

VÝROBA, ÚPRAVA A POUŽITÍ SYNTÉZNÍCH PLYNŮ Z RŮZNÝCH SUROVIN

JIŘÍ TREJBAL^{a,b} a LUKÁŠ KRÁTKÝ^a

^a Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze, Technická 4, 166 07 Praha 6, ^b Ústav organické technologie, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
jiri.trejbal@fs.cvut.cz

Došlo 5.2.20, přijato 4.6.20.

Klíčová slova: dřevní štěrpa, zplyňování, syntézní plyn, čištění syntézního plynu, využití syntézního plynu

Obsah

1. Úvod
2. Syntézní plyn z neobnovitelných zdrojů
3. Syntézní plyn z obnovitelných zdrojů
4. Úprava syntézních plynů
 - 4.1. Úprava poměru oxidu uhelnatého a vodíku
 - 4.2. Odstranění karbonylsulfidu
 - 4.3. Methanizace
 - 4.4. Absorpční procesy
 - 4.5. Adsorpční procesy
 - 4.6. Izolace oxidu uhelnatého
5. Využití syntézního plynu
 - 5.1. Výroba methanolu
 - 5.2. Výroba kyseliny octové
 - 5.3. Hydrofomylace olefinů
 - 5.4. Fischerova-Tropschova syntéza
6. Závěr

1. Úvod

Pojmem „syntézní plyn“ se označuje plyn s obsahem CO a H₂, který se získává postupy z různých uhlíkatých surovin. V současné době se průmyslově využívají především zemní plyn, destilační zbytky ze zpracování ropy a uhlí. S ohledem na budoucí předpokládaný postupný pokles využívání fosilních zdrojů probíhá také intenzivní vývoj technologií pro získání syntézních plynů z obnovitelných zdrojů. Jelikož syntézní plyny, jak už jejich název sám napovídá, jsou meziproduktem pro následné syntézy dalších sloučenin, především pak jejich následné použití definuje požadavky na složení a také čistotu plynu.

2. Syntézní plyn z neobnovitelných zdrojů

Zemní plyn se konvertuje postupem nazývaným parní reformování. U této technologie se zemní plyn, kde většinu tvoří methan a mohou být přítomny i lehčí uhlovodíky, vede spolu s vodní parou na niklový katalyzátor, kde při teplotách nad 800 °C dochází k rozkladu na směs CO, CO₂ a vodíku, přičemž složení je dáno chemickou rovnováhou, která závisí na reakční teplotě a tlaku. S ohledem na poměr H₂/CO ve výstupním plynu se tento postup používá především pro výrobu vodíku, kdy se CO dále s vodní parou konvertuje na CO₂ za vzniku další molekuly vodíku postupem vysokoteplotní konverze na železném katalyzátoru a následně technologií nízkoteplotní konverze na měděném katalyzátoru.

Těžké destilační zbytky se zpracovávají parciální oxidací. Surovina se nastříkuje spolu s vodní parou a kyslíkem do hořáku, přičemž reakční teplota se pohybuje nad 1300 °C. Množství kyslíku je deficitní a neodpovídá stechiometrii na totální oxidaci suroviny až na CO₂. Vzniká tak směs CO/H₂ v poměru zhruba 1:1. Vzhledem k tomu, že těžké zbytky obsahují i anorganické látky a zároveň dochází také k tvorbě uhlíku ve formě sazí, je plyn před další úpravou zbavován sazí a popela a to nejčastěji vypírkou pomocí vody, čímž se plyn zároveň chladí.

Uhlí je v současné době používáno stále převážně jako energetický zdroj. Při spalování a účinnosti elektráren se v nejlepším případě blíží 40 %. Nad to je také uhlí používáno v procesu tlakového (20 až 30 bar) zplyňování, kdy se uhlí spolu s vodní parou a určitým množstvím kyslíku vede do generátorů plynu, kde se teplota pohybuje od 1100 do 1600 °C. Plyn zbavený popela a dehtu se pak po úpravě používá jako tzv. generátorový plyn v paroplynovém cyklu, kde účinnost elektrárny pak dosahuje asi 50 % (např. elektrárna Vřesová). Další možností je plyn zbavený mechanických nečistot použit jako syntézní v petrochemii.

Tabulka I
Porovnání investičních a energetických nákladů při výrobě syntézního plynu z různých surovinových zdrojů

Náklady	Zemní plyn	Těžký olej	Uhlí
<i>Výroba čpavku</i>			
Investiční náklady, %	100	170	225
Spotřeba energie, %	100	115	135
<i>Výroba methanolu</i>			
Investiční náklady, %	90	150	200
Spotřeba energie, %	95	105	125

V závislosti na použité surovině se také pohybují investiční a provozní náklady na výše uvedené technologie (tab. I). Náročnost stoupá se zpracovávanou surovinou, s plynem se nakládá jednodušeji než s kapalinou nebo pevnou fází^{1,2}.

3. Syntézní plyny z obnovitelných zdrojů

V úvahu pro využití obnovitelných zdrojů pro produkci syntézního plynu připadají dva procesy, a to výroba bioplynu a zplyňování biomasy. Jistou možností by bylo i použití UCO (Used Cooking Oil) jako suroviny pro proces parciální oxidace, ovšem zatím se tento odpadní zdroj používá převážně k výrobě bionafty druhé generace, případně se zvažuje využití pokročilých technologií pro výrobu biodegradabilních plastů³.

