

Mariusz MARKOWSKI, Krzysztof URBANIEC, Robert GRABARCZYK

e-mail: mark@pw.plock.pl

Zakład Aparatury Przemysłowej, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska, Płock

## Zapotrzebowanie energii do produkcji wodoru metodą fermentacyjną z biomasy

### Wstęp

Wiele rodzajów biomasy można przetworzyć do wodoru w procesie fermentacyjnym. W pracy rozpatrywane są dwa warianty: wytwórnia wodoru zintegrowana z cukrownią, gdzie przerabiane są buraki cukrowe oraz wytwórnia samodzielna, przetwarzająca biomase skrobiową. W pierwszym przypadku zakłada się produkcję wodoru z tzw. soku gęstego, zawierającego fermentowalną sacharozę; zapewnia to ciągłą dostępność surowca, gdyż w wielu cukrowniach sok gęsty jest magazynowany prawie przez cały rok celem wydłużenia okresu produkcji cukru. W drugim przypadku surowiec – również dostępny przez cały rok – jest wstępnie przetwarzany w celu konwersji skrobi do fermentowalnej glukozy.

Główną część wytwórni wodoru stanowi dwustopniowa fermentacja sacharozy lub glukozy. W pierwszym stopniu fermentowalne cukry przetwarzane są przez bakterie termofilne do wodoru, ditlenku węgla i kwasu octowego. W drugim stopniu kwas octowy poddawany jest dalszej konwersji do wodoru i ditlenku węgla z wykorzystaniem bakterii fototroficznych. Produkowany wodór oddzielany jest od ditlenku węgla w węźle oczyszczania gazu [1, 2]. Poniżej przedstawiono reakcje fermentacji termofilnej sacharozy (1), glukozy (2) oraz reakcję fotofermentacji kwasu octowego (2).



Fermentacja termofilna może być prowadzona w sposób ciągły, natomiast przebieg fotofermentacji zależy od światła słonecznego i wymaga realizacji okresowej; do obliczeń założono pracę fotofermentacji średnio 12 h na dobę. Współczynniki konwersji substratów do wodoru w obydwu stopniach fermentacji przyjęto w oparciu o dostępne wyniki badań eksperymentalnych: 66% dla sacharozy i glukozy oraz 67% dla kwasu octowego. Model matematyczny procesu, uwzględniający powyższe założenia, posłużył do wstępnej oceny zapotrzebowania energii do produkcji wodoru w małej skali, tj. 60 kg wodoru na godzinę.

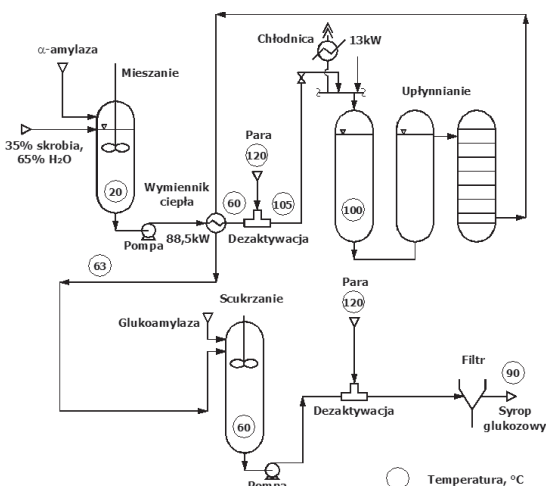
### Opis procesu wytwarzania wodoru z biomasy

Proces fermentacyjnej produkcji wodoru można podzielić na trzy następujące po sobie etapy [2]:

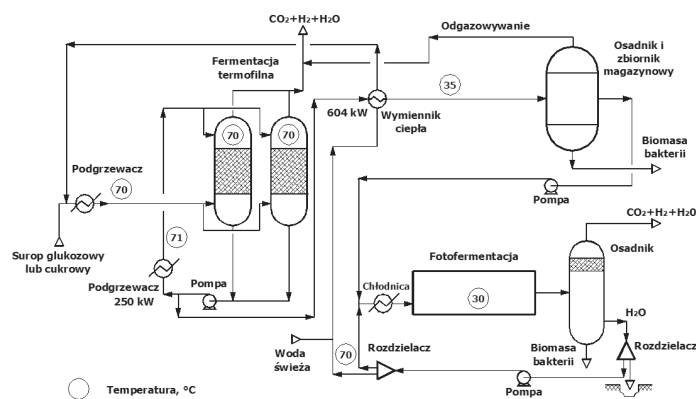
- obróbka wstępna biomasy,
- fermentacja termofilna i fotofermentacja,
- oczyszczanie gazu wodorowego.

W wytwórni wodoru zintegrowanej z cukrownią nie ma oddzielnego węzła obróbki wstępnej buraków cukrowych, ponieważ produkcja cukru obejmuje niezbędne etapy przygotowania tego surowca, tj. mycie, rozdrabnianie, ekstrakcję, oczyszczanie i zagęszczanie soku. Przyjmując, że wodór jest produkowany z soku gęstego dostarczanego z cukrowni, w obliczeniach bilansu energii wytwórni wodoru pominięto węzeł przygotowania biomasy.

W samodzielnej wytwórni wodoru z surowców skrobiowych, jak ziemniaki i oberki ziemniaczane, etap wstępnej obróbki surowca oparty jest na dobrze opanowanym i znanym procesie produkcji glukozy. Pomijając procesy mechaniczne (oczyszczanie i rozdrabnianie surowca) przyjęto, że występuje tutaj 35-procentowa wodna zawiesina skrobi, która w 100% jest przetwarzana do glukozy (Rys. 1). Po dodaniu enzymu  $\alpha$ -amylazy i wymieszaniu zawiesina jest podgrzewana i utrzy-



Rys. 1. Schemat przygotowania surowca skrobiowego w wytwórni samodzielnej



Rys. 2. Schemat technologiczny dwustopniowej fermentacji wodorowej

mywana w temperaturze 100°C w celu upłynnienia skrobi. Następnie strumień jest schładzany do temperatury 60°C i kierowany do zbiornika, w którym po dodaniu enzymu glukoamylazy następuje etap scukrzania, czyli konwersja skrobi do glukozy. Uzyskany syrop glukozowy jest podgrzewany, a następnie kierowany do bioreaktora termofilnego.

Na rys. 2 pokazano schemat węzła fermentacji dwustopniowej, który może być zasilany syropem cukrowym o zawartości 70% suchej substancji, jak i syropem glukozowym o zawartości 32% suchej substancji, uzyskany z biomasy skrobiowej. Syrop cukrowy o temperaturze 100°C jest dostarczany ze zbiornika magazynowego, a syrop glukozowy o temperaturze 90°C – bezpośrednio z węzła obróbki wstępnej biomasy.

Syrop zasilający, zarówno cukrowy jak i glukozowy, musi być rozcieńczony wodą do stężenia 50 g/l, a następnie ogrzany do temperatury 70°C. Przy takiej temperaturze bakterie termofilne przetwarzają fermentowalne cukry do wodoru, ditlenku węgla i kwasu octowego [3]. Aby zapewnić wysoką wydajność wodoru, ciśnienie w bioreaktorze powinno wynosić ok. 50 kPa.

Strumień cieczy opuszczający bioreaktor termofilny zawiera wodę, kwas octowy oraz zawiesinę bakterii fermentacyjnych. Po ochłodzeniu do temperatury 35°C ciecz przepływa do zbiornika, który stwarza warunki do sedimentacji biomasy bakterii fermentacyjnych ułatwiając dalszą ich separację; umożliwia uwalnianie wodoru rozpuszczonego w cieczy oraz magazynuje ciecz w okresach zmniejszonej przepustowości.

wości drugiego stopnia fermentacji, tj. nocą lub w pochmurne dni. Ciecz opuszczająca zbiornik jest rozcieńczana do wymaganego stężenia kwasu octowego 100 mmol/l i kierowana do fotobioreaktora, który pracuje w temperaturze 30°C. W fotobioreaktorze bakterie fototroficzne przetwarzają kwas octowy do wodoru i ditlenku węgla [4]. Ciecz opuszczająca fotobioreaktor jest mieszaniną wody procesowej, frakcji niezdanej do fermentacji oraz biomasy bakterii fototroficznych. Woda procesowa, po odseparowaniu frakcji niefermentującej, może być zwracana do obiegu i wykorzystywana do rozcieńczania strumieni zasilaających obydwie stopnie fermentacji.

