

OSVJEŽIMO ZNANJE

Uređuje: Kristijan Kovač

Proizvodnja tehničkih plinova procesima separacije zraka

|| N. Bolf*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za mjerenja i automatsko vođenje procesa
Savska cesta 16/5a, 10 000 Zagreb, <http://lam.fkit.hr>

Komponente zraka prikazane u tablici 1, a posebno dušik (N_2) i kisik (O_2), važni su za mnoge suvremene industrijske procese. Proizvodnja metala, kemijska industrija, procesi uplinjavanja, proizvodnja stakla i betona, zavarivanje i drugi procesi ovise o O_2 iz zraka, dok kemijska, naftna i elektronička industrija upotrebljavaju N_2 zbog njegove inertnosti. Osim toga, kapljevit N_2 se upotrebljava za kriogeno mljevenje, sušenje smrzanjem, kriogeno skladištenje bioloških materijala, zamrzavanje hrane i slične primjene. Argon (Ar) se upotrebljava kao inert kod zavarivanja, proizvodnje čelika, toplinske obrade i u proizvodnji elektronike. Razmotrit ćemo osnovne metode kojima se ti uobičajeni industrijski plinovi dobivaju iz zraka.

Tablica 1 – Komponente zraka

Komponenta zraka (kemijska formula)	Volumni udio u zraku / %	Vrelište / K (°C)	Molekulska masa / $g \cdot mol^{-1}$
dušik (N_2)	78,08	77,4 (-195,8)	28,02
kisik (O_2)	20,95	90,2 (-183)	32,00
argon (Ar)	0,93	84,2 (-186)	39,94
ugljičkov dioksid (CO_2)	0,040	194,7 (-78,5)	44,01
neon (Ne)	0,0018	27,2 (-246)	20,18
helij (He)	0,0005	4,2 (-269)	4,00
kripton (Kr)	0,0001	119,8 (-153,4)	83,8
vodik (H_2)	0,00005	20,3 (-252,9)	20,02
kсенon (Xe)	$8,7 \cdot 10^{-6}$	165,1 (-108,1)	131,29

Separacija zraka

Postupci razdvajanja zraka za industrijsku primjenu mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine: kriogena separacija zraka i nekriogeni procesi. Proizvod kriogenih procesa razdvajanja zraka su plinoviti ili kapljevit N_2 , O_2 i Ar primjenom niskotemperaturne destilacije. Proces kriogene separacije primjenjuju se kada je potrebna visoka čistoća i velike količine proizvoda. Nekriogeni postupci provode se primjenom selektivne adsorpcije i membranskim postupkom na temelju razlika u propusnosti kroz membranu. Te tehnike odjeljivanja komponenata zraka temelje se na razlici u molekularnoj strukturi, veličini i masi. Nekriogeni procesi izvode se na temperaturi bliskoj temperaturi okoline i najčešće se provode kada se ne zahtijevaju visoke čistoće plinovitih i kapljevitih proizvoda te kada su potrebne količine proizvoda relativno male.

Nekriogena separacija zraka

U nastavku su opisane dvije osnovne metode nekriogenog razdvajanja zraka.

Adsorpcija

Zeoliti (visoko porozni aluminosilikatni materijali) imaju neuniformno električno polje u praznom prostoru unutar njihove strukture. Te razlike koriste se za preferencijalnu adsorpciju N_2 jer se molekule N_2 snažnije adsorbiraju od molekula O_2 ili atoma Ar. Zeolitski adsorbenti primjenjuju se u sustavima s cikličkom promjenom tlaka (engl. *pressure swing system*) pri čemu zrak pod tlakom ulazi u posudu koja sadrži adsorbent. N_2 se preferirano adsorbira pa se stvara tok efluenta bogat O_2 sve dok se sloj adsorbensa ne zasići s N_2 . Kada se dostigne zasićenje, zrak se preusmjerava u drugu posudu i započinje regeneracija prvog sloja. Regeneracija se postiže smanjenjem tlaka u sloju, što smanjuje ravnotežni kapacitet zadržavanja N_2 u adsorbensu pri čemu se oslobađa N_2 .

Membranski sustavi

Procesi razdvajanja plina s pomoću polimernih ili keramičkih membrana temelje se na razlici u brzini kojima O_2 i N_2 difundiraju kroz membranu koja odvaja procesne tokove visokog i niskog tlaka. Membranski sustavi za separaciju zraka manje su energijski intenzivni od kriogenog razdvajanja, ali imaju stanovita ograničenja. Zbog manje veličine molekule O_2 većina membranskih materijala propusnija je za O_2 nego za N_2 . Membranski sustavi obično su ograničeni na proizvodnju zraka obogaćenog s O_2 (25 – 50 % O_2 umjesto standardnih 21 vol.%).

Kriogeno razdvajanje

Kriogeno razdvajanje zraka danas je najdjelotvornija i najekonomičnija tehnologija za proizvodnju velikih količina O_2 , N_2 i Ar kao plinovitih ili kapljevitih proizvoda. Proces se provodi u destilacijskim kolonama pri vrlo niskim temperaturama, a osnova razdvajanja je razlika u vrelištima. Kriogeno razdvajanje zraka čini pet jediničnih operacija. Ključni koraci su kompresija zraka, hlađenje i pročišćavanje zraka, izmjena topline, hlađenje i kompresija internih produkata te kriogena protustrujna rektifikacija zraka i Ar. Jedinica za razdvajanje zraka (engl. *air separation unit* – ASU) koja primjenjuje konvencionalni proces višestruke kriogene destilacije može iz komprimiranog zraka proizvesti O_2 visoke čistoće.

Obično se radi o sustavu dviju kolona sa susjednom jedinicom za izdvajanje Ar. Da bi separacija započela potrebno je ukapljiti veliku količinu ulaznog zraka. To se postiže hlađenjem zraka manipulacijom tlaka dok ne započne kondenzacija. Prvi postupak odvajanja zraka razvio je Carl von Linde. Proizvodnja je počela

* Prof. dr. sc. Nenad Bolf
e-pošta: bolf@fkit.hr

1902. godine. To postrojenje izdvajalo je O_2 iz zraka, a sustav s dvije kolone primjenjuje se od 1910. godine kako bi se omogućila istodobna proizvodnja O_2 i N_2 . Izdvajanje Ar razvijeno je 1913. godine. Energija potrebna za postizanje vrlo niske temperature

čini najveći dio troškova proizvodnje, pa su učinkovitost kompresije i izmjene topline vrlo važni. ASU zahtijeva veliku početnu investiciju, no jedinica može ostvariti relativno visoke prinose i proizvoditi velike količine plinova ili kapljevine visoke čistoće.

Tipični kriogeni separacijski proces

Slijedi opis procesa za proizvodnju čistih plinovitih O_2 i N_2 uz internu kompresiju i proizvodnju kapljevitih O_2 , N_2 i Ar.

Kompresija zraka

Kompresija okolnog zraka višestupanjskim turbokompresorom s internim hladnjacima pri tlaku od približno 6 bar. Uklanjanje čestica prašine na ulazu kompresora filtrom za zrak.

Hlađenje i pročišćavanje zraka

Hlađenje procesnog zraka vodom u hladnjaku s izravnim kontaktom i uklanjanje nečistoća topljivih u zraku. Hlađenje rashladne vode u hladnjaku za isparavanje u kontaktu sa suhim plinovitim otpadnim N_2 iz rektifikacijskog procesa. Uklanjanje CO_2 , vodene pare i ugljikovodika iz procesnog zraka u adsorbensu u obliku molekularnih sita koji se periodički regenerira.

Niskotemperaturna izmjena topline

Hlađenje procesnog zraka u izmjenjivačima topline do temperature bliske temperaturi ukapljivanja u protustruji s plinovitim otpadnim N_2 iz rektifikacije.

Hladna proizvodnja i kompresija internih proizvoda

Daljnja kompresija bočnog toka procesnog zraka pomoću *air booster* kompresora.

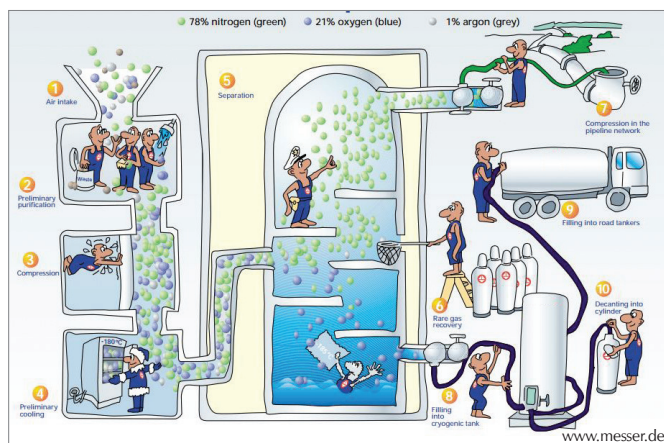
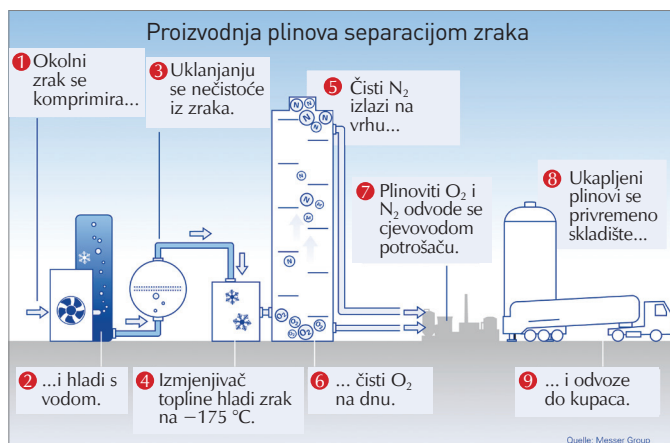
Ekspanzija i hladna proizvodnja komprimiranog zraka u ekspanzijskoj turbini. Ekspanzija i ukapljivanje bočnog toka komprimiranog zraka u odjeljivaču kapljevine. Isparavanje i zagrijavanje proizvedenih O_2 i N_2 u visokotlačnim izmjenjivačima topline.

Kriogena rektifikacija zraka

Predseparacija ohlađenog i ukapljenog zraka unutar tlačne kolone na kapljevinu bogatu O_2 u dnu kolone i čisti N_2 na vrhu kolone. Ukapljivanje čistog N_2 u kondenzatoru/rebojleru uz isparavanje O_2 s dna niskotlačne kolone. Ukapljeni N_2 osigurava refluks za tlačnu kolonu, također i, nakon pothlađivanja, za niskotlačnu kolonu. Daljnjom separacijom kapljevine obogaćene s O_2 u niskotlačnoj koloni odvajaju se čisti O_2 u dnu i otpadni N_2 na vrhu kolone.

Kriogena rektifikacija argona

Plin obogaćen s Ar iz niskotlačne kolone separira se u koloni sirovog Ar od O_2 . Kapljevit O_2 pumpa se iz kolone sirovog Ar nazad u niskotlačnu kolonu. U koloni čistog Ar uklanja se preostali N_2 .



Literatura i više informacija

- Air Separation, Facts at your fingerprints, Ed. Scott Jenkins, Chem. Eng., October 2017, p. 40.
- D. R. Vinson, Air Separation Control Technology, Comp. Chem. Eng. **30** (2006) 1,436–1,446, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2006.05.038>.
- A. R. Smith, J. Klosek, A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes, Fuel Process. Technol. **70** (2001) 115–134, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00131-X).
- A. Alekseev, Basics of Low-Temperature Refrigeration, Linde AG, URL: <https://cds.cern.ch/record/1974048/files/arXiv:1501.07392>.
- N. Easterbrook, T. Boland, D. Farese, Extremely Low-Temperature Systems, Chem. Eng., August 2015, pp. 38–44.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Air_separation.
- https://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/AS.B1EN%201113%20-%20%26AA_History_.layout19_4353.pdf.
- <http://www.inclusive-science-engineering.com/cryogenic-air-separation-plant-process-description-and-flow-sheet/>.