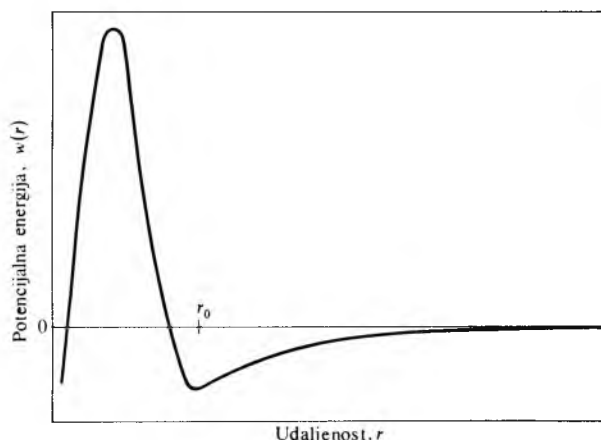


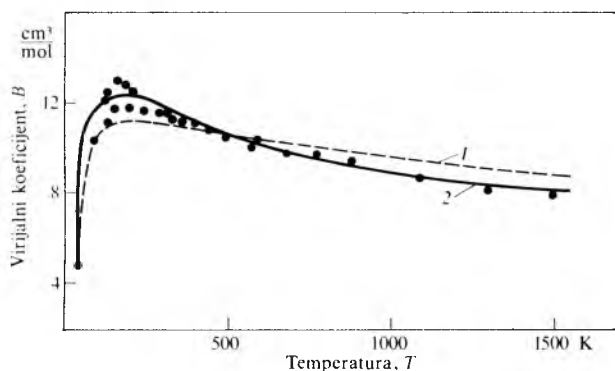


Sl. 5. Ovisnost potencijalne energije interakcije dviju molekula o udaljenosti (prema A. D. Buckinghamu)

To je tzv. »exp-6«-formula

$$w(r) = \frac{w_0}{1 - \frac{6}{a}} \left[\frac{6}{a} \exp\left(a - \frac{ar}{r_0}\right) - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right], \quad (63)$$

koja sadrži tri prilagodiva parametra: w_0 , r_0 i a (posljednji određuje uspon krivulje u njezinu odbojnom dijelu). S pomoću te formule može se, npr., vrijednost drugoga virijalnog koeficijenta helija izračunati mnogo točnije nego primjenom Lennard-Jonesove formule (sl. 6).



Sl. 6. Drugi virijalni koeficijent helija. 1 prema Lennard-Jonesovoj formuli, 2 prema Buckinghamovoj formuli; točke označuju izmjerene vrijednosti

LIT.: J. E. Mayer, M. Goepfert, Statistical Mechanics. J. Wiley, New York 1940. — G. N. Lewis, M. Randell, Thermodynamics. Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. McGraw-Hill, New York 1961. — E. A. Guggenheim, Thermodynamics. North-Holland, Amsterdam 1967. — J. H. Dymond, E. B. Smith, The Virial Coefficients of Gases. A Critical Compilation. Clarendon Press, Oxford 1969. — M. L. McGlashan, Chemical Thermodynamics. Academic Press, London 1979. — IUPAC Manual of Symbols and Terminology of Physicochemical Quantities and Units. Pergamon Press, Oxford 1979. — V. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980.

V. Simeon

PLINSKI (GASNI) GENERATORI, uređaji za proizvodnju gorivih i sinteznih plinova isplinjavanjem i rasplinjavanjem ugljena, rasplinjavanjem smjesa ugljikovodika i konverzijom plinova.

Isplinjavanjem se naziva postupak kojim se iz ugljena, djelovanjem topline bez pristupa zraka, izlučuju plinovite i tekuće tvari. Primarni su produkti isplinjavanja bituminozne tekućine iz kojih se sekundarnom razgradnjom razvijaju plinovi. Zbog toga se iz naziva postupka ne smije zaključiti da se plinovi koji se dobivaju isplinjavanjem u takvu obliku već nalaze u ugljenu. Unatoč tome što je smjesa gorivih plinova glavni

proizvod isplinjavanja, ne smije se zanemariti proizvodnja tzv. plinskog koksa koji je manje čvrst od metalurškog koksa, dobivenog koksiranjem ugljena (v. Ugljen). Plinski koks upotrebljava se u kemijskoj industriji (lučne peći za proizvodnju karbida i ferolegura, priprema kreča i dr.), kao gorivo za centralna grijanja i u niskim metalurškim pećima.

Rasplinjavanje je kemijski proces kojim se gorivi sastojci ugljena i smjese ugljikovodika djelomičnim nepotpunim izgaranjem pretvaraju u gorive plinove. Tako se goriva koja se u svom osnovnom obliku ne mogu uspješno upotrijebiti, ili se uopće ne mogu upotrijebiti, pretvaraju u tehnički i energetski pogodnija goriva ili u sirovinu za kemijsku sintezu. Uređaji za rasplinjavanje nazivaju se plinskim generatorima u užem smislu. U plinski generator dovodi se ugljen koji se potpali, pa se u generator dovodi zrak, vodena para, smjesa zraka i vodene pare ili smjesa kisika i vodene pare. Oni prolazeći kroz plinski generator dolaze u dodir s užarenim ugljenom, pa nastaje kemijska reakcija s ugljikom, a zatim i međusobne kemijske reakcije između produkata izgaranja, zraka, vodene pare i kisika. Tako proizvedena smjesa plinova odvodi se iz plinskog generatora, a u generatoru se na dnu izdvajaju neizgorivostaci ugljena (pepeo). Rasplinjavanje smjesa ugljikovodika osniva se na parcijalnoj oksidaciji ili na katalitičkoj kemijskoj reakciji između ugljikovodika i vodene pare, što vrijedi i za konverziju plinova.

Postoji, prema tome, bitna razlika između isplinjavanja i rasplinjavanja ugljena, koji se jedini isplinjava. Pri isplinjavanju, naime, ugljen se destilira, a među proizvodima najveći dio čini kruti ostatak (koks). Nasuprot tome, pri rasplinjavanju svih goriva nastaju kemijske promjene, pa gorivo nepotpuno izgara, a kao kruti ostatak ostaje samo pepeo.

Zemni plin najstarije je plinovito gorivo koje je bilo poznato davno prije naše ere. U Kini se upotrebljavao zemni plin kao gorivo za dobivanje soli iz vode iz slanah izvora. U području Bakua, gdje je stoljećima obožavan sveti plamen, upotrebljavao se zemni plin za proizvodnju kreča.

Odavno je bilo poznato da se zagrijavanjem ugljena bez pristupa zraka (isplinjavanjem ugljena) proizvode gorivi plinovi. Već je J. J. Becher 1681. godine patentirao proizvodnju katrana koksiranjem ugljena, uz koju je zapazio i razvijanje plinova, ali to nije našlo praktičnu primjenu. Izgleda da je J. P. Mincklers (1748) bio prvi koji je kontinuirano proizvodio plin iz ugljena koji se upotrebljavao za rasvjetu. A. Dundonald upotrebljavao je 1786. godine u Engleskoj koksni plin za rasvjetu. Njega je slijedio P. Lebon u Parizu (1791) sa svojom tzv. termosvijetlom i W. Murdock u Redruthu u Cornwallu (1792) koji je svoju kuću rasvijetlio plinom dobivenim od ugljena. W. Murdock u suradnji sa S. Cleggom gradi prvu plinaru (1798) u Sohou kod Birminghama. Prva plinara u SAD (Baltimore) izgrađena je 1802. godine, a prva u kontinentalnoj Evropi 1811. u Freiburgu. Za proizvodnju plinova upotrebljavani su drvo i ugljen, a bilo je prijedloga za upotrebu industrijskih gorivih otpadaka, bitumena, masnoća i dr. Tokom XIX stoljeća građena su postrojenja za proizvodnju plina isplinjavanjem ugljena s generatorima većeg učina. Od početka XX stoljeća plin dobiven isplinjavanjem, postepeno je zamjenjivan plinom dobivenim rasplinjavanjem goriva.

Najstarije poznato rasplinjavanje ugljena ostvareno je u visokim pećima za proizvodnju sirovog željeza (v. Gvožđe, TE 6, str. 309), koje su se počele graditi već u XIV stoljeću. Dugo je taj plin (plin visokih peći) ispuštan u okoliš, a tek je početkom XIX stoljeća počela njegova upotreba kao goriva u željezarama (zagrijavanje kalupa, zagrijavanje zraka koji se dovodi u visoku peć). Prvo rasplinjavanje ugljena, međutim, sa svrhom da se proizvede plin, ostvario je Lavoisier (1783/84) pomoću vodene pare. Pokuši rasplinjavanja ugljena pomoću zraka počeli su 1840. godine (Faber du Faure) u generatorima sličnim visokim pećima, u kojima su poslije postavljene okretne rešetke za bolje odvođenje pepela. Jaquelin (1834) prijavljuje patent konverzije ugljik-monoksida pomoću vodene pare u ugljik-dioksid i vodik. Konstrukcija je plinskog generatora poboljšana hlađenjem stijenke pomoću vode (J. E. Dowsen, 1863). Diskontinuirani proces zamijenjen je kontinuiranim (Kirkham, 1882) tako da su izgrađena dva generatora koji rade izmjenično, pa dok u jednom djelomično izgara ugljen, u drugi se na užareni ugljen ubrizgava vodena para. Međutim, tek nakon što je bila moguća ekonomična proizvodnja kisika (postupak Linde-Fränkel, 1930), mogao se ostvariti napredak u proizvodnji plinova rasplinjavanjem, i to povećanjem učina generatora i proizvodnjom plina s višom ogrjevnom moći zbog smanjenja udjela dušika. Posebnu važnost u razvoju plinskih generatora imaju vrtložni Winklerov postupak (1922), Lurgijev postupak (1931) za rasplinjavanje komadnog ugljena pod tlakom, i Koppers-Totzekov postupak (1941) za rasplinjavanje ugljene prašine. U tim postupcima dovodi se u generator najčešće kisik zajedno s vodenom parom, a potrebna toplota dobiva se djelomičnim izgaranjem ugljena. U drugim postupcima za proizvodnju plinova s malim udjelom dušika potrebna toplota dovodi se plinom ugrijanim izvan plinskog generatora. Takvi su postupci Koppersov s kružnim strujanjem plina (1935) i Pintsch-Hillebrandov postupak (1937). Zastoj u razvoju postupka za rasplinjavanje ugljena nastupio je pedesetih godina našeg stoljeća kad su upotrebu ugljena, pa i plinova od ugljena, istisnuli nafta i zemni plin. Tada je za rasplinjavanje ložnog ulja i lakog benzina, te za razgradnju zemnog plina, izgrađeno niz postrojenja u kojima se proizvode gorivi plinovi i plinovi za sintezu. Poskupljenje nafte, poslije 1973. godine, bio je novi impuls za dalji razvoj rasplinjavanja ugljena.

Vrste plinova. Sastav plinova dobivenih isplinjavanjem ovisi o svojstvima ugljena, dok sastav plinova dobivenih rasplinjavanjem ugljena, tekućih i plinovitih goriva mnogo manje ovisi o svojstvima goriva, a više o sredstvu za rasplinjavanje (zrak, vodena para, kisik), o tlaku i temperaturi procesa, te o tipu plinskog generatora.

Plinovi dobiveni isplinjavanjem i rasplinjavanjem mogu se svrstati prema različitim kriterijima, a najčešće se, međutim, svrstavaju prema ogrjevnoj moći u četiri grupe: a) vodeni i generatorski plin (gornja ogrjevna moć $4,6 \dots 12,5 \text{ MJ/m}^3$), b) sintezni i reduksijski plin ($\sim 12,5 \text{ MJ/m}^3$), c) daljinski i gradski plin ($16,7 \dots 20,0 \text{ MJ/m}^3$) i d) obogaćeni i sintetički zemni plin ($25,0 \dots 37,0 \text{ MJ/m}^3$).

Vodeni i generatorski plin dobili su nazive prema postupcima rasplinjavanja čvrstih goriva. Obje vrste plinova imale su veliko značenje u dvadesetom i tridesetom godinama našeg stoljeća te za vrijeme drugoga svjetskog rata. Oni su bili osnova za dobivanje sinteznog i gradskog plina. Vodeni plin se obično proizvodi izmjeničnim postupkom, što znači da se u prvoj fazi procesa u generator uvodi zrak da bi se užario ugljen ili koks na koji se, u drugoj fazi, dovodi vodena para. Ako se kao gorivo upotrebljava ugljen s mnogo plinovitih sastojaka, dobiva se tzv. dvoplin, koji se sastoji od plinova isplinjavanja i plinova rasplinjavanja. Generatorski se plin dobiva kad se na užareni ugljen dovodi smjesa vodene pare i zraka. Takav plin ima manju ogrjevnju moć od vodenog plina, jer ima visok udjel negorivog dušika. Generatorski plin, zbog visokog udjela dušika, ne može se upotrijebiti kao osnova za dobivanje sinteznog plina, pa se upotrebljavao kao komponenta koja se dodavala gradskom plinu.

Tipični vodeni plin ima gornju ogrjevnju moć $10,5 \dots 12,2 \text{ MJ/m}^3$ i sastoji se od $\sim 40\%$ CO , $\sim 50\%$ H_2 , $\sim 5\%$ CO_2 , $\sim 5\%$ N_2 , a tipični generatorski plin ima gornju ogrjevnju moć $4,6 \dots 6,7 \text{ MJ/m}^3$ i sastoji se od $\sim 29,0\%$ CO , $\sim 10,5\%$ H_2 , $\sim 5,5\%$ CO_2 i $\sim 55,0\%$ N_2 .

Sintezni i reduksijski plin. Način proizvodnje ovisi o polaznoj sirovini. Kao sirovine upotrebljavaju se ugljen, teško loživo ulje, primarni benzin i zemni plin. Najveći dio sinteznih plinova proizvodi se od zemnog plina. Pooštreni propisi o zaštiti okoliša uvjetovali su povećanu potrošnju teških loživih ulja s relativno velikim udjelom sumpora za proizvodnju sinteznih plinova, jer se ona ne smiju ložiti u kotlovima. U zemljama u kojima nema zemnog plina često se upotrebljava primarni benzin kao sirovina za proizvodnju takvih plinova. Nakon poskupljenja sirove nafte (1973) počinje povratak ugljenu kao sirovini.

Budući da je za kemijsku sintezu potreban plin pod visokim tlakom, opravdana je tendencija da se i rasplinjavanje provodi pod visokim tlakom. Tako se smanjuju troškovi za kompresiju sinteznog plina.

npr., plin proizveden visokotlačnim postupkom Lurgi sadrži $\sim 10\%$ metana, koji se mora ukloniti ako se sintezni plin upotrebljava za sintezu amonijaka. Plinovi proizvedeni postupkom *Koppers-Totzek* ne sadrže metana, ali se moraju komprimirati prije upotrebe za sintezu amonijaka.

Za proizvodnju sinteznog plina od teških loživih ulja razvijena su dva postupka: *Shell* i *Texaco*, koji se osnivaju na djelomičnoj oksidaciji, a razlikuju se samo u pojedinostima.

Za rasplinjavanje primarnog benzina upotrebljavaju se većinom postupci s katalitičkom konverzijom, koji rade pod povećanim tlakom. Za proizvodnju plinova bogatih vodikom, kakvi su potrebni za sintezu amonijaka, proces se odvija u cijevima napunjenim katalizatorom koje se griju s vanjske strane. Kad je potreban plin bogat ugljik-monoksidom, npr. za sintezu metanola, upotrebljava se dvostepeni postupak (postupak *Recatro*). U prvom stupnju katalitički se konvertira benzin pomoću vodene pare u plin koji sadrži, osim vodene pare i ugljik-dioksida, $\sim 60 \dots 65\%$ metana. Taj se plin dovodi u cijevne peći drugog stupnja, gdje se također katalitički konvertira u plin bogat ugljik-monoksidom. Postoje, osim toga, postrojenja u kojima se rasplinjuje primarni benzin parcijalnom oksidacijom bez prisutnosti katalizatora.

Sintezni plin od zemnog plina proizvodi se konverzijom u cijevnim pećima s katalizatorom. Postoje, osim toga, i postupci s parcijalnom oksidacijom.

Proizvodnja reduksijskih plinova u principu je jednaka proizvodnji sinteznih plinova. Budući da se redukcija rudače željeza odvija pod atmosferskim tlakom, za proizvodnju reduksijskog plina odabire se postupak koji radi pod takvim tlakom. Za postupke neposredne redukcije potrebno je da ukupni udjel vodene pare i ugljik-dioksida bude manji od 10% .

U tabl. 1 nalaze se tipični sastavi sinteznih plinova.

Daljinski i gradski plin. Upotreba daljinskog i gradskog plina u industriji i kućanstvu danas nema toliko značenje kao prije $30 \dots 40$ godina, jer ih je zemni plin u većini područja istisnuo iz upotrebe. Potpuno je napuštena proizvodnja plina isplinjavanjem ugljena. Takav je plin u početku razvoja upotrebe plinova kao goriva u industriji i kućanstvima bio dominantan. Osim toga, u industrijaliziranim područjima bio je na raspolaganju koksni plin koji je nusprodukt u proizvodnji koks. Koksni plin ima gornju ogrjevnju moć od $\sim 22,5 \text{ MJ/m}^3$ i sadrži $\sim 5\%$ CO , $\sim 61\%$ H_2 , $\sim 26\%$ CH_4 , $\sim 3\%$ CO_2 , $\sim 3\%$ C_nH_m i $\sim 2\%$ N_2 . Ispčetka je takav plin ispuštan u atmosferu, ali se postepeno počeo dovoditi u gradove za opskrbu industrije i kućanstava. Takav je plin nazvan daljinskim plinom, jer se proizvodio u udaljenim koksarama, za razliku od gradskog plina koji se proizvodio u plinarama smještenim na području grada. Dok je potrošnja daljinskog plina bila malena u odnosu

Tablica 1
TIPIČNI SASTAV SINTEZNIH PLINOVA

Gorivo	Postupak	Sastav (volumni udio, %)						
		H_2	CO	CH_4	$\text{N}_2 + \text{Ar}$	CO_2	$\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$	C_nH_m
Ugljen	Lurgi	43,0	12,0	11,5	0,3	32,0	0,2	1,0
	Koppers-Totzek	30,0	55,0	0,1	1,4	13,2	0,3	—
Loživo ulje	Shell/Texaco	46,0	47,0	0,5	0,6	5,5	0,4	—
Primarni benzin	Cijevne peći	67,0	19,0	3,0	—	11,0	—	—
Zemni plin	Cijevne peći	73,0	16,0	4,0	—	7,0	—	—

Za proizvodnju sinteznog plina od ugljena razvijena su i u praksi iskušana tri postupka: visokotlačni postupak *Lurgi*, te dva niskotlačna postupka *Koppers* i *Winkler*. U posljednjih tridesetak godina većina je postrojenja za rasplinjavanje ugljena izgrađena prema postupcima Lurgi i Koppers. U razvoju se nalazi više novih postupaka za rasplinjavanje ugljena, ali ni jedan nije dostigao takav razvoj koji bi omogućio upotrebu u velikom opsegu. Za većinu postupaka potreban je kisik kao sredstvo za rasplinjavanje.

Postrojenje za rasplinjavanje, uključujući postrojenja za dodatnu obradu plina, ovisi o sastavu i svojstvima plina. Tako,

na proizvodnju, mogla se koksni plinom osigurati opskrba potrošača u razdobljima maksimalne potrošnje. S povećanjem potrošnje, međutim, bila su potrebna dodatna postrojenja u gradovima za zadovoljenje potražnje za vrijeme maksimalnih opterećenja (tokom zime). U takvim postrojenjima proizvodio se karburirani vodeni plin, koji se dobiva dodatkom ugljikovodika vodenom plinu proizvedenom od čvrstih, tekućih i plinovitih goriva. Dakako, takva su postrojenja građena i u gradovima koji nisu imali mogućnost opskrbe daljinskim plinom. S povećanjem preradbe nafte sve se više upotrebljavalo loživo ulje kao sirovina za proizvodnju gradskog plina. To su bila postrojenja

koja su radila diskontinuirano, pa su imala i mali učin i teškoće zbog trošenja uređaja za prijelaz iz jedne pogonske faze u drugu. Zbog toga je početkom šezdesetih godina počela upotreba primarnog benzina kao sirovine za proizvodnju gradskog plina. Taj postupak radi s visokim stupnjem djelovanja i pod povećanim tlakom, što smanjuje troškove razvoda plina. Održavanjem niske temperature dobiva se plin s većim udjelom metana koji, nakon karburiranja propanom i butanom, prema svojim karakteristikama odgovara normiranom gradskom plinu. Zbog visoke cijene smjese propana i butana razvijen je katalitički postupak rasplinjavanja primarnog benzina kojim se dobiva plin sa ~65% metana. Da bi se tome plinu smanjila ogrjevna moć na iznos koji odgovara daljinskom ili gradskom plinu, mora se dio toga plina katalitički konvertirati i dodati nekonvertiranom plinu. Postrojenja takva tipa postoje u više evropskih gradova. Učin iznosi i do $10^6 \text{ m}^3/\text{dan}$. Osim toga, u područjima gdje postoji mogućnost opskrbe zemnim plinom, primjenjuje se konverzija zemnog plina u gradski plin da bi se iskoristavala postojeća plinska mreža i postojeći gorionici kod potrošača, iako se takvom konverzijom pogoršava iskorištenje zemnog plina.