Według równań stechiometrycznych, opisujących fermentację dwustopniową, w produkowanym gazie stosunek molowy wodoru do ditlenku węgla wynosi 2:1, co w przeliczeniu na ułamki masowe daje wartości 0,083 dla wodoru i 0,917 dla ditlenku węgla. Do uzyskania wodoru wysokiej czystości niezbędne jest oddzielenie ditlenku węgla. Wybór metody oczyszczania gazu wodorowego ma znaczący wpływ na zużycie energii [5]. Dla każdego z rozpatrywanych wariantów wytwórni wodoru rozpatrzono dobór najkorzystniejszej metody oczyszczania przyjmując, że produktem końcowym jest gaz o ciśnieniu atmosferycznym.

Do oczyszczania gazu wodorowego w wytwórni samodzielnej zaproponowano adsorpcję zmiennociśnieniową (VSA). W skład węzła oczyszczania wchodzi trzy kolumny pracujące okresowo przy takiej synchronizacji faz adsorpcji/desorpcji, że cały węzeł w sposób ciągły odbiera i oczyszcza gaz wodorowy. W celu zachowania kosztów oczyszczania na względnie niskim poziomie założono, że ułamek masowy wodoru w oczyszczonym gazie wyniesie 0,970, co jest wystarczające do zasilania ogniw paliwowych. W strumieniu gazu odpadowego pozostaje wtedy pewna ilość wodoru, którego strata odpowiada strumieniowi ciepła 200 kW.

Cechą charakterystyczną stosowanej obecnie technologii produkcji cukru z buraków cukrowych jest duża ilość ciepła odpadowego w postaci oparów o temperaturze nasycenia 60°C. Ciepło to może być wykorzystane przy małym koszcie związanym z instalacją dodatkowego wymiennika ciepła. Sprzyja to zastosowaniu metody oczyszczania gazu wodorowego opartej na adsorpcji w roztworach aminowych, gdyż wymaga ona głównie energii w postaci ciepła [6]. Przy takim rozwiązaniu gaz wodorowy jest kierowany do absorbera, w którym roztwór monoetanolaminy pochłania ditlenek węgla, w wyniku czego otrzymuje się wodór o wysokiej czystości. Rozpuszczalnik aminowy kierowany jest do desorbera pracującego przy ciśnieniu 16 kPa i temperaturze 55°C. Desorber jest ogrzewany ciepłem odpadowym o temperaturze 60°C, dostarczonym z cukrowni. Rozpuszczalnik aminowy zregenerowany w desorberze jest chłodzony, a następnie kierowany ponownie do absorbera.

### Ocena zużycia energii w wytwórni wodoru

Do analizy zużycia energii przyjęto stałe wartości głównych parametrów pracy wytwórni: stężeń fermentowalnych substratów w strumieniach zasilaających bioreaktory, strumieni masy, ciśnienia i temperatury. Wśród strumieni procesowych wyróżniono strumienie gorące, które należy schłodzić oraz strumienie zimne, które muszą być podgrzane. Uwzględniając różnicę temperatury niezbędną do wymiany ciepła, określono możliwości odzysku ciepła ze strumieni gorących do podgrzewania strumieni zimnych, a następnie obliczono minimalne zużycie ciepła.

Obliczenia przeprowadzono zakładając zdolność produkcyjną wytwórni wodoru równą 60 kg/h wodoru netto (tj. uzyskiwaną na wyjściu z węzła oczyszczania gazu), co odpowiada strumieniowi energii 2000 kW. Wartości temperatury początkowej i końcowej głównych strumieni procesowych przyjęto zgodnie z wymogami poszczególnych etapów procesu. Uwzględniając okresowe prowadzenie fotofermentacji przez 12 godzin na dobę przyjęto, że woda (o temperaturze 30°C) do rozcieńczania syropu przed fermentacją termofilną pochodzi ze strumienia opuszczającego fotofermentację lub jest to woda świeża. Do odzysku ciepła zastosowano wymienniki płytowe, które funkcjonują z zadowalającą efektywnością przy minimalnej różnicy temperatury równej 5 K.

