

PREGLED TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE



Uređuje: Domagoj Vrsaljko

PROCESNO INŽENJERSTVO

Alexandr V. Lavrikov, Jochen Hammerschmidt,
Yuri A. Kuzma-Kichta i Stephan Scholl

Termosifonski isparivači s unaprijeđenim cijevima
Thermosiphon Reboilers with Enhanced Tubes

Projektiranje i energetski učinkovit rad procesa uvijek je bio glavna pokretačka sila inoviranja u procesnoj industriji. Procesni koncepti s niskom specifičnom potražnjom energije te pouzdani i pristupačni izmjenjivači topline sposobni za prijenos topline pri malim temperaturnim razlikama ključni su elementi za postizanje tog cilja. Termosifonski isparivači (eng. *thermosiphon reboilers*) najčešće su upotrebljavani isparivači u procesnoj industriji. Zbog svojeg jednostavnog dizajna, u kojem se ne upotrebljavaju pumpe, te malog ulaganja i niskih operativnih troškova, termosifonski isparivači najčešći su isparivači u jednom koraku ili generatori pare u energetskim procesima i destilacijskim kolonama. Međutim, zbog opasnosti od nestabilnog toka i značajnog smanjenja prijenosa topline, termosifonski isparivači nisu prvi izbor za procese s malom temperaturnom razlikom i u uvjetima rada pod vakuumom s tlakovima ispod $p = 0,2$ bar. Nestabilna cirkulacija i pulsirajuće ponašanje, koji se mogu javiti u takvim uvjetima, mogu dovesti do povećanog toplinskog opterećenja za proizvod, kao i do mehaničkih oštećenja opreme poput plitica kolone. Strukturirane cijevi mogu povećati prijenos topline na strani cijevi, kao i poboljšati dinamiku fluida u termosifonskim isparivačima te time pridonijeti širem radnom području tog tipa isparivača. U usporedbi s drugim postupcima poboljšanja, toplinske obloge mnogo su fleksibilnije jer se mogu primijeniti na različite geometrije. Ovisno o specifičnoj primjeni, prevlake se mogu prilagoditi režimu prijenosa topline. Pokazano je da nanočestice postavljene na površini cijevi mijenjaju kontaktni kut prema nižim i višim vrijednostima, te uslijed toga mogu povećati koeficijent prijenosa topline, ali ga u nekim slučajevima i smanjiti. To se može objasniti dodavanjem ili smanjenjem broja nukleacijskih mjesta te ovisi o početnoj hrapavosti površine. Superhidrofobnost površine cijevi je postignuta oblaganjem višeslojnom teksturiranom prevlakom. U ovom je radu za dobivanje hidrofobne površine s mikro- i nanoreljefom na unutarnjoj strani cijevi upotrijebljena kombinacija nanočestica SiC i polimera. Zbog male debljine prevlake u rasponu 1 – 2 mm, promjena unutarnjeg promjera cijevi i toplinski otpor sloja su zanemarivi.

U ovom radu istraživan je prijenos topline i dinamika fluida u cijevima obloženim hidrofobnim nanočesticama. Proučavane cijevi nalaze se u parom grijanom termosifonskom isparivaču s jednom cijevi te se uspoređuju s eksperimentalnim rezultatima standardnih cijevi izrađenih od nehrđajućeg čelika. U odnosu na gole cijevi, obložena cijev pokazuje veću brzinu prijenosa topline i cirkulacije, kao i poboljšanu stabilnost cirkulirajućeg toka. Stabilnost premaza je potvrđena dugotrajnim ispitivanjem stabilnosti.



Slika – Instalacija horizontalnog termosifonskog isparivača opremljenog unaprijeđenim isparivačkim cijevima u pogonu za proizvodnju polipropilena u Knapsacku u Njemačkoj (izvor: <http://www.hydrocarbonprocessing.com>)

Izvor: Chemie Ingenieur Technik 87 (3) (2015) 290–296

ORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

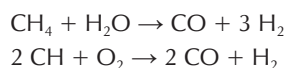
Ekkehard Schwab, Andrian Milanov,
Stephan Andreas Schunk, Axel Behrens i Nicole Schödel

Jesu li suho reformiranje i alternative RWGS za proizvodnju sinteznog plina?

Dry Reforming and Reverse Water Gas Shift: Alternatives for Syngas Production?

