

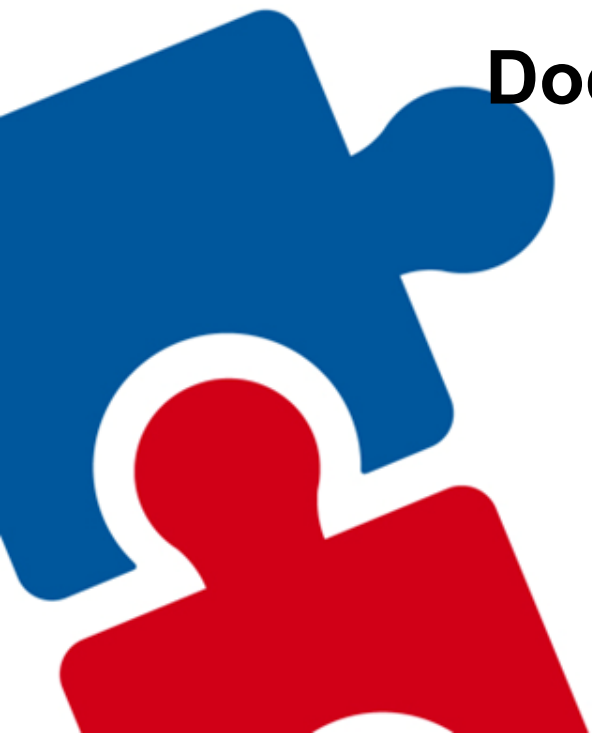
ODBORNÉ VZDĚLÁVÁNÍ ÚŘEDNÍKŮ
PRO VÝKON STÁTNÍ SPRÁVY
OCHRANY OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

Zplyňování a zkapalňování uhlí

Doc. Ing. Karel Ciahotný, CSc.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Zplyňování uhlí

- technologický proces přeměny pevných a kapalných paliv na hořlavé plyny za použití vhodného zplyňovacího média (kyslík, vodní pára, vzduch)
- proces zplyňování je vyvíjen od poloviny 19. století
- první technologické zařízení na zplyňování uhlí bylo postaveno firmou Lurgi a uvedeno do provozu v roce 1936
- v bývalém Československu byly postaveny celkem 3 tlakové plynárny na zplyňování hnědého uhlí (CHEZA Litvínov, PKAZ Ústí nad Labem, Palivový kombinát Vřesová) – všechna tato zařízení původně sloužila na výrobu tzv. svítiplynu
- po přechodu plynárenské soustavy na zemní plyn (začátek 90. let minulého stol.) byla zařízení v Litvínově a Ústí nad Labem odstavena z provozu a technologie ve Vřesové přestavěna na výrobu tzv. energoplynu, který se používá pro výrobu el. energie v paroplynové elektrárně



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

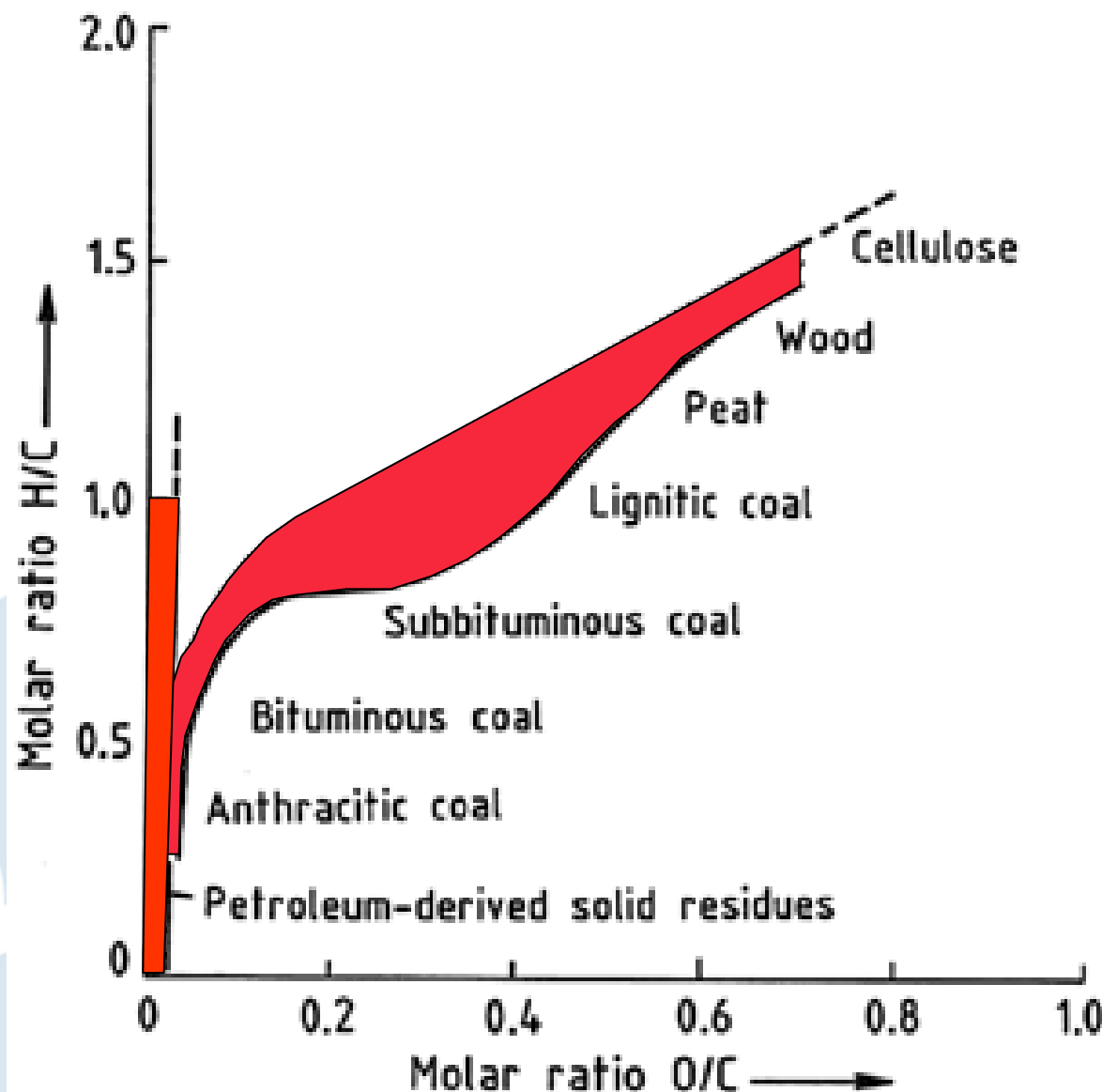
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Přehled reakcí probíhajících při zplyňování uhlí

Tepelné zabarvení reakce

	(kJ/mol)
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	- 406,4
$2 \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	- 246,4
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	+160,9
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	+ 118,6
$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	- 83,8
$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	+ 16,2
$2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$	- 567,3
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	- 482,2
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 801,1
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 42,4
$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2$	- 206,7
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 165,2

Suroviny vhodné pro zplyňování



Základní typy zařízení pro zplyňování pevných paliv

- **zplyňování v sesuvném (pevném) loži**
- **zplyňování ve fluidní vrstvě**
- **zplyňování v unášené vrstvě (hořákové zplyňování)**
- **zplyňování v roztavené lázni**



evropský
sociální
fond v ČR

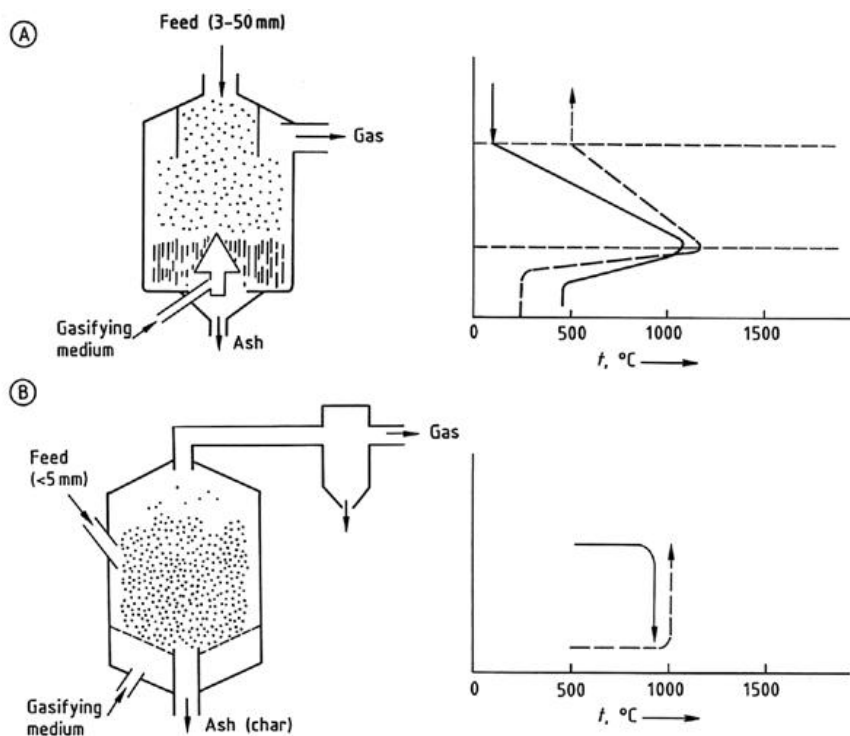


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

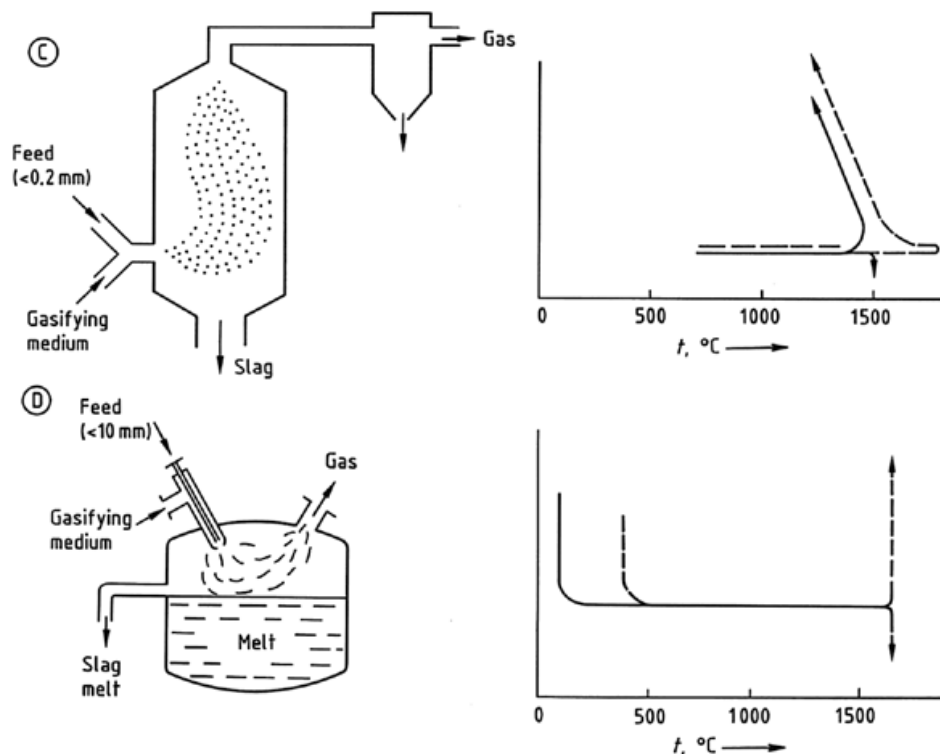
Schématické znázornění jednotlivých typů zplyňovacích procesů