Tablica 2
PRIMJERI SASTAVA GRADSKOG I DALJINSKOG PLINA

Vrsta plina	Sastav (volumni udio, %)						
	H ₂	CO	CH ₄	C ₄ H _m	CO ₂	O ₂	N ₂
Gradski plin	50,3	6,7	12,3	6,2	3,3	0,2	21,0
Daljinski plin	54,5	5,5	25,3	2,3	2,3	0,5	9,6

U tabl. 2 nalaze se primjeri sastava gradskog i daljinskog plina, a u tabl. 3 osnovne normirane karakteristike gradskog i daljinskog plina. Jedna je od osnovnih karakteristika gorivih plinova *Wobbeov broj*, koji je jednak omjeru gornje ogrjevne moći i drugog korijena relativne gustoće plina u odnosu na zrak. Wobbeovim brojem karakterizirano je toplinsko opterećenje plamenika. Temeljni je uvjet za dobro djelovanje plamena konstantnost tlaka i gustoće plina. Plamenik mora, naime, omogućiti miješanje plina i zraka u točno određenom omjeru, što se osigurava regulacijom otvora u dovodnim vodovima za plin i zrak. Uz konstantnu površinu otvora količina je plina proporcionalna drugom korijenu tlaka, a obrnuto proporcionalna drugom korijenu gustoće plina, pa uz održavanje konstantnog tlaka količina plina koja struji u plamenik ovisi o gustoći plina. Prema tome, uz konstantni Wobbeov broj postiže se jednolikost istjecanja plina, odnosno jednolikost dovođenja toplinske energije.

Tablica 3
KARAKTERISTIKE GRADSKOG I DALJINSKOG PLINA

	Gradski plin	Daljinski plin
Wobbeov broj		
osnovno područje, MJ/m ³	23,86...27,21	27,21...31,82
(kcal/m ³)	(5 700...6 500)	(6 500...7 600)
ukupno područje, MJ/m ³	20,61...28,05	26,38...33,08
(kcal/m ³)	(5 400...6 700)	(6 300...7 900)
dopušteno odstupanje, MJ/m ³	± 1,26	± 1,26
(kcal/m ³)	(± 300)	(± 300)
Gornja ogrjevna moć		
osnovna vrijednost, MJ/m ³	17,58	19,68
(kcal/m ³)	(4 200)	(4 700)
ukupno područje, MJ/m ³	16,75...19,68	18,00...20,93
(kcal/m ³)	(4 000...4 700)	(4 300...4 700)
dopušteno odstupanje, MJ/m ³		-0,42...+0,84
(kcal/m ³)		(-100...+200)
Relativna gustoća (zrak = 1)	0,40...0,60	0,35...0,55
Volumni udio vodika		
ukupno područje, %	40...60	45...67
dopušteno odstupanje, %	± 5	± 5
Tlak plina kod priključka na trošilo, kPa	min. 0,75	min. 1,80

Prema Wobbeovu broju razvrstani su gorivi plinovi u tri grupe. U prvu grupu spadaju gradski i daljinski plin s plinovima

sličnih karakteristika, u drugu grupu spada zemni plin s plinovima s visokim sadržajem metana, a treću grupu čine ukapljeni plinovi (butan, propan ili smjesa butana i propana).

Obogaćeni i sintetički zemni plin. Kao posljedica povišenja cijena sirove nafte nastojalo se da se rasplinjavanjem ugljena proizvede sintetički zemni plin (SNG, Supstitute Natural Gas). Do sada razvijenim postupcima za rasplinjavanje ugljena dobiva se plin mnogo manje ogrjevne moći nego zemni plin, pa je tako proizvedeni plin podvrgnut procesu metanizacije kojim se od ugljik-monoksida, ugljik-dioksida i vodika dobiva metan.

U prijelaznom razdoblju, dok se ne razviju spomenuti postupci, postoji mogućnost proizvodnje tzv. obogaćenog plina (s relativno velikim sadržajem metana) rasplinjavanjem primarnog benzina, od kojeg se naknadnim postupkom metanizacije proizvodi sintetički zemni plin. Za takvo postrojenje potrebne su manje investicije nego za postrojenje na osnovi ugljena.

Obogaćeni plin ima veću ogrjevnu moć od daljinskog plina (~25,0 MJ/m³), a takav plin proizveden od primarnog benzina sadrži 0,3% CO, 12,5% H₂O, 65,6% CH₄ i 21,6% CO₂.

Sintetički zemni plin trebao bi da ima karakteristike vrlo slične prirodnom (zemnom) plinu da bi bila moguća međusobna zamjena bez ikakvih teškoća. To se u prvom redu odnosi na Wobbeov broj.

Razlika Wobbeova broja uvjetovala je, npr., da je plinska mreža Francuske podijeljena u dva dijela. Sjeverni dio Francuske opskrbljuje se zemnim plinom iz nalazišta u Nizozemskoj (Wobbeov broj 44,0 MJ/m³), a južni dio dobiva zemni plin iz vlastitih nalazišta i iz Alžira (Wobbeov broj 54,2 i više od 54,4 MJ/m³). Za opskrbu pariškog područja zemni se plin iz Nizozemske najprije ukapljuje, pa se ponovno rasplinjuje da bi se odijelio dušik kojeg ima oko 14%. Tako se povećava ogrjevna moć i Wobbeov broj kako bi se omogućila opskrba pariškog područja, najvećeg potrošačkog središta, i iz južne i iz sjeverne plinske mreže.

RASPLINJAVANJE

Isplinjavanje, kao proces proizvodnje plinova, nema danas nikakva praktičnog značenja, pa se neće ni razmatrati, iako svi procesi rasplinjavanja ugljena započinju intenzivnijim ili manje intenzivnim isplinjavanjem, ali se tako razvijeni plinovi u daljem procesu konvertiraju u plinove jednostavnijeg kemijskog sastava.

Sirovine za rasplinjavanje. Kao što je već spomenuto, mogu se rasplinjavati čvrsta, tekuća i plinovita goriva. Kad se radi o plinovitim gorivima, govori se obično o konverziji ili razgradnji, jer je tada sirovina već u plinovitom stanju.

Čvrsta goriva. Sve vrste čvrstih goriva nemaju jednako povoljna svojstva za rasplinjavanje. Budući da se nastoji ostvariti što veće rasplinjavanje endotermnim kemijskim procesima, smatra se da su za rasplinjavanje povoljnija ona čvrsta goriva koja imaju veću reakcijsku sposobnost, a ta je to veća što je veći udjel vodika u gorivu. Udjel se vodika u ugljenu smanjuje sa stupnjem pougljenja, što znači da se redovno sa starošću ugljena smanjuje udjel vodika. Osim toga, pogodnost za rasplinjavanje ovisi o krupnoći ugljena, udjelu pepela, vode i sumpora, ponašanju ugljena tokom zagrijavanja, temperaturi taljenja pepela i prema svojstvima zapečenja (bakovanja).

Dakako, rasplinjavanjem ugljena u plin dobiva se plemenitiji oblik energije, pa tako dobivena energija ima višu cijenu. Zbog toga se smatra da treba rasplinjavati ugljen niskih proizvodnih troškova koji se ne može racionalno upotrijebiti u druge svrhe. U prošlosti su praktički sve vrste čvrstih goriva (drvo, treset, lignit, mrki i kameni ugljen, te koks) upotrebljavane kao sirovina u procesu rasplinjavanja. U budućnosti, međutim, treba računati s upotrebom lignita, mrkog ugljena i mlađeg kamenog ugljena, pogotovo s površinskih otkopa, zatim ugljena s visokim udjelom pepela (20...50%) i visokim udjelom sumpora koji se ne mogu drukčije povoljnije iskoristiti.

Tekuća goriva. U manjim postrojenjima i u postrojenjima koja služe za proizvodnju gradskog plina samo u doba velikih opterećenja upotrebljava se kao sirovina ukapljeni plin (smjesa butana i propana). Taj plin obično ne sadrži sumpora i relativno se jednostavno prerađuje, ali je skuplji od drugih vrsta goriva.

Za proizvodnju gradskog plina u većim postrojenjima i za proizvodnju sinteznog plina upotrebljava se laki benzin. To je najčešće benzin s temperaturom isparivanja između 40...110 °C, a nekada i benzin s temperaturom isparivanja između 150...180 °C. Takav benzin, ovisno o porijeklu nafte, sadrži 30...300 milijun-tih dijelova sumpora. Budući da svi postupci za proizvodnju gradskog i sinteznog plina imaju reakcijski stepen s katalizatorom koji je veoma osjetljiv na sumpor, potrebno je prije rasplinjavanja praktički potpuno ukloniti sumpor iz benzina. Kad se, međutim, laki benzin rasplinjuje katalitički parcijalnom oksidacijom, dovoljno je da se sumpor ukloni do udjela od 20...50 milijun-tih dijelova.

U početku upotrebe loživog ulja kao sirovine za proizvodnju sinteznog plina postupkom parcijalne oksidacije upotrebljavao se ostatak od atmosferske destilacije u rafinerijama (s početnom temperaturom isparivanja višom od 350 °C). Danas se, međutim, sve više upotrebljavaju još gušća loživa ulja koja su ostala od vakuumske destilacije i od krekiranja. Takva loživa ulja, naime, ne smiju se upotrijebiti, prema propisima o zaštiti okoliša koji vrijede u više zemalja, kao loživo u kotlovnica, u prvom redu zbog udjela sumpora. Taj se sumpor, odnosno njegovi spojevi, ne ispušta u okoliš kad se takvo loživo ulje upotrijebi kao sirovina za rasplinjavanje. Sastav i udjel pepela u loživom ulju utječe na proces rasplinjavanja i na životni vijek vatrostalnog žića. Pogotovu je štetan vanadij i nikal u pepelu.

Plinovita goriva. Zemni plin se najviše upotrebljava za proizvodnju sinteznih plinova. Sastav zemnog plina nema utjecaja na proces konverzije sve dok je mali udjel inertnih plinova. Mnogo je manje značenje upotreba koksnog plina za proizvodnju sinteznih plinova. Tada je potrebno frakcioniranom kondenzacijom i destilacijom na niskim temperaturama odijeliti pojedine frakcije koje se dovode u postrojenje za konverziju.

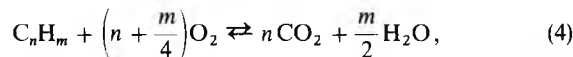
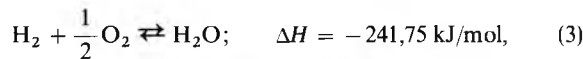
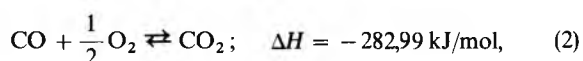
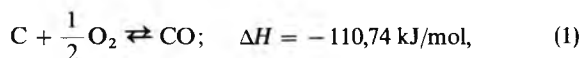
Usporedba goriva za rasplinjavanje. Kad se uspoređuju goriva koja se upotrebljavaju za proizvodnju plinova, općenito vrijedi da su investicije i troškovi za energiju veći za rasplinjavanje čvrstih goriva nego za rasplinjavanje tekućih i plinovitih, te da su investicije i troškovi za energiju veći za rasplinjavanje tekućih nego plinovitih goriva. U tabl. 4 nalaze se usporedni podaci o potrebnim investicijama i troškovima za energiju koju trebaju postrojenja za proizvodnju sinteznog plina prema vrsti goriva.

Tablica 4
OVISNOST INVESTICIJA I POTROŠNJE ENERGIJE O VRSTI
GORIVA ZA PROIZVODNJU SINTEZNOG PLINA

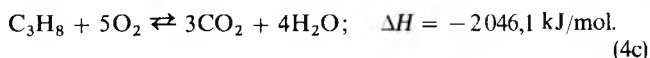
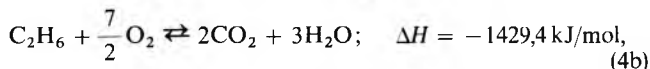
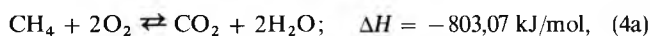
	Zemni plin	Loživo ulje	Ugljen
Plin za sintezu amonijaka			
Investicije, %	100	170	225
Troškovi za energiju, %	100	115	135
Plin za sintezu metanola			
Investicije, %	90	150	200
Troškovi za energiju, %	95	105	125

Kemijski procesi i reakcijska entalpija rasplinjavanja. Za prikaz procesa rasplinjavanja moguće je postaviti niz reakcijskih jednažbi. Međutim, za određivanje reakcijske entalpije rasplinjavanja dovoljno je poznavati reakcijske entalpije nekih karakterističnih grupa reakcija, jer se ostale mogu odrediti pomoću reakcijskih entalpija tih grupa. Te karakteristične grupe jesu: a) reakcije sa slobodnim kisikom, b) reakcije s vodenom parom, c) reakcije s ugljik-dioksidom i d) reakcije razgradnje ugljikovodika. Za svaku grupu navest će se glavne reakcije uz podatak o reakcijskoj entalpiji ΔH (što odgovara temperaturi od 0 °C i tlaku od 0,1 MPa), koja je pozitivna za endotermne, a negativna za egzotermne reakcije.

Reakcije sa slobodnim kisikom (izgaranje):

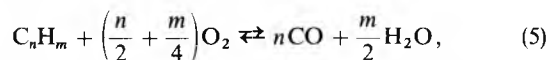


pa je npr.



Reakcijske entalpije za izgaranje drugih tekućih i plinovitih goriva mogu se naći u priručnicima.

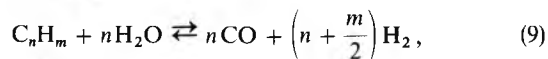
Za nepotpuno izgaranje ugljikovodika u ugljik-monoksid i vodu paru vrijedi relacija



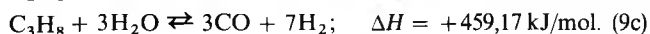
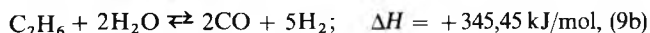
za koju se reakcijska entalpija može odrediti pomoću entalpija reakcija (2) i (4), pa je

$$\Delta H(5) = \Delta H(4) - n \Delta H(2). \quad (6)$$

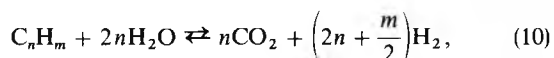
Reakcije s vodenom parom:



pa je npr.



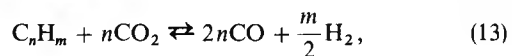
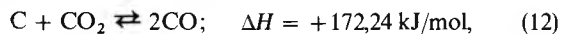
Reakcija između ugljikovodika i vodene pare kojom se dobiva ugljik-dioksid i vodik odvija se prema izrazu



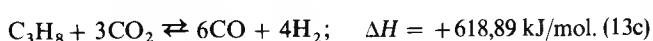
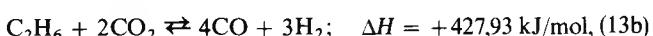
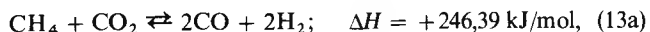
a reakcijska entalpija određuje se pomoću entalpija koje vrijede za reakcije (8) i (9), pa je

$$\Delta H(10) = \Delta H(9) + n \Delta H(8). \quad (11)$$

Reakcije s ugljik-dioksidom:



pa je npr.

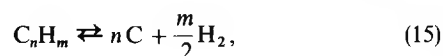


Za rasplinjavanje ugljikovodika pomoću ugljik-dioksida, prema izrazu (13), vrijedi sljedeća općenita formula za određivanje reakcijske entalpije

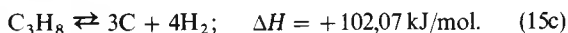
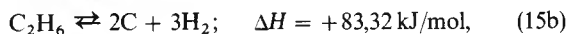
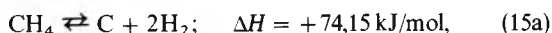
$$\Delta H(13) = \Delta H(9) - n \Delta H(8), \quad (14)$$

jer se radi o kombinaciji relacije (9) i (8).

Reakcije razgradnje ugljikovodika prikazane su općenitim izrazom



pa je npr.



Te su reakcije posebno važne za proizvodnju obogaćenog i sintetičkog zemnog plina. Reakcijska entalpija određuje se pomoću entalpija reakcije (1) do (4), pa je

$$\Delta H(15) = \Delta H(4) - n\Delta H(1) - n\Delta H(2) - \frac{m}{2} \Delta H(3). \quad (16)$$

Tako npr. za razgradnju metana (CH_4) reakcijska entalpija iznosi $\Delta H(\text{CH}_4) = -803,07 + 110,74 + 282,99 + 2 \cdot 241,75 = 74,15 \text{ kJ/mol}$.

Za proračun sastava plinova dobivenih rasplinjavanjem mogu se zanemariti ostale reakcije, npr. reakcije spojeva sumpora (H_2S , COS i dr.) i dušika (NH_3 , HCN i dr.), jer ne utječu mnogo na sastav plinova.

Tok reakcija rasplinjavanja. Općenito se može kazati da se brzina kemijskih reakcija povećava s povišenjem temperature, pa se rasplinjavanjem uz visoku temperaturu brže dostiže ravnotežni sastav. U nekim postupcima kemijske se reakcije ubrzavaju pomoću katalizatora. Utjecaj tlaka ovisi o kemijskim reakcijama. Tako se, npr., povećava stvaranje metana spajanjem ugljik-monoksida i vodika, prema reakciji (9a), s povećanjem tlaka, dok tlak ne utječe na odvijanje reakcije (8).

Pri rasplinjavanju ugljena s kisikom i vodenom parom u prvoj fazi nastaju reakcije (1) i (2). Tako nastali ugljik-dioksid u dodiru s užarenim ugljikom daje ugljik-monoksid endotermnom reakcijom (12), koji s vodenom parom daje vodik, prema reakciji (8), a kad se rasplinjava pod visokim tlakom, postoji mogućnost i stvaranja metana prema reakciji (13a). Određeni dio ugljik-monoksida i vodika može se dobiti neposredno endotermnom reakcijom (7) između ugljika i vodene pare. Sastav plinova dobivenih rasplinjavanjem ugljena ovisi o tome kako je podešena simultana ravnoteža konverzije prema reakciji (8), rasplinjavanja metana prema reakciji (9a) i neposredne reakcije prema reakciji (12).

Pri rasplinjavanju loživog ulja s kisikom i vodenom parom odvija se parcijalna oksidacija ugljikovodika prema reakciji (4), uz više ili manje istodobno rasplinjavanje ugljikovodika vodenom parom i ugljik-dioksidom, prema relacijama (9) i (13). Za konačni sastav plina proizvedenog rasplinjavanjem mjerodavan je položaj simultane ravnoteže reakcija (8), (9a) i (12).

Kad se rasplinjava metan u izvana grijanim cijevnim pećima, osnovne su reakcije (9) i (10) kojima se konvertira metan pomoću vodene pare u ugljik-monoksid i vodik. Sastav proizvedenog plina ovisi o simultanoj ravnoteži reakcija (8) i (9a).

Pri katalitičkom rasplinjavanju primarnog benzina polazne su endotermne reakcije (9) i (10). Proizvodi tih reakcija prema egzotermnoj reakciji (9a) daju metan. Za konačni sastav tako dobivenog plina mjerodavne su reakcije (8) i (9a).

