

# PROCESY OPARTE NA WĘGLU

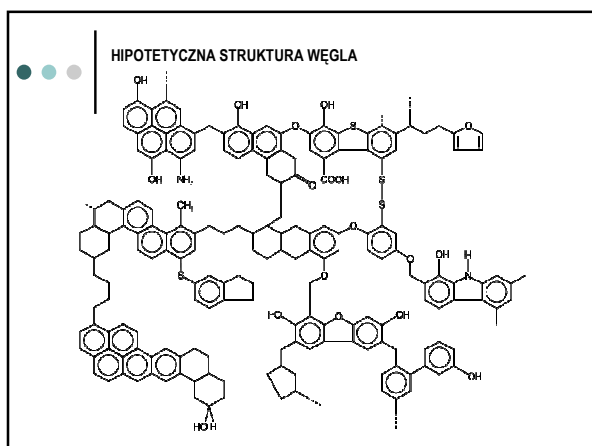
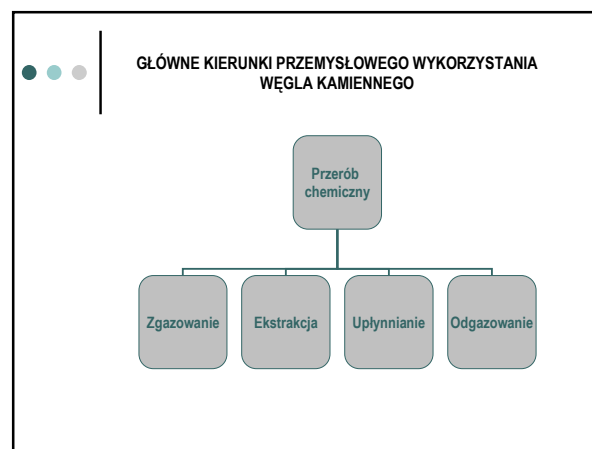
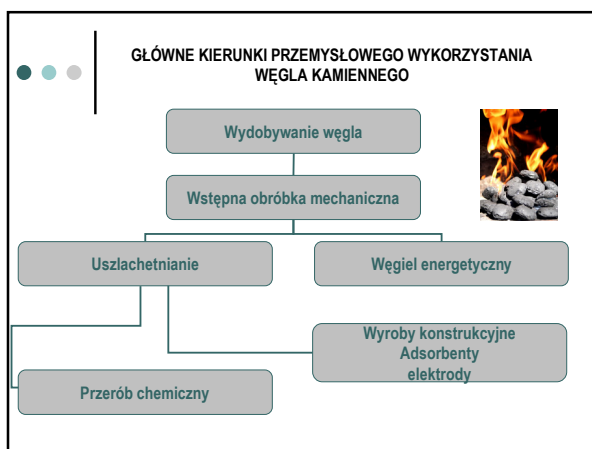
ANNA SKWIERAWSKA

## CHARAKTERYSTYKA WĘGLI

TYPY WĘGLI

- ❖ Zawartość części lotnych
- ❖ Spiekalność według Rogi (RI)
- ❖ Właściwości dylatometryczne
- ❖ Ciepło spalania

Oznaczenia paliw stałych



## ZGAZOWANIE WĘGLA

### ZGAZOWANIE WĘGLA

Zgazowanie to proces termochemicznej przemiany węgla pierwiastkowego zawartego w surowcu węglowym na produkty gazowe w reakcjach utleniania i redukcji wolnym lub związanym tlenem i wodorem.

**Surowce**

- Mało wartościowy węgiel kamienny, brunatny, torf
- Para wodna
- Tlen

**Procesy**

I generacji: Lurgi, Winkler, Koppers-Totzek  
 II generacji: Texaco, Hygas  
 III generacji: zgazowanie podziemne

### WPŁYW CZYNNIKA ZGAZOWUJĄCEGO NA RODZAJ GAZU

Czynnik zgazowujący	Główne składniki	Wartość opalowa [MJ/m <sup>3</sup> ]	zastosowanie
Powietrze	CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	3,8-4,2	Gaz opalowy dla przemysłu
Powietrze i para wodna	CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , niewiele CH <sub>4</sub>	5,0-7,2	Gaz opalowy dla przemysłu
powietrze i para wodna p>1 atm.	CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , nieco więcej CH <sub>4</sub>	7,0-9,0	Gaz opalowy dla elektrowni i turbin gazowych
Tlen i para wodna lub para wodna	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	10,0-11,7	Gaz do syntez
tlen i para wodna p>1 atm.	CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	16,8-19,2	Gaz do celów komunalnych
Wodór i para wodna	CH <sub>4</sub>	35,5-40,0	Gaz dla systemów gazowniczych

### ZGAZOWANIE WĘGLA

$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 \quad \Delta H = 118,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} \quad \Delta H = 160,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 \quad \Delta H = -87,4 \text{ kJ/mol}$$

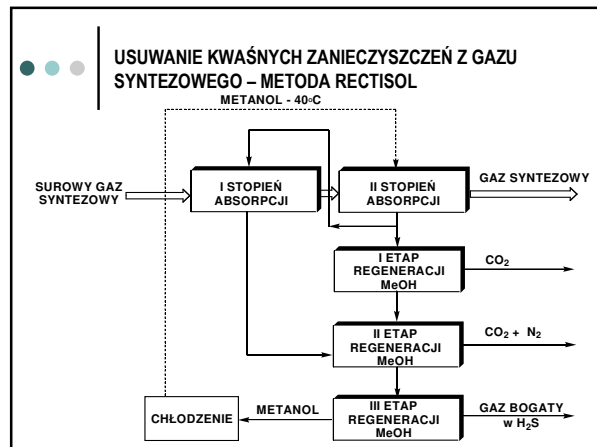
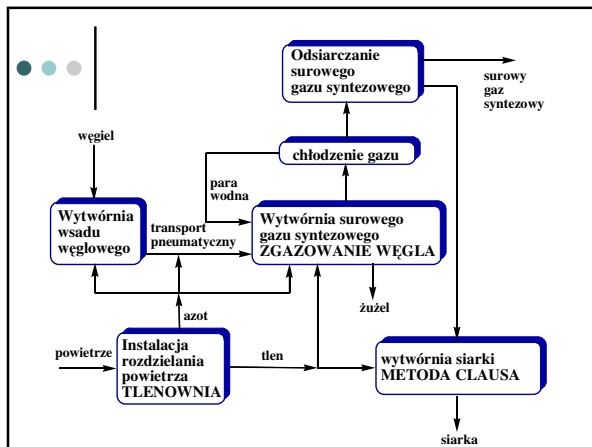
$$2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} \quad \Delta H = -246,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2 \quad \Delta H = -42,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -205,8 \text{ kJ/mol}$$

### Zgazowanie węgla – procesy I generacji

Parametr lub wskaźnik technologiczny	Proces Lurgi	Proces Winklera	Proces Koppers - Totzek
<b>Wsad węglowy</b>			
Granulacja [mm]	6-40	1-8	0,08
Zawartość wody [%]	>30	8-12	> 2-8
Zawartość popiołu [%]	>35	> 46	> 40
<b>Ciśnienie [MPa]</b>	2-3	0,12	0,1
Para wodna : tlen [v/v]	5,9	3,1	0,55
Temp. Max. [°C]	1200	850-1000	1900
Temp. gazu na wyjściu z zgazowyczacza [°C]	400-600	800-1000	1400-1600
Czas przebywania węgla	1-2 godz.	20-30 min.	0,5-10 s
<b>Zużycie tlenu [t/t węgla]</b>	0,5	0,5	0,76
<b>Zużycie pary wodnej [t/t węgla]</b>	1,9	0,88	0,24
<b>Stożenie przereagowania węgla [%]</b>	99	60-90	90-96
<b>Zawartość węgla w Zużłiu/ popiele [%]</b>	5,8	>5,0	<1,0



### Zgazowanie węgla – procesy II generacji

Metoda Hygas

- > Surowce
  - Węgiel 1mm
  - Lekki olej
  - Para wodna
  - Tlen
- > Parametry procesu
  - Ciśnienie 7 MPa
  - Temp. Max. 1000 °C
- > Produkt – gaz wysokometanowy ( 40 MJ/Nm<sup>3</sup>)

### Zgazowanie węgla – procesy II generacji

Proces Texaco

- > Surowce
  - Węgiel 0,1-1mm
  - woda
  - Para wodna
  - Tlen
- > Parametry procesu
  - Ciśnienie 2,8 - 5,5 MPa
  - Temp. Max. 1400 - 1500 °C
- > Produkt – skład zależny od użytego ciśnienia

### Zgazowanie węgla – procesy III generacji

#### Podziemne zgazowanie węgla

Istota  
konwersja węgla do gazu syntezowego w warunkach naturalnych, a więc bezpośrednio w złożu

METODY SZYBOWE

### Zgazowanie węgla – procesy III generacji

#### Podziemne zgazowanie węgla

METODY SZYBOWE

### Zgazowanie węgla – procesy III generacji

#### Podziemne zgazowanie węgla

METODY BEZSZYBOWE

TECHNOLOGIA CRIP

### Porównanie produktów zgazowania

surowiec	węgiel				
	proces	Lurgi	Winkler	Texaco	Podziemne zgazowanie
ciśnienie	2 - 3	0,12	2,8-5,5	0,5	0,45-1,75
Skład [% v/v]					
H <sub>2</sub>	40,2	35,2	33-35	17-18	10-19
CO	20,6	48,2	46-55	17-18	6-20
CH <sub>4</sub>	10,7	1,8	0,3	2	2-6
C <sub>2</sub> +	1,0	-	-		
N <sub>2</sub>	0,3	0,9	0,1	56-57	46-58
CO <sub>2</sub>	26,9	13,9	11-13	9-10	11-20
H <sub>2</sub> S	0,3	-	0,3	0,2	1
H <sub>2</sub> :CO	1,95	0,73	-	-	-

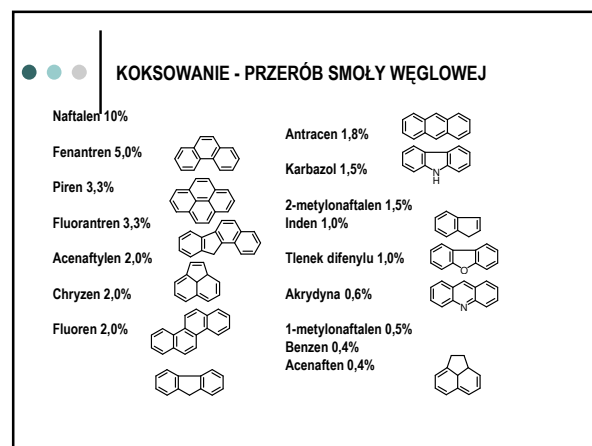
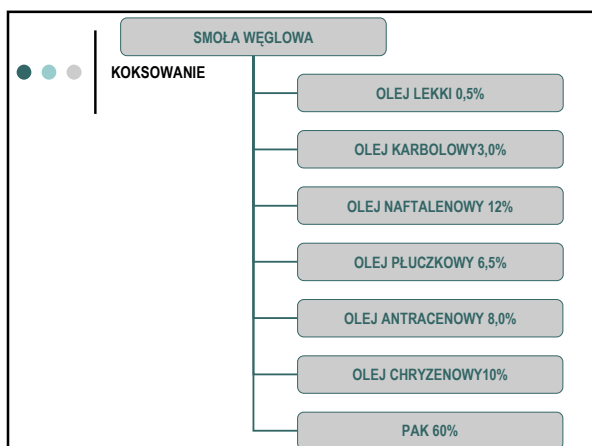
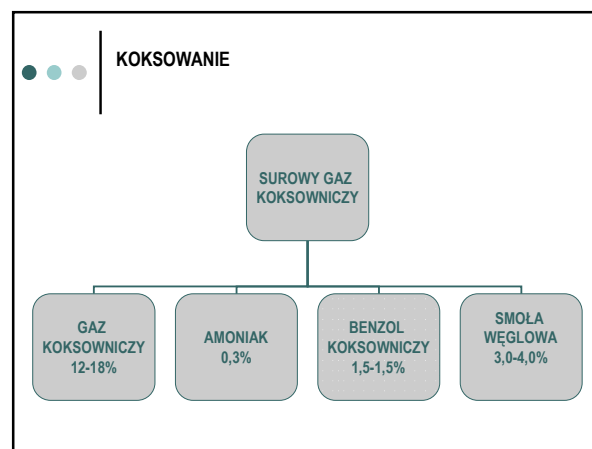
# ODGAZOWANIE

# KOKSOWANIE WĘGLA

## KOKSOWANIE

KOKSOWANIE – proces wysokotemperaturowego odgazowania węgla kamiennego bez dostępu powietrza

- > Przygotowanie wsadu węglowego
- > Rozdrobnienie < 3 mm
- > Temperatura 900 - 1100°C
- > Produkty
  - Koks
  - Gaz koksowniczy



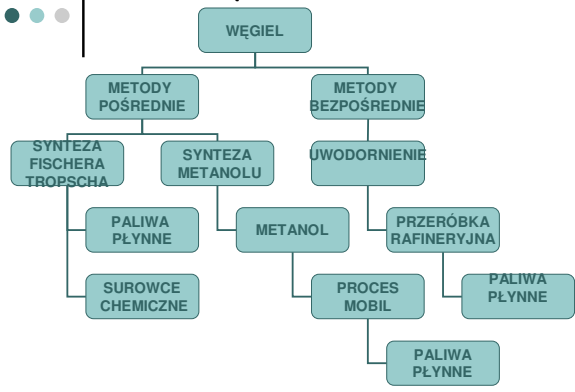
## KOKSOWANIE - PRZERÓB SMOŁY WĘGLOWEJ

### CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW OTRZYMANYCH Z DESTYLACJI

- Olej lekki ( $t_{wiz} < 170$  °C, wydajność 0,5 [%m/m])
- Olej karbolowy ( $t_{wiz} = 170 - 220$  °C, wydajność 3 [%m/m])
- Olej naftalenowy ( $t_{wiz} = 220 - 240$  °C, wydajność 12 [%m/m])
- Olej płuczkowy ( $t_{wiz} = 240 - 280$  °C, wydajność 6,5 [%m/m])
- Olej antracenyowy I ( $t_{wiz} = 280 - 350$  °C, wydajność 8 [%m/m])
- Olej chryzenowy (olej antracenyowy II) pozostałość z kolumny rektyfikacyjnej (10%)
- Pak pozostałość z kolumny pakowej (60%)

## UPLYNNIANIE WĘGLA

## UPLYNNIANIE WĘGLA



## BEZPOŚREDNIE UPLYNNIANIE WĘGLA

Uplynaniu węgla przez uwodornienie towarzyszą następujące zjawiska:

- Znacznie zmniejszenie wielkości cząstek węgla
- Zwiększenie stosunku H:C w produktach finalnych
- Oddzielenie z układu substancji mineralnych oraz heteroatomów zawartych w przerabianym węglu

*Podstawowym procesem jest hydrogenoliza*

## BEZPOŚREDNIE UPLYNNIANIA WĘGLA

Przybliżone zapotrzebowanie wodoru na uzyskanie 1t benzyny o LO 70-80 w zależności od użytego surowca

SUROWIEC PRZEZNACZONY DO UWODORNIECIA	ZAPOTRZEBOWANIE WODORU [m <sup>3</sup> ]
Węgiel kamienny	2800
Węgiel brunatny	2400
Smoła węglowa (koksownicza)	2100
Prasmoła z wylęwania węgla kamiennego	1800
Prasmoła z wylęwania węgla brunatnego	850
gudron	900
Ciężkie frakcje olejowe ropy naftowej	500

## BEZPOŚREDNIE UPLYNNIANIE WĘGLA - METODA H-COAL

### SUROWCE

- Suchy pył węglowy
- Wodór

### KATALIZATOR

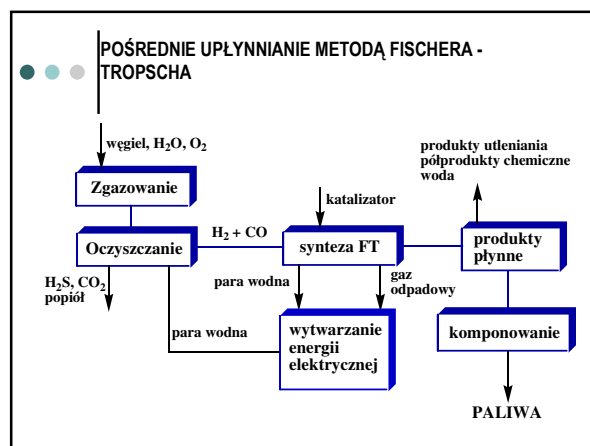
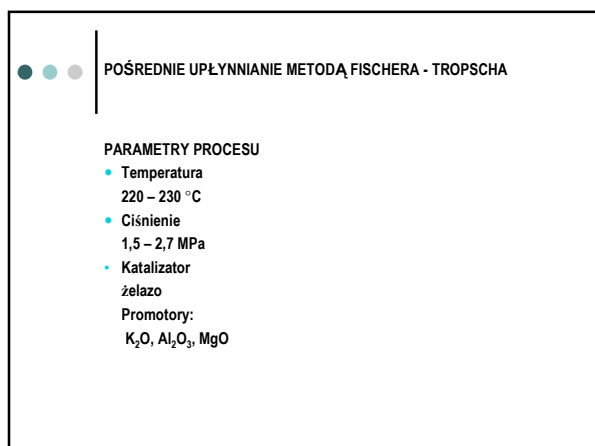
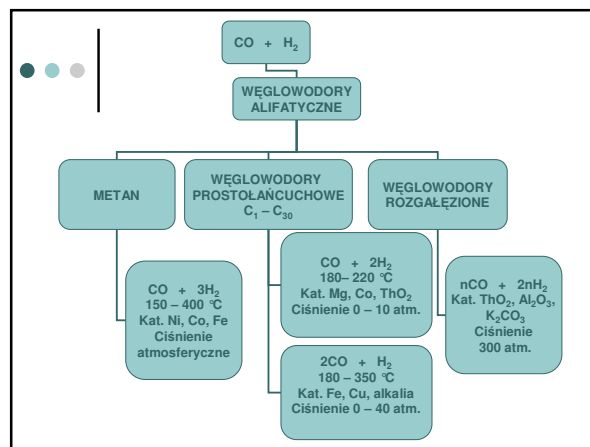
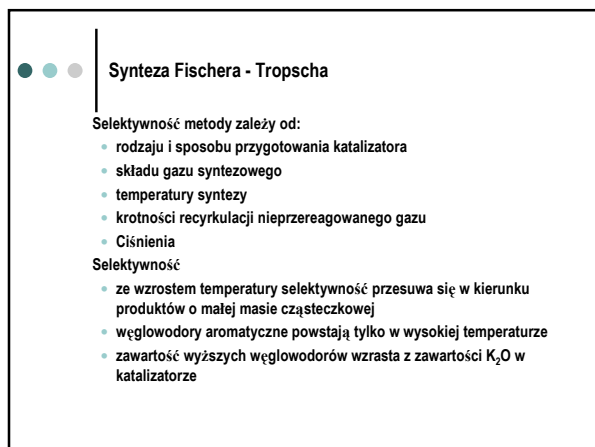
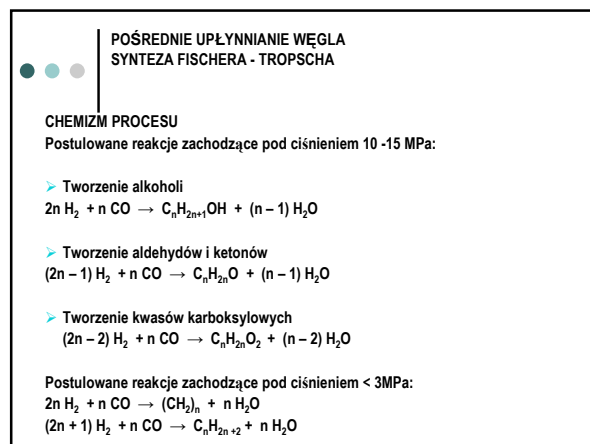
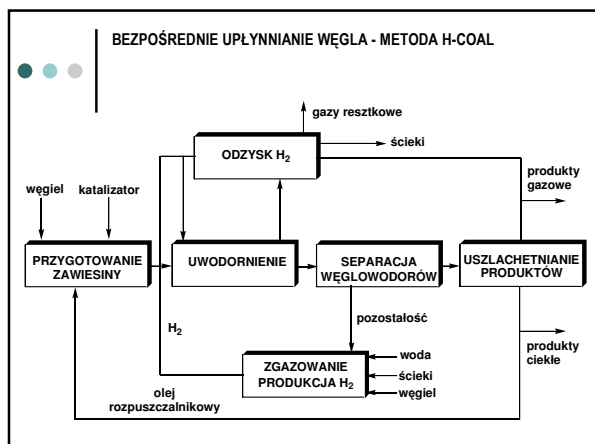
katalizator Co -Mo na nośniku glinowym

### PARAMETRY PROCESU

- Ciśnienie 15-18 MPa
- Temperatura 450 °C

### PRODUKTY - HYDROGENIZAT

- Frakcja wrząca < 325 °C - ropa węglowa
- Frakcja wrząca 325 - 500 °C - olej obiegowy



### POŚREDNIE UPŁYNNIANIE METODĄ FISCHERA - TROPSCHA

Wydajność [% masowy]	reaktor	
	Ze stacjonarną warstwą katalizatora temp. 220 °C	Z katalizatorem fluidalnym temp. 325 °C
Metan	2,0	10
Etylen	0,1	4
etan	1,8	4
Propan	1,7	2
Buteny	3,1	9
Butany	1,9	2
Benzyna C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub>	18	40
Olej napędowy C <sub>12</sub> - C <sub>18</sub>	14	7
Parafiny C <sub>19</sub> - C <sub>35</sub>	20	4
Parafiny > C <sub>35</sub>	25	-
Związki rozpuszczalne w wodzie:		
Kwaśne	0,2	1
Nie kwaśne	3,0	5

### POŚREDNIE UPŁYNNIANIE METODĄ FISCHERA - TROPSCHA

#### Porównanie oleju napędowego

parametr	z ropy	z węgla
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	830	780
Wartość opałowa [MJ/kg]	42,5	44
Zawartość związków aromatycznych [%]	20,6	0,0
Zawartość związków węgla [%]	86,3	84,9
Zawartość siarki [%]	>10	0,0
Liczba cetanowa	53	80
Początek wrzenia [°C]	204	97
Koniec destylacji [°C]	360	358

### PRODUKCJA METANOLU

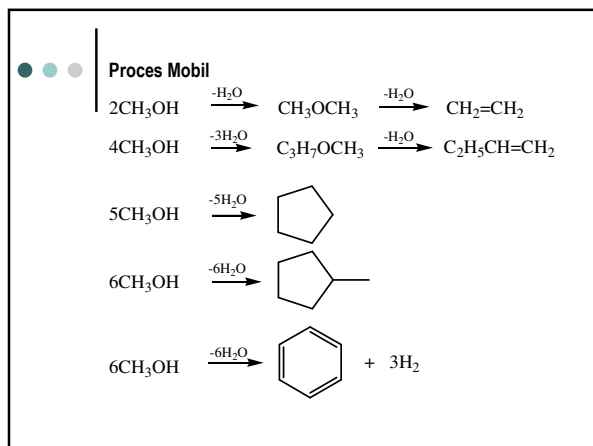
- Chemizm procesu
 
$$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} \quad \Delta H = -90,73 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -49,53 \text{ kJ/mol}$$
- Katalizator  
CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Temperatura  
200 - 260 °C
- Ciśnienie  
5 - 10 MPa
- Stosunek reagentów  
H<sub>2</sub> : (2CO + 3CO<sub>2</sub>) = 1

### Proces Mobil

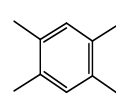
Metoda Mobil składa się z trzech etapów:

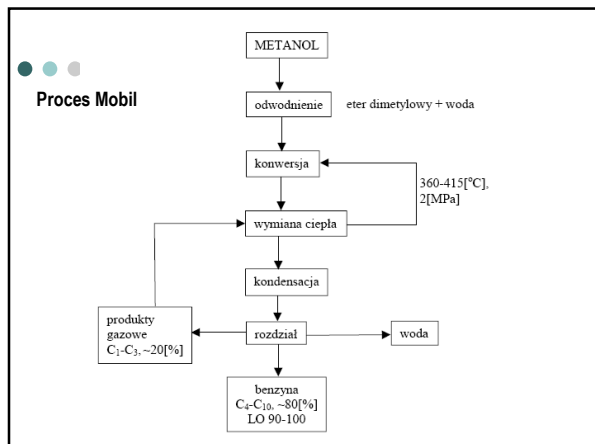
- Gazyfikacji węgla lub konwersji gazu ziemnego (otrzymywanie gazu syntezowego)
 
$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \quad \text{lub} \quad \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$$
- Syntezy metanolu z gazu syntezowego
 
$$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$$
- Konwersji metanolu na benzynę
 
$$n \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_2)_n + n \text{H}_2\text{O}$$



### Proces Mobil

- Zalety
  - benzyna o bardzo dobrej jakości
  - brak związków azotu i siarki
  - wysoka wydajność procesu
- Wady
  - zawiera duren





**Produkty otrzymywane w procesie Mobil**

Produkt	Wydajność (% wag.)
Węglowodory	36,2
Woda	63,2
CO i CO <sub>2</sub>	0,3
Koks i inne	0,2
<b>Składniki frakcji węglowodorowej</b>	
Gaz lekki	1,4
Propan	5,5
Propen	0,2
Izobutan	8,6
N-Butan	3,3
Buteny	1,1
C5 + benzyna	79,9