Výroba bioplynu je anaerobní biochemický proces, kdy je uhlíkatý zdroj rozkládán vhodnými mikroorganismy. V závislosti na použitém substrátu je produkována směs methanu a CO₂. Pokud je substrátem cukerný zdroj (celulosa), obsahuje bioplyn methan a CO₂ v poměru zhruba 1:1. V případě, že substrátem je tuk (triacylglyceridy), dosahuje koncentrace methanu až 75 %. Obvykle obsahuje bioplyn asi 55 až 60 % methanu. Bioplyn obsahuje jako nečistoty i významné množství H₂S a NH₃ (do 1 %). Po vyčištění a kompresi (fermentace probíhá pouze za mírného přetlaku) představuje bioplyn vhodnou surovinu pro parní reformování, zatím se však používá pouze pro energetické účely.

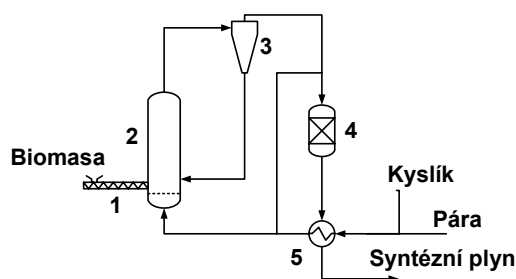
Zplyňování biomasy je dnes komerčně zavedený proces, v mnohém podobný zplyňování uhlí (sušení vstupní suroviny, podobné typy reaktorů). Na rozdíl od zplyňování uhlí, kde se pracuje za tlaku desítek atmosfér, aby bylo možné produkovat plyn následně použit energeticky v paro-plynovém cyklu nebo i petrochemicky, je zplyňování biomasy vedeno víceméně atmosféricky za použití vzduchu. Produkovaný plyn je využíván pouze energeticky.

Jako nejnadějnější se jeví zplyňování dřevní štěpky. Na toto téma existuje v odborné literatuře celá řada odkazů⁴⁻¹². Bohužel, autoři se většinou věnují sledování změn poměru H₂/CO v závislosti na vstupních poměrech surovin, případně přidavku katalyzátorů do zplyňování, ale neposkytují důslednou hmotnostní bilanci experimentů

Tabulka II

Složení dřeva použitého v bilanci technologie Harris

Složení	% hm. (sušina)
Uhlík	49,72
Vodík	5,67
Dusík	0,2
Síra	0,02
Kyslík	42,31
Chlor	0,000122
Popel	2,08



Obr. 1. Zjednodušené schéma procesu firmy Harris; (1) přetlakový podavač štěpky, (2) fluidní zplyňovač, (3) cyklonový odpučovač, (4) katalytický reformér, (5) rekuperátor tepla

(kromě plynu vzniká i část dehtů, úletových částic a odpadá pevný zbytek), a tak jsou výsledky pouze ilustrativní. Velmi dobrou představu lze naopak získat ze zveřejněných materiálů firmy Harris Group Inc.¹³, která realizovala technologii pracující za zvýšeného tlaku a používající fluidní reaktor, kde se udržuje pevná fáze ve vznosu pomocí směsi páry a kyslíku (tab. II až IV). Tato technologie je nejlépe relevantní k zamýšlenému použití syntézního plynu v petrochemii. Za zplyňovač je po odlučení úletové pevné fáze v cyklonu zařazen reformér s niklovým katalyzátorem (obr. 1). Výsledný poměr H₂/CO za reformerem je 1,19. Pro udržení suroviny ve vznosu se také část plynu může recyklovat.

4. Úprava syntézního plynu

Surový syntézní plyn má v závislosti na výchozí uhlíkaté surovině a procesu různé složení a obsahuje kromě CO a vodíku další doprovodné látky, mnohdy i ve stopových množstvích, které je před dalším použitím plynu

Tabulka III

Hmotnostní bilance zplyňovače a reforméru firmy Harris

Dřevo, t h ⁻¹	47 300
Vlhkost, %	20
Druh	borovice
Přídavný materiál, kg h ⁻¹	423
Pára do zplyňovače, kg h ⁻¹	5 976
Kyslík do zplyňovače, kg h ⁻¹	12 637
Čistota kyslíku, % obj.	92
Tlak, bar	9
Teplota výstup, °C	850
Syngas ze zplyňovače, kg h ⁻¹	70 785
Popel, kg h ⁻¹	436
Pára do reforméru, kg h ⁻¹	2 086
Kyslík do reforméru, kg h ⁻¹	3 580
Teplota výstup, °C	871

Tabulka IV

Složení plynu ze zplynovače a reformeru firmy Harris

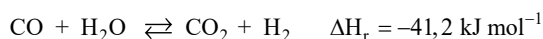
Složení	% obj. (suchý)	% obj. (vlhký)	% obj. (vlhký)	% obj. (suchý)
CO	19,9	25,41	24,64	31,46
CO ₂	21,85	27,9	16,86	21,53
H ₂	25,83	32,98	29,39	37,52
H ₂ O	21,68		24	
N ₂	3,6	4,6	3,48	4,44
Methan	6,41	8,18	1,54	1,97
Ethylen	0,15	0,19	0,022	0,03
Ethan	0,19	0,25	0,005	0,01
Benzen	0,19	0,25	0,05	0,06
C _x H _y	0,053	0,07	0,0041	0,007
H ₂ S + COS	0,0068	0,01	0,0059	0,01
NH ₃ + HCN	0,14	0,18	0,0095	0,01
HCl	0,0008	0,001	0,0007	0,001

nutné separovat. Složení plynu v závislosti na surovině a procesu ukazuje tab. VI. Kromě uvedených látek mohou být přítomny ještě kyanovodík, čpavek, halogenvodíky a další látky.

4.1. Úprava poměru oxidu uhelnatého a vodíku

V závislosti na následném využití se upravuje poměr CO/H₂ ve prospěch čistého H₂ nebo CO, případně na určitý poměr, který vyhovuje dané technologii (tab. V). Obsah CO se snižuje pomocí tzv. konverze (shift reaction), přičemž existují čtyři zavedené postupy, a to vysokoteplotní konverze (high-temperature shift – HTS), nízkoteplotní konverze (low-temperature shift – LTS), konverze surového plynu (raw gas shift – RGS) a nekatalytická konverze vodní parou při vysoké teplotě (noncatalytic quench conversion). Naopak obsah CO se zvyšuje pomocí kryogenních procesů, jako je parciální kondenzace plynu, vypírka kapalným methanem nebo dusíkem a v posledních letech se využívá také membránová separace.

Vysokoteplotní konverze se provozuje při teplotách 300 až 500 °C. Protože je konverze exotermní reakce spojená s růstem teploty, je proces řešen obvykle jako dvoustupňový, kde se plyn z prvního reaktoru s teplotou maximálně do 500 °C chladí na cca 350 °C a vede se do druhého reaktoru, kde se již uvolňuje méně tepla a teplota stoupne na asi 380 °C (cit.¹⁴). Obsah CO na výstupu je asi 3 %, což je dáno chemickou rovnováhou při dané teplotě. Vysokoteplotní konverze je provozována s železnochromitým katalyzátorem, přičemž tento katalyzátor je částečně odolný proti sirmým sloučeninám.



Nízkoteplotní konverze probíhá se vstupní teplotou 180 °C. Teplotní ohřev však nesmí překročit 270 °C, neboť by docházelo k postupně nevratné deaktivaci katalyzá-

toru. Jako katalyzátor se používá měď nanosená na oxidu hlinitém, který je pro teplotní stabilitu měděné disperze dopován oxidem zinečnatým. Použití měděného katalyzátoru klade zvýšené nároky na čistotu vstupního plynu, kdy obsah sirmých látek a chloridů musí být pod 0,1 ppm. To je řešeno vhodným procesem vypírky, nebo se před reaktor předradí nádoba s vrstvou ZnO nebo použitý nízkoteplotní katalyzátor, přičemž na těchto adsorbentech se nečistoty zachycují. Výstupní obsah CO závisí na podmínkách provozu, při výstupní teplotě 230 °C je obsah CO asi 0,3 %.

Výše uvedené procesy jsou limitovány obsahem sirmých látek a jsou používány především u parního reformování zemního plynu, případně je nutné plyn před konverzí čistit. Uvedené nevýhody řeší postup konverze surového plynu, kde se jako katalyzátor používají kobalt-molybdenové katalyzátory. Aktivní složku katalyzátoru tvoří sulfidy těchto kovů. Vstupní plyn dokonce musí mít určitý minimální obsah sirmých látek. Vhodná koncentrace sirmých látek je od 100 do 1500 ppm v závislosti na poměru voda/síra. Proces je tak vhodný pro úpravu plynu z parciální oxidace nebo zplyňování uhlí. Vstupní teplota je asi 250 °C a maximální nárůst do 500 °C. Jelikož je ve směsi vždy přítomen vodík, dochází také k hydrogenaci olefinů a převodu karbonylsulfidu na sulfan. Tento proces se tedy někdy předřazuje nízkoteplotní konverzi.

Tabulka V

Poměry H₂/CO používané v různých procesech

Proces	H ₂ /CO
Kyselina octová	0–0,02
Methanol	2–2,3
Výroba oceli (MILDREX)	1,3–1,5
Oxosyntéza alkoholů	1–1,8
Fischer-Tropsch	1,6–2,3

Tabulka VI

Složení surového plynu v závislosti na surovině a procesu

Surovina	Uhlí		Destilační zbytek		Zemní plyn		Dřevo		
	Koppers Totzek	Lurgi	Shell	Texaco	Lurgi	Lurgi	Li et al	Pfeifer et al	Harris Inc.
Tlak, bar	1	29	54	85	22	21	1	1	9
	výstup ze zplyňovače	výstup ze zplyňovače	výstup ze scrubberu	výstup z CO konvertoru	vstup do CO konvertoru	výstup z CO konvertoru	vzduch	pára	pára + O ₂ za reformerem
Složení, % obj.									
H ₂	28,7	43,2	45,9	63	76,1	78,3	4,5	43,9	37,5
CO	57	11,6	48,6	1,8	10,6	0,4	13,8	27,2	31,5
CH ₄	0,1	10,7	0,5	0,3	3,3	3	2,7	8,3	2
C2+		1							0,1
N ₂	1,4	0,3	0,2	0,1			62,8		4,5
CO ₂	12,6	32,9	4	34,2	10	18,3	16,2	18,8	21,5
H ₂ S	0,2	0,3	0,8	0,6					0,01
COS	0,03	0,015	0,05	0,001					

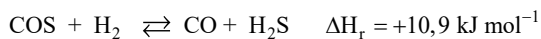
Nekatalytická konverze vodní parou využívá fakt, že při teplotě nad 900 °C jsou reakce již velmi rychlé i bez katalyzátoru a složení se blíží rovnováze. Tento efekt se využívá při parciální oxidaci asfaltu, kdy je teplota spalin nad 1500 °C. Do spalin se sprejem zavádí voda, přičemž teplota klesne zhruba na 1200 °C. Při tak vysokých teplotách dochází k částečné konverzi CO na CO₂ a vodík¹⁵.

Kromě výše uvedených postupů dnes nabývá na důležitosti postup opačný ke konverzní reakci, a to přeměna CO₂ zpět na CO. Tento proces se označuje jako reverzní WGS (Water Gas Shift) a jeho smyslem je převedení produkovaného CO₂ zpět na palivo pomocí vodíku z obnovitelných zdrojů, např. solární nebo větrná energie¹⁶.