Osnovne karakteristike procesa. Najčešće se rasplinjavanjem nastoji dobiti plin s velikim udjelom vodika i ugljik-monoksida. To vrijedi za sve sintezne plinove, za gradski i daljinski plin. Nekada je potrebno, da bi se dobio traženi sastav plina, dio ugljik-monoksida konvertirati u vodik reakcijom (8). Da bi se, međutim, od čvrstih, tekućih i plinovitih goriva dobio takav plin, potrebno je za odvijanje endotermnih reakcija dovoditi toplinu. Način dovođenja topline jedna je od karakteristika procesa rasplinjavanja, o čemu će još biti riječi.

Procesi za proizvodnju plinova s velikim udjelom metana ne traže dovođenje topline, jer je stvaranje metana egzotermni proces.

Tendencija je dosadašnjeg razvoja prijelaz s procesa pod atmosferskim tlakom na procese pod višim tlakovima. Procesi koji rade s višim tlakovima općenito su ekonomičniji, jer postrojenja za kemijsku sintezu rade najčešće pod višim tlakovima, pa se tako šteti uređaj za komprimiranje plina. Osim toga, u postrojenjima koja rade s višim tlakom plin ima manji volumen, što smanjuje dimenzije postrojenja i potrebne investicije.

Potreba upotrebe katalizatora važna je karakteristika procesa. S katalizatorom je moguće ostvariti bolje približenje ravnotežnom stanju i spriječiti proizvodnju nepotrebnih sporednih proizvoda. Katalizatori se mogu upotrijebiti za konverziju plinovitih goriva i za rasplinjavanje samo onih tekućih goriva koja mogu nepovratljivo ispariti bez ostatka.

Dovođenje topline. S obzirom na dovođenje topline za rasplinjavanje, kad se radi o endotermnim procesima, razlikuju se ciklički procesi, kontinuirani procesi, autotermni procesi i procesi s dovođenjem topline kroz stijenske.

Ciklički proces radi s akumulacijom topline u pogodnim materijalima. To može biti žiđe od vatrostalnog materijala i nabacani keramički materijal koji može imati i katalizatorsko djelovanje ako je pogodno impregniran. Za vrijeme faze zagrijavanja taj se materijal regenerativno zagrijava plinovima izgaranja plinovitih i tekućih goriva. Akumulirana topline predaje se u fazi rasplinjavanja gorivu koje se rasplinjava. Postupak je pogodan za rasplinjavanje plinovitih i tekućih goriva, a nije pogodan za rad pod povišenim tlakom. Čađa, koja nastaje u fazi rasplinjavanja, taloži se na materijal koji služi kao akumulator topline. Ona izgara u fazi zagrijavanja.

Kontinuirani proces. U kontinuiranom procesu topline se dovodi nosiocem topline koji kruži. On se zagrijava plinovima izgaranja i zagrija se dovodi u komoru za rasplinjavanje gdje se iskorištava u njemu akumulirana topline. Upotrebljavaju se i takvi nosioci topline koji dodatnom kemijskom reakcijom u komori za rasplinjavanje oslobađaju energiju (npr. spajanjem živog vapna sa CO_2 dobiva se CaCO_3 uz oslobađanje topline). Postupak je prikladan za sve vrste goriva, a može raditi i pod tlakom. Kao nosioci topline mogu se upotrijebiti znatni materijali, koji mogu biti i nosioci katalizatora, te tekućine i plinovi.

Autotermni proces. U takvom postupku potrebna se topline dobiva djelomičnim izgaranjem goriva koje se rasplinjuje. U tu svrhu u generator se uvodi kisik, odnosno zrak, ako dušik u proizvedenom plinu ne pravi teškoće. Proces se može voditi s katalizatorom ili bez njega. Ako se upotrebljava katalizator, tlak je u generatoru niži, jer se tako može bolje približiti reakcijskoj ravnoteži. Karakteristika je takvih procesa da se kisik koji je doveden za izgaranje goriva nalazi kemijski vezan u proizvedenom plinu, pa se zbog toga dobiva plin s manjim omjerom H_2/CO nego drugim postupcima rasplinjavanja. Takvim procesom može se ostvariti siguran pogon u zidanim generatorima, iako se postižu temperature do 1500°C .

Procesi s dovođenjem topline kroz stijenske. Među takvim procesima najvažniji je konverzija u cijevnim pećima. Da bi se što je moguće više snizilo naprezanje materijala cijevi zbog visokih temperatura, proces rasplinjavanja pospješuje katalizator smješten u cijevima kroz koje struji plinovita smjesa ugljikovodika. Suvremeni materijali za cijevne peći mogu podnijeti temperature do 900°C i tlak do $\sim 3 \text{ MPa}$. Kao gorivo koje se rasplinjuje mogu se upotrijebiti svi ugljikovodici u plinovitom stanju i ona tekuća goriva koja mogu potpuno ispariti. Za grijanje cijevi mogu se upotrijebiti samo ona goriva koja praktički nemaju pepela, jer pepeo može oštetiti vanjske dijelove cijevi.

Dorada proizvedenog plina. Skoro svi proizvedeni plinovi traže doradu prije upotrebe, koja se sastoji od pročišćavanja, a često i od kondicioniranja proizvedenog plina. Svrha je pročišćavanja da se iz plina odstrane sastojci koji mogu štetno djelovati na potrošačke uređaje, dok se kondicioniranjem postiže potrebni omjer sastojaka. To se odnosi u prvom redu na omjer H_2/CO , koji je potreban za sintezu i koji odgovara potrošačima.

Najopsežnije je pročišćavanje i kondicioniranje potrebno kad se rasplinjuje ugljen, pa su potrebni dodatni uređaji više-struko veći od uređaja za samo rasplinjavanje. Također su za doradu plinova proizvedenih od visokomolekulskih goriva potrebni veliki uređaji za doradu. Općenito vrijedi da je opseg postrojenja za doradu plinova to manji što je plin proizveden od goriva s manjim molekulama. Dakako, troškovi pročišćavanja ovise o vrsti i količini štetnih sastojaka u gorivu koje se rasplinjuje. To pogotovu vrijedi za količinu sumpora u sirovini.

Kad se primjenjuju katalitički postupci rasplinjavanja, dio pročišćavanja (sumpor, olovo, klor) provodi se prije rasplinjavanja, a kad nije potreban katalizator, pročišćava se samo proizvedeni plin.

Već prema vrsti i sastavu goriva koje se rasplinjuje te postupku rasplinjavanja, proizvedeni plin sadrži sljedeće nečistoće i štetne sastojke: prašinu (rasplinjavanje ugljena), produkte švelovanja i katran (rasplinjavanje ugljena), čađu (rasplinjavanje teškog loživog ulja), kisik (rasplinjavanje ugljena i loživog ulja), cijanske spojeve (rasplinjavanje ugljena i loživog ulja), okside dušika (rasplinjavanje ugljena i loživog ulja), ugljik-dioksid (svi postupci rasplinjavanja), sumporovodik i organske spojeve sumpora (svi nekatalitički postupci), te amonijak (svi postupci rasplinjavanja). Osim toga mogu se nalaziti u proizvedenim plinovima i drugi sastojci u tragovima, koji mogu ipak tokom dugog pogona oštetiti postrojenja. Među njima su hlapljivi metalni spojevi i visokomolekularski organski spojevi.

Plinovi se pročišćavaju adsorpcijom (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1), apsorpcijom (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324) i posebnim ispiranjem za otklanjanje prašine i čađe, te ugljikovodika velikih molekula.

Najvažniji je postupak za kondicioniranje plina katalitička konverzija ugljik-monoksida prema reakciji (8), pa se tako može povećati udjel vodika na račun smanjenja udjela ugljik-monoksida. Takva konverzija nije samo važna za sintezu amonijaka, nego i za proizvodnju gradskog i daljinskog plina, jer to omogućuje postizanje normirane gustoće i propisanog Wobbeova broja. Tim se, osim toga, ostvaruje proizvodnja neotrovnog plina jer je siromašan ugljik-monoksidom.

Metanizacijom, kao jednim od postupaka kondicioniranja, povećava se udjel metana u plinu konverzijom ugljik-monoksida i vodika prema reakcijama (9a) i (13a). Metanizacija je potrebna za proizvodnju plina za sintezu amonijaka, te za proizvodnju plinova bogatih metanom.

Među postupke kondicioniranja ubrajaju se dodavanje butana i propana gradskom i daljinskom plinu radi povećanja ogrjevnice, sušenje plina da bi se spriječila korozija u cijevima plinske mreže ako postoji opasnost od kondenzacije zbog prisutnosti ugljik-dioksida, te dodavanje mirisa plinu kako bi se upozorilo na gubitak plina iz mreže i kod potrošača.

RASPLINJAVANJE UGLJENA

Kemijske reakcije koje nastaju pri rasplinjavanju ugljena prikazane su izrazima (1), (2), (7), (8) i (12). Posebnu pažnju treba posvetiti egzotermnim reakcijama jer se njihovim odvijanjem povećava temperatura u generatoru uz taljenje pepela. Dodavanjem vodene pare smanjuje se temperatura u generatoru, jer nastaju endotermne reakcije (7) i (8). Egzotermna je zatim reakcija



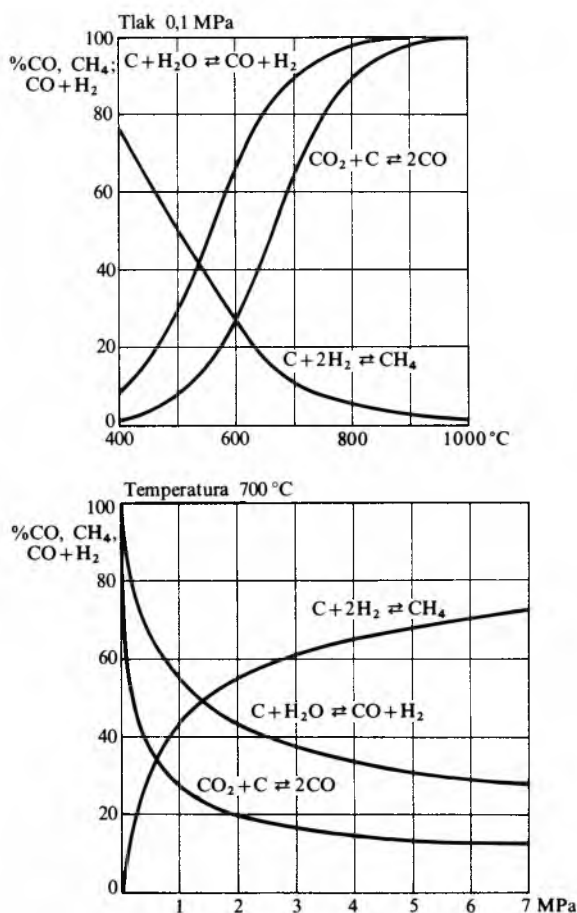
kojom nastaje metan. Kao što se vidi na sl. 1, stvaranje metana to je intenzivnije što je niža temperatura i što je viši tlak. Nasuprot tome konverzija vodene pare i ugljik-dioksida prema relacijama (7) i (12) to je intenzivnija što je viša temperatura i što je niži tlak.

Brzina reakcije može se povećati povećanjem površine ugljena koja dolazi u dodir sa sredstvom rasplinjavanja. Pri tom treba uzeti u obzir i površine pora unutar ugljena. Potrošnja ugljika u ugljenu u jedinici vremena ($-dn_C/dt$) proporcionalna je količini ugljena u generatoru (m_C u kg) i njegovoj specifičnoj površini (A_C u m^2/kg), te koncentraciji (C_R u $kmol/m^3$) sredstva za rasplinjavanje, pa vrijedi relacija

$$-\frac{dn_C}{dt} = K A_C m_C C_R, \quad (18)$$

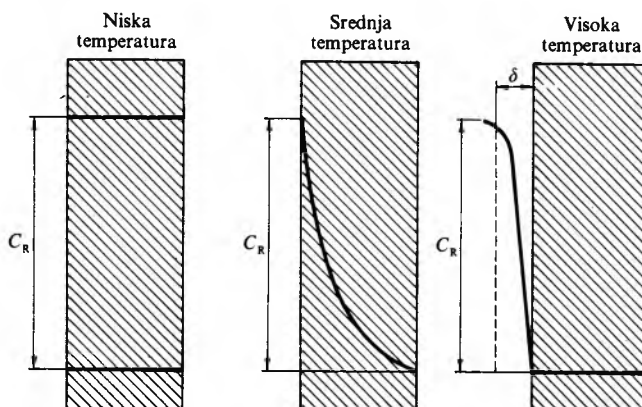
gdje je K konstanta kojom se uzima u obzir utjecaj kemijskih reakcija i difuzije.

Kemijske reakcije tokom difuzije između plinovitog sredstva za rasplinjavanje iz poroznog ugljena ovise o temperaturi. Na niskim temperaturama kemijska je promjena u odnosu na brzinu



Sl. 1. Ravnoteža osnovnih reakcija rasplinjavanja prema tlaku i temperaturi

difuzije tako malena da se tokom prolaza kroz sloj ugljena praktički ne mijenja koncentracija sredstva za rasplinjavanje (sl. 2a). S porastom temperature raste brzina reakcije, pa se u porama goriva smanjuje koncentracija sredstva za rasplinjavanje (sl. 2b). Difuzijom kroz pore ne dobiva se dovoljno sredstva za rasplinjavanje, pa su unutrašnje površine tek djelomično iskorištene. Ako još poraste temperatura, kemijska će reakcija biti tako brza da će se sredstvo za rasplinjavanje potrošiti već na vanjskoj površini goriva (sl. 2c), pa će brzina reakcije ovisiti o difuziji kroz vanjski granični sloj. Tada sredstvo za rasplinjavanje niti ne prodire u pore goriva. Iz prikaza na sl. 2 može se zaključiti da se pri srednjim temperaturama s povećanjem površine u unutrašnjosti sloja goriva povećava brzina reakcije, dok je pri visokim temperaturama brzina reakcije neovisna o toj površini.



Sl. 2. Promjena koncentracije sredstva za rasplinjavanje C_R prolazom kroz porozni sloj čvrstog goriva pri trima karakterističnim temperaturama (δ debljina graničnog sloja)

Na nižim temperaturama brzina je reakcija proporcionalna tlaku i koncentraciji sredstva za rasplinjavanje, dok je na višim temperaturama brzina reakcija proporcionalna drugom korijenu tlaka ako ne postoji kočenje proizvodima reakcija (vodikom i ugljik-monoksidom).

Pregled postupaka rasplinjavanja ugljena. Iako postoje različite vrste ugljena, postupci za rasplinjavanje ugljena obično se u prvom redu razvrstavaju prema krupnoći upotrijebljenog ugljena, pa se razlikuju postupci za rasplinjavanje *komadnog ugljena* (6...50 mm), *sitnog ugljena* (1...8 mm) i *ugljene prašine* (< 1 mm). Komadni se ugljen rasplinjuje u protustruji, jer nasuti ugljen postepeno tone k dnu, a sredstvo za rasplinjavanje prodire kroz sloj od dna prema vrhu sloja ugljena. Sitni i prašnasti ugljen rasplinjuje se u struji sredstva za rasplinjavanje koja ima isti smjer kao i ugljen. U usporedbi s rasplinjavanjem u mirnom sloju, uvjeti su za rasplinjavanje lošiji u istosmjernoj struji ugljena i sredstva za rasplinjavanje, jer se postepeno istodobno smanjuju i koncentracija ugljika i koncentracija sredstva za rasplinjavanje.

Reakcije rasplinjavanja odvijaju se na temperaturama višim od 750 °C. Potrebna toplina dovodi se ili *autotermno*, djelomičnim izgaranjem ugljena dovođenjem zraka ili kisika, ili *alotermno*, izvanjskim zagrijavanjem kroz stijenke generatora, ugrađenim grijačima, odnosno dovođenjem nosioca topline u generator. U razvoju su, međutim, višestepeni postupci u kojima se nekim stepenima toplina dovodi autotermno, a drugima alotermno.

Plinski generatori mogu se razvrstati i prema stanju pepela koji se odvodi iz generatora, jer se pepeo može odvoditi u čvrstom i rastaljenom stanju.

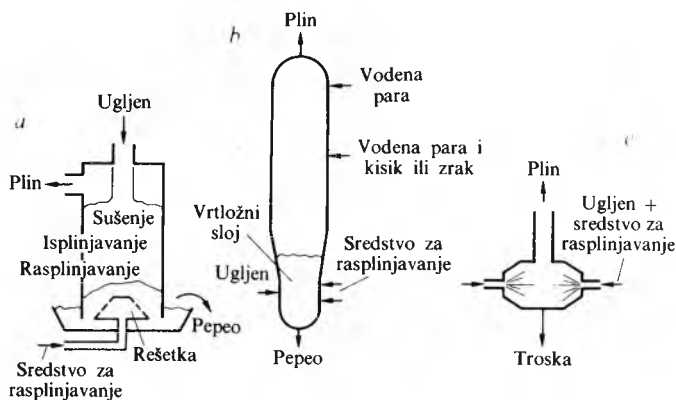
S obzirom na kontinuiranost, procesi za rasplinjavanje ugljena mogu biti periodični i kontinuirani. U periodičnom procesu razlikuju se dvije faze. U prvoj gorivo djelomično izgara i užari se, a u drugoj se dovodi vodena para koja reagira s gorivom. U kontinuiranom procesu neprekidno se u generator dodaje i gorivo i sredstvo za rasplinjavanje. Danas se primjenjuju samo kontinuirani procesi.

U tabl. 5 nalaze se podaci o važnijim postupcima rasplinjavanja ugljena.

Autotermni postupci rasplinjavanja ugljena

Autotermni postupci rasplinjavanja ugljena omogućuju postizanje relativno velikog učina plinskih generatora. To su ujedno i postupci koji su danas najrazvijeniji.

Na sl. 3 prikazana su tri osnovna oblika plinskih generatora za autotermno rasplinjavanje ugljena prema krupnoći ugljena.



Sl. 3. Osnovni tipovi generatora za rasplinjavanje ugljena. a generator s okretnom rešetkom, b generator s vrtložnim slojem, c generator za rasplinjavanje ugljene prašine

Generator s okretnom rešetkom (sl. 3a) upotrebljava se za rasplinjavanje komadnog ugljena i radi na principu protustrujanja. Ugljen se dodaje s vrha komore, a pepeo se odvodi s njezina dna. Sredstvo za rasplinjavanje struji kroz otvore na rešetki, a proizvedeni plin se odvodi s vrha komore. Proces u generatoru mogu se razvrstati po zonama, koje se međusobno preklapaju. Ugljen se najprije suši i zagrijava, u sljedećoj zoni ugljen se isplinjuje na temperaturi od 300...600 °C, a proizvodi se isplinjavanja djelomično kreiraju. U sljedećoj zoni, temperature 600...800 °C, koks, koji je nastao isplinjavanjem, potpuno se isplini i djelomično izgori, a u sljedećoj se zoni

Tablica 5
VAŽNIJI POSTUPCI ZA RASPLINJAVANJE UGLJENA

	<i>Lurgi</i>	<i>Winkler</i>	<i>Koppers-Totzek</i>	<i>Texaco</i>	<i>Bi-gas</i>	<i>Hy-gas</i>
Razvijenost	industrijska primjena	industrijska primjena	industrijska primjena	poluindustrijsko postrojenje u pogonu	poluindustrijsko postrojenje izvan pogona	pokusno postrojenje u pogonu
Vrste ugljena	lignit, slabo zapjeciv kameni ugljen	najčešće lignit	sve vrste	sve vrste	sve vrste	sve vrste osim antracita
Krupnoća ugljena, mm	komadni 6...40	sitni < 8	prašina < 0,1	prašina 0,09	prašina < 1	prašina < 1
Sredstvo za rasplinjavanje	O ₂ + vodena para	O ₂ + vodena para	O ₂ + vodena para	O ₂ + vodena para	O ₂ + vodena para	O ₂ + vodena para
Vrsta procesa	protustruja, mirni sloj, okretna rešetka	vrtložni sloj	—	—	višestepeni proces	kombinirani višestepeni proces
Tlak, MPa	2...3	0,1	0,1	1,8...3,5	3,5...10,0	7
Sastav sirovog plina, %:						
H ₂	36...40	35...45	22...32	35	32	30
CO	18...25	30...50	55...66	52	21	24
CO ₂	27...32	13...25	7...12	12	29	24,5
CH ₄	9...10	0,5...2	0,1	0,1	15	18,5
Donja ogrjevna moć plina, MJ/m ³	11,5	9...13	10,6...11,8	11,2	13,6	15
Specifična proizvodnja plina prema ugljenu, m ³ /t	1400...1700	1600	1650	1884	—	—
Spec. potrošnja kisika prema ugljenu, m ³ /t	220...300	350	540	610	450	1370
Spec. potrošnja pare prema ugljenu, t/t	1...1,4 (VT)*	0,88 (NT)*	0,24 (NT)	—	1,2 (VT)	0,96 (NT)
Termička efikasnost, %	75	80	75...85	92	—	—

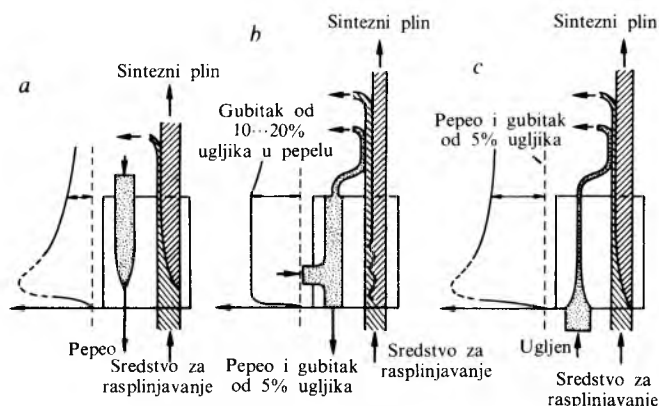
* VT visoki tlak, NT niski tlak.

raspline. Pri tom on reducira ugljik-dioksid i vodenu paru. U takvu procesu učin plinskog generatora ovisi o propusnosti ugljenog sloja za plinove, o količini ugljena i o površini komada ugljena. Optimalni je granični učin dostignut kad je zbog velike brzine plina i velike površine komada ugljena postignuta dobra izmjena tvari, ali kad struja plina još ne podiže veću količinu ugljena iz sloja.