zplynění v pevném loži



zplynění ve fluidní vrstvě

zplynění v unášené vrstvě



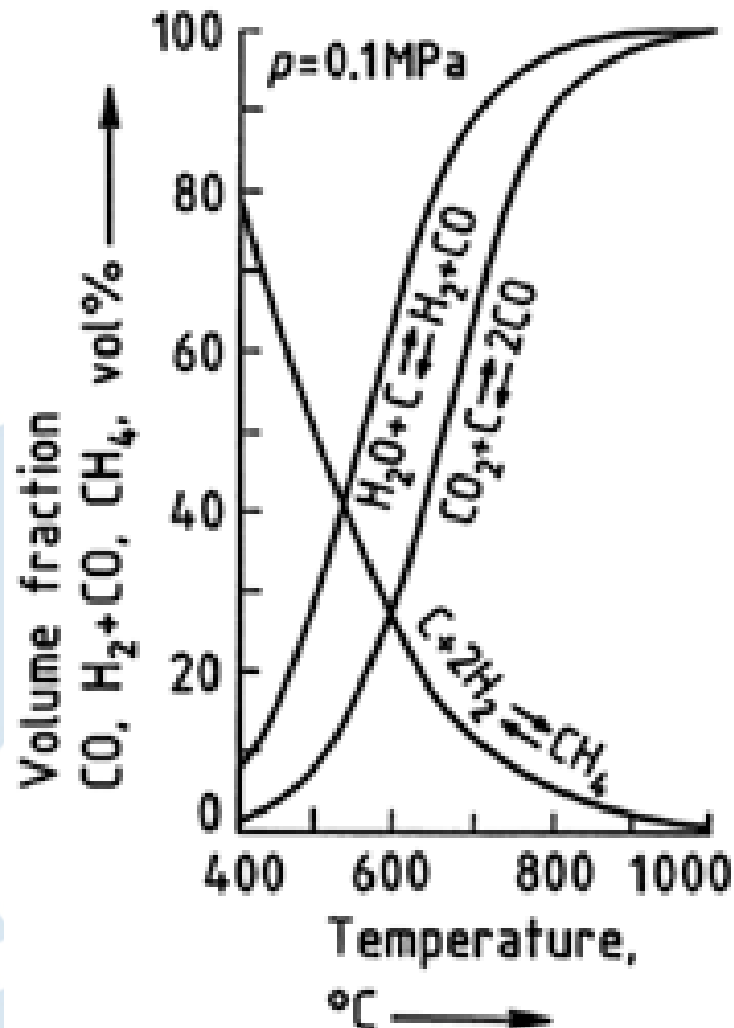
zplynění v roztavené lázni

Základní parametry zplyňovacích procesů

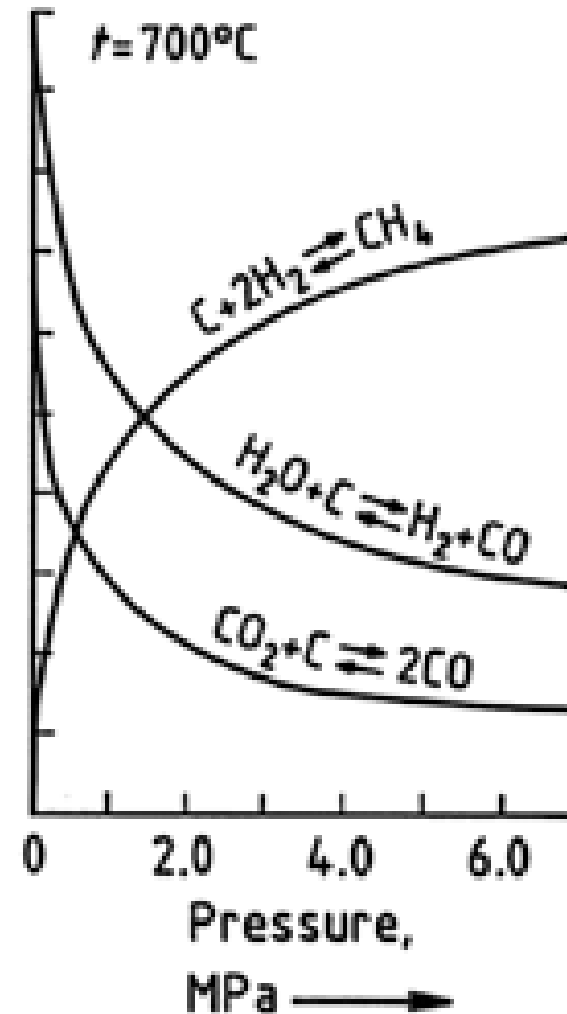
Parametr	Technika zplyňování		
	Sesuvné lože	Fluidní vrstva	Unášená vrstva
Uhlí	reaktivní hnědá a černá	všechny typy	všechny typy
Obsah popela A ^d (%)	5 - 25	< 35	5 - 25
Prchavá hořlavina V ^{daf} (%)	25 - 45	25 - 45	25 - 45
Teplota tavitelnosti popela (°C)	není limitována	není limitována	< 1 350
Obsah veškeré vody W ^{tr} (%)	0 - 25	0 - 25	0 - 25
Zrnitost (mm)	6 - 30	0,5 - 6	< 0,3
Zplyňovací médium	vzduch - pára/O ₂ - pára	vzduch - pára/O ₂ - pára	O ₂ - pára
Teplota plynu na výstupu (°C)	400 - 600	800 - 1100	1300 - 1700
Tlak (bary)	20 - 100	20 - 30	20 - 80
Konverze uhlíku (%)	99,5	75 - 95	90 - 99

Rovnováhy zplyňovacích reakcí

vliv teploty



vliv tlaku



Zplyňování v sesuvném loži

- **jedná se o nejrozšířenější způsob zplyňování uhlí v celosvětovém měřítku**
- **byl aplikován ve všech třech tlakových plynárnách v ČR (TP ve Vřesové je stále ještě v provozu)**
- **je použit také pro výrobu syntézního plynu používaného pro syntézu kapalných uhlovodíků v JAR (závody Sasol I, Sasol II a Sasol III)**
- **proces byl vyvinut firmou Lurgi a modifikován firmou British Gas Corporation**

Generátor Lurgi

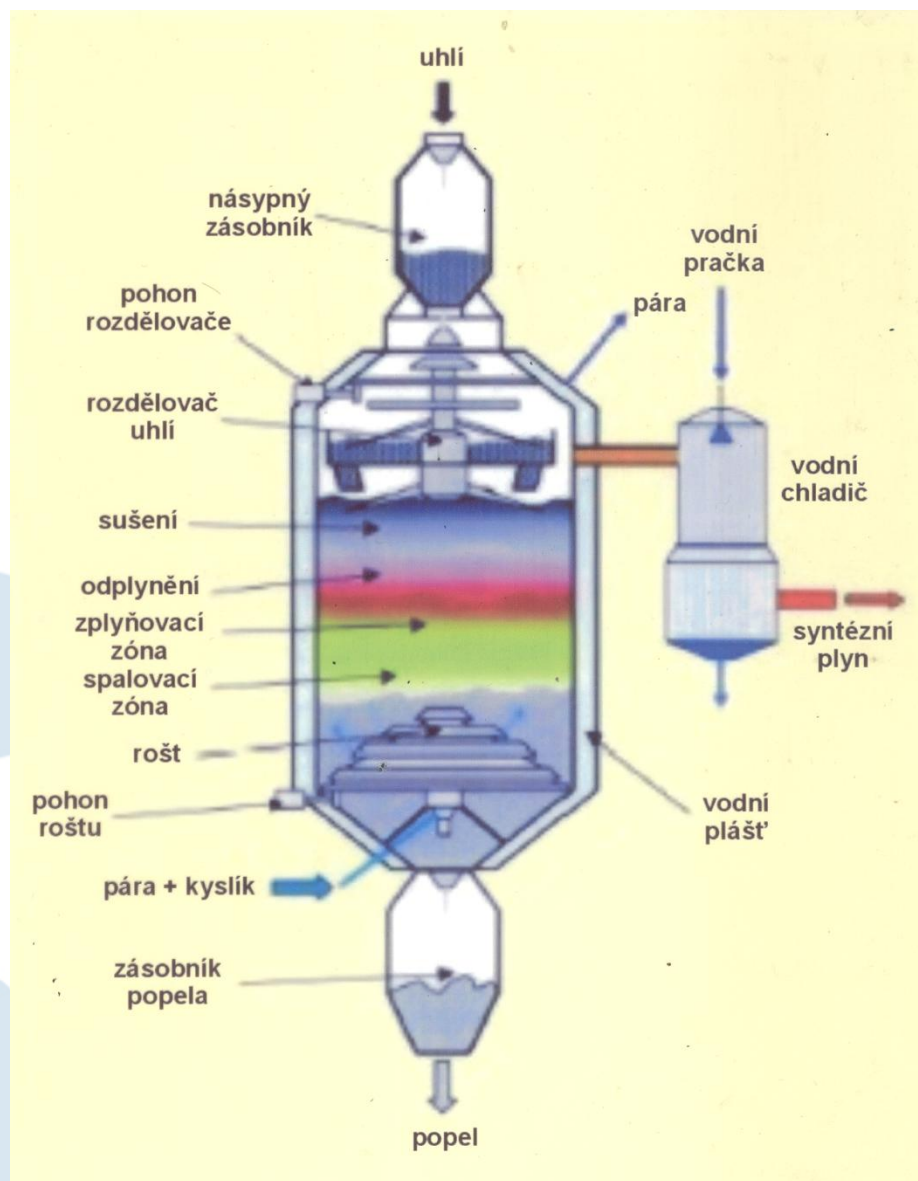
- **poprvé technicky nasazen v roce 1936**
- **je konstruován jako ocelová nádoba s dvojitým pláštěm, ve kterém se vyrábí vodní pára**
- **průměr generátoru je až 5 m, výška nádoby až 12 m**
- **v dolní části generátoru je otočný rošt**
- **nahoře tlakový zásobník na uhlí**
- **ve spodní části tlakový zásobník popela**
- **zplyňuje se uhlí o zrnitosti 6 – 30 mm**
- **jako zplyňovací médium se používá kyslíko-parní směs**
- **poměr vodní pára / kyslík: 5,8**
- **tlak zplyňování je 28 – 30 barů**

Zóny ve zplyňovacím generátoru Lurgi

V generátoru se vytváří směrem shora dolů celkem 5 zón:

- **sušící zóna – teploty do 200 °C: dochází k odpařování vody**
- **karbonizační zóna: 200 – 600 °C: dochází k odplynění uhlí (únik prchavé hořlaviny)**
- **redukční zóna: 600 – 800 °C: dochází ke zplyňování uhlí (endotermní procesy)**
- **oxidační zóna: 800 – 1100 °C: dochází ke spalování uhlí (exotermní procesy – produkce tepla potřebného ke zplynění)**
- **popelová zóna 200 – 1000 °C: dochází k předehtěvu zplyňovacích médií, popel chrání rošt před vysokým tepelným namáháním**
- **přibližné složení surového plynu při zplyňování hnědého uhlí:**
 - CO₂: 28 % obj.**
 - CO: 23 %**
 - H₂: 30 %**
 - CH₄: 9 %**
 - zbytek: voda, dehet, vyšší uhlovodíky, H₂S a další látky**

Schématické znázornění generátoru Lurgi



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Zplyňovací generátor British Gas / Lurgi

- zplynění v sesuvné vrstvě, popel odváděn v podobě strusky
- zplyňuje se kusové uhlí spolu se struskotvornými přísadami (např. vápenec)
- míchací zařízení zabraňuje spékání uhlí v karbonizační části reaktoru
- je možné zplyňovat uhlí s vyšším podílem částic pod 6 mm (až 30 %)
- poměr vodní pára / kyslík: 1
- popel je odváděn v podobě strusky z dolní části generátoru
- přibližné složení surového plynu při zplyňování hnědého uhlí:

CO₂: 3 % obj.