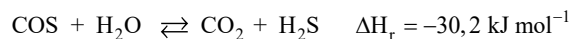
4.2. Odstranění karbonylsulfidu

Vstupní suroviny pro výrobu syntézních plynů obsahují různá množství sirných látek. Minimum sirných sloučenin obsahuje zemní plyn, jeho zpracování proto postupuje přímo od parního reformování, přes vysokoteplotní a nízkoteplotní konverzi. Ropné zbytky obsahují až 3 % sirných látek a také uhlí v závislosti na kvalitě až 4 % sirných látek (i anorganických). Výsledkem pak je, že surový plyn z parciální oxidace a zplyňování uhlí obsahuje až 1 % H₂S a řádově stovky ppm COS.

Pokud pomineme moderní metody vypírky, které kromě sulfanu dokáží odstranit i karbonylsulfid, jsou k dispozici dvě metody pro snížení obsahu COS. První je již zmíněná konverze surového plynu, kde na kobalt-molybdenovém katalyzátoru dochází k hydrogenaci COS na sulfan. V tomto procesu lze dosáhnout snížení COS pod 10 ppm.



Jelikož na kobalt-molybdenovém katalyzátoru dochází také ke konverzi CO vodní parou na CO₂ a vodík, byla vyvinuta i technologie pro hydrolyzu COS, kdy nedochází ke změně poměru CO/H₂. Proces je veden při teplotách 150 až 300 °C na katalyzátoru, který obsahuje oxidy hliníku nebo titanu. Katalyzátor je citlivý na halogenidy, které snižují jeho aktivitu. Koncentrace COS se snižuje pod 10 ppm. Kromě COS dochází také k hydrolyze sirouhlíku a kyanovodíku¹⁵.



4.3. Methanizace

Tento proces bývá používán jako finální krok, přičemž se CO a CO₂ konvertují na methan. Jelikož jsou tyto reakce svou povahou hydrogenace a tedy silně exotermní, používá se tento postup pro zbytkové koncentrace do 1 %. Jako katalyzátor se používá nikl nanesený na směsné oxidy Al₂O₃/MgO. Methanizace probíhá obvykle se vstupní teplotou 300 °C, přičemž adiabatický vzrůst teploty je do 100 °C. Pokud jsou v plynu sirné sloučeniny, tak jejich depozice v katalyzátoru podporuje vznik tetrakarbylníku, který je velmi toxický a vzniká především při nižších teplotách při nájždění a odstavení reaktoru. Podobně v přítomnosti CO vzniká i pentakarbylní železa, který kromě toho, že je toxický a způsobuje korozi zařízení, se při podmínkách methanizace rozkládá a pokrývá niklový povrch katalyzátoru a činí ho tak neaktivní. Z tohoto důvodu se zařízení pro methanizaci (reaktor, rekuperační výměník, trubky atd.) konstruuje z nerezové oceli s nízkým obsahem železa. Význam methanizace poklesl se zavedením adsorpčních procesů, jako je PSA (Pressure Swing Ad-

sorption)¹⁷, na druhé straně ale výrazně narostl v souvislosti s možnou konverzí odpadního oxidu uhličitého na methan v nově navrhovaných nízkoe emisních energetických cyklech. Toto též platí v souvislosti s nebývalým rozvojem bioplynových stanic u nás.

4.4. Absorpční procesy

Surový syntézní plyn se velmi často upravuje před dalším zpracováním absorpčními technikami. Používané technologie lze rozdělit podle principu na:

- Fyzikální absorpci – na základě rozpustnosti složky, kterou je žádoucí z plynu odstranit, přechází do použitého rozpouštědla. Nejčastěji používaným rozpouštědlem je methanol (Rectisol, Linde/Lurgi) do kterého se plyn absorbuje při teplotách až $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dalšími používanými rozpouštědly jsou polyethylglykol-dimethylether (Selexol, UOP), *N*-methyl-2-pyrrolidon (Purisol, Lurgi) a *N*-morfolinformamid (Morphysorb, Krupp Uhde).
- Chemickou absorpci aminy – komponenty plynu jsou vázány v rozpouštědle polární vazbou, přičemž se používají vodné roztoky různých aminů jako vhodných bází. Mezi nejpoužívanější aminy patří monoethanolamin (MEA), diethanolamin (DEA, Elf), diglykolamin (DGA, Huntsman), diisopropanolamin (DIPA, Shell), methyldiethanolamin (MDEA, Shell).
- Chemickou absorpci alkalickými roztoky – používá se vodný roztok K_2CO_3 doplněný aminem (Benfield, UOP) nebo NaOH (Vacasulf, Krupp Uhde).
- Kombinace fyzikální a chemické absorpce – používá se sulfolan (fyzikální) a různé aminy (chemická), jako je DIPA nebo MDEA (Sulfinol, Shell), dále pak kombinace methanolu s aminy, jako je MEA a DEA (Amisol, Lurgi).

Všechny uvedené postupy mají společné to, že oddělují z plynu CO_2 a sulfan (jako kyselý plyn). Surový syntézní plyn může dále obsahovat nečistoty, jako je COS, sirouhlík, kyanovodík, čpavek, merkaptany a thiofeny, fenoly, karbonyly kovů, halogeny nebo rtuť. Konkrétní proces absorpce se tak volí podle toho, jakou komponentu je třeba odstranit.

Po nasycení rozpouštědla je nutné ho regenerovat. To se provádí třemi způsoby. První je expanze na nižší tlak, než za jakého probíhala absorpce. Ta obvykle probíhá při tlaku několik desítek bar, přičemž tlak je daný výstupním tlakem z reaktoru. Expanze může být i vícestupňová, přičemž se expandující plyn rozdělí na několik frakcí o různém složení. Druhou metodou je stripování rozpouštědla v rektifikační koloně vhodným inertem, jako je dusík, případně pára. Poslední metodou je rektifikace, kdy za zvýšené teploty dochází k rozkladu polárních vazeb a zachycené složky odchází v plynné fázi. Některé složky mohou být v rozpouštědle vázány nevratně a pak je nutné část rozpouštědla odtahovat a doplňovat nové.