Vrtložno rasplinjavanje (sl. 3b) odvija se istosmjerno. U dnu plinskog generatora, gdje se dovodi i ugljen i sredstvo za rasplinjavanje, stvara se vrtložni sloj u kojemu se može postići dobra izmjena tvari, pa se može postići veliki proizvodni učin. Pepeo se skuplja na dnu komore i odvodi se u čvrstom stanju. Naknadno rasplinjavanje i razgradnja ugljikovodika odvija se u relativno velikom prostoru iznad vrtložnog sloja.

U plinski generator za rasplinjavanje ugljene prašine (sl. 3c) uvode se istodobno velikom brzinom ugljena prašina i sredstvo za rasplinjavanje. Temperatura je reakcija visoka, pa se pepeo odvodi u tekućem stanju. Kod tih temperatura razgrađuju se svi ugljikovodici, pa je mali udjel metana u proizvedenom plinu.

Na sl. 4 prikazane su promjene količine ugljena, sredstva za rasplinjavanje i proizvedenog plina tokom rasplinjavanja za već prikazane vrste plinskih generatora.



Sl. 4. Prikaz triju osnovnih tipova generatora za rasplinjavanje ugljena. a rasplinjavanje na okretnoj rešetki, b rasplinjavanje u vrtložnom sloju, c rasplinjavanje ugljene prašine

Pri rasplinjavanju ugljena u mirnom sloju (sl. 4a) izlazna je temperatura plina niža nego pri rasplinjavanju sitnog i prašinastog ugljena. Udjel ugljika u pepelu je malen, ali kad se rasplinjuje bituminozni ugljen, plinovi sadrže ugljik u proizvodima isplinjavanja. Današnji takvi generatori grade se do tlaka od 2,5 MPa, a teži se višim tlakovima.

Kad se ugljen rasplinjuje u vrtložnom sloju (sl. 4b), neznemari se dio ugljika gubi u obliku leteće ugljene prašine i u pepelu. Izlazna je temperatura visoka i približno je jednaka temperaturi reakcije. U odnosu na protustrujno rasplinjavanje potrebno je više zraka, odnosno kisika, a svi se produkti isplinjavanja razgrađuju u generatoru.

Pri rasplinjavanju ugljene prašine (sl. 4c) gubici ugljika nisu tako veliki kao pri rasplinjavanju u vrtložnom sloju. Ostale karakteristike praktički su jednake karakteristikama rasplinjavanja u vrtložnom sloju. Rasplinjavanje ugljene prašine pod tlakom tek je u razvoju.

Rasplinjavanje komadnog ugljena moguće je pod atmosferskim i pod povišenim tlakom.

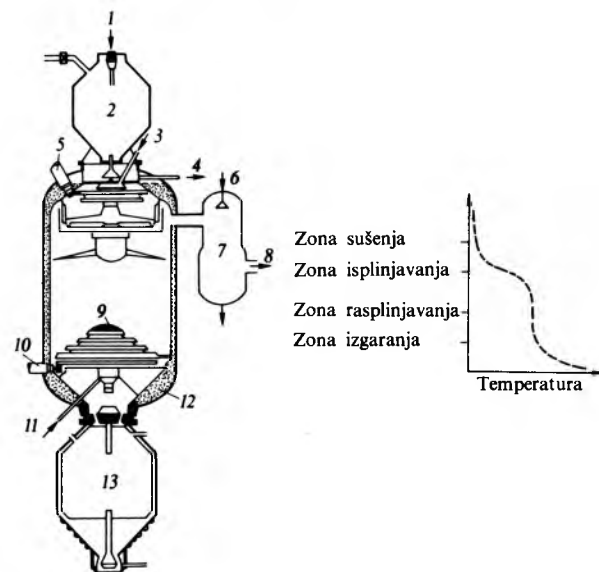
Plinski generatori za rasplinjavanje komadnog ugljena pod atmosferskim tlakom danas se više ne grade i ima ih samo nekoliko u pogonu. Građeni su generatori s okretnom rešetkom i s ispuštanjem pepela u suhom stanju, te generatori bez rešetke i s ispuštanjem pepela u tekućem stanju.

Rasplinjavanje komadnog ugljena pod tlakom ima niz prednosti. Kad je ugljen podjednake krupnoće, može se strujanje kroz sloj ugljena povećati proporcionalno drugom korijenju tlaka a da struja plina ne poveća za sobom ugljenu prašinu. Tlakom se dalje smanjuje specifični volumen plina, pa se povećava koncentracija plina, što povećava brzinu reakcije. Specifična je potrošnja kisika po jedinici energije u proizvedenom

plinu manja nego pri rasplinjavanju pod atmosferskim tlakom. Potrošnja je vodene pare, međutim, veća, jer se želi održati temperatura niža od temperature taljenja pepela. Taj se nedostatak nastoji eliminirati razvojem postupka s odvođenjem pepela u tekućem stanju. Povećan udjel metana u proizvedenom plinu omogućuje neposrednu proizvodnju gradskog plina iz niskokaloričnog komadnog ugljena.

Postupak Lurgi danas je jedini postupak rasplinjavanja komadnog ugljena koji se primjenjuje u industrijskom mjerilu, a u razvoju su modifikacije toga postupka s odvođenjem pepela u tekućem stanju.

Postupak Lurgi razvijen je 1927. godine, a danas se grade plinski generatori do tlaka od 3,0 MPa. Na sl. 5 vidi se presjek kroz generator Lurgi suvremene izvedbe.



Sl. 5. Presjek plinskog generatora Lurgi (tlak 2,2 MPa). 1 dovod ugljena, 2 komora za ugljen, 3 dovod katrana iz uređaja za pročišćavanje plina, 4 odvod vodene pare, 5 pogonski mehanizam za dodavač ugljena, 6 dovod vode za ispiranje plina, 7 uređaj za pročišćavanje plina, 8 odvod plina, 9 okretna rešetka, 10 pogon rešetke, 11 dovod kisika i vodene pare, 12 vodeni omotač za hlađenje, 13 komora za pepeo

Prethodno sortirani ugljen (koji je prije sortiranja sušen ako je udjel vlage bio veći od 20%) s veličinom zrna od 3...30 mm dodaje se u generator preko uređaja za jednoliku raspodjelu ugljena po cijeloj površini poprečnog presjeka generatora. Na tom uređaju postoji poluga klinastog oblika koja se kreće gore-dolje i koja razara zapečeni ugljen. Sredstvo za rasplinjavanje, smjesa kisika i vodene pare, struji kroz okretnu rešetku, što osigurava jednoliku raspodjelu po cijelom poprečnom presjeku generatora. Ugljen na putu od uređaja za dodavanje do rešetke prolazi kroz zonu sušenja, isplinjavanja, rasplinjavanja i na kraju, kroz zonu izgaranja. Pepeo, u kojemu praktički nema ugljika, odvodi se u suhom stanju s dna generatora. Generator se hladi vodom koja isparuje i zatim se dovodi u generator sa sredstvom za rasplinjavanje. U plinskom generatoru može se rasplinjavati i ugljen koji se može zapeći (bakovati), jer se spomenutom polugom sprečava taloženje zapečenog ugljena, a koks koji je tako nastao rasplinjuje se niže u generatoru.

Sirovi plin odvodi se s vrha generatora. Djelomično razgrađeni katan s viškom vodene pare i nešto ugljene prašine nalazi se u sirovom plinu. U uređaju za kondenzaciju i za odjeljivanje kondenzata odjeljuje se katan s ugljenom prašinom, te se vraća kružnim tokom u generator. Ugljena se prašina rasplinjuje, a katan oslobođen prašine nusprodukt je rasplinjavanja. Iz plina je potrebno, osim toga, odijeliti vodu.

U tabl. 6 nalaze se podaci o sastavu ugljena koji je rasplinjavan i sastavu proizvedenog plina postupkom Lurgi pod tlakom od 2,0 MPa.

Metan se stvara u zonama rasplinjavanja i isplinjavanja. U zoni rasplinjavanja metan nastaje sintezom, a u zoni isplinja-

vanja pirolizom. Procjenjuje se da se pri rasplinjavanju lignita pod tlakom od 2,0 MPa ~ 2/3 metana stvara pirolizom, a tek ~ 1/3 sintezom.

S povećanjem tlaka smanjuje se udjel ugljik-monoksida, vodika i težih ugljikovodika, ali se povećava udjel ugljik-dioksida i metana u proizvedenom plinu. To omogućuje proizvodnju plina bogatog metanom rasplinjavanjem pod vrlo visokim tlakom (~10 MPa).

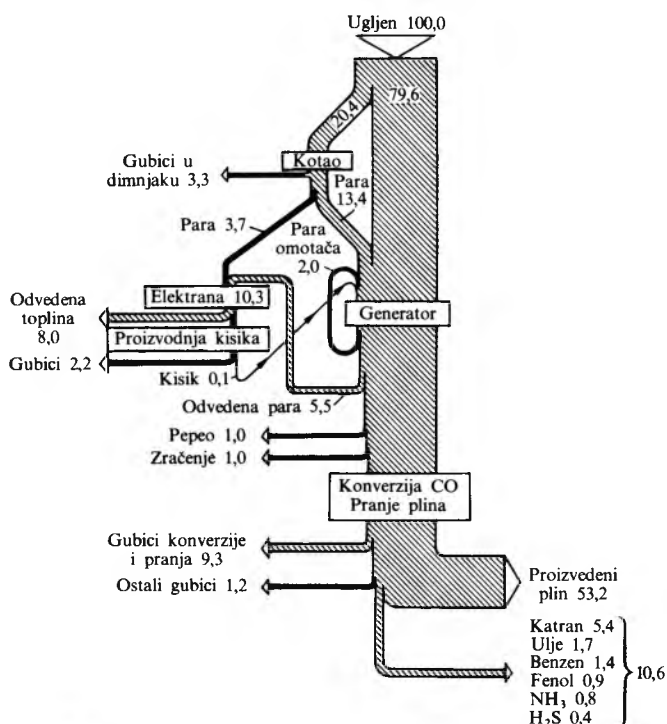
Tablica 6
RASPLINJAVANJE RAZLIČITIH VRSTA KOMADNOG UGLJENA
LURGIJEVIM POSTUPKOM POD TLAKOM OD 2,0 MPa

	Mrki ugljen	Kameni ugljen	Sitni koks
Sastav ugljena, %			
C	69,50	81,30	97,00
H	4,87	5,95	0,30
S	0,43	2,52	1,70
N	0,75	1,78	0,80
O	24,45	8,45	0,20
Sastav proizvedenog plina, %			
CO ₂ + H ₂ S	30,4	31,5	28,4
C _n H _m	0,4	0,5	0,2
CO	19,7	17,1	27,7
H ₂	37,2	40,2	38,8
CH ₄	11,8	9,9	2,7
N ₂	0,5	0,8	2,2
Ogrjevna moć plina, MJ/m ³	12,19	11,57	9,65
Potrošnja pare prema plinu, kg/m ³	0,68	1,10	0,82
Potrošnja kisika prema plinu, m ³ /m ³	0,10	0,18	0,20
Proizvodnja plina prema ugljenu, m ³ /t	1830	2160	2910

Da bi se održala tolika temperatura a da se ne rastali pepeo, održava se nizak stepen konverzije vodene pare koja se dovodi u plinski generator (30...40%), što traži pročišćavanje plina od amonijake vode i što uzrokuje relativno visoki udjel ugljik-monoksida u plinu (tabl. 6). Zbog toga je potrebna konverzija ugljik-monoksida, kojom se na temperaturi između 300 °C i 400 °C snizuje udjel ugljik-monoksida od ~22...24% na ~3...5%. Konverzija radi s posebnim katalizatorom.

Na sl. 6 prikazan je dijagram iskorištenja energije dovedene ugljenom u proces rasplinjavanja postupkom Lurgi.

U plinski generator Lurgi može se umjesto smjese kisika i vodene pare dovoditi smjesa zraka i vodene pare kao sredstvo



Sl. 6. Dijagram iskorištenja energije pri rasplinjavanju ugljena postupkom Lurgi pod tlakom

rasplinjavanja. Takvo postrojenje izgrađeno je u SR Njemačkoj za proizvodnju plina koji služi u kombiniranom procesu proizvodnje električne energije (plinska turbina—kotao—parna turbina). U takvu procesu postiže se za 2...4% bolje iskorištenje energije ugljena nego u konvencionalnom procesu.

Postupak Lurgi prošao je više razvojnih faza. U trećoj fazi razvoja (od 1969) plinski generatori su tako koncipirani da se mogu rasplinjavati sve vrste ugljena, a gradili su se generatori promjera 3,7 m za proizvodnju plina od 50 000 m³/h. Krajem sedamdesetih godina grade se generatori učina 75 000 m³/h promjera 5 m.

Dalji razvoj postupka Lurgi ide u dva smjera: povećanje ogrjevne moći proizvedenog plina i konstrukcije plinskih generatora s odvođenjem pepela u tekućem stanju.

Povećanje ogrjevne moći postiže se povišenjem tlaka, pa se smatra da se može postići proizvodnja plina kvalitete gradskog i sinteznog plina, pa i sintetskog zemnog plina. Eksperimentalno postrojenje planira se u SR Njemačkoj (Dorsten), koje bi trebalo da radi pod tlakom od ~10 MPa i koje bi imalo generator promjera 1,5 m za rasplinjavanje 10 t/h ugljena.

Eksperimentalni plinski generator s odvođenjem tekućeg pepela izgrađen je u Velikoj Britaniji (Gas Council). Promjer generatora iznosi 1,8 m, a radi pod tlakom od ~1,7 MPa. Takav plinski generator treba samo 1/5 vodene pare od one količine koja je potrebna za generator s odvođenjem pepela u suhom stanju, ali treba za 10...15% više kisika. Rasplinjavanjem kamenog ugljena dobiva se plin sljedećeg sastava: 2,6% CO₂, 0,45% C_nH_m, 60,6% CO, 27,75% H₂, 7,6% CH₄ i 1,0% N₂. Takvim generatorom može se postići 2...3 puta veći učin po m² poprečnog presjeka generatora nego konvencionalnim generatorom Lurgi.

Rasplinjavanje sitnog ugljena, kako je već spomenuto, provodi se u plinskim generatorima s vrtložnim slojem. Prvi takav generator u industrijskom mjerilu izgrađen je 1927. godine. To je generator prema postupku Winkler, nazvan prema konstruktoru F. Winkleru. Do danas je izgrađeno 36 takvih generatora satnog učina do 70 000 m³ plina, ali je samo 6 od njih još u pogonu, uglavnom zbog ekonomskih razloga.

Tablica 7
RASPLINJAVANJE KOKSA OD MRKOG UGLJENA
WINKLEROVIM POSTUPKOM

	Sastav za rasplinjavanje	
	Zrak	Kisik
Sastav plina, %		
CO ₂	11	25
CO	25	33
H ₂	8	40
CH ₄	0,3	—
N ₂	55,7	2
Ogrjevna moć plina, MJ/m ³	4,415	8,499
Potrošnja sirovog plina prema:		
koksu, kg/m ³	0,31	0,90
kisiku, m ³ /m ³	—	0,29
pari, m ³ /m ³	0,10	0,80...0,85
zrakom, m ³ /m ³	0,69	—

Napomena: udio vode u koksu 2%, udio pepela u koksu 25...30%.

Postupkom Winkler mogu se rasplinjavati skoro sve vrste ugljena, uz uvjet da ne sadrže više od 6...8% vlage i 40% pepela. Sredstvo za rasplinjavanje (smjesa zraka i vodene pare, odnosno smjesa kisika i vodene pare) dovodi se sa strane, a sitni ugljen (0,5...8 mm) također sa strane, iznad i ispod dovoda sredstva za rasplinjavanje, pomoću više pužnika. Temperatura je u vrtložnom sloju zbog intenzivnog gibanja približno jednolika i iznosi 850...950 °C. Reakcija se odvija vrlo brzo. Zbog vrtloženja ugljen se još više usitnjava, pa plinovi nose sa sobom ugljenu prašinu koja se djelomično rasplinjava u gornjem dijelu generatora u koji se također dovodi sredstvo za rasplinjavanje (sl. 3b). Dio preostale ugljene prašine odvaja se iz plina u ciklonu i ponovno dovodi u plinski generator. Vrući plin se zatim dovodi u parni kotao za proizvodnju vodene pare potrebne za

rasplinjavanje. Ohlađeni plin se dalje pročišćava. Pepeo u suhom stanju odvodi se sa dna generatora. U tabl. 7 nalaze se podaci o rasplinjavanju koksa od mrkog ugljena.

Smatra se da postupak Winkler može biti ekonomičan samo kad bi se rasplinjavanje provodilo pod povišenim tlakom, pa je razvoj usmjeren na povećanje tlaka na ~5 MPa, uz povećanje udjela ugljik-monoksida i smanjenje udjela ugljik-dioksida.

Rasplinjavanje ugljene prašine odvija se u vrtlogu smjese ugljene prašine i sredstava za rasplinjavanje. Smjesa se dovodi tangencijalno velikom brzinom u reakcijsku komoru. Za rasplinjavanje se iskorištava velika dodirna površina goriva i reaktanta. Reakcija se odvija u dva stepena. U prvom, dok još postoji višak kisika, ugljik oksidira u ugljik-dioksid uz znatno povišenje temperature. Nakon što je postignuta maksimalna temperatura počinje reakcija između vrućeg ugljen-dioksida i preostalog ugljika, prema reakciji (12), uz sniženje temperature. Pri tom se pojavljuje reakcija (7) s vodenom parom. Budući da se ravnoteža postiže na temperaturi od ~1200 °C, plin se uglavnom sastoji od ugljik-monoksida i vodika s malim udjelom ugljik-dioksida i nerazgrađene vodene pare. Da bi se, međutim, osiguralo odvođenje pepela u čvrstom stanju, mora se održavati temperatura nižom od temperature taljenja pepela.

Da bi se postiglo potpuno i brzo rasplinjavanje uz male gubitke topline, moraju reaktanti biti dobro izmiješani. Brzina reakcija ovisi o površini čestica goriva, koncentraciji sredstva za rasplinjavanje, temperaturi, stepenu turbulencije i vremenu zadržavanja u reaktorskoj komori. Što se manje neaktivnih sastojaka (dušik, pepeo, nerazgrađena vodena para) mora ugrijati u plinskom generatoru, to je manja potrošnja kisika i to je bolji sastav plina i bolja djelotvornost rasplinjavanja.

