

Aleksander KARCZ\*

## Gaz koksowniczy jako surowiec do produkcji wodoru

**STRESZCZENIE.** Gaz koksowniczy zawierający około 60% wodoru oraz znaczne ilości węglowodorów, z których na drodze reformingu można pozyskać dodatkowe ilości wodoru, stanowi potencjalnie jedno z ważniejszych źródeł otrzymywania wodoru. W artykule zostały przedstawione dwa warianty technologiczne produkcji wodoru z gazu koksowniczego. W pierwszym założono pozostawienie dotychczasowej klasycznej technologii chłodzenia i oczyszczania gazu koksowniczego, a następnie otrzymywanie wodoru z gazu nadmiarowego i smoły koksowniczej. W wariantcie drugim zaproponowano schemat technologiczny umożliwiający zwiększony uzysk wodoru poprzez kompleksowy reforming węglowodorów zawartych w surowym gazie koksowniczym.

**SŁOWA KLUCZOWE:** gaz koksowniczy, wodór

### Wprowadzenie

Wodór jako potencjalnie perspektywiczny nośnik energii może być pozyskiwany przy zastosowaniu następujących technologii:

- ✧ reforming gazu ziemnego,
- ✧ elektroliza wody,
- ✧ metody biochemiczne,

---

\* Prof. dr hab. inż. — Wydział Energetyki i Paliw AGH, Kraków.

- ✧ zgazowanie węgla,
- ✧ separacja wodoru z gazów przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem gazu koksowniczego.

Ostatni z wymienionych wariantów, w sytuacji gdy w produkowanym rocznie w Polsce gazie koksowniczym znajduje się około 2,5 mld m<sub>N</sub><sup>3</sup> wodoru jest na tyle znaczący, że uzasadniona wydaje się być analiza możliwości wykorzystania tego surowca do pozyskania wodoru.

## 1. Charakterystyka gazu koksowniczego

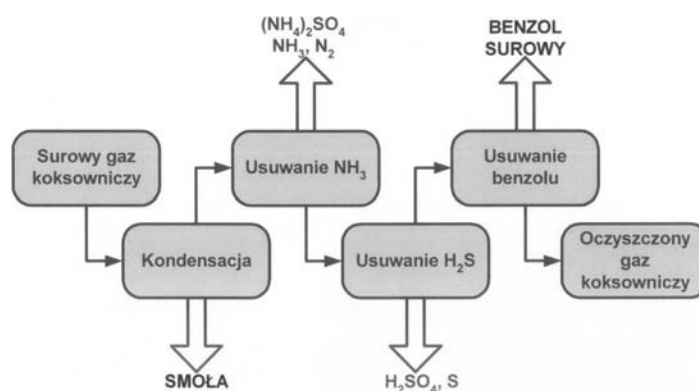
Gaz koksowniczy jest ubocznym produktem procesu koksowania powstającym przy wytwarzaniu koksu. Opuszczający przestrzeń roboczą reaktora (komorę koksowniczą), w którym jest prowadzony proces koksowania nosi nazwę „surowego gazu koksowniczego” i zawiera składniki zestawione w tabeli 1.

W klasycznej, powszechnie stosowanej technologii koksowania węgla kamiennego (rys. 1), bezpośrednio po opuszczeniu komory koksowniczej gorący gaz o temperaturze przekraczającej 700°C jest chodzony natryskiem wodnym w tzw. osprzęcie odbieralnika (znajdującym się na sklepieniu baterii koksowniczej) do temperatury około 90°C. Dalsze chłodzenie gazu następuje w chłodnicach wstępnych – przeponowych do temperatury

TABELA 1. Skład surowego gazu koksowniczego

TABLE 1. Composition of raw coke oven gas

Lp.	Składnik	g/m <sup>3</sup>	Lp.	Składnik	g/m <sup>3</sup>
1.	Wodór, H <sub>2</sub>	45–54	12.	Benzen i homologi	30–40
2.	Metan, CH <sub>4</sub>	170–210	13.	Smoła	100–125
3.	Tlenek węgla, CO	63–88	14.	Para wodna (pirogenetyczna)	70–130
4.	Ditlenek węgla, CO <sub>2</sub>	39–59	15.	Para wodna (z wilgoci węgla)	260–340
5.	Azot, N <sub>2</sub>	50–125	16.	Amoniak, NH <sub>3</sub>	6–10
6.	Tlen, O <sub>2</sub>	6–10	17.	Cyjanowodór, HCN	1–2
7.	Etan, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13–26	18.	Pirydyna i homologi	1–3
8.	Eten, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13–26	19.	Siarkowodór, H <sub>2</sub> S	7–12
9.	Propen, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	10–12	20.	Organiczne związki siarki	ok. 1
10.	Etin, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1–2	21.	Fenol i homologi	2–4
11.	Naftalen, C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	9–12	22.	Chlorki	ok. 1



