

3. Szenek kémiai technológiája

3.1 A kőszén jelentősége és felhasználásának fejlődése

A kémiai technológia a kőszénnel kettős szempontból foglalkozik. Egyrészt mint a hőnek és ezen keresztül az egyéb energiáknak egyik legfontosabb forrásával, másrészt mint a vegyipar múltbani, és feltehetően jövőbeni jelentős nyersanyagával.

A kőszén jelentősége különösen a gőzgép feltalálásától napjainkig volt nagy, mert a világ energiagazdálkodása ezen az alapon fejlődött. Jelenleg is – bár a kőszén százalékos részesedése a világ növekvő energiafelhasználásában jelentősen csökkent – a világ energiaszükségletének még mindig számottevő (30%) részét fedezi. A rendelkezésre álló, illetve felfedezett energiataralékok alapján kitűnik, hogy az emberiség ismert tüzelőanyagkészleteinek mintegy 86%-át a kőszén teszi ki, tehát hosszú távú jelentősége lényegesen nagyobb.

A kőszén főleg a hőtermelés bázisa, de felhasználják nemesebb energiahordozók és kohászati alapanyagok, másrészt vegyipari alapanyagok előállítására is. A szén energetikai és kémiai együttes értékesítése a gazdaságos szénfelhasználás fontos módszere.

A kőszén sajnos nem megújuló nyersanyag. Bár korunkban is megfigyelhetünk szénképződést, ez azonban elenyésző a régebbi geológiai korokhoz képest. A mai ismert becslések szerint az emberiség a világkészletnek még 1%-át sem fogyasztotta el.

3.2 A kőszén képződése

A nyersanyagok eredete a technológiának általában nem tárgya. A szénfeldolgozó technológiákat azonban a szén fajtája és minősége nagymértékben befolyásolja. A lignit, barnakőszén, feketekőszén, sőt ezen belül a különböző kátrányhozamú és kokszolhatóságú szenek csak lényegesen eltérő technológiával dolgozhatók fel, a nyersanyagok különbözősége pedig a szénképződésben keresendő.

A szén képződésének alapja a növények anyaga. Ezek a napsugárzás hő- és fotokémiai hatására keletkező szénhidrátokból (cellulóz, hemicellulóz, pektinek), továbbá gyantákból, zsírokból és viaszokból (lipoidok), fehérjékből (proteinek), a növényi sejtfalat felépítő ligninből állnak. Ezek az anyagok felhalmozódva oxigén hiányában látszólag a száraz lepárláshoz hasonló folyamattal szénülnek. Valójában bonyolult bio- és geokémiai folyamatok mennek végbe.

A kőszén képződése két szakaszra oszlik:

- a) szerves anyag lerakódása és elsődleges átalakulása a föld felszínén: tőzegesedés;
- b) a szerves anyag másodlagos átalakulása a földkéregben: szénülés.

A 3.1. táblázatban összefoglaltuk, hogy az egyes geológiai korokban milyen szén képződtek. Ebből következne, hogy a szénképződés fő paramétere az idő. Feketekőszén képződik, ha 300–400 millió év, barnakőszén, ha 40–60 millió év és tőzeg, ha ennél is kevesebb idő áll rendelkezésre. A jelenlegi barnakőszénből feketekőszén képződése csak idő kérdése. Ez a feltevés egymagában nem helytálló. Igaz ugyan, hogy a növényi maradványokból először tőzeg, később barnakőszén, majd feketekőszén lesz, és az átalakuláshoz több és több idő kell, de az időtényezőn kívül jelentősen befolyásolja a kőszénképződést a földkéregben levő nagyobb nyomás és hőmérséklet, továbbá a keletkezett szén minősége nagymértékben függ az egyes geológiai korok növényi anyagának összetételétől is. Vannak pl. igen idős, a földtörténeti ókorból származó barnaszén is (Moszkva környékén), ahol a geokémiai körülmények nem kedveztek a feketekőszénné alakulásnak. Az időtényező tehát szükséges, de nem elégséges feltétele a feketekőszén képződésnek.

3.1. táblázat

Az ásványi szén átlagos összetétele és közelítő keletkezési ideje

Szénfélése	Összetétel*	Kor	Víztartalom
Tőzeg	$C_{60}H_{70}O_{25}$	1.10 ⁶ év (főleg negyedkor)	90%
Barnaszén	$C_{60}H_{50}O_{16}$	6.10 ⁷ év (főleg harmadkor)	60%
Feketeszén	$C_{60}H_{45}O_5$	2,5.10 ⁸ év (főleg középkor)	10%
Antracit	$C_{50}H_{15}O_1$	4.10 ⁸ év (főleg ókor)	3%

* Ezek a képletek nem molekulaképletek, hanem csupán a C, H és O viszonylagos mennyiségét érzékeltetik. A szén a szerves és szervetlen vegyületek igen bonyolult keverékei.

Az alapanyagban, átalakulásban és időben való különbség okozza, hogy más kémiai és fizikai szerkezete van a különféle szénféléknek, sőt pl. a feketekőszének között is nagyok a különbségek, mert bár azonos geológiai korban, de helyileg másutt és ennek következtében más növényekből képződtek, és különböző volt a földkéreg tényezőinek hatása is.

Az eredet különbségei okozzák azokat a mélyreható szerkezeti eltéréseket, amelyeknek eredménye, hogy barnakőszénből csak gyenge szilárdságú, háztartási vagy generátor célokra alkalmas koksz, egyes feketekőszénfélésegekből szintén csak gyenge minőségű koksz, míg más feketekőszénfélésegekből nagy szilárdságú kohókoksz, egyes barnakőszénből kevés, másokból sok kátrány állítható elő.

3.3 A szenek alkotói

3.3.1 Nedvességtartalom

A víz mennyisége mind a szénfeldolgozás, mind a tüzelés szempontjából lényeges. Minél fiatalabb a szén, általában annál nagyobb a nedvességtartalma (lásd. 3.1. táblázat).

Kétféle nedvességtartalmat különböztetnek meg: durva nedvesség (bányanedvesség), amely ha a szenet szobahőmérsékleten kiterítik és állni hagyják, a légszáraz állapotot elérve eltávozik a szénből; higroszkópos (adszorpciós, kapilláris) nedvesség, amely csak 105 °C hőmérsékleten történő szárítással távozik el.

A kőszén víztartalma összefügg kolloid szerkezetével. A barnakőszén finom és durva kapilláris csatornákkal van tele, amelyek jelentős térfogatot képviselnek. A barnakőszén kolloid, víznyelő szerkezete a szenesedés előrehaladásával átalakul vizet fel nem vevő szilárd gélszerkezetté.

A nedvesség legnagyobb részét a szerves szénanyag tartalmazza, míg kisebb részét a hamualkotó szervesetlen vegyületek nedvessége és hidrátvize alkotja.

3.3.2 Széntartalmú alkotórészek

A kőszén nem elemi szénből (karbon) áll, hanem bonyolult szerves vegyületek kolloid szerkezetű keveréke. Az egyes vegyületeket főként a kolloid szerkezet miatt eredeti állapotban elkülöníteni nem sikerült, ezért igyekeztek legalább a főbb vegyületcsoportokat megállapítani.

A kőszenek szerves elegyrészeinek túlnyomó része négy fő csoportba osztható: bituminitek, huminitek, oxinitek, kitinitek. A bituminitek a kőszén legértékesebb alkotói, amelyek lepárláskor a kátrány túlnyomó részét, extrakciókor a bitument adják. A huminitek a lignin átalakulási termékei, az oxinitek kis fűtőértékű, rideg elegyrészek. A kitinitek nitrogéntartalmú szerves elegyrészek.

3.3.3 A szén szöveti szerkezete és ennek technológiai jelentősége

A legtöbb kőszén már sokszor szabad szemmel is megkülönböztethető fényes, fénytelen és „rostos” szénsávokból áll. Mikroszkópos szénközöttani vizsgálatkor még feltűnőbb a különbség. A különféle szöveti elemek és ezek relatív mennyisége fontos a technológia számára, mert sajátásaikat ismerve, viszonylagos mennyiségük alapján következtethetünk a szénfeldolgozás lehetőségeire.

Európában a sávféleségeket az alábbi négy csoportba osztották be: vitrit (fényes szén), durit (fénytelen szén), fuzit (rostos szén) és klárit, amely nem önálló sávfajta, hanem a vitrit és a durit közötti átmenetnek tekinthető.

3.3.4 Kén- és nitrogéntartalom

Megkülönböztethetünk éghető ként és szulfátként. Az éghető kén szerves kén vagy szulfidkén. Előbbi szerves molekulába beépült kén, utóbbi legtöbbször pirit, amely összefüggő vékony rétegeket és ereket képez a szénben. Az éghető kén a szén feldolgozási módjától függően kén-dioxid vagy kén-hidrogén formájában a gáznemű termékekbe kerül. A kén másik fajtája a szulfátkén, amely leggyakrabban gipsz és vas-szulfát alakjában van jelen. A kőszén kéntartalma igen változó, a leggyakrabban 0,5–2,5%, de van amikor az 5%-ot is eléri.

A kőszenek nitrogéntartalmából a levegőtől elzártan végzett hevítéskor keletkező szerves nitrogénvegyületek (pl. piridin) fontos, értékes alapanyagok a szerves vegyipar és gyógyszeripar számára.

3.3.5 Szervetlen alkotórészek (hamu)

A szén szervetlen vegyületeit hamualkotó vegyületeknek nevezzük, mert elégés után ezekből lesz a hamu. A szén elégetésekor hő hatására a szervetlen vegyületek egy része megváltozik (karbonátok bomlása, szulfidok oxidációja stb.).

A leggyakoribb hamuképző ásványok a kaolin és az agyagféleségek, továbbá a pirit, a mészpát, a vaspát, az ankerit, a dolomit, a hematit és a kvarc.

A hamutartalom lehet kötött és szabad. A kötött hamu olyan finoman elosztva fordul elő a szénben, hogy ezt mechanikai vagy fizikai eljárásokkal eltávolítani nem lehet. A szabad hamut a szén közé beágyazott, a szénnel együtt települt meddő, rendszerint paladarabok adják, amelyek a széntől mechanikai vagy fizikai úton elkülöníthetők.

A tüzeléskor és az elgázosításkor is fontos a hamu olvadáspontja, az olvadás- és lágyuláspont közötti különbség és a folyékony salakkal működő berendezésekben a salak viszkozitása is. E tulajdonságok a hamu kémiai összetételétől függenek.

3.4 Szenek felosztása

A kőszénfajtákat sokféle szempont szerint különböztetjük meg. Így pl. a szín, külső, sűrűség, keménység, keletkezés, geológiai életkor, származás, elemi összetétel, szemcsenagyság, fűtőérték, oldhatóság káliklúgban, salétromsavban, szerves oldószerekben, kokszolhatóság, továbbá a szén karbon- és hidrogéntartalmának aránya, a fix-karbon és illó anyagok aránya, a kátrány mennyisége lepárláskor, valamint bizonyos célokra való alkalmasság szerint.

A gyakorlatban az ásványi szenek következő csoportjait különböztetjük meg: tőzeg, barnakőszén (a legfiatalabb barnakőszén a lignitek), feketekőszén, antracit. Ezeken a fő szénféleségeken belül a szénülés szerint különböző fokozatok vannak.

3.4.1 Tőzeg

Igen sok változatlan növényi rész ismerhető fel benne szabad szemmel vagy nagyítóval. Nagyon higroszkópos, nedvességtartalma a 80–90%-ot is elérheti. Nyers állapotban tüzelésre nem alkalmas, mivel égéshője majdnem teljesen a víztartalom elpárologtatására használódik fel. A légszáraz tőzeg víztartalma 25–30%, fűtőértéke 15 500–17 600 kJ/kg. Tüzelési célokra csak 25%-nál kisebb nedvességtartalmú és általában 10%-nál kisebb hamutartalmú tőzeg használható fel gazdaságosan.