Kromě výše uvedených procesů se používají ještě dva méně sofistikované postupy. První je vypírka plynu vodou, přičemž se využívá toho, že odstraňované látky jsou obvykle ve vodě dobře rozpustné. Použitá voda je následně

stripována, uvolněné plyny se obvykle spalují a voda odchází na biologické čištění. Druhý proces je vypírka plynu vysokovroucí ropnou frakcí, do které se zachycují uhlovodíky. Tato metoda je vhodná především pro záchyt olefinů, které by mohly v následných aplikacích tvořit nežádoucí polymery. Uvedené metody se mnohdy používají jako předstupeň absorpčního čištění, čímž se zvyšuje jeho účinnost a také životnost použitých rozpouštědel¹⁸.

4.5. Adsorpční procesy

Pro adsorpci plynných složek na pevnou fázi se používají tři typy materiálů:

- oxid hlinitý, oxid křemičitý nebo směsné amorfní alumosilikáty,
- molekulová síta, což jsou krystalické alumosilikáty (zeolity),
- aktivní uhlí s velkým vnitřním povrchem.

Adsorpce na pevný materiál je závislá na teplotě, čímž nižší, tím vyšší je adsorpční kapacita. Dále je adsorpce závislá na parciálním tlaku adsorbované složky, čímž vyšší, tím vyšší je adsorpční kapacita. Podstatnou roli také hraje selektivita příslušného materiálu pro adsorpci dané plynné složky. Adsorpční postupy se používají k finálnímu dočištění syntézních plynů, kde se obvykle snižuje obsah CO_2 a vody na jednotky ppm.

Klasické provedení zahrnuje použití dvou paralelních adsorbérů, přičemž na prvním probíhá adsorpce a tedy čištění plynu, na druhém se provádí regenerace. Jak bylo uvedeno výše, adsorpce závisí na parciálním tlaku a tyto procesy se tedy zásadně provozují za zvýšeného tlaku minimálně 20 barů. Regenerace je prováděna snížením tlaku (1. krok), výplach vhodným plynem, obvykle produktem (2. krok), zahřátí adsorbentu nosným plynem až na teploty 200 až 300 $^{\circ}\text{C}$ a následné ochlazení (3. krok) a závěrečné tlakování na provozní tlak (4. krok).

Výše uvedená technika je náročná na čas a energii, a proto je vhodnější proces PSA (Pressure Swing Adsorption). Proces je podobný klasickému uspořádání, ovšem regenerace probíhá jinak. Po snížení tlaku (1. krok) se lože adsorbentu proplachuje produktem v opačném směru, než probíhá adsorpce, a tím je výrazně omezena možnost re-adsorpce (2. krok), nakonec se adsorbér tlakuje produktem (3. krok). Tento postup snižuje časovou náročnost, cykly se mění v řádu 5 až 10 min. Obvykle se používají čtyři paralelní adsorbéry, kde každý je v jiné fázi provozu (adsorpce, expanze, proplach, tlakování)¹⁹.

4.6. Izolace CO

Zatímco v případě výroby čistého vodíku lze použít chemickou cestu na odstranění CO (různé konverzní procesy s vodní parou), tak v případě získání CO o vysoké koncentraci, kde se obvykle požaduje 97 až 99% čistota, lze použít pouze fyzikální metody. Používají se kryogenní procesy, jako je parciální kondenzace a vypírka kapalným methanem. Jinou možností je separace CO na membránách.

U kryogenních procesů je nutné vstupní plyn nejprve zbavit zbytků CO_2 a vlhkosti, protože při teplotách pod $-100\text{ }^\circ\text{C}$ by docházelo k tvorbě pevné fáze. Parciální kondenzace je proces, kde se plyn za zvýšeného tlaku postupně ochlazuje až k teplotě $-200\text{ }^\circ\text{C}$. Chlazení je realizováno v protiproudých výměnících, kde na teplé straně proudí chlazený plyn a na studené straně expandují již zkonzenzované frakce. Plyny jsou v systému částečně komprimovány a celý systém se tak podobá ledničce. Postupným ochlazením kondenzují z vodíku CO a methan a tato směs se dělí rektifikací. Výtěžek CO je v závislosti na provedení procesu zhruba 80 %.

Vypírání CO z vodíku kapalným methanem využívá fakt, že CO je při teplotě asi $-180\text{ }^\circ\text{C}$ dobře rozpustný v methanu. Ochlazený vodík s obsahem CO je veden do absorpční kolony, kam se na hlavu přivádí kapalným methanem. Spodem kolony odchází směs CO a methanu, která se v další koloně rektifikačně dělí a methan se recykluje zpět do absorpce.

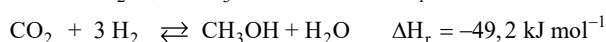
Novější metodou na izolaci plynů je dělení na membránách, přičemž tato metoda má nižší provozní náklady a neklade požadavky na dokonalé zbavení CO_2 a vody. Obecně se v průmyslu používají polymerní, uhlíkové, kapalné, kovové nebo keramické membrány, přičemž pro dělení plynů se využívají především polymerní. Pro dělení plynů jsou komerčně dostupné systémy Prims separator (Monsanto), Delsep (Delta Engineering Corp), Separex (Air Product Comp) nebo RO membranes (DuPont). Dělení je založeno na rozdílné permeabilitě jednotlivých komponent plynů membránou. Podmínkou pro použití membrán je zbavení plynu mechanických nečistot a dále látek, které mohou měnit vlastnosti membrány.

Při dělení oxidu uhelnatého a vodíku se využívá výrazně menší molekuly vodíku. Plyn se za tlaku 3 až 6 MPa vede na membránu, kde permeát prochází a obsahuje především vodík, přičemž tlak na straně permeátu je nižší než 1 MPa. Koncentrát CO zůstává nad membránou a tlakový pokles je minimální^{17,20}.