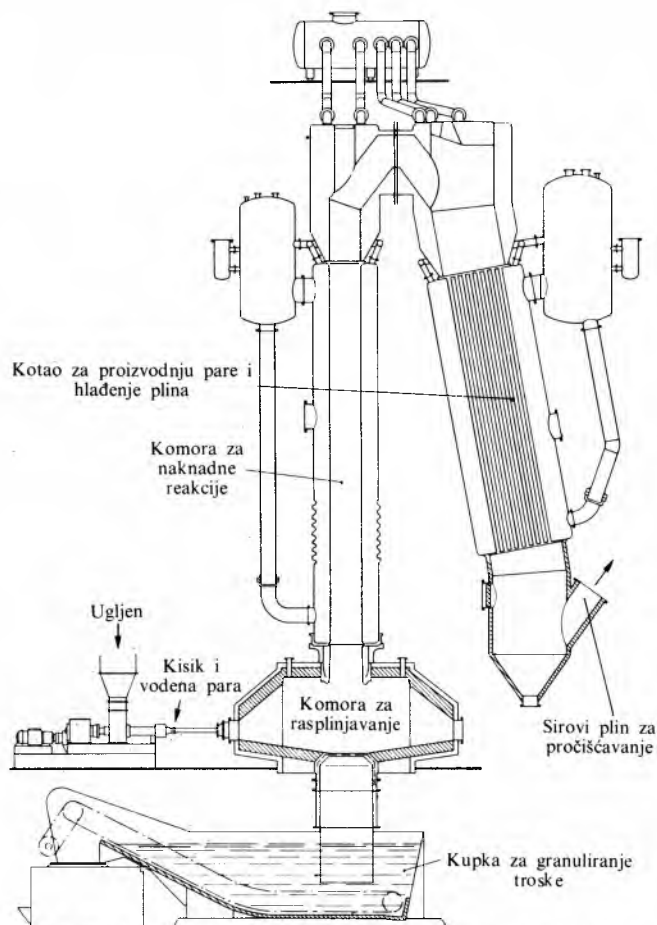
Zbog visokih temperatura razgrađuju se svi ugljikovodici, a udjel metana u plinu praktički je jednak nuli.

Među postupcima za rasplinjavanje ugljene prašine najrašireniji je postupak Koppers-Totzek, koji radi pod atmosferskim tlakom. U razvoju su postupci koji rade pod atmosferskim i povišenim tlakom.

Postupak Koppers-Totzek razvijen je otprilike prije 25 godina za proizvodnju sinteznog plina za sintezu amonijaka. Danas je moguće graditi generatore do satnog učina od 50 000 m³ plina. Izgrađeno je ~40 generatora, ali je samo dio od njih u pogonu, uglavnom zbog ekonomskih razloga.

Za rasplinjavanje služi jednostavna prazna komora (sl. 7) kojoj su stijenke obložene vatrostalnim materijalom. Rasplinjava se ugljen samljeven na veličinu zrnaca manju od 0,1 mm, koji se dovodi u bunkere u struji dušika. U reakcijsku komoru dovodi se smjesa ugljena i kisika u kojoj se djelovanjem zračenja ugljen ugrije do temperature paljenja. Brzina strujanja smjese goriva i kisika kroz sapnice mora biti mnogo veća od brzine širenja plamena da bi se spriječilo paljenje ugljena u sapnicama. Da bi se osiguralo taljenje pepela, može se dodatkom pijeska ili vapnenca sniziti temperatura taljenja. Kroz

otvor na dnu generatora istječe kao mlaz do 60% pepela u tekućem stanju u bazen za granuliranje napunjen vodom. Izlazna temperatura plina (1500...1600 °C) održava se regulacijom količina kisika i vodene pare koje se dovode u reakcijsku komoru. Sirovi se plin odvodi u parni kotao a para iz kotla služi za proizvodnju električne energije potrebne za proizvodnju kisika. Kotao mora biti tako izgrađen da se plin brzo ohladi kako bi se spriječilo stvaranje čađe prema reakciji (12). Plin se iz kotla odvodi u uređaj za otklanjanje prašine i za sušenje.

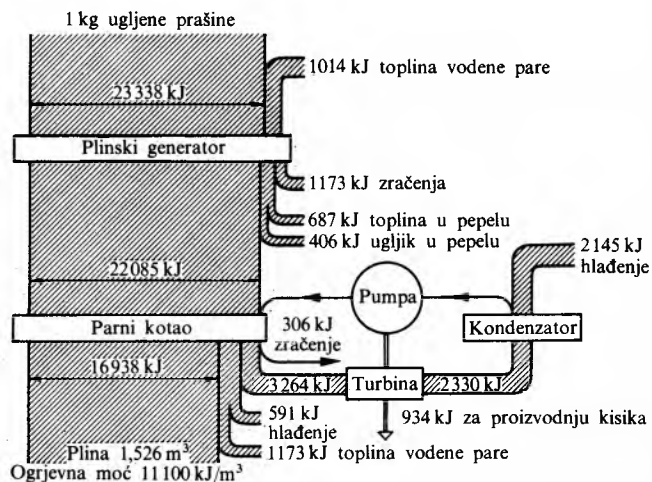


Sl. 7. Plinski generator Koppers-Totzek za rasplinjavanje ugljene prašine

Na sl. 8 prikazana je toplinska bilanca rasplinjavanja postupkom Koppers-Totzek, a u tabl. 8 sastav plinova dobivenih rasplinjavanjem lignita i kamenog ugljena.

Tablica 8
SASTAV PLINOVA DOBIVENIH RASPLINJAVANJEM LIGNITA
I KAMENOG UGLJENA KOPPERS-TOTZEKOVIM
POSTUPKOM

	Lignit	Kameni ugljen
Sastav goriva, %		
C	66,1	87,6
H	5,1	4,6
S	2,2	1,5
N	1,9	1,8
O	24,7	4,5
Sastav plina, %		
CO ₂	11,7	10,2
CO	60,0	59,4
H ₂	26,1	28,2
N ₂	1,9	1,8
CH ₄	tragovi	tragovi
H ₂ S	0,3	0,3
Ogrjevna moć plina, MJ/m ³	11,01	11,21
Potrošnja kisika prema plinu, m ³ /m ³	0,308	0,373
Proizvodnja plina prema ugljenu, m ³ /kg	1,689	2,159

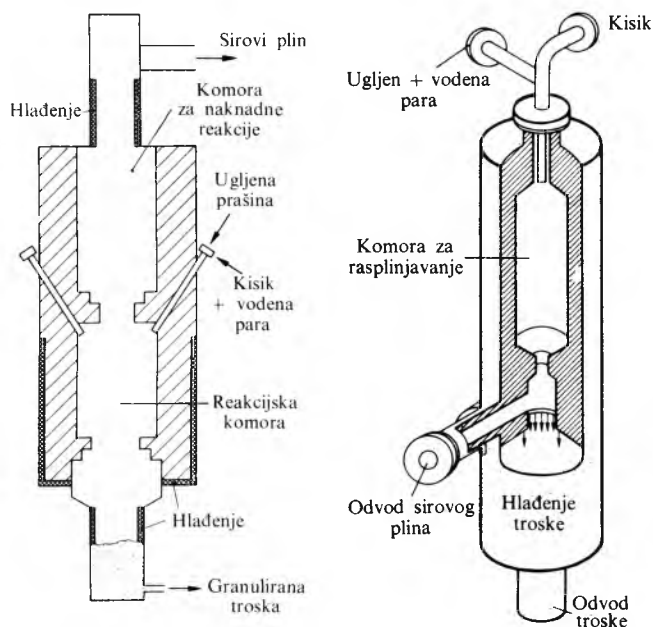


Sl. 8. Dijagram iskorištenja energije pri rasplinjavanju ugljena postupkom Koppers-Totzek

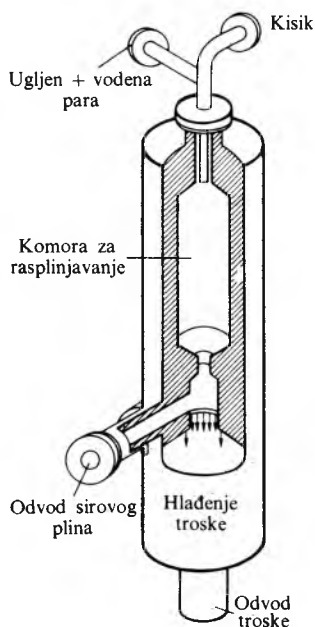
Ostali postupci rasplinjavanja ugljene prašine pod atmosferskim tlakom. Razvijeni su postupci *Bureau of Mines* i *Otto-Rummel*, ali je pogon postrojenja poslije nekoliko godina obustavljen.

Postupak Bureau of Mines. Smjesa ugljene prašine, kisika i vodene pare dovodi se u reakcijsku komoru kroz sapnice nagnute prema dolje (sl. 9). Na vrhu reakcijske komore smješten je uređaj za hlađenje plina u kojemu se proizvodi potrebna vodena para za rasplinjavanje. Pepeo se odvodi u tekućem stanju. Reakcijska komora ozidana je vatrostalnim materijalom koji treba često obnavljati. Sastav je plina 16,2% CO_2 , 0,4% C_nH_m , 40,2% CO , 39,4% H_2 , 0,7% CH_4 , 0,2% O_2 i 2,9% N_2 .

Postupak Otto-Rummel. Tim se postupkom može rasplinjavati lignit s udjelom vlage 10...15%, a kameni ugljen s udjelom vlage do 2%. U generator se dovodi gorivo (zrnca veličine do 3 mm) zajedno sa sredstvom za rasplinjavanje kroz dvostruki sustav tangencijalnih i prema dolje nagnutih sapnica iz kojih mlaz pokreće okretnu posudu s rastaljenom troskom, koja služi kao toplinski akumulator. Višak rastaljene troske preljeva se u posudu za granuliranje. Rotirajuća troska potpomaže izmjenu materije i topline. Nerasplinjene čestice koksa i kapljice troske zbog rotacije plina udaraju u stijenke komore i padaju u rastaljenu trosku. Na izlazu iz reakcijske komore plin ima temperaturu 1500 °C. Dovodjenjem hladnog plina hladi se na 800 °C. Čestice goriva i troske koje se odjeljuju iz plina dovode se ponovno u reakcijsku komoru.



Sl. 9. Eksperimentalni plinski generator za postupak Bureau of Mines za rasplinjavanje ugljene prašine



Sl. 10. Plinski generator Texaco

Postupci rasplinjavanja ugljene prašine pod povišenim tlakom. Pri rasplinjavanju ugljene prašine pod povišenim tlakom raste intenzivnost rasplinjavanja proporcionalno s tlakom, pa je moguće povećati količinu ugljena koja se dovodi u plinski generator, a da se ne moraju povećati svi dijelovi postrojenja. Pojavljuju se, međutim, teškoće u odvođenju troske i zbog taloženja na stijenkama reaktora. Razvoj ide u smjeru eliminiranja tih teškoća. Od tih postupaka najviše je razvijen postupak *Texaco*, ali se razvijaju i drugi postupci, kao postupak *Institut of Gas Technology* i postupak *Shell-Koppers*.

Postupak Texaco. Eksperimentalno postrojenje izgrađeno 1948. godine služilo je za rasplinjavanje ugljene prašine pod tlakom od ~3,0 MPa. Ugljen samljeven u čestice manje od 0,1 mm dovodi se u reakcijsku komoru pomiješan s vodom (približan omjer 1:1). Smjesa je u zagrijaču pod tlakom ugrijana na ~500 °C, pa je u ciklonu odstranjen suvišak vode da bi se dobila optimalna smjesa ugljena i vodene pare. Suspenzija se

dovodi s vrha reaktora kroz prstenasti otvor sapnice, dok kroz središnji dio struji kisik. Rastaljena troska odvodi se s dna generatora kroz raspršeni mlaz vode kroz koji se također odvodi proizvedeni plin (sl. 10). Reakcijska temperatura iznosi 1200 °C, pa se dobiva sintezni plin sa 40...45% ugljik-monoksida, a udjel vodika, koji iznosi 30...40%, ovisi o omjeru vodene pare i kisika. Udjel metana vrlo je malen (~1%), a u plinu nema ni katrana ni ulja. Mogu se rasplinjavati sve vrste ugljena.

Godine 1950. izgrađeno je u Magnetownu postrojenje učina 150 000 m³/dan za sintezu amonijaka.

Dalji razvoj ostvaren je eksperimentalnim postrojenjem (Monte Bello, Kalifornija, 1973/74) u koje se dovodi suspenzija bez prethodnog zagrijavanja i bez djelomičnog isparivanja. U SR Njemačkoj izgrađeno je eksperimentalno postrojenje prema licenci *Texaco* za rasplinjavanje 6 t/h ugljena pod tlakom od 4,0 MPa.

Postupak Institut of Gas Technology sličan je postupku *Texaco*, samo što se suspenzija ugljena i vodena para dovode tangencijalno, ali odvojeno, dok kisik struji aksijalno u reakcijsku komoru. Tlak u komori iznosi 0,7 MPa.

Postupak Shell-Koppers zapravo je postupak *Koppers-Totzek* koji radi pod povišenim tlakom (višim od 2,0 MPa).

Alotermni postupci rasplinjavanja ugljena

Za rasplinjavanje aloternim procesima topline se dovodi izvana nekim nosiocem topline. Takvim postupcima postiže se smanjenje ugljik-dioksida u plinu i omogućuje eliminiranje kisika kao sredstva za rasplinjavanje.

Alotermni procesi razlikuju se prema načinu dovodjenja topline (proces s dovodjenjem topline kroz stijenke generatora i procesi s čvrstim i plinovitim nosiocem topline) i prema obliku energije koja služi za proizvodnju topline. Kao izvor topline može se upotrijebiti i ona vrsta ugljena koja se rasplinjuje, ali taj ugljen izgara izvan plinskog generatora. Tada bi se moglo govoriti o autotermno-alotermnom postupku.

Postupak s dovodjenjem topline kroz stijenke. Razvijen je postupak *Didier-Bubiac* kojim se rasplinjava lignit ili briketi lignita u malim komorama od keramičkog materijala. U njima se gorivo najprije kontinuirano isplinjava, a zatim rasplinjava s vodenom parom. Uz plin proizvodi se i koks, koji se upotrebljava za proizvodnju generatorskog plina u posebnom generatoru kojim se stijenke komora za rasplinjavanje griju na temperaturu od ~1350 °C. Plin od rasplinjavanja miješa se s plinom iz zone rasplinjavanja, pa se ta smjesa odvodi iz komore kao sintezni plin s temperaturom ~700 °C. Mana je takva postupka da proizvedeni koks nije dovoljan za zagrijavanje komora. Osim toga, takva postrojenja imaju mali učin, a brzo se oštećuje keramički materijal zajedničkim djelovanjem pepela i vodene pare. Takva postrojenja danas su u pogonu u Njemačkoj DR i Mađarskoj.

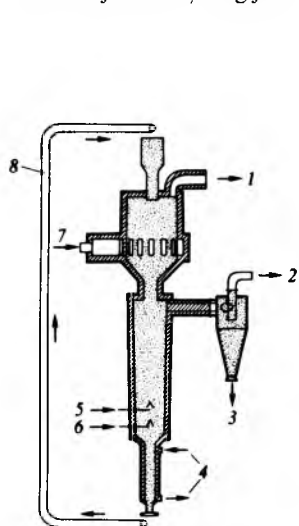
Smatra se da generatori s metalnim stijenkama imaju prednosti s obzirom na generatore s keramičkim stijenkama, ali još nije pronađena pogodna legura koja bi mogla trajno izdržati velika termička naprezanja.

Postupci s čvrstim nosiocem topline. Kao nosilac topline upotrebljava se ugljen koji se rasplinjava, pepeo i troska rasplinjenog ugljena, materijal koji ne sudjeluje u procesu i materijal koji donosi toplinu pomoću nekog drugog procesa.

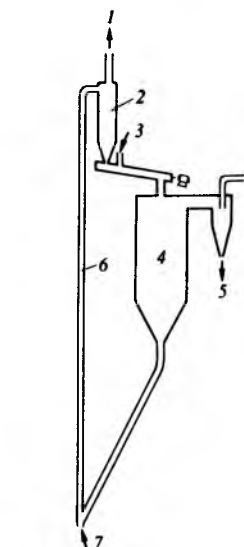
Postupak Lurgi-Ruhrgas radi s granulama od aluminij-oksida (Al_2O_3) kao nosiocima topline za rasplinjavanje ugljene prašine. Nosioci topline, koji kruže u procesu, zagrijavaju se u gornjem dijelu reakcijske komore i padaju u komoru (sl. 11). Ugljena prašina, koja se unosi u donji dio reakcijske komore strujom nosivog plina i vodene pare, rasplinjava se u protustruji s granulama. Granule padaju na dno komore, pa se ponovno vraćaju u gornji dio komore. Postupak se ispituje na poluindustrijskom postrojenju kapaciteta ~300 t/h sušenog lignita. Sirovi plin ima donju ogrjevnu moć ~12 MJ/m³.

Modificirani postupak Lurgi-Ruhrgas ispituje se sa svrhom da se primijeni kao prethodni stepen za rasplinjavanje lignita ili kamenog ugljena u proizvodnji visoko kaloričkih plinova.

Kao nosilac topline upotrebljava se koks koji iz reakcijske komore pada u donji dio cjevovoda, odakle se u struji komprimiranog zraka dovodi u bunker (sl. 12). Dio koksa tokom transporta izgara, pa mu se temperatura povisi (do 1000 °C) i tako postaje nosilac topline. Smjesa ugljene prašine i koksa dovodi se u reakcijsku komoru. Eksperimentalno postrojenje za takav postupak izgrađeno u Dorstenu (SR Njemačka) pretrađivalo je ~10 t/h ugljena.



Sl. 11. Uređaj za rasplinjavanje ugljene prašine postupkom Lurgi-Ruhr-gas. 1 otpadni plin, 2 proizvedeni plin, 3 ostaci od rasplinjavanja, 4 ventili za dovod vodene pare, 5 dovod ugljene prašine, 6 dovod sredstva za rasplinjavanje, 7 plin za zagrijavanje, 8 elevator za nosioce topline

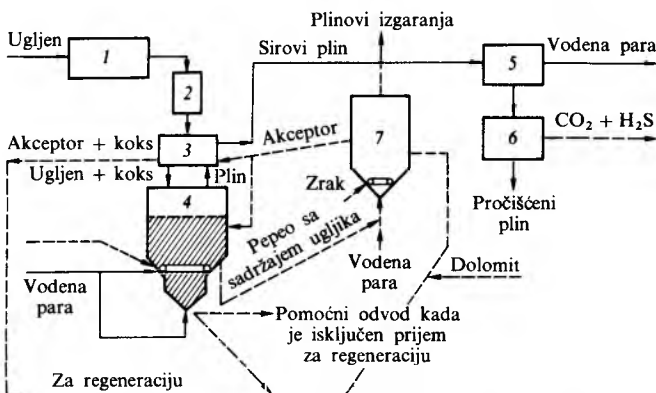


Sl. 12. Shema rasplinjavanja ugljene prašine modificiranim postupkom Lurgi-Ruhr-gas. 1 odvod plinova izgaranja u kotao ili za proizvodnju briketa, 2 bunker, 3 dovod ugljena, 4 reakcijska komora, 5 kruti ostatak, 6 potisna cijev, 7 komprimirani zrak

Postupak Coalcon. Kao nosilac topline služi pepeo zagrijan u posebnom regeneratorskom uređaju u kojemu izgara koks proizveden u reakcijskoj komori. Ugljen samljeven u zrnca ~0,4 mm dovodi se kao i zagrijani pepeo u vrtložni sloj. Eksperimentalno postrojenje radi pod tlakom od 0,7 MPa.

Postupak CO₂-akceptor. Osnovna je ideja upotreba izarenog dolomita kao tzv. akceptora, koji veže ugljik-dioksid proizveden tokom rasplinjavanja ugljena. Tako oslobođenom toplinom pokriva se ~75% energije potrebne za endotermnu reakciju ugljika s vodenom parom u reakcijskoj komori, dok se ostatak od ~25% dovodi kružnim tokom akceptora.

