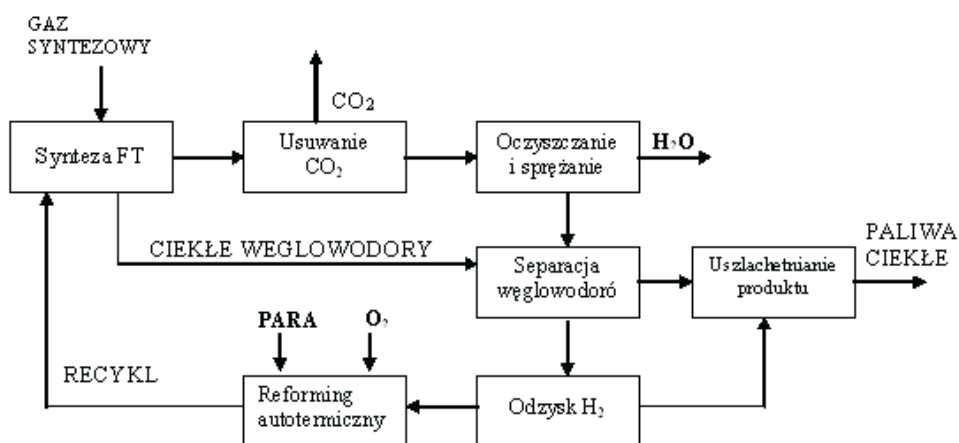
Podstawowe rozwiązanie technologiczne instalacji produkcyjnej składa się z następujących procesów:

- wytwarzanie gazu syntezowego poprzez zgazowanie węgla,
- synteza paliw płynnych metodą Fischera-Tropscha.

W trakcie precyzowania założeń do koncepcji technologicznej produkcji paliw silnikowych z węgla uwzględniono realia krajowe, warunkujące wybór rodzaj zastosowanego reaktora zgazowania. Jeśli dostępnym surowcem jest węgiel, a dokładniej miał węglowy, jego zgazowanie prowadzone jest w wysokiej temperaturze w obecności tlenu i pary wodnej

w reaktorach przepływowych, np. Shell i Texaco. Wytworzony gaz nie zawiera produktów węglowodorowych (smolistych) zanieczyszczony jest jednak pyłem oraz związkami siarki i azotu w formie zredukowanej (H_2S , COS , CS_2 , NH_3 , HCN), wymaga zatem zastosowania całego układu oczyszczania. Gaz procesowy ze zgazowania węgla charakteryzuje się niekorzystnym stosunkiem H_2/CO , musi być w związku z tym poddany nie tylko oczyszczaniu dla usunięcia zanieczyszczeń ale także procesowi korygowania składu (stosunku H_2/CO). Wymagany stosunek H_2/CO uzyskuje się na drodze reformingu z parą wodną. Uzyskany tą drogą gaz syntezowy kieruje się do reaktora syntezy. Niekorzystny stosunek H_2/CO może dodatkowo zostać zniwelowany poprzez zastosowanie reaktora zawieszinowego z katalizatorem żelazowym.

Proces syntezy Fischera-Tropscha obejmuje oprócz układu syntezy w reaktorze zawieszinowym również układ usuwania CO_2 ; układ sprężania i odwadniania nieprzereagowanego gazu syntezowego, układ separacji węglowodorów, układ odzysku wodoru oraz autotermicznego reformingu gazu recykulowanego do reaktora. Schematycznie proces syntezy Fischera-Tropscha pokazano na rysunku 6.



Rys. 6. Ideowy schemat blokowy procesu syntezy Fischera-Tropscha (Baseline...)

Fig. 6. Simplified block diagram of Fischer-Tropsch synthesis (Baseline...)

Uzyskane w wyniku prowadzonego procesu węglowodory można podzielić na cztery frakcje: frakcja LPG, benzynowa, dieslowska oraz ciężkie węglowodory parafinowe. Poddane dalszym procesom uszlachetniani w zakładach petrochemicznych wykazują właściwości porównywalne z produktami otrzymywanymi z ropy naftowej. Założono, że powyższe procesy i operacje technologiczne będą się odbywały w specjalistycznych zakładach, przetwarzających ropę naftową do paliw silnikowych.