5. Využití syntézního plynu

5.1. Výroba methanolu

Roční celosvětová kapacita výroby methanolu je asi 50 mil. tun. Methanol se vyrábí ze syntézního plynu s vhodným poměrem CO/H_2 , přičemž roli hraje také obsah CO_2 . Konverze v reaktoru se pohybuje od 50 do 80 % a přebytečný plyn se recykluje. Syntéza methanolu probíhá hydrogenací CO, ale také hydrogenací CO_2 . Zároveň v systému na použitých katalyzátorech dochází k ustálení rovnováhy mezi CO a CO_2 . Celkové zbarvení procesu je exotermní a teplota v loži katalyzátoru roste.



Původní technologie na katalyzátoru $\text{Cu-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ pracovala při teplotách $300\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ a tlacích $25\text{--}35\text{ MPa}$. Nové technologie pracují s katalyzátorem $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ při teplotách $220\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$ a tlacích do 10 MPa. Nový katalytický systém byl znám již dlouho, ale prosadil se teprve, až byly k dispozici technologie na čištění syntézního plynu, protože nový systém je citlivý na sirmé sloučeniny, jako je sulfan nebo karbonyl sulfid. Sirmé látky se nevratně adsorbují na aktivní povrch mědi, mění elektronovou hustotu ve svém okolí a činí tak povrch neaktivní. Starý katalytický systém byl díky práci při vysoké teplotě odolný. Dnešní norma na obsah H_2S a COS do syntézy methanolu je 0,1 ppm. Z tohoto důvodu se také plyn z parciální oxidace těžkých zbytků příliš nepoužívá, protože obsahuje 0,7 až 1,5 % H_2S a stovky ppm COS a jejich odsíření na nízké hodnoty je náročné.

Problémovou skupinou látek v syntézním plynu jsou halogenidy, a to především chloridy. Tyto látky nemění přímo katalytické vlastnosti, ale tvoří chloridy mědi a zinku, které mají výrazně nižší bod tání ($426\text{ }^\circ\text{C}$ CuCl oproti $1085\text{ }^\circ\text{C}$ kovová měď). To vede k postupné sintraci kovové složky, poklesu jejího volného povrchu a tím i k poklesu aktivity katalyzátoru. Obsah halogenidů je normován pod 1 ppb.

Další nežádoucí nečistoty v syntézním plynu jsou karbonyly železa a niklu. Tyto látky vznikají v přítomnosti CO za nízkých teplot při kontaktu s nevhodnými konstrukčními materiály. Při podmínkách syntézy methanolu se rozkládají a železo a nikl se ukládají v katalyzátoru. S ohledem na to, že tyto dva kovy jsou aktivní pro Fischerův-Tropschův proces a mají k dispozici i reakční komponenty (H_2/CO), tak produkují látky, které methanol znečišťují. Nad to, karbonyly se také rozkládají přímo na kovové složce a vytvářejí tak neaktivní slitiny, které ve výsledku snižují aktivitu katalyzátoru a tím jeho životnost²¹. Nově je pohlíženo na methanol jako na základní surovinu pro rozvoj následných petrochemických výroby, zejména výroba methanolu na bázi CO_2 v rámci celosvětového trendu tzv. LCT (Low Carbon Technologies).

5.2. Výroba kyseliny octové

Kyselina octová se průmyslově vyrábí karbonylací methanolu, přičemž roční světová produkce je asi 12 mil. tun. První technologie, která se v současné době již málo využívá, je proces BASF. Pro karbonylací jsou zapotřebí náročné podmínky, jako je tlak vyšší než 50 MPa a teplota $250\text{ }^\circ\text{C}$.



Jako katalyzátor se používá jodid kobaltnatý, který je rozpuštěný ve vodě a slouží jako prekurzor aktivní složky, kterou je tetrakarbonyl kobaltu. V reakční směsi dále vzniká jodovodík, který se účastní také reakce. Směs je velmi korozivní a reaktor je vyroben z nerezové oceli laminované Hastelloy. Kromě žádané reakce je katalyzátor aktivní také na konverzní reakci a díky přítomné vodě, které je

v reakční směsi asi 30 %, se část CO přeměňuje na CO₂ a vodík.

Proces, který probíhá za mírnějších podmínek, vyvinula firma Monsanto. Syntéza probíhá při teplotě 150 až 200 °C a tlaku 3 až 6 MPa. Jako katalyzátor se používá rhodiový komplex, přičemž role jodovodíku zůstala zachována. V dalších letech došlo vylepšením procesu k snížení obsahu vody až pod 8 %, čímž se omezila konverzní reakce. V poslední době se začaly používat komplexy na bázi iridia.

S ohledem na reakční mechanismus zahrnující jodovodík, který se v systému recykluje, by měl být syntézní plyn zbaven bazických látek, jako je čpavek. Jinak by docházelo k neutralizaci jodovodíku, a tím k omezení funkce katalyzátoru. Dále by byly problémem látky dobře rozpustné ve vodě, které by se v systému začaly hromadit²².

5.3. Hydrofomylace olefinů

Hydroformylace nebo také oxosyntéza je základní postup pro výrobu aldehydů a vyšších alkoholů. Roční celosvětová produkce je asi 12 mil. tun, přičemž největší kapacita je pro výrobu butanal (butyraldehyd), a to zhruba 75 %. Zmíněný aldehyd se následně pomocí aldolové kondenzace a hydrogenace převádí na 2-ethylhexanol, ze kterého se vyrábí příslušné ftaláty, což jsou nejpoužívanější změkčovače pro PVC.

Z hlediska mechanismu jde o adici CO na dvojnou vazbu a záleží na použitém katalyzátoru, jestli se aduje do polohy alfa a vzniká tak lineární produkt, nebo do polohy beta a vznikají rozvětvené aldehydy.