3.4.2 Kőszenek

A kőszenek két fő típusa: a barnakőszén (kb. 10 500–23 000 kJ/kg fűtőértékű) és feketekőszén (mintegy 25 000 kJ/kg fűtőértékű). A különféle fosszilis energiahordozók statisztikai számbavétele és összehasonlítása érdekében – különösen a német nyelvterületen – használják a kőszénegyenértéket (Steinkohleneinheit = SKE). Ez megegyezés szerint 7000 kcal/kg = 29 260 kJ/kg fűtőértéknek felel meg. A szeneket régebben kizárólag koruk alapján különböztették meg. Feketekőszénnek nevezték a karbonkorú és ennél idősebb szeneket, barnakőszénnek a harmadkorú szeneket. A két kőszén típus közötti fő különbségek az alábbiak: a feketekőszenek helyes lepárláskor tömör, kemény kokszt adnak, míg a barnakőszenek lepárlási maradéka általában szétporlik. A barnakőszenek higroszkóposak, a feketekőszenek pedig nem, vagy csak kis mértékben nedvszívók. Forró kálilúggal főzve a barnakőszenek sötétbarna oldatot adnak, míg a feketekőszenek oldata nem vagy csak alig színezett. Kénsavas kálium-bikromát oldatban a barnakőszén majdnem teljesen feloldódik, míg a feketekőszén nem.

Barnakőszén fokozatok:

Földes barnakőszén, lágy barnakőszén, fénytelen barnakőszén és fényes barnakőszén (a barnakőszenek között a legidősebb). Utóbbi kemény, gyakran már kagylós, vagy sík törésű, színe fekete. A levegőnek jobban ellenáll, mint az előbbiek.

Feketekőszén fokozatok:

Gázkőszén (lángkőszén). Igen szilárd, kemény, nagy illóanyag- és gáztartalmú, hosszú lánggal ég, könnyen gyullad. Koksza azonban kohászati célokra nem felel meg, csak háztartási célokra használható.

Zsír vagy kokszkőszén. Lágy és aránylag kisebb szilárdságú szénféleség, azonban kohászati célokra alkalmas, nagy szilárdságú kokszt ad.

Sovány kőszén. Illótartalma kicsi és így kevés gáz képződik belőle. Igen élénk fényű és a zsírkőszénnél nagyobb keménységű. Nagy karbontartalmú, nem sülőképes és ezért nem ad jó kokszt.

3.4.3 Antracit

Fekete, kagylós törésű, üvegfényű, rideg szénféleség. Egészen kis illótartalmú, teljesen homogén, sávosságot már nem mutat. Nem kokszolható. Nálunk nem fordul elő.

3.5 Szénelőfordulások

A világ jelenleg ismert szénkincse mintegy $16-20 \cdot 10^{12}$ tonna. Magyarország készlete kb. $5,5 \cdot 10^9$ t. Szeneink túlnyomó része barnaköszén, s így hőértékben számolva értéke még kevesebb.

Barnaköszénünk van Tatabányán, Dorogon, Oroszlányban, Ajkán. Duda-ron, Salgótarjánban, Ózd környékén, feketeköszénünk a mecseki szénmeden-cében (Pécs, Komló).

Szénkincsünk egyharmada kis fűtőértékű (8400 kJ/kg) barnaköszén (lignit). (Rózsaszentmárton, Visonta, Bükkábrány, Várpalota, Hidas.)

A világ 1985. évi feketeköszén, illetve barnaköszén termelését és annak megoszlását a 3.2. táblázat tartalmazza.

3.2. táblázat

A világ széntermelése 1985-ben, Mt

Ország	köszén	lignit
Afrika	173	-
ebből: Dél-Afrika	168	-
Észak-Amerika	769	67
ebből: USA	732	59
Kanada	37	-
Latin-Amerika	34	-
Ázsia	1063	53
ebből: Kína	828	-
India	146	-
Nyugat-Európa	212	162
ebből: Egyesült Királyság	90	-
NSZK	82	127
Franciaország	17	-
Kelet-Európa	719	950
ebből: Szovjetunió	485	160
Lengyelország	192	45
NDK	-	283
Csehszlovákia	-	102
Jugoszlávia	-	60
Magyarország	2,6	21,4
Óceánia	128	35
ebből: Ausztrália	125	35
Világ összesen:	3098	1105

3.6 Szénelőkészítés

A bányából kikerülő különböző darabnagyságú, egyes helyeken nagy nedvesség- és hamutartalmú nyers szén közvetlenül gazdaságosan nem használható fel, mert a tüzelőberendezésekben és a technológiai folyamatokban az eltérő nagyságú széndarabok viselkedése különböző. Mind a szénfeldolgozás, mind a tüzelés technológiája általában szemnagyság szerint osztályozott, maximált nedvesség- és hamutartalmú szenet igényel. Egyes készülékeket adott szemnagyságú szénre szerkesztenek. Például a porszén egyes berendezésekben akadályozza a gázok áramlását, más helyütt viszont kizárólag porszén használható.

A szénelőkészítés célja, hogy a nyers szénből mechanikai és egyéb fizikai módszerekkel értékesebb szenet állítsunk elő. Az előkészítés műveletei az alábbiak:

aprítás, őrlés, osztályozás szemnagyság szerint,
mosás, dúsítás (hamutartalom csökkentése),
szárítás (nedvességtartalom csökkentése),
porszén darabosítása (brikettezés).

3.6.1 Aprítás, őrlés, osztályozás

A szén aprításával, illetve őrlésével a darabos szén kívánt szemnagyságúra állítható be.

A szén aprítása, őrlése fontos a gyengén kokszolható szenek korszerű előkészítésekor. Durva őrléskor a különféle sülőképességű és keménységű szénkomponensek másképp aprózódnak, ezért szétválaszthatók, és külön-külön kellő finomságúra őrlhetők. A szelektíven előkészített szénőrleményekből keveréssel viszonylag jó sülőképességű széntöltet állítható elő.

Az aprított vagy őrlt szén kívánt szemnagyságú részét osztályozással lehet elkülöníteni. A darabos szén osztályozására főleg rácsokat, az apró szén osztályozására rostákat, vibrátorokat, szitákat használnak.

A kibányászott, osztályozatlan szenet aknaszénnek nevezik. A felhasználóknak általában a következő szemnagyságú szeneket szállítják a bányászati üzemek:

darabos szén	80 mm felett
kockaszén	80–40 mm között
diószén	40–20 mm között
daraszén	20–10 mm között
porszén	10 mm alatt

3.6.2 A szén hamutartalmának csökkentése

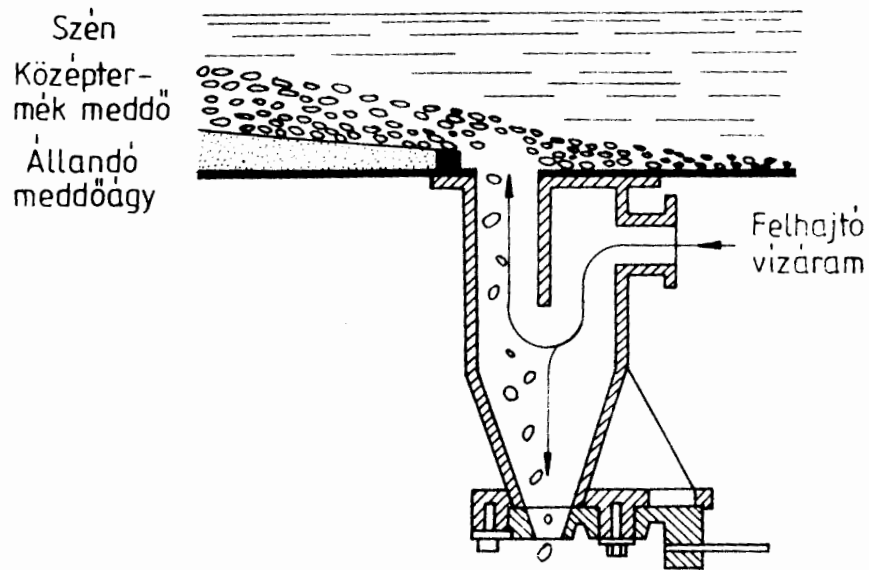
A szén hamutartalma a feldolgozáskor és az eltüzeléskor egyaránt hátrányos, mert:

- a) csökkenti a szén fűtőértékét,
- b) eltüzeléskor és elgázosításkor hőkapacitása miatt csökkenti a hasznosítható hőmennyiséget,
- c) a salak izzó állapotban való eltávolításakor hőveszteséget, továbbá munkát és költséget jelent. A salak mindig tartalmaz több-kevesebb éghető szenet is, ezért nagy hamutartalom esetén rendszerint rosszabb a tüzelés hatásfoka,
- d) a szén szállításakor jelentős többletköltséget okoz és a salak kezelési, szállítási és elhelyezési költségei sem elhanyagolhatók,
- e) jelenléte káros a kohókoksztban, mert a nagyolvasztó kapacitását csökkenti, a kokszfogyasztást növeli, rontja a nyersvas minőségét. Kísérleti adatok szerint pl. 1% hamucsökkenés – 9 és 12% hamutartalom között – a nagyolvasztó kapacitását 6,5%-kal növeli, ugyanakkor a kokszfogyasztást 2,1%-kal csökkenti,
- f) pernyeként a környezetet szennyezi ill. terheli.

A szén mosása. A vizes szénmosás lényege, hogy a szén és a víz relatív mozgása közben a nagyobb sűrűségű, sok meddőt tartalmazó szemcsék alul, a meddőben szegény szén felül helyezkedik el. Megvalósítása ülepitéssel és áramoltatással lehetséges.

Az ülepitéskor a szitára vitt szén a víz lüktető mozgásának hatására ütemesen fellazul és a szitára visszaesik, miközben a szénszemcsék sűrűség szerint rétegződnek. A tiszta szén átlagos sűrűsége 1,3, a meddő kőzeteké rendszerint 2-nél is nagyobb; a tiszta szén tehát felülre, a középtermék középre, míg a meddő alulra kerül. E célra rendszerint dugattyús ülepitőgépeket használnak. A folyamatos és egyenletes vízáramban feladott nyers szén szemcséi a lüktető hullámoktól rendeződnek, a meddő szemek közvetlenül a szita végén levő zsilip alatt hullanak ki, míg a hamuban dúsabb vagy meddővel összenőtt széndarabok, az ún. fél- vagy középtermékek a zsilip feletti buktatón a második ülepitőbe vándorolnak. A tiszta szenet a víz felül sodorja tovább. A sűrűség szerinti finomabb elkülönítés a második vagy további ülepitőkön folytatódik.

A szénmosás *áramlással* az ún. áramkészülékekben valósítható meg, amelyekben ferde vagy esetleg függőleges állandó vízáramot használnak. A szénszemcsékre egyrészt a nehézségi erő, másrészt a vízáram sodró hatása hat. A hamuban szegény, kisebb sűrűségű szénszemcsék magasabban lebegnek, a nagyobb sűrűségűek mélyebben, a meddő szemcsék pedig a talpra süllyednek,



3.1. ábra. Áramkészülék

a vízáram a legkönnyebb szemcséket sodorja tovább, és így a különféle sűrűségű részek helyileg elkülönülnek (3.1. ábra).

A legtökéletesebb sűrűség szerinti szétválasztás víznél nagyobb sűrűségű folyadékkal érhető el, mert ez esetben a szén – függetlenül a szén szemek nagyságától és alakjától – a folyadék tetején úszik, a nagyobb sűrűségű meddő leüllyed. E célra részben valódi oldatokat (pl. szerves anyagok), részben szuszpenziókat (pl. barit, magnezit) használnak.

A dúsítás *száraz úton* légszerekben végezhető. Ezek működése hasonló a dugattyús ülepítőgépekéhez, csak vízáram helyett lüktető levegőáramot használnak. Magyarországon Komlón működik légszér, amely a Dunai Vasmű koksolója részére készíti elő a szenet.

A porszén dúsítására *flotálás*kor azt a fizikai sajátságot használják fel, hogy a tiszta szén hidrofób (víztasító), míg a meddő hidrofil (könnyen nedvesedik). A könnyen nedvesedő anyagok a vízben leüllyednek, míg a rosszul nedvesíthető szén a felületi feszültség hatására a víz-levegő határfelületen helyezkedik el. A flotálás határfoka annál nagyobb, minél kisebb a szén szemcse, ezért általában a 3 mm-nél kisebb szemcsenagyságú szenet dúsítják flotálással. A flotáló fürdőbe habképző és ún. gyújtó olajat adagolnak, melyek együttesen biztosítják, hogy kaválás vagy légbefúvás hatására a szén szemcsék a légbuborékokkal a felszínre jussanak és a habban gyűljenek össze. A szenet tartalmazó habot folyamatosan lekanalazzák.

3.6.3 Nedvességtartalom csökkentése

Jelentős energiaigényessége miatt nem gyakran használt eljárás. Nagyobb nedvességtartalmuk miatt általában csak a barnakőszeneket, elsősorban a ligniteket szokták szárítani.

Kétféle szárítási eljárás terjedt el. Az egyik atmoszferikus nyomáson, a másik nyomás alatt vízgőzzel dolgozik, utóbbit ahidrálásnak nevezik.

A szárítóberendezéseket a szárítóközeg szerint gőz- és füstgázszáritókra; szerkezetük szerint tányéros, csöves, forgóhengeres, torony, lebegtetős stb. típusú szárítókra csoportosíthatjuk.

Az ahidrálást elsősorban lignitek szárítására használják. Közönséges szárításkor ugyanis először a darabos szén felülete szárad ki, amely megrepedezik, a további melegítéskor pedig a darabos lignit belsejéből kitörő vízgőz tovább aprítja a megrepedezett kérget és lepattintja azt. Ahidráláskor a szenet autoklávban vízgőz atmoszférában melegítik fel, így a felmelegedés periódusa alatt nedvesség nem távozik el. A nyomást csökkentve, a szén belülről kifelé szárad, s közben gyantás anyagok jutnak a szén felszínére, amelyek a pórusokat elzárják, így megnehezítik az újabb nedvesség felvételét. Ilyen elven működik a várpalotai *Fleissner-ahidráló*.

3.6.4 A porszén brikettezése

Háztartási célokra a porszén nem értékesíthető, ezért a porszén és a hulladékszének egy részéből briketteket préselnek. Az eljárás kétféle módon végezhető: kötőanyaggal és anélkül. A kötőanyag brikettezéskor a nyomás általában 0,5–1,0 MPa, kivételes esetben 5 MPa. Kötőanyagként szurkot, bitument vagy szulfitlugot használnak. Egyes plasztikus barnakőszén meg szárítva, megfelelő szemcseméret esetén, kötőanyag nélkül is brikettezhetők 120–150 MPa nyomással.

3.7 A szén feldolgozása

A szénfeldolgozás kémiai technológiáját az alábbi alfejezetekben tárgyaljuk:

a szén elgázosítása,

a szén kigázosítása, más néven lepárlása és

a szén „cseppfolyósítása”, azaz mesterséges motorhajtó anyagok előállítása.

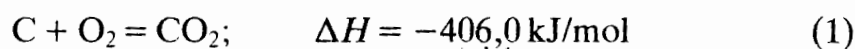
3.7.1 Szénelgázosítás

Szilárd tüzelőanyagok elgázosításán a tüzelőanyagok szerves anyagainak teljesen éghető gázzá alakítását értjük. Ezért „teljes elgázosítás” néven is említik, hogy megkülönböztessék így a kigázosítástól (lepárlástól), ahol nem salak, hanem koks marad vissza. Az elgázosításkor a szén éghető anyagát igyekszünk minél teljesebben gázzá alakítani, a szén fűtőértékét minél nagyobb mértékben a belőle keletkező gázba vinni, hogy fűtőgázt, illetve egyes esetekben kémiai szintézisekhez szintézisgázt nyerjünk.

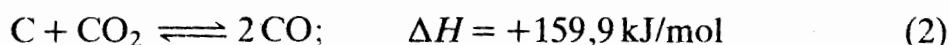
A szén elgázosításakor az izzó állapotú szén érintkezik és reakcióba lép a levegővel vagy a vízgőzzel, illetve mindkettővel. Reakciótermékként éghető gáz keletkezik és salak marad vissza.

A szén elgázosítási folyamatai – amennyiben eltekintünk mindenekelőtt a kén- és nitrogénvegyületektől – az alábbi reakcióegyenletekkel jellemezhetők:

A tökéletes égési, a CO_2 képződési reakció:



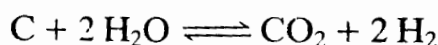
A *Boudouard*- vagy generátorgáz-reakció:



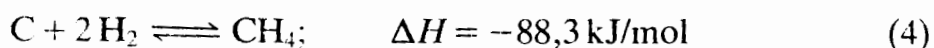
a vízgázreakció:



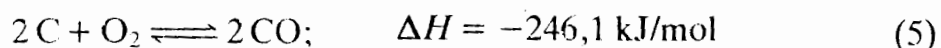
1000 °C alatti hőmérsékleten a reakció lefolyása:

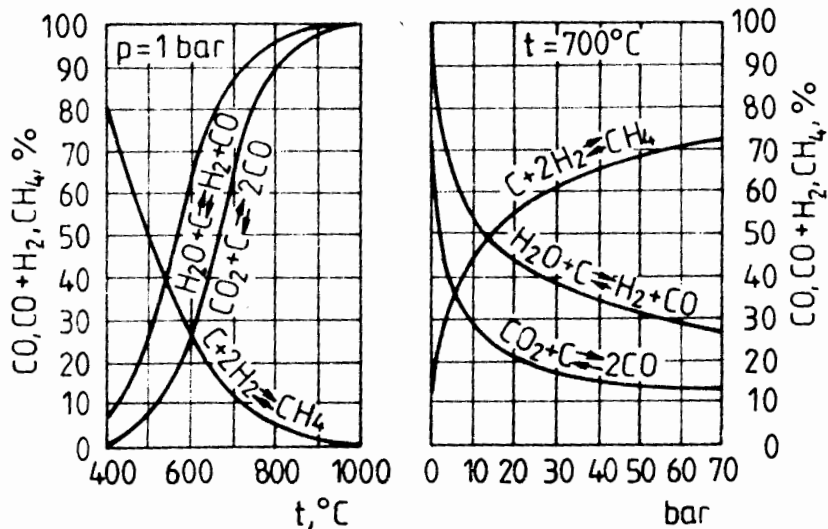


A metánképződési reakció:



Az (1) és (2) egyenletekből következik, hogy





3.2. ábra. A Boudouard-, a vízgáz- és a metánképződési reakciók egyensúlya a hőmérséklet és a nyomás függvényében

A kémiai reakciók egyensúlya a hőmérséklet és nyomás függvénye, ezt szemlélteti a 3.2. ábra. Látható, hogy a nagy hőmérséklet kedvez a vízgőz és a szén-dioxid bomlásának, a metánképződést azonban csökkenti. A nyomás hatását vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a nyomás növelése elősegíti a metánképződést és gátolja a vízgőz és szén-dioxid bomlását. Ennek következtében a termékgázban a szén-monoxid mennyisége, illetve a szén-monoxid–szén-dioxid arány csökken, a metán mennyisége pedig nő.

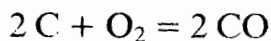
Fentiekén kívül a szén elgázosításakor kismértékben a szén le is párlódik, aminek következtében lepárlási gáz (pl. CO, CH₄, C_nH_m kátránygázok) is keletkezik, és megjelenik a termékgázban.

3.7.1.1 Generátorgáz- és vízgázgyártás

Az elgázosítást gázgenerátorokban végzik. A keletkező éghető gázt általában generátorgáznak nevezik. Ha száraz levegővel gázosítanak el, léggenerátorgázt, vízgőzös elgázosításkor vízgázt, ha mindkettővel, „kevert gázt” kapnak.

A léggenerátorgáz képződésekor első lépésben a gázgenerátor alján a szén levegővel szén-dioxiddá ég el, amely majd a második lépésben a felette levő, izzó szénrétegen redukálódik szén-monoxiddá.

A levegő összetétele mintegy 21 tf% oxigén és 79 tf% nitrogén. Ennek alapján a



generátorgáz reakcióegyenlet figyelembevételével 1 térfogat oxigénből 2 térfogat szén-monoxid keletkezik, tehát 100 térfogat levegőből 121 térfogat elméleti összetételű generátorgáz képződik. A léggenerátorgáz elméleti összetétele így 34,7 tf% szén-monoxid és 65,3 tf% nitrogén. Elméleti fűtőértéke 4350 kJ/Nm³.

A gyakorlatban a levegő mindig tartalmaz vízgőzt, ezért az elméleti összetételű léggenerátorgáz így nem keletkezik. A levegőben levő vízgőz a (3) egyenlet szerint alakul át, és megjelenik a gázban a hidrogén.

Vízgáz – amelynek elméleti összetétele 50 tf% szén-monoxid és 50 tf% hidrogén – előállításakor vízgőzt fuvatnak az izzó szénre. Ez a reakció azonban – mint a (3) egyenletben látható – endoterm, s így az előállítás csak szakaszosan (generátorgáz-gyártás és vízgázgyártás egymást váltva szakaszosan) vagy külső hőközléssel oldható meg folyamatosan. A vízgáz fűtőértéke 10 050–10 900 kJ/Nm³.

A gáz összetétele szempontjából nem közömbös, hogy kokszot, feketekőszent, barnakőszent vagy lignitet gázosítanak-e el. A koksz elgázosításakor a legkevesebb a lepárlási termék; a barnakőszent elgázosításakor bonyolultabb összetételű gázt kapunk, mert az elgázosítás mellett a gázgenerátorban, bár kis mértékben, de lepárlás is végbemegy.

A generátor reakciózónájában lejátszódó folyamatok, és ennek következtében a gázösszetétel elsősorban a szén reakcióképességétől (szemcsenagyságtól és mikrostruktúrájától), az elgázosítás hőmérsékletétől és nyomásától, valamint az érintkezési időtől és az elgázosító közegtől függnek.

Főleg barnakőszent gázosítanak el levegő és vízgőz együttes befúvatásával fűtőgáz előállítás céljából. Ezt a kevert gázt általában generátorgáznak nevezik. A különböző elgázosító eljárások termék-gázainak összetételét a 3.3. táblázat tünteti fel.

3.3. táblázat

Különböző elgázosító eljárások termékeinek összetétele

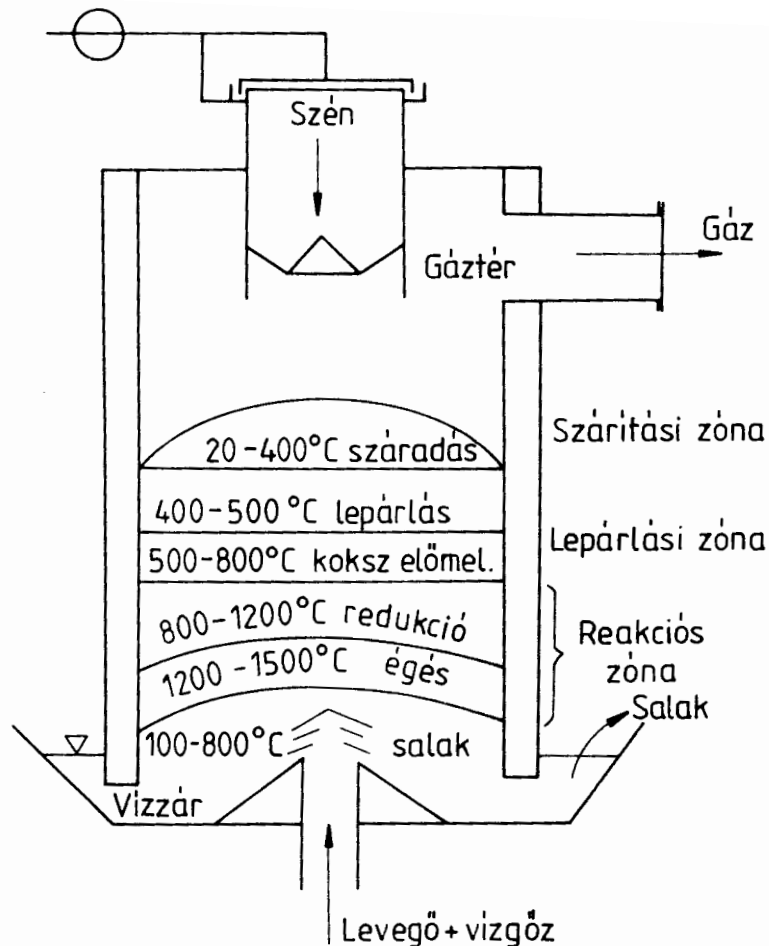
Nyersanyag	Koksz		Koksz	Barnakőszén	Barnakőszén
Elgázosító berendezés	nagyolvasztó		generátor	generátor	Lurgi-generátor
Elgázosító közeg	levegő		levegő+ + vízgőz	levegő+ + vízgőz	oxigén+ + vízgőz
Termék	„torokgáz”	„léggenerátorgáz”	vízgáz	generátorgáz (kevertgáz)	

Összetétel tf%	CO ₂ mosás után				
CO	29,7	28–33	39–43	27–30	20,0
CO ₂	–	4–1	6–3	4–7	5,0
H ₂	4,5	3–1,5	45–52	10–15	54,0
CH ₄	–	–	0,5–1,5	1–2	18,0
C _n H _m	–	–	–	0,1–0,5	0,2
N ₂	55,8	66–63	3–6	48–55	2,8
Fűtőérték kJ/Nm ³	4190	4370	10 070–10 930	5030–6720	16 800

3.7.1.2 A szénelgázosítás ipari megvalósítása, gázgenerátorok

Az egyes gázfajták előállítására és az eltérő tulajdonságú tüzelőanyagok elgázosítására különféle eljárások ill. generátorok ismeretesek. Az első generátorokat a nagyolvasztók mintájára készítették.