CO: 56 %

H₂: 28 %

CH₄: 7 %

N₂: 4 %

zbytek: voda, vyšší uhlovodíky, H₂S a další látky



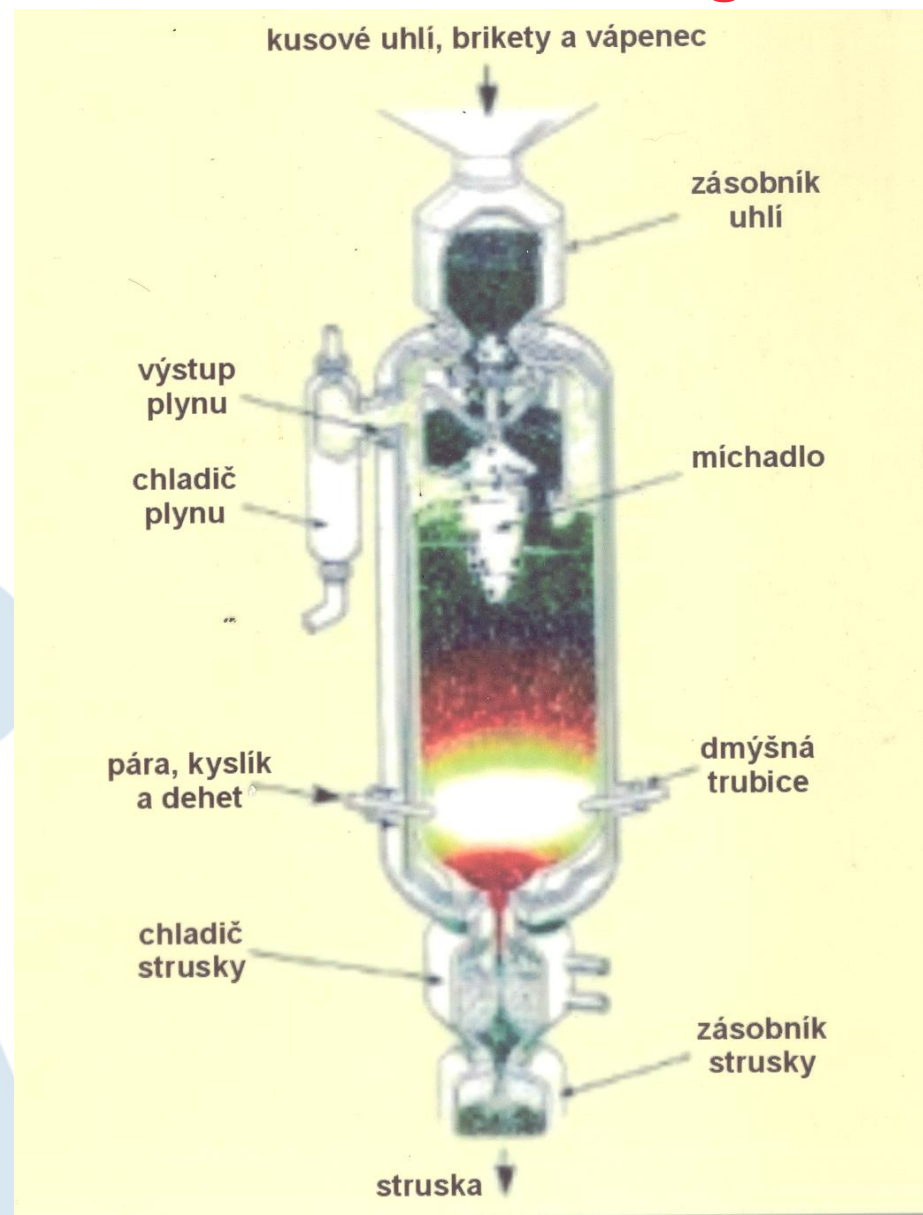
evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Schématické znázornění generátoru British Gas / Lurgi



Zplyňování ve fluidním loži

zplyňovací generátor Hochtemperatur Winkler (HTW)

- **postaven na základě procesu Winkler, který byl vyvíjen již ve 20. letech minulého století pro zplyňování uhlí ve fluidní vrstvě za atmosférického tlaku**
- **proces HTW vyvinula společnost RWE Rheinbraun**
- **zplynění uhlí směsí vzduch / vodní pára při tlaku 25 barů v cirkulujícím fluidním loži**
- **zrnitost uhlí 0,5 – 6 mm**
- **realizován pouze jako demonstrační jednotka (projekt KOBRA) v elektrárně Berenrath (výroba el. energie v paroplynovém cyklu)**
- **s realizací této technologie zplynění se počítalo také v paroplynové elektrárně Vřesová**



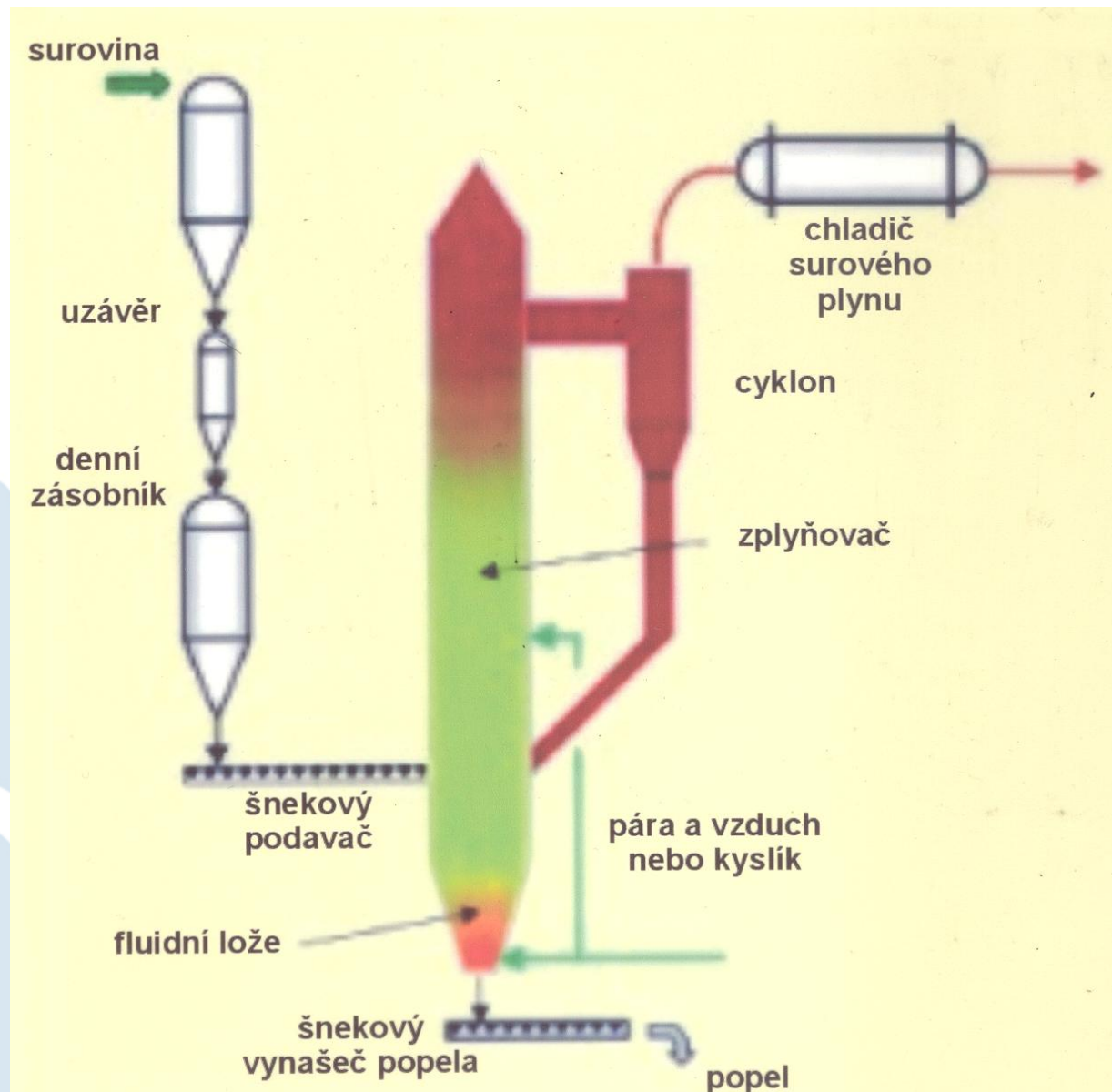
evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Schématické znázornění generátoru Hochtemperatur Winkler

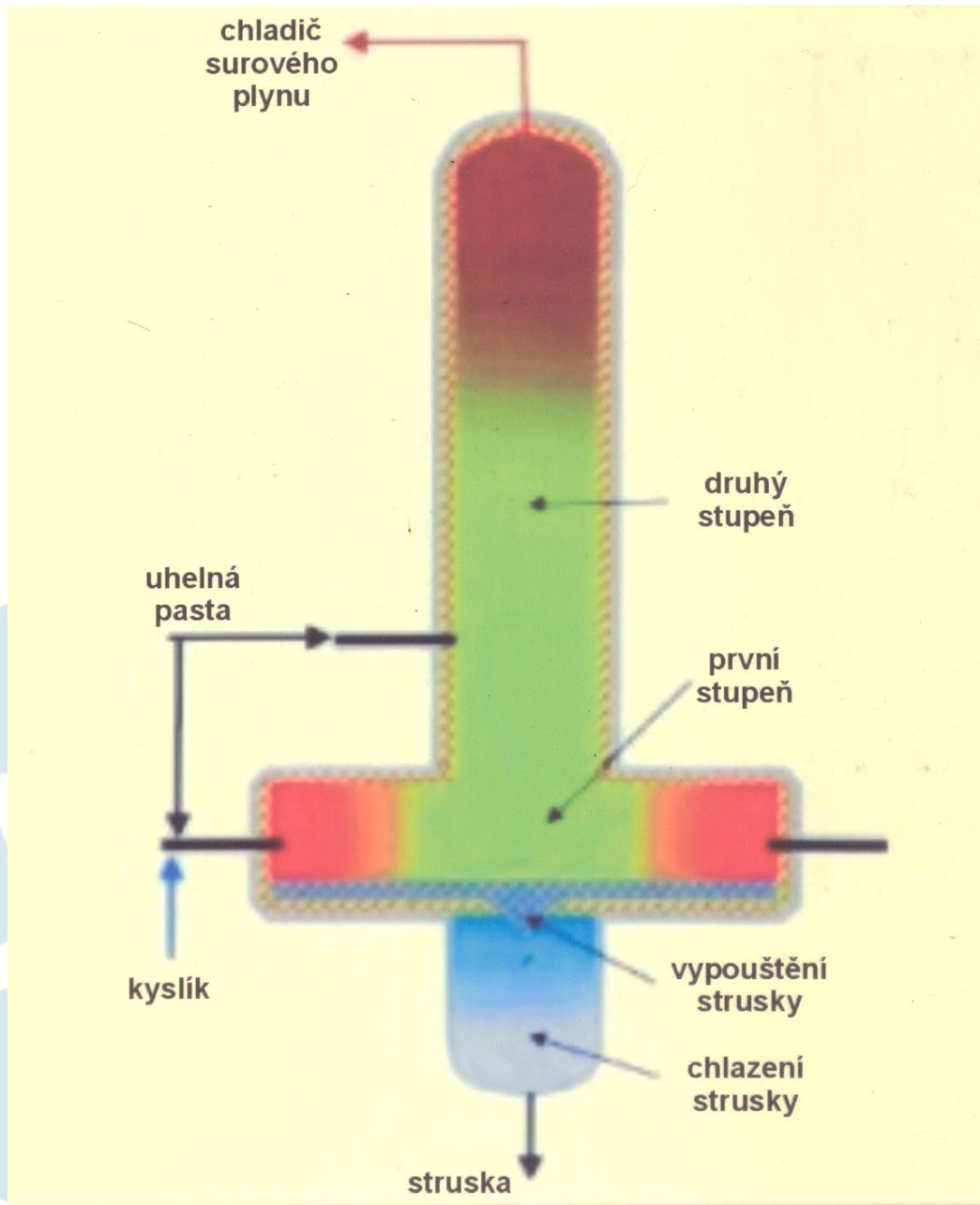


Zplyňování v únosu

Zplyňovací generátor Destec

- vyvinut v 70. letech minulého století v USA pro zplyňování uhelného kalu
- komerčně využíván v USA od roku 1995 v elektrárně Wabash River (paroplynová elektrárna o výkonu 262 MWe)
- zplyňuje se uhelná pasta připravená z jemně mletého uhlí, vody a ropných zbytků (obsah uhlí je cca 60 %)
- zplyňování probíhá při teplotách až 1400 °C a tlaku 30 barů
- do spodní části reaktoru se dávkuje cca 80 % uhelné pasty spolu s kyslíkem
- zbytek uhelné pasty se dávkuje do druhého stupně reaktoru, kde je teplota pouze asi 1050 °C
- prachové úlety jsou vráceny zpět do reaktoru

Schématické znázornění generátoru Destec



Zplyňování v únosu

Zplyňovací generátor Prenflo

- vyvinut v Německu společností Krupp Uhde pro zplyňování suchého uhelného prachu
- demonstrační jednotka postavena ve Fürstenhausenu (výkon 45 t uhlí/den)
- technologická realizace od roku 1997 v závodě Elcogas v Puertolanu (Španělsko) – paroplynová elektrárna o výkonu 335 MWe
- zplyňuje se suché uhlí o zrnitosti pod 0,1 mm
- jako zplyňovací médium se používá kyslíko-parní směs
- teplota zplynění dosahuje až 1600 °C
- chlazení surového plynu recyklovaným plynem
- popel je odváděn v podobě kapalné strusky, která je ochlazována ve vodní lázni