Indirektna pretvorba prirodnog plina u goriva i kemikalije veće vrijednosti putem pretvorbe u sintezni plin superiorna je reakcija u odnosu na učinkovitost trenutačno dostupnih izravnih tehnologija pretvorbe. Prema tome, za sada ostaje industrijski najpoželjnija metoda. Pojam sintezni plin (eng. *synthesis gas* ili *syngas*) obično se upotrebljava za mješavine ugljikova monoksida i vodika u različitim omjerima. Ponekad se i smjesa N_2/H_2 za sintezu amonijaka stavlja u istu kategoriju. Smjese H_2/CO mogu se proizvesti iz gotovo bilo kojeg materijala koji sadrži ugljik. Najistaknutiji izvori danas su prirodni plin, tekući ugljikovodici, kruti fosilni izvori ugljika kao što su ugljen, lignit ili sirovina koje dolaze iz obnovljivih izvora. Od svojeg izuma 1912. katalizatori na osnovi nikla identificirani su kao ključne aktivne komponente katalitičkog reformiranja za proizvodnju sinteznog plina iz prirodnog plina i kapljevih izvora ugljika. Najpoznatije tehnologije te vrste su parno

reformiranje metana (eng. *methane steam reforming* – SMR), djelomična oksidacija metana kao i kombinacija obje (npr. autotermalno reformiranje). Alternativno, osim metana, kao izvor ugljika može se upotrebljavati i ugljen. Ugljen koji ima prosječni stehimetrijski sastav “CH”, također se upotrebljava u procesu parcijalne oksidacije. U svim slučajevima atom ugljika se oksidira vodom ili molekularnim kisikom.



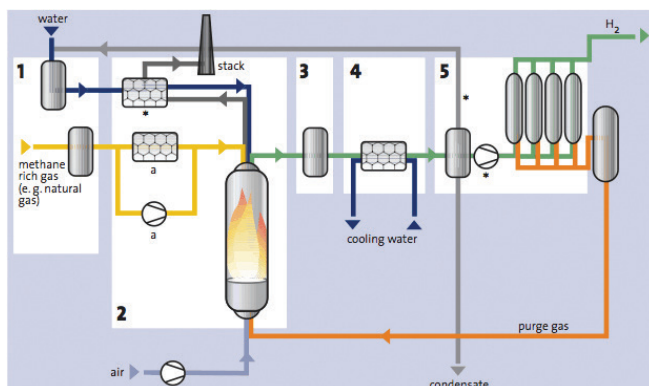
U posljednjih nekoliko godina, upotreba ugljikova dioksida kao izvora ugljika u procesima reformiranja tema je mnogih rasprava. CO₂ je glavni proizvod izgaranja u elektranama na ugljen ili prirodni plin, a javlja se i kao jedan od glavnih nusprodukata kemijske industrije. Dva najznačajnija procesa u kojima nastaje su onaj u proizvodnji amonijaka i ugljikov dioksid kao sporedni proizvod iz oksidacije etilena u etilen-oksida. Stoga je opće mišljenje da je upotreba ugljika u ugljikovom dioksidu i pretvaranje tog nusprodukta u vrijedne proizvode poput kemijskih intermedijara vrlo važan dio procesa kojim ga se čini još lakše održivim. U određenoj mjeri on se već i upotrebljava, npr. u sintezi metanola, gdje se CO₂ puni u reaktor zajedno s CO i H₂.

Naravno, treba biti svjestan činjenice da je ugljikov dioksid najstabilniji spoj svih molekula koje u sebi imaju ugljik i kisik te je inertan u većini reakcija. Očito je da se u bilo kojoj reakciji “cijena izazivanja reaktivnosti” mora platiti. Kako bi se ugljikov dioksid mogao upotrebljavati kao sirovina za proizvodnju sinteznog plina, ugljik je potrebno prevesti iz oksidacijskog stanja +4 u stanje +2, tj. aktivirati ugljik u ugljikovom dioksidu u ugljikov monoksid. To se može provesti kemijskom

reakcijom upotrebom vodika pri čemu nastaju ugljikov monoksid i voda (eng. *reverse water gas shift reaction* – RWGS).



U ovom radu je ukratko raspravljeno zašto obje tehnologije (suho reformiranje i RWGS) mogu biti ekonomične i održive samo u definiranim okvirima. Raspravlja se o nizu tehničkih i ekonomskih izazova obaju reakcija te su prikazana potencijalna rješenja za tehničku realizaciju.