Samljeveni suhi ugljen krupnoće 0,15...1,2 mm rasplinjava se u vrtložnom sloju pod tlakom od maksimalno 2,0 MPa. Pri temperaturi od 850 °C ugljen u vrtložnom sloju reagira s vodenom parom u prisutnosti akceptora. Tako se rasplinjava ~60% ugljena, a ostatak se u obliku koksa pneumatski dovodi u regenerator gdje izgara (sl. 13). Akceptor, koji je reagirao u

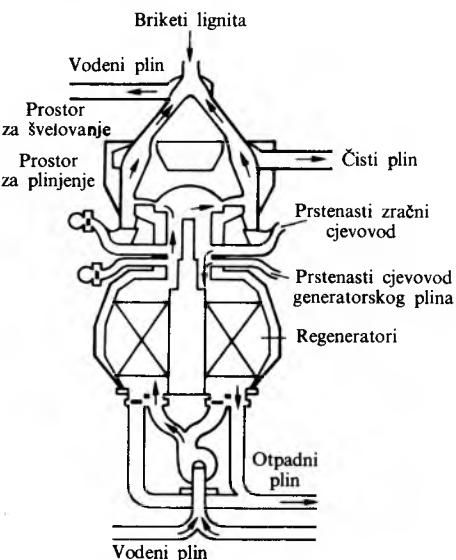


Sl. 13. Shema postupka CO₂-akceptor za rasplinjavanje ugljene prašine. 1 priprema ugljena, 2 komora za punjenje ugljenom, 3 komora za isplinjavanje, 4 komora za rasplinjavanje, 5 parni kotao, 6 pročišćavanje plina, 7 regenerator akceptora s vrtložnim slojem

reakcijskoj komori, dovodi se u regenerator gdje se regenerira na temperaturi od ~1000 °C. Pri izgaranju u regeneratorskom uređaju plinovi izgaranja nose sa sobom pepeo. Regenerirani akceptor ponovno se dovodi u reakcijsku komoru. Da bi se održala aktivnost, mora se povremeno dodavati svježi dolomit. Budući da se dio CO₂ i H₂S spaja s akceptorom, smanjuje se dorada proizvedenog plina. Proizvedeni plin ima ogrjevnu moć od ~14,8 MJ/m³.

Postupci s plinovitim nosiocem topline. Kao nosilac topline u svim tehničkim varijantama upotrebljava se dio proizvedenog plina. Postupci su predviđeni za rasplinjavanje komadnog ugljena.

Postupak Pintsch-Hillebrand razvijen je prije pedesetak godina, a upotrebljavan je za proizvodnju sinteznog plina. Plinski generator ima u donjem dijelu izmjenične regeneratore (sl. 14) što se naizmjenice griju plinom (na temperaturu od 1300 °C) koji je nosilac topline i što služe za zagrijavanje smjese plina i vodene pare. Iznad regeneratorskog uređaja nalazi se reakcijska komora u koju se odozgo ubacuju briketi lignita koji se suše, isplinjaju i konačno rasplinjuju. Dio se proizvedenog vodenog plina odvodi iz generatora. Ostali dio plina prolazi kroz zonu isplinjavanja i sušenja, pa zajedno s ugljikovodicima iz zone isplinjavanja dolazi u jedan od regeneratorskih uređaja koji je prije toga bio ugrijan. U regeneratorskom uređaju se razgrađuju ugljikovodici, dok se istodobno drugi regenerator zagrijava proizvedenim plinom. Postupak Pintsch-Hillebrand nije ekonomičan uglavnom zbog malog kapaciteta generatora (oko 5500 m³ plina na sat).



Sl. 14. Shema plinskog generatora Pintsch-Hillebrand

Postupak Koppers s cirkulacijom plina razvijen je istodobno kad i postupak Pintsch-Hillebrand, ali je moguće ostvariti generator s mnogo većim proizvodnim učinkom. Tako su na području Njemačke DR do 1970. godine bili u pogonu plinski generatori dnevnog proizvodnog učina 40000 m³ plina. Reakcija se odvija u četiri komore visoke 11 m s presjekom od 2×4 m. Rasplinjavaju se briketi lignita, koji moraju biti dovoljno čvrsti da bi mogli izdržati pritisak sloja goriva u komorama. Kroz sloj goriva u protustruji prolazi plin raspljen vodenom parom. Nije predviđeno potpuno rasplinjavanje, pa se preostali koks upotrebljava za proizvodnju generatorskog plina kojim se naizmjenično griju generatori (na temperaturu ~1350 °C). Tok je plina sličan onomu u postupku Pintsch-Hillebrand. Mane su postupka Koppers u tome što su potrebni kvalitetni briketi i što je nedovoljna proizvodnja koksa za proizvodnju generatorskog plina potrebnog za zagrijavanje regeneratorskih uređaja.

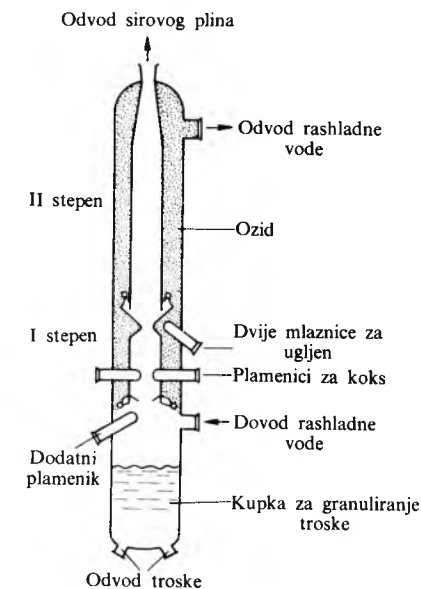
Toplina iz nuklearnih reaktora. Postoji nekoliko varijanti za iskorištenje topline iz visokotemperaturnih reaktora, pa se može očekivati, kad budu razvijeni takvi reaktori, razvoj takvih postupaka najvjerojatnije u kombinaciji s proizvodnjom električne energije. Toplina iz današnjih nuklearnih reaktora ne može se

upotrijebiti za rasplinjavanje ugljena zbog nedovoljno visokih temperatura.

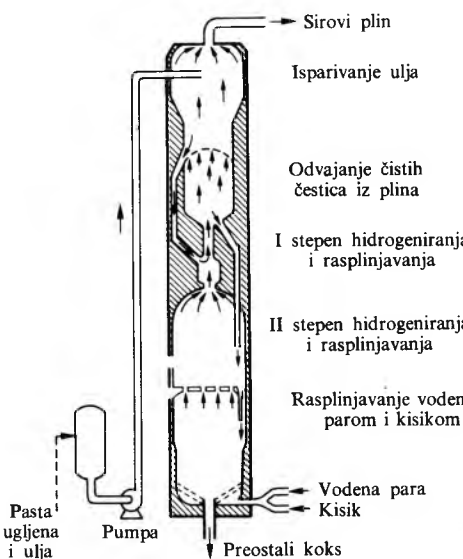
Višestepeno rasplinjavanje ugljena

Tokom posljednjih dvadesetak godina nastoje se razviti postupci za proizvodnju sintetičkog zemnog plina rasplinjavanjem ugljena. U tu svrhu potrebna su postrojenja velikog kapaciteta koja rade pod visokim tlakom, što povoljno utječe na stvaranje metana. Potreba da se rasplinjavanjem proizvede što više metana traži neposredno hidrogeniranje prašinstog ugljena, pa je potrebno predvidjeti dvostepeni proces. U prvom stepenu hidrogenira se ugljen, a drugi stepen služi za proizvodnju vodika, potrebnog za hidrogeniranje, rasplinjavanjem koksa proizvedenog u prvom stepenu. Svi se takvi postupci nalaze u razvojnoj fazi, pa ni jedno postrojenje u industrijskom mjerilu nije do sada izgrađeno.

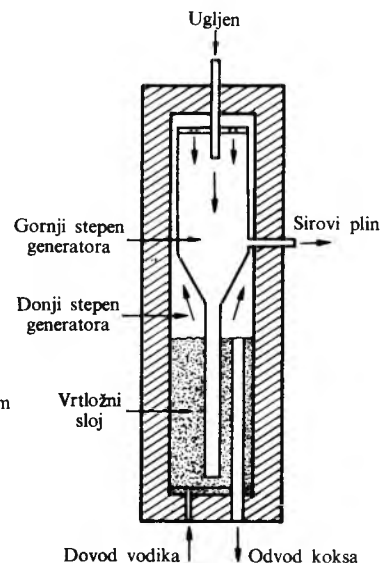
Postupak Bi-Gas. U prvi stepen plinskog generatora (sl. 15) uvodi se koks, koji je ostatak od rasplinjavanja ugljena u drugom stepenu, pa se djelovanjem vodene pare i kisika proizvodi plin s relativno velikim udjelom vodika. Taj se plin zajedno s ugljenom prašinom suspendiranom u vodi dovodi u drugi stepen generatora, gdje se ugljen hidrira i djelomično rasplinjava.



Sl. 15. Shema plinskog generatora za postupak Bi-gas



Sl. 16. Shema plinskog generatora za postupak Hy-gas



Sl. 17. Shema plinskog generatora za postupak Hydrane

Ugljena se kaša suši i zagrijava prije nego što se ubrizga brzinom 6...9 m/s u reakcijsku komoru kroz sapnice uzdignute za 30° od horizontale. Sirovi plin i koks odvođe se iz gornjeg dijela generatora s temperaturom od ~900 °C. Nakon hlađenja vodenim mlazom koks se pomoću ciklona odvaja iz plina i dovodi u prvi stepen generatora gdje se rasplinjava na temperaturi od 1300...1600 °C. Suženje između dvaju stepena generatora treba da spriječi prolaz troske u drugi stepen, koja se odvodi s dna generatora. Prema ispitivanjima na eksperimentalnom uređaju očekuje se sljedeći sastav plina: 21,6% CO₂, 29,5% CO, 32,4% H₂, 15,8% CH₄ i 0,7% N₂.

Postupak Hy-Gas razvija Institute of Gas Technology (SAD). Rasplinjavanje uz istodobno hidrogeniranje ugljena provodi se pod tlakom od 7...10 MPa u generatoru s više stepeni (sl. 16). Samljeveni ugljen krupnoće 0,15...1,6 mm miješa se s lakim aromatičnim uljem u pastu koja se može pumpati. Ta pasta stalno cirkulira da bi se spriječilo izdvajanje krupnijih čestica. Pasta od ugljena i ulja dovodi se u najviši stepen generatora, gdje ulje isparuje i odakle se odvodi sa sirovim plinom. Ulje se iz plina odjeljuje kondenzacijom i ponovno miješa s ugljenom prašinom. Osušene čestice ugljena padaju kroz okomitu cijev u prvi stepen hidrogeniranja gdje se ugljen zagrijava do 675 °C plinom iz drugog stepena hidrogeniranja, te se djelomično isplinjava i djelomično rasplinjava. Uz prosječno zadržavanje

od 20 s pretvara se oko 20% ugljena u metan. U proširenju prvog stepena zbog smanjenja brzine odvajaju se čvrste čestice koksa iz plina. Odvojeni koks pada u drugi stepen hidrogeniranja, gdje se s plinom, koji sadrži vodik i vodenu paru, ugrija na 955 °C iz stepena rasplinjavanja dalje hidrogenira i rasplinjuje. U dva stepena hidrogeniranja reagira oko 45% ugljena, pa se ostatak rasplinjuje u posljednjem stepenu pomoću kisika i vodene pare u vrtložnom sloju na temperaturi od ~1000 °C. Proizvedeni plin mora se još kondicionirati i metanizirati. Eksperimentalna postrojenja izgrađena su početkom sedamdesetih godina.

Postupak Synthane razvija Bureau of Mines (SAD) i pripremljen je za poluindustrijsko istraživanje. Osušeni i samljeveni ugljen krupnoće ~0,25 mm najprije se dovodi u pripremnu komoru, u koju se dovodi i smjesa kisika i vodene pare (~12% od količine ugljena), gdje se ugljen djelomično rasplinjuje i djelomično oksidira na temperaturi od ~400 °C. Tim postupkom ugljen umjetno stari i gubi sklonost zapčeženju. Tako proizvedeni polukoks i plinovi isplinjavanja dovode se u gornji dio plinskog generatora u kojemu vlada tlak od ~7 MPa. Polukoks pada slobodnim padom kroz generator i tokom padanja potpuno se rasplinjuje. U najdonjem dijelu generatora koks se u vrtložnom sloju potpuno rasplinjuje djelovanjem kisika i vodene

pare. Preostali koks koji sadrži ~30% ugljika iz utrošenog ugljena može se upotrijebiti za druge energetske svrhe. Sirovi plin odvodi se s gornje strane reaktora. Istraživanja su pokazala da se može dobiti plin sa 29% CO₂, 28% H₂, 17% CO, 24,5% CH₄ i 1,5% N₂. Ogrjevna moć plina iznosi 16,2 MJ/m³. Mana je toga postupka da se rasplinjuje samo ~65% ugljika koji se nalazi u ugljenu.

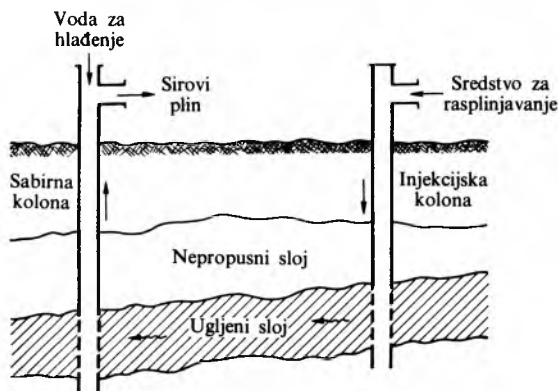
Postupak Hydrane razvija također Bureau of Mines (SAD) sa svrhom da se dobije plin s velikim udjelom metana. Postupkom Hydrane postiže se optimalna proizvodnja metana neposredno od ugljena hidrogenirajućim rasplinjavanjem pod tlakom 7...10 MPa. Osušeni i samljeveni ugljen s česticama od ~1 mm dovodi se u vrh generatora (sl. 17), odakle pada kroz gornji stepen generatora gdje se na temperaturi od ~800 °C hidrogenirajući rasplinjava djelovanjem plina, proizvedenog rasplinjavanjem u vrtložnom sloju, koji sadrži 50% metana i 50% vodika. Preostali koks pada u vrtložni sloj u koji se dovodi vodik. Koks koji nije reagirao u vrtložnom sloju odvodi se iz generatora i upotrebljava se u posebnom generatoru za proizvodnju vodika. Sirovi plin treba pročititi, pa pročišćen sadrži ~73% metana.

Postupak Hydrane ima prednosti u usporedbi s drugim postupcima, jer ima visoki termički stepen djelovanja, jer se mogu

upotrijebiti sve vrste ugljena bez prethodne pripreme i jer je mali potrošak pare i kisika.

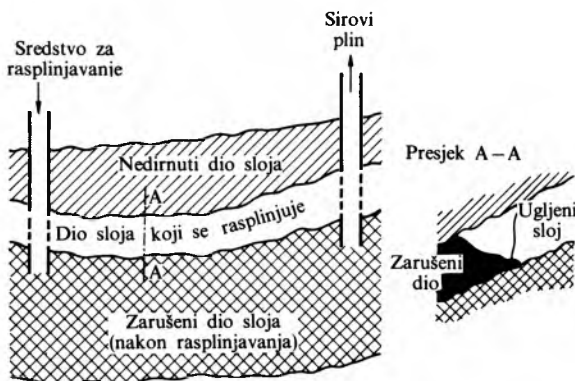
Podzemno rasplinjavanje ugljena

Ideja o podzemnom rasplinjavanju ugljena dosta je stara (W. Siemens, 1868; D. J. Mendeljejev, 1888). Teorijski se rasplinjavanje ugljena u ležištu može ostvariti ako se u ugljeni sloj osigura dovođenje sredstva za rasplinjavanje (zrak, kisik, vodena para), ako se ugljen na bilo kakav način upali, ako se u ugljenom sloju održava vatra uz njezino postepeno napredovanje te ako se na pogodnom mjestu iz sloja odvođi proizvedeni plin.



Sl. 18. Principijelna shema podzemnog rasplinjavanja ugljena

Proces podzemnog rasplinjavanja ugljena sastoji se od dviju osnovnih faza: pripremne faze i faze rasplinjavanja. Pripremna faza obuhvaća: izradbu bušotina za dovođenje sredstava za rasplinjavanje i za odvođenje proizvedenog plina, te spajanje donjih krajeva bušotina u ugljenom sloju (sl. 18). Bušotine u sloju mogu se spojiti suženjem dijela sloja, razbijanjem sloja pomoću komprimiranog zraka, ubrizgavanjem vode pod tlakom ili eksplozivom, razbijanjem sloja progaranjem pomoću električnog luka ili različitim termičkim postupcima. U fazi rasplinjavanja treba osigurati dovođenje sredstava za rasplinjavanje u ugljeni sloj, zatim treba osigurati kontakt između dovedenog sredstva za rasplinjavanje i ugljena u sloju, te odvođenje proizvoda rasplinjavanja na površinu. Tokom procesa rasplinjavanja potrebno je stalno pratiti iskorištenje ugljena u sloju i korigirati položaj dovoda sredstva za rasplinjavanje i odvoda za proizvedeni plin (sl. 19).



Sl. 19. Prikaz postepenog rasplinjavanja ugljenog sloja

Za podzemno rasplinjavanje ugljena služe ista sredstva za rasplinjavanje kao u plinskim generatorima. Sastav plinova dobivenih podzemnim rasplinjavanjem ovisi o upotrijebljenom sredstvu za rasplinjavanje. S obzirom na sam proces rasplinjavanja u toku kojeg plinovi prolaze kroz ugljeni sloj, trebalo bi očekivati da proizvedeni plin ima vrlo mali udio ugljik-dioksida. Međutim, većina plinova dobivenih podzemnim rasplinjavanjem sadrže od 5...10% CO_2 kad je zrak sredstvo za rasplinjavanje, a čak i do 50% CO_2 kad se kao sredstvo za

rasplinjavanje upotrebljava kisik. Treba napomenuti da mehanizam podzemnog rasplinjavanja ne odgovara procesu u plinskim generatorima. Pretpostavlja se, naime, da se podzemnim rasplinjavanjem ugljena istodobno stvaraju ugljik-monoksid i ugljik-dioksid, tj. da se ne stvara najprije ugljik-dioksid potpunim izgaranjem ugljika, da bi se nakon toga prema relaciji (12) dobio ugljik-monoksid, kako se taj proces odvija u plinskim generatorima. Ispitivanja u plinskim generatorima pokazuju da je za proces prema relaciji (12) potrebno nekoliko sekunda na temperaturi od $\sim 1300^\circ\text{C}$, a 60 s na temperaturi $\sim 1100^\circ\text{C}$. U sloju ugljena brzina plina iznosi 3...15 m/s, pa bi bile potrebne duge zone izgaranja, da bi se omogućila reakcija (12), što je neostvarljivo. Osim toga, bilo bi potrebno održavati u zoni izgaranja temperaturu višu od 1100°C , što se, s obzirom na prilike u ugljenom sloju (odvođenje topline, sadržaj vlage), ne može postići.

Za podzemno rasplinjavanje najpogodniji su mrki ugljeni i ligniti koji imaju omjer C:H približno jednak jedinici, dakle ugljeni niže ogrjevne moći. Dosadašnje iskustvo, naime, pokazuje da su za podzemno rasplinjavanje pogodniji mlađi ugljeni bogati hlapljivim sastojcima, nego stariji kameni ugljeni.

Ogrjevna je moć plina kad je zrak sredstvo za rasplinjavanje vrlo malena ($\sim 2 \text{ MJ/m}^3$). Ako se, međutim, kao sredstvo za rasplinjavanje upotrijebi vodena para, dobiva se plin ogrjevne moći od $\sim 8 \text{ MJ/m}^3$.

U više zemalja ispituju se mogućnosti podzemnog rasplinjavanja ugljena. U SSSR ima nekoliko uređaja za takvo rasplinjavanje, a najveće je izgrađeno 1961. godine u Uzbekistanu. Tamo se plin upotrebljava kao gorivo u termoelektani. U SAD je u pogonu eksperimentalno postrojenje koje služi za rasplinjavanje sloja ugljena debljine 9 m na dubini od 100 m.

Valja očekivati da će u budućnosti podzemno rasplinjavanje ugljena imati važnu ulogu u opskrbi energijom, jer bi se tako mogla iskoristiti i ona nalazišta ugljena koja se inače ne mogu racionalno eksploatirati zbog tankih slojeva, zbog velikog udjela pepela i vlage ili zbog velike dubine. Osim toga, podzemnim rasplinjavanjem mogli bi se iskoristiti u već napuštenim rudnicima i ostaci ugljena koji obično nisu mali.

RASPLINJAVANJE LOŽIVOG ULJA

Za rasplinjavanje dolaze u obzir u prvom redu teška loživa ulja, a pogotovu ona s visokim udjelom sumpora. U nekim zemljama, naime, zabranjena je upotreba loživih ulja kao goriva u elektranama koja sadrže više od 0,8% sumpora. Rasplinjavanjem loživog ulja mogu se proizvesti plinovi različitog sastava, pa se tako proizvedeni plinovi mogu upotrijebiti kao sintezni, gradski i redukcijski plinovi. Sastav plinova ovisi o tlaku i temperaturi, o količini sredstva za rasplinjavanje, o dodatnoj obradbi plina. U tabl. 9 nalaze se podaci o sastavu proizvedenih plinova rasplinjavanjem loživih ulja.

Istim postupcima kao loživo ulje mogu se rasplinjavati i druge smjese ugljikovodika, a to su u prvom redu nusproizvodi rasplinjavanja i oplemenjivanja ugljena.

Djelomična oksidacija najčešći je proces koji se primjenjuje za rasplinjavanje loživog ulja. Djelomičnom oksidacijom ugljikovodika naziva se izgaranje uz nedovoljan dovod kisika na temperaturama od $1350\text{--}1600^\circ\text{C}$ i pod tlakom do 15 MPa. Pri tom se odvija reakcija (5), kojom se oslobađa dovoljna toplota da bi se reaktanti ugrijali na $\sim 1500^\circ\text{C}$. Sve do potpune razgradnje ugljikovodika u prvom redu nastaje ugljik-monoksid, a tek kad postoji višak kisika nastaje ugljik-dioksid. Da bi se spriječilo prekoračenje temperature, dodaje se vodena para koja s ugljikovodicima endotermno reagira prema izrazu (9). Bez obzira na sastav smjese ugljikovodika u plinovima se pojavljuju stabilni spojevi: CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , H_2S i COS , a ravnoteža se postiže na temperaturama između 1350 i 1500°C i praktički se ne mijenja ni uz vrlo brzo hlađenje ubrizgavanjem vode ili pare, odnosno posebnim hlađenjem. Prednost je djelomične oksidacije pred termičkim i katalitičkim cikličkim postupcima da se postiže potpuna razgradnja C—C veza, pa se od ugljikovodika jedino metan pojavljuje u plinovima rasplinjavanja.

Reakcijama (7) i (12) stvara se slobodni ugljik u obliku čađe. To se događa na temperaturama nižim od 1200°C i uz tlak od 5,0 MPa. Maseni udjel čađe u plinovima dobivenim rasplinjavanjem loživih ulja iznosi 1,5...2,5%. Čini se da čestice pepela loživih ulja djeluju kao kondenzacijske jezgre ili kao katalizatori pri stvaranju čađe. Povišenjem temperature može se skoro potpuno spriječiti stvaranje čađe, ali na račun znatnog povećanja količine kisika i povećanja udjela ugljik-dioksida uz smanjeni udjel ugljik-monoksida u proizvedenom plinu.

se i vodena para prije uvođenja u reakcijsku komoru miješaju i koncentrično oko raspršivača ulja uvode u komoru da bi se postiglo što jednoličnije i što brže miješanje. Tzv. glava kroz koju se dovodi ulje i smjesa kisika i pare, te zasvođeni gornji dio reakcijske komore, hlade se vodom. Cijela reakcijska komora obzidana je vatrostalnim materijalom koji najčešće ima visoki udjel aluminij-oksida.

Smjesa plinova temperature $\sim 1350^{\circ}\text{C}$ koja je nastala u reakcijskoj komori (sl. 20) odlazi u parni kotao gdje se ohladi

Tablica 9
SASTAV PLINOVA PROIZVEDENIH RASPLINJAVANJEM LOŽIVIH ULJA

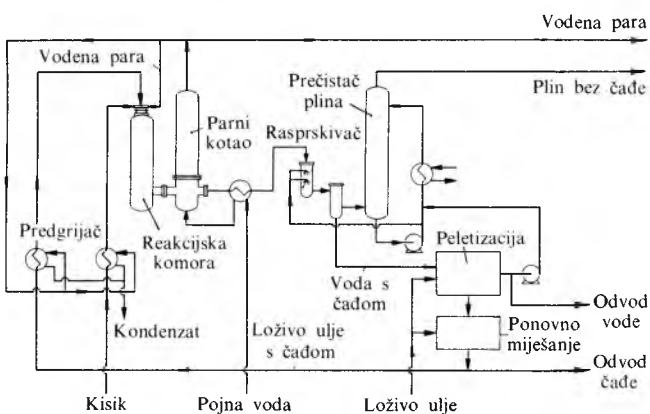
Proizvedeni plin	Sintezni plin	Sintezni plin (bogat vodikom)	Karburirani gorivi plin	Gorivi plin niske ogrjevne moći	Redukcijski plin (bogat ugljik-monoksidom)
Sirovina	Ostarak vakuumske destilacije	Loživo ulje C	Loživo ulje C	Loživo ulje C	Loživo ulje C
Tlak, MPa	6,0	6,0	6,0	1,5	3,5
Temperatura predgrijavanja, $^{\circ}\text{C}$					
loživog ulja	260	245	245	245	245
kisika/zraka	245	245	245	400	245
pare	310	310	310	310	310
ugljik-dioksida	—	—	—	—	245
pojne vode	160	160	160	160	160
Dovedena količina:					
loživog ulja, kg	100	100	100	100	100
kisika (97%), m^3	78,4	74,1	73,7	—	81,2
zraka, m^3	—	—	—	450	—
pare, kg	45	45	45	—	45
pare/vode, kg	—	100 pare	60 vode	—	—
ugljik-dioksida, m^3	—	—	—	—	50
lakog benzina, kg	—	—	65	—	—
Proizvedeni plin, %					
CO_2	4,59	13,34	13,32	2,36	7,68
CO	47,71	33,29	31,02	22,34	52,29
H_2	46,16	51,49	26,68	16,71	38,03
CH_4	0,60	0,60	27,79	0,03	0,60
$\text{N}_2 + \text{Ar}$	0,56	0,54	0,49	57,70	0,60
$\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$	0,38	0,73	0,70	0,16	0,80
Ogrjevnost, MJ/m^3	11,30	10,11	16,90	4,67	11,08
Količina plina, m^3	308	327	354	602	305

Postupci rasplinjavanja djelomičnom oksidacijom. Za proizvodnju plinova koji imaju velik postotak vodika i ugljik-monoksida rasplinjavanjem loživih ulja primjenjuju se dva postupka: postupak *Shell* i postupak *Texaco*. Oni se razlikuju samo u pojedinostima, i to uglavnom u otklanjanju čađe iz plina i u njezinu iskorištavanju. Do sada je izgrađeno više od 200 postrojenja za rasplinjavanje loživih ulja.

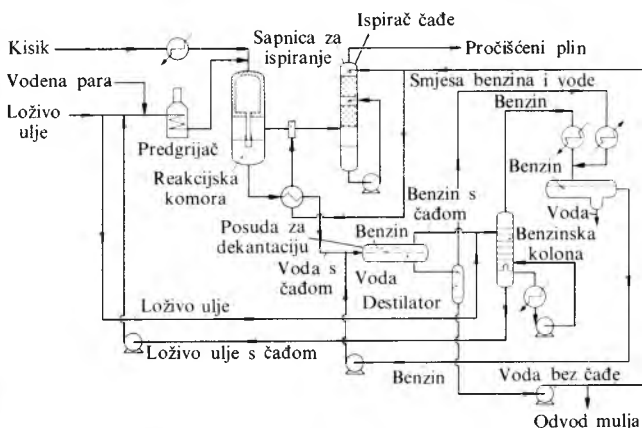
Postupak Shell. Loživo ulje komprimira se stepnom pumpom na tlak od 4,0...10,0 MPa, već prema veličini generatora, zatim se grije i raspršeno uprskava u reakcijsku komoru. Temperatura zagrijavanja ulja odabire se tako da ono postigne kinematičku viskoznost od $20 \text{ mm}^2/\text{s}$. Većina loživih ulja može se uspješno raspršiti ako su ugrijana na temperaturu od 280°C , što je moguće postići zagrijavanjem suho zasićenom parom pod tlakom od 10,0 MPa. I kisik se zagrijava takvom parom. Kisik

do temperature koja je nešto viša od temperature suho zasićene pare proizvedene u kotlu. Tlak pare iznosi do 12,0 MPa. Plin na izlazu iz kotla prolazi kroz zagrijač pojne vode, gdje se ohladi skoro do temperature rođenja.

Čađa se iz plina odvaja u dvije faze. Većina se čađe iz plina ispire uprskivanom vodom, pa se tako izlučena čađa odvodi u uređaj za peletiziranje čađe, a preostala voda preko izmjenjivača toplote, da bi se onda ohladila na temperaturu nešto višu od temperature okoliša, u gornji dio pročištača plina, gdje se odvaja preostala čađa iz plina koji se dovodi u donji dio pročištača. Plin koji ima temperaturu nešto višu od temperature okoliša odvodi se s vrha pročištača plina. Plin sadrži čađe manje od $1 \text{ mg}/\text{m}^3$. Čađa se miješa s loživim uljem i ponovno uvodi u proces ili se upotrebljava u druge svrhe.



Sl. 20. Shema rasplinjavanja loživog ulja postupkom Shell



Sl. 21. Shema rasplinjavanja loživog ulja postupkom Texaco

Postupak Texaco. Osnovni postupak Texaco radi bez parnog kotla, pa je potrebno upotrijebiti neko gorivo za zagrijavanje ložnog ulja i kisika, te za proizvodnju vodene pare. Kisik se uvodi kroz središnju sapnicu, a smjesa ulja i vodene pare kroz prstenasti koaksijalni otvor. Plin se na izlazu iz reakcijske komore hladi na temperaturu 250...300 °C pomoću raspršene vode. Pri tom se iz plina ispire pepeo i najveći dio čađe, a dio vode ispari. Ta je voda dovoljna za konverziju ugljik-monoksida. Tako ohlađeni plin dalje se pročišćava u sapnici za ispiranje (slična Venturijevoj sapnici) i u koloni napunjenoj poroznim materijalom (sl. 21). Nakon pročišćavanja plin sadrži čađe 1...2 mg/m³.

Voda koja sadrži čađu miješa se s benzinom, pa čađa s dijelom pepela prelazi u benzinsku fazu. Dekantacijom se odjeljuje smjesa benzina i čađe, te smjesa benzina i vode. Smjesa benzina i čađe dovodi se u kolonu za destilaciju iz koje se odvodi benzin, a čađa s manjim dijelom benzina miješa se s loživim uljem i vodi u reakcijsku komoru. Destilacijom se također odjeljuje benzin od vode.

RASPLINJAVANJE LAKOG BENZINA I RAZGRADNJA ZEMNOG PLINA

Za proizvodnju sinteznog, gradskog i obogaćenog plina mogu se kao sirovina upotrijebiti osim lakog benzina i zemnog plina još i plinovi iz rafinerija, koksara, nekih kemijskih procesa i sl. Tako se, npr., za proizvodnju vodika u rafinerijama nafte mogu upotrijebiti rafinerijski plin ili butan.

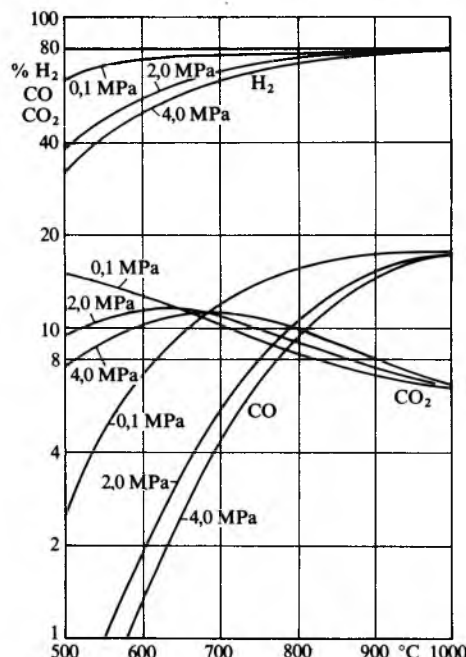
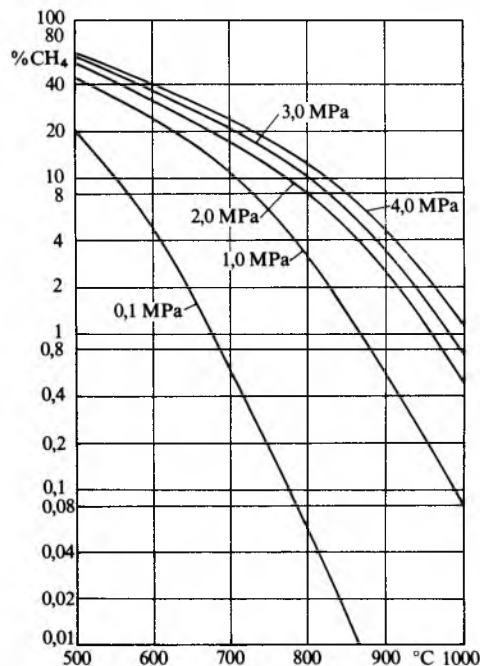
Dvadesetih godina našeg stoljeća razvijen je postupak za endotermnu razgradnju plinovitih ugljikovodika u izvana grijanim cijevima s niklom kao katalizatorom, pa su tridesetih godina izgrađena prva postrojenja za proizvodnju vodika za hidrogeniranje i za sintezu amonijaka. Ta su postrojenja radila pod atmosferskim tlakom. Razvojem proizvodnje novih materijala, pogotovo primjenom centrifugalnog lijevanja čelika, bilo je moguće načiniti reakcijske cijevi za visoke tlakove, pa se suvremeni procesi osnivaju na razgradnji plinovitih ugljikovodika pod relativno visokim tlakovima.

Razgradnja zemnog plina. Katalitička razgradnja plinovitih ugljikovodika, odnosno metana pomoću vode, odvija se reakcijom (9), odnosno reakcijom (9a) uz naknadnu reakciju (8). Te su reakcije na temperaturama razgradnje izrazito endotermne, a odvijaju se u izvana grijanim paralelnim cijevima napunjenim katalizatorom na osnovi nikla. Prije uvođenja u cijevi za razgradnju smjesa se pare i ugljikovodika ugrije na ~500 °C. U cijevima se smjesa dalje grije do željene temperature, npr. do 800 °C, uz potpunu razgradnju ugljikovodika. Sastav plina na izlazu iz cijevi odgovara ravnoteži reakcija (9a) i (8), a ovisi o tlaku, temperaturi i omjeru vodene pare i ugljikovodika. Taj omjer vodene pare i ugljikovodika ne smije biti suviše nizak, jer bi se tada ugljik taložio na katalizator. Na dijagramima (sl. 22) prikazan je sastav plina dobivena razgradnjom metana za maseni omjer vodene pare i ugljika 5:1 u ovisnosti o tlaku i temperaturi. Kao što se vidi, s povišenjem temperature raste udjel vodika i ugljik-monoksida, a s povišenjem tlaka raste udjel preostalog metana u proizvedenom plinu, koji se može smanjiti povećanjem dovoda vodene pare i povišenjem temperature.

Ugljik se taloži na površinu reaktora prema relacijama (12) i (15a). Ispitivanja pokazuju da nema taloženja čađe kad su temperature niže od 700 °C. Upotrebom pogodnih katalizatora ta se granica pomiče prema višim temperaturama.

U neupotrijebljenom katalizatoru nikal se nalazi u obliku nikal-oksida, koji se u cijevima za razgradnju nakon ugrijavaanja reducira pomoću vodika proizvedenog razgradnjom metana. Kao nosivi materijali katalizatora upotrebljavaju se aluminij-oksidi i magnezij-aluminij-oksidi. Takvi katalizatori u normalnim pogonskim uvjetima imaju dovoljnu rezervu aktivnosti, a samo uz veliko trenutno opterećenje dostiže se granica aktivnosti. Katalizator ima oblik kratkoga šupljeg valjka vanjskog promjera i visine 16 mm s promjerom šupljine od 6...8 mm. Manjim dimenzijama katalizatora postigla bi se veća učinkovitost i bolje provođenje topline, ali bi se povećao gubitak tlaka u cijevima.

Aktivnost katalizatora može se znatno smanjiti kad se u proizvedenim plinovima nalaze i vrlo male količine katalitičkih otrova: sumpora, arsena, bakra, vanadija, olova i klora. Pogotovu sumpor smanjuje aktivnost katalizatora, a on se uvijek nalazi u sirovini za proizvodnju plinova.

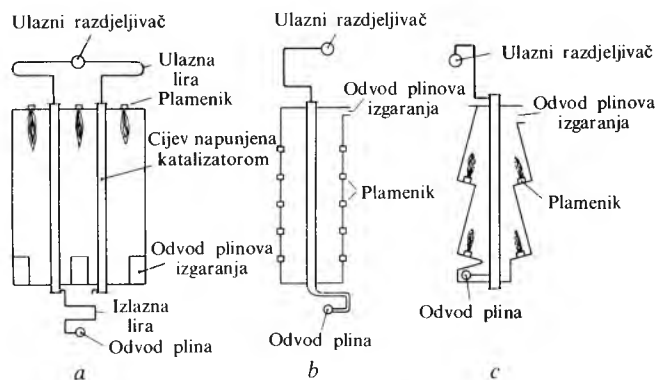


Sl. 22. Ravnotežni sastav plinova dobivenih razgradnjom metana, uz maseni omjer ugljika i vodene pare od 1:5, prema tlaku i temperaturi

Za uklanjanje sumpora iz sirovine za rasplinjavanje prije se upotrebljavao impregnirani aktivni ugljen. On, međutim, različito djeluje na spojeve sumpora koji se nalaze u plinovima. Danas se, zbog toga, upotrebljava cink-oksidi pomoću kojih se otklanja sumpor na temperaturi 350...400 °C.

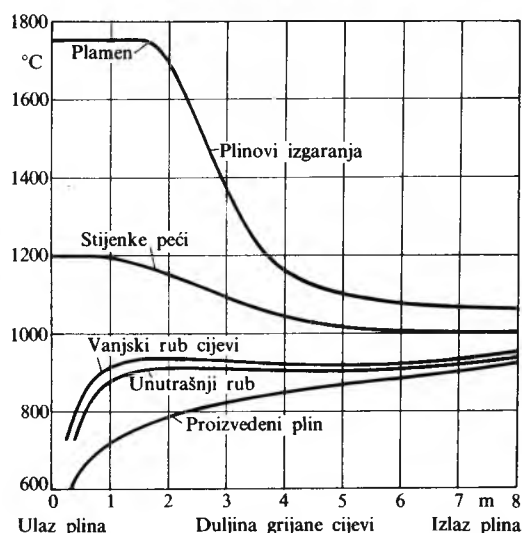
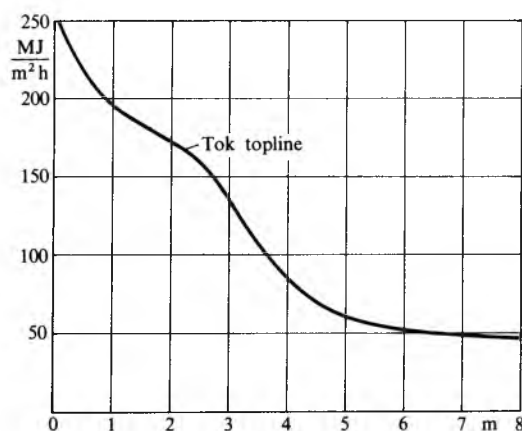
Cijevne peći. Kako je već spomenuto, plinoviti ugljikovodici razgrađuju se u izvana grijanim cijevima, pa se cijeli uređaj naziva cijevnim pećima. U tim pećima mogu plamenici biti smješteni u gornjem (sl. 23a), odnosno donjem dijelu, ili sa strane (sl. 23b i c). Kad su plamenici smješteni sa strane, cijevi, koje su smještene u jednom redu, griju se najviše zračenjem

uzdužnih stijenki. Kad su, međutim, plamenici smješteni u gornjem ili donjem dijelu peći, većinu topline cijevi preuzimaju zračenjem plamena ili konvekcijom od vrućih plinova izgaranja. Tada se cijevi mogu smjestiti u više usporednih redova. Peći s plamenicima smještenim sa strane grade se jedna do druge, pa se plinovi izgaranja odvođe zajedničkim dimnjakom. Suvremena velika postrojenja za proizvodnju sinteznog plina za sintezu amonijaka i metanola imaju i stotine paralelno spojenih cijevi.