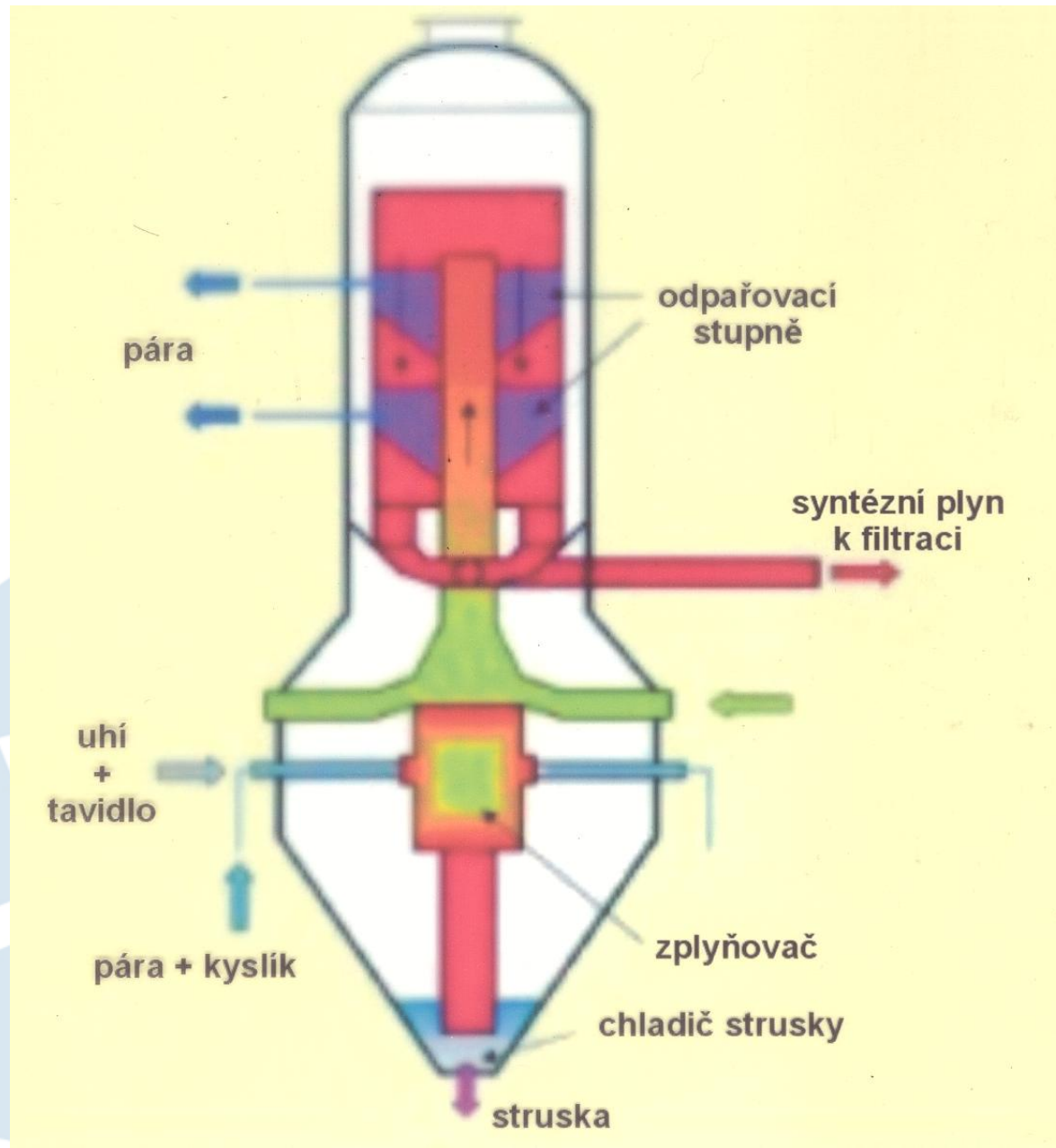
evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Schématické znázornění generátoru Prenflo



Zplyňování v únosu

Zplyňovací generátor Shell

- **demonstrační technologie realizovaná v roce 1987 v Houstonu (USA) s denním výkonem 365 t zplyněného uhlí**
- **technologicky poprvé využita jako součást paroplynové elektrárny v Buggenu (Holandsko)**
- **zplyňovač je konstruován jako tlakový ocelový plášť chlazený vodou – vyrábí se vodní pára**
- **kyslík, vodní pára a práškové uhlí jsou přiváděny do protilehlých hořáků ve spodní části reaktoru**
- **zplynění probíhá za tlaku 25 až 30 barů**
- **teplota ve spodní části reaktoru dosahuje až 1500 °C**
- **popel je odváděn v podobě tekuté strusky, která stéká po stěnách zplyňovače**
- **surový plyn je na výstupu z reaktoru ochlazován recyklovaným plynem na 900 °C (je recyklováno asi 50 % plynu)**



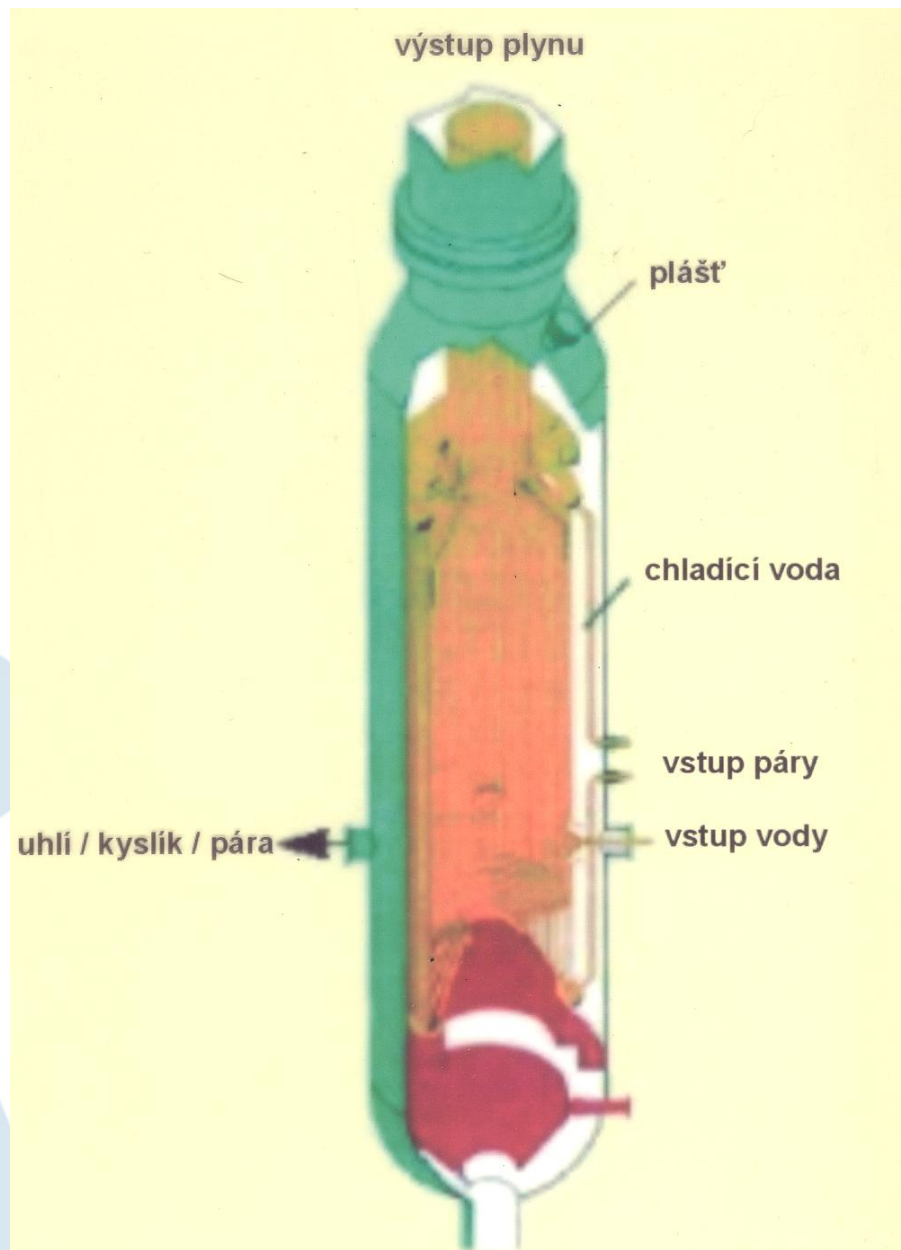
evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Schématické znázornění generátoru Shell



Zplyňování v únosu

Zplyňovací generátor Texaco

- umožňuje zplynění uhlí, ropných zbytků, ropy a dalších kapalných paliv
- původně byl vyvinut jako proces pro přeměnu zemního plynu na syntézní plyn v roce 1940
- první technologie pro zplynění uhlí byla uvedena do provozu v roce 1983 v Tennessee (USA)
- dnes je využíván také v paroplynových elektrárnách Cool Water, El Dorado a Polk (vše v USA)
- dvě základní varianty, které se liší způsobem chlazení surového plynu
- v první variantě je plyn chlazen vodou
- druhá varianta využívá rekuperace tepla
- palivo (uhelná pasta s vodou) vstupuje spolu s kyslíkem do horní části reaktoru



evropský
sociální
fond v ČR

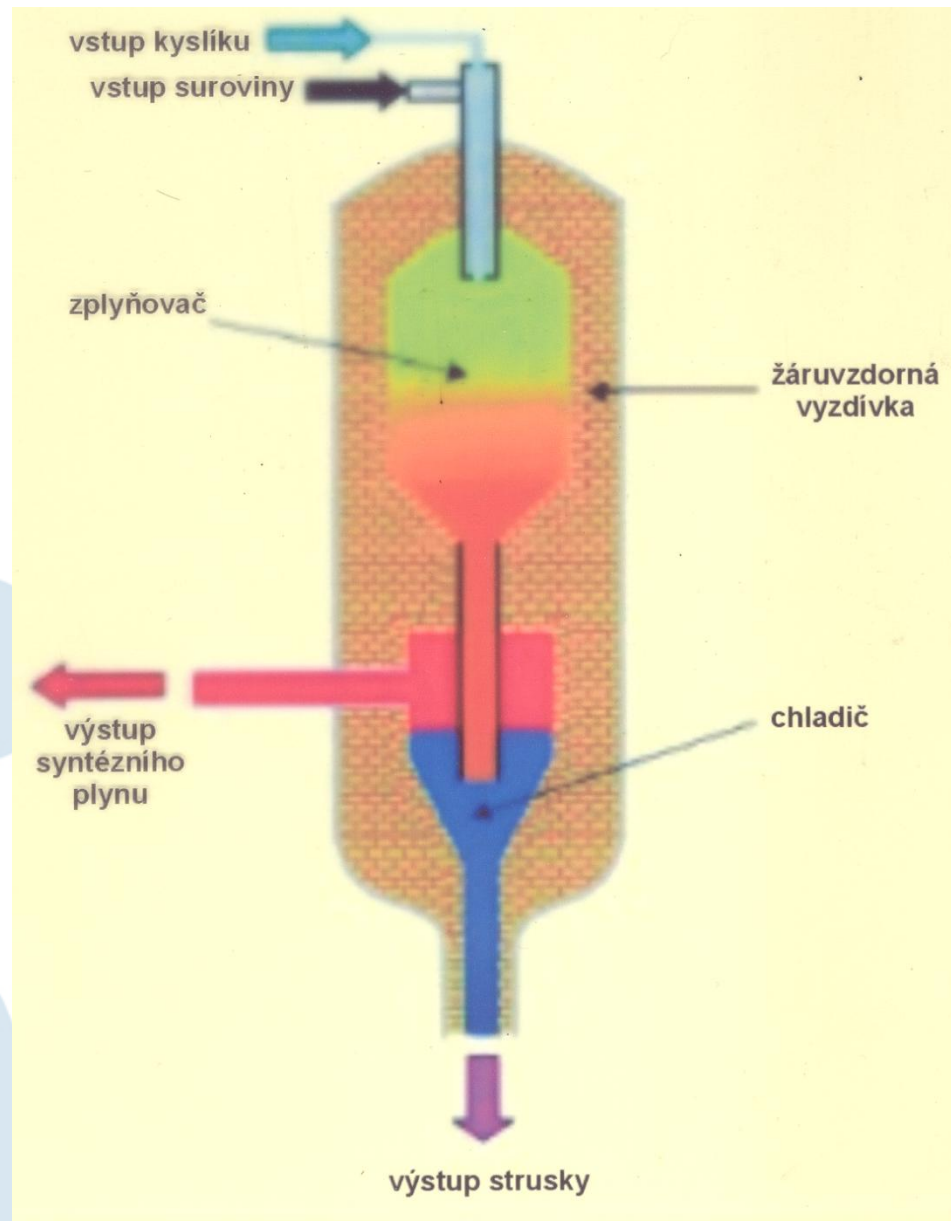


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

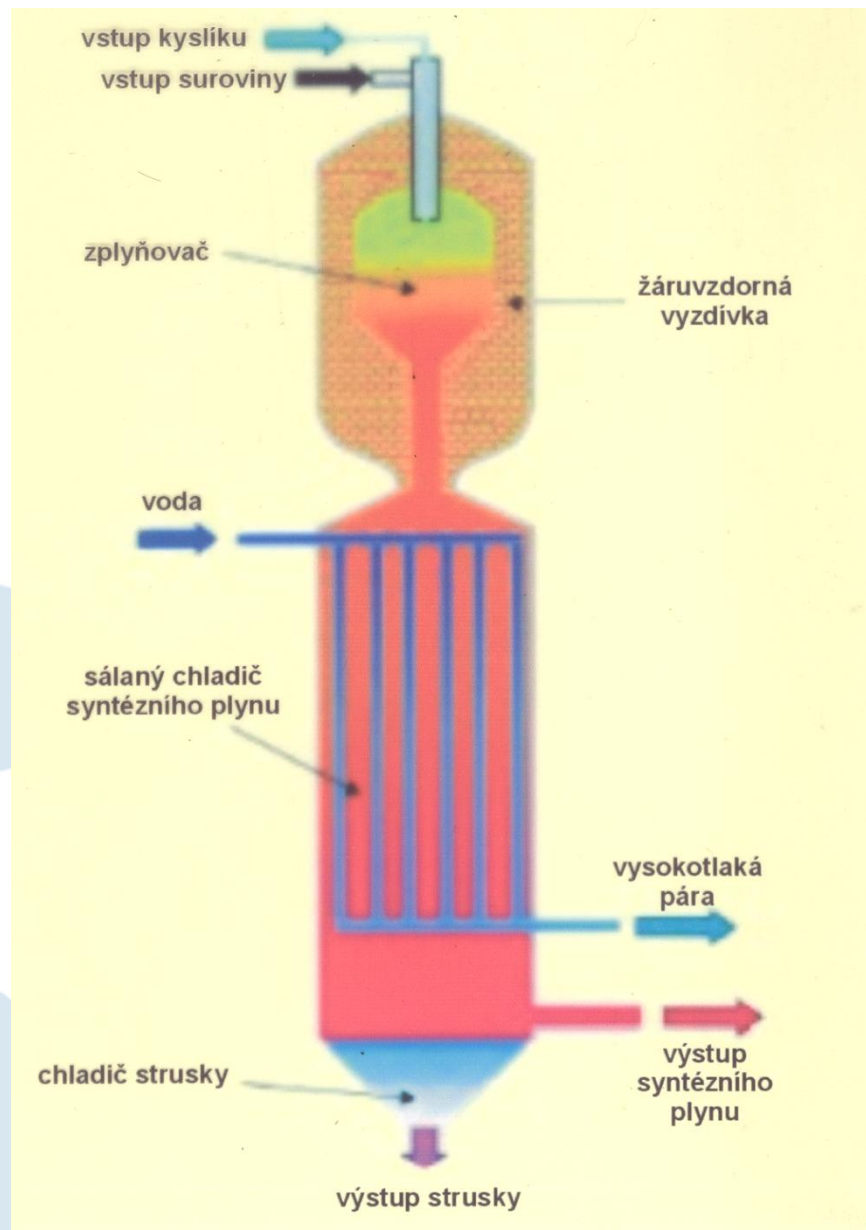
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

- **zplynění probíhá při teplotách 1250 – 1450 °C a tlacích od 30 do 80 barů**
- **surový plyn vystupuje spolu se struskou ze spodní části reaktoru**
- **u varianty s rychlým chlazením plynu surový plyn probublává vodní lázni a zbavuje se strusky a dalších mechanických nečistot**
- **u varianty s rekuperací tepla je surový plyn ochlazován v nepřímém chladiči na 700 °C, který slouží k výrobě vodní páry**
- **struska stéká dolů chladičem a je ochlazována ve vodní lázni**
- **v současné době pracuje většina reaktorů Texaco s variantou rychlého chlazení plynu ve vodní lázni, která je provozně spolehlivější**

Schématické znázornění generátoru Texaco verze s rychlým chlazením plynu



Schématické znázornění generátoru Texaco verze s rekuperací tepla



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Zplyňování v únosu

Zplyňovací generátor Koppers Totzek

- zrnitost uhlí pod 80 μm
- zplyňovací teplota 1870 °C
- reakční doba zplynění pod 1 s
- zplyňovací médium vodní pára / kyslík
- poměr vodní pára : kyslík 0,2 : 1
- zplynění za atmosférického tlaku
- popel odtéká v podobě strusky do vodní lázně
- složení surového plynu (zplynění uhlí):

CO ₂ :	7 % obj.
CO:	64 %
H ₂ :	27 %
CH ₄ :	0, 1 %
N ₂ :	1 %
- tlakovými obdobami jsou generátory Prenflo a Shell



evropský
sociální
fond v ČR



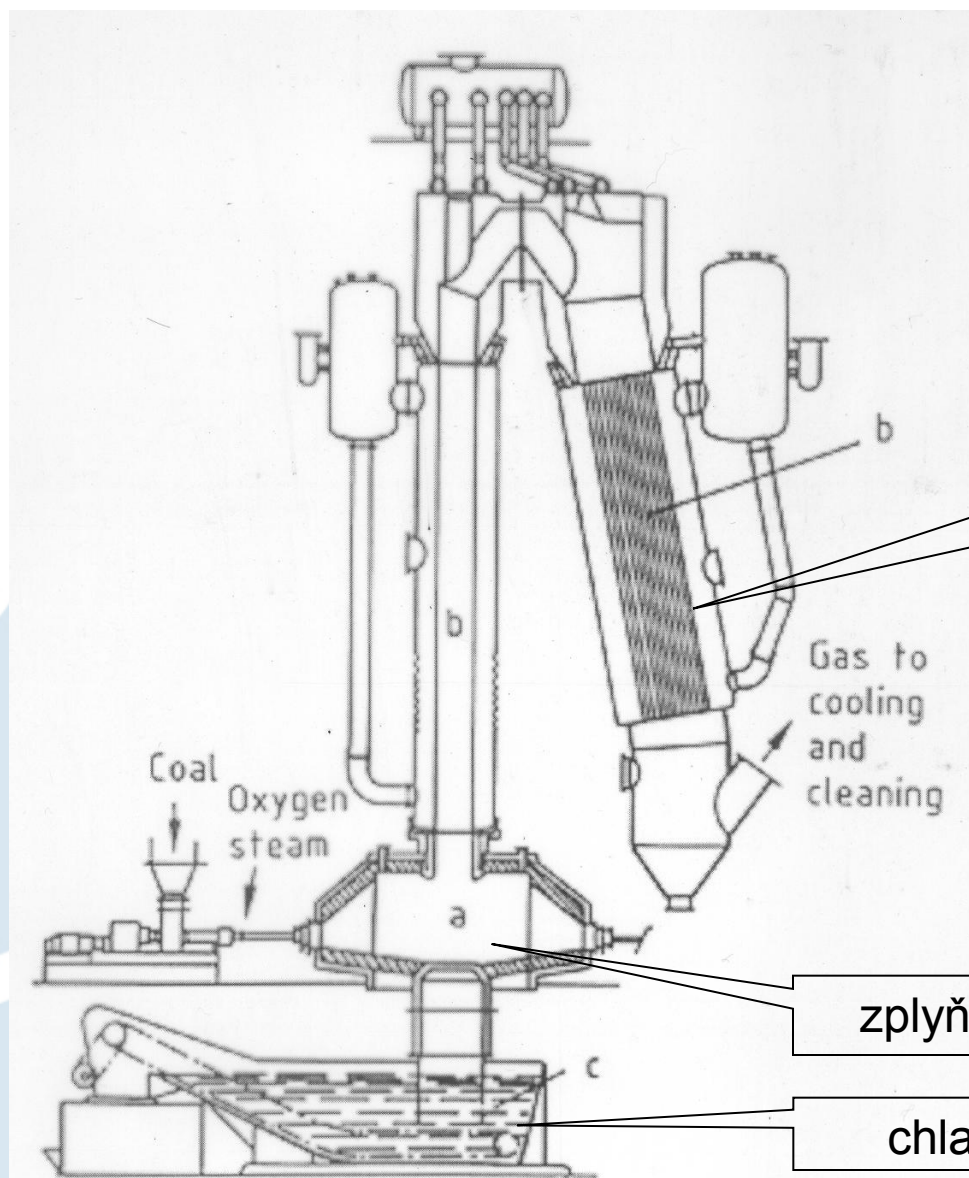
EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Schématické znázornění generátoru Koppers-Totzek



získávání odpadního
tepla

zplyňovací prostor

chlazení strusky



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Zplyňování v roztavené lázni

- uhlí je spolu se zplyňovacím médiem dmýcháno do roztavené lázně
- používají se lázně roztavených kovů (např. Fe) nebo solí (např. NaCl nebo KCl)
- tavenina může katalyzovat zplyňovací reakce
- zplyňování při teplotách 1000 – 1500 °C a tlacích do 3 barů
- problémy s odstraňováním popílku (strusky)
- korozivní účinky některých tavenin na zařízení zplyňovače
- technicky je tento způsob zplyňování zatím uplatněn pouze v systému Corex – dvoustupňová výroba železa – zplyňování uhlí probíhá v roztavené lázni železa, vyrobený plyn se používá k redukci železné rudy

Podzemní zplyňování uhlí (in situ)

- využití uhelných ložisek bez nutnosti těžby (těžko přístupná ložiska uhlí, ložiska ve velkých hloubkách, apod.)
- technologie ve stádiu vývoje
- největší problémy:
 - dostatečná permeabilita slojí pro průchod plynů
 - řízení reakční zóny
 - udržování konstantní kvality plynu
 - praskání slojí, tvorba kanálů
- v blízké budoucnosti nebude hrát významnou roli při výrobě plynu z uhlí



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Čištění surového plynu

- surový plyn ze zplynění uhlí obsahuje dehet, vodu a další nežádoucí látky, jako např. H_2S , vyšší uhlovodíky, CO_2 nebo prachové částice
- čištění plynu spočívá v jeho ochlazení vodou na normální teplotu v nepřímých trubkových chladičích a následném odloučení prachových částic a dehtové mlhy v elektrofiltrech
- další čištění plynu (odstraňování H_2S , vyšších uhlovodíků a CO_2) se provádí systémem **Rectisol**
- jedná se o systém vyvinutý firmami Lurgi a Linde, který k vypírce výše uvedených látek používá podchlazený methanol (teploty pod mínus 75°C)
- průmyslově využíván od roku 1950, byl použit také v našich tlakových plynárnách

Další procesy pro odstraňování H_2S a CO_2 z plynu

- **fyzikální procesy** koncipovány obdobně, jako proces Rectisol
- používají jiné prací kapaliny (např. etanolamíny – MEA, DEA, DIPA)
- jsou daleko méně rozšířeny v průmyslové praxi
- **chemické procesy** využívají k odstraňování H_2S z plynu jeho reakce s některou složkou prací kapaliny
- proces Sulfint používá prací roztoky železitého komplexu EDTA
- proces Giamarco-Vetrocoke používá prací roztok arsenitanu draselného

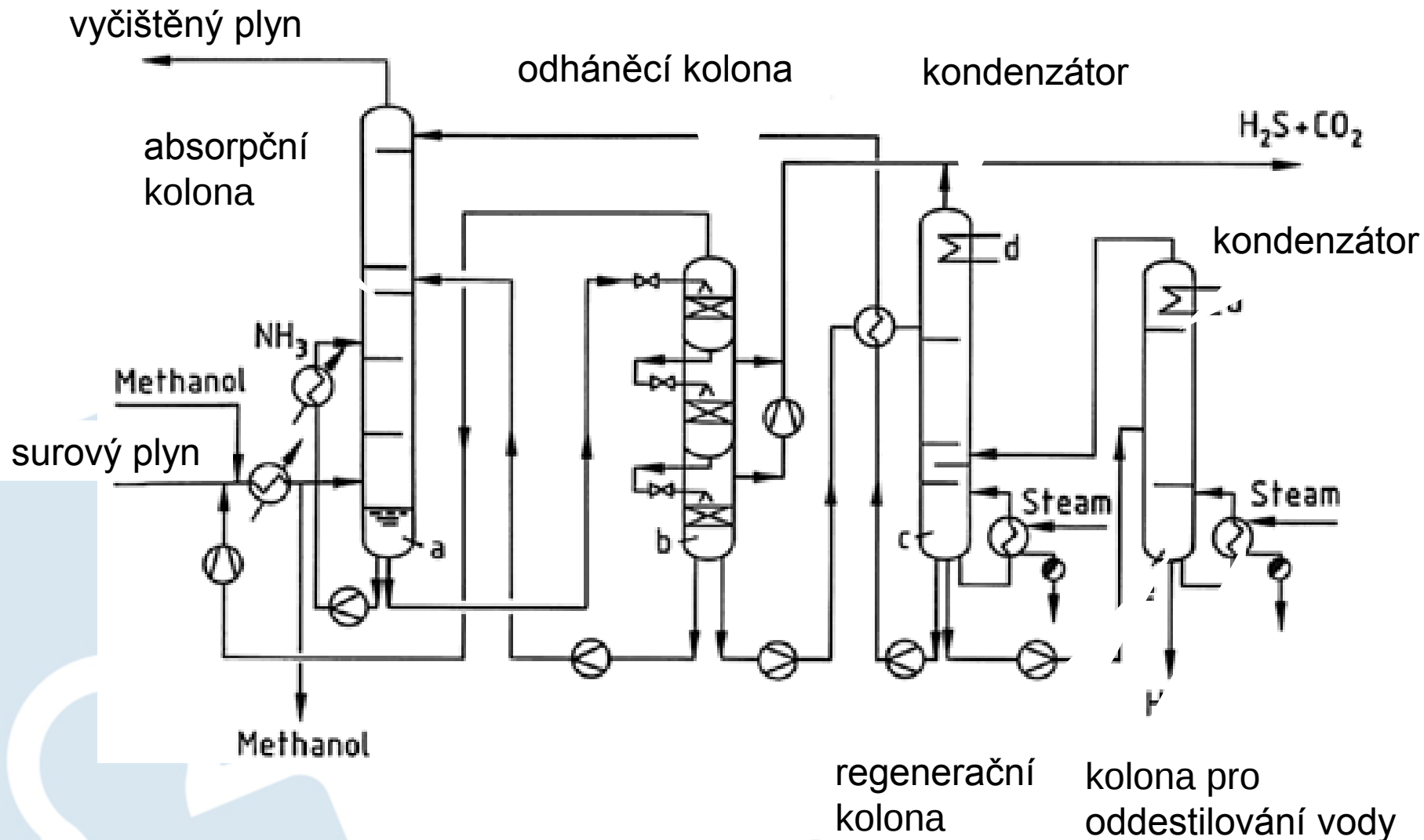
Základní varianta procesu Rectisol

- slouží pro současné odstraňování všech kyselých složek plynu (CO_2 , H_2S)
- methanol přichází spolu s čištěným plynem do spodní části absorpční kolony, kde dochází k absorpci hlavního podílu CO_2 a H_2S
- teplota v dolní části kolony je mínus 10 °C až mínus 30 °C
- zbytek kyselých plynů se odstraňuje v horní části kolony pomocí methanolu podchlazeného na mínus 70 °C, který přitéká z regenerační kolony
- rozpouštěním kyselých plynů se methanol ohřívá o více, než 50 °C; proto je v koloně zařazen okruh čpavkového chlazení
- v odháněcí koloně se uvolní tlak, tím se resorbuje velká část rozpuštěných plynů a methanol se ochladí
- část regenerovaného methanolu se vede zpět do adsorpční kolony, zbytek pak do kolony tepelné regenerace, kde se zahřeje asi na 50 °C a uvolní se zbytek kyselých plynů

- část methanolu z kolony tepelné regenerace se vede do destilační kolony, ve které se oddestilovává voda
- nevýhodou této varianty je skutečnost, že při regeneraci methanolu vzniká směs CO_2 , H_2S a par nižších uhlovodíků, která se obtížně zpracovává
- pro čištění plynu s vysokým obsahem sulfanu byla vyvinuta tzv. selektivní varianta Rectisol, která umožňuje separátní oddělování sulfanu a CO_2



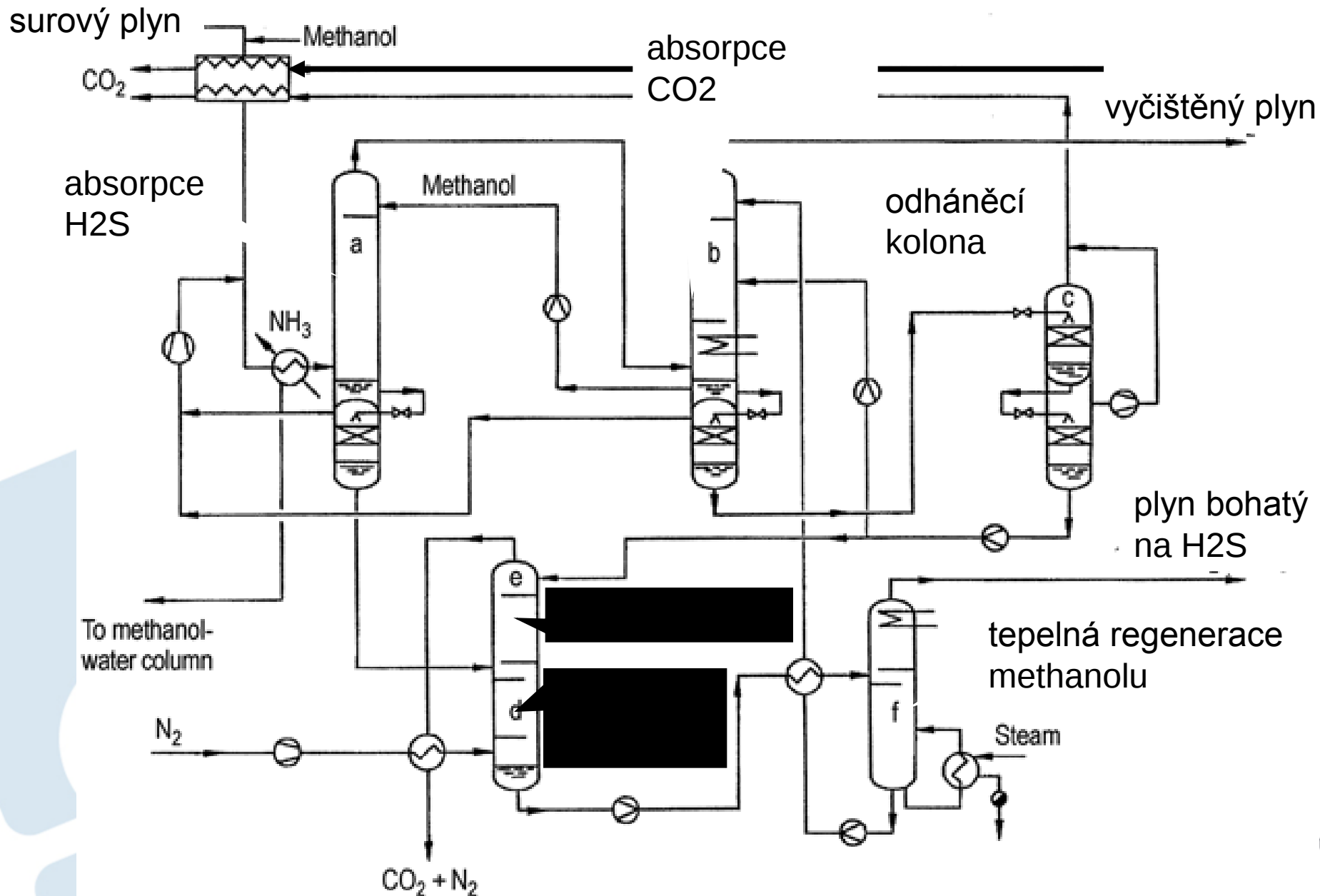
Schéma základní varianty procesu Rectisol



Selektivní varianta procesu Rectisol

- v první absorpční koloně se selektivně odstraňuje H_2S pomocí malého množství tepelně regenerovaného methanolu, který je přesycen CO_2
- methanol nasycený H_2S a CO_2 je veden do stripovací kolony, kde je dusíkem vypuzován CO_2 ;
- methanol nasycený H_2S je veden do kolony tepelné desorpce, kde je po zahřátí resorbován H_2S , který se následně zpracovává (např. procesem Claus na elementární síru)
- CO_2 je z plynu odstraňován v koloně b vypíráním tepelně regenerovaným methanolem
- desorpce CO_2 z methanolu probíhá v odháněcí koloně po snížení tlaku prací kapaliny, zbytek se odstraňuje ve stripovací koloně
- provoz selektivní varianty je ve srovnání se standardní variantou dražší (veškerý methanol prochází tepelnou regenerací), získá se však plyn s vysokým obsahem H_2S , který je možné bez problémů zpracovat

Schéma selektivní varianty procesu Rectisol



Využití plynu vyrobeného z uhlí

- jako svítiplyn k topení, svícení a vaření (v minulosti v Československu, dnes např. v Asii – Čína, Indie)
- jako surovina k výrobě kapalných paliv (JAR, závody Sasol I, Sasol II a Sasol III)
- jako surovina k výrobě vodíku a dalších chemikálií (amoniak, methanol) – Asie, USA
- jako palivo v paroplynovém cyklu – výroba el. energie (např. Sokolovská uhelná, a.s. TP Vřesová)



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Zkapalňování uhlí

- technologické procesy, pomocí kterých se uhlí přeměňuje na kapalná paliva
- při zkapalňování uhlí se zvyšuje podíl vodíku v palivu
- čím více vodíku ze podaří zabudovat do organické hmoty, tím nižší bod varu má vyrobené palivo
- zároveň dochází k oddělení balastních látek (popeloviny, sírné a dusíkaté sloučeniny) – výroba ekologického paliva
- hmotnostní poměr uhlíku a vodíku v různých palivech:

antracit:	31 : 1
černé uhlí:	16 : 1
hnědé uhlí:	12 : 1
ropa:	9 : 1
benzín:	6 : 1
methan:	3 : 1

- cílem procesů zkapalňování uhlí je výroba topného oleje, motorové nafty a benzínu z uhlí; tyto produkty se v současné době vyrábějí hlavně na bázi ropy
- technologie zkapalňování uhlí byly v průmyslovém měřítku poprvé realizovány před a v období druhé sv. války v Německu, kde bylo v provozu několik zařízení. Jedno z nich bylo Němci postaveno také v Záluží u Litvínova a bylo provozováno až do poloviny 60. let minulého století
- první technologie přímého zkapalňování uhlí byla zprovozněna v roce 1927 v Leuně (Bergius proces – IG Farben)
- první technologie nepřímého zkapalňování byla uvedena do provozu v roce 1936 (Fischer-Tropschova syntéza, Ruhrchemie, 1000 tun kap. produktů za rok)
- celková produkce kapalných paliv z uhlí v období 2. sv. války činila asi 2,5 mil. tun za rok
- ve druhé polovině 20. století byly tyto technologie postupně vytlačovány výrobou motorových paliv na bázi ropy, které je levnější a ekologičtější
- v současné době je technologie zkapalňování uhlí využívána v průmyslovém měřítku pouze v JAR (závody Sasol I, Sasol II a Sasol III) kde se vyrábí asi 5 mil. t kapalných paliv za rok



evropský
sociální
fond v ČR



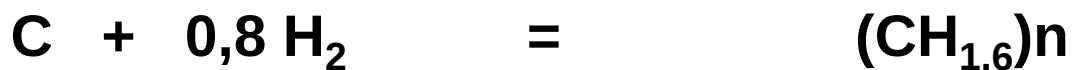
OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

- technologie zkapalňování uhlí jsou však intenzivně vyvíjeny, v pilotním měřítku pracuje celá řada zařízení, hlavně v Evropě a v USA
- předpokládá se, že uhlí bude jedním z paliv, která v budoucnu nahradí ropu
- pro zkapalňovací procesy jsou nejvhodnější uhlí s vysokým obsahem vodíku (hnědá uhlí a lignity) a vysokým obsahem reaktivních macerálových skupin (vitrit, exinit)
- černá uhlí se zkapalňují hůře a poskytují nižší výtěžky kapalných produktů; antracit je pro zkapalňování zcela nevhodný
- výtěžky a složení kapalných produktů závisí především na použité technologii pro zkapalňování, druhu zkapalňovaného uhlí a reakčních podmínkách
- rozlišujeme **technologie přímého a nepřímého zkapalňování uhlí** (přes mezistupeň výroby syntézního plynu zplyněním uhlí)

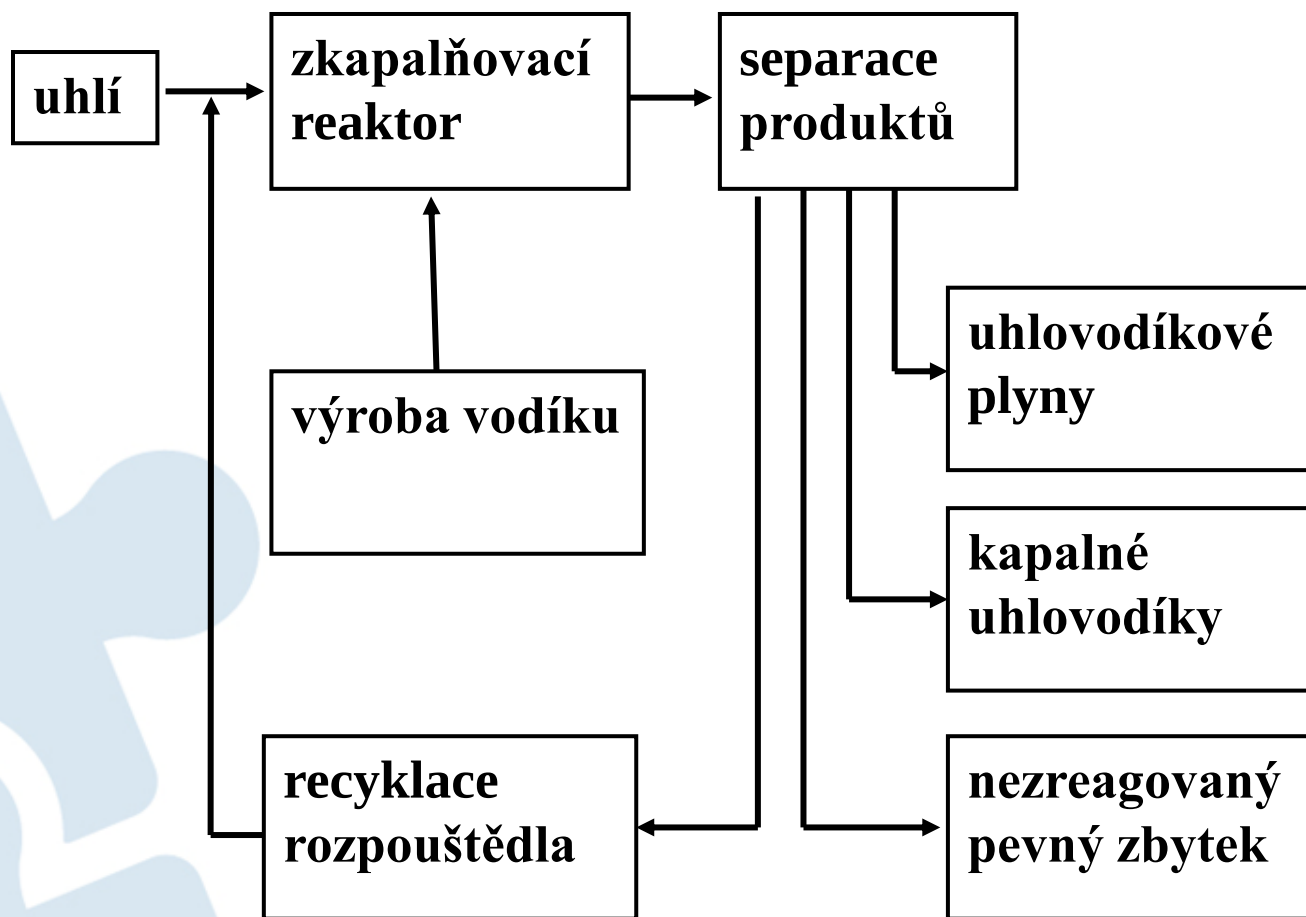
Procesy přímého zkapalňování uhlí

- jsou to procesy, při kterých je vodík dodáván do uhelné hmoty buď přímo z plynné fáze nebo prostřednictvím přenašeče vodíku (tzv. H-donorové rozpouštědlo)
- zjednodušeně lze zkapalňovací proces popsat následující rovnicí:



- vodík dodávaný do uhelné hmoty částečně redukuje také kyslík, síru a dusík obsažené v uhlí

Základní schéma zkapalňovacího procesu



Základní typy procesů přímého zkapalňování uhlí

- **Pyrolýza** – zahřívání uhlí na vysokou teplotu nad 500 °C za nepřístupu vzduchu; dojde k vytěkání prchavé hořlaviny, která po ochlazení poskytuje směs kapalných a plyných produktů. Poskytuje ze všech procesů nejnižší výtěžky kapalných produktů, pracuje bez přívodu vodíku z vnějšího zdroje a bez použití katalyzátorů a zvýšeného tlaku. Nejedná se o typický zkapalňovací proces (hlavním produktem je koks). Např. proces Lurgi – Ruhrgas (SRN).
- **Hydropyrolýza** – zahřívání uhlí na vysokou teplotu v prostředí plynného vodíku bez použití katalyzátoru a zvýšeného tlaku. Teplota až 870 °C. Ve srovnání s pyrolýzou poskytuje vyšší výtěžky kapalných produktů. Např. proces COED (USA).
- **Hydrogenační zkapalňování** – zahřívání uhelné pasty na vysokou teplotu (až 450 °C) za zvýšeného tlaku (až 20 MPa) v prostředí plynného vodíku za použití katalyzátoru. Např. proces H-Coal (USA).

- **Rozpouštědlová extrakce** – zahřívání uhelné pasty na vysokou teplotu (až 450 °C) za zvýšeného tlaku (až 15 MPa) v prostředí H-donorového rozpouštědla (přenášec vodíku), nepoužívají se katalyzátory. Např. proces Exxon (USA).
- **Extrakce v nadkritických podmínkách** – k separaci kapalných uhlovodíků z uhelné hmoty se používají běžná rozpouštědla (např. toluen nebo voda). Extrakce probíhá za teplot a tlaků, které jsou vyšší, než je kritická teplota a kritický tlak daného rozpouštědla. Např. proces NCB (Anglie).

Nepřímé zkapalňování uhlí

- technologické procesy, při kterých se vyrábějí kapaná paliva z uhlí přes mezistupeň výroby plynu (zplynění uhlí)
- plyn ze zplynění uhlí se nejdříve čistí (Rectisol) – odstraní se CO_2 , H_2S a nižší uhlovodíky
- následuje úprava poměru vodík : oxid uhelnatý v plynu
- v dalším stupni probíhá syntéza kapalných uhlovodíků ze syntézního plynu; používají se dvě různé technologie:
 - Fischer-Tropschova syntéza kapalných paliv (poskytuje celé spektrum kapalných produktů)
 - syntéza methanolu (který je možné použít jako palivo, nebo dále přeměnit na benzín procesem MTG – methanol to Gasoline)
- technicky se využívá nepřímé zkapalňování (Fischer-Tropschova syntéza) v JAR (závody Sasol I, Sasol II a Sasol III)
- výroba methanolu ze syntézního plynu je realizována v řadě jednotek na celém světě; počátkem 90. let 20. století byla připravována výstavba jednotky na výrobu methanolu také v Ústí nad Labem, ke stavbě však nakonec nedošlo
- přeměna methanolu na benzín je v průmyslovém měřítku realizována na Novém Zélandu, methanol se však zde nevyrábí na bázi uhlí, nýbrž na bázi zemního plynu



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Popis technologie nepřímého zkapalňování SASOL, JAR

- první závod Sasol I uveden do provozu v roce 1956
- později výroba rozšířena stavbou dvou další identických závodů Sasol II (1977) a Sasol III (1982)
- dnešní produkce pohonných hmot je asi 20 tis. tun za den (6,8 mil. tun za rok), což představuje více, než 30 % spotřeby pohonných hmot v JAR
- kromě pohonných hmot se vyrábí další chemické produkty (alkoholy, ketony, org. kyseliny a další rozpouštědla, síra, amoniak, etylén, propylén, alfa-olefiny, energetické plyny)
- roční spotřeba uhlí ve všech třech závodech dohromady činí asi 46 mil. tun

Popis jednotlivých technologických stupňů Sasol I až III:

- uhlí se nejdříve zplyňuje v pevném loži (generátory Lurgi) kyslíko-parní směsí za tlaku
- vyrobený plyn se následně čistí systémem Rectisol (vypírka podchlazeným methanolem)
- následuje úprava poměru vodík : CO (reakce CO s vodní parou)
- dalším stupněm je konverze syntézního plynu na kapalně uhlovodíky (Fischer-Tropschova syntéza)
- posledním stupněm je rafinace produktů, jejich úprava a separace na výrobky uplatnitelné na trhu (zkapalněný uhlovodíkový plyn, vysokooktanový benzín, nafta, rozpouštědla, olefiny pro petrochemii, další chemikálie)

Zplyňování uhlí v závodech Sasol

- **uhlí se zplyňuje v celkem 72 generátorech Lurgi v pevném loži kyslíko-parní směsí**
- **pracovní tlak generátorů je 30 barů**
- **průměr generátorů je 5 m, výška hlavní nádoby 12 m**
- **surový plyn z generátorů je chlazen a následně vypírán vodou – odstraní se dehet, amoniak, fenoly a další polární org. látky**



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Čištění plynu procesem Rectisol, úprava poměru vodík : CO

- předčištěný plyn se následně čistí procesem Rectisol (selektivní varianta) – vypírka podchlazeným methanolem
- obsah H_2S se sníží pod 40 ppb obsah CO_2 pod 1 %
- z plynu se zároveň odstraňují methan a další plynné uhlovodíky do C_4 , které se zpracovávají na energeticky využitelné plyny
- vyčištěný plyn obsahuje jako hlavní složky vodík a oxid uhelnatý
- dále je nutné upravit poměr vodík : CO v plynu na hodnotu mezi 1,7 a 2,5;
- úprava se provádí reakcí CO s vodní parou podle rovnice:
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
- reakce probíhá v trubkových katalytických reaktorech za použití katalyzátoru Cu/oxidy Cr při teplotách 230 – 350 °C a tlaku 3 MPa
- plyn s upraveným poměrem vodík : CO se používá k syntéze kapalných uhlovodíků

Konverze syntézního plynu na kapalné uhlovodíky

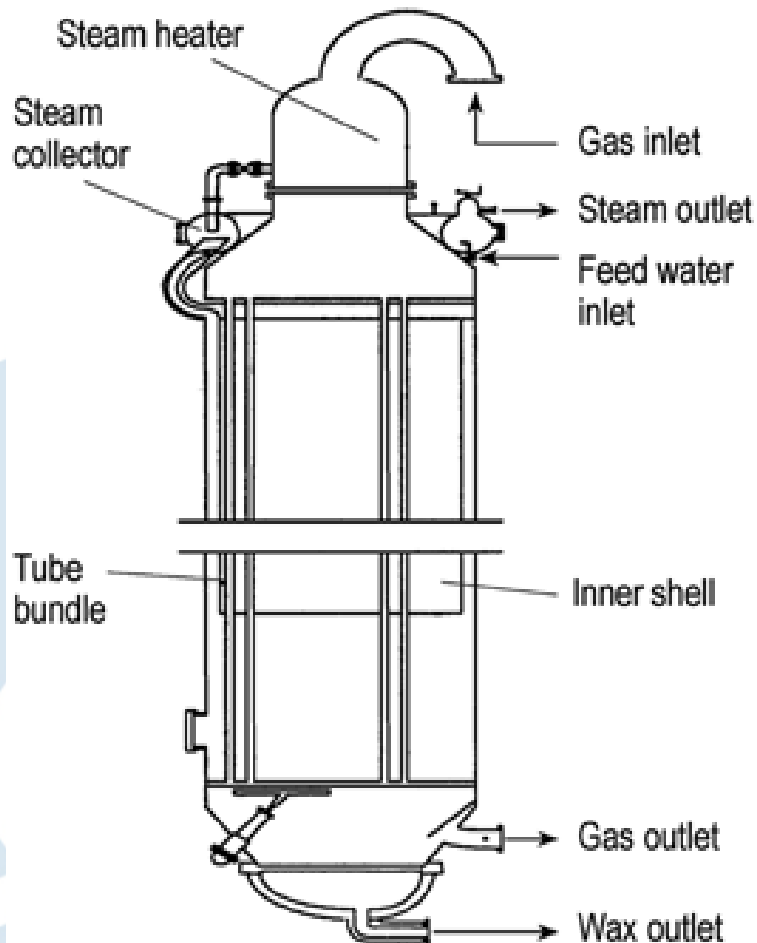
Fischer-Tropschova syntéza

- používá se několik typů katalytických reaktorů různé konstrukce; jednotlivé typy reaktorů poskytují různé spektra reakčních produktů
- v závodě Sasol I jsou použity tzv. ARGE reaktory – trubkové reaktory s náplní katalyzátoru uvnitř trubek
- pracovní teplota těchto reaktorů je 220 – 250 °C, pracovní tlak 2,5 – 4,5 MPa
- jako katalyzátor se používají oxidy železa dotované mědí a draslíkem
- je dosahováno 60 – 90 % konverze plynu na kapalné produkty a uhlovodíkové plyny
- probíhající reakce jsou exotermní, reaktory se chladí vodou, vyrábí se vodní pára

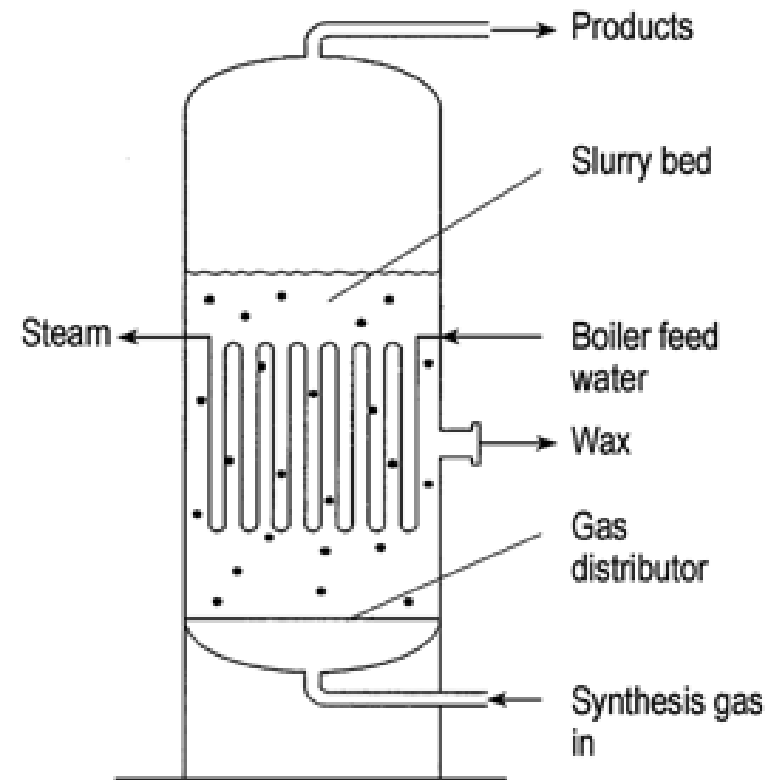
- **dalším typem reaktorů v závodě Sasol I jsou tzv. slurry reaktory**
- **jedná se o novější typ reaktoru, který je používán od roku 1993**
- **je to nádoba naplněna roztaveným parafinem obsahujícím jemně dispergovaný katalyzátor**
- **syntézní plyn bublá roztavenou lázní, ve které dochází k přeměně na kapalně uhlovodíky**
- **reakční podmínky jsou stejné, jako u reaktorů ARGE**
- **vznikající teplo je odváděno chladícím hadem procházejícím lázní roztaveného parafinu**
- **k chlazení reaktoru se používá voda, vyrábí se vodní pára**

Schématické znázornění reaktorů ARGE a SLURRY - Sasol I

ARGE TFB reactor



Sasol slurry phase reactor

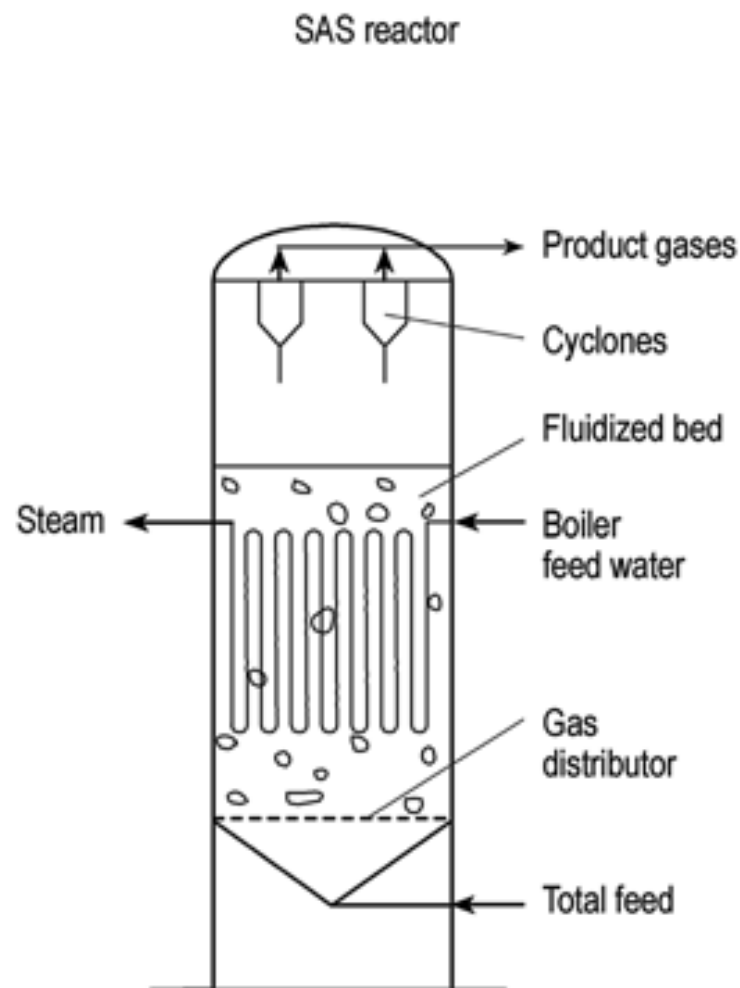
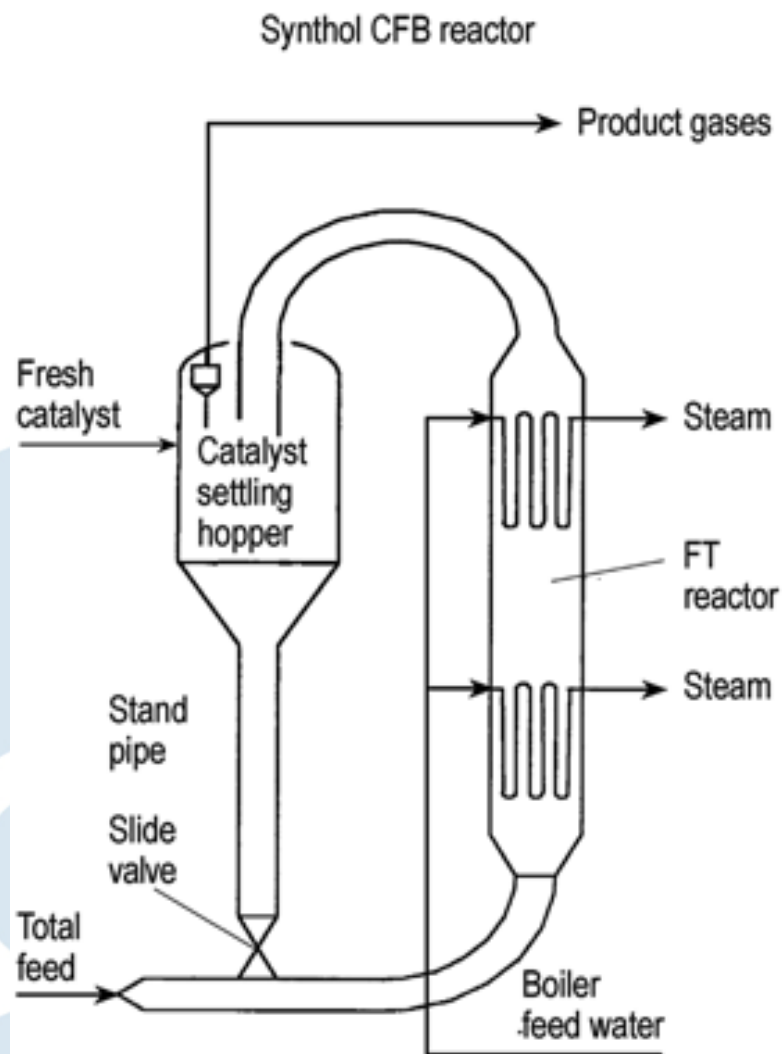


Závody Sasol II a Sasol III

- jsou to dva identické závody uvedené do provozu v letech 1977 a 1982
- pro Fischer-Tropschovu syntézu jsou zde použity tzv. Synthol reaktory (fluidní reaktory s cirkulující vrstvou katalyzátoru)
- tyto reaktory poskytují ve srovnání s reaktory ARGE a SLURRY vyšší výtěžky kapalných uhlovodíků a mají mnohem větší výkon
- je dosahováno asi 85 % konverze plynu na kapalně produkty
- pracovní teplota těchto reaktorů je 330 – 350 °C, pracovní tlak 2,5 MPa
- používá se stejný katalyzátor, jako v závodě Sasol I
- nově byly vyvinuty tzv. SAS reaktory (Sasol Advanced Synthol), které poskytují stejné spektrum produktů, jsou však levnější a pracují s vyšší efektivitou

Schématické znázornění reaktorů

Synthol a SAS - závody Sasol II a Sasol III



Složení produktů v závodech Sasol

Produkt	SASOL I		SASOL II a III	
	ARGE	Slurry	Synthol	SAS
CH ₄	2	5	10	11
uhlov. plyny C ₂ – C ₄ :	11	14	29	29
C ₅ – C ₁₁ , (benzín)	18	22	40	37
C ₁₂ – C ₁₈ , (nafta)	14	15	7	11
C ₁₉ – C ₂₃ (lehké vosky)	7	6	4	3
C ₂₄ – C ₃₅ , (střední vosky)	20	17	4	3
C ₃₅ , (tvrdé vosky)	25	18	—	—
další chemikálie	3	3	6	6

Energetická účinnost procesu zkapalňování

- udává, jaký podíl energie vložené do procesu v uhlí vystupuje v produktech
- zbytek je energie, která se spotřebuje na přeměnu uhlí na jednotlivé produkty a energie, které odejde v podobě ztrát

Údaje pro postup nepřímého zkapalňování uhlí:

- | | |
|------------------------------|---------------|
| • uhlí: | 100 % energie |
| • výstup plynu z generátoru: | 74 % |
| • čištění plynu Rectisol | 63 % |
| • úprava poměru vodík : CO: | 62 % |
| • surové produkty: | 45 % |
| • rafinované produkty: | 41 % |

Ekonomické zhodnocení výroby kapalných paliv z uhlí v závodech Sasol (rok 1999)

- výrobní náklady bez započtení kapitálových nákladů jsou 18 USD/barel
- srovnatelné náklady na zpracování ropy v moderních rafinériích činily ve stejném roce 16 USD/barel

Rozdíly výroby kap. paliv z uhlí oproti klasickým rafinériím:

- kapitálové investice do výrobního zařízení jsou mnohem vyšší a jejich návratnost je tedy delší
- výroba je ekonomicky konkurenceschopná, pokud jsou současně vyráběny další hodnotné produkty, jako jsou ethylen, propylen, alfa olefiny, alkoholy a další chemikálie



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz