

Fabryka paliw silnikowych. Menu: węgiel i wodór

Autor: Włodzimierz Kotowski

(Nafta & Gaz Biznes – kwiecień 2004)

Udokumentowane zasoby ropy (1033 mld baryłek) pokrywają obecne jej zużycie zaledwie na 39 lat, przy czym apogeum jej eksploatacji spodziewane jest już ok. 2010 r. Podobna analiza zasobów oraz zużycia gazu ziemnego wykazuje, że istniejące jego zapasy zostaną wyczerpane w świecie w okresie najbliższych 63 lat.

Tymczasem światowe zasoby węgla kamiennego wynoszą 514 mld t (w Polsce 12,1 mld t), a węgla brunatnego 485 mld t, z czego w naszym kraju 13,2 mld t. Chociaż procentowy udział węgla w wytwarzaniu energii zmniejszył się z 51% w 1910 r. do 22% w 1997 r., to jego całkowite zużycie w świecie wzrosło w tym okresie aż o 312%.

W warunkach naszego kraju koszt pozyskiwania energii elektrycznej z różnych surowców kształtował się w 2000 r. następująco:

- Węgiel brunatny – 4,16 zł/GJ
- Węgiel kamienny – 7,41 zł/GJ
- Gaz ziemny – 24,55 zł/GJ
- Olej opałowy – 35,50 zł/GJ

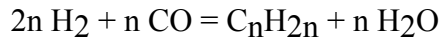
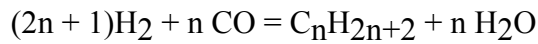
Już te informacje dokumentują jednoznacznie kierunek rozwoju naszej energetyki, a bezpieczeństwo energetyczne kraju wymusza przede wszystkim inwestycje w kopalniach węgla brunatnego i to w pierwszej kolejności w złożach legnickich, uwzględniając również ich przerób do paliw silnikowych, szczególnie w tym okręgu węgla brunatnego, względnie w nadwiślańskim okręgu węgla kamiennego (np. w kopalni „PIAST” w Bieruniu obok Firmy Chemicznej „Dwory” koło Oświęcimia) są obecnie dogodnie warunki techniczno-ekonomiczne dla lokalizacji fabryki paliw silnikowych metodą Fischera-Tropscha, a takowa od wielu dziesięcioleci pracuje z dobrymi wynikami ekonomicznymi na bazie węgla w Południowej Afryce pod nazwą Sasol.

Rozwój produkcji paliw silnikowych z surowców nieodnawialnych

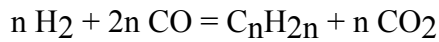
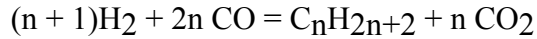
Szybko rosnące ceny ropy oraz zbliżające się ok. 2010 r. apogeum jej eksploatacji stymuluje budowę fabryk paliw płynnych metodą Fischera-Tropscha z najtańszych lokalnych nośników energii.

Na świecie jest sporo niewykorzystanych źródeł gazu ziemnego wszędzie tam, gdzie nieopłacalny jest ich rurociągowy przesył, natomiast według analiz ekonomiczno-technicznych, racjonalne jest jego przetwarzanie na miejscu do paliw płynnych. Ma to miejsce na Środkowym Wschodzie, w Rosji, Afryce i Ameryce Południowej.

Wytwarzanie paliw silnikowych metodą Fischera-Tropscha z gazu, zawierającego mieszaninę tlenku węgla i wodoru na katalizatorach kobaltowych oraz żelazowych według reakcji:



katalizator kobaltowy



katalizator żelazowy

podjęto na skalę przemysłową w Niemczech w latach 30. XX w.

Proces obejmuje następujące etapy:

- Wytwarzanie gazu syntezowego na drodze tlenowo-parowego zgazowania węgla względnie przez katalityczne półspalanie lub katalityczny reforming z udziałem pary wodnej (albo razem oba procesy) gazu ziemnego.

- Odsiarczanie i usuwanie dwutlenku węgla.
- Katalityczna synteza CO + H₂ do węglowodorów.
- Destylacja oraz obróbka wytworzonych półproduktów do: gazu płynnego, benzyn, paliwa odrzutowego, oleju napędowego oraz parafiny.

Wiele elementów procesowych różni się między sobą w poszczególnych technologiach, a w metodzie Mobil benzynę wytwarza się *via* syntezę metanolu. Tak wytworzona benzyna odpowiada normie eurosuper E-95.