Původní proces BASF používal kobaltový komplex jako katalyzátor a syntéza byla prováděna při tlacích 20 až 30 MPa a teplotách 110–180 °C, přičemž produkt obsahoval lineární a rozvětvený aldehyd v poměru 80 : 20. Následně byly zavedeny technologie, které používají jako katalyzátor komplexy na bázi rhodia, především s trifenylfosfinovými ligandy. Tyto technologie pracují za nižších tlaků 1 až 10 MPa a teplotách 60 až 130 °C. Výsledný produkt obsahuje až 95 % lineárních aldehydů.

Nový katalytický systém je velice citlivý na přítomnost nečistot v syntézním plynu. Nejvíce kritická je přítomnost kyselých látek, sulfanu, sirmých látek, karbonylsulfidu, kyanovodíku, kyslíku a dienických složenin. Z tohoto důvodu je vyžadována vysoká čistota syntézního plynu i vstupního olefinu²³.

5.4. Fischerova-Tropschova syntéza

Směs CO a vodíku může být v přítomnosti vhodného katalyzátoru konvertována na uhlovodíky v rozmezí C₁ až C₁₀₀. Distribuce produktů se obvykle popisuje Anderssonovým-Schulzovým-Floryho rozdělením (ASF distributivní). Výsledkem ASF je, že za použití konvenčních katalyzátorů vzniká zhruba 60 % produktů využitelných jako benzin a nafta, přičemž obě paliva vznikají v poměru 2:1 ve prospěch benzínu. To je dost odlišné od poměru u paliv, který v současné době panuje na trhu. Vznikající lineární alkany nemají ještě vhodné vlastnosti. U benzínu je to

nízké oktanové číslo a u nafty nevyhovující hodnota filtrovatelnosti (dříve používaný bod zákalu) a je nutné primární produkty podrobit dalším palivářským procesům, jako je např. isomerace.

Obecně se rozděluje Fischerova-Tropschova syntéza na nízkoteplotní (LTFT – Low) a vysokoteplotní (HTFT – High). Nízkoteplotní proces probíhá při teplotách 220–250 °C, tlacích 2,5–5 MPa. Jako katalyzátor pro LTFT je používáno suspendované železo, případně kobalt. Vysokoteplotní proces pracuje za teplot 330 až 350 °C a tlaku 2,5 MPa.

Největší světové kapacity Fischerovy-Tropschovy syntézy jsou lokalizovány v Jihoafrické republice u firmy SASOL (South African Coal, Oil&Gas Corp.), která má také největší zkušenosti v tomto oboru. Zdrojem syntézního plynu je zde uhlí, které poskytuje vhodný poměr CO/H₂ a jeho použití snižuje závislost země na zemním plynu a ropě.

S ohledem na životnost katalyzátorů je syntézní plyn podroben důkladnému čištění. Ze zplyňování uhlí obsahuje velké množství sulfanu, kyanovodíku a karbonylsulfidu. Plyn se nejprve vypírá vodou, v dalším kroku se upravuje poměr H₂/CO, přičemž dochází k hydrolyze COS a kyanovodíku a následně se čistí v procesu Rectisol. Uváděná norma na obsah sirovodíku je méně než 1 ppm, přesto SASOL uvádí, že obsah sulfanu snižuje pod 40 ppb (cit.²⁴).

6. Závěr

Záměrem studie bylo posoudit možnost využití zplyňování dřeva pro produkci syntézního plynu a nároky na parametry plynu v závislosti na následném použití. Z literárního přehledu existujících technologií vyplynulo:

- Výroba syntézních plynů probíhá za zvýšeného tlaku, přičemž následné čištění a použití plynů je spojeno s vysokými tlaky. Výroba plynu z dřevní štěpky by tedy měla probíhat také za zvýšeného tlaku, přičemž zpracování dřeva se příliš neliší od zplyňování uhlí (obojí pevná fáze), takže se nabízí modifikace již existující technologie. Provoz za atmosférického tlaku a následná komprese se jeví jako neekonomická.
- Pro následné technologie se používají různé směsi CO/H₂, přičemž rychlost reakcí obvykle závisí na parciálním tlaku reaktantů. V tomto ohledu je přítomnost většího množství inertu nevhodná, což vylučuje použití vzduchu při zplyňování dřeva. Dusík by pak tvořil podstatnou část plynu a jeho separace by byla náročná. Je tedy nutné použití kyslíku místo vzduchu ke zplyňování, přičemž kapalný kyslík se dodává ze zásobníků (dnes se uvažuje spíše s ASU PSA), které bez dalších přídatných zařízení (kryogenní čerpadla) poskytují tlak minimálně 3 MPa.
- Karbonylační technologie prodělaly značný vývoj, bylo proto nutné vyvinout nové a účinnější techniky na čištění plynu, aby nové katalytické systémy mohly vůbec fungovat. Dnešní procesy jsou velmi selektivní, pracují při relativně mírných podmínkách, to ale vyžaduje syntézní plyn zbavený přítomných katalytických

jedů mnohdy až na jednotky ppb. Vzhledem k tomu, že dřevo je přírodní materiál, který i v minimálním množství obsahuje většinu prvků periodické tabulky, bude účinnost čištění syntézního plynu klíčová pro možnost jeho použití.