Tab. 1. Zapotrzebowanie na ciepło i energię elektryczną dla wytwórni wodoru o zdolności produkcyjnej 60 kg/h

Wariant wytwórni	Samodzielna	Zintegrowana z cukrownią
Surowiec	obierki ziemniaczane	sok buraczany
Metoda oczyszczania gazu	adsorpcja zmiennociśnieniowa	absorpcja w roztworach amin
Strata wodoru, [kW]	200	–
Zapotrzebowanie na moc cieplną (120°C), [kW]	440	404
Zapotrzebowanie na moc cieplną (60°C), [kW]	–	1528
Zapotrzebowanie na moc elektryczną, [kW]	108	125

Obliczenia bilansów ciepła uzupełniono obliczeniami zapotrzebowania na energię elektryczną do napędu maszyn przepływowych. Wykorzystano dane procesowe, właściwości termodynamiczne strumieni procesowych oraz dane przemysłowe nt. typowych wartości spadków ciśnień w aparatach i rurociągach. Wyniki obliczeń bilansów energii dla rozpatrywanych układów zestawiono w tab. 1.

Metoda aminowa oczyszczania gazu wodorowego jest bardziej energochłonna od adsorpcji zmiennociśnieniowej i dlatego całkowite zapotrzebowanie energii w wytwórni zintegrowanej z cukrownią jest większe niż w wytwórni samodzielnej. Jednak pomijając zapotrzebowanie na ciepło niskotemperaturowe – pokrywane ciepłem odpadowym z cukrowni – zapotrzebowanie na ciepło o temperaturze 120°C i energię elektryczną jest podobne jak w wytwórni samodzielnej.

### Uwagi końcowe

Obliczenia zużycia energii wykonano w oparciu o uproszczony model procesu, a ponadto przyjęte wartości parametrów procesu produkcji wodoru mogą ulec zmianie, gdy będą dostępne nowe wyniki badań eksperymentalnych. Otrzymane wyniki należy dlatego traktować jako orientacyjne.

Zapotrzebowanie na energię cieplną i elektryczną w samodzielnej wytwórni wodoru może być pokryte z własnego układu kogeneracyjnego. Zapotrzebowanie na ciepło można zmniejszyć stosując katalityczne spalania wodoru reszkowego, zawartego w strumieniu gazów odpadowych.

W wytwórni zintegrowanej z cukrownią aminowy węzeł oczyszczania gazu można zastąpić węzłem adsorpcji zmiennociśnieniowej, eliminując tym samym zapotrzebowanie na ciepło niskotemperaturowe. Zmiana taka spowoduje zwiększone zapotrzebowanie na ciepło o temperaturze 120°C i nieznacznie zmniejszone zapotrzebowanie na energię elektryczną.

### LITERATURA

- [1] P. Lens, P. Westermann, M. Haberbauer, A. Moreno: Biofuels for fuel cells. Renewable energy from biomass fermentation. IWA Publishing, Londyn 2005.
- [2] P.A.M. Claassen, T. de Vrije, K. Urbaniec: Chemical Engineering Transactions **18** (2009).
- [3] W. Schnitzhofer, A. Zeidan E. van Niel, W. Ahner, P.A.M. Claassen: Referat nr 1547, Konferencja PRES'08, Praga 2008.
- [4] I. Eroglu, A. Tabanoglu, U. Yücel, E. Eroglu, M. Gündüz: International Journal of Hydrogen Energy **33** (2008).
- [5] M. Markowski, K. Urbaniec, M. Trafczyński, A. Budek, W. Wukovits, A. Friedl, M. Ljunggren, G. Zacchi: Referat nr. 1488, Konferencja PRES'08, Praga 2008.
- [6] M. Markowski, K. Urbaniec, A. Budek, W. Wukovits, A. Friedl, M. Ljunggren, G. Zacchi: Chemical Engineering Transactions **18** (2009).

### Praca współfinansowana z następujących źródeł:

- Szósty Program Ramowy Unii Europejskiej, projekt HYVOLUTION, kontrakt 019825,
- Europejski Fundusz Społeczny, projekt Program Rozwojowy Politechniki Warszawskiej.