Dziś opatentowanymi procesami na wytwarzanie paliw silnikowych z mieszaniny CO=H₂ dysponują następujące firmy: Mobil, BP, Conoco, Rentech, Sasol-Chevren, Mossgas, Shell i Synleum.

Warto przytoczyć koszty inwestycyjne budowy fabryki syntezy Fischera-Tropscha na bazie gazu ziemnego o mocy 50 tys. b/d:

- Tlenownia 120 mln USD
- Wytwarzanie i oczyszczanie gazu syntezowego 300 mln USD
- Synteza Fischera-Tropscha 220 mln USD
- Rozdział półproduktów 180 mln USD
- Jednostki energetyczne oraz urządzenia pomocnicze 360 mln USD
- Opłaty licencyjne i projektowe 75 mln USD
- Pierwszy wkład katalizatorów

i chemikaliów 60 mln USD

- Rozruch fabryki 40 mln USD
- Wydatki nieprzewidziane, 15%
225 mln USD

Razem 1 690 mln USD

Jest oczywiste, że gaz ziemny – i to nie tylko w warunkach polskich – można zastąpić węglami brunatnym lub kamiennym, których zgazowanie tlenowo-parowe prowadzi się pod ciśnieniem 2,5-5,0 MPa i w temperaturze 1350-1600°C w generatorach Lurgi, Texaco, Shella i innych.

Katalizatory

W latach 50. w Zakładach Z-1 na terenie Zakładów Chemicznych „Oświęcim” pracowała wytwórnia Fischera-Tropscha z katalizatorem kobaltowo-torowo-magnezowym na ziemi krzemkowej w proporcji 100:5:8:200 w/w komponentów.

Wytwarzano go z roztworów azotanów kobaltu, toru i magnezu przez wytrącanie węglanem sodowym. Następnie dodawano ziemi krzemkowej, odsączono osad i formowano go w ziarno o granulacji 1-3 mm. Był redukowany mieszaniną 75% obj. wodoru i 25% azotu w temperaturze 400°C. Eksploatowano go pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym do 1,0 MPa w temperaturze 400°C. Eksploatowano go pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym do 1,0 MPa w temperaturze 180-200°C, stosując gaz syntezowy z zawartością $H_2:CO=2,5:1$.

Katalizatory żelazowe wytwarza się kilkoma recepturami. Jedne otrzymuje się przez strącanie z roztworu na bazie rudy Fe_3O_4 , inne z magnetytu wytwarzanego przez stapianie tlenków żelaza, czy przez utlenianie żelaza w postaci wiór tokarskich parą wodną. Stosuje się nawet zgorzeliny, tj. wyrób uboczny stalowni w procesie walcowania. Dodatni wpływ na wzrost aktywności wywiera dodatek 0,1-0,5% wodorotlenku potasu. Redukcję katalizatorów magnetytowych prowadzi się w temperaturze 400-500°C, natomiast strącanych obrabia się gazem syntezowym w temperaturach 200-300°C. Gaz syntezowy zawiera $H_2:CO= -0,7: -1,0:1$. Katalizatory te eksploatuje się w temperaturach 200-350°C pod ciśnieniem 1,0-3,0 MPa.

Temperatura wywiera znaczny wpływ na skład produktów. W miarę jej wzrostu zwiększa się wydajność benzyny, a jednocześnie maleje uzysk cięższych produktów. Wzrost zawartości związków o mniejszym ciężarze cząstkowym ma miejsce w miarę obniżania alkaidów w katalizatorze.

Reaktory

W syntezie Fischera-Tropscha stosuje się różnorakie reaktory. Proces ten jest silnie egzotermiczny i stąd konstrukcje reaktorów uwzględniają przede wszystkim wysoką efektywność odprowadzania ogromnej ilości ciepła reakcji syntezy H_2+CO z uwzględnieniem maksymalnej

produkcji pary na cele technologiczne fabryki.

Do prowadzenia procesu pod ciśnieniem atmosferycznym używano stalowych, prostokątnych skrzyń, w których w odstępach ok. 65 mm umocowane były blachy o grubości 2,3 mm. Katalizator umieszczano między blachami. Przez otwory rozmieszczone na całej powierzchni blach w 80-mm odstępach przechodziły poziome rury o średnicy 34 mm, wewnątrz których krążyła woda chłodząca. Na 1 kg wyprodukowanej syntyny otrzymywano 10 kg pary wodnej. Typowy tego rodzaju reaktor, który miał 4,5 m długości, 2,5 m wysokości i 1,8 m szerokości wytwarzał 1,8-2,4 m³ syntyny dziennie.

Reaktory pracujące pod zwiększonym ciśnieniem są budowane podobnie jak kotły parowe. W rurach jest katalizator, a między nimi znajduje się wrząca woda, której temperaturę reguluje się automatycznie wielkością ciśnienia jej parowania. Typowe reaktory są wysokości minimum 5 metrów, o średnicy minimum 2,5 m, zawierają co najmniej 2 tys. rur z katalizatorem. Minimalna zdolność produkcyjna reaktora sięga 2,5 m³ ciekłych produktów (syntyny) dobowo. Syntezę z katalizatorem w zawieszynie olejowej ilustruje rys. 1-c.

Cząstki dokładnie rozdrobnionego katalizatora są zawieszane w wysokowrzącym oleju; któremu przekazywane jest ciepło reakcji. Dzięki tej metodzie osiąga się doskonałą regulację temperatury. Cząstki są zazwyczaj utrzymywane w zawieszynie przez strumień gazu syntezowego, który przechodzi od dołu do góry przez warstwę oleju. Stosowano również obieg wymuszony, aby pomóc w utrzymywaniu się katalizatora w zawieszynie.

Prof. Kölbel z Rheinpreussen w Niemczech jako pierwszy doskonale opanował ten proces w skali wielkoprzemysłowej. Coraz większe zastosowanie wielkoprzemysłowe zyskują ogromne reaktory ze złożem fluidalnym (rys. 1-d).

Procesy syntezy Fischera-Tropscha

Poniżej zaprezentuje się relatywnie efektywne dwa procesy, jeden na gaz ziemny, drugi na węgiel. Są one bazą wielu współczesnych.

Pierwsza amerykańska fabryka Fischera-Tropscha została zbudowana w 1951 r. w Brownsville w Teksasie przez konsorcjum Carthage Hydrocol Company na bazie odsiarczonego gazu ziemnego. Zastosowano dwa reaktory z fluidalnym złożem katalizatora żelaznego według rys. 1-d o średnicy 5,1 m i wysokości 24 m. Każdy zawierał 200 t katalizatora. Na rys. 2 przedstawiono uproszczony schemat tej fabryki. Globalne zużycie gazu ziemnego (łącznie z zapotrzebowaniem dla celów energetycznych) wynosiło 1,8 mln m³/dobę. Tlenownia dostarczała 1800 t O₂ dziennie do generatora katalitycznego półspalania metanu. Cały proces prowadzono pod ciśnieniem 3 MPa. Z gazu syntezowego usuwano CO₂ wodą pod ciśnieniem. Jak widać na schemacie, oczyszczony gaz syntezowy oraz zawracany do obiegu płynął do dwóch równolegle pracujących reaktorów.

W złożu katalizatora umieszczone są chłodnice bagnetowe, przez które przepływa woda

chłodząca. Ciepło wydzielone podczas reakcji jest zużywane do wytwarzania pary wodnej. Gaz oraz produkty syntezy opuszczają wierzchołek reaktora, unosząc ze sobą drobny pył katalizatora, który zostaje usunięty w cyklonach. Dające się skroplić związki tlenowe i węglowodory usuwa się przez oziębianie i wmywanie wodą. Lżejsze węglowodory są usuwane w urządzeniu absorpcyjno-desorpcyjnym. Olefiny C3 i C4 polimeryzuje się katalitycznie, otrzymując benzynę. Surową benzynę poddaje się rafinacji według powszechnie stosowanych do tego celu metod, łącznie z metodą boksytową, która służy do rozkładania związków tlenowych rozpuszczalnych w węglowodorach.

Ciekłe produkty tych zakładów składają się z 25% związków tlenowych i 75% węglowodorów. 85% ciekłych węglowodorów stanowi benzyna, 10% – olej dieslowy, a 5% – ciężki olej opałowy. Benzyna po ostatecznej obróbce zawiera dużą ilość olefin. Jej liczba oktanowa, bez dawania eteru metylotertbutylowego (MTBE) wynosiła 85 jednostek. Fabryka ta wytwarzała dziennie 830 m³ syntyny.