Dla przyjętych rozwiązań technologicznych (instalacja składa się z kilku podstawowych węzłów technologicznych, najważniejsze z nich to: tlenownia, węzeł przygotowania węgla, zgazowanie SHELL, usuwania składników kwaśnych – Selexol, odzysk siarki – instalacja

CLAUS-SCOT, syntezy FT, usuwania CO₂, wydzielania węglowodorów i autotermicznego reformingu) dokonano obliczeń bilansowych z wykorzystaniem symulatora procesowego ChemCAD v.5.6.1

Przeprowadzone obliczenia pozwoliły określić zapotrzebowanie/zużycie węgla na tonę ciekłych produktów FT, które wynosi około 4,7 tony węgla w stanie roboczym lub 3,1 tony węgla w stanie suchym bezpopiołowym (analiza techniczna zastosowanego węgla – tabela 2). Wyniki obliczeń procesowych mogą stanowić podstawę do wykonania wielowariantowej analizy ekonomicznej podjętego zagadnienia.

TABELA 2

Zestawienie przyjętych w analizie technicznej właściwości węgla do zgazowania.

TABLE 2

The technical analysis of coal for gasification

Klasa zbytu	19
Q ^a [kJ/kg]	19 600
A ^r [%]	20,15
S ^d [%]	0,87
W ^r [%]	14,39
V ^{daf} [%]	33,09

Należy przy tym podkreślić, że skala opłacalnego gospodarczo zakładu przemysłowego paliw silnikowych odpowiada ilości około 6 mln ton przerobu węgla. Wynika to z obszernych studiów literaturowych technologii zgazowania węgla i syntezy węglowodorów ciekłych z gazu syntezowego ze zgazowania.

Podsumowanie

O przydatności gospodarczej syntezy Fischera-Tropscha, jako jednej z metod produkcji paliw silnikowych z węgla, zdecydować powinny dalsze, intensywne prace doświadczalne i analityczne (wielowariantowe analizy ekonomiczne), zainteresowanie firm komercyjnych oraz systemowe rozwiązania strategiczne, wynikające z planów rozwojowych Polski.

LITERATURA

- Davis B.H., 2002 — Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 71, s. 249–300.
- Dreszer K., Ścieżko M., Billi P., Kolarz E., Popowicz J., Więclaw-Solny L., Zapart L. — Studium koncepcyjne komercyjnej instalacji do produkcji paliw ciekłych z węgla
- Dry M.E., 2002 — The Fischer-Tropsch process 1950–2000. *Catalysis Today*, 71, s. 227–241.

- Heydenrich R., 2005 — Sasol Synfuels International Sasol Limited JSE: SOL, NYSE: SSL. Howard Weil Energy Conference.
- Marano J., Ciferno J., 2001 — Life-Cycle Greenhouse-Gas Emission Inventory for Fischer-Tropsch Fuels.
- Parekh Ray D., 1982 — Handbook of gasifiers and gas treatment systems. Prepared for the United States Department of Energy (Contract No. DE-ACO1-78ET10159).
- A Current Perspective On the Gasification Industry – Robust Growth Forecast, Department of Energy USA, National Energy Technology Laboratory, [www.netl.doe.gov/coal/gasification/index.html]
- Baseline Design/Economics For Advanced Fischer-Tropsch Technology (1991–1999) – raport (vol. 1–14) z realizacji projektu Nr DE-AC22-91PC90027 (www.fischer-tropsch.org).
- Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons (1983) – raport z realizacji projektu Nr DE 84017481.
- Gasification Database (7/2005) DOE,NETL,
[<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/database/GASIF2004.xls>].
- Gasification Plant Cost and Performance Optimization – Task 2 Topical Report Coke/Coal Gasification with Liquids Coproduction (2003) – raport (vol. 1–2) z realizacji projektu Nr DE-AC26-99FT40342.

KRZYSZTOF DRESZER, LUCYNA WIĘCLAW-SOLNY

COAL GASIFICATION AND LIQUID FUELS SYNTHESIS

Key words

Gasification, entrained flow gasifiers, Fischer-Tropsch synthesis, Fischer-Tropsch reactors

Abstract

The paper presents the technologies for liquid fuels production based on coal gasification and Fischer-Tropsch synthesis. The presented technology was considered for the liquid fuel production in Polish conditions such as technology of coal gasification and the properties of coal. The state-of-the-art for coal gasification based liquid fuel production technology development was characterized. The outline of the process concept for liquid fuels production plant of 6 million tons of coal/a consumption for Polish conditions was presented and discussed. It was taken under the attention new generations of reactors of gasification so-called entrained bed reactors to which coal is grinded below 0.2 mm. These reactors do not produce gas containing troublesome tar, and besides a throughput is twice as large as existing fixed bed gasifiers achieving up to 2500 t of coal/day throughput. This type of design is particularly profitable for Polish conditions, where prevailing is the production of coal-fines. In this work, the technological concept of production of liquid fuels in the scale of 6 million tone coal/year was evaluated.