Rys. 1. Ogólny schemat klasycznej technologii oczyszczania gazu koksowniczego

Fig. 1. General diagram of coke oven gas cleaning

25–30°C. Ponieważ w obu etapach chłodzenia wydzielają się kondensaty smoły i wody, ten węzeł technologiczny ciągu gazowego nosi nazwę kondensacji, a jego produktem jest smoła. Dalsza obróbka gazu polega na usunięciu niepożądanych składników takich jak amoniak i siarkowodór oraz wydzieleniu benzolu. Skład objętościowy oczyszczonego tymi sposobami gazu koksowniczego przedstawia się następująco [% obj.]:

H <sub>2</sub>	– 53–60
CH <sub>4</sub>	– 23–28
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	– 2–4
CO	– 6–10
N <sub>2</sub>	– 3–8
O <sub>2</sub>	– < 1

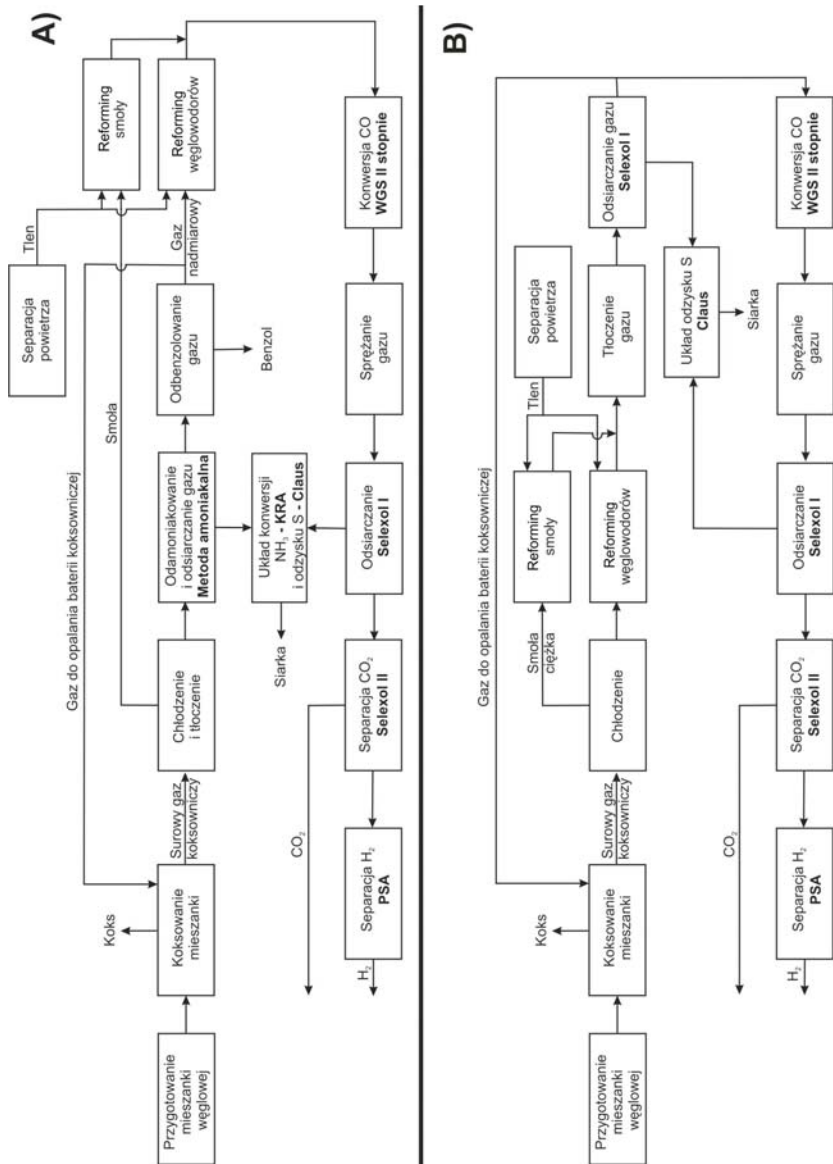
natomiast pozostałe w nim główne zanieczyszczenia w zależności od zastosowanych sposobów oczyszczania mieszczą się w przedziałach [g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>]:

smoła	– 0,02–0,10
siarkowodór	– 0,02–0,50
amoniak	– 0,003–0,03

## 2. Konceptje technologiczne pozyskiwania wodoru z gazu koksowniczego

Przy planowaniu ciągu technologicznego produkcji wodoru na bazie gazu koksowniczego, najbardziej realne wydają się dwie koncepcje przedstawione na rysunku 2, a mianowicie:

- produkcja wodoru z gazu oczyszczonego standardowymi metodami,
- produkcja wodoru z gazu surowego (zawierającego produkty węglowodorowe, tj. smołę i benzol).



Rys. 2. Schematy podstawowych węzłów technologicznych układu wytwarzania wodoru:

A) z oczyszczonego gazu koksowniczego; B) z surowego gazu koksowniczego

Fig. 1. Diagrams of basic technological units of the system for producing hydrogen

A) from cleaned coke oven gas; B) from raw coke oven gas.

**Ad. A.** Pierwsza opcja ma większą szansę wdrożenia, gdyż generalnie nie narusza obecnie stosowanej technologii produkcji zasadniczego produktu koksowni czyli koksu, wykorzystując pracujące, sprawdzone w praktyce urządzenia i rozwiązania technologiczne w zakresie produkcji koksu, opalania baterii oraz chłodzenia i oczyszczania gazu koksowniczego. Około połowy gazu koksowniczego jest wówczas przeznaczony na potrzeby koksowni – przede wszystkim do opalania baterii koksowniczej (tak jak obecnie się to dzieje w większości koksowni w świecie), natomiast druga połowa strumienia gazu koksowniczego może być kierowana do wytwarzania wodoru. Surowy gaz koksowniczy byłby wówczas chłodzony i oczyszczany przy ciśnieniach zbliżonych do atmosferycznego do poziomu odpowiadającego wymaganiom technologicznym i środowiskowym (zawartość  $\text{H}_2\text{S}$  poniżej  $0,5 \text{ g/m}^3$ ,  $\text{NH}_3$  poniżej  $0,03 \text{ g/m}^3$ ). Oczyszczanie gazu z  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{NH}_3$  byłoby prowadzone najlepszą obecnie metodą wykorzystującą własny surowiec, tj. metodą amoniakalną połączoną z katalitycznym rozkładem amoniaku (KRA) oraz przetworzeniem siarkowodoru do siarki elementarnej w instalacji Clausa. Usuwanie benzolu byłoby prowadzone powszechnie stosowaną metodą absorpcyjną wykorzystującą jako absorbent olej płuczkowy. Strumień gazu byłby dzielony następnie na część kierowaną na potrzeby koksowni (głównie do opalania baterii koksowniczych) oraz nadmiarową, przeznaczoną do produkcji wodoru. Następny etap polegałby na reformingu węglowodorów zawartych w gazie nadmiarowym (głównie  $\text{CH}_4$ ). Możliwy byłby również reforming całości (lub części) wydzielonej uprzednio smoły, przy czym najbardziej uzasadnioną technologią w tym przypadku wydaje się być bezkatalityczne, wysokotemperaturowe (ok.  $1400^\circ\text{C}$ ) półspalanie w tlenie prowadzone w warunkach niewielkiego nadciśnienia. Po ochłodzeniu strumień gazu byłby kierowany do instalacji konwersji CO pracującej w dwustopniowym układzie WGS (*Water Gas Shift*) pozwalającym na skupienie entalpii chemicznej gazu w strumieniu  $\text{H}_2$  oraz koncentrację węgla zawartego w gazie w strumieniu  $\text{CO}_2$ . Proces WGS jest stosowany w przemyśle między innymi do produkcji wodoru z gazu ziemnego w syntezie amoniaku (Shoko i in. 2006), przy czym zastosowanie dwustopniowego procesu WGS umożliwia maksymalizację konwersji CO. Dalszym etapem byłoby sprężanie gazu do ciśnienia około 25 bar, a następnie jego odsiarczanie, oraz separacja  $\text{CO}_2$  i wodoru. W procesach odsiarczania i separacji  $\text{CO}_2$  celowe byłoby zastosowanie metody absorpcji fizycznej typu Selexol (Kohl, Riesenfeld 1985), pozwalającej uzyskać dużą czystość produktu. Siarkowódor uzyskiwany jako produkt odpadowy byłby przerabiany w instalacji Clausa. Ostatnim węzłem technologicznym pozyskiwania wodoru byłby układ jego separacji. Wydaje się, że do tego celu należałoby preferować proces adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA (*Pressure Swing Adsorption*) z uwagi na: wysoką czystość uzyskiwanego wodoru (powyżej 99%), niewielką stratę ciśnienia, elastyczność odnośnie do składu doprowadzanego surowca i ekonomikę produkcji (Miller, Stöcker 1989; Whysall, Ward Picio 1999)

**Ad. B.** Produkcja wodoru z surowego gazu koksowniczego opuszczającego przestrzeń komory napotyka na zasadnicze trudności, gdyż lokalizacja reformingu takiego gazu na stropie baterii koksowniczej jest w praktyce niemożliwa. Z kolei transport gazu o tym składzie i temperaturze, jak wynika z prób prowadzonych w ostatnich latach w dwóch koksowniach niemieckich z zastosowaniem tzw. gorących odbieralników, jest w praktyce nierealny (bardzo szybkie zarastanie odbieralników) (Reinke i in. 2003). Jak wykazuje

codzienna praktyka, możliwy jest natomiast transport gazu surowego do instalacji reformingu po schłodzeniu go w osprzęcie odbieralnikowym. Surowy gaz koksowniczy zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 2 byłby chłodzony w osprzęcie odbieralnika baterii do około 90°C i transportowany do reaktora reformingu węglowodorów. Wydzielona w operacji chłodzenia w osprzęcie odbieralniczym tzw. smoła ciężka mogłaby również służyć do produkcji wodoru, po uprzednim reformingu prowadzonym metodą bezkatalitycznego, wysokotemperaturowego (1400°C) półspalania w tlenie. Gaz zreformowany zawierający (% obj.): 62–70 % H<sub>2</sub>; 22–25% CO i 3–12% CO<sub>2</sub>, po ochłodzeniu w wymienniku ciepła byłby odsiarczany do poziomu wymaganego wobec opałowych gazów przemysłowych i rozdzielony na dwa strumienie, z których pierwszy służyłby do opalania baterii koksowniczej (wartość opałowa około 10,5 MJ/m<sup>3</sup>), a drugi do produkcji wodoru. Dalszy ciąg obróbki tego strumienia zawierałby identyczne operacje technologiczne jak w omawianej uprzednio opcji A, tj. produkcji wodoru z gazu koksowniczego oczyszczonego metodami klasycznymi. Jak wynika z analiz porównawczych prowadzonych przez K. Tippmra (Tippmer 1983), zastosowanie wersji pozyskiwania dodatkowych ilości wodoru na drodze reformingu całości węglowodorów zawartych w surowym gazie koksowniczym (wersja B), pozwoliłoby na zwiększenie jego ilości o około 60% w stosunku do obecnie stosowanej konwencjonalnej technologii obróbki gazu koksowniczego.

## Podsumowanie

Gaz koksowniczy w naszych warunkach surowcowych może być znaczącym źródłem wodoru. Przedstawione dwa warianty pozyskiwania wodoru z tego gazu bazują na najbardziej realnych, a równocześnie efektywnych technologiach. W oparciu o nie przewiduje się opracowanie szczegółowych schematów technologicznych poszczególnych instalacji obejmujące: podstawowe strumienie procesowe, obiegi wodne, strumienie mediów energetycznych i produktów ubocznych. Opracowane zostaną również modele procesów oczyszczania gazu koksowniczego i separacji wodoru, umożliwiające stworzenie schematów obliczeniowych służących między innymi do analiz symulacyjnych.

*Praca wykonana w ramach projektu nr N N524 2088 33*

## Literatura

- KOHL A.L., RIESENFELD F.C., 1985 – Gas purification. Gulf Publishing Company, Houston, Texas; 4th edition.
- MILLER G.Q., STÖCKER J., UOP LLC, 1989 – Selection of a hydrogen separation process. NPRA Annual Meeting, San Francisco, California.
- REINKE M., KÖHLER J., SCHUMACHER R., 2003 – Versuchsergebnisse zur Heissvorlage. Vortragseröffentlichungen Kohereitechnik, Essen.

- SHOKO E., McLELLAN B., DICKS A.L., DINIZ DA COSTA J.C., 2006 – Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies. *International Journal of Coal Geology*, nr 65, s. 213–222.
- TIPPMER K., 1983 – Möglichkeiten der Gewinnung von Wasserstoff aus Kokereigas und Anwendung bei der Kohleveredelung. *Vortragsveröffentlichungen Kohereitechnik*, Essen.
- WHYSALL M., WARD PICIO K., UOP LLC, 1999 – Selection and revamp of hydrogen purification processes. *AIChE Spring Meeting*, Houston, Texas.

Aleksander KARCZ

## Coke oven gas as raw material for hydrogen production

### Abstract

Coke oven gas containing about 60% of hydrogen and considerable amounts of hydrocarbons, from which additional amounts of hydrogen can be obtained via reforming, potentially constitutes one of the more important sources for obtaining hydrogen. The paper presents two technological variants of producing hydrogen from coke oven gas. The first one assumes retaining the current classic technology of coke oven gas cooling and cleaning, and, subsequently, obtaining hydrogen from excess gas and coal tar. In the second variant, a technological scheme is proposed which enables an increased yield of hydrogen through complex reforming of hydrocarbons contained in raw coke oven gas.

KEY WORDS: coke oven gas, hydrogen production

