

*Transfer of the post-reaction mixture in steam methane reforming***Transfer mieszaniny poreakcyjnej
w reformingu parowym metanu**

A computer simulation of the connection of a H_2 unit processing a mixture of high-MeH natural gas and light petrol containing mainly C_5H_{12} , C_6H_{14} , and C_7H_{16} (pre-reformer) with a H_2 unit using only high-MeH natural gas as a feedstock was carried out. In the pre-reformer, hydrocarbon fractions contained in petrol were cracked to MeH. A part of the stream leaving the pre-reformer was directed to the second unit. Modeling was carried out using Aspen HYSYS software. The effect of transfer of the post-reaction mixture leaving the pre-reformer on the demand for cooling, heat and electricity was analyzed.

Keywords: hydrogen, methane, steam reforming, process simulations

Przedstawiono wyniki badań symulacyjnych połączenia wytwórni wodoru, w której przetwarzana jest mieszanina wysokometanowego gazu ziemnego i benzyny lekkiej, zawierającej w swym składzie głównie heksan, heptan oraz pentan, z wytwórnią wodoru, w której surowcem jest jedynie wysokometanowy gaz ziemny. Pierwsza z wymienionych wytwórni była wyposażona w reaktor prereformingu, w którym zawarte w benzynie frakcje węglowodorów były krakowane do metanu. Część strumienia opuszczającego reaktor prereformingu była kierowana do drugiej wytwórni wodoru. Symulację wytwórni wodoru przeprowadzono w programie Aspen HYSYS. Wykonano analizę wpływu transferowania mieszaniny poreakcyjnej opuszczającej reaktor prereformingu na zapotrzebowanie na moc chłodniczą, ciepłą i elektryczną.

Słowa kluczowe: wodór, metan, reforming parowy, symulacje procesów

Nowoczesny przemysł rafineryjny, w tym paliwowy, celem zwiększenia jakości produktów przerobu ropy naftowej wymaga stosowania procesów wodorowych, takich jak hydrokraking i hydroodsiarczanie, co oznacza duże zapotrzebowanie na wodór^{1,2}). Procesy katalityczno-wodorowe były intensywnie wdrażane w przemyśle paliwowym Europy Środkowej w latach 90. XX w.^{3,4}). Podstawowym źródłem wodoru do tych procesów jest gaz ziemny, który poddawany jest reformingowi parowemu SMR (*steam methane reforming*). Niestabilny rynek gazu ziemnego postawił rafinerie przed problemem dostarczania wodoru z innych źródeł. W przypadku zastosowania procesu prereformingu gama surowców wsadowych może być rozszerzona o lekkie frakcje węglowodorowe, takie jak LPG i ben-

zyna lekka^{5,6}). Ze względu na wysokie i niestabilne ceny gazu ziemnego w latach 2000–2009 wszystkie inwestycje w przemyśle rafineryjnym związane z produkcją wodoru z wykorzystaniem SMR opierały się na wersji z sekcją prereformingu. Po 2009 r. ze względów ekonomicznych powrócono do produkcji wodoru metodą reformingu parowego gazu ziemnego. Obecnie, w obliczu zagrożonych od 2022 r. dostaw gazu ziemnego z Rosji, ponownie powraca się do koncepcji produkcji wodoru z lekkich frakcji węglowodorowych.

Celem badań było przeprowadzenie symulacji wytwórni wodoru i analiza wpływu transferowania mieszaniny poreakcyjnej opuszczającej reaktor prereformingu na zapotrzebowanie na moc chłodniczą, ciepłą i elektryczną.



Dr inż. Robert GRABARCZYK (ORCID: 0000-0001-5084-6328) w roku 2005 ukończył studia na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Podstaw Chemii w Instytucie Chemii Politechniki Warszawskiej. Specjalność – inżynieria i aparatura procesowa.



Dr inż. Przemysław JAROSIŃSKI (ORCID: 0000-0002-9803-4289) w roku 2017 r. ukończył studia na kierunku technologia chemiczna na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej. W 2022 r. uzyskał stopień doktora w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Jest adiunktem w Instytucie Chemii Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Chemii i Technologii Organicznej. Specjalność – kompatybilność różnych gatunków ropy naftowej.

* Adres do korespondencji:

Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, tel.: (24) 367-21-98, e-mail: robert.grabarczyk@pw.edu.pl

Table. Summary of the results of the analyzed cases

Tabela. Zestawienie wyników analizowanych wariantów

Parametr	Wariant bez transferu		Wariant z transferem	
	WW1	WW2	„dawca”	„biorca”
Strumień masy metanu kierowany do reformera, kg/h	24158	14744	23139	12573
Strumień masy metanu kierowany do reformerów, kg/h	38902		35712	
Strumień masy produkowanego wodoru, kg/h	8958	4635	8009	4038
	13593		12047	
Moc cieplna, kW	17163	5548	17163	3777
	22711		20940	
Moc chłodnicza, kW	78418	42581	81428	36281
	120999		117709	
Moc elektryczna, kW	963	498	861	434
	1461		1295	
Moc całkowita, kW	297322		272459	
Stosunek mocy całkowitej do strumienia masy produkowanego wodoru, kW/kg	21,87		22,62	

Część badawcza

Modelowanie i symulacje komputerowe

Wykonano model matematyczny 2 wytwórni wodoru typu SMR. Pierwsza z nich (WW1), wyposażona w sekcję prerreformingu i będąca tzw. dawcą, jest zasilana wysokometanowym gazem ziemnym w ilości 1,5 t/h o zawartości 98% mas. metanu oraz benzyną lekką w ilości 28,5 t/h, w skład której wchodzi *n*-heptan, *n*-heksan, *n*-pentan oraz *i*-pentan. Druga wytwórnia wodoru (WW2) zasilana jest jedynie wysokometanowym gazem ziemnym w ilości 10 t/h. Model matematyczny wykonano w programie Aspen HYSYS⁷⁾ z wykorzystaniem równania stanu Penga i Robinsona. Celem modelowania oraz dalszych badań symulacyjnych było określenie wpływu częściowego transferu mieszaniny poreakcyjnej opuszczającej reaktor prerreformingu z wytwórni „dawcy” do drugiej wytwórni wodoru, tzw. biorcy, na zużycie energii. Uproszczony schemat modelowanych wytwórni przedstawiono na rysunku.

Część strumienia mieszaniny poreakcyjnej „dawcy” (11,5 t/h, linia przerywana na rysunku) opuszczającego reaktor prerreformingu skierowano do jednostki „biorcy” w miejscu dostrzyku pary wodnej bezpośrednio przed reformerem WW2. Przed każdym reformerem i prerreformierem stosowano 3-krotny nadmiar strumienia dostrzyku pary wodnej w stosunku do

strumienia masy metanu kierowanego do danego reaktora. Stworzony model matematyczny zawiera także sekcję odsiarczania wsadu, reaktor konwersji tlenu węgla do ditlenku węgla, sekcję schładzania mieszaniny poreakcyjnej oraz jednostkę oczyszczania gazu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA). Wzbogacony wodór, o czystości 99,99% mas., jest kierowany do procesu poprzez wtłoczenie go do pierścienia wodorowego, natomiast gaz resztkowy spalany jest w piecach celem uzyskania ciepła procesowego lub dopalany w pochodniach, zależnie od prowadzonej szarży produkcyjnej.

Wyniki badań i ich omówienie

Kompleksowy model wytwórni wodoru pozwolił odwzorować pracę rzeczywistej instalacji produkcyjnej. Model numeryczny uważa się za zwalidowany, jeśli różnica między wynikami pomiarów rzeczywistych oraz uzyskanych numerycznie jest mniejsza niż 10%⁸⁾. Przeprowadzona walidacja utworzonego modelu poprzez porównanie uzyskanych wyników z parametrami procesowymi rzeczywistej instalacji przemysłowej w pełni potwierdza spełnienie tego warunku.

W tabeli zestawiono wyniki otrzymane w symulacji komputerowej. Zapotrzebowanie na moc cieplną i chłodniczą oraz zapotrzebowanie na moc elektryczną do napędu maszyn przepływowych uzupełniono o podstawowe strumienie masy: metanu kierowanego do reformerów oraz



Mgr inż. Paweł MASZTAKOWSKI (ORCID: 0000-0002-7604-5104) w roku 2020 ukończył studia na kierunku technologia chemiczna na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej. Od 2021 r. kontynuuje naukę na studiach doktoranckich na Politechnice Warszawskiej. Zawodowo związany z Zakładem Produkcyjnym Orlen SA w Płocku. Specjalność – technologia produktów naftowych.



Dr hab. inż. Adam SADOWSKI (ORCID: 0000-0002-8608-5118) w roku 1999 ukończył studia na kierunku zarządzanie i marketing na Wydziale Organizacji i Zarządzania Politechniki Łódzkiej. Stopień doktora nauk ekonomicznych uzyskał w 2001 r., a stopień doktora habilitowanego w 2012 r. Pracuje na stanowisku profesora uczelni na Wydziale Zarządzania Uniwersytetu Łódzkiego, pełniąc funkcję dyrektora Centrum Zarządzania Operacjami i Sieciami Wartości. Specjalność – logistyka.

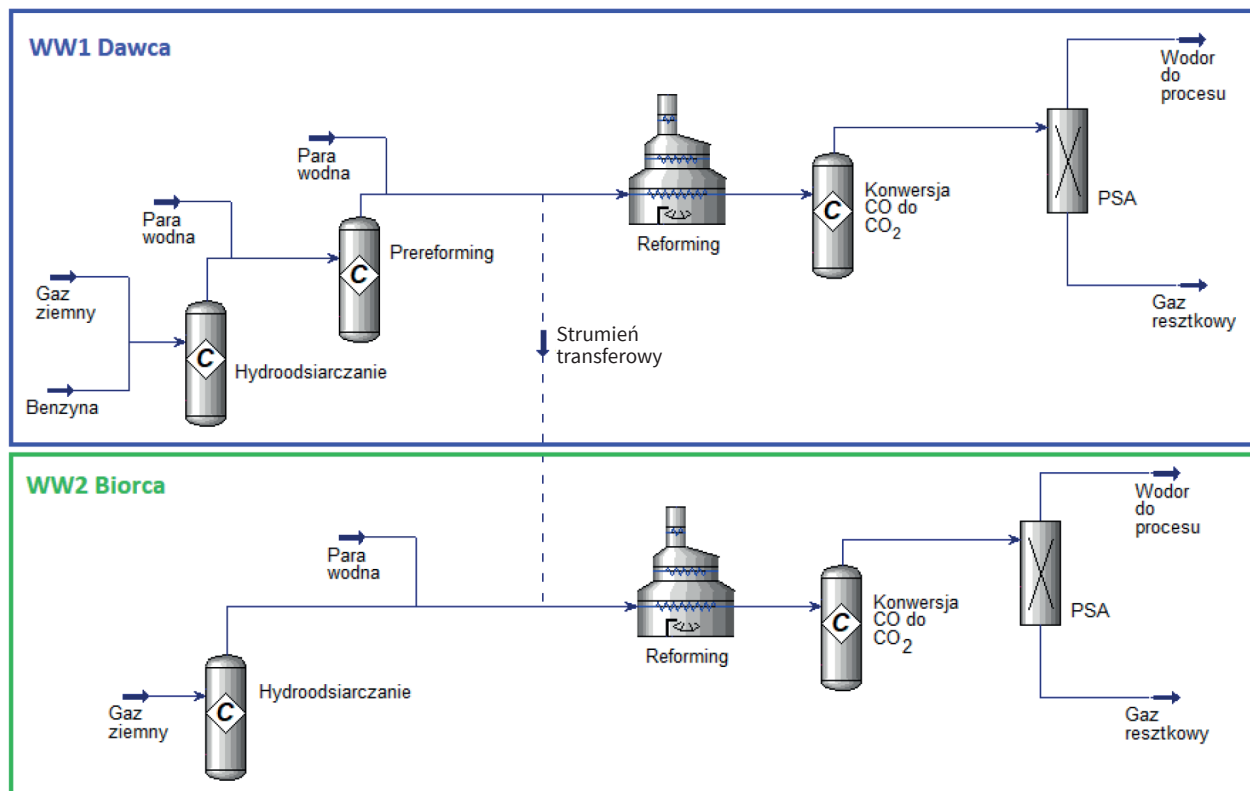


Figure. Simplified scheme of the connection of the "donor" and "recipient" H_2 units
 Rysunek. Uproszczony schemat połączenia wytwórni wodoru „dawcy” i „biorcy”

produkowanego wodoru. Zapotrzebowanie na moc cieplną WW1/dawcy w obydwu wariantach, czyli w przypadku braku transferu oraz z transferem, było takie samo i wynosiło 17163 kW. Transfer strumienia poreakcyjnego nie wpływał na funkcjonowanie podgrzewaczy w tych układach, natomiast transfer mieszaniny poreakcyjnej z układu dawcy do biorcy powodował, że strumień masy produkowanego wodoru ulegał zmniejszeniu z 38902 do 35712 kg/h. Było to spowodowane mniejszą sprawnością reformingu parowego produktów prereformingu benzyny lekkiej niż reformingu samego gazu ziemnego. Należy również zauważyć, że stosunek mocy całkowitej do strumienia masy produkowanego wodoru dla wariantu odpowiednio bez transferu i z transferem wzrósł o 3,4%, z 21,87 do 22,62 kW/kg H_2 .

Podsumowanie

Stwierdzono, że wariant z transferem mieszaniny poreakcyjnej należy wykonywać jedynie w bardzo specyficznych warunkach. W przypadku wysokich cen lub drastycznego zmniejszania się zapasów gazu ziemnego rozwiązanie z trans-

ferem może pozwolić zaoszczędzić do kilku ton gazu ziemnego na dobę. Należy pamiętać, że aby ten transfer mógł być zaimplementowany, spełnionych musi być wiele warunków. Najważniejszym z nich jest praca instalacji produkcyjnych poniżej obciążenia nominalnego. Niemożliwe jest, aby sumarycznie dwie wytwórnie wodoru produkowały maksymalną ilość wodoru w wariantcie transferowym. To ograniczenie może również powodować nieopłacalność zastosowania przesyłania mieszaniny poreakcyjnej. Poza tym należy podkreślić, że przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić tylko słuszność koncepcji transferu od strony energetycznej i wydajności produktu końcowego, czyli wodoru kierowanego do pierścienia. Aby potwierdzić całkowitą słuszność i opłacalność rozwiązania, należy dokonać pełnej analizy techniczno-ekonomicznej, co będzie kierunkiem dalszych badań.

Otrzymano: 12-10-2024

Zrecenzowano: 19-11-2024

Zaakceptowano: 22-11-2024

Opublikowano: 20-12-2024

LITERATURA

- [1] M. Paczuski, A. Lorek, M. Przedlacki, *Technologia produktów naftowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2024.
- [2] J. Surygata (red.), *Vademecum rafinera. Ropa naftowa, właściwości, przetwarzanie, produkty*, WNT, Warszawa 2006.
- [3] W. Molle, E. Wever, *GeoJournal* 1984, **9**, nr 4, 421.
- [4] Dyrektywa 98/70/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 1998 r. odnosząca się do jakości benzyny i olejów napędowych oraz zmieniająca dyrektywę Rady 93/12/EWG, *Dz.U. UE* L 350 z 28.12.1998.
- [5] B.J. Cromarty, K. Chlapik, D.J. Ciancio, 1993 NPRA Annual Meeting, March 21–23, 1993, San Antonio, Texas, Technical Paper 136W/033/1/REF.
- [6] A.M. Aitani, *Int. J. Hydrog. Energy* 1996, **21**, nr 4, 267.
- [7] www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-hysys, dostęp 15 września 2024 r.
- [8] W.L. Oberkamp, T.G. Trucano, *Nuclear Eng. Design* 2008, **238**, nr 3, 716.



Dr hab. inż. Jacek WERNIK (ORCID: 0000-0003-4270-8915) w roku 1997 ukończył studia na kierunku mechanika i budowa maszyn na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej. Stopień doktora nauk technicznych uzyskał w 2005 r., a doktora habilitowanego w 2018 r. na Wydziale Mechanicznym Politechniki Koszalińskiej. Pracuje na stanowisku profesora uczelni w Instytucie Inżynierii Mechanicznej Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Podstaw Technologii i Konstrukcji Maszyn. Specjalność – maszyny i urządzenia przemysłu chemicznego i spożywczego.