A közönséges gázgenerátor függőleges akna, amelyben darabos szén vagy koks halad lefelé, miközben alulról vezetik be az elgázosító közeget (levegő, O₂-ben dúsított levegő+vízgőz). A közönséges gázgenerátort ma már nem használják, de az elgázosítás folyamatának megértéséhez célszerű működését röviden ismertetnünk. Az elgázosítandó tüzelőanyagot felülről adagolják, s így az aknában a legfelső réteg frissen adagolt szén. Ezt az alsóbb rétegekből felfelé áramló forró gáz megszáritja (száritási zóna). A kiszáritott szén lejjebb csúszik, ahol a felfelé áramló gázok még forróbbak; és mivel oxigént már nem tartalmaznak, a szenet lepárolják (lepárlási zóna). Itt tehát lényegében lepárlás játszódik le, amelynek során a szénből keletkezett lepárlási gáz és kátránygőz elegyedik az alatta levő úgynevezett redukciós zónából felfelé haladó gázzal. A száritási és lepárlási zónákat együttesen előkészítő rétegnek nevezik. Az izzó félkoks innen a redukciós zónába csúszik le, ahol a felfelé áramló szén-dioxiddal és az aláfúvásból származó vízgőzdús forró füstgázzal érintkezik. A félkoks karbonja a szén-dioxidot a (2) egyenlet, a vízgőzt pedig a (3) egyenlet szerint redukálja. Minthogy ezek a reakciók endotermek, ez a zóna erősen lehűti a gázokat és a koksot. Az égési zónában a redukciós zónában el nem használt karbon ég el az aláfújt levegővel szén-dioxiddá. Ennek felső határfelületén már elfogy a levegő oxigénje, alsó határfelületén pedig a koksz karbon tartalma ég el. A redukciós és égési zónákat együttesen reakciózónának nevezik. Az



3.3. ábra. A generátor zónáiban lejátszódó folyamatok

égési zóna alatt a hűtőzóna helyezkedik el, amelyben az izzó salak előmelegíti a generátorba áramló levegőt, miközben saját maga lehül (3.3. ábra).

Jelenleg nagyipari méretekben három szénelgázosító eljárást, a csúszóágyas *Lurgi*-, a fluid- ill. örvényágyas *Winkler*- és a szállóporos *Koppers-Totzek*-eljárást használják. E három eljárás mindegyike az ún. autoterm eljárások csoportjába tartozik, ahol a szénelgázosítás hőszükségletét a szén egy részének elégetésével biztosítják. A szénelgázosító eljárások másik – jelenleg még kizárólag kísérleti fejlesztés alatt lévő – csoportjába az alloterm eljárások tartoznak. Ezekhez a hőszükségletet külső hőforrásból (pl. atomreaktorokból) biztosítják.

Az elgázosítást ma már gyakorlatilag mindenütt oxigén-vízgőz eleggyel végzik levegő-vízgőz helyett. Így az elgázosítás intenzívebb, a kapott gázok fűtőértéke nagyobb (nincs nitrogén „hígító anyag”), viszont külön oxigéngyárat kell létesíteni.

A három nagyipari eljárás főbb jellemzői a 3.4. táblázatban láthatók.

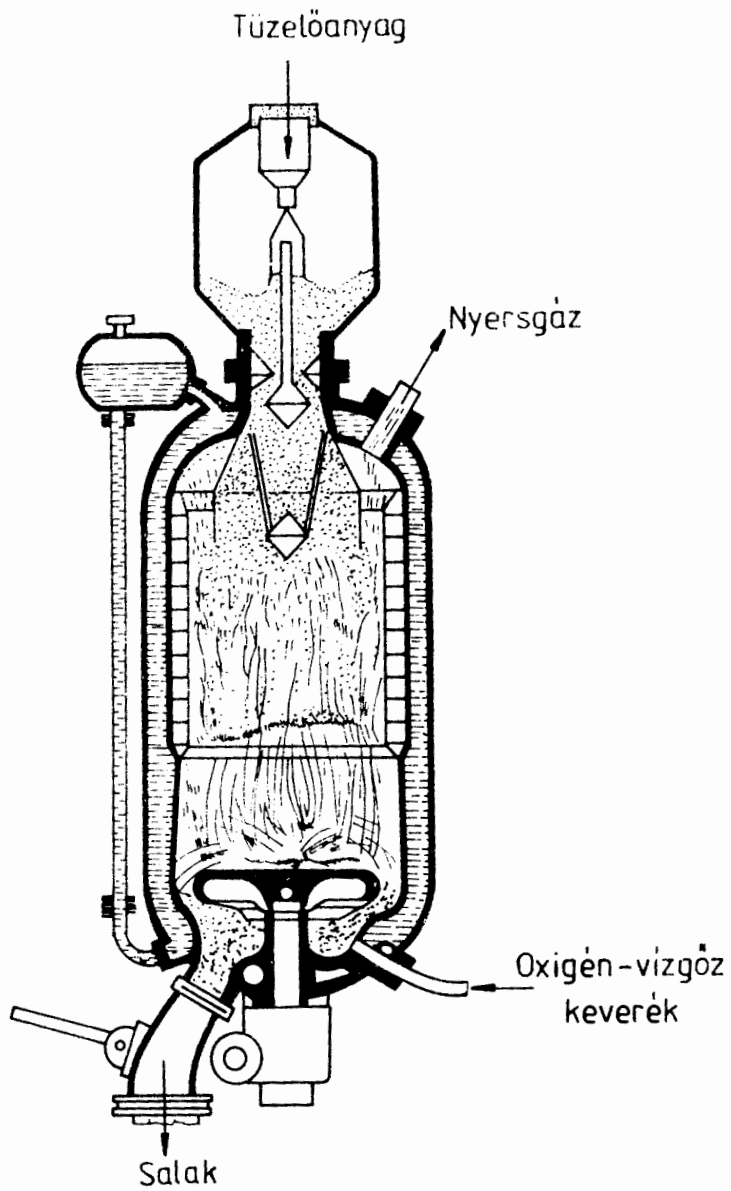
A három nagyipari szénelgázosító eljárás jellemzői

Az eljárás neve	Lurgi	Winkler	Koppers-Totzek
Reaktor (generátor) típusa	nyugvóágyas	örvényágyas	szállóporos (kihordásos)
A kiindulási szén szemcsenagysága, mm	10–30	1–10	0,1 alatt
Vízgőz/O ₂ arány, kg/Nm ³	9:1–5:1	2,5:1–1:1	0,5:1–0,02:1
A szén és az elgázosító közeg érintkezésének módja	ellenáram	kevertáram	egyenáram
A kiindulási szénrel szembeni követelmények	ne legyen erősen sülő, ne essen szét	reakcióképes legyen, ne essen szét	hamu op-ja 1450 °C alatt legyen
A gázkilépés hőmérséklete, max °C	370–600	800–950	1400–1600
Nyomás, bar	20–30	1,03	1,03
A nyersgáz összetétele, tf%			
CO+H ₂	62	84	85
CH ₄	12	2	0,1
Melléktermékek	kátrány salak gázvíz	pernye	pernye

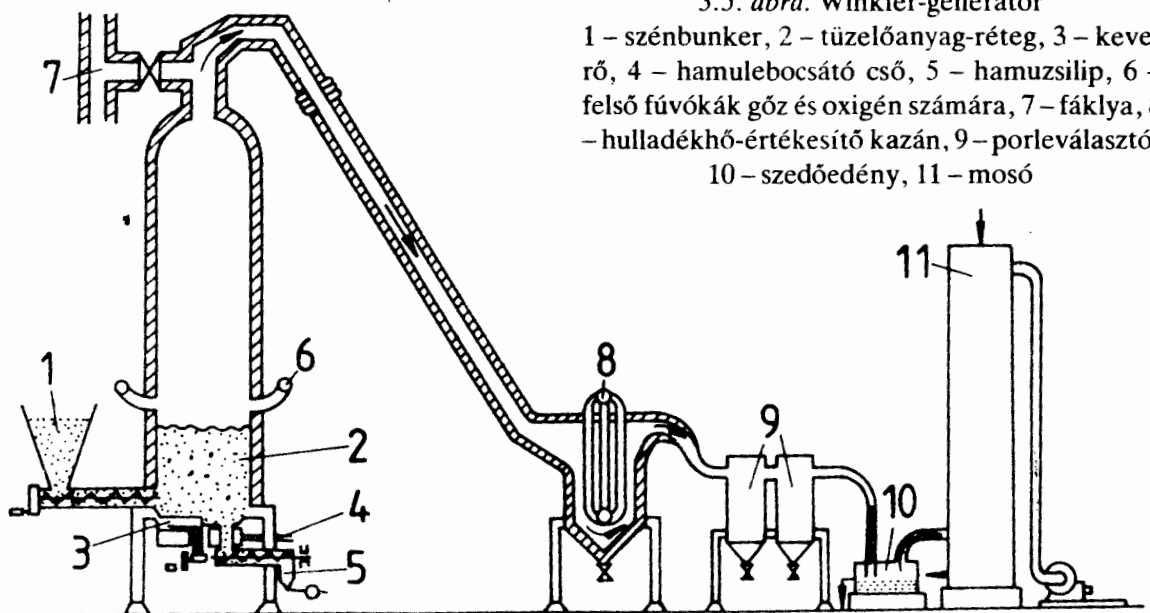
A *Lurgi-reaktort* a 3.4. ábra mutatja be. Működése elvben megfelel a közönséges gázgenerátorénak, de emelt nyomáson működő eljárás. A kapott gáz metán- és szén-dioxid-tartalma jelentős. A nyomás alatti termék-gázból a szén-dioxid vizes mosással jó hatásfokkal eltávolítható, így nagyobb fűtőértékű gáz nyerhető, mint egyéb eljárásokkal.

A *Lurgi-generátorban* a szén és az elgázosító közeg (oxigén+vízgőz) ellenáramban találkozik, ezért az elgázosodás mértéke nagy (kevés a hamuban az éghető maradék), vagyis az eljárás termikus hatása kedvezőbb, mint az egyenáramú eljárásoké.

A *Winkler-generátorban* (3.5. ábra) a felfelé áramló gázelegy lebegésben tartja a gyorsan elgázosodó szén szemcséket. Elgázosításra finomszemcséjű barnaszén-kocsz vagy 6–8% nedvességtartalmú szárított barnaköszén használható.



3.4. ábra. Lurgi-féle nyomás alatti gázgenerátor



3.5. ábra. Winkler-generátor

A Winkler-eljárásnál lényeges, hogy a kiindulási szén igen reakcióképes legyen, mert így az elgázosítást olyan viszonylag kis hőmérsékleten lehet végezni, amelyen nem áll fenn a hamu olvadásának veszélye. A hamu eltávolítása ugyanis szilárd salak ill. a gázzal magávalragadott pernye formájában történik.

A *Koppers-Totzek*-eljárás a legújabb a három eljárás közül. Az első ilyen üzem 1951-ben kezdett termelni. Az eljárás rendkívül intenzív és a kiindulási szén minőségével szemben alig támaszt igényeket. A hamu eltávolítása olvadt állapotban történik. A fejlett változatban nyomás alatt is működhet.

Az itt említett három eljárás mindegyike alkalmas akár fűtőgáz, akár szintézisgáz előállítására. A fentiekén kívül még mintegy 30 szénelgázosító eljárást ill. generátort fejlesztenek félüzemi ill. kísérleti üzemi léptékben. Ezek többségének alapelve ill. generátortípusa a *Koppers-Totzek*-eljáráséhoz hasonló.

3.7.1.3 A szén föld alatti elgázosítása

Megfelelő helyi viszonyok lehetővé teszik, hogy a szénet telephelyén, a föld alatt, számított levegőmennyiséggel elégetve nagy szén-monoxid-tartalmú gáz alakjában nyerjük ki. Több országban végeztek kísérleteket a szén föld alatti elgázosítására. Nehezen kibányászható szén esetében ez nagy megtakarítást jelent, mivel ilyenkor a szokásos bányaműveletek elmaradnak.

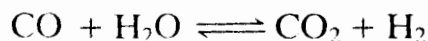
Az eljárásban a szénrétegig megfelelő furatokon nyomják le az elgázosításhoz szükséges levegőt, és a keletkező gáz más furatokon keresztül jut a felszínre, ahonnan tárolókba, illetve a felhasználási helyre vezetik. A Szovjetunióban több olyan erőmű működik, amely az így nyert gáz elégetésével termel hő- ill. elektromos energiát.

A szén föld alatti elgázosításakor a nagy előnyök mellett problémát jelent az egyenletes és megfelelően nagy fűtőértékű gázminőség biztosítása, továbbá környezetvédelmi gondok is felmerülnek. Így fennáll a talajvíz szennyezésének lehetősége, ami hosszabb távon is igen nagy veszély, továbbá hirtelen, kiszámíthatatlan talajsüllyedések is előfordulhatnak. Ezért a szén föld alatti elgázosítását csak különlegesen kedvező geológiai viszonyok esetén és lehetőleg ritkán lakott vidékeken célszerű megvalósítani.

Ismeretesek a szén biológiai elgázosítására mikroorganizmusokkal metán előállítását célzó tervek is.

3.7.1.4 A szénelgázosítás ipari helyzete, az előállított gázok felhasználása

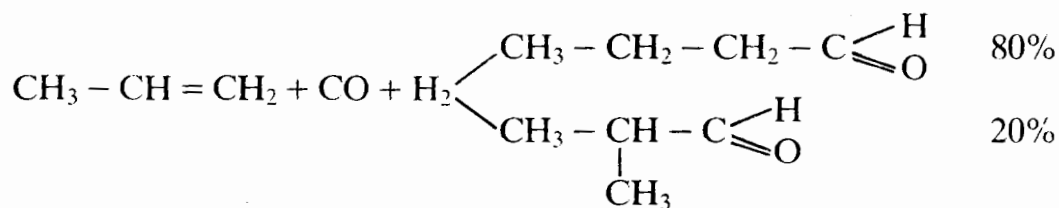
Amint korábban már említettük, a szénelgázosítás termékét fűtőgázként vagy ún. szintézisgázként lehet használni. „Szintézisgáz” névvel leggyakrabban hidrogén–szén-monoxid gázelegyet jelölünk, amelyeket metanol-, oxo- és Fischer–Tropsch-szintézis kiindulási anyagaként használnak. A szintézisgázt ammóniaszintézishez is használják, ekkor azonban szén-monoxid-tartalmát a



reakcióval átalakítják ill. nyomaiban is eltávolítják. Szintézisgázt elvileg minden karbontartalmú anyagból elő lehet állítani, de a világ legtöbb üzemében jelenleg inkább földgázból vagy esetleg kőolajpárlatokból állítják elő. Elsősorban a fejlődő országokban működik azonban néhány olyan üzem, ahol a szintézisgázt szénelgázosítással állítják elő. A legnagyobb ilyen üzemek a Dél-Afrikai Köztársaságban működnek, és *Lurgi-technológiát* használnak. A képződő szintézisgázból Fischer–Tropsch-szintézissel szénhidrogéneket gyártanak (lásd a 3.7.3.2 fejezetet).

A szintézisgáz másik fontos felhasználási területe a metanol szintézise, amelyet nagy nyomáson (25–35 MPa), 300–400 °C-on króm-oxid–cink-oxid katalizátoron vagy kisebb nyomáson (4–10 MPa), 200–220 °C-on réztartalmú katalizátorral hajtanak végre.

Fontos vegyipari szintézis az oxo-szintézis is, amely lényegében olefinek hidroformilezésével aldehideket állít elő, amelyeket azután hidrogénezéssel megfelelő alkoholokká alakítanak. Az eljárás során elsősorban egyenes szénláncú termékek képződnek. Az oxo-szintézis katalizátorai kobalt- és ródium-komplexek. Az oxo-szintézist a propilén példáján bemutatva az alábbi reakciót írhatjuk fel:



Az eddig említett szintézisek mellett több olyan ígéretes eljárást tanulmányoznak kísérleti szinten, melyek később a szintézisgáz-kémia (vagy más néven a C₁-kémia) fontos lépései lehetnek.

A szénelgázosítás gazdasági helyzetét tekintve megállapítható, hogy a szén alapú szintézisgáz gyártása inkább versenyképes a kőolajpárlatokból ill. földgázból előállított szintézisgázzal, mint a szénelgázosítással gyártott fűtőgáz a földgázzal. Igazi versenyképességről ma még a szintézisgáz esetén sem beszélhetünk.

3.7.2 Szénlepárlás (kigázosítás)

A szén lepárlásának, kigázosításának elve, hogy a szenet levegő kizárásával hevítjük, amelynek során gázt (kokszgázt, kamragázt), kokszot, kátrányt és gázvizet nyerünk. A lepárlás célja többféle lehet. Egyes esetekben feketekőszenet kokszosítunk elsősorban gáztermelés céljából, máskor kohászati koksz előállításáért, míg ismét más esetekben barnakőszeneket párolunk le főleg a kátrány kinyerése céljából. Mindhárom cél érdekében hatalmas szénfeldolgozó ipar alakult ki.

A kohászati kokszot előállító üzemeket a vaskohók mellett vagy velük egy kombinátban építették, illetve építik fel. A főtermékként kátrányt előállító kishőmérsékletű lepárlók a vegyipar és az energetika igényei alapján létesültek, de jelentőségük az ötvenes években megszűnt.

A szénlepárlást végezhetik nagy hőmérsékleten és kis hőmérsékleten.

3.7.2.1 Nagyhőmérsékletű szénlepárlás

A nagyhőmérsékletű szénlepárlás célja vagy nagy mennyiségű lepárlási gáz, vagy nagy szilárdságú kohászati koksz előállítása. Mindkét esetben egyaránt keletkezik gáz, koksz, kátrány és gázvíz, sőt a lepárló berendezések is hasonlóak, csak a termékek mennyisége és minősége eltérő. Döntő jelentősége van a kokszosításra kerülő szén minőségének. Különböző feketekőszeneket kokszosítanak és a szénminőség, továbbá a lepárlási technológia együttesen biztosítja a kívánt termékek mennyiségét és minőségét.

A nagyhőmérsékletű lepárlást mintegy 1200–1300 °C-on végzik.

Ha a szenet levegőtől elzárva hevítjük, a hőmérséklet emelésével a következő folyamatok mennek végbe. Először az illó komponensek elpárolgása kezdődik meg, a fizikailag kötött víz és gázok távoznak, de 150 °C-ig a szén lényegesen nem változik. Tovább emelve a hőmérsékletet, 200 °C körül már megkezdődik a szén kémiai bomlása és megindul a lehasadt víz, szén-dioxid, kénhidrogén, valamint szénhidrogén (kátrány) gőzök desztillációja. 300 °C körül a bomlás fokozatosan erősödik, de mintegy 350 °C-ig nagyobb karbontartalmú gőzök (kátrányalkatrészek) csak kis mennyiségben párolognak el. Legnagyobb mértékben 350–450 °C között bomlik a szén. A lepárlásnak ez igen fontos hőmérsékleti szakasza, főleg a kátrányképződés szempontjából, de a sülő szénfajták koksztermékének minősége szempontjából is. Ebben a hőmérsékleti szakaszban megy végbe a bituminitek lágyulása (az olvadó alkatrészek megolvadása). A kokszolásra kevésbé alkalmas szenek bitumene már a megolvadás előtt bomlást szenved, gázok fejlődnek, a koksz felfúvódik vagy porhanyóssá válik. 400–450 °C körül az ammónia képződése is megindul, és a gőzökkel eltávozik. 550 °C-nál a kátrányképződés megszűnik és csak gázok távoznak

(H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2). Ha a lepárlást 550–600 °C-nál szüntetik meg, félkokszt marad vissza, melynek karbontartalma nagyobb, mint a kiindulási széné. A kishőmérsékletű szénlepárlás – amelyet a következő pontban tárgyalunk – eddig a hőmérsékletig tart.

A szén 800 °C-ig történő további hevítése során előtérbe lép a hidrogénfejlődés és a kialakult kokszt zsugorodik. Ezen a hőmérsékleten a már tárgyalt elsődleges termikus bomlás mellett főként másodlagos reakciók mennek végbe. A nagy hőmérséklet hatására az alifás és naftén kátrányvegyületek aromásokká alakulnak, nagy részük pedig krakkolódnak során gázhalmazállapotú vegyületekké bomlik. A metán a $CH_4 = C + 2 H_2$ reakcióegyenlet alapján bomlani kezd és mennyisége a lepárlási gázokban csökken. Elemi szén is válik szabaddá, ami a koksztban és a kemence falán rakódik le. A bomlási és szekunder reakciók folytán a gázban hidrogén, nitrogén, ammónia, hidrogén-cianid, kénhidrogén és szén-diszulfid jelenik meg. E folyamatok miatt a gáz mennyisége erősen megnövekszik a kátránymennyiség rovására. A megmaradó kátrány az elsődlegesen keletkezett kátránnyal szemben sűrűn folyó, sötét színű és főként aromás szénhidrogénekből áll. A szerves vegyületek bomlásakor keletkező víz az izzó koksztal reagál, szén-monoxid és hidrogén képződik, amely a gáz mennyiségét növeli.

A hevítés során – a kémiai folyamatok mellett – a szén fizikai változásokon is keresztül megy. Eközben a szénstruktúra koksztstruktúrává alakul át. Mintegy 370 °C-ig a szén külsőleg teljesen változatlan marad, csupán sárgásfehér gőzök távoznak. További hőmérsékletnövelésre a szén felületén fénylő cseppek jelennek meg. Ezt követően a szén térszerűen meglágyul, a gázoktól egyes szénecskék felfúvódnak, hólyagosak lesznek és a szétfakadó hólyagokból sárgásbarna gőzök törnek elő. Nagyobb hőmérsékleten a plasztikus massa ismét megszilárdul, és 500 °C-on már kialakul a koksztszerkezet. További hevítéskor már csak illó részek távoznak, ill. másodlagosan keletkező grafit rakódik a koksztba, és a kokszt zsugorodik.

A kohászati kokszt előállítására felhasznált széntől megkívánják, hogy hamutartalma és kéntartalma kicsi legyen és nedvességtartalma se legyen 6–8%-nál nagyobb. Kívánatos, hogy a hamutartalom 7–9%-nál, a kén 2–3%-nál több ne legyen.

A kohászati kokszt előállítása megfelelő sülőképességű feketeszenet igényel. Ahol ilyen nem rendelkezik, adalékokkal, döngöléses (tömörítéses) koksztosítással, esetleg brikett koksztosítással igyekeznek a gyengébben sülő szeneket is elfogadható nyersanyaggá tenni.

A nagy hőmérsékletű szénlepárlást koksztolókemencékben, úgynevezett kamrákban hajtják végre. Kétféle kamratípus alakult ki: vízszintes és függőleges elrendezéssel.

A kokszolóberendezések – amelyeket blokkokban üzemeltetnek – részei az alábbiak:

kokszoló kamrák,
fűtőjáratok,
regenerátok,
segédberendezések.

A kokszoló kamrában párolják le a szenet, a legtöbb eljárásban szakaszosan. (A függőleges *Didier-kamrákkal* folytonos technológia is ismeretes). A lepárló kamrák és fűtőjáratok egymás mellett helyezkednek el úgy, hogy egy kamrát két oldalról fűtőfal, illetve fűtőjáratok határolnak és két oldalról generátorgázzal, torokgázzal vagy lepárlási gázzal fűtik a kamra falát.

A korszerű vízszintes lepárlókba felül adagolják a szenet, majd a lepárlás után a kamraajtókat kinyitva, oldalról gépi berendezéssel tolják ki az izzó kokszot, amelyet legtöbbször vízelárasztással hűtenek. A vízszintes szénlepárló vázlatát a 3.6. ábrán tüntettük fel.

Gáztisztítás. A kamrából távozó gázok vízgőzt, kátrányt, kén-hidrogént, naftalint, ammóniát, benzolt, fenolt, szén-diszulfidot, hidrogén-cianidot, szerves kénvegyületeket stb. tartalmaznak.

