

Hydrogenace hnědouhelného dehtu

Ing. Marcela Šafářová, Ph.D., Jaroslav Kusý, Ing. Lukáš Anděl

Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most, safarova@vuhu.cz

Přijato: 12. 2. 2010, recenzováno: 18. 2. a 24. 2. 2010

Abstrakt

Příspěvek podává přehled o laboratorních experimentech hydrogenace hnědouhelného dehtu jako vedlejšího produktu pyrolýzy hnědého uhlí, které byly realizovány v tlakovém reaktoru při teplotě 300 °C za různého pracovního tlaku vodíku jako hydrogenačního média. Vzorek hnědouhelného dehtu pro realizaci hydrogenačních testů byl připraven pyrolýzou vzorků hnědého uhlí, které reprezentují co do kvalitativních parametrů hnědé uhlí z pánevních okresů severozápadních Čech. V rámci experimentů byly zjišťovány kvalitativní parametry jak vstupní suroviny – hnědouhelného dehtu, tak vznikajících produktů – plynné, vodné a organické fáze a hydrogenačního zbytku. Byla také stanovena výtěžnost těchto produktů v závislosti na použitém pracovním tlaku vodíku při hydrogenaci.

Hydrogenation of brown-coal tar

The paper outlines laboratory experiments on hydrogenation of brown coal tar which is a by-product of brown coal pyrolysis. The experiments were conducted in a pressure reactor under 300 degrees of Celsius and different pressure of hydrogen used as a hydrogenation medium. Brown coal tar sample was prepared by the pyrolysis of brown coal samples representing different brown coal ranks occurring in the coal basin in the north-western Bohemia. Qualitative parameters were determined for the tar as a feedstock and for the hydrogenation products – gaseous, liquid, organic phase, and hydrogenation residue. The yield of these products was also determined in dependence on the hydrogen working pressure during hydrogenation.

Hydrierung des Braunkohlenteers

Der Beitrag bietet eine Übersicht über Laborexperimente der Hydrierung von Braunkohlenteer als Nebenprodukt der Braunkohlepyrolyse, die im Druckreaktor unter 300 °C und unterschiedlichem Wasserstoffdruck als Hydrierungsmedium realisiert wurden. Die Probe des Braunkohlenteers für die Umsetzung der Hydrierungstests wurde durch Pyrolyse von Braunkohlenproben vorbereitet, die aus der Sicht der qualitativen Parameter die Braunkohle aus den Beckenkreisen des Nordwestböhmens repräsentieren. Bei den Experimenten wurden qualitative Parameter sowohl des Eingangsrohstoffes – des Braunkohlenteers, als auch der entstehenden Produkte – also gasförmige, wässrige und organische Phase und des Hydrierungsrestes festgestellt. Auch die Ausbeute dieser Produkte wurde in Abhängigkeit von dem verwendeten Arbeitsdruck des Wasserstoffes bei der Hydrierung bestimmt.

Klíčová slova: pyrolýza uhlí, hnědouhelný dehet, hydrogenace dehtu, hydrogenační reaktor, katalyzátor.

Keywords: pyrolysis of coal, brown coal tar, hydrogenation of tar, hydrogenation reactor, catalyst.

1 Úvod

Pyrolýzou pevných uhlíkatých materiálů za nepřístupu vzduchu při teplotách v rozmezí 600-900 °C vzniká celá řada produktů, z nichž nejvýznamnější je polokoks, z něhož je možné při vyšších teplotách aktivací vhodným aktivačním médiem připravit materiály s rozvinutým systémem pórů, což umožňuje jejich použití v ochraně životního prostředí jako adsorbentů [1,5,21,29,30,31,32]. Využití uhlíkatých materiálů je v této oblasti velmi široké od čištění různých typů odpadních vod, čištění spalin až po separaci permanentních plynů či zachycování oxidu uhličitého [3,28,33,36,37,38,39]. Způsob použití adsorbentů je do značné míry závislý na vlastnostech těchto materiálů daných zejména velikostí specifického povrchu, distribucí a tvarem pórů a sytnou hmotností [36]. Pyrolýzou hnědého uhlí vznikají vedle plynu také kapalné produkty a to hnědouhelný dehet a pyrogenická voda [31]. Hnědouhelný dehet je produkt, který může být vhodnou surovinou pro následné přepracování na mnohem ušlechtlejší produkty, jako jsou motorová paliva a olejové hydrogenáty, které jsou v současné době vyráběny z ropy řadou technologických postupů.

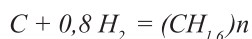
V rámci řešení výzkumného záměru MSM 4456918101 „Výzkum fyzikálně chemických vlastností hmot dotčených

těžbou a užitím uhlí a jejich vlivů na životní prostředí v regionu severozápadních Čech“ je výzkum v posledních letech zaměřen i na využití hnědouhelného dehtu, kapalného produktu pyrolýzy uhelné hmoty [34]. Realizovanou řadou experimentů byly aplikovány postupy, které umožní z dehtu získat ušlechtilou směs nižších uhlovodíků, vhodnou pro další průmyslové využití, zejména v oblasti motorových paliv a jejich derivátů. Očekávaným výsledkem řešení v oblasti výzkumu vlastností hnědouhelné hmoty je rozšíření znalostí o hnědouhelném dehtu, jeho kvalitativních vlastnostech v závislosti na druhu suroviny, dále získání informací o možných technologických postupech a procesních podmínkách jeho štěpení, včetně poznatků o kvalitě produktů a možnostech jejich hydrogenace s použitím moderních katalyzátorů [26,40].

2 Hydrogenace uhlí

Hydrogenační postupy patří mezi procesy přímého zkapalňování uhelné hmoty, tj. mezi procesy, pomocí kterých se uhlí přeměňuje na kapalné produkty [19,23,24,27,42]. Při těchto procesech je do uhelné hmoty dodáván vodík, a to buď přímo z plynné fáze nebo prostřednictvím tzv. H-donorového rozpouštědla.

Zjednodušeně lze zkapalňovací proces popsat následující rovnicí:



Vodík dodávaný do uhelné hmoty částečně redukuje také síru a dusík obsažené v uhlí a tak proces umožňuje jejich snadnější odstranění z paliva. Současně dochází i k odstranění popelovin. Cílem procesů zkapalňování uhlí je výroba topného oleje, motorové nafty a benzínu z uhlí, dosud vyráběných z ropy. Technologie zkapalňování uhlí byly v průmyslovém měřítku realizovány zejména před a v období 2. světové války v Německu, kde bylo v provozu několik zařízení [2,26]. První technologie přímého zkapalňování uhlí byla zprovozněna v roce 1927 v Leuně (Bergius proces – IG Farben). Také v České republice bylo za okupace postaveno technologické zařízení pro zkapalňování hnědého uhlí v Záluží u Litvínova, které bylo provozováno až do poloviny 60. let minulého století.

Ve druhé polovině 20. století byly tyto technologie postupně nahrazovány výrobou motorových paliv z ropy, která byla levnější. Vzhledem k několika ropným krizím, snižujícím se zásobám ropy a k její rostoucí ceně jsou v současné době intenzivně vyvíjeny technologie zkapalňování uhlí. V pilotním měřítku pracuje celá řada zařízení hlavně v Evropě a v USA. A prognózy předpovídají, že uhlí bude jedním z paliv, která v budoucnu ropu nahradí [2,12,35].

Pro zkapalňovací procesy jsou nejvhodnější uhlí s vysokým obsahem vodíku (hnědá uhlí a lignity) a vysokým obsahem reaktivních macerátových skupin (vitrinit, 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 zkapalňování, druhu uhlí a zvolených reakčních podmínkách.

Základními typy procesů přímého zkapalňování uhlí jsou tyto postupy:

- **Pyrolýza** – zahřívání uhlí na teplotu nad 500 °C za nepřístupu vzduchu; dojde k vytěkání prchavé hořlaviny, která po ochlazení poskytuje směs kapalných a plynných produktů. Poskytuje ze všech procesů nejvyšší 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) [20,25].
- **Hydropyrolýza** – zahřívání uhlí na vysokou teplotu až 870 °C v prostředí plynného vodíku bez použití katalyzátoru a zvýšeného tlaku. Ve srovnání s pyrolýzou

poskytuje vyšší výtěžky kapalných produktů [41], např. proces COED (USA) [13].

- **Hydrogenační zkapalňování** – zahřívání uhelné pasty na teplotu až 450 °C za zvýšeného tlaku (až 20 MPa) v prostředí plynného vodíku za použití katalyzátoru, např. proces H-Coal (USA) [15,16].
- **Rozpouštědlová extrakce** – zahřívání uhelné pasty na teplotu až 450 °C za zvýšeného tlaku (až 15 MPa) v prostředí H-donorového rozpouštědla (přenášec vodíku), bez použití katalyzátoru, např. proces Exxon (USA) [22].
- **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) [4].

Všemi výše uvedenými procesy vznikají kapalně produkty různého složení, které jsou velmi bohatou směsí uhlovodíků. Tu je třeba dále technologicky upravovat postupy, které umožní rozdělení této směsi na uhlovodíkové frakce podle bodu varu. Mezi nejdůležitější postupy patří hydrogenační štěpení, které se provádí přidávkou vodíku za přítomnosti vhodných katalyzátorů, přičemž v uhlovodíkové směsi dochází ke změně poměru C : H. Se zvyšujícím se podílem vodíku v hydrogenaci vzniklém kapalném produktu se snižuje molekulová hmotnost složek směsi a tím bod varu produktu [11,14]. Vzniklý kapalně produkt je pak rozdělen destilací na jednotlivé destilační řezy podle bodu varu a to na benzinovou frakci (bod varu do 200 °C), na frakci odpovídající motorové naftě (bod varu v rozmezí 200 - 360 °C) a na frakci s bodem varu vyšším než 400 °C, kterou by bylo možné zpracovat dalšími štěpnými procesy (visbreaking, tepelné nebo katalytické krakování).

3 Experimentální část

Záměrem experimentální práce bylo v laboratorních podmínkách aplikovat postup hydrogenačního štěpení dehtu z pyrolýzy hnědého uhlí těženého na jednotlivých lomech v severočeské hnědouhelné pánvi a ověřit kvalitu produktů, zejména s ohledem na možné následné zpracování dalšími technologickými procesy.

Realizované experimenty byly zaměřeny na ověření možnosti hydrogenačního štěpení vícejaderných uhlovodíků obsažených v hnědouhelných dehtech při použití moderních katalyzátorů

Tab. 1: Výsledky stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní destilaci vzorků hnědého uhlí.

Označení vzorku	T _{sk} ^d (%)	(sK) ^d (%)	W _{sk} ^d (%)	G _{sk} ^d (%)	T _{sk} ^{daf} (%)	(sK) ^{daf} (%)	W _{sk} ^{daf} (%)	G _{sk} ^{daf} (%)
Důl Centrum	16,54	63,44	9,21	10,81	17,95	60,34	10,00	11,71
Důl ČSA	19,27	63,45	8,07	9,21	21,89	58,49	9,17	10,45
Důl Bílina	14,62	65,89	8,57	10,92	16,48	61,59	9,66	12,27
Důl DNT	7,01	68,79	9,77	14,43	8,83	60,69	12,29	18,19
Důl Jiří	18,12	64,51	8,29	9,08	19,53	61,75	8,92	9,80

za vzniku uhlovodíkové frakce s bodem varu do 400 °C, která se blíží svou kvalitou benzínu a motorové naftě vyráběných z ropy.

Experimenty hydrogenace hnědouhelného dehtu byly realizovány v hydrogenačním tlakovém reaktoru při teplotě 300 °C, vstupním tlaku vodíku 0,1 až 3 MPa a za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru kobalt-molybden nanesených na oxidu hlinitém komerčně označeném BASF 0852 [40]. Nedílnou součástí těchto experimentálních prací bylo stanovení všech významných kvalitativních parametrů jak vstupních surovin, tak při testech vznikajících produktů.

3.1 Příprava směsného vzorku hnědouhelného dehtu pro hydrogenační testy

Pro hydrogenační testy byl připraven směsný vzorek hnědouhelného dehtu pyrolýzou hnědého uhlí v laboratorní pyrolýzní jednotce, která je vybavena retortou objemu cca 2,5 l, takže umožňuje zpracovat vsázku hnědého uhlí o hmotnosti cca 1000 g. Pro přípravu směsného vzorku hnědouhelného dehtu byly odebrány vzorky všech běžně těžených hnědých uhlí v ČR. Jednalo se o vzorky hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve a pánve sokolovské (Důl Centrum, ČSA, Důl Bílina, Doly Nástup Tušimice a Důl Jiří).

Vsázka hnědého uhlí o hmotnosti 1000 g byla vložena do retorty laboratorní pyrolýzní jednotky a byla podrobena pyrolýze do teploty 650 °C. Výťažnost produktů byla stanovena na základě laboratorní karbonizační zkoušky [6], jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1. Pyrolýzou jednotlivých vsázek hnědého uhlí z různých lokalit (dolů) byly získány dílčí vzorky hnědouhelného dehtu, z nichž byl připraven homogenizační směsný vzorek o celkovém objemu cca 1000 ml. Takto připravený směsný vzorek hnědouhelného dehtu byl vstupní surovinou pro následné hydrogenační testy. Před vlastními experimenty hydrogenačního štěpení dehtu byl proveden jeho základní analytický rozbor, který zahrnoval stanovení kinematické viskozity při 40 °C [7], specifické hmotnosti [8], bodu vzplanutí Pensky Martens [9], obsahu síry [10], obsahu vody destilačně s xylem a zjištění přítomnosti, resp. identifikaci organických látek metodou plynové chromatografie (GC) s jejich detekcí plamenionizačním a hmotnostním detektorem (FID/MS).

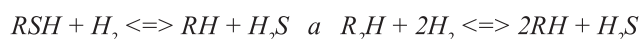
Výsledky stanovení základních kvalitativních parametrů směsného vzorku hnědouhelného dehtu jsou uvedeny v tabulce č. 2. Metodou GC-FID/MS bylo ve vzorku dehtu zjištěno více jak 500 organických látek, z nichž byly nejvíce zastoupeny fenoly, toluen, benzen a jeho deriváty a xyleny.

Připravený směsný vzorek hnědouhelného dehtu postupem uvedeným výše byl použit pro následné hydrogenační testy. Tento vzorek reprezentuje co do kvalitativních parametrů průměrný vzorek dehtu připraveného pyrolýzou hnědého uhlí z pánevních okresů severozápadních Čech.

3.2 Hydrogenační testy

Hydrogenační testy byly prováděny v hydrogenačním reaktoru f. PARR, model 4520, který je doplněn řídicí jednotkou (model 4843), jak je patrné z obrázku č. 1. Reaktor je vybaven tlakovou nádobou o objemu 1000 ml, do níž se umísťuje koš s katalyzátorem a míchadlo, které jsou zobrazeny na obrázku č. 2. Zařízení pracuje do tlaku 13 MPa a teploty 350 °C s možností dávkování vodíku až do tlaku 4 MPa. Reaktor je konstruován tak, že umožňuje nejen provádět proplachování inertním plynem dusíkem, ale také dávkovat kapalnou organickou fází do maximálního pracovního tlaku (10 MPa). Zařízení je vybaveno kondenzačním okruhem chlazeným vodou pro odlučování kapalně tvořící se hydrogenačními pochody v reaktoru.

Pro testování hydrogenačních pochodů byl zvolen hydrogenační katalyzátor kobalt-molybden na oxidu hlinitém a to zejména s ohledem na jeho schopnosti hydrogenovat sirné sloučeniny, které jsou přítomny v hnědouhelném dehtu, na sulfan podle následujících reakcí [17]:



Hydrogenační testy probíhaly při základní teplotě reaktoru 300 °C a pracovním tlaku 5, 6,5 a 8 MPa (odpovídá vstupnímu tlaku vodíku 0,1, 1 a 3 MPa). Množství směsného vzorku dehtu, které bylo podrobeno hydrogenaci v reaktoru při jednotlivých testech, bylo cca 150 ml.

Každý hydrogenační test byl ukončen po jedné hodině ustáleného tlaku v reaktoru a vznikající reakční plyny byly vedeny kapilárou do kondenzačního zařízení, kde byly ochlazovány, zkonzenzované kapalně produkty byly jímány a byla oddělována vodná a organická fáze těchto produktů. V průběhu testů byl prováděn odběr plynné fáze [18] pro následnou analýzu metodou plynové chromatografie (GC) s tepelně-vodivostním detektorem (TCD), aby bylo stanoveno složení vznikajícího plynu.

Oddělená organická fáze byla zbavena prachových nečistot filtrací na smotku skleněné vlny, zbytková voda byla odstraněna pomocí bezvodého síranu sodného.

Zvolené pracovní podmínky byly pro všechny realizované hydrogenační testy shodné, měnil se pouze pracovní tlak (5 MPa, 6,5 MPa a 8 MPa). U všech realizovaných testů byla

Tab. 2: Výsledky stanovení kvalitativních parametrů směsného vzorku dehtu.

Parametr		
hustota	[kg.m ⁻³]	953,56
bod vzplanutí v uzavřeném kelímku	[°C]	0,50
obsah vody destilačně (xylen)	(%)	2,86
obsah síry	(%)	0,24
obsah uhlíku	(%)	78,83
obsah vodíku	(%)	9,90
obsah dusíku	(%)	0,51



Obr. 1: Hydrogenační reaktor firmy PARR model 4520 a řídicí jednotka.

Vysvětlivky:

1 - topné těleso, 2 - tlaková nádoba, 3 - řídicí jednotka, 4 - měření teploty, 5 - napouštění dusíku a organické kapaliny, 6 - hlava reaktoru, 7 - vypouštěcí ventil, 8 - napouštění vodíku, 9 - řídicí jednotka 4843

zaznamenávána hmotnost vznikajících produktů, tj. vodné a organické fáze a hydrogenačního zbytku, aby mohly být stanoveny výtěžnosti hydrogenačních testů. Problémy činilo kvantitativní převedení hydrogenačního zbytku z tlakové nádoby reaktoru, protože ulpíval díky své vysoké hustotě na stěnách nádoby a na povrchu katalyzátoru, což způsobovalo ztráty



Obr. 2: Koš na katalyzátor; míchadlo a katalyzátor BASF 0852.



Obr. 3: Katalyzátor a produkty hydrogenace při tlaku vodíku 0,1 MPa.

Vysvětlivky:

1 - použitý katalyzátor BASF 0852, 2 - organická fáze, 3 - hydrogenační zbytek, 4 - vodná fáze

tohoto produktu. Proto byla zjišťována hmotnost koše s katalyzátorem před realizovanými experimenty a pak po jejich ukončení. Z rozdílu hmotností pak bylo zjištěno množství ulpělého hydrogenačního zbytku na katalyzátoru, které bylo připočteno k množství tohoto produktu přímo vyjmutého z tlakové nádoby reaktoru. Produkty vzniklé při hydrogenačních testech směsného vzorku hnědouhelného dehtu jsou patrné z obrázku č. 3.

U každého testu byly provedeny analytické rozborů produktů vzniklých hydrogenací dehtu, tj. kapalně organické fáze, reakční vody a hydrogenačního zbytku. Zjištění, popř. identifikace jednotlivých složek přítomných v reakční vodě a v kapalně organické fázi byla provedena metodou GC-FID/MS. Zároveň byla u každého testu zjištěna destilační křivka kapalně organické fáze metodou simulované destilace.

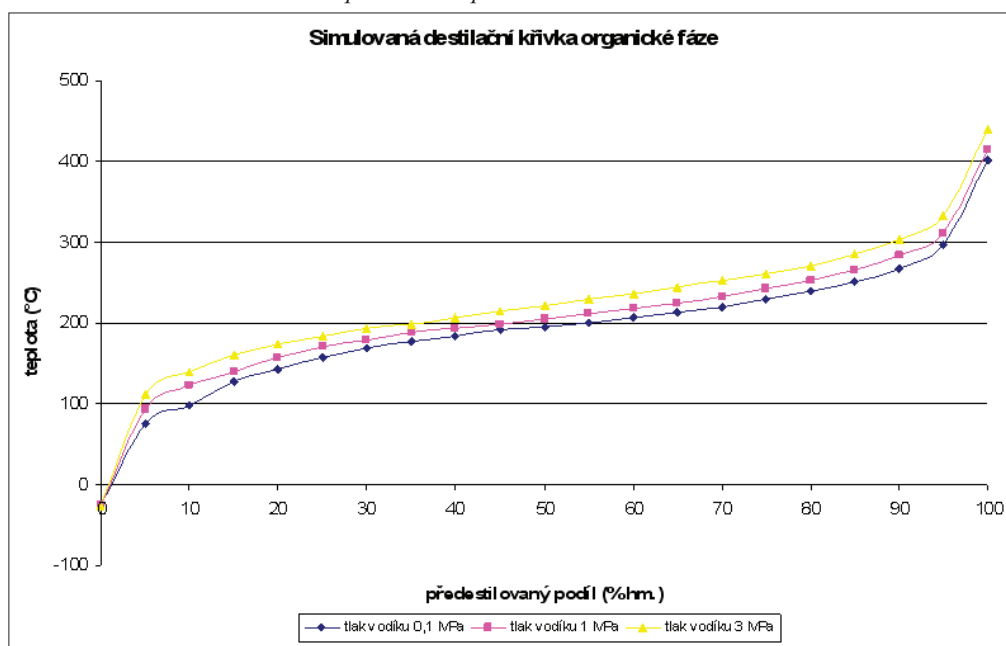
4 Výsledky testů hydrogenace hnědouhelného dehtu

Pro hodnocení realizovaných hydrogenačních testů směsného vzorku hnědouhelného dehtu byly použity simulované destilační křivky kapalně organické fáze získané za zvolených pracovních podmínek (teplota, pracovní tlak) při použití katalyzátoru Co-Mo/Al₂O₃, které jsou zobrazeny z grafu č. 1. Z něho je patrné, že s rostoucím pracovním tlakem dochází k posunu destilačních řezů k vyšším teplotám.

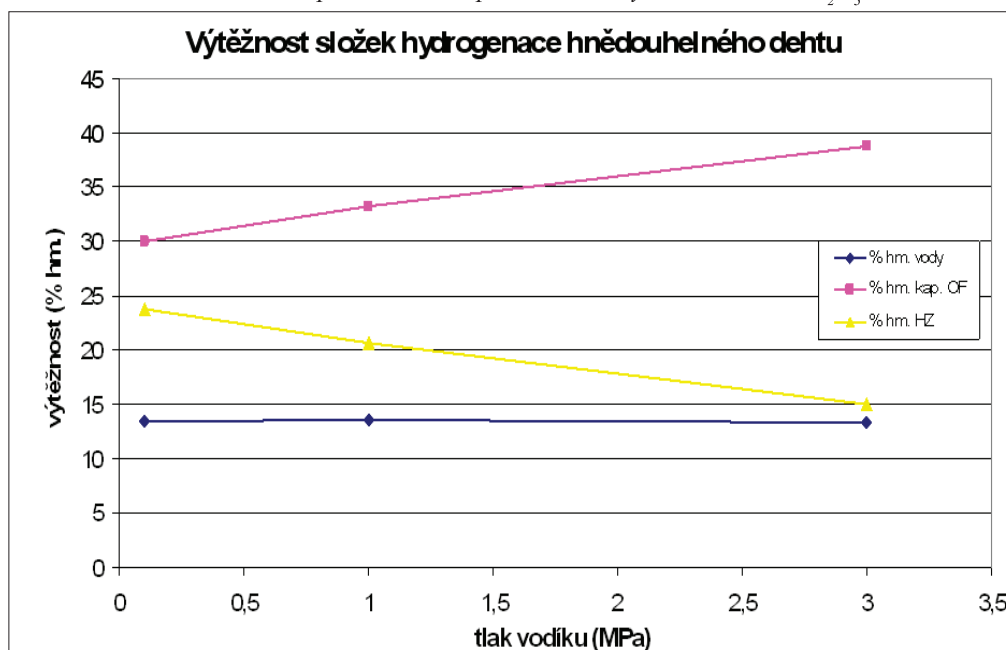
Analýzou bylo zjištěno, že hydrogenační zbytek obsahuje cca 85 % hm. uhlíku, 8 % hm. vodíku, 6 % hm. kyslíku, 0,5 % hm. dusíku a 0,5 % hm. síry a toto elementární složení bylo u všech realizovaných testů velmi podobné. Výjimkou byl obsah vodíku v hydrogenačním zbytku, jehož obsah mírně roste se zvyšujícím se pracovním tlakem, kdy při tlaku 5 MPa byl zjištěn obsah vodíku v hydrogenačním zbytku 6 % hm. a při 6,5 MPa pak 7,85 % hm. Obsah síry v hydrogenačním zbytku byl dvojnásobný oproti obsahu síry v dehtu.

Metodou GC-MS/FID byla v organické fázi vzniklé při hydrogenačních testech zjištěna přítomnost cca 150 organických látek s převládající koncentrací toluenu, benzenu, xylenu a jejich derivátů, dále byly zjištěny fenoly, naftalen a jejich deriváty. V porovnání s hnědouhelným dehtem byly v organické fázi získané jeho hydrogenací zjištěny několikanásobně vyšší kon-

Graf 1: Simulovaná destilační křivka kapalné organické fáze získané při hydrogenaci hnědouhelného dehtu při různém pracovním tlaku vodíku.



Graf 2: Výťažnost složek získaných při hydrogenaci hnědouhelného dehtu při tlaku 5, 6,5 a 8 MPa a teplotě 300 °C s použitím katalyzátoru Co-Mo/Al₂O₃.



Pozn.: OF – kapalná organická fáze, H₂ – hydrogenační zbytek

centrace naftalenu a jeho derivátů. Zjištěná koncentrace xylenu a jeho derivátů byla v organické fázi dvojnásobná oproti dehtu. Koncentrace fenolu v organické fázi vzniklé hydrogenací dehtu dosahovala polovičních hodnot v porovnání s dehtem použitým pro testy. Methyl deriváty fenolu měly jak v dehtu, tak ve vzniklé organické fázi podobné koncentrační rozmezí. Koncentrace dimethyl, diethyl a dalších vyšších alkyl derivátů fenolu v organické fázi byla více jak dvojnásobná v porovnání s dehtem.

Ve vodné fázi pak touto metodou bylo zjištěno cca 50 organických látek s převládajícím podílem fenolu a jeho derivátů

a také kyslíkaté organické sloučeniny, zejména organické kyseliny, aldehydy a ketony.

Složení reakčního plynu vznikajícího hydrogenací hnědouhelného dehtu bylo stanoveno metodou GC/TCD. Z výsledků je patrné, že plyn obsahuje přibližně 23 % obj. vodíku a 8 % obj. methanu. Množství při testech vznikajícího plynu odpovídalo cca 3,5 % hm. z navážky vzorku dehtu.

Ze zjištěných hmotností produktů získaných při hydrogenacích testech s různým pracovním tlakem (5, 6,5 a 8 MPa)

byly vypočteny výtěžnosti jednotlivých produktů, které jsou znázorněny v grafu č. 2 v závislosti na pracovním tlaku vodíku při hydrogenaci. Z tohoto grafu je patrné, že s rostoucím pracovním tlakem jako hydrogenačním médiem dochází k nárůstu podílu kapalné organické fáze za současného poklesu podílu hydrogenačního zbytku.

5 Závěr

Pyrolýzou hnědého uhlí při teplotách v rozmezí 600-900 °C za nepřístupu vzduchu vzniká vedle polokoku s širokou možností jeho využití také kapalný produkt – hnědouhelný dehet, který je tvořen velmi bohatou směsí různých organických látek. Vlastnosti a složení dehtu připraveného z hnědého uhlí naznačují směr jeho dalšího využití jako cenného zdroje směsi uhlovodíků podobnou ušlechtilým směsím dnes vyráběným z ropy řadou technologických postupů. Z toho důvodu byla provedena celá řada experimentů zaměřená na hydrogenaci hnědouhelného dehtu v tlakovém reaktoru za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru Co-Mo/Al₂O₃ s cílem získat nejen informace o kvalitativních parametrech vznikajících produktů, ale také získat informace o základních procesních podmínkách při různém tlaku vodíku jako hydrogenačního média. V rámci testů hydrogenace hnědouhelného dehtu v laboratorním hydrogenačním reaktoru bylo zjištěno, že za zvolených pracovních podmínek (teplota 300 °C, pracovní tlak v rozmezí 5, 6,5 a 8 MPa) při použití výše uvedeného katalyzátoru dochází k hydrogenacímu štěpení dehtu na směs uhlovodíků, která je podobná uhlovodíkové směsi benzinové frakce a frakce odpovídající motorové naftě, získávaných zpracováním ropy. Výtěžnost kapalné organické fáze vzniklé hydrogenací hnědouhelného dehtu závisí na použitém pracovním tlaku a při tlaku 8 MPa dosahuje téměř 40 %. Na základě dosažených výsledků lze predikovat, že s další modifikací pracovních podmínek hydrogenace hnědouhelného dehtu bude možné dosáhnout ještě vyšších výtěžností organické fáze. Při průměrném obsahu dehtu v hnědém uhlí severozápadních Čech na úrovni přibližně 17 % hm. (v sušině) to znamená, že výtěžnost kapalné organické fáze (s bodem varu do 400 °C) přepočítaná na uhelnou hmotu dosahuje za podmínek realizovaných hydrogenačních testů cca 7 %, což činí tento způsob úpravy resp. zpracování hnědouhelného dehtu velmi zajímavou alternativou k celkovému využití produktů pyrolýzy hnědého uhlí.

Symboly a zkratky

T_{sK}^d	obsah dehtu (přepočteno na bezvodý stav)
W_{sK}^d	obsah pyrogenetické vody (přepočteno na bezvodý stav)
G_{sK}^d	obsah plynu (přepočteno na bezvodý stav)
$(sK)^d$	obsah polokoku (přepočteno na bezvodý stav)
T_{sK}^{daf}	obsah dehtu (přepočteno na hořlavinu)
W_{sK}^{daf}	obsah pyrogenetické vody (přepočteno na hořlavinu)
G_{sK}^{daf}	obsah plynu (přepočteno na hořlavinu)
$(sK)^{daf}$	obsah polokoku (přepočteno na hořlavinu)

Poděkování

Práce vznikla za přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci řešení Výzkumného záměru MSM 4456918101 „Výzkum fyzikálně chemických vlastností hmot dotčených

těžbou a užitím uhlí a jejich vlivů na životní prostředí v regionu severozápadních Čech“.

Literatura

- [1] ANDĚL, L., KUSÝ, J., VALEŠ, J., ŠAFÁŘOVÁ, M., *Pyrolysis process of waste polyethyleneterephthalate, Chemical Product and Process Modelling*, Vol. 4, Iss. 1, Article 18, Berkeley Electronic Press, 2009, ISSN 1934-2659, dostupné na <http://www.bepress.com/cppm/vol4/iss1/18>
- [2] BENITO, A., CEBOLLA, V., FERNANDEZ, I., MARTINEZ, M.T., MIRANDA, J.L., OELERT, H., PRADO, I.G., *Transport fuels from two-stage coal liquefaction*, International Journal of Energy Research 1994, 18(2): 257-265, DOI: 10.1002/er.4440180225
- [3] CIAHOTNÝ, K., *Možnosti odstraňování CO₂ ze spalín fosilních paliv a jeho bezpečné ukládání*, Aproxchem 2009, Milovy – Sněžné n.M.
- [4] CLARKE, J.W., RANTELL, T.D., *Solids separation from the products of the solvent extraction of coal*, Powder Technology, Volume 40, Issues 1-3, 1984, pp. 223-234, doi:10.1016/0032-5910(84)85068-8
- [5] CROFT, G.D., PATZEK, T.W. *Potential for Coal-to-Liquids Conversion in the U.S.-Resource Base*, Natural Resources Research 2009, article in press, DOI: 10.1007/s11053-009-9097-x
- [6] ČSN ISO 647 (441371) Hnědá uhlí a lignity. Stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní destilaci, ČSNI, 1995 (3.1.1995)
- [7] ČSN EN ISO 3104 (656216) Ropné produkty – Průhledné a neprůhledné kapaliny. Stanovení kinematické viskozity a výpočet dynamické viskozity, ČSNI, 1998 (1.1.1998)
- [8] ČSN EN ISO 3838 (656010) Ropa a kapalné nebo tuhé ropné výrobky. Stanovení hustoty nebo relativní hustoty – Metody s kapilárním uzátkovaným pyknometrem a děleným bikapilárním pyknometrem, ČSNI, 2004 (1.11.2004)
- [9] ČSN EN ISO 2719 (656064) Ropné výrobky a maziva. Stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense, ČSNI, 2003 (6.1.2003)
- [10] ČSN ISO 351 (44 1353) Stanovení obsahu veškeré síry – Vysokoteplotní spalovací metoda, ČSNI, 2001 (1.1.2001)
- [11] FARCASIU, M. *Fractionation and structural characterization of coal liquids*, Fuel 1977, 56(1): 9-14, DOI: 10.1016/0016-2361(77)90034-5
- [12] FLETCHER, J.J., SUN, Q., BAJURA, R.A., ZHANG, Y., REN, X., *Coal to Clean Fuel – the Shenhua investment in Direct Coal Liquefaction*, Presentation at the third U.S.-China Clean Energy Conference, 18-19 October 2004, Morgantown, USA, dostupné na: <http://www.nrcce.wvu.edu/conferences/2004/China/> (staženo 2009-05-20)
- [13] JACOBS, H.E., JONES, J.F., EDDINGER R.T., *Hydrogenation of COED Process Coal-Derived Oils*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1971, 10 (4), pp 558–562, DOI: 10.1021/i260040a023

- [14] JONES, D.G., ROTTENDORF, H., WILSON, M.A., COLLIN, P.J. *Hydrogenation of Liddell coal. Yields and mean chemical structures of the products*, Fuel 1980, 59(1): 19-26.
- [15] JOHNSON, C. A., HELLWIG, K. C., JOHANSON, E. S., STOTLER, H. S., CHERVENAK, M. C., LANG, E. T., *Production of Gasoline from Australian Brown Coal by the H-Coal Process*, 8th World Petroleum Congress, Paper 14306, June 13 - 18, 1971, Moscow, USSR
- [16] KYDD, P. H., CHERVENAK, M. C., DEVAUX, G. R., *H-Coal Process and Plant Design*, United States Patent 4400263, 23.8.1983
- [17] KUBIČKA, D., ŠIMÁČEK, P., LEDERER, J., BĚLOHLAV, Z., ZÁMOSTNÝ, P., *Transformace rostlinných olejů na alternativní suroviny pro ethylenovou jednotku*, APROCHEM 2008, Milovy 2008, str. 1155 – 1161
- [18] KUSÝ, J., BREJCHA, J., HAUTKE, P., Antidifuzní vak pro odběr a uchování plynů a vzdušnin, autorské osvědčení č. 245959, Úřad průmyslového vlastnictví, Praha, 1988
- [19] LUMPKIN, R.E., *Recent progress in direct Liquefaction of coal*, Science 1988; 239: 873-877, DOI: 10.1126/science.239.4842.873
- [20] MARNELL, P. *Economic data for a 50,000 BPD Lurgi/Ruhrgas shale oil plant, Synthetic fuels processing: Comparative economics*, Proceedings of the Symposium, New York, 1976, pp. 79-105
- [21] MILICI, R., *Coal-to-Liquids: Potential Impact on U.S. Coal Reserves*, Natural Resources Research 2009, 18(2): 85-94, DOI: 10.1007/s11053-009-9093-1
- [22] MITCHELL, W.N., TRACHTE, K.L., ZACZEPINSKI, S., *Performance of Low Rank Coals in the Exxon Donor Solvent Process*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1979, 18 (4), pp. 311–314, DOI: 10.1021/i360072a016
- [23] MZINYATI, A.B., *Fuel-Blending Stocks from the Hydrotreatment of a Distillate Formed by Direct Coal Liquefaction*, Energy and Fuels 2007, 21(5): 2751-2761, DOI: 10.1021/ef060622r
- [24] PERRY, H., *Liquid fuel supplies*, International Journal of Energy Research 1980, 4(2):103-107, DOI: 10.1002/er.4440040202
- [25] RAMMLER, R. W., *The production of synthetic crude oil from oil sand by application of the lurgi-ruhrgas-process*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 48 Issue 5, pp. 552 – 560, 2009, Published Online: 26 Mar. 2009
- [26] ROUBÍČEK, V., BUCHTELE, J., *Uhlí - zdroje, procesy, užití*, Montanex, Ostrava, 2002
- [27] SASOL, *Unlocking the potential wealth of coal, information brochure* [online], [cit.2009-20-05]. Dostupné z: <http://www.sasol.com/sasol_internet/downloads/CTL_Brochure_1125921891488.pdf>
- [28] Sorbenty typu aktivního uhlíku pro průmyslové účely a vědu, sorbent, č. sp. O-439902, č. zápisu 286039, vlastník OZ VÚHU a.s. Most
- [29] ŠAFÁŘOVÁ, M., KUSÝ, J., ANDĚL, L., *Pyrolýza hnědého uhlí za různých podmínek*, Chemické listy 98 (8), 485-486, 2004, ISSN 0009-2770
- [30] ŠAFÁŘOVÁ, M., KUSÝ, J., *Distribuce stopových prvků v produktech pyrolýzy hnědého uhlí*, All for Power, 2/2009 (3. ročník), str. 25-29, 2009, ISSN 1802-8535.
- [31] ŠAFÁŘOVÁ, M., KUSÝ, J., ANDĚL, L., *Pyrolysis of brown coal under different process condition*, Fuel 84 (2005), pp. 2280-2285, Elsevier Ltd., 2005
- [32] ŠAFÁŘOVÁ, M., KUSÝ, J., ANDĚL, L., VALEŠ, J., *Využití odpadních umělých hmot pro nabohacení uhlikátého skeletu z hnědého uhlí uhlíkem*, Technická zpráva AZL – 128/08, VÚHU Most 2008, str. 38 až 45, 2008
- [33] ŠAFÁŘOVÁ, M., VALEŠ, J., *Snižování emisí CO₂ a energetika*, Uhlí, rudy a geologický průzkum, 11/2007, str. 18 - 21, 2007, ISSN 1210 – 7697
- [34] ŠAFÁŘOVÁ, M., KUSÝ, J., *Výzkum fyzikálně chemických vlastností hmot dotčených těžbou a užitím uhlí a jejich vlivů na životní prostředí v regionu severozápadních Čech*, Zpravodaj Hnědé uhlí, 2/2004, s. 9-12, 2004, ISSN1213-1660
- [35] ŠAFÁŘOVÁ, M., *Uhlí patří mezi energetické zdroje budoucnosti*, All for power 3/2009, str. 73-75, ISSN 1802-8535
- [36] VALEŠ, J., KUSÝ, J., ANDĚL, L., ŠAFÁŘOVÁ, M., *Možnosti adsorbce na aktivním uhlíku vyrobeném z hnědého uhlí*, příloha Zpravodaje Hnědého uhlí 4/2009, str. 21-26, ISSN 1213-1660
- [37] VRBOVÁ, V., CIAHOTNÝ, K., PROCHÁZKOVÁ, A., *Adsorption of CO₂ the special adsorbents*, 2nd CO₂ NET EAST Workshop, CO₂ Capture and Storage –Response to Climate Change, 3 –4 March 2009, Bratislava, 2009
- [38] VRBOVÁ, V., CIAHOTNÝ, K., PROCHÁZKOVÁ, A., *Odstraňování CO₂ z bioplynu na speciálních sorbentech*, Mezinárodní konference Bioplyn 2009, České Budějovice, 8. – 9. dubna 2009
- [39] VRBOVÁ, V., *Carbon dioxide removal from biogas*, International Conference of students and young researchers April 22 – 24, 2009, St. Petersburg, Russia, 2009
- [40] The Chemical Company: Hydrodesulfurization catalyst, BF-8491, 02/2007, 2007 BASF Catalysts LLC
- [41] TYLER, R. J., SMITH, I. W., EDWARDS, J. H., *Flash Pyrolysis of Agglomerating Coal*, United States Patent 4309270, 5.1.1982
- [42] WORLD COAL INSTITUTE, *Coal: Liquid Fuels, report from 2006* [online], [cit.2009-20-05]. Dostupné z: http://www.worldcoal.org/assets_cm/files/PDF/wci_coal_liquid_fuels.pdf