Slika – Dijagram parnog reformatora: 1. predtretman ulaza, 2. reformiranje i proizvodnja pare, 3. pretvorba pri visokoj temperaturi, 4. izmjenjivač toplote, 5. opcionalna jedinica za pročišćavanje (izvor: <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com>)

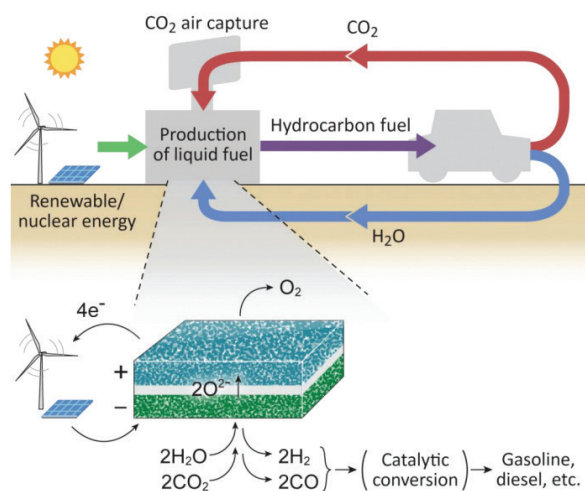
Izvor: *Chemie Ingenieur Technik* 87 (4) (2015) 347–353

Van Nhu Nguyen i Ludger Blum

Dobivanje sinteznog plina i sintetskih goriva iz H₂O i CO₂. Trenutačni status

Syngas and Synfuels from H₂O and CO₂: Current Status

Vodik i sintezni plin (smjesa H₂ i ugljikova monoksida CO) nužni su u kemijskoj, naftnoj i energetskej industriji. Važni su jer služe kao sirovina za proizvodnju kemikalija i goriva. Tradicionalno, sintezni se plin upotrebljava kao sirovina za proizvodnju kemijskih intermedijara, kao što su amonijak i metanol. Čisti vodik se upotrebljava za hidriranje u rafinerijama. Danas, osim što se smatraju atraktivnom sirovinom za kemijsku sintezu, u svijetu postoji velik interes za istraživanje i razvoj sinteznog plina i vodika motiviran sve većom potražnjom za čistim sintetskim gorivima (eng. *synfuels*) (sintetska goriva: sintetski ugljikovodici, metanol, dimetil-eter, itd.). Postupak proizvodnje sinteznog plina ovisi o ulaznim sirovinama. Vodik i sintezni plin mogu se proizvesti iz različitih izvora, uključujući i fosilna goriva kao što su prirodni plin, nafta, ugljen, ali i obnovljivih izvora kao što su biomasa, CO₂ i voda, a sve uz pomoć energije sunca, vjetrova, hidroenergije ili nuklearne energije. Kada se kao sirovine upotrebljavaju plinoviti i tekući ugljikovodici, alkoholi i drugi ugljikohidrati, postoje mnogi načini proizvodnje sinteznog plina, uključujući parno reformiranje, djelomičnu oksidaciju i autotermalno reformiranje ili oksidativni parno reformiranje. Za krute sirovine kao što su ugljen, naftni koks i biomasa postoje razni postupci uplinjavanja koji uključuju endotermno parno uplinjavanje i egzotermne reakcije oksidacije koje osiguravaju toplinu za održavanje reakcije *in situ*. Detaljan opis pretvorbenih putova iz prirodnog plina do sinteznog plina iz tekuće ili krute sirovine može se naći u mnogim publikacijama.



Slika – Proizvodnja sintetskog goriva uz pomoć obnovljivih izvora (izvor: <http://4.bp.blogspot.com>)

Ugljikovodici za goriva mogu biti proizvedeni iz sinteznog plina ili pomoću tehnologije plin u tekućinu (eng. *GTL – gas-to-liquids*), tehnologije ugljen u tekućinu (eng. *CTL – coal-to-liquids*), tehnologije biomasa u tekućinu (eng. *BTL – biomass-to-liquids*), gdje je Fischer-Tropschova sinteza ključni proces tih tehnologija. Tehnologija proizvodnje i pročišćavanja sinteznog plina zaokuplja pažnju istraživača i industrije u posljednjih nekoliko godina, jer njezin razvoj predstavlja jedan od glavnih napora u smjeru učinkovitije, održive i ekološki neopasne upotrebe fosilnih ugljikovodika. Svjetski nedostatak fosilnih goriva i potreba za čistim i alternativnim ener-

gijama postali su glavni motivi istraživanja diljem svijeta za održivi energetski razvoj i borbu protiv globalnog zatopljenja.