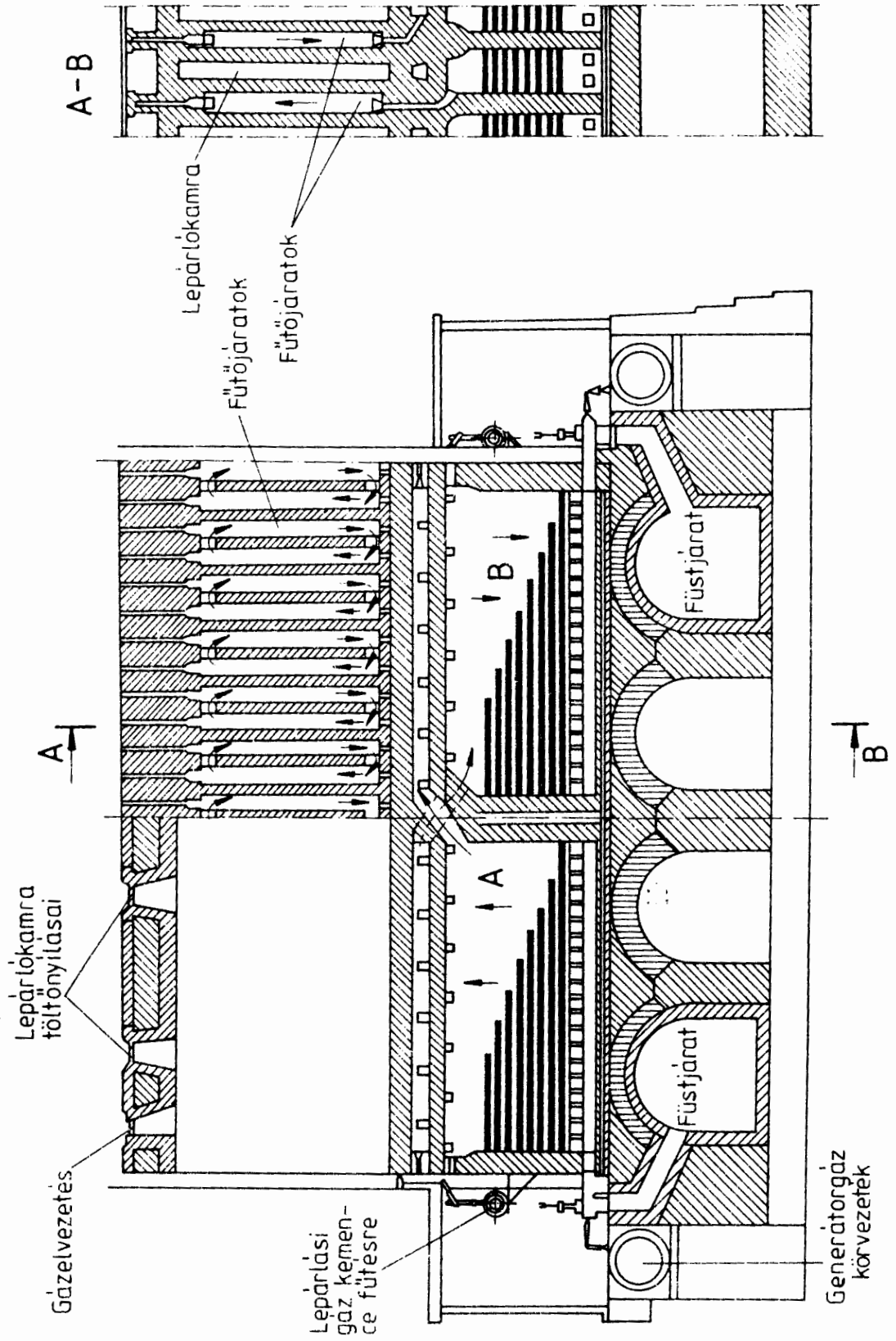
Ezeket az anyagokat a kb. 21 000 kJ/Nm³ égéshőjű gázból el kell távolítani részben azért, mert egyesek közülük értékes vegyipari alapanyagok, részben pedig azért, mert a gáz ipari célra vagy városi gázként való felhasználhatósága, illetve csövekben való elvezethetősége ezt szükségessé teszi.

A gáz hűtése. A gáz melegen (700–800 °C) hagyja el a kamrákat, s bármilyen eljárásokkal tisztítják is, először közvetlen vízbepermeteztetéssel hűtik, majd közvetett hűtőkbe vezetik.

A lehűlés következtében a kátránygőzök mindkét hűtéssel cseppfolyósodnak, de – mivel ködképződésre hajlamosak – csak egy részük válik le. A kátrányködöt a gáz a hűtőkből továbbviszi. A nyers kátrányos gázvizekből sűrűségkülönbség alapján választják el a vizet a kátránytól, amelynek feldolgozására még visszatérünk. A hűtések után a gáz hőmérséklete mintegy 30–40 °C.

A kátrány teljes leválasztására a kátrányködök ütköztetésének elvét, esetleg a centrifugális leválasztást, de leginkább az elektrosztatikus módszert használják. Utóbbi eljárásban 40–80 000 V feszültségű egyenáram segítségével a kátrányköd egyes szemcséi és a lebegő por a pólusok közt elvezetve a földelt póluson leválik. Az itt levált kátrányt az előbbieken leválasztott kátránnyal együtt dolgozzák fel.

A gáz naftalinmentesítésére szükség van, mert bár a naftalin nagy része leválik a kátránnyal együtt, a gázban maradó kis naftalinmennyiség is kiválva, a



3.6. ábra. Vízszintes szénleparító kemence

gázvezetékben eltömődéseket okoz. Olajos mosással távolítható el a benzol kimosásával együtt. Míg régebben „Standard” mosóolajat használtak, ahol a gázt fekvő henger alakú készüléken vezették keresztül, melyben keverőszerkezet biztosította a mosóolaj nagyfelületű érintkezését a gázzal, a korszerű technológia mosótornyokat használ.

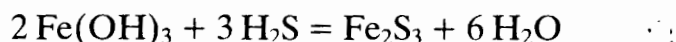
Az ammónia egy része a hűtéskor lecsapódó gázvízben oldódik, de egy része a gázban marad, és oxigén, valamint nedvesség jelenlétében korróziót okozhat. Kivonható vizes mosással és ólomlemezzel bélelt berendezésben kénsavon keresztül történő átbuborékolattal, ahol a $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ reakcióegyenlet alapján ammónium-szulfátot nyerünk. Ezzel együtt a gázban levő piridinbázisok is piridin-szulfátot képeznek, amelyből a piridin kinyerhető.

A hidrogén-cianidot az alábbiakban ismertetett vas-hidroxidos kéntelenítés folyamán az ott felhasznált vastartalmú massa berlinikék alakjában nagyrészt megköti. Ha ez a tisztítás nem elégséges, akkor ammónium-poliszulfid-oldattal mossák ki és kötik meg ammónium-rodanid alakjában.

A gáztisztítás egyik legfontosabb művelete a kéntelenítés, a kénhidrogén eltávolítása. A kén – mint ismeretes – korróziót okozó kén-dioxiddá elégve jelenik meg az égéstermékekben.

A számos kéntelenítő eljárás két csoportba osztható: *száraz kéntelenítés* és *nedves kéntelenítés*.

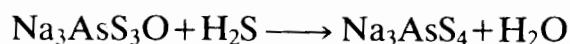
A gázt a száraz eljárásban vas (III)-hidroxid-tartalmú anyag (gyepvasérc, Lux-massa) felett vezetik el, amely az alábbi kémiai reakcióegyenlet alapján köti meg a kén-hidrogént:



Az eljárás hátránya, hogy a kén a telített masszával a hányóra kerül, bár felhasználására már több javaslat született.

Az *aktívszenes gázkéntelenítéskor* a kén is kinyerhető. A jó aktív szén tömegének 100%-át tudja kénből felvenni, amelyet ammónium-szulfidos regenerálásakor ammónium-poliszulfid alakban oldanak le.

A nedves eljárások közül az egyik legelterjedtebb módszer a nátrium-oxitioarzenátot használó *Thylox-eljárás*, amely az alábbi reakcióegyenlet szerint köti meg a kén-hidrogént:



A *kátrány feldolgozása*. A nagyhőmérsékletű lepárláskor keletkező kátrány mennyisége általában a száraz szén 3–4%-a. Az értékes melléktermékek kinyerése érdekében fontos a kátrány lehetőleg tökéletes leválasztása a kamragázból.

A kőszénkátrány csillogó, fekete, szobahőmérsékleten sűrű folyadék. Sűrűsége mintegy $1,2 \text{ g/cm}^3$. Víz tartalma elérheti az 5%-ot. A vízmentes kátrány körülbelül 45% olajat és 55% szurkot tartalmaz. A kátrány a koksoló- és világítógáz-ipar kialakulása kezdetén még nemkívánatos melléktermék volt. Jelentőségre először a múlt század második felében tett szert, amikor megindult a kátrány impregnáló olajként való alkalmazása és felfedezték a kátrányszínezékeket.

Kémiai összetétele rendkívül bonyolult. Belőle mintegy 300 vegyületet különítettek el és azonosítottak, de a jelenlevő vegyületek száma ennél nagyobb. Főleg policiklusos aromás szénhidrogének alkotják, de emellett található benne oxigéntartalmú (fenolok, krezolok, xilenolok), kéntartalmú vegyületek (tiofén, tionaftén), továbbá nitrogéntartalmú vegyületek (piridin) is.

A kátrányt desztillációval frakciókra bontják. Párlatként könnyűolajat, közepolajat, nehézőolajat, antracénolajat nyernek, míg a desztilláció maradéka a szurok. A kátránypárlatokból többek között fenolok, piridinbázisok, naftalin, antracén, fenantrén, karbazol nyerhető ki. A párlatok egy része fatelítő olajként vagy fűtőolajként használható fel.

A könnyűolajpárlat mintegy 40-50% benzolt, 6-12% toluolt, 2-5% xilolt tartalmaz, amelyek értékes aromás vegyületek. Ezeket kémiaileg tisztítják, újra desztillálják, esetleg tovább finomítják, s így nyerik a tiszta termékeket, köztük a „kristálybenzol”-t.

Ma már a kátrányipar csak kis részét fedezi az aromás szükségletnek, az aromás szükséglet nagy részét kőolajbázison állítják elő.

A szurok utépítési célokra, szigetelésre, brikettezésre, koksosítva elektrodszénként használható.

A feketekőszén-kátrány párlatok jellemzőit a 3.5. táblázat tartalmazza.

3.5. táblázat

Feketekőszén-kátrány párlatai

Párlat	Forrásponthatár, °C	Sűrűség, g/cm^3
Könnyűolaj	180-ig	0,91–0,96
Közepolaj	180–230	0,97–1,02
Nhézőolaj	230–270	1,03–1,05
Antracénolaj	270–360	1,06–1,11
Maradék (szurok)	360 felett	1,07–1,11

A gázvíz feldolgozása során az ammónia kinyerésére törekednek. Az ammónium-hidroxidot túlhevített vízgőzzel bontják meg, s így a $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióegyenlet szerint ammóniát kapunk. A sók alakjában kötött ammóniumvegyületekből mésztejjel szabadítható fel az ammónia.

A gázvizek a bennük levő szerves vegyületek (elsősorban fenolok) miatt általában közvetlenül nem vezethetők az élővizekbe, mert a halak pusztulását idéznék elő. Ezért a gázvizet vagy meg kell semmisíteni, vagy a folyóba engedés előtt tisztítani kell. A fenol megsemmisítése kémiai vagy biológiai módszerrel lehetséges. Kinyerésére extrakciót, desztillációt vagy adszorpciót használhatunk. A megsemmisítés egyik lehetősége a salakhányóra permetezés, ahol a porózus salakon elég jól oxidálódik és a talajba jutva nem zavar. A fenol eltávolítására és kinyerésére a „fenoszolván-eljárás” butil-acetátos extrakciót használ. A fenolok eltávolítása biológiai szennyvíztisztítási technológiával is megoldható.

Koksz. A nagyhőmérsékletű szénleparlás szilárd maradéka a koksz, amely felhasználható kohászati célokra, továbbá tüzelőanyagként, egyes esetekben alapanyagként (pl. kalcium-karbid-gyártáshoz, szén-monoxid-előállításához) vagy szerkezeti anyagként (szénelektrodok, töltőtestek).

Ha megfelelő kőszenet megfelelő technológiával kokszosítanak, a keletkező koksz alkalmas kohászati célokra is. A kohókoksszal szembeni követelmények fizikai és kémiai jellegűek.

Az egyes friss kokszdarabok színe szürke, csaknem ezüstsürke. A jó minőségű koksz ütésre vagy leejtve tisztán, majdnem fémesen cseng, a rosszul elkészített és gyengén sülő, kevésbé lágyuló vagy sok inert töltőanyagot tartalmazó szénből előállított kokszdarab csengése tompa.

A *fizikai jellemzők* közül a legfontosabb a szilárdság. Megkülönböztetnek darabszilárdságot és dörzsszilárdságot. A darabszilárdság annak az ellenállásnak a mértéke, amivel a koksz egyes darabjai rendelkeznek az ejtés, nyomás vagy ütés előidézte felaprózódással szemben. Ez elsősorban a repedezettség fokától, az egyes kokszdarabok belső feszültségeinek mértékétől és a kokszanyag ridegségétől függ. A dörzsszilárdság a kokszanyag szétdörzszölhetőségének mértéke; lényegileg a szerkezeti felépítés szabja meg.

Magyarországon a koksz szilárdságának meghatározására a *Micum-féle* dobpróba szolgál. A dobba bemért 40 mm feletti szemnagyságú kokszot meghatározott ideig és meghatározott sebességgel forgatják. A 40 mm-es szitán fennmaradó darabos maradék a bemért mennyiség százalékában adja a dobszilárdság értékét. A jó kohókoksz dobszilárdsága 85.

A *kémiai jellemzők* közül fontos a koksz összetétele. Kívánatos a kis illó (1–2%) és kis kéntartalom (mintegy 1%-ig). Emellett a hamutartalom se legyen 10–12%-nál nagyobb. A koksz hamun kívüli része mintegy 97–98% kARBONT tartalmaz.

3.7.2.2 Kishőmérsékletű szénlepárlás

Eredetileg a kishőmérsékletű szénlepárlás, más néven svélezés célja az volt, hogy kátrányból világítóolajat, tüzelőolajat és paraffint állítsanak elő. A kőolajtermelés fejlődése és a villanyvilágítás bevezetése azonban e célokat háttérbe szorította. A második világháború előtt és alatt ismét fellendült ez az iparág, amikor az ezen eljárással termelt kátrány, az úgynevezett öskátrány, a műbenzinyártás alapját képezte (lásd. 3.7.3 pont). Jelenleg a kishőmérsékletű lepárlás technológiájának jelentősége igen csekély.

A kishőmérsékletű szénlepárláskor a nyersanyagot, ami általában bitumen-dús barnakőszén, levegőtől elzártan 550–600 °C-ig hevítik. A szén éghető anyaga ennek során termikusan bomlik, és lepárlási termékként félkoks (más néven svélkoks), kátrány, gáz (úgynevezett svélgáz), valamint gázvíz keletkezik. A lepárlás részfolyamatait lásd a 3.7.2.1 pontban.

Az eljárással a barnakőszén bitumenes alkotórészeinek minél teljesebb ki-nyerésére, lehetőleg kis víztartalmú és pormentes kátrány előállítására, továbbá a lehetőségekhez képest minél nagyobb fűtőértékű svélgáz és könnyen-éghető, füstmentes, kis gyulladáspontú félkoks előállítására törekszünk.

Kishőmérsékletű lepárlásra azok a barnakőszének alkalmasak, amelyek szárazanyagra számítva legalább 12% kátrányhozammal svélezhetők. (Magyarországon Dorogon működött kishőmérsékletű szénlepárló).

3.7.2.3 Városi gáz

Városi gáznak a gázszolgáltatás számára mesterségesen előállított, szétosztott, csővezetéken szállított és kevert gázt nevezik. Nem meghatározott összetételű gáz, sőt ma már az elnevezés sem egyféle eljárással előállított gáz megnevezésére szolgál. A városigáz-gyárak a kőszén nagy hőmérsékletű lepárlásával állították elő és generátorgázzal és vízgázzal keverve gyártották a mintegy 17 000 kJ/Nm³ fűtőértékű gázt. Fűtőértékét és égési jellemzőit szabványok rögzítik.

Előállítása a következő gázfajták keverésével lehetséges:

- nagy hőmérsékletű szénlepárlás kamragáza,
- légenerátorgáz,
- vízgáz,
- barnakőszén nyomás alatti elgázosításával nyert gáz,
- földgáz,
- földgáz ill. cseppfolyós szénhidrogének, elsősorban benzinek vízgőzös vagy levegős bontásával előállított, hidrogént és szén-monoxidot tartalmazó gáz.

Ez utóbbi technológiának egy időben nagy jelentősége volt a városigáz szolgáltatásban, de az utóbbi időben a bontatlan földgáz a gázellátásban egyre nagyobb szerephez jut.

A szénhidrogéneket nikkel katalizátor jelenlétében bontják meg. A bontásnak két módszere alakult ki:

a) *Levegős bontás* esetében a szénhidrogéneket levegővel parciálisan oxidálják, ez a reakció exoterm. A bontó reaktorok tehát folyamatosan üzemeltethetők. Az így kapott gázban azonban kevesebb a hidrogén a szükségesnél.

b) *A vízgőzös bontás* termékéje hidrogénben dús. A reakció endoterm volta miatt a két eljárást kombinálják.

A városigáz főbb jellemzői:

Égéshő; értéke Budapesten jelenleg $20\ 900\ \text{kJ/Nm}^3$.

Égési sebesség. Valamely gáz égési sebessége a lángnak az időegységben megtett, az égési felületre merőleges irányban mért útja. Egysége: cm/s. Értéke 40 és 60 között változik.

Gázok lefúvási, vagy leszakadási nyomása az a nyomás, mellynél a láng nagy kiömlési sebessége miatt az égőkiömlőről éppen leszakad. Nyomását vízszlop-mm-ben adják meg.

Wobbe-szám: az éghető gázok energetikai jellemzője, amelyet az égéshő és a relatív gázsűrűség négyzetgyökének hányadosa ad meg. Értékhatárait szabvány írja elő.

3.7.3 A szén cseppfolyósítása

A mesterséges motorhajtó anyag gyártásának célja az, hogy kőszénből cseppfolyós motorhajtó üzemanyagokat, elsősorban benzint és gázolajat állítson elő. Két út alakult ki: a szenek, kátrányok illetve szén-olajpárlat pépek közvetlen nagynyomású hidrogénezése, amely a molekulák tördelésével és hidrogén felvételével alakítja ki a nyersolaj vegyületeihez hasonló molekulaszerkezetet; továbbá a közvetett út, amely a szenek elgázosítása útján nyert szén-monoxid-hidrogén gázelegyből szintézissel állítja elő a különféle móltömegű szénhidrogéneket. A közvetett út egyik alapvető változata a *Fischer-Tropsch*, ill. az *Arge-szintézis*, másik változata a *Mobil-eljárás*. Ez utóbbi szerint a szén-monoxidot és hidrogént tartalmazó gázelegyből (szintézisgáz) először metanolt állítanak elő, majd ebből zeolit katalizátorral gyártanak benzint.

A mesterséges benzinyártást a két világháború közötti időben Németországban és Japánban valósították meg a háborús előkészület érdekében, tekintettel arra, hogy ezek a hatalmak nem rendelkeztek elegendő kőolajjal. A mesterséges motorhajtó anyagok mintegy 50–80%-kal drágábbak az ásványolajból nyert termékeknél. Ezért ma nem építenek nagynyomású hidrogénező üzemeket, új *Fischer-Tropsch-szintézis* üzemeket pedig egyedül a Dél-afrikai Köz-

társaságban építettek, itt is elsősorban politikai megfontolások alapján. A meglévő hidrogénező üzemekben is megszüntették a szén közvetlen hidrogénezését. Az üzemek egy részében barnaszén svélkátrányt hidrogéneznek és az egyidejűleg keletkező félkokszból gyártják a hidrogént. Más hidrogénező üzemek jelenleg kőolajlepirási maradványolajokat dolgoznak fel.

A mesterséges motorhajtó anyag gyártás jelenleg általában nem gazdaságos, és ezért nincs is nagy gazdasági jelentősége. Az eljárások kidolgozása során elért tudományos felfedezések azonban jelentősen hozzájárultak olyan technológiák kidolgozásához, melyeket ma is elterjedten használnak (pl. aromatiszáló eljárások, hidrogénező finomítás stb.). A hidrogénezés technológiája nagy jelentőségűvé vált a korszerű kőolaj-feldolgozó iparban.

A Föld jelenleg ismert széntartalmakai nagyobbak az ismert olaj-előfordulásoknál, ezért lehetséges, hogy a fenti eljárások a jövőben még ismét jelentőségre tesznek szert, és a motorhajtó anyagok előállítása terén a szén előtérbe kerül. A mesterséges motorhajtó anyag gyártás gazdaságosságát alapvetően a mindenkori kőolaj/szén arány határozza meg.

3.7.3.1 Széncseppfolyósítás hidrogénezéssel

Ha a különböző tüzelőszereket a szilárd halmazállapotú kőszéntől a cseppfolyós halmazállapotú motorhajtó anyagokon keresztül a gázhalmazállapotú metánig megvizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy a kőszéntől a metánig az átlagos molekulatömeg csökken, a relatív hidrogéntartalom nő. A sorozaton belül, amelyet a 3.6. és 3.7. táblázat szemléltet, a szén és a motorhajtásra alkalmas tüzelőszerek közötti döntő különbség a hidrogéntartalom. Ezért kézenfekvő,

3.7. táblázat

3.6. táblázat			Néhány tüzelőszer hidrogéntartalma karbontartalmának tömegszázalékában	
Néhány tüzelőszer átlagos molekulatömege és C-atomszáma			Megnevezés	tömeg%
Tüzelőszer	Moltömeg	C-atomszám		
Kőszén	5000		Feketekőszén	6,5
Kőolaj	400	28	Barnakőszén	8,7
Gázolaj	200	14	Kőolaj, hidrogénben szegény	12,7
Világítóolaj	150	11	Kőolaj, hidrogénben dús	14,5
Benzin	100	7	Fűtőolaj	12,4
Bután	58	4	Gázolaj	15,7
Metán	16	1	Világítóolaj	16,3
			Benzin	16,7
			Bután	20,8
			Metán	33,0

hogy ha a kőszén alkotó vegyületeket át tudjuk úgy alakítani, hogy a molekulatömeget csökkentjük és ezzel együtt a hidrogéntartalmat növeljük, akkor a kőszénből sikerül benzint vagy dízelolajat gyártani. A műbenzinyártás megvalósításában jelentős szerepe volt VARGA JÓZSEF műegyetemi professzornak, aki felismerte, hogy a szén hidrogénezése katalitikus folyamat és a kén nem katalizátorméreg, hanem elősegíti a szénecseppfolyósítás folyamatát.

A szénből történő benzinyártást mindaddig nem sikerült megoldani, míg fel nem ismerték, hogy a hidrogénezést több lépcsőben kell végrehajtani.

Az első lépcső az iszapfázisú vagy folyadékfázisú hidrogénezés. Ennek az a célja, hogy a szénből vagy kátrányból további feldolgozásra alkalmas 200–325 °C között átdestilláló ún. középolajat állítson elő. A második lépcső a középolaj finomító hidrogénezése. Ennek során a középolajat megszabadítják a további feldolgozás szempontjából is káros, kén-, oxigén- és nitrogénvegyületektől. A harmadik lépcső a benzinképző (krakkoló) fázis, melyben a finomított középolajat benzinné alakítják.

A folyadék- vagy iszapfázisú hidrogénezés alapanyaga kátrány vagy szén. A szenet úgy juttatják a rendszerbe, hogy a szénport 325 °C felett forró, úgynevezett nehézolajjal pépszerű pasztává keverik, mely különleges szivattyúk segítségével a folyadékokhoz hasonlóan szállítható.

A folyadékfázisú hidrogénezés során a szén és kátrány nagy molekuláit kisebb molekulákká kell „széttördelni” és egyidejűleg e molekulatöredéket hidrogénnel telíteni. 480 °C körüli hőmérsékleten 300 vagy 700 bar hidrogénnyomás mellett vas-oxid katalizátor jelenlétében a folyamat megvalósítható. A szén hidrogénezésekor 100 tömegrész szénből (hamu- és nedvességmentes állapokra számítva) és 2–6 tömegrész hidrogénből összesen maximálisan kb. 70 tömegrész olaj és szénhidrogéngáz állítható elő.

A nyersanyagokat csak középolajjá hidrogénezni nem sikerült, mert többkevesebb 325 °C felett forró nehézolaj, továbbá némi benzin és néhány százalék metán és homológjait tartalmazó gáz is keletkezik. A nehézolajat ismét vissza lehet vinni a folyamatba. A metánképződés azért káros, mert sok hidrogént fogyaszt, tehát a folyamatot úgy szabályozzák, hogy minél kevesebb metán keletkezzék.

A folyadékfázisú hidrogénezés vázlatos folyamata a következő: A katalizátorral összekevert alapanyagot hőcserélőben előmelegítik a rendszerből távozó forró termékekkel. Ezután különleges csökemencében mintegy 480 °C-ra hevítik. A helyi túlmelegedések megelőzése érdekében a kemencének nincs radiációs tere, a hevítés kizárólag konvekcióval történik meleg füstgázok segítségével. A kemencébe lépő anyaghoz hidrogént kevernek. A felhevített hidrogénnel kevert anyag több üres reaktoron áramlik át, mindig alulról felfelé és eközben az alapanyag zöme olajjá alakul, mely ezen a hőmérsékleten gázhalmozott állapotú. Az úgynevezett iszapelválasztóban a gázoktól elválasztják az iszapszerű fázisban maradt, le nem bontott nagy molekulatömegű szén- és asz-

faltvegyületeket, a benne lebegő katalizátort és esetleges szénhamut. A forró gázokat hőcserélőben, majd vizes hűtőkben lehűtik és a kondenzálódó olajokat elválasztják a feleslegben maradt hidrogéntől és a keletkezett gázoktól. A hidrogént megfelelő tisztítás után recirkuláltatják, az olajokat pedig desztillációval 325 °C felett forró nehézolajra és 325 °C alatt átdestilláló középolajra bontják. A desztilláció során a keletkezett kevés benzint is kinyerik. A fel nem tárt szén egy részét és a nehézolajat visszatáplálják, míg a 325 °C-ig átdestilláló középolajat a további feldolgozási lépésekbe juttatják.

A középolaj benzinné alakítása nagynyomású reaktorokban fixen elhelyezett kontakt katalizátor segítségével történik. Ezek a katalizátorok érzékenyek az oxigén- és nitrogénvegyületekre, ezért a benzinképzés előtt a középolajat még finomító hidrogénezéssel raffinálják. A finomító hidrogénezés során a középolaj forrasi hőmérséklete nem változik lényegesen, csupán a nitrogén-, kén- és oxigéntartalmat távolítják el ammónia, kén-hidrogén és víz alakjában.

A finomító hidrogénezés után következik a benzinképző (krakkoló) folyamat, amikor szintén nagy nyomáson, gőzfázisban, katalizátorokon (10% WS_2 derítőföld hordozón) 400–410 °C közötti hőmérsékleten alakítják benzinné a középolajat.

A nagynyomású hidrogénezés sikeres megvalósítása szempontjából nagy jelentőségű volt, hogy sikerült olyan katalizátorokat előállítani, melyek kénvegyületek jelenlétében is hatásosak (pl. FeO , WS_2 , NiS), sőt kevés kén-hidrogén jelenlétében még növekszik is aktivitásuk (ún. *Varga-effektus*).

A hidrogénezéssel előállított benzin általában kis oktánszámú, amelyet aromatiszással növelnek.

Jelenleg szén-hidrogénező nagyüzem a világon sehol sem működik, csupán négy, egyenként napi néhány száz tonna szenet feldolgozó kísérleti üzem létezik. Ezekből kettő az Amerikai Egyesült Államokban üzemelt, de kísérleti programját befejezte, kettő pedig a Német Szövetségi Köztársaságban üzemel.

A technológiai, üzemi kísérletek elsősorban a folyadékfázisú hidrogénezésre irányulnak, ugyanis mind kémiai, mind műveleti szempontból a hidrogénezés ezen első lépcsője a legérdekesebb és a legtöbb problémát felvető rész. Kémiai szempontból azért a leglényegesebb a folyadékfázisú hidrogénezés, mert a hidrogénfelvétel mintegy 3/4 része itt történik. Műveleti szempontból pedig azért érdekes ez az első lépcső, mert itt van az egész eljárás egyik legkritikusabb pontja, nevezetesen a reakciótermékek elválasztása a reakció után visszamaradó szilárd anyagtól, ami a szén hamujából, az átalakulatlan szénből és katalizátorból áll. Az elválasztást egyes eljárások szűréssel, mások centrifugálással, ismét mások vákuumdesztillációval oldják meg. A folyadékfázisú hidrogénezéskor sok műveleti nehézséget okoz a széniszappal nagy hőmérsékleten érintkező szivattyúk, szelepek és csőszakaszok kopása, és dugulásmentes üzemének biztosítása.

A hidrogénezéssel történő szénceppfolyósítás második és harmadik lépcsője, vagyis az első lépcsőben keletkezett közepolaj finomító hidrogénezése és benzinné alakítása ma már nem jelent problémát. Itt ugyanis fel lehet használni a kőolajfeldolgozásban az elmúlt 35 évben elért eredményeket is.

Ismeretesek a szén hidrogénezésének olyan változatai is, amelyeknél a hidrogénezést nem közvetlenül a hidrogéngázzal, hanem valamilyen hidrogén-átvivő oldószer (pl. dekahidro-naftalin) segítségével végzik. Ilyenkor a hidrogénezés során az oldószer dehidrogéneződik (pl. tetrahidro-naftalinná) és ezt külön lépésben kell visszahidrogénezni. A szén-hidrogénezés ezen módjait nevezzük oldószeres szén-extrakciós vagy csak egyszerűen szén-extrakciós eljárásoknak.

A technológiai fejlesztés legelőrehaladottabb állapotában az eredeti (az 1920–30-as években Németországban kifejlesztett) *Bergius-Pier eljárás* módosított változata, az ún. „*Deutsche Technologie*”, továbbá a „*H-Coal*”, az „*Exxon Donor Solvent*” és a „*Solvent Refined Coal*” elnevezésű eljárások vannak.

A 3.8. táblázatban a „*Deutsche Technologie*” alapján az NSZK-beli Bottropban működő kísérleti szén-hidrogénező üzem anyag- és energiafelhasználását, valamint termékeit mutatjuk be.

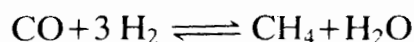
3.8. táblázat

A bottropi (NSZK) szén-hidrogénező kísérleti üzem napi anyag- és energiafelhasználása, termékei

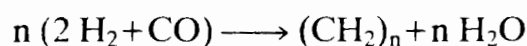
1. Anyag- és energiafelhasználás	
Szén (hamu és nedvességmentes állapotra számítva)	200 t
Hidrogén	220 000 m ³
Víz	41,2 t
Katalizátor (Fe ₂ O ₃)	4,0 t
Energia	108 000 kWh
2. Termékek	
Szénhidrogén-gáz	61,3 t
Stabilizált benzin (végforráspont 200 °C)	24,4 t
Közepolaj (200–325 °C)	68,0–74,7 t
Nehézolaj	–
Maradvány	68,6–74,3 t
3. Veszteség	
	36 t

3.7.3.2 Fischer-Tropsch-szintézis

SABATIER és SENDERENS hidrogén és szén-monoxid gázelegyet hajtott át 250 °C-ra hevített nikkel katalizátorral töltött üvegcsőn, amikor is a két gáz az alábbi reakcióegyenlet szerint metán és víz keletkezése közben reagált;



FISCHER és TROPSCH részletesen tanulmányozta a reakciót és megállapította, hogy ha a hőmérsékletet 50 °C-kal csökkentik, már nemcsak metán, hanem metánhomológok, nemcsak gáz, hanem folyékony, sőt szilárd halmazállapotú szénhidrogének is keletkeznek. A reakcióegyenlet vázlatosan az alábbi:



A nikkelnél hatásosabb katalizátornak bizonyult a 185–200 °C-on működő kobalt, sőt a vas is, amely nagyobb hőmérsékleten (200–300 °C) mozdítja elő a reakciót. A gyakorlatban főleg az utóbbit használják. Ruténium katalizátor jelenlétében szilárd, igen nagy szénatomszámú paraffinok állíthatók elő.

Fenti szintézissel nemcsak műbenzint, hanem nehezebb szénhidrogéneket, sőt a szintetikus kenőolajgyártás számára jól felhasználható folyékony paraffinokat illetve olefindús termékeket is elő lehet állítani. A műbenzinyártáshoz általában 2:1 arányú hidrogén–szén-monoxid gázelegyet használnak fel. A szintézishez szükséges gázelegyek a *Lurgi-féle* szénelgázosító eljárással állítják elő. A szintézisgáz tisztításakor ügyelni kell arra, hogy a gázban 0,2 g/100 m³ kénmennyiségnél több ne legyen. Ha olefindús termékek előállítására a cél, akkor 1:1–1,2 szén-monoxid–hidrogén gázelegy alkalmazása a legmegfelelőbb.

A szintézis nemcsak a gázkeverék komponenseinek arányával és a katalizátorokkal, hanem a nyomással is szabályozható. Kezdetben atmoszferikus nyomást használtak, később 10–30 bar nyomást, amely nemcsak készüléktérfigatmegtakarítással jár, hanem a nagyobb szénatomszámú paraffinok előállításának is kedvez. Nagyobb nyomáson (pl. 100 bar felett) azonban a katalizátorok aktivitása rohamosan csökken, fémtartalmuk fémkarbonil alakban elillan.

Jelenleg egyedül a Dél-afrikai Köztársaságban működik három *Fischer–Tropsch-szintézis* üzem, ezek azonban hatalmas vegyipari kombinátok, évente összesen mintegy 27 Mt szenet dolgoznak fel. Ez a mennyiség kb. megfelel Magyarországnak évi teljes széntermelésének.

A Dél-afrikai üzemekben a *Fischer–Tropsch-szintézis* két technológiai változatát valósítják meg. A nyugvágyas változatban 220–235 °C-on, 25 bar nyomáson végzik a reakciót. A felszabaduló hőt a katalizátorral töltött csövek közötti térben lévő nyomott víz elpárologtatásával vezetik el.

A szintézisgáz H_2/CO molaránya 1,8–2,0 körüli. Ezen változatban jelentős mennyiségű szilárd paraffin képződik, ugyanakkor a könnyű termékek mennyisége kevesebb, mint a másik, nevezetesen a fluid reaktoros változatban.

A fluid reaktorokban a szintézisgázzal együtt a katalizátor is áthalad a reakciótéren, majd ciklonokkal ellátott külön ülepitőtérben válik el. Egy-egy reaktorülepítő rendszerben 130–140 tonna vaskatalizátor cirkulál. A reaktor átmérője 2,2 m, az ülepitőé 5 m.

A reakciót 300–340 °C és mintegy 3,0 körüli H_2/CO molaránnyal végzik. A nyomás itt is hasonló a nyugvóágyas változathoz, értéke 20–30 bar. A termékben viszonylag kevés szilárd paraffin és gázolaj, de ugyanakkor sok benzin és jelentős mennyiségű olefin (etilén, propilén) van (3.9. táblázat).

3.9. táblázat

A Fischer–Tropsch szintézis termékeloszlása

Termék	Hozam az össztermék tömeg%-ában	
	Nyugvóágyas változat (Arge-eljárás)	Fluidágyas változat (Synthol-eljárás)
Metán	5	10
Etilén	0	4
Propilén	2	12
Benzin	23	30
Gázolaj	15	5
Szilárd paraffin	18	2

A Fischer–Tropsch-szintézissel előállított műbenzinek esetében is probléma az oktánszám. A reakciótermék nagyobb forráspontú párlatai viszont jó minőségű dízelolajok. A nyert paraffin értékes termék.

A Fischer–Tropsch-szintézis mint vegyipari alapanyaggyártó módszer is jelentős lehet a jövőben.

3.7.3.3 Mobil Oil eljárás

A konvencionális motorhajtó anyagok szénalapú előállításának különleges változata az, amely a metanolon keresztül vezet, és amelyet a Mobil Oil-cég fejlesztett ki.

A metanol szénhidrogénekké való katalitikus átalakítását definiált pórus-

méretű, speciális zeolitok segítségével végzik, örvényágyas reaktorban, 380–425 °C-on és 1,4–2,8 bar nyomáson. A reakció első, gyorsan lejátszódó lépésében dimetil-éter és víz keletkezik. A dimetil-étert ezt követően kismolekulájú olefinek képződése közben dehidratálják, ezekből polimerizációval, átrendeződéssel és ciklizációval nagyobb szénatomszámú olefinek és aromások keletkeznek. A zeolitok specifikus pórusmérete következtében a folyamat kb. a C₁₀-es szénatomszámmal megszakad. Végeredményképpen a metanolból 44% szénhidrogén és 56% víz képződik.