Sl. 23. Izvedbe cijevnih peći. a plamenici smješteni na gornjoj strani, b i c plamenici smješteni sa strane

Cijevna je peć obzidana slojevima šamotnih opeka i vanjskim limenim plaštem. Zide u blizini plamenika mora izdržati temperature više od 1000 °C, a temperatura vanjskog plašta iznosi ~75 °C. Razmještaj plamenika, duljina i promjer plamena, razmak među cijevima i između redova cijevi, duljine cijevi i udaljenost plamena od zida određeni su uz zahtjev da se osigura jednolični prijenos topline na cijevi. Na sl. 24 prikazana je raspodjela temperature i gustoće toplinskog toka po visini cijevne peći. Unutrašnji promjer cijevi iznosi 75...125 mm, debljina stijenki 10...20 mm, a duljina 9...15 m, već prema tipu peći. Fiksna točka cijevi nalazi se izvan unutrašnjeg dijela peći. Cijevi su često do otprilike polovice težine rasterećene protutezima ili zavješanjem na perima. Cijevi se izrađuju od legiranog centrifugalno lijevanog čelika, i to od komada dugih 3 m, koji se spajaju zavarivanjem. Debljini stijenki koja je određena proračunom treba dodati porozne slojeve lijeva s vanjske i s unutrašnje strane. Gubici tlaka u cijevima iznose 0,15...0,50 MPa.



Sl. 24. Primjer toka topline i temperatura u cijevnoj peći

Rasplinjavanje lakog benzina u cijevnim pećima. Sredinom pedesetih godina razvio je ICI (Imperial Chemical Industries) postupak za proizvodnju gradskog i sinteznog plina raspli-

Tablica 10
PREGLED POSTUPAKA I PARAMETARA ZA RAZGRADNJU ZEMNOG PLINA
PREMA UPOTREBI PROIZVEDENOG PLINA

Upotreba plina	Dodatni postupci	Molni omjer H_2O/C	Tipični tlak, MPa	Tipična temp. plina, °C
Proizvodnja CO	ispiranje CO_2 , sušenje, vlažno ispiranje metana	2...3	1,0...2,0	850...900
Proizvodnja H_2	konverzija CO, ispiranje CO_2 , metanizacija	4...5	1,5...3,0	800...900
Plin za sintezu metanola	—	2,5	1,5...2,0	850...900
Plin za sintezu amonijaka	konverzija CO, ispiranje CO_2 , metanizacija	3,5	3,0...4,0	780...830
Gradski plin	konverzija CO, ispiranje CO_2	3,0	1,0...2,5	650...750
Redukcijski plin	—	1,25...1,5	0,2...0,3	850...1000

Proizvedeni plin ima temperaturu od ~900 °C, pa se prije dalje dorade mora ohladiti iskorištavanjem topline za zagrijavanje plina prije uvođenja u cijevne peći, za proizvodnju vodene pare i sl.

U tabl. 10 nalaze se podaci o osnovnim parametrima postupaka za razgradnju zemnog plina prema namjeni proizvedenog plina.

njavanjem lakog benzina pomoću alkalnih niklenih katalizatora uz istodobni razvoj postupka za odstranjivanje sumpora. U početku je primjenjivan za proizvodnju gradskog, a zatim i za proizvodnju sinteznog plina. Danas je u svijetu više od 300 takvih postrojenja u pogonu.

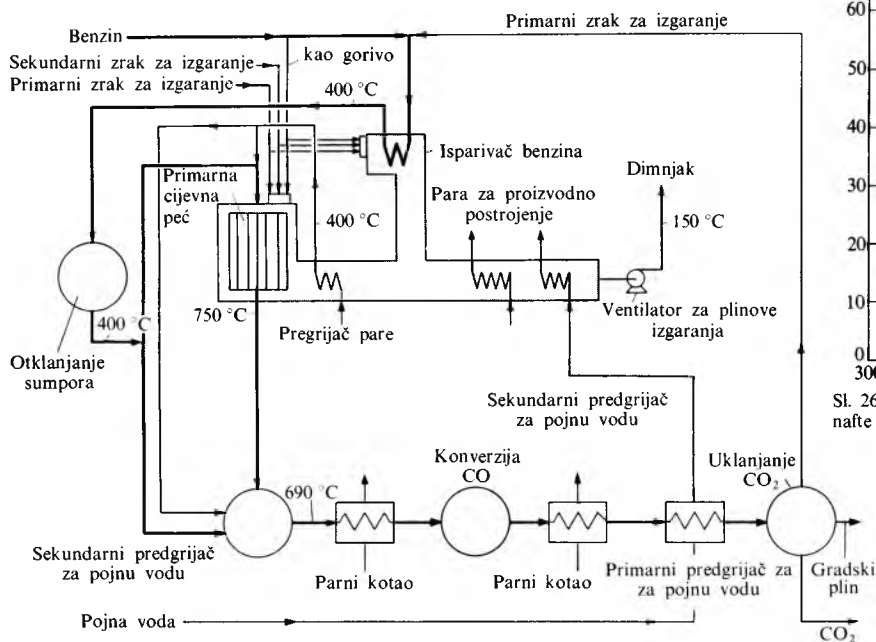
U cijevi se dovode pare lakog benzina pomiješane s pregrijanom vodenom parom (molarni omjer vodene pare i ugljika

iznosi 3:1), ugrijane na temperaturu 450–550 °C. Kao katalizator se upotrebljava smjesa nikal-oksida, kalcij-oksida, silicij-oksida, aluminij-oksida, magnezij-oksida i kalij-oksida uz dodatak KAlSiO_4 , koji omogućuje kontrolirano oslobađanje kalija i smanjuje tlak njegovih para.

Kad u sirovom benzinu ima više stotina milijuntih dijelova sumpora, on se uklanja pomoću vodika na temperaturi od 350–400 °C uz dvoslojni katalizator na osnovi cink-oksida, kobalta i molibdena. Prilikom prvog stavljanja u pogon katalizator treba podvrgnuti redukciji djelovanjem smjese vodene pare i vodika (molarni omjer 6:1 do 8:1) na temperaturi od 750–800 °C.

Plin proizveden opisanom postupkom ICI nema dovoljnu ogrjevnu moć da bi se upotrijebio kao gradski plin, pa je potreban dodatak zemnog ili ukapljenog plina. Da bi se to otklonilo, razvijen je posebni postupak za proizvodnju gradskog plina nazvan postupkom ICI 500. Prema tom postupku plin proizveden u cijevnoj peći (primarna peć) dovodi se u sekundarnu cijevnu peć u kojoj se uz dodatne količine benzina i vodene pare stvara plin koji nakon konverzije ugljik-monoksida ima dovoljnu ogrjevnu moć. U sekundarnoj cijevnoj peći, iskorištava se, naime, vodik iz plina proizvedenog u primarnoj peći za hidrogenirajuće rasplinjavanje dodatno dovedenog benzina na temperaturi od 700 °C.

Na sl. 25 prikazana je shema postupka ICI 500.



Sl. 25. Shema postrojenja za rasplinjavanje benzina postupkom ICI 500

Rasplinjavanje lakog benzina za proizvodnju obogaćenog plina.

Razvoj postupka za proizvodnju obogaćenog plina započeo je pedesetih godina u Velikoj Britaniji najprije na osnovi metanola, a zatim na osnovi lakog benzina kao sirovine. Poslije je razvoj nastavljen u SR Njemačkoj i Japanu, pa su polovicom šezdesetih godina izgrađena prva velika postrojenja. Prva postrojenja su služila za proizvodnju gradskog plina, pa i danas postoje takva postrojenja za proizvodnju gradskog plina rasplinjavanjem lakog benzina (Stockholm, København, Zapadni Berlin i dr.) u područjima u kojima nema zemnog plina. Vrlo je brzo zapažena prednost takva postupka za proizvodnju sinteznog plina bogatog ugljik-monoksidom. Početkom sedamdesetih godina počela je primjena takva postupka za proizvodnju sintetičkog zemnog plina kao zamjena za prirodni zemni plin.

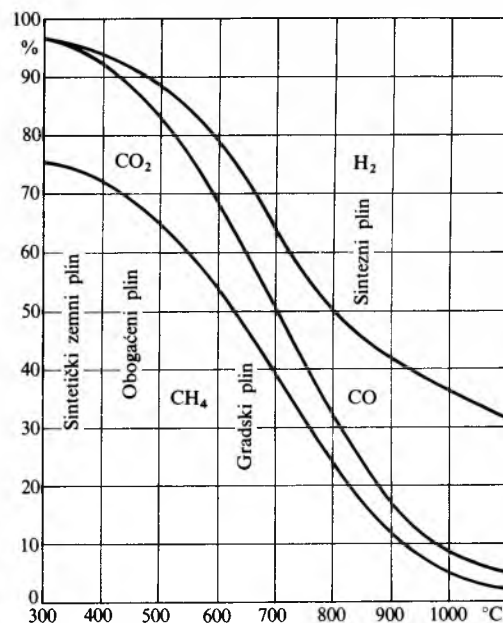
Razgradnja benzina pomoću vodene pare i proizvodnja plina bogatog metanom odvija se reakcijama koje su i egzotermne i endotermne. Ukupna je reakcija na temperaturi nižoj od 550 °C i nešto je egzotermna, a odvija se djelovanjem nikalnog katalizatora u adijabatskoj reakcijskoj komori pod tlakom od 1,0–5,0 MPa. Izlazna je temperatura plina za 30–100 °C viša od ulazne temperature smjese benzina i vodene pare. Primarni

su proizvodi razgradnje ugljikovodika ugljik-dioksid i vodik, koji dalje, već prema uvjetima procesa (tlak, temperatura, omjer pare i benzina), reagiraju prema reakcijama (8) i (9a) stvarajući ugljik-monoksid i metan. Ukupna reakcija može se prikazati izrazom

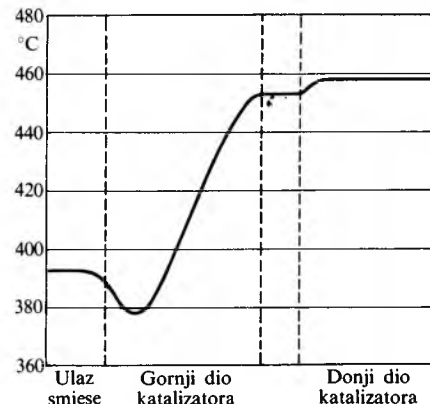


gdje su z, a, b, c, d i e konstante ovisne o uvjetima procesa. Ravnotežni sastav plinova prema temperaturi procesa vidi se na sl. 26.

Smjesa vodene pare i benzinskih para dovodi se u gornji dio reaktorske posude u kojoj su dva sloja katalizatora. U najgornjem dijelu temperatura se nešto smanji (za ~20 °C) zbog endotermnih reakcija razgradnje i rasplinjavanja. U daljem toku prevladavaju egzotermne hidrogenirajuće reakcije, pa tempera-



Sl. 26. Ravnotežni sastav plina proizvedenog rasplinjavanjem nafte pomoću vodene pare (maseni omjer vodene pare i benzina 1,6:1, tlak 2,5 MPa)



Sl. 27. Promjena temperature uzduž reakcijske komore za proizvodnju obogaćenog plina rasplinjavanjem lakog benzina

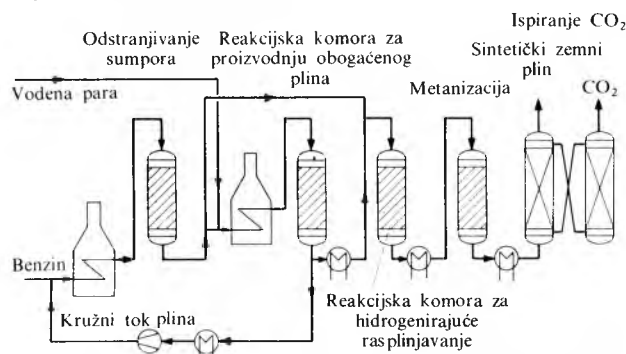
tura konačno poraste za ~60 °C iznad ulazne temperature koja ostaje praktički konstantna do izlaza iz reaktorske posude (sl. 27). Na održanje temperature djeluje vodik koji je dodan u procesu otklanjanja sumpora i koji se, kad je to potrebno, dodatno dodaje smjesi vodene pare i benzinskih para prije uvođenja u reakcijsku komoru, što osigurava stabilizaciju temperature.

Katalizator je bogat niklom (40–70% nikla) u obliku tableta (3×3 ili 5×5 mm). Nosivi materijal je aluminij-oksidi s malim dodatkom kalija ili magnezij-silikata.

U upotrebi su tri postupka koja se samo u pojedinostima međusobno razlikuju. To su *postupak BASF-Lurgi*, *postupak CRG* (Catalytic Rich Gas) i *postupak MRG* (Methane Rich Gas). Prva postrojenja izgrađena su 1965. godine.

Sintetički zemni plin. Prva postrojenja za proizvodnju sintetičkog zemnog plina u SAD radila su s jednom reakcijskom posudom za proizvodnju obogaćenog plina iz koje su postavljena dva stepena za metanizaciju, uređaj za ispiranje ugljik-dioksida i uređaj za sušenje plina. Maseni omjer vodene pare i benzina iznosi je 2:1 ili nešto više. Dodavanjem druge, nakon prve reakcijske posude, postižu se povoljniji odnosi na katalizatoru u drugoj posudi i smanjuje se omjer vodene pare i benzina na 1,1:1 do 1,4:1. Obično je ulazna temperatura smjese 350–380 °C, a izlazna je temperatura viša za ~100 °C. Zbog toga što se iz prve reakcijske posude dovodi plin bogat vodikom, na katalizatoru druge posude odmah počinje pretežno egzotermna reakcija hidrogeniranja koja sprečava sniženje temperature.

Obogaćeni plin proizveden postupkom s jednom ili sa dvjema reakcijskim komorama najprije se hladi na ~300 °C, a zatim se odvodi u reakcijsku posudu u kojoj se pod adijabatskim uvjetima metanizira. Upotrebljava se isti katalizator kao za proizvodnju obogaćenog plina. Budući da u plinu ima nerazgrađene vodene pare, govori se o vlažnoj metanizaciji. Nakon hlađenja plina i kondenzacije vodene pare može se u drugom stepenu metanizacije (suha metanizacija) još povećati udjel metana. Ta suha metanizacija može se provesti i prije i poslije ispiranja ugljik-dioksida. Postoji više varijanata postupka koje se razlikuju prema broju stepena proizvodnje obogaćenog plina i broju stepena metanizacije. Na sl. 28 vidi se shema postrojenja za proizvodnju sintetičkog zemnog plina.



Sl. 28. Shema postrojenja za proizvodnju sintetičkog zemnog plina

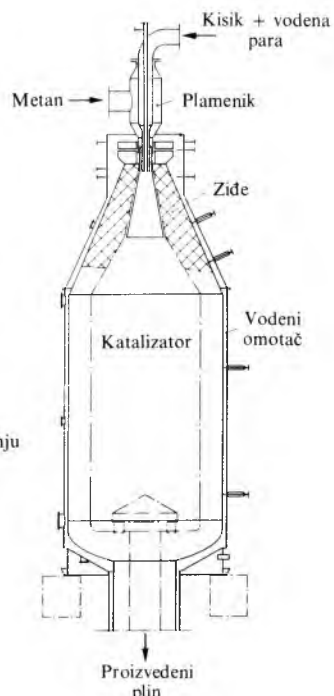
Tipičan je sljedeći volumski sastav proizvedenog plina: 98,5% CH₄, 0,5% CO₂ i 1,0% H₂. Udjel ugljik-monoksida manji je od 0,1%.

Autotermna razgradnja pomoću zraka i kisika. Za autotermnu razgradnju zemnog plina, ukapljenog plina i benzina potrebne su temperature i tlakovi koji se nalaze između onih potrebnih za razgradnju u cijevnim pećima i za razgradnju djelomičnom oksidacijom. Tipično je područje temperatura za autotermnu razgradnju između 850 i 1000 °C, a tlakova između 2,0 i 4,0 MPa. Autotermnom razgradnjom postiže se nešto bolja djelotvornost procesa (omjer energije u proizvedenom plinu i energije u upotrijebljenom gorivu).

Postoje dva postupka koja se razlikuju prema međusobnom položaju plamenika i katalizatora. U prvoj izvedbi smjesa sirovine, vodene pare i zraka ili kisika iz plamenika dolazi u prazni konični dio reakcijske posude, a samo je donji dio posude ispunjen katalizatorom. U drugoj izvedbi reakcijska smjesa neposredno iz plamenika prodire u katalizator.

Ako smjesa reaktanata odmah prodire u slojeve katalizatora, neće se stvoriti čađa i uz nižu temperaturu predgrijanja smjese. Takav postupak omogućuje razgradnju s manje vodene pare i s manjim potroškom kisika, a u proizvedenom je plinu visoki omjer CO/CO₂. Mana je takva postupka veliko termičko i mehaničko naprezanje dijela katalizatora koji je blizu plamenika. Promjene temperature tokom stavljanja u pogon, obustavljanja i promjene opterećenja oštećuju i mrve katalizator, a tome pri-

donosi i velika brzina strujanja plina jer se razgradnjom metana utroštručuje volumen plina. Zbog toga treba često dodavati katalizator za vrijeme pogona i skoro svake druge godine posijati sav katalizator.



Sl. 29. Reakcijska komora za razgradnju zemnog plina

Razgradnja s prethodnim izgaranjem u praznom dijelu reakcijske komore pogodna je kad je u dovedenoj smjesi mali udjel ugljikovodika i veliki udjel vodika, pa nema opasnosti od stvaranja čađe. Tada je, međutim, potrošnja kisika veća nego kad smjesa reaktanata odmah prodire u katalizator. Oblik reakcijske komore mora osigurati malu brzinu strujanja plina kroz katalizator (sl. 29). Kao katalizator upotrebljavaju se komadi ili kugle od magnezij-oksida presvučene slojem s velikim udjelom nikla. Udjel nikla preračunat na ukupnu masu katalizatora iznosi 3–6%.

LIT.: Comité on Chemical Utilization of Coal, Chemistry of Coal Utilization. John Wiley, New York 1950. — W. Gönz, Vergasung fester Brennstoffe, Stoffbilanz und Gleichgewicht. Springer, Berlin 1952. — I. B. Канторович, Введение в теорию горения и газификации твердого топлива. Металлургия, Москва 1961. — J. Meunier, Vergasung fester Brennstoffe und oxidative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Verlag Chemie, Weinheim 1962. — J. Schmidt, Technologie der Gaserzeugung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964. — H. Witte, Handbuch der Energiewirtschaft, Bd IV, Gasversorgung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965. — Академия наук СССР, Институт горячих ископаемых, Химическая переработка топлива. Наука, Москва 1965. — Gasmaking. British Petroleum Co., London 1965. — Catalyst Handbook. Imperial Chemical Industries. Wolfe Scient. Books, London 1970. — J. Schmidt, Technologie der Gaserzeugung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974. — J. R. Rostrup-Nielsen, Steam Reforming Catalysts. Teknisk Forlag, København 1975. — J. Falbe, Chemierohstoffe aus Kohle. Thieme, Stuttgart 1976. — K. Kurth-A. Kochs, Grundlagen der Gasanwendung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979. — L. Douglas Smoot, D. T. Pratt, Pulverized-Coal Combustion and Gasification. Plenum Press, New York-London 1979. — Advanced Coal Systems. US Department of Energy, 1979.

M. Simonović H. Požar

PLOČE, GRAĐEVINSKE, konstrukcijski elementi koji se često primjenjuju u građevinarstvu za stropne i krovne konstrukcije, u mostogradnji i drugdje.

Ploča je, u geometrijskom smislu, tijelo omeđeno dvjema paralelnim ravninama i cilindričkim plohama kojima su izvodnice okomite na te ravnine. Debljina ploče jednaka je razmaku paralelnih ravnina i ona je malena u usporedbi s dimenzijama osnove. Ravnina koja raspolavlja debljinu ploče naziva se srednjom ravninom ploče.