

Eugeniusz MOLGA, Robert CHERBAŃSKI

e-mail: e.molga@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Zintegrowany proces produkcji wodoru przez konwersję metanu parą wodną z równoczesną sorpcją CO₂

Wstęp

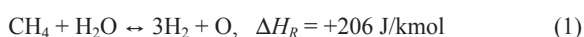
W pracy przedstawiono koncepcję produkcji bardzo czystego wodoru z jednoczesną sekwestracją CO₂ prowadzoną *in-situ* (tj. bezpośrednio w reaktorze). W proponowanym procesie wódor może być pozyskiwany w reakcji konwersji metanu (*methane steam reforming reaction*), węglowodorów lub alkoholi, a reakcja ta wspomagana jest przez prowadzoną równolegle reakcję konwersji CO z parą wodną (*water shift reaction*).

Do praktycznej realizacji tej koncepcji proponuje się zintegrowany proces adsorpcji reaktywnej [1]. W procesie tym reakcja chemiczna prowadzona jest równocześnie z sorpcją jednego z produktów tej reakcji. Usuwanie jednego z produktów ze strefy reakcji (w tym przypadku CO₂) umożliwia przesuwanie równowagi odwracalnej chemicznej reakcji w kierunku pozyskiwania produktów. Metoda ta zastosowana do pozyskiwania wodoru umożliwia wykorzystanie wszystkich zalet zintegrowanego procesu reaktywnej sorpcji – tj. uzyskiwania dużych stopni przemiany kluczowego substratu (metan, węglowodory, alkohole) oraz dużych wydajności wodoru o dużej czystości (zawartość CO mniejsze niż 50 ppm, zawartości CO₂ rzędu 150 ppm).

W tej pracy zaproponowano zastosowanie odpowiedniego sorbentu CO₂, charakteryzującego się niską ceną oraz dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w warunkach prowadzenia procesu. Umożliwi wyeliminowanie technologicznych problemów związanych z regeneracją adsorbentu i jednocześnie zapewni ograniczenie emisji tego gazu do atmosfery.

Proces adsorpcji reaktywnej

W procesie konwersji metanu parą wodną można wyróżnić trzy główne reakcje opisane następującymi równaniami stechiometrycznymi [2]:



Dwie pierwsze reakcje są silnie endotermiczne i cechują się ekspansją objętości mieszaniny reakcyjnej, dlatego ich efektywnemu prowadzeniu sprzyja wysoka temperatura i niskie ciśnienie. Ostatnia z wymienionych reakcji, konwersja CO parą wodną, jest reakcją umiarkowanie egzotermiczną, dlