



Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας



“Energy resources: Technologies & Management”

“Τεχνολογίες υγροποίησης άνθρακα”

Δρ. Γεώργιος Σκόδρας
Αν. Καθηγητής



Υγροποίηση άνθρακα



- Χαρακτηριστικά του άνθρακα που επηρεάζουν την υγροποίησή του
- Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη
- Διεργασίες διαλύτη-δότη
- Καταλυτικές διεργασίες

Υγροποίηση: Είναι διεργασία μετατροπής του άνθρακα, σε υγρά προϊόντα μεγάλου μοριακού βάρους, υπό υψηλή πίεση (> 100 bar), σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες ($300 - 500^{\circ}\text{C}$) και περιβάλλον υδρογόνου. Η προσθήκη υδρογόνου γίνεται είτε απ' ευθείας από αέριο υδρογόνο είτε μέσω οργανικών ενώσεων πλούσιων σε υδρογόνο (τετραλίνη).



Υγροποίηση άνθρακα



Χαρακτηριστικά του άνθρακα που επηρεάζουν την υγροποίηση

Οι άνθρακες χαμηλής τάξης έχουν διάφορα χαρακτηριστικά, τα οποία επηρεάζουν την συμπεριφορά τους κατά την διάρκεια της υγροποίησης, όπως η αντιδραστικότητα, η κατανομή των προϊόντων και η ποιότητα και διάρκεια ζωής του καταλύτη.

Τα χαρακτηριστικά, τα οποία είναι κρίσιμα για τον προσδιορισμό της οικονομοτεχνικής βιωσιμότητας της χρήσης τους, είναι η **πετρογραφική τους σύνθεση**, η **προσεγγιστική και στοιχειακή τους σύνθεση** και η **σύνθεση της ανόργανης ύλης τους**.



Υγροποίηση άνθρακα



Πετρογραφική σύνθεση

Έχει βρεθεί ότι, σε πολλές περιπτώσεις, υπάρχει μια καλή σχέση μεταξύ της πετρογραφικής σύνθεσης και της απόδοσης μετατροπής. Όταν η ικανότητα ανάκλασης του βιτρινίτη είναι μικρότερη από 0,8%, επιτυγχάνεται μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής σε υγρά προϊόντα.

Επίσης, υπάρχει μία γραμμική σχέση μεταξύ της υγροποίησης με χρήση διαλύτη και του αθροίσματος του ποσοστού των φυτοκλάστων βιτρινίτη και εξινίτη, όταν οι άνθρακες χαμηλής τάξης υγροποιούνται υπό την παρουσία ενός φορέα διαλύτη.



Υγροποίηση άνθρακα



Προσεγγιστική και στοιχειακή σύνθεση

Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία των ανθράκων χαμηλής τάξης επενεργεί σαν διαλύτης στην αέρια φάση του αντιδραστήρα υγροποίησης, αυξάνοντας τόσο το μέγεθός του, όσο και την απαιτούμενη πίεση της αντίδρασης. Κατά συνέπεια, είναι επιθυμητή η απομάκρυνση της εγγενούς υγρασίας από τον άνθρακα, πριν αυτός τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα.

Όμως, έχει παρατηρηθεί ότι η συμβατική ξήρανση σε αέρα καθιστά τον άνθρακα μη ενεργό, πιθανόν λόγω επιφανειακής οξείδωσης και κατάρρευσης της δομής των πόρων. Η απομάκρυνση της υγρασίας με ένα αδρανές μέσον θα διατηρούσε σταθερό ή θα αύξανε το διαθέσιμο εμβαδόν επιφάνειας του άνθρακα για υγροποίηση.



Προσεγγιστική και στοιχειακή σύνθεση

Οι άνθρακες χαμηλής τάξης με υψηλή περιεκτικότητα πτητικών αντιδρούν περισσότερο, όταν δε τα πτητικά (σε ελεύθερη τέφρας ξηρή βάση) είναι περισσότερα από 35%, επιτυγχάνονται υψηλότεροι ρυθμοί μετατροπής.

Στους άνθρακες χαμηλής τάξης, οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες περιέχουν οξυγόνο, επηρεάζουν αρνητικά την χημεία της υγροποίησης, την κατανάλωση του υδρογόνου, την επιλογή του καταλύτη και σε κάποιο βαθμό την κατανομή των προϊόντων.



Υγροποίηση άνθρακα



Σύνθεση ανόργανης ύλης

Η περιεκτικότητα σε ανόργανη ύλη έχει συχνά μεγάλη επίδραση στην απόδοση της μετατροπής, κατά την υγροποίηση του άνθρακα.

Είναι γνωστό ότι τα αλκαλικά μέταλλα, τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών και οι πυρίτες καταλύουν διάφορες αντιδράσεις υγροποίησης των ανθράκων χαμηλής τάξης. Αυτό έχει εξέχουσα σημασία στις διεργασίες, οι οποίες δεν εξαρτώνται από την προσθήκη καταλύτη στο σύστημα.



Υγροποίηση άνθρακα



Σύνθεση ανόργανης ύλης

Η καλή λειτουργία της ανόργανης ύλης εξαρτάται από την διασπορά της στον άνθρακα. Ο χαρακτήρας διασποράς της ανόργανης ύλης των ανθράκων χαμηλής τάξης μπορεί, κατά περίπτωση, να προκαλέσει την δηλητηρίαση του καταλύτη, σε συστήματα τα οποία χρησιμοποιούν συνθετικούς καταλύτες.

Η παρουσία ανόργανης ύλης σε υπερβολικά μεγάλα ποσοστά επιδεινώνει, βέβαια, προβλήματα όπως η απενεργοποίηση του καταλύτη και η έμφραξη του αντιδραστήρα. Έχει διαπιστωθεί ότι η απομάκρυνση του ασβεστίου, του μαγνησίου, του νατρίου και του καλίου, από τους άνθρακες χαμηλής τάξης, βελτιώνει –υπό έντονες συνθήκες αντίδρασης (400°C, 3,5 MPa H₂, 60 min)- την μετατροπή της υγροποίησης και την ποιότητα των προϊόντων, ενώ η εναλλαγή ιόντων και η απομάκρυνση της ανόργανης ύλης αυξάνει την αντιδραστικότητα της διάλυσής τους.



Υγροποίηση άνθρακα



Σύνθεση ανόργανης ύλης

Οι επικαθίσεις ανθρακικού ασβεστίου στον αντιδραστήρα υγροποίησης μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα, σε διεργασίες που επιτελούνται κατά την χρήση ανθράκων χαμηλής τάξης. Η έκταση των επικαθίσεων σχετίζεται ίσως με την περιεκτικότητα του ασβεστίου το οποίο υπόκειται σε ιοντο-εναλλαγή, αλλά υπάρχει παράλληλα και κάποια ένδειξη ότι μπορεί να σχετίζεται με την σύνθεση και την πίεση του αντιδρώντος αερίου. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπισθεί με περιοδική απομάκρυνση των συσσωρεύσεων ανθρακικών αλάτων και έκπλυση του εσωτερικού του αντιδραστήρα με οξέα, κατά την διάρκεια των περιόδων διακοπής λειτουργίας.

Εναλλακτικά, για να βελτιωθεί η απόδοση και η ποιότητα του προϊόντος, ο άνθρακας μπορεί να διασταλεί πριν την υγροποίηση ή να προ-επεξεργασθεί με SO_2 , ώστε να επιτευχθεί η μετατροπή του ασβεστίου σε θειικό ασβέστιο, το οποίο είναι σταθερό κάτω από συνθήκες υγροποίησης.



Υγροποίηση άνθρακα



ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΓΕΝΙΑΣ

Οι διεργασίες άμεσης υγροποίησης του άνθρακα είναι απόγονοι της διεργασίας Bergius, η οποία αναπτύχθηκε στην Γερμανία το 1919. Πριν και κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο παράγονταν περίπου 100.000 βαρέλια πετρελαίου την ημέρα από άνθρακες, για χρήση σαν καύσιμο στην αεροπλοΐα. Έξι μονάδες στην Γερμανία και μία στην Τσεχοσλοβακία επεξεργάζονταν άνθρακες, για την παραγωγή 2 εκ. μετρικών τόνων υγρών καυσίμων ετησίως, που αντιστοιχούσαν σε λίγο περισσότερο από το 50% της δυναμικότητας υγροποίησής άνθρακα στην Γερμανία.

Όμως, η παραγωγή τους σταμάτησε μετά τον πόλεμο, λόγω του υψηλού κόστους της διεργασίας και η ανάπτυξη διεργασιών δεύτερης γενεάς άρχισε ξανά γύρω στο 1965.

Οι τεχνολογίες άμεσης υγροποίησης του άνθρακα, αν και θεωρούντο πιο ελκυστικές από οικονομική άποψη από τις έμμεσες τεχνολογίες, μόνο σήμερα έχουν φθάσει στο σημείο να είναι εμπορικά εκμεταλλεύσιμες,



Υγροποίηση άνθρακα



Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη – Διεργασία SRC

Η διεργασία SRC (Solvent Refined Coal) αναπτύχθηκε από την εταιρία Pittsburgh Midway Coal Mining με χρηματοδότηση από το Electric Power Research Institute (EPRI) και το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE).

Η διεργασία εκτελέσθηκε σε δύο παραλλαγές, την **SRC-I** η οποία παράγει ένα στερεό καύσιμο και την **SRC-II** η οποία παράγει ένα υγρό καύσιμο.

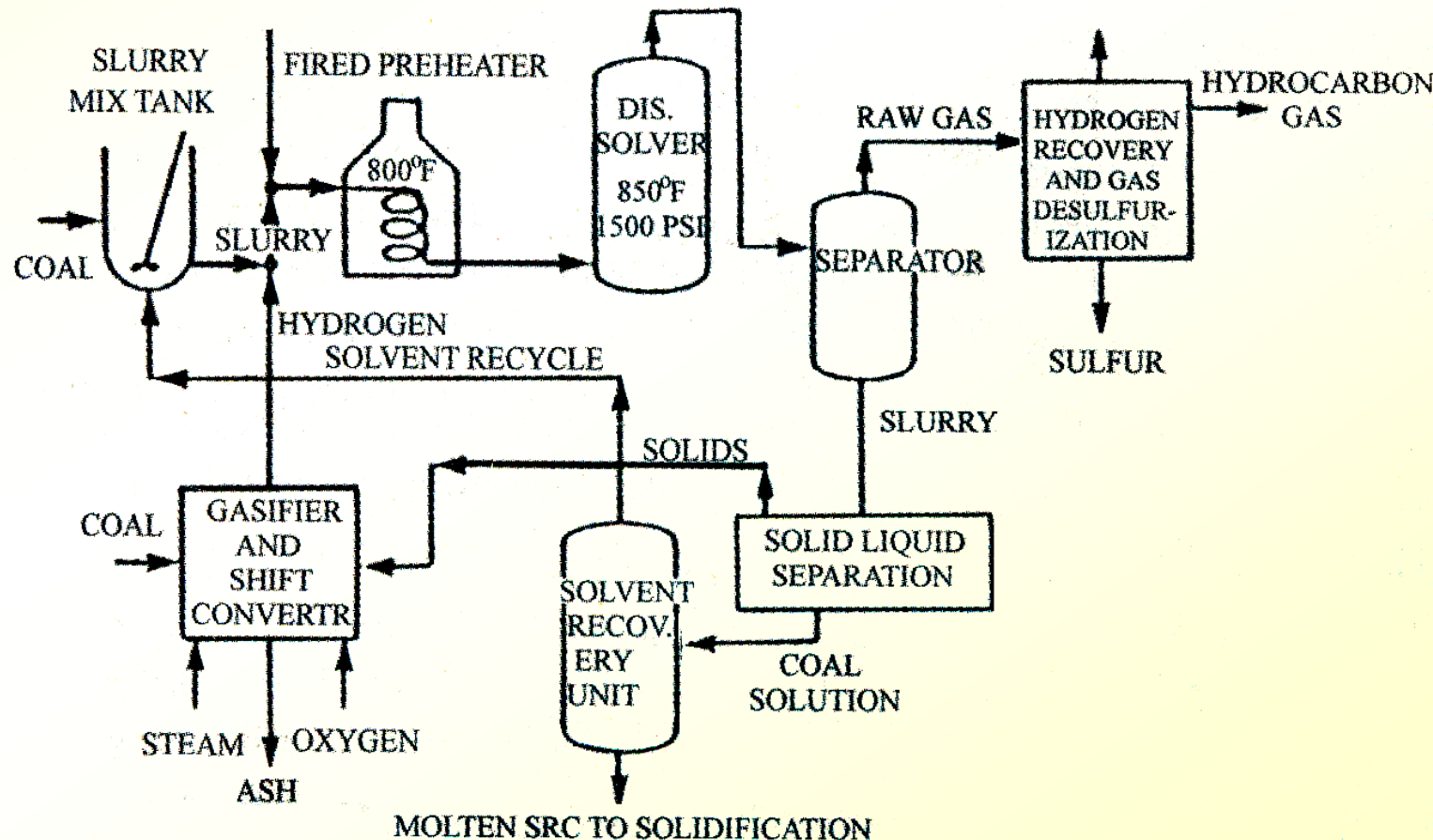


Υγροποίηση άνθρακα

Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη – Διεργασία SRC

Ο στόχος της διεργασίας SRC- I ήταν η μετατροπή των υψηλής περιεκτικότητας σε θείο και τέφρα ανθράκων σε καύσιμα με μηδενική σχεδόν περιεκτικότητα στα δύο αυτά στοιχεία.

Ο κονιορτοποιημένος, ξηραμένος άνθρακας αναμειγνύεται με έναν διαλύτη που προέρχεται από την ίδια την διεργασία, ενώ ο πολτός τροφοδοτείται μαζί με H_2 μέσω μίας αντλίας σε έναν προθερμαντή.



Η διεργασία SRC-I

Ο θερμός πολτός (σε περίπου 370°C) οδηγείται σε έναν αντιδραστήρα παράσυρσης, ο οποίος καλείται "διαλυτοποιητής", όπου διαλύεται ένα ποσοστό μέχρι 95% των υδρογονανθράκων του άνθρακα, ενώ ένα μικρό μέρος του άνθρακα αντιδρά με υδρογόνο, παράγοντας ελαφρούς υδρογονάνθρακες.

Στον διαλυτοποιητή, επέρχεται επίσης υδρογονοδιάσπαση του διαλύτη και το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού θείου υδρογονώνεται παράγοντας υδρόθειο.

Το προϊόν του διαλυτοποιητή μεταφέρεται σε ένα διαχωριστή υγρών-ατμών. Το προς ανακύκλωση υδρογόνο, το καύσιμο αέριο και το θείο ανακτώνται από την αέρια ροή, της οποίας η έξοδος πραγματοποιείται από το επάνω τμήμα του διαχωριστή. Ο πολτός εξέρχεται από το κάτω μέρος του διαχωριστή και τροφοδοτείται σε ένα φίλτρο, για την απομάκρυνση της τέφρας και του άνθρακα που δεν έχει αντιδράσει.

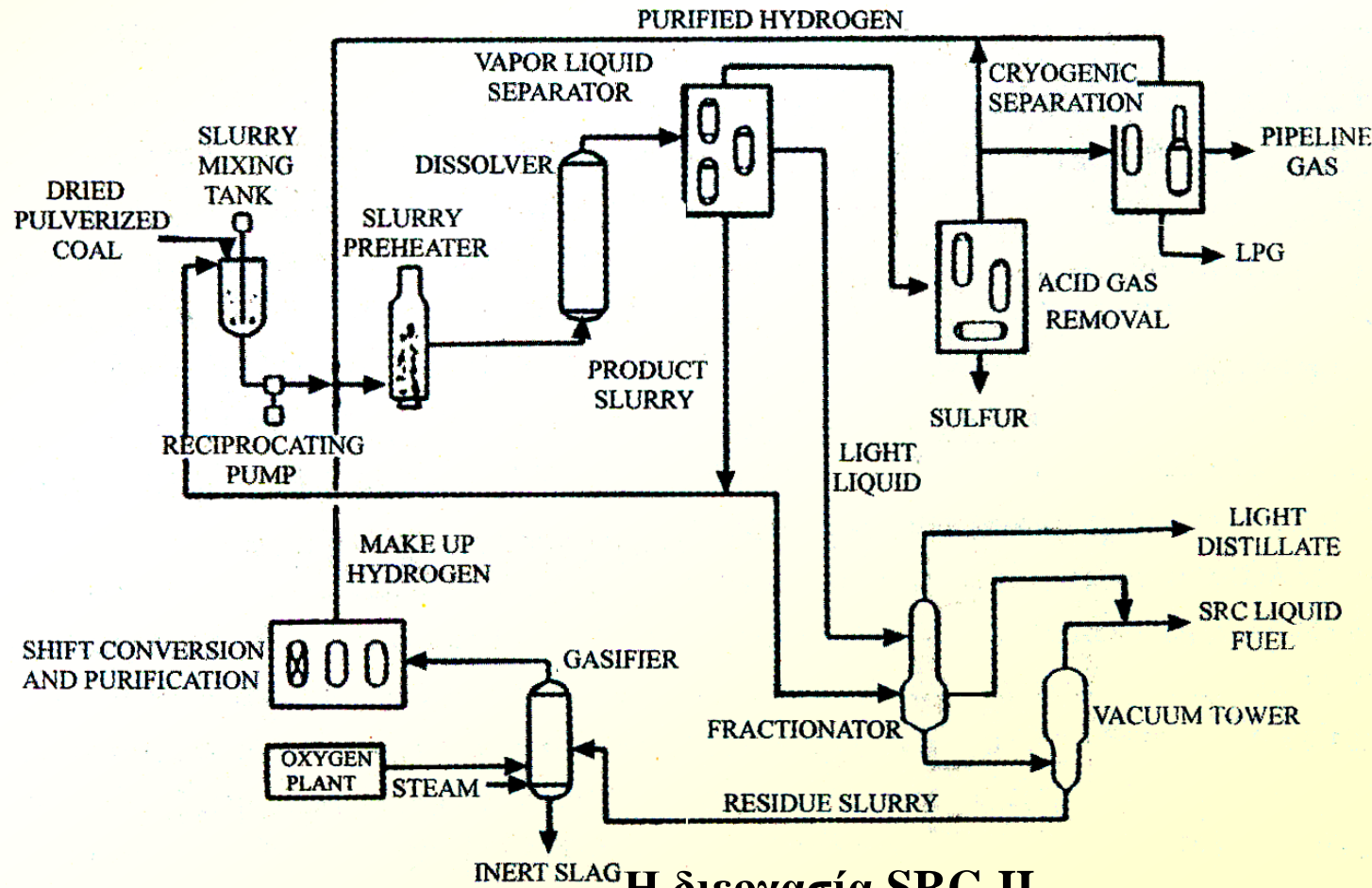
Τα στερεά μπορούν να μεταφερθούν σε μία μονάδα αεριοποίησης, για να μετατραπούν σε υδρογόνο το οποίο χρησιμοποιείται από την διεργασία. Το διήθημα προθερμαίνεται και εκτονώνεται σε κενό για την ανάκτηση του διαλύτη ανακύκλωσης, αφήνοντας ένα τηγμένο υπόλειμμα, το οποίο στερεοποιείται σε προϊόν SRC και είναι κατάλληλο για καύση σε θερμοηλεκτρικούς σταθμούς.

Κατ' αυτόν τον τρόπο, διεργασία γίνεται περισσότερο έντονη, και επιτυγχάνεται **υψηλότερος βαθμός μετατροπής του άνθρακα σε υγρά προϊόντα.**

Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη – Διεργασία SRC

Η διεργασία SRC-II αποτελεί μία τροποποίηση της διεργασίας SRC-I και παράγει ένα συνολικό απόσταγμα καύσιμου ελαίου από άνθρακα με μικρή περιεκτικότητα σε θείο.

Είναι παρόμοια με την διεργασία SRC-I, αλλά χρησιμοποιεί αναλογικά **περισσότερο υδρογόνο από την "μητρική" διεργασία,** μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στον διαλυτοποιητή και ένα **πολύ ανακύκλωσης ο** οποίος περιέχει **καταλυτικά ενεργή ανόργανη ύλη.**



Η διεργασία SRC-II



Υγροποίηση άνθρακα



Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη – Διεργασία SRC

Έχουν κατασκευασθεί και λειτουργούν 2 πιλοτικές μονάδες SRC. Μία, δυναμικότητας 50 t/d λειτουργεί στο Ft. Lewis, στην Washington και μία άλλη μονάδα δυναμικότητας 6 t/d στην Wilsonville, στην Alabama. Αυτή η τελευταία χρησιμοποιήθηκε για την διερεύνηση μερικών νέων θεωρήσεων για την διεργασία, καθώς και για την συλλογή δεδομένων, τα οποία σχετίζονται με διάφορες τεχνικές διαχωρισμού στερεών από υγρά. Ικανοποιητική λειτουργία έχει επιτευχθεί με την χρήση ανθράκων διαφόρων τάξεων.

Πρόσφατα, τα αποτελέσματα της υγροποίησης λιγνιτών σε μία μονάδα συνεχούς λειτουργίας εργαστηριακής κλίμακας, υπό πίεση 10-12 MPa, θερμοκρασία 400-430°C και κατανάλωση υδρογόνου περίπου 2.5-4.5%, έδειξαν ότι το ποσοστό μετατροπής του άνθρακα έφθασε στο 88-90% σε ελεύθερη τέφρας υγρή βάση, ενώ η απόδοση σε έλαιο έφθασε στο 70% περίπου.



Υγροποίηση άνθρακα



Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη – Διεργασία COSTEAM

Αυτή η διεργασία υγροποίησης αναπτύχθηκε ειδικά για λιγνίτες και υποασφαλτούχους άνθρακες, από το Grand Forks Energy Research Center και το Pittsburgh Energy Technology Center.

Ένα ειδικό χαρακτηριστικό της διεργασίας είναι η χρήση αργού αερίου σύνθεσης, με περιεκτικότητα περίπου 50- 60% CO και 30 – 50% H₂, το οποίο έχει δειχθεί ότι **αυξάνει σημαντικά την ανάκτηση υγρών προϊόντων**, όταν συγκρίνεται με το καθαρό υδρογόνο.

Η χρήση αργού αερίου σύνθεσης και ενδογενών καταλυτών αντιπροσωπεύει, δυνητικά, εξοικονόμηση ενέργειας σε σχέση με άλλες διεργασίες, όμως η εξοικονόμηση αυτή εξουδετερώνεται σε κάποιο βαθμό, λόγω των περισσότερο έντονων συνθηκών αντίδρασης που απαιτούνται (450°C και 20.4 – 27.2 MPa) για την διάλυτοποίηση των ανθράκων χαμηλής τάξης.

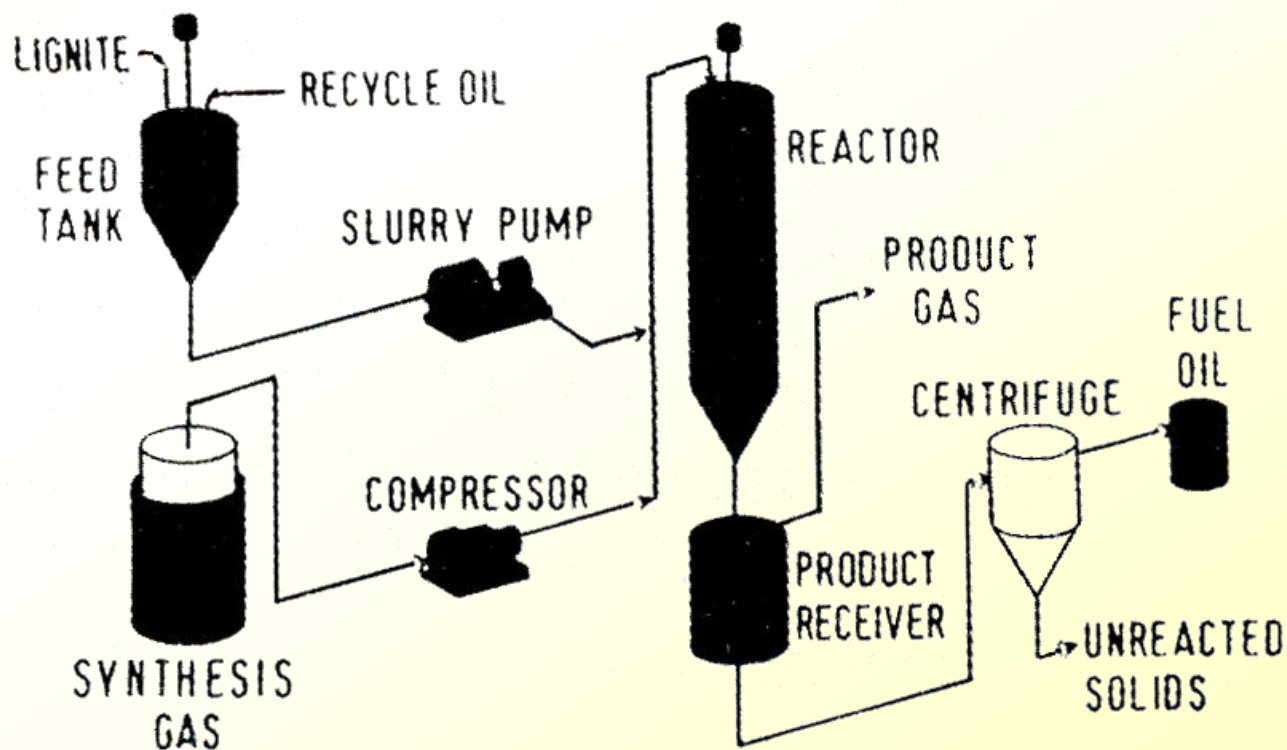


Υγροποίηση άνθρακα

Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη – Διεργασία COSTEAM

Σύμφωνα με δοκιμές που έγιναν με λιγνίτες, θερμοκρασίες αντίδρασης μεταξύ 440°C και 500°C αυξάνουν την συνολική μετατροπή, την ανάκτηση αποστάξιμου προϊόντος στους 250°C και 133 Pa, την απόδοση μεθανίου και υδρογονανθράκων C₂-C₄, καθώς και την κατανάλωση αερίων αναγωγής.

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας COSTEAM είναι παρόμοιο με αυτό της διεργασίας SRC.





Υγροποίηση άνθρακα



Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη – Διεργασία COSTEAM

Ο κονιορτοποιημένος άνθρακας, υπό μορφή πολτού ο οποίος περιέχει 30-45% έλαιο ανακύκλωσης, αναμειγνύεται με αέριο σύνθεσης με ρυθμούς 708-2120 m³/t άνθρακα και στην συνέχεια υγροποιείται στον αντιδραστήρα για 1-2 ώρες, περίπου στους 450°C και 20,4 MPa.

Το μείγμα του προϊόντος οδηγείται σε έναν διαχωριστή, από όπου το αέριο ανακύκλωσης ανακτάται και εκτονώνεται σε ατμοσφαιρική πίεση για την εκχύλιση των ελαφρών συμπυκνωμάτων, ενώ το κλάσμα του βαρέως υγρού απαλλάσσεται από τα στερεά σε μία φυγόκεντρο πριν την κλασματοποίηση. Το υπόλειμμα της φυγοκέντρισης μπορεί πρώτα να πυρολυθεί, για την ανάκτηση οιασδήποτε ποσότητας προϊόντος ελαίου και στην συνέχεια το εναπομένον στερεό μπορεί να αεριοποιηθεί για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, το οποίο απαιτείται για την διεργασία.



Υγροποίηση άνθρακα



Διεργασίες διαλύτη-δότη - EXXON (EDS)

Η διεργασία EDS αναπτύχθηκε με κοινή χρηματοδότηση του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ, του Ινστιτούτου Ηλεκτρικής Ενέργειας (EPRI) και ενός ομίλου βιομηχανικών εταιριών (συμφερόντων της Exxon Research and Engineering Company).

Με την διεργασία αυτή επιτυγχάνεται η υγροποίηση του άνθρακα σε έναν διαλύτη-δότη υδρογόνου, με συνεπακόλουθη καταλυτική υδρογονοδιάσπαση των υγρών, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή αναγεννημένου διαλύτη και προϊόντων υψηλότερης ποιότητας. Ο διαχωρισμός του βήματος καταλυτικής επανυδρογόνωσης του διαλύτη, επιτρέπει σ' αυτόν να αποκτήσει την βέλτιστη δράση ως δότης για την διεργασία, αποφεύγοντας την δηλητηρίαση του καταλύτη από την ανόργανη ύλη του άνθρακα.

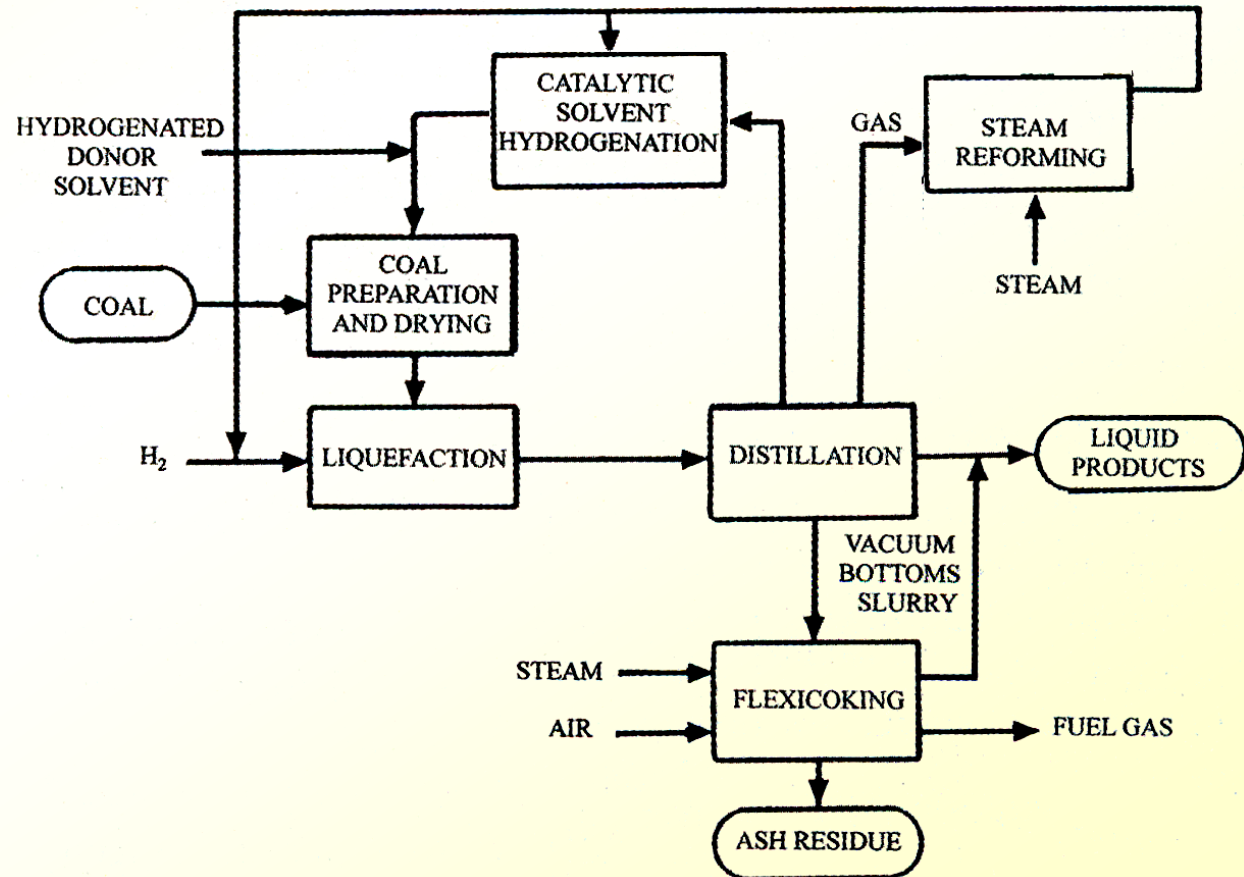


Υγροποίηση άνθρακα

Διεργασίες διαλύτη-δότη - EXXON (EDS)

Ο ξηραμένος, κονιορτοποιημένος άνθρακας μετατρέπεται σε πολτό με ανακυκλούμενο διαλύτη δότη, αναμειγμένο με μοριακό υδρογόνο και τροφοδοτείται με αντλία σε έναν προθερμαντήρα και στην συνέχεια σε έναν κατακόρυφο αντιδραστήρα παράσυρσης.

Η ατμόσφαιρα υδρογόνου προωθεί την διαλυτοποίηση του άνθρακα και επιμηκύνει τον χρόνο ζωής του δότη του διαλύτη. Το προϊόν του αντιδραστήρα διαχωρίζεται με σταδιακή απόσταξη σε αέρια καύσιμα, νάφθα, μεσαία αποστάγματα και βαρέα προϊόντα κενού, που περιέχουν άνθρακα ο οποίος δεν έχει αντιδράσει και ανόργανη ύλη.



Το υδρογόνο, το οποίο προορίζεται για επανάχρηση μέσα στην μονάδα, ανακτάται από το απαέριο με κρυογενικό διαχωρισμό και αναμόρφωση με ατμό, ενώ το υπόλοιπο απαέριο μπορεί να καθαρισθεί για εμπορική εκμετάλλευση με την μορφή του συνθετικού φυσικού αερίου. Ένα τμήμα του προϊόντος των μεσαίων αποσταγμάτων υδρογονώνεται σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

Τα υπολείμματα πυθμένα της απόσταξης υπό κενό τροφοδοτούνται σε έναν ευέλικτο οπτανθρακοποιητή, ο οποίος συνδυάζει την οπτανθρακοποίηση / απανθράκωση σε ρευστοστερεά κλίνη, με συνεπακόλουθη αεριοποίηση του κωκ, επιτρέποντας έτσι την παραγωγή των επιπλέον υγρών και του αερίου καυσίμου για χρήση μέσα στην μονάδα. Εναλλακτικά, τα προϊόντα του πυθμένα της υπό κενό απόσταξης μπορούν να τροφοδοτηθούν σε ένα αεριοποιητή, για την παραγωγή H_2 απαραίτητου στην διεργασία.

Τελικά, ανάλογα με την τελική χρησιμοποίηση του προϊόντος, τα υγρά από την απόσταξη και την διεργασία ευέλικτης οπτανθρακοποίησης μπορούν να εξευγενισθούν περαιτέρω. Τα συστατικά με σημείο ζέσης μικρότερο των $175^{\circ}C$ είναι κατάλληλα για βενζίνη και παρασκευή πετροχημικών, ενώ τα συστατικά με υψηλότερο σημείο ζέσης χρησιμοποιούνται σαν καύσιμα.



Υγροποίηση άνθρακα



Καταλυτικές διεργασίες - H-Coal

Η διεργασία H-Coal αναπτύχθηκε από την εταιρία Hydrocarbon Research Inc., με κοινή χρηματοδότηση του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ, του Οργανισμού Common Wealth of Kentucky και ενός βιομηχανικού ομίλου υπό την ηγεσία της Ashland Synthetic Fuels.

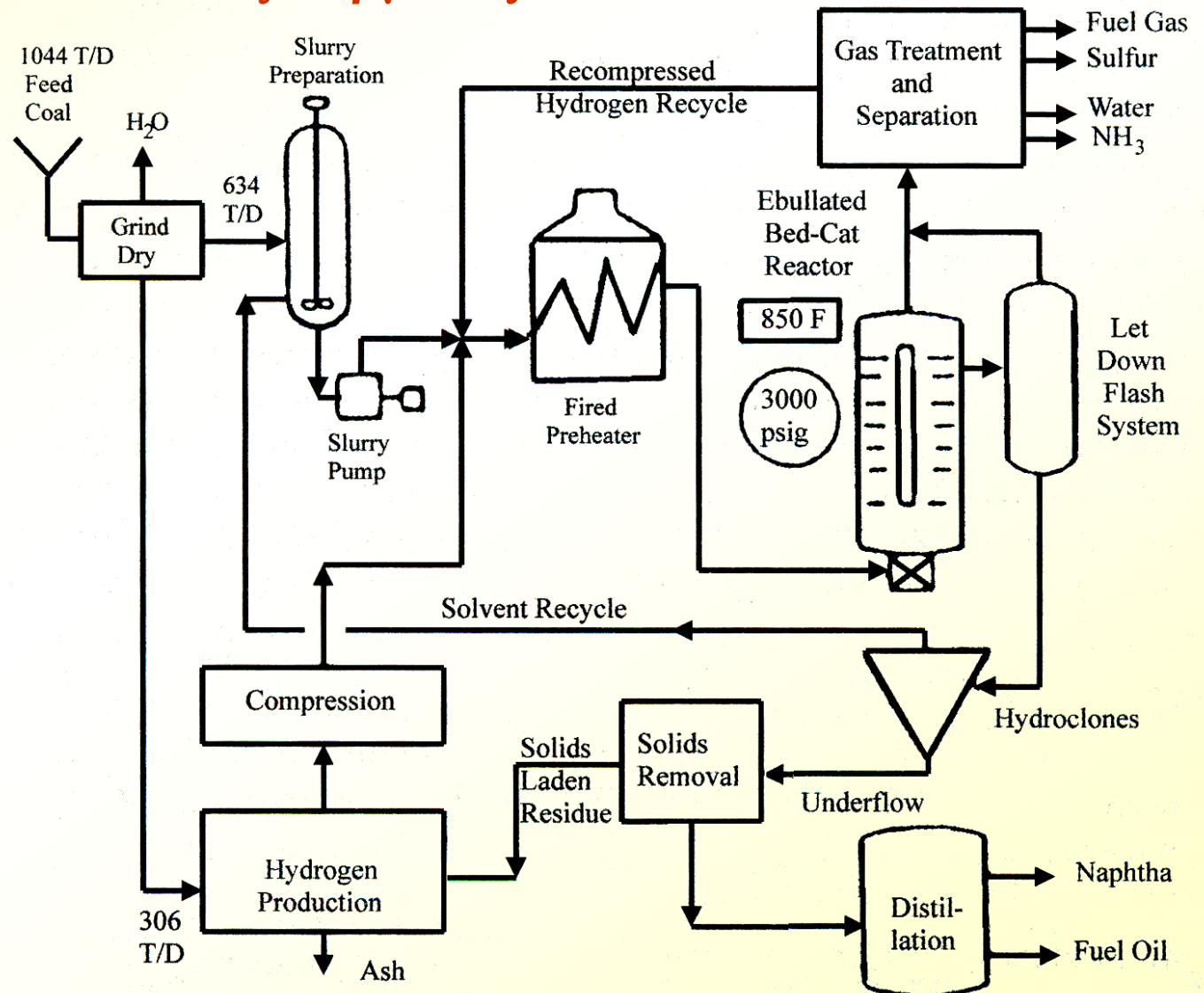
Είναι μια καταλυτική διεργασία υγροποίησης η οποία **μετατρέπει** ένα εύρος διαφόρων ποικιλιών ανθράκων, από λιγνίτες μέχρι ασφαλτούχους, είτε **σε καύσιμο για λέβητες, ή σε συνθετικό αργό πετρέλαιο**, το οποίο μπορεί να αναβαθμισθεί για την παραγωγή καυσίμων προοριζόμενων για τις μεταφορές.



Υγροποίηση άνθρακα

Καταλυτικές διεργασίες - H-Coal

Ο άνθρακας
κονιορτοποιείται (σε
μεγέθη μικρότερα από
250 μm), ξηραίνεται και
μετατρέπεται σε πολτό,
με ένα έλαιο
ανακύκλωσης
προερχόμενο από την
διεργασία.





Υγροποίηση άνθρακα



Καταλυτικές διεργασίες - H-Coal

Ο πολτός τροφοδοτείται με αντλία υπό πίεση 20 MPa, αναμειγνύεται με συμπιεσμένο υδρογόνο, προθερμαίνεται στους 350°C περίπου, για την έναρξη της διαλυτοποίησης του άνθρακα και στην συνέχεια εισάγεται στο κάτω μέρος ενός καταλυτικού αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης υπό αιώρηση.

Η κλίνη του καταλύτη, ρευστοποιείται, ή ρευστοποιείται υπό αιώρηση, από την ανερχόμενη ροή του πολτού του άνθρακα και του υδρογόνου, ώστε να αυξηθεί η επαφή της με το μείγμα της αντίδρασης.

Η ενεργότητα του καταλύτη διατηρείται στο επιθυμητό επίπεδο απομακρύνοντας τον ήδη καταναλωμένο καταλύτη και αντικαθιστώντας τον περιοδικά με νέα τροφοδοσία.

Οι ατμοί οι οποίοι διαφεύγουν από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα ψύχονται, για να συμπυκνωθούν τα βαρύτερα συστατικά και στην συνέχεια καθαρίζονται για την απομάκρυνση της αμμωνίας, του υδρόθειου, των ελαφρών υδρογονανθράκων και του υδρογόνου, το οποίο συμπιέζεται και ανακυκλώνεται στον πολτό του άνθρακα.



Υγροποίηση άνθρακα



Καταλυτικές διεργασίες - H-Coal

Τα υγρά τα οποία εγκαταλείπουν το πάνω μέρος του αντιδραστήρα εκτονώνονται σε ατμοσφαιρική πίεση.

Η αέρια φάση από την εκτόνωση είναι ένα αέριο υψηλής θερμοαντικής ικανότητας, μετά από τον καθαρισμό του από υδρόθειο και διοξείδιο του άνθρακα.

Η υγρή φάση, η οποία περιέχει τέφρα και άνθρακα που δεν έχει μετατραπεί, τροφοδοτείται σε ένα υδροκυκλώνα.

Η υπερχείλιση από τον υδροκυκλώνα χρησιμοποιείται για ανακύκλωση του διαλύτη, ενώ το προϊόν του πυθμένα οδηγείται σε ένα **διαχωριστή υγρών-στερεών** (τρόπος λειτουργίας με καύσιμο έλαιο - fueloil mode) ή σε μία **στήλη απόσταξης υπό κενό** (τρόπος λειτουργίας με συμμετοχή ακατέργαστου καυσίμου - syncrude mode).

Το στερεό υπόλειμμα, καθώς και τα προϊόντα του πυθμένα μπορούν ή να υποστούν κατεργασία σαν απόβλητα ή να αεριοποιηθούν για την παραγωγή του υδρογόνου το οποίο απαιτείται για την διεργασία.



Καταλυτικές διεργασίες - H-Coal

Στην περίπτωση κατά την οποία το επιθυμητό προϊόν είναι καύσιμο για λέβητες, απαιτούνται αφ' ενός μία σχετικά μεγάλη τροφοδοσία του αντιδραστήρα και αφ' ετέρου χαμηλοί ρυθμοί κατανάλωσης υδρογόνου.

Από την άλλη πλευρά, αν το επιθυμητό προϊόν είναι συνθετικό αργό πετρέλαιο, απαιτούνται υψηλότεροι ρυθμοί κατανάλωσης υδρογόνου και μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής, για να ελαχιστοποιηθεί η απόδοση σε προϊόντα πυθμένα.



Υγροποίηση άνθρακα



Καταλυτικές διεργασίες - H-Coal

Η διεργασία H-Coal είναι σε συνεχή εξέλιξη από το 1963. Η μεγαλύτερη πιλοτική μονάδα, δυναμικότητας 600 t/d, λειτούργησε την δεκαετία του 1980 στο Kentucky.

Πρόσφατα, διεξήχθησαν περίπου εκατό εργαστηριακές δοκιμές με διάφορους άνθρακες χαμηλής τάξης, διαλύτες και καταλύτες, σε μία τυποποιημένη αλληλουχία δοκιμών, ή σε διαφορετικές πιέσεις, θερμοκρασίες, χωρικές ταχύτητες και χρόνους αντίδρασης. Οι αποδόσεις σε ελαφρά έλαια ήταν της τάξεως του 20% περίπου και σε ασφαλτένια κάτω από το 2%, πράγμα που έδειξε ότι επετεύχθη υψηλός βαθμός υδρογόνωσης. Τα στερεά υπολείμματα ήταν κάτω από το 15-20% και εξαρτώντο σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες μίξης στον αντιδραστήρα, την θερμοκρασία και τον χρόνο αντίδρασης. Ο συνολικός βαθμός μετατροπής θεωρήθηκε ικανοποιητικός.

Η αναγωγή σε μεγαλύτερη κλίμακα της διεργασίας H-Coal ήταν επιτυχής και τα τελευταία χρόνια λειτούργησε, στην βάση αυτής της διεργασίας, μία βιομηχανική μονάδα δυναμικότητας 20.000 t/d.



Υγροποίηση άνθρακα



Καταλυτικές διεργασίες - Διεργασία Χλωριδίου του Ψευδαργύρου της Conoco

Η Διεργασία Χλωριδίου του Ψευδαργύρου αναπτύχθηκε από την εταιρία Continental, με την υποστήριξη της Shell Development και του Υπουργ. Ενέργειας των ΗΠΑ.

Το χλωρίδιο του ψευδαργύρου είναι ένας πολύ καλός καταλύτης τύπου οξέος Lewis (μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων για να σχηματίσει έναν ομοιοπολικό δεσμό). Δείχνει υψηλή ενεργότητα για την υδρογονοδιάσπαση των πολυπύρηνων αρωματικών ενώσεων, αλλά σχετικά μικρή ενεργότητα για την υδρογόνωση ή την διάσπαση των μονοπύρηνων αρωματικών ενώσεων. Όταν το χλωρίδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται σε ποσότητες συγκρίσιμες με το βάρος του άνθρακα (1:1), το υγρό προϊόν της υδρογόνωσης περιέχει ένα υψηλότερο ποσοστό ελαίων, ανάλογο αυτού της βενζίνης ή της νάφθας και ένα μικρότερο ποσοστό προασφαλτενίων και ασφαλτενίων, σε σύγκριση με άλλες διεργασίες.

Ετσι, η διεργασία Conoco σχεδιάσθηκε για να μετατρέψει με έντονη υδρογονοδιάσπαση ασφατούχους και υπο-ασφατούχους άνθρακες σε ελαφρά έλαια, κατάλληλα μετά από εξευγενισμό για να χρησιμοποιηθούν σαν υψηλής ποιότητας καύσιμα μεταφορικών μέσων.

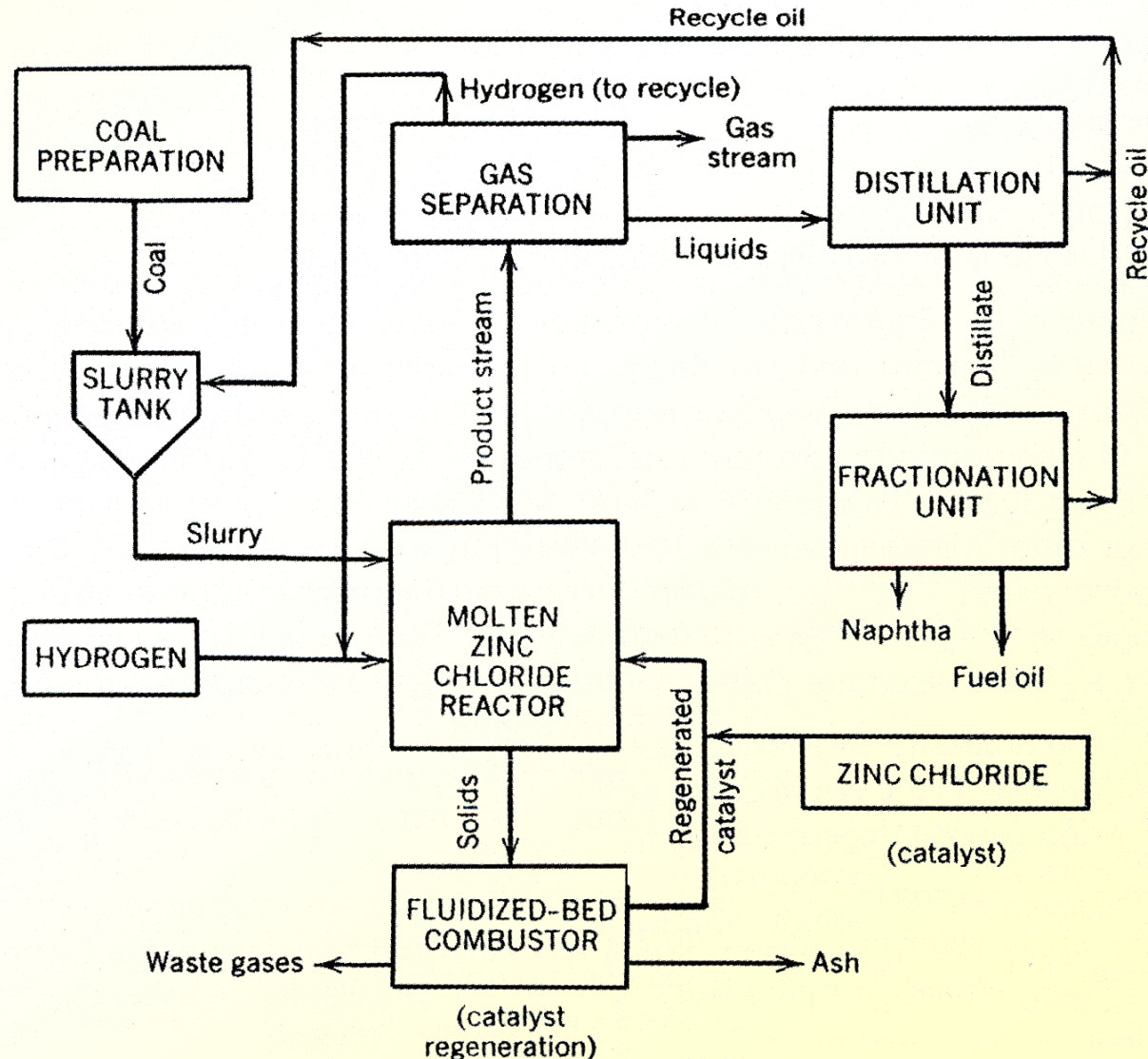


Υγροποίηση άνθρακα

Καταλυτικές διεργασίες - Διεργασία Χλωριδίου του Ψευδαργύρου της Conoco

Ο άνθρακας κονιορτοποιείται, ξηραίνεται, μετατρέπεται σε πολτό, με ένα έλαιο ανακύκλωσης το οποίο προέρχεται από την διεργασία και στην συνέχεια τροφοδοτείται με υδρογόνο και καταλύτη χλωριδίου του ψευδαργύρου στον αντιδραστήρα υγροποίησης.

Το προϊόν αποστέλλεται σε ένα διαχωριστή αερίου-υγρού από όπου οι ατμοί απομακρύνονται με ψύξη και εξουδετέρωση, ενώ το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο ανακτάται και ανακυκλώνεται στον αντιδραστήρα.



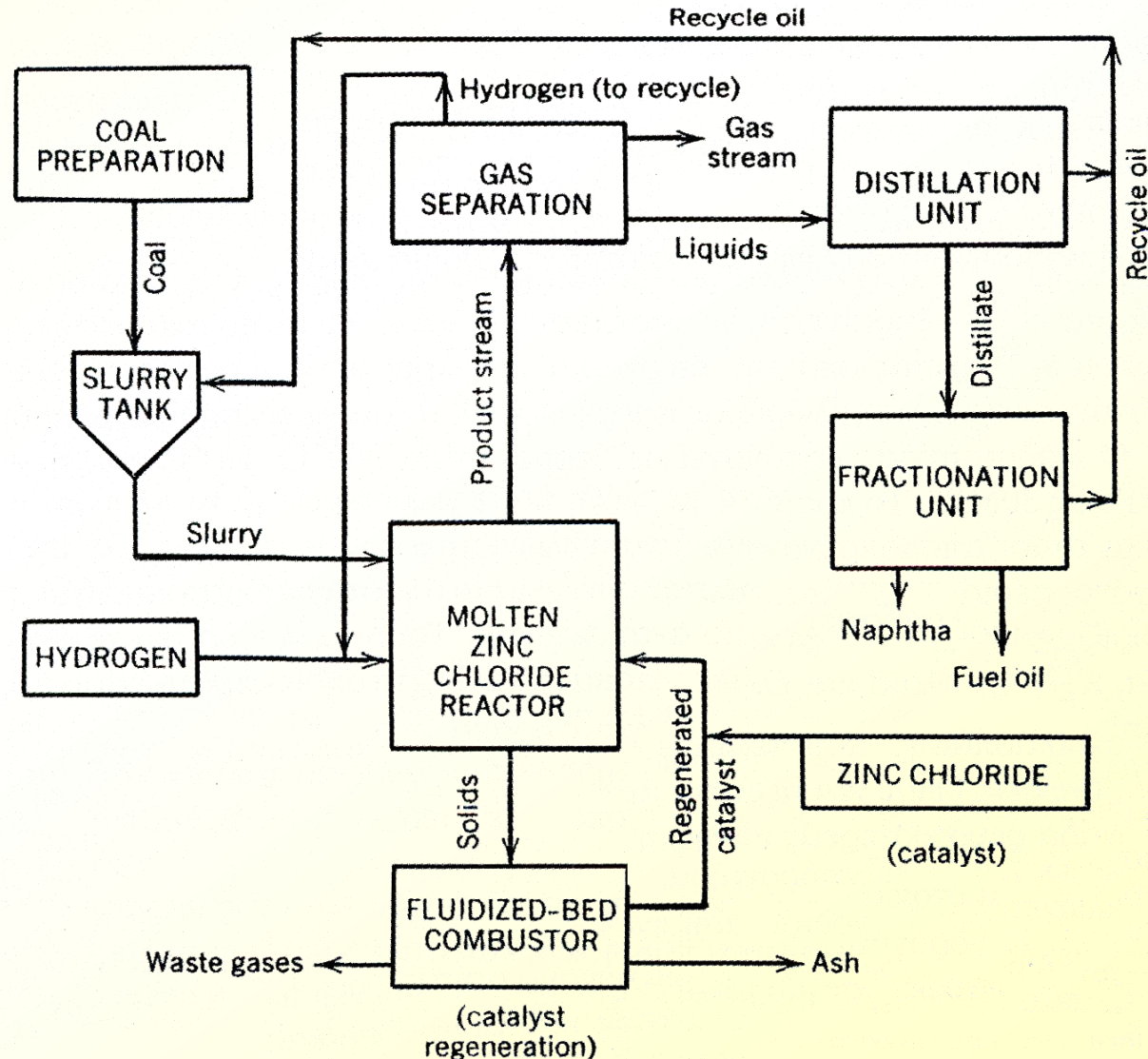


Υγροποίηση άνθρακα

Καταλυτικές διεργασίες - Διεργασία Χλωριδίου του Ψευδαργύρου της Conoco

Ο άνθρακας κονιορτοποιείται, ξηραίνεται, μετατρέπεται σε πολτό, με ένα έλαιο ανακύκλωσης το οποίο προέρχεται από την διεργασία και στην συνέχεια τροφοδοτείται με υδρογόνο και καταλύτη χλωριδίου του ψευδαργύρου στον αντιδραστήρα υγροποίησης.

Το προϊόν αποστέλλεται σε ένα διαχωριστή αερίου-υγρού από όπου οι ατμοί απομακρύνονται με ψύξη και εξουδετέρωση, ενώ το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο ανακτάται και ανακυκλώνεται στον αντιδραστήρα.





Υγροποίηση άνθρακα



Καταλυτικές διεργασίες - Διεργασία Χλωριδίου του Ψευδαργύρου της Conoco

Τα υγρά διαχωρίζονται με απόσταξη και στην συνέχεια το απόσταγμα κλασματοποιείται σε νάφθα, καύσιμο έλαιο και έλαιο ανακύκλωσης.

Τόσο τα αέρια, όσο και τα υγρά προϊόντα είναι ελεύθερα από ετεροάτομα (S και N), τα οποία κατακρατούνται στον τηγμένο καταλύτη σαν ZnS και $ZnCl_2 \cdot NH_3$.

Το υπόλειμμα από τον αντιδραστήρα υδρογονοδιάσπασης, που περιέχει άνθρακα ο οποίος δεν έχει αντιδράσει, τέφρα, ενώσεις θείου και αζώτου και ήδη καταναλωθέντα καταλύτη, καίγεται σε μία μονάδα ρευστοστερεάς κλίνης, η οποία λειτουργεί στους $925^{\circ}C$ και σε πίεση $0,1 MPa$.

Η αέρια φάση του χλωριδίου του ψευδαργύρου συμπυκνώνεται και ανακυκλώνεται στον αντιδραστήρα.



Υγροποίηση άνθρακα



Καταλυτικές διεργασίες - Διεργασία Χλωριδίου του Ψευδαργύρου της Conoco

Σε μία μονάδα 45,3kg/h, η οποία κατασκευάστηκε από την εταιρία Conoco Coal Development, η μελέτη της μετατροπής των υποασφαλτούχων ανθράκων σε καύσιμα απόσταξης και η διερεύνηση αναγέννησης του καταλύτη ολοκληρώθηκαν επιτυχώς. Τα πρωτογενή προϊόντα χαρακτηρίστηκαν σαν βενζίνη 90 οκτανίων (research) και σαν καύσιμο έλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και άζωτο, ενώ το ποσοστό ανάκτησης χλωριδίου του ψευδαργύρου ήταν πάνω από 99.5%.

Στα επιτεύγματα αυτά μπορεί να προστεθεί και η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου, το οποίο περιγράφει την κινητική της αντίδρασης του άνθρακα στον αντιδραστήρα.



Υγροποίηση άνθρακα



Καταλυτικές διεργασίες - Διεργασία Χλωριδίου του Ψευδαργύρου της Conoco

Μία άλλη μονάδα δυναμικότητας 1 t/d unit, λειτούργησε στην Pennsylvania, για να αξιολογηθούν τα προβλήματα της μηχανικής και των οικονομικών της διεργασίας.

Οι κυριότερες τεχνικές δυσκολίες ήταν οι μεγάλες ποσότητες καταλύτη, οι οποίες ήταν αναγκαίες και η διάβρωση του εξοπλισμού, λόγω της οξύτητας του καταλύτη και των υπο-προϊόντων. Επιπρόσθετα, δεν ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθούν άνθρακες με υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια.



Υγροποίηση άνθρακα



Οικονομική θεώρηση της υγροποίησης του άνθρακα

Αν και η παραγωγή συνθετικών καυσίμων με άμεση υγροποίηση ανθράκων βρίσκεται εδώ και δεκαετίες κάτω από ένα καθεστώς ανάπτυξης, **οι οικονομικές θεωρήσεις δεν υπήρξαν ευνοϊκές σε σύγκριση με ανταγωνιστικά καύσιμα προερχόμενα από πετρέλαιο.**

Μία σύγκριση μεταξύ κάποιων διεργασιών υγροποίησης οδηγεί συχνά σε εσφαλμένα συμπεράσματα, λόγω των διαφορών οι οποίες υπάρχουν στις βασικές παραμέτρους και στον λεπτομερή σχεδιασμό.

Οι κατά πολύ φθηνότερες τιμές των ανθράκων χαμηλής τάξης, σε σύγκριση με αυτές των ασφαλούχων ανθράκων, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η χρήση τους, σαν αποθέματα για υγροποίηση, μπορεί να είναι οικονομικά ελκυστική. Ομως, το θέμα αυτό γίνεται πιο σύνθετο και από το γεγονός ότι οι άνθρακες χαμηλής τάξης έχουν μικρότερες αποδόσεις εμπορικά εκμεταλλεύσιμων προϊόντων ανά τόνο επεξεργασμένου υλικού.



Υγροποίηση άνθρακα



Οικονομική θεώρηση της υγροποίησης του άνθρακα

Επιπρόσθετα, οι σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες των ανθράκων χαμηλής τάξης υπαγορεύουν ότι οι βέλτιστες συνθήκες των διεργασιών υγροποίησης είναι διαφορετικές, από αυτές που βρέθηκαν για τους ασφαλτούχους άνθρακες.

Τόσο το κεφαλαιουχικό, όσο και το λειτουργικό κόστος επηρεάζονται από αυτές τις τροποποιήσεις των διεργασιών, κάτι που σε μερικές περιπτώσεις μεταφράζεται σε αύξηση και σε άλλες σε μείωση, σε σχέση με το κόστος των αποθεμάτων ανθράκων υψηλότερης τάξης.

Τα περισσότερα από τα διαθέσιμα δεδομένα κόστους προέρχονται από πιλοτικές μονάδες, έτσι ώστε είναι δύσκολος ένας ακριβής προσδιορισμός των οικονομικών μεγεθών των εμπορικά εκμεταλλεύσιμων διεργασιών υγροποίησης.



Υγροποίηση άνθρακα



Οικονομική θεώρηση της υγροποίησης του άνθρακα

Για την **εκτίμηση του κόστους** (ετήσιο εξισωτικό κόστος), ελήφθησαν υπόψη δεδομένα από τις διεργασίες EDS και H-Coal (έχουν παρόμοια οικονομικά χαρακτηριστικά).

Οι κύριες παράμετροι που αφορούν στο κεφαλαιουχικό και στο λειτουργικό κόστος περιλαμβάνουν **τον τύπο τροφοδοσίας του άνθρακα** (ο οποίος επιδρά στο κόστος των αποθεμάτων, στον τύπο της δευτερεύουσας επεξεργασίας και στον βοηθητικό εξοπλισμό που μπορεί να είναι αναγκαίος) και **στο μείγμα προϊόντων** που είναι επιθυμητό (αν ο στόχος είναι η μεγιστοποίηση των καυσίμων για χρήση στις μεταφορές, τότε απαιτείται μεγαλύτερης έκτασης αναβάθμιση και κατά συνέπεια πιο δαπανηρός εξοπλισμός και υψηλότερες δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης από ότι απαιτείται για παραγωγή καυσίμων για λέβητες).

Τα εξισωτικά ετήσια κόστη για τις διεργασίες EDS και H-Coal εκτιμήθηκαν στα 15.000 \$/mmkJ και 11.000 \$/mmkJ, αντίστοιχα.



Υγροποίηση άνθρακα



Οικονομική θεώρηση της υγροποίησης του άνθρακα

Ο Πίνακας συνοψίζει τα αποτελέσματα κόστους για την περίπτωση της διεργασίας H-Coal (syncrude mode), η οποία χρησιμοποιήθηκε σαν αντιπροσωπευτικό σύστημα.

Τεχνολογία	Εξισωτικό Κόστος \$/mmBtu	Εξισωτικό Κόστος O&M \$/mmBtu	Εξισωτικό Κόστος Τροφοδοσίας \$/mmBtu	Αποδοτικότητα %	Συνολικό Εξισωτικό Κόστος \$/mmBtu	Ποιότης Δεδομένων
Αμεση Υγροποίηση Γαιάνθρακα **	6.8	2.6	2.90	60	12.30	Υψηλή

* Οι αριθμοί αντιπροσωπεύουν εξισωτικό κόστος παραγωγής καυσίμου.

** Ολοκληρωμένη μονάδα διεργασίας H-Coal, από άνθρακα ορυχείου σε αναβαθμισμένα καύσιμα προϊόντα.