U ovom preglednom radu istaknut je nedavni napredak i budući trendovi vezani uz pohranu energije pomoću goriva dobivenih od vode, ugljikova dioksida i obnovljivih izvora. Dan je pregled i sustavna rasprava elektrokemijskih, termokemijskih i fotokemijskih tehnologija za pretvorbu energije potrebne za disocijaciju H₂O i/ili CO₂.

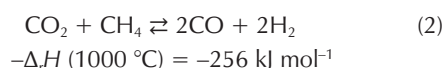
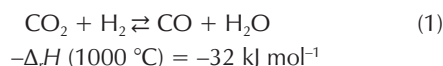
Izvor: Chemie Ingenieur Technik 87 (4) (2015) 354–375

René Kelling, Hendrik Dubbe,
Gerhart Eigenberger i Ulrich Nieken

Keramički protustrujni reaktor za učinkovitu pretvorbu CO₂ u sintezni plin bogat ugljikom

Ceramic Counterflow Reactor for Efficient Conversion of CO₂ to Carbon-Rich Syngas

Sintezni plin, mješavina H₂ i CO, upotrebljava se u mnogim procesnim industrijama pa tako npr. i u sintezi metanola, Fischer-Tropschovoj sintezi ili hidroformiliranju olefina. Upotreba lako dostupnog i pristupačnog CO₂, uhvaćenog na izlazu iz elektrane, kao sirovina za ugljikom bogati sintezni plin zanimljiv je put za industrijske kemijske proizvodnje. Reakcija pretvorbe CO₂ i H₂ u CO i H₂O, tzv. *reverse water gas shift* – reakcija RWGS, prikazana u jedn. 1 i suho reformiranje metana (eng. *dry reforming of methane* – DRM), prikazano u jedn. 2 potencijalne su reakcije za proizvodnju sinteznog plina uz pomoć energetski bogatih koreaktanata (vodik ili metan).

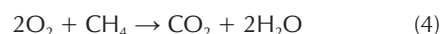


Kako bi se ostvario stvarni potencijal smanjenja emisija ugljika, i vodik i metan moraju se proizvoditi bez dodatnih emisija CO₂. Jedna od mogućnosti je proizvodnja vodika elektroli-

zom vode uz upotrebu obnovljivih izvora energije za izvor električne struje. Metan se može proizvesti naknadnom metanacijom ili iz prirodnog plina. Tijekom elektrolize kao nusprodukt nastaje čisti kisik te se može upotrebljavati za oksidaciju vodika ili metana u pomoćnoj egzotermnoj reakciji (jedn. 3 i 4) za stvaranje topline potrebne endoternim reakcijama RWGS i DRM *in situ*, čime se onda održava visoka temperatura izrazito važna za visoku konverziju CO₂ i za sprječavanje stvaranja koksa.

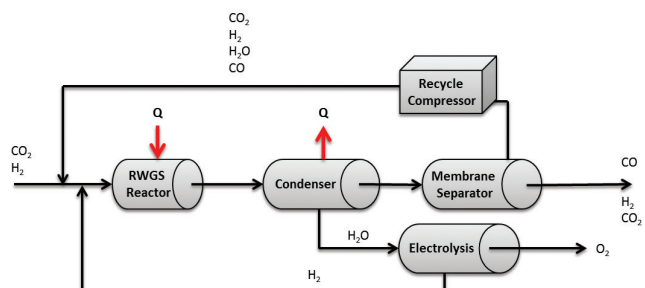


$$-\Delta_r H (1000 \text{ }^\circ\text{C}) = +249 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$-\Delta_r H (1000 \text{ }^\circ\text{C}) = +804 \text{ kJ mol}^{-1}$$

U ovome radu predložen je novi koncept reaktora sposoban za uvećanje. Dokaz koncepta je prikazan eksperimentalno i na osnovi modela. Model predviđa visoke konverzije CO₂ i proizvodnje sinteznog plina u industrijskom mjerilu uz zadržavanje unutar temperaturnog intervala da bi se izbjeglo stvaranje koksa.



Slika – Shema ciklusa reakcije CO₂ i H₂ pri čemu nastaju CO i H₂O, tzv. *reverse water gas shift* – RWGS reakcija (izvor: Zwickipedia – Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=29236424>)

Chemie Ingenieur Technik 87 (6) (2015) 726–733