

Лекция 25

Химия топлива

План лекции

1. Введение. Классификация органического топлива.
2. Основные характеристики топлива: теплота сгорания, удельная теплота сгорания. Условное топливо.
3. Состав, свойства и переработка органического топлива
 - 3.1. Состав, основные химические способы переработки твердого топлива: пиролиз, частичное окисление, гидрогенизация.
 - 3.2. Состав, основные химические способы переработки жидкого топлива: перегонка, очистка от серы, крекинг (термический, каталитический), риформинг.
 - 3.3 Состав, основные химические способы переработки газообразного топлива. Преимущества газового топлива.
4. Выводы.

Введение

Источники энергии на Земле: **возобновляемые** и **невозобновляемые**.

Возобновляемые виды энергии – могут существовать неопределенно долгое время: *солнечная, геотермальная, гидроэнергия, энергия ветра, приливов, биомасса (в частности, дрова).*

Невозобновляемые – *горючие ископаемые* (уголь, нефть, газ и др.) и *ядерное топливо* (уран, торий)

Ежегодно от Солнца Земля получает $3 \cdot 10^{24}$ Дж энергии:

то есть за 3 дня больше, чем все изведенные запасы энергии на Земле.

Но! В настоящее время **основным источником** энергии для человека продолжает оставаться химическая энергия **ископаемого топлива**.

Сырьевые энергетические ресурсы расходуются высокими темпами.

В 1990 г. в мире потреблялось (в миллионах тонн условного топлива) нефти — 4700, угля — 3100 и газа — 2600.

Проблема сырьевых ресурсов – глобальная проблема человечества.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

по способу получения

естественное

искусственное

по агрегатному состоянию

Твердое
топливо

Газовое
топливо

Жидкое топливо

каменный и бурый
угли, горючие
сланцы, торф,
дрова

природный газ и
газообразные
продукты
переработки
жидкого и твердого
топлива

нефть и продукты
ее переработки -
бензин, керосин,
мазут, сланцевое
масло и др.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВА

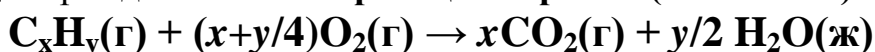
Теплота сгорания топлива $\Delta H_{\text{сг}}$

Теплота сгорания вещества $\Delta H_{\text{сг}}$ - тепловой эффект (энтальпия) реакции окисления молекулярным кислородом 1 моля вещества до образования высших оксидов, устойчивых в данных условиях.

Стандартная теплота сгорания $\Delta H^{\circ}_{\text{сг}}$ - теплота сгорания при стандартных состояниях компонентов.

! По умолчанию принимаем $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ - жидкую.

В общем виде термодинамическая реакция горения (окисления):



Теоретический расчет $\Delta H_{\text{сг}}$ – по следствию из закона Гесса с использованием справочных значений энтальпий образования веществ.

ПРИМЕР. Определить стандартную теплоту сгорания метана CH_4 .

Решение.

Записываем реакцию горения: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

Расчет по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{сгCH}_4} &= (\Delta_f H^{\circ}_{\text{CO}_2} + 2\Delta_f H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}) - (\Delta_f H^{\circ}_{\text{CH}_4} + 2\Delta_f H^{\circ}_{\text{O}_2}) = \\ &= (-393,5 - 2 \cdot 285,84) - (-74,78) = -890,4 \text{ кДж/моль. } (\Delta_f H^{\circ}_{\text{O}_2} = 0) \end{aligned}$$

Реальное топливо имеет сложный состав \rightarrow используют характеристику - *удельную теплоту сгорания Q_T .*

Удельная теплота сгорания топлива Q_T

- равна *количеству теплоты*, которое выделяется при сгорании **1 кг жидкого или твердого топлива** и **1 м³ газообразного топлива** до образования **высших оксидов**.

Высшая удельная теплота сгорания Q_{BT} – максимальное количество теплоты, которое можно получить в результате полного сгорания топлива по химической реакции, то есть **в расчете на жидкую H_2O** .

Низшая удельная теплота сгорания Q_{HT} – количество теплоты **в расчете на газообразную H_2O** , отличается от Q_{BT} *на теплоту испарения воды*,

содержащейся в топливе, а также образующейся при химической реакции горения.

По умолчанию при расчетах будем иметь в виду высшую теплоту сгорания. В *теплотехнических* расчетах – используют *низшую теплоту*, так как теплота испарения воды редко полезно используется на практике. Большинство пара удаляется с дымовыми газами.

$Q_{BTi} = -\Delta H^{\circ}_{cгi} \cdot 1000/M_i$, [кДж/кг] - для твердого и жидкого *i-компонента*
топлива;

$Q_{BT} = -\Delta H^{\circ}_{cгi} \cdot 1000/22,4$ [кДж/м³] – для газообразного *i-компонента*
топлива

ПРИМЕР.