- Pokud bychom jako zdroj pro výrobu syntézních plynů, pro tři nejvýznamnější procesy výroby základních chemikálií, jako je methanol, kyselina octová a produkty oxosyntézy, uvažovali dřevní štěpku, tak by jí bylo třeba zhruba 140 mil. m³/rok. To je významné množství, neboť roční celosvětová spotřeba palivového dřeva např. v roce 2016 byla 1863 mil. m³, přičemž v ČR 4,7 mil. m³ (cit.²⁵).
- Denní celosvětová produkce ropy v roce 2019 byla v průměru 80 mil. barelů (12,3 mil. m³), přičemž zhruba 85 % ropy se zpracovává na paliva. Z toho je zřejmé, že použití dřevní hmoty pro produkci syntézního plynu a následné využití pro výrobu paliv Fischerovou-Tropschovou syntézou pravděpodobně nedokáže nikdy plně nahradit současná paliva.

Tento výzkum byl podpořen z projektu OP VVV č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000753 „Centrum výzkumu nízkouhlíkových energetických technologií“.

LITERATURA

1. Hiller H., Reimert R., Stöner H. M.: „*Gas Production, 1. Introduction*“, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, vol. 16, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
2. Reimert R., Marschner F., Renner H. J., Boll W., Supp E., Brejc M., Liebner W., Schaub G.: „*Gas Production, 2. Processes*“, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, vol. 16, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
3. Zapletal M., Trejbal J.: *Chem. Listy* 110, 860 (2016).
4. Li X.T., Grace J. R., Lim C. J., Watkinson A. P., Chen H. P., Kim J. R.: *Biomass and Bioenergy* 26, 171 (2004).
5. Pfeifer C., Koppatz S., Hofbauer H.: *Biomass Conv. Bioref* 1, 1, 39 (2011).
6. Rapagná S., Jand N., Foscolo P. U.: *Hydrogen Energy* 23, 551 (1998).
7. Brown R. C.: *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. str. 53, 57. J. Wiley, Wiltshire 2011.
8. Turn S., Kinoshita C., Zhang Z., Ishimura D., Zhou J.: *Int. J. Hydr. Energy* 23, 641 (1998).
9. Chang A. C. C., Chang H. F., Lin F.J., Lin K. H., Chen C. H.: *Hydrogen Energy* 36, 21, 14 252 (2011).
10. He M., Xiao B., Hu Z., Liu S., Guo X., Luo S.: *Hydrogen Energy* 34, 3, 1342 (2009).
11. He M., Xiao B., Liu S., Guo X., Luo S., Xu Z., Feng Y., Hu Z.: *Int. J. Hydr. Energy* 34, 5, 2174 (2009).
12. Luo S., Zhou Y., Yi Ch.: *Energy* 44, 1, 391 (2012).
13. Worley M., Yale J.: „*Biomass Gasification Technology Assessment*“, Harris Group Inc., doi:10.2172/1059145. <https://www.osti.gov/servlets/purl/1059145> (2011). staženo 4. 11. 2019.
14. Pala B., Chand R., Upadhyay S. N., Mishra P. K.: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 93, 549 (2019).
15. Rhodes C., Riddel S. A., West J., Williams P., Hutchings G. J.: *Catal. Today* 59, 443 (2000).
16. Daza Z. A., Kuhn J. N.: *RCS Advances* 6, 49675 (2016).
17. Boll W., Hochgesand G., Higman C., Supp E., Kalteier P., Müller W. D., Kriebel M., Schlichting H., Tanz H.: „*Gas Production, 3. Gas Treating*“, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, vol. 16, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
18. Chiche D., Diverchy C., Lucquin A.-C., Porcheron F., Defoort F.: *Oil Gas Sci. Technol.* 63, 707 (2013).
19. Ritter J. A., Ebner A. D.: *Sep. Sci. Technol.* 42, 6, 1123 (2007).
20. Stookey D. J.: „*Membranes: Gas-Separation Applications*“, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, vol. 22, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
21. Moulijn J. A., Makkee M., van Diepen A. E.: *Chemical proces Technology*. 2. vyd. Wiley-VCH, West Sussex 2013.
22. Yoneda N., Kusano S., Yasui M., Pujado P., Wilcher S.: *Appl. Catal., A* 221, 253 (2001).
23. Bahrmann H., Bach H.: „*Oxo Synthesis*“, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2013.
24. Kaneko T., Derbyshire F., Makino E., Gray D., Tamura M., Li K.: „*Coal Liquefaction*“, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
25. Global forest products facts and figures 2016, Food and Agriculture Organization of the United nations. <http://www.fao.org/3/i7034en/i7034en.pdf>, staženo 4. 2. 2020.

J. Trejbal^{a,b} and L. Krátký^a (^a *Department of Process Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University in Prague*, ^b *Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Production, Processing and Use of the Synthesis Gas Obtained from Various Raw Materials**

Waste biomass from the wood processing industry is currently considered to be one of the renewable sources that can be transformed into alternative chemicals using gasification technology with subsequent thermochemical conversion of the generated gas. The major part of the gas produced by the gasification of waste biomass consists of CO and H₂, i.e., the primary components of the synthesis gas. However, also other components are present in the generated gas, e.g., N₂, CH₄, CO₂, HCN, NO_x, NH₃, C₂+, COS, which must usually be removed prior to thermochemical processing of synthesis gas. The present article summarizes modern trends and technological conditions for adjusting the CO/H₂ ratio, the removal of carbonyl sulfides, methanization, absorption and adsorption pro-

cesses including methods to isolate CO itself. In the next sections, attention is paid to technological conditions for the use of synthesis gas to produce methanol or acetic acid, for the hydroformylation of olefins and the production of hydrocarbons by Fischer-Tropsch synthesis. Based on the technological requirements of individual production units and concerning the complexity of the process of efficient transformation of wood waste into alternative chemical substances, two fundamental recommendations follow. Wood chips should be degassed under increased pressure. At the same time, the use of air as a fluidizing medium should be avoided to prevent the dilution of the synthesis gas with nitrogen; instead, it is recommended to use pure oxygen or water vapor/oxygen mixtures.

Keywords: wood chips, gasification, synthesis gas, purification of synthesis gas, use of synthesis gas