W 1955 r. uruchomiono w Południowej Afryce w Sasolburgu fabrykę Fischera–Tropscha na bazie węgla kamiennego o nazwie Sasol. Koszt przerabianego węgla wynosi obecnie ok. 11 USD za tonę. Jest to słabo spiekający się typ węgla, który zawiera ok. 2% popiołu i 10% wody, jego ciepło spalania wynosi 23 tys. kJ/kg. Dzienna zdolność produkcyjna tych zakładów wynosi ogółem 600 m³ ciekłych produktów. Dzielne zużycie węgla wynosi 5000 t, z czego 1800 t jest przeznaczone dla siłowni, 3200 t – do zgazowania. Na rys. 3 przedstawiono schemat ideowy otrzymywania paliw syntetycznych w tych zakładach. Nie umieszczono na nim jednostek aparatury służących do wytwarzania siarczanu amonowego i innych substancji.

Węgiel poddaje się rozdrabnianiu, a następnie rozdziela na trzy sortymenty. Węgiel o największym stopniu rozdrobnienia jest zużywany w siłowni, w której znajdują się cztery kotły; każdy o wydajności 160 t pary wodnej na godzinę. Dziewięć generatorów typu Lurgi z nieruchomym złożem węgla dostarcza 200 tys. m³/godz. surowego gazu syntezowego pod ciśnieniem 2,5 MPa. Tlenownia systemu Lindego dostarcza ok. 70 t tlenu na godzinę. Dwutlenek węgla oraz związki siarki usuwa się w urządzeniu typu Rectisol, stosując metanol o temperaturach –15°C oraz –30°C.

Oczyszczony gaz znajdujący się pod ciśnieniem 2,5 MPa rozdziela się na dwa strumienie. Jeden z nich płynie do tzw. oddziału syntezy „Arge”, gdzie są zainstalowane zmodernizowane cylindryczne reaktory typu Rurchemie-Lurgi z nieruchomym złożem katalizatora. Drugi strumień gazu płynie do reaktorów typu Kellogg ze złożem fluidalnym, zasilanych również gazem otrzymywanym z konwersji węglowodorów C₁ i C₂, które są produkowane w oddziale „Arge”. W oddziale tym znajduje się pięć reaktorów ze złożem nieruchomym; każdy z nich zaopatrzony jest w wymiennik ciepła, chłodnicę i dmuchawę do recyrkulacji gazu. Średnica reaktorów wynosi prawie 3 m, wysokość zaś w przybliżeniu 12 m. Do każdego reaktora doprowadza się ok. 20 tys. m³ gazu syntezowego na godzinę. Gaz zostaje skonwertowany w 50-60%. Na jedną część objętości świeżego gazu przypadają trzy części objętości gazu końcowego, który zastaje

zawrócony do obiegu: W reaktorach tych zastosowano strącane katalizatory żelazne. Przewidziany okres pracy katalizatora wynosi jeden rok. Na temat oddziału reaktorów ze złożem fluidalnym udzielono dość skąpych informacji. Na oddziale znajdują się dwa reaktory oraz aparatura pomocnicza. Każdy oddział syntezy jest wyposażony we własne urządzenia do obróbki produktów.

Większą część produktów otrzymywanych w oddziale „Arge” stanowią wysokowrzące węglowodory, natomiast głównym produktem reaktorów ze złożem fluidalnym jest benzyna.

W tabeli 4 zestawiono produkty rafinowane wytwarzane w zakładach Sasol. Liczba oktanowa otrzymywanej benzyny wynosi 85, zaś olej dieslowy ma temperaturę płynności -5°C , temperaturę palenia 82°C i liczbę cetanową 90. Stosunek ilościowy wytwarzanych produktów może być w pewnych granicach zmieniany w zależności od zapotrzebowania rynku. Do produkcji syntyny trzeba dodać 12% związków tlenowych – a wśród nich etanol, propanol, butanol, aceton itp. Ponadto wytwarza się w Sasol 35 tys. t/r siarczanu amonu.

Nie można pominąć wariantu wytwarzania paliw silnikowych w Polsce na bazie tańszego węgla brunatnego. Nie mam wątpliwości, że podjęcie budowy tego typu fabryki nie ominie naszego kraju w okresie najbliższych 10 lat. Wymuszą to rosnące ceny ropy.