Исходя из стандартных теплот сгорания метана и водорода, вычислить удельную теплоту сгорания **коксового газа**, содержащего 70% H₂ и 30% CH₄. ($\Delta H^{\circ}_{cгCH_4} = -890,4$ кДж/моль (см. выше); $\Delta H^{\circ}_{cгH_2} = -286$ кДж/моль)

Решение. По условию в 1 м³ газа содержится 700 л H₂ и 300 л CH₄.
 $Q_{BT} = 286 \cdot 700/22,4 + 890 \cdot 300/22,4 = 20857$ кДж/м³ = 20,86 МДж/м³

Чем выше удельная теплота сгорания топлива, тем больше **ценность** этого топлива.

Удельная теплота сгорания ископаемых топлив и содержание углерода в твердых видах топлива

Топливо	Масс. доля углерода, %	Удельная теплота сгорания, МДж/кг
Древесина (сосна)	50	19-21(18)
Торф	55-56	18,7-24
Лигнит	60-62	20,9-25,6
Бурый уголь	69-70	23-31
Каменный уголь	78-80	30-32
Антрацит	91	32-36
Древесный уголь	100	34
Нефть		40-46
Природный газ		31-38 МДж/м ³

Понятия **условного топлива и т.у.т.** (тонны условного топлива) – применяются для сопоставления энергетической ценности различных видов топлива и их суммарного учета.

(Например, энергетические затраты двух регионов страны, использующих разные топлива).

За единицу условного топлива принимают топливо, которое имеет
 $Q_{HT} = 29,33 \text{ МДж/кг} (= 7000 \text{ ккал/кг})$

Пример: 1т нефти, которая имеет $Q_{HT} \approx 46 \text{ МДж/кг}$, эквивалентна 1,57т.у.т.

СОСТАВ, СВОЙСТВА и ПЕРЕРАБОТКА ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

Твердое топливо

Уголь – минерал - образовался из растительного вещества в процессе **метаморфизма** (высокие T и P).

Торф – продукт **1-й стадии** метаморфизма.

Сортность угля – зависит от **степени** метаморфизма.

Низкосортные угли – **бурые** и **лигнит** – низкое содержание **C** и высокое содержание H_2O .

Антрацит – самый сухой и твердый сорт.

Твердое топливо содержит **горючую** и **негорючую** составляющие.

Основной компонент горючей части - углерод – см. **Таблицу** .

Кроме того содержит в основном водород, кислород и серу.

Негорючая часть содержит неорганические вещества, → при сжигании топлива переходят в золу и влагу.

Влага и зола снижают теплоту сгорания топлива, так как *на их нагревание расходуется теплота*.

Содержание золы: бурые угли – до 45%; сланцы – до 60-70%.

Основные компоненты золы: SiO_2 – 20-65%, Al_2O_3 – до 35%, Fe_2O_3 – до 15%, CaO – до 35%, MgO – до 5%, SO_3 – до 15%, K_2O , Na_2O – доли %

Как видно из Таблицы: **удельная теплота сгорания различных видов твердого топлива колеблется в широких пределах.**

Химические методы переработки твердого топлива

- необходимы для извлечения ценных компонентов и придания более удобного для использования вида.

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА



ПИРОЛИЗ

Нагрев угля до 500-600 или 900-1100°C без доступа воздуха.

При этом - разрыв некоторых химических связей и распад макромолекул.

В результате образуются **газообразные и жидкие** продукты и **твердый остаток** (полукокс - при 500-600 и кокс - при 900-1100°C).

Кокс - содержит **90-95% С** (масс. доли), а также **Н, О**, очень мало **Н** и **S**.
Используется - для выплавки чугуна и в литейном производстве.

Жидкие продукты - каменноугольная смола и надсмольная вода.

Из каменноугольной смолы получают **ароматические соединения**: бензол, фенол, нафталин и др.; **технические масла** и другие вещества.

Газообразные продукты: аммиак, сероводород, бензол + **коксовый газ**.
Коксовый газ состоит из (объемные доли, %): **водорода** — 50-60, **метана** — 20-30, **оксида углерода** - 4-6 и др. Используют как **топливо** и **химическое сырье**.

Из 1 т угля получают **650-750 кг** кокса, **340-350 м³** коксового газа, **30-40 кг** смолы, **10-12 кг** бензола и **25-34 кг** аммиака.

Новый способ пиролиза: быстрый нагрев измельченного угля до 900°C и кратковременная (секунды) выдержка его при этой температуре.

Образуется **мелкий кокс** (кокстик), **жидкая смола**, **фенолы** и **горючий газ**.

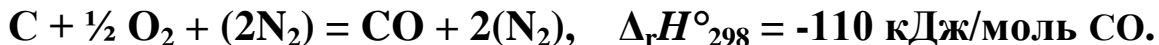
Перегонка смолы → бензин и дизельное топливо.

ЧАСТИЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

1) Продувание **воздуха** через раскаленный уголь.

- образуется **воздушный (генераторный)** газ, который в основном состоит из азота N_2 и оксида углерода CO .

Сложные процессы: основная реакция (на 1 моль CO):



Удельная теплота сгорания воздушного газа Q_{BT} невелика - **3,3-5,0 МДж/м³** - из-за наличия значительного количества азота.

2) **Пароводяная конверсия**- обработка раскаленного угля **водяным паром**.

-образуется **водяной газ**, состоящий из **водорода** H_2 и **оксида углерода** CO :



Удельная теплота сгорания водяного газа Q_{BT} : до **12 МДж/м³**.

В процессе 1) выделяется теплота $\Delta_r H^\circ_{298} < 0$,

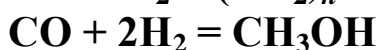
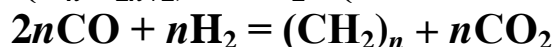
в процессе 2) поглощается теплота $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$.

При одновременной обработке угля **воздухом** и **водяным паром**

- получают **смешанный (городской)** газ,

при этом процесс можно провести **без подвода теплоты**.

Из газообразных продуктов частичного окисления угля можно получить **жидкое топливо** по одной из следующих **каталитических реакций**:



ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ

Реакция измельченного твёрдого топлива с **водородом** в присутствии **катализаторов** при температуре около **500°C** и **высоком давлении**.

- образуются жидкие и газообразные продукты: **бензин, минеральные масла, метан и др.**

ВЫВОД : при химической обработке твердого топлива получают ценные **газообразные продукты**.

Газификацию топлива можно провести под землей, на месте залегания угля.

Идея - Д.И.Менделеева,

Ограничение - по экономическим причинам, **но** перспективное направление.

Жидкое топливо

Нефть - естественное жидкое топливо; представляет собой сложную смесь углеводородов и небольшого количества других органических соединений.

Основные элементы: С и Н (93-96%), а также О, N и S, небольшие количества влаги и неорганических примесей.

Теплота сгорания нефти достаточно высокая и составляет 40-46 МДж/кг.

Химические методы переработки нефти

Простая перегонка, фракционная перегонка, очистка от серы, крекинг.

Простая перегонка - очистка от влаги, отделение сопутствующего газа.

Очистка от серы – окисление сернистых соединений ($Kt - Al_2O_3$ 400°C), получение свободной серы, серной кислоты: $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$.

Фракционная перегонка- при атмосферном давлении и T до 300-360°C получают **бензин, керосин, дизельное топливо**, остаток -мазут → **Таблица**
Газовая фракция – *неразветвленные алканы*: этан, пропан, бутан.

Бензиновая фракция – *смесь неразветвленных и разветвленных алканов* → применяют термический риформинг для повышения доли разветвленных углеводородов.

Вакуумная перегонка мазута - под вакуумом (4-6 кПа)

-- получают **дистилляционные масла, парафин и гудрон**.

Переработка гудрона - **остаточные масла**.

Дистилляционные масла имеют высокую **стабильность** и хорошие **вязкостные свойства**, остаточные масла — высокую **маслянистость**.

Их смешение - **компаундные масла** - сочетание положительных качеств.

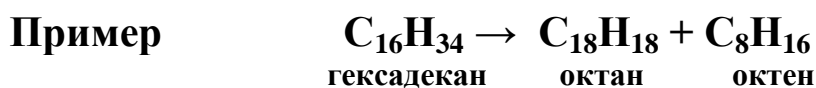
Углеводородные фракции, выделяемые при перегонке нефти

Фракции	Число атомов С в мол-ле	Плотн., г/см ³	Диапазон тем-р кипения, °С	Массовая доля % из Нефти Зап.Сиб.	Основные области применения
Газовая	C ₁ —C ₅	—	-160 - +30	1-2	Топливо; получение водорода
Бензин*	C ₅ — C ₁₂	0,7-0,78	35 - 180	18	Моторное топливо
низкокип	C ₅ — C ₈		35 - 100		
лигроин	C ₈ — C ₁₂		80 - 180		
Керосин	C ₁₀ — C ₁₆	0,75-0,84	160 - 250	18	Топливо, растворитель
Дизельн. топливо	C ₁₂ - C ₁₈	0,8- 0,86	200 - 360	20	Топливо

Нефтяные масла	C ₁₆ и выше	0,85 и выше	350 - 600	22	Смазка, электроизоляция, консервация механизмов
Парафин	C ₂₀ — C ₂₅	0,88-0,92	40 - 65 (плавление)	22	Пропитка бумаги, дерева, ткани, изготовление свечей и смазок для электроизоляции
Гудрон	C ₃₅ и выше	0,95-1,0	Вязкая масса	20	Для получения смазок, битума и нефтяного кокса

Крекинг - расщепление крупных молекул высококипящих фракций на более мелкие → увеличение доли низкокипящих фракций.

Термический крекинг – при высоких температурах (470-550°С) давлении несколько МПа.



Каталитический крекинг – в присутствии катализаторов (алюмосиликатов) при повышенных температурах (450-500°С). → увеличение доли разветвленных у.в. → увеличение октанового числа.

Риформинг - гидрирование бензинов на платиновом катализаторе. → увеличение октанового числа.

Октановое число топлива - характеризует его антидетонационную стойкость, качество бензина.

Условная шкала октановых чисел:

за 100 принимается октановое число

изо-октана (CH₃)₃ — С — CH₂ — CH — (CH₃)₂, смесь которого с воздухом детонирует при высоких степенях сжатия,

за ноль -- октановое число

н-гептана CH₃—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂ — CH₃, смесь которого с воздухом легко детонирует.

Смешением изооктана и *n*-гептана можно получить жидкости с любым октановым числом, то есть **эталон** для определения октанового числа топлива.

Антидетонаторы – вещества, предотвращающие детонацию, способствуют обрыву цепей в цепных реакциях горения.

Обычно используют тетраэтилсвинец Pb(C₂H₅)₄, **очень токсичен (!)**.

(ПДК тетраэтилсвинца в рабочей зоне - 5·10⁻⁴ мг/м³)

Этилированный бензин – запрещен.

Дизельное топливо – смесь предельных и непредельных углеводородов с различными присадками - используется в дизелях и газотурбинных установках.

Основное требование к дизельному топливу - быстрое воспламенение и плавное горение.

Легче всего воспламеняются алифатические предельные и олефиновые углеводороды, труднее — ароматические соединения.

Добавляют **присадки**: антикоррозионные, антиокислительные, инициирующие воспламенение (изопропилнитрит), противодымные (ацетонитрил, метиланилин) и др.

! Дизельное топливо токсично.

Применение.

- как **топливо** – бензин, керосин, мазут, дизельное топливо
- как **ценное химическое сырье** для органического синтеза:
- из нефтей извлекают: серу (75% всей добычи), благородные газы и другие вещества.

Газовое топливо

Виды горючих природных газов:

а) природный газ из газовых месторождений,

Состав: в основном метан (85-95 %), другие углеводороды (в основном C_2-C_4 -до 10%), диоксида углерода CO_2 (0,6-2,0%), азот N_2 (0,3-3,0%), гелий He (0,01-0,5%), примеси серы и других компонентов;

б) попутные нефтяные газы,

Состав: метан (40-80%), другие углеводороды (в основном C_2-C_5), азот, диоксид углерода и другие примеси;

в) газы газовых конденсатов, находящиеся под высоким давлением (10-60 МПа)

Состав: парообразные бензино-керосиновые фракции;

г) газовые гидраты (клатраты), находящиеся в **полостях** кристаллической решетки льда.

Состав: в основном метан

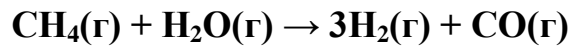
Запасы газа в клатратах значительно превышают запасы природного газа в свободном состоянии.

Применение.

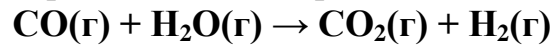
- как **топливо** (удельная теплота сгорания 31-38 МДж/м³)
- из природных газов извлекают серу, благородные газы и другие вещества.
- как **химическое сырье** для получения: водорода, этилена, ацетилен, сажи, синтеза других органических соединений

ПРИМЕР

Получение водорода методом **пароводяной конверсии** при температуре около 400°C давлении 2-3 МПа, в присутствии алюмоникелевого катализатора:



СО окисляют водяным паром с катализатором:



Преимущества газового топлива:

Не оставляет золы, устойчивое горение, наиболее экологичное, высокие термохимические характеристики, легкая транспортировка.

Устойчивая тенденция замещения жидких и твердых видов топлива на газообразное – на электростанциях, котельных, в промышленных печах, транспорте.

ВЫВОД:

Сырьевые ресурсы расходуются высокими темпами.

В 1990 г. в мире потреблялось (в миллионах тонн условного топлива) нефти — 4700, угля — 3100 и газа — 2600.

Проблема сырьевых ресурсов – глобальная проблема человечества.