

Historie zpracování mosteckého hnědého uhlí

Geschichte der Braunkohleverarbeitung

Die Kohle gehört traditionell zu den wichtigsten Energieträgern. Sie kann ausgenutzt werden durch direkte Verbrennung, oder für Weiterverarbeitung. Dies kann zur Verwertung der Kohle als eines chemischen Rohstoffes führen. Die Art der Kohlenutzung hängt von der Erreichbarkeit und Preisen der Kohle und anderen alternativen Energieträgern ab, vor allem des Rohöls.

Im Beitrag wird die Entwicklung der Braunkohleverarbeitung und -nutzung aus dem Nordböhmischem Braunkohlebecken dargestellt, besonders in dem Zeitraum, wo die Braunkohle nicht nur als Brennstoff genutzt wurde, sondern auch als Rohstoff für die Produktion von Chemiehalbprodukten, bzw. synthetisches Benzin als Ersatz der aus Rohöl produzierten Benzinen. Verschiedene Prinzipien der Braunkohleverarbeitung werden hier dargestellt, die überwiegend auf Tieftemperaturverkokung und anschließendem weiteren Verarbeitung und Veredelung der entstehenden Produkte basieren, die in vergangenen 80er Jahren in der Region Most genutzt wurden. Diese Verfahren wechselten in Abhängigkeit auf momentane Struktur- und Qualitätsanforderungen von hergestellten Produkten und mit Hinsicht auf die technologische Entwicklung auf diesem Gebiet. Der größte Aufschwung erlebte die Verarbeitungsindustrie in 30er, 40er und 50er Jahren des 20. Jahrhunderts, wann die größte Nachfrage nach Braunkohlenprodukten bestand, sei schon aus den Preisgründen oder wegen der Nichterreichbarkeit anderer Rohstoffe, überwiegend des Rohöls.

History of processing brown coal

Traditionally, coal belongs to the most important sources of energy. It may be utilized either by direct combustion or for next processing. It may lead to the evaluation of coal as a chemical raw material. The way of utilization of coal depends on the availability and prices of coal and other alternative sources, predominantly of crude oil.

The article describes the development of processing and utilization of brown coal from the locality of the North-Bohemian Brown Coal Basin, mainly at the time when coal was used not only as a fuel, but also as a raw material for the production of chemical semi-products, or if need be, synthetic gasoline as a substitution of gasoline made of crude oil. There are being described various principles of processing brown coal predominantly based on low-temperature carbonization and subsequent next processing and refining risen products used in the region of Most in the course of the past 80's. These procedures were being changed in dependence upon immediate requirements for the structure and quality of products made and with respect to technological development in this field. The processing industry lived through the biggest boom in the 30's, 40's and 50's of the 20th century when there was the highest demand for brown coal products, either for the reasons of price or the availability of other raw materials, predominantly of crude oil.

Из истории обработки бурого угля

Уголь уже традиционно принадлежит к важнейшим источникам энергии. Его можно использовать либо непосредственно сжиганием, либо для дальнейшей обработки, которая может принести утилизацию угля в качестве ценного химического сырья. Способ использования угля зависит от доступности и цен угля и других альтернативных источников, прежде всего нефти.

В статье описывается развитие обработки и использования бурого угля из Северочешского буроугольного бассейна, именно в период времени, когда бурый уголь использовался не только как топливо, но и как сырье для производства химических полупродуктов, или же синтетического бензина в качестве субститута бензинов на базе нефти. Проводятся различные, используемые в период последних 80 лет, принципы переработки бурого угля, основанные преимущественно на карбонизации при низких температурах и последующей

обработке и обогащению возникших продуктов. Методы подвергались изменениям в зависимости от актуальных требований к структуре и качеству изготавливаемых продуктов и с учетом технологического развития в данной области. Самого крупного размаха промышленность угля переработки достигла в 30-ых, 40-ых и 50-ых годах XX-ого века, когда проявлялся максимальный спрос на продукты из бурого угля - причем причины этого бума заключались либо в цене либо в доступности другого сырья, главным образом нефти.

Historie zpracování mosteckého hnědého uhlí
Uhlí patří již tradičně k nejdůležitějším energetickým zdrojům. Může být využíváno buď přímým spalováním, nebo k dalšímu zpracování. To může vést ke zhodnocení uhlí jako chemické suroviny. Způsob využití uhlí závisí na dostupnosti a cenách uhlí a jiných alternativních zdrojů, převážně ropy.

Článek popisuje vývoj zpracovávání a využití hnědého uhlí z oblasti severočeské hnědouhelné pánve, zejména v období, kdy se hnědé uhlí používalo nejen jako palivo, ale i jako surovina pro výrobu chemických poloproduktů, případně syntetického benzínu jakožto náhrady benzinů vyráběných z ropy. Jsou zde popisovány různé principy zpracování hnědého uhlí, založené převážně na nízkoteplotní karbonizaci a následném dalším zpracovávání a zušlechťování vzniklých produktů, používané v průběhu minulých 80 let na Mostecku. Tyto postupy se měnily v závislosti na momentálních požadavcích na strukturu a kvalitu vyráběných produktů a s ohledem na technologický vývoj v této oblasti. Největší rozmach zažil zpracovatelský průmysl v třicátých, čtyřicátých a padesátých letech 20. století, kdy byla největší poptávka po produktech z hnědého uhlí, ať už z důvodů ceny či dostupnosti jiných surovin, převážně ropy.

1. Úvod

Uhlí patří k nejdůležitějším energetickým zdrojům, rozsah a způsob jeho využívání je však těsně spjat s ostatními rozhodujícími zdroji a závisí na jejich dostupnosti, cenové úrovni a dalších technologických a technických podmínkách zpracování. Do začátku II. světové války byly uhlím pokrývány rozhodující energetické potřeby lidstva. Kromě běžného spalování bylo uhlí využíváno k hlubšímu zpracování a zhodnocení, včetně výroby pohonných hmot.

Po skončení druhé světové války mělo tehdejší Československo díky převzaté německé technologii světovou úroveň ve zpracování uhlí a syntetické výrobě motorových paliv. Stačilo několik milionů tun zpracovávaného uhlí ročně, aby až do 60. let minulého století tato technologie činila zemi nezávislou na dovozu ropy. Vyráběný benzín byl sice asi 2,5x dražší než benzín vyrobený z ropy, ale je nutné si uvědomit, že cena barelu ropy tehdy nepřesahovala 2 USD. Československo proto zastavilo výrobu motorových paliv z uhlí a přešlo na výrobu z dovážené sovětské ropy.

V poválečném období bylo uhlí postupně nahrazováno ropou a zemním plynem, které byly dostupné, velmi levné a navíc bezpopelnaté a výhřevnější. Vzniklo všeobecné mínění, že uhlí je méně hodnotný zdroj energie než ostatní fosilní paliva a hodí se pouze ke spalování.

2. Uhlí jako chemická surovina

Uhlí se již dlouhou dobu používá nejen jako fosilní palivo, ale také jako surovina pro chemický průmysl. Od 50. let však bylo uhlí postupně nahrazováno zemním plynem a ropou a od 70. let jsou vyráběny nejdůležitější suroviny průmyslu organické chemie a klíčové produkty anorganických technologií převážně z ropy, jedná se např. o výrobu vodíku, oxidu uhelnatého, olefinů, parafinů, aromatických uhlovodíků a ze syntézního plynu vyráběné metanol a čpavek.

V současné době jsou ropa a zemní plyn nejpoužívanějšími fosilními palivy a uspokojují více než 50 % světové poptávky po energiích, i když je třeba připomenout, že známé a využitelné zásoby ropy představují pouze 10 % známých světových zásob uhlí.

Přechod od uhlí k ropě jako zdroji surovin v chemickém průmyslu byl ještě mnohem drastičtější než v energetice. Ačkoliv organický chemický průmysl byl původně založen na výrobcích z uhlí (dehtová barviva, farmaceutické výrobky), v polovině dvacátého století převážily výhody kapalného a plynného stavu ropy a zemního plynu nad uhlím. Vzhledem k vyššímu obsahu vodíku byly ropa a zemní plyn zpočátku využívány při výrobě syntézního plynu a později, s rozvojem polymerní chemie, k výrobě nižších olefinů a aromatických sloučenin. Na uhlí zbyla role zdroje aromatických látek (vedlejších produktů výroby koksu) a speciálních uhlíkatých látek s nízkým obsahem vodíku. Z toho důvodu je chemický průmysl mnohem zřetelněji závislý na ropě jako surovině než energetika. Dokonce i kdyby bylo možné k výrobě většiny energie využít jaderné zdroje, závislost průmyslu na ropě by se snížila pouze nepatrně, neboť by zůstala nezměněna průmyslová poptávka po surovinách.

3. Historie chemického zpracování hnědého uhlí v ČR

Naleziště hnědého uhlí v pánvi pod Krušnými horami v severozápadních Čechách vedlo Německo po okupaci naší země k projekci a výstavbě jednoho z posledních hydrogenačních závodů, kterých bylo uvedeno do provozu již před druhou světovou válkou v celém Německu celkem osm. Podstatou jejich technologie byla vysokotlaká hydrogenace černých nebo hnědých uhlí, případně uhelných dehtů na benzín, zvláště letecký, potřebný především pro válečné účely. Dalšími hlavními výrobky byly autobenzíny, zkapalněné topné plyny, motorová nafta, později i tryskový petrolej a vedlejšími produkty zejména jednomocné a dvojmocné fenoly [1,2].

V průběhu patnácti let, tj. od roku 1927 do roku 1942, byla uvedena do provozu nová, složitá, nikde předtím nevyzkoušená vysokotlaká hydrogenační technologie, která při nedostatku vlastní ropy měla Německu zaručit dostatek pohonných hmot, zejména pro vojenskou techniku. V průběhu této doby bylo v Německu vystavěno zmíněných osm hydrogenačních závodů. První byl uveden do provozu již v roce 1927 v Leuně o kapacitě 100 kt/rok leteckého benzínu. V roce 1939 pak tyto závody produkovaly 1,3 milionu tun benzínu. Jediný podobný neněmecký závod vznikl před válkou v anglickém Billinghamu a zpracovávalo se v něm tlakovou hydrogenací anglické černé uhlí.

V té době byla vyvinuta další technologie a uvedeny do provozu výrobní jednotky, vyrábějící ze syntézního plynu, obsahujícího oxid uhelnatý a vodík, postupem

Fischer – Tropsch, zejména na kobaltových katalyzátorech za atmosférického tlaku a na železných katalyzátorech při zvýšeném tlaku, kapalně, převážně parafinické uhlovodíky.

Hydrogenační technologie zpracování fosilních paliv na benzín vycházela z prvních poznatků o zkapalnění uhlí působením vodíku pod tlakem, poprvé vyzkoušené francouzským profesorem Marcelinem Berthelotem v roce 1872 vodíkem „ve stavu zrodu“. Na počátku dvacátého století pak navázal na tyto práce Friedrich Bergius, který odzkoušel tlakovou hydrogenaci molekulárním vodíkem a později pro tento účel byly vyvinuty také první katalyzátory. Při realizaci u firmy BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) po první světové válce se ukázalo, že je nezbytné použít síře odolné katalyzátory a rozdělit tlakovou přeměnu vysokovroucích kapalných podílů, vznikajících z uhelné hmoty, do několika technologických stupňů. Byly tak získávány větší výtěžky produktů analogické benzínům a motorové naftě, které byly potřebné zejména pro pohon zážehových a vznětových motorů, pohánějících motorová vozidla, vyráběná v té době ve stále větších sériích.

V prvním stupni hydrogenace (tzv. těžké fázi) se z práškového uhlí nebo z dehtových zbytků, vroucích nad 320°C, získával štěpením za přítomnosti vodíku a jemně rozptýleného práškového katalyzátoru v kapalně fázi produkt, obsahující cca 50 % podílů vroucích do 320°C, které se destilačně oddělily od zbytku. Tento zbytek a katalyzátor recirkulovaly znovu do jednotky těžké fáze a destilát do 320°C se destiloval na benzín vroucí do 220°C, který se po odfenolování vedl do jednotky druhého stupně.

Dehtový destilát bylo nutné zbavit až 30 % neuhlovodíkových podílů katalytickou hydrogenační rafinací ve druhém stupni (v tzv. střední fázi) na pevně uloženém heterogenním katalyzátoru. Získávaný produkt byl již velmi podobný směsi benzínu, petroleje a motorové nafty z ropy. Neobsahoval prakticky žádné nenasyčené uhlovodíky, ani sirné, dusíkaté a kyslíkaté sloučeniny. Obsah aromatů byl snížen na 5 až 15 % hm a nedocházelo zde prakticky k žádnému štěpení.

Ve třetím stupni (tzv. lehká fáze) se pak dalším hydrokrakovacím postupem na jiném, také pevně uloženém katalyzátoru, upravoval poměr mezi benzínem a středními destiláty, přičemž se oba výrobky navíc zkvalitňovaly současnou isomerizací alkanů a cyklanů.

Všechny tři stupně pracovaly při tlaku 20 – 70 MPa a při zvýšených teplotách 300 – 500°C za přítomnosti katalyzátorů, které prošly postupně hlubokým zdokonalovacím vývojem. Duchovním otcem hydrogenačních katalyzátorů, zejména molybdenových a wolframových, ale také několikastupňových technologických hydrogenačních postupů byl Mathias Pier z německé firmy IG Farben.

Další dodatečně vyvinutou technologií, produkující vysokooktanové aromatické benzíny, byl postup nazvaný hydroformování, při němž se pod tlakem 5 – 6 MPa přeměňovaly cyklické dehtové benzíny, získané hydrogenací, na aromatické uhlovodíky, zejména benzen až trimetylbenzeny. Produkt se míchal s isoparafinickými frakcemi lehké fáze na kvalitní letecké benzíny.

Závod v Záluží u Mostu s názvem Sudetenlandische Treibstoffwerke A.G. byl posledním z hydrogenačních závodů vyprojektovaných německými technikami v letech 1927 – 1942.

Ihned po vstupu Němců do českého pohraničí v říjnu roku 1938 vznikla společnost SUBAG s největším akcionářem, mamutím koncernem Hermann Göring

Werke. Bylo rozhodnuto o výstavbě hydrogenačního závodu v oblasti Mostecká, zpracovávajícím mostecké hnědé uhlí. Již v roce 1938 byly zahájeny měřické práce a slavnostní výkop byl proveden 5.5.1939 K. Henleinem. V závodě se mělo zpracovávat 6,6 milionů tun uhlí a vyrábět 670 tisíc tun pohonných hmot. V další, poválečné fázi se očekávalo 100 % zvýšení výroby. Plánovalo se postavení 80 karbonizačních pecí, výroba vodíku, 16 hydrogenačních komor, jednotky destilací, elektrárna, teplárna a kyslíkárna. Stavební práce začaly velmi rychle a do roku 1942 zde pracovalo přes 30 tisíc zaměstnanců různých národností. První benzín byl vyroben 15. 12. 1942 a surovinou bylo uhlí ze severočeských dolů Herkules, Kolumbus, Quido a dalších. Výroba vodíku byla uvedena do provozu začátkem roku 1943 stejně jako kyslíkárna, v té době největší v Evropě. Začala se vyrábět i motorová nafta a svítiplyn. V září 1943 pracovaly již naplno komory všech fází. V závodě se v roce 1943 již zpracovávalo ročně 280-360 kt hnědouhelných dehtů, získaných nízkotepeelnou karbonizací mosteckých hnědých uhlí v Lurgi pecích s přímým ohřevem spaliny, uvedených do provozu již v roce 1941. Provoz trval až do dubna 1944, první spojenecký nálet se uskutečnil 12.5.1944 a na závod dopadlo 1650 pum o váze 50-200 kg. Přes protiletdeckou ochranu se uskutečnilo celkem 19 úspěšných náletů. Spojenci a 16. 1. 1945 byl definitivně závod vyrazen z provozu a pokračovaly pouze úklidové práce. V roce 1945 byla přesto na území závodu zahájena výstavba dvou dalších jednotek, zařazených do klasické hydrogenační technologie, a to 150 kt hydroforming a 24 kt alkylace. V dubnu 1945 zde pracovalo ještě 15 000 zaměstnanců a 8. 5. 1945 sovětské jednotky osvobodily závod.

I když se poválečná výroba benzínu novou progresivní technologií dařila, specifické vlastnosti mosteckých uhlí způsobovaly již tehdy závažné problémy ve výrobě, které se nepodařilo během války vyřešit. Přes řadu těžkých leteckých náletů v letech 1944-1945 byl mostecký hydrogenační závod na konci války po krátkém čase schopen opět omezeného provozu a již 3. 6. 1945 byl vyroben první benzín a 5. 6. 1945 byl předán závod československému státu v rámci národní správy. V závěru roku 1945 zde pracovalo již 2 100 zaměstnanců a bylo vyrobeno 49 000 t motorových paliv. Přes poruchy a nedostatek odborníků byly zahájeny také vývojové práce na rozšíření výroby na 300 kt motorových paliv, na výrobu fenolů a uvažovalo se již i o výrobě čpavku a metanolu. V roce 1946 se již vyrobilo 130 000 t pohonných hmot, z čehož bylo 60 % autobenzínu, 25 % motorové nafty a zbytek petrolej a kapalně uhlovodíkové plyny. Na začátku padesátých let se výroba v záložském podniku zcela stabilizovala a na deseti jednotkách hydrogenace a dehydrogenace se tehdy vyráběly z dehtů kapalně pohonné hmoty pro celou Československou republiku. Dále se vyráběly technické benzíny, letecký benzín 87 a začal se vyrábět tryskový petrolej.

Technologické schéma zahrnovalo zpracování kvalitního mosteckého uhlí, těženého převážně na rozsáhlých povrchových lomech Obránců míru, Československé armády a dalších [10]. Uhlí se třídilo na tři frakce podle velikosti zrna. Nejjemnější prach do 5 mm se používal pro výrobu páry a elektrické energie v závodní teplárně. Střední frakce, 5-20 mm, se zplyňovala moderním způsobem s kyslíkem a vodní parou pod tlakem 2,0 MPa v tlakových generátorech systému Lurgi. Vzniklý svítiplyn byl velmi kvalitním výrobkem se spalným teplem okolo 16 kJ/m³. Frakce s největším zrnem 20-80 mm se karbonizovala ve vysokokapacitních pecích Lurgi přímým ohřevem spaliny. Při teplotě 650°C se získávalo z uhlí asi 12 % hmot. dehtových frakcí. Z původních 60 pecí pracovalo trvale okolo 50 a získávalo se denně zhruba 1000 tun dehtu. K tomuto dehtu byly přidávány hnědouhelné dehty, získávané z českých beztlakových plynáren a později také z dalších severočeských tlakových plynáren Úžín

(Ústí n./L.) a Vřesová. K dispozici tak bylo v průběhu let 1945-1965 až 500 kt/rok dehtů, z čehož asi 70 % bylo z karbonizací hnědého uhlí v pecích Lurgi, které byly v provozu až do roku 1972.

Mostecké hnědouhelné dehty byly bohaté na fenoly, zvl. fenol, kresoly a xylenoly. Z dehtového destilátu vroucího do 320°C se izolovala ještě frakce do 230°C, z níž se extrakcí louhem sodným a karbonizací oxidem uhličitým vyráběly směsi fenolů a z nich technické fenolické produkty – fenol, kresoly a xylenoly. Paralelně se zpracovávaly i karbonizační vody, z nichž se získával zejména pyrokatechin a jeho homology. Odfenolovaný uhlovodíkový řez do 230°C se vracel do suroviny střední fáze.

Autobenzíny se začaly v padesátých letech ethylizovat dováženým tetraethylolovem, výrobky sloužily pro tehdejší nízkokompresní osobní automobily i pro dieselové motory nákladních vozů a autobusů a pro trysková letadla. V průběhu let oktanová čísla autobenzínů stoupala od poválečných 64 na 77 a 84 (Normál a Speciál) a pak postupně na evropskou úroveň. Letecké benzíny ztrácely v mírové době postupně svůj význam a byly až do konce šedesátých let vyráběny postupem vycházejícím z původní německé receptury. Ta spočívala v míchání izoparafinické frakce z lehké fáze vroucí do 100°C a těžší aromatické frakce hydroformingu zhruba v poměru 1:1. Přitom vznikl neethylizovaný letecký benzín s oktanovým číslem 78 a z něho pak vysokoethylizovaný benzín 95. Obě frakce se získávaly v dalších dvou dodatečných hydrogenačních zařízeních štěpením pod tlakem vodíku na lehké fázi, nazvané také benzinace a na tzv. DHD (Druckdehydrierung) jednotkách, kde se prováděla katalytická dehydrogenace cyklanů pod tlakem vodíku, tj. hydroformování.

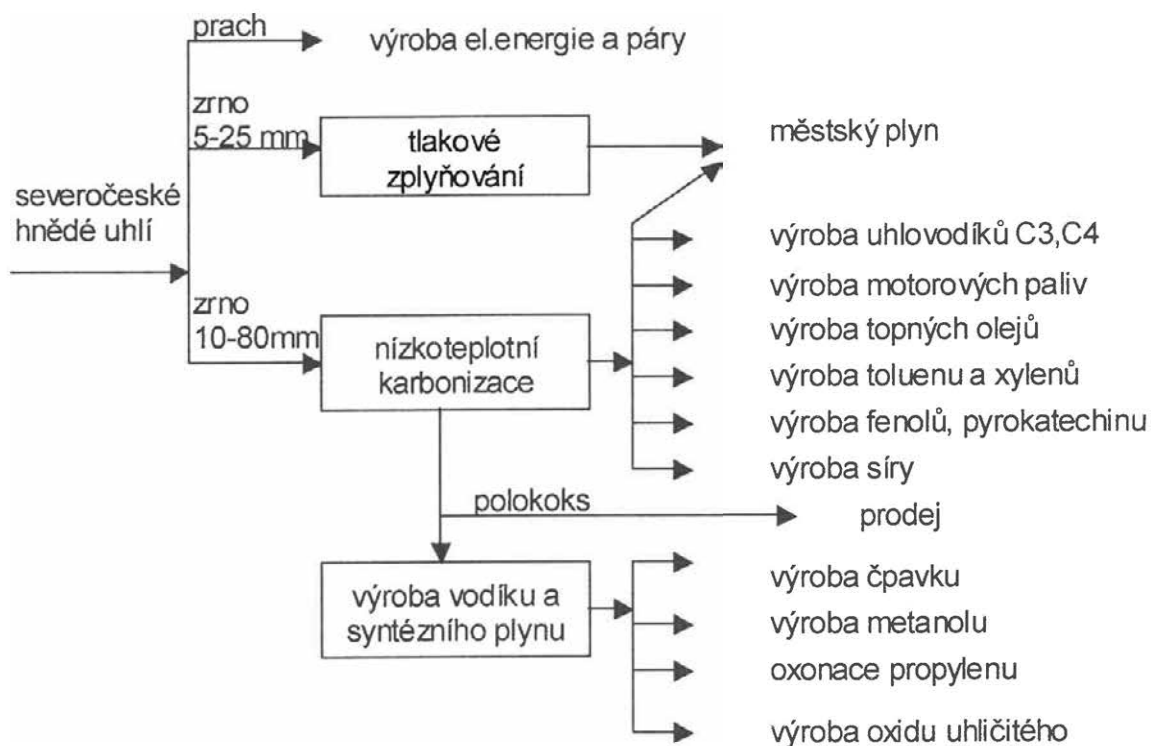
V provozu závodu v Záluží se musela ihned po válce řešit celá řada problémů, jejichž původ pocházel především z charakteru mosteckého uhlí. Dehty vznikající nízkoteplnou karbonizací tohoto hnědého uhlí byly aromatičtější, obsahovaly tuhé uhelné částičky ve formě prachu a byly bohaté vysokomolekulárními asfalteny. Také obsah kyslíkatých a dusíkatých derivátů byl vyšší než u dehtů ze saských hnědých uhlí. Navíc se do dehtů dostávaly zvláště koncem padesátých let organické sloučeniny arsenu v koncentracích až stovek ppm, které pocházely z arsenopyritů v uhlí těženém v nových lokalitách. Důsledkem byly kratší pracovní periody komor těžké fáze při hydrogenaci dehtových zbytků, zhoršené odbourávání asfaltenů hydrogenací na oleje, vysoká spotřeba katalyzátoru na bázi železa a zanášení výměníků tepla. Ve druhém stupni pak docházelo k rychlému zanášení pevně uloženého katalyzátoru až na několik % arsenem. Také při benzinaci na lehké fázi se wolframdisulfidový katalyzátor rychleji dezaktivoval zbytky neodstraněných dusíkatých organických zásad, jichž obsahoval dehtový destilát 5x více než u saských dehtů.

Ekonomičnost výroby benzínu z dehtů vzhledem k nízké ceně ropy na světových trzích se stávala na konci padesátých let stále problematičtější, neboť údržba vysokotlakého zařízení z vysoce legovaných ocelí, vysoká spotřeba vodíku, ztráty zplyněním a vysoká energetická náročnost byly při srovnání se zpracováním dodávaných typů ropy neúměrně vysoké. Ekonomickým rozbohem na začátku šedesátých let se dospělo k rozhodnutí zásadní změny dehtové surovinové základny na ropu, jejíž zpracovávání množství bylo již v roce 1956 vyšší než množství všech dehtů a v roce 1961 již bylo trojnásobné.

Postupně byla odstavena nejnákladnější hydrogenace dehtových zbytků v těžké fázi v roce 1963, byl omezen řez dehtových destilátů nejprve na 280°C a později na 225°C, přičemž se ještě tento lehký řez zbavoval cca 30 % jednomocných fenolů

extrakcí louhem sodným. Fenoly se potom získávaly destilací na výrobně tzv. vedlejších produktů. Dehtové zbytky nad 225°C, pocházející po odstavení karbonizace z dehtů získaných z tuzemských plynáren, se pak dlouhodobě využívaly jako nízkosírné oleje, neboť ropné zbytky pocházející z dodávané sovětské ropy byly několikanásobně bohatší na síru. Také na spotřebu vodíku náročné hydrogenační štěpení v lehké fázi bylo v roce 1971 odstaveno. V roce 1972 byla odstavena také karbonizace uhlí a výroba karbonizačního dehtu. Současně byla ukončena výroba vodíku z polokoksu ve Winklerových generátorech. Dále byly zpracovávány jen dovážené dehty tuzemské i zahraniční.

Koncepční schéma zhodnocení hnědého uhlí v Chemických závodech Záluží je znázorněno na obr. 1.



Literatura

1. Markvart J.: Počátky výroby syntetických paliv v Čechách, Sborník ČSVTS, 1973
2. Mostecký J., Včelák V.: Zhodnocení a chemické využití uhlí, Sborník VŠCHT D37, 1977
3. Kimura H.: Journal CA 51, 32450, 2000
4. Van Heek K.H.: Erdol und Kohle, Erdgas 116 (1), 34, 2000
5. Feldmann H.F.: Journal CA 51, 159603, 1996
6. Chen Y. a spol.: Journal CA 51, 294382, 1997
7. Van Heek K.H.: Fuel 79 (1), 1, 1999
8. Zielinski H.: Chemik 53 (1), 13, 2000
9. Golovin G.S. a spol.: Chim. Tverd. Topl. 5, 26, 1996
10. Novák V. a spol.: Zpracování nízkoteplotních dehtů na motorová paliva v CHZ ČSSP po roce 1945, 26. seminář o historii chemického průmyslu ČSSR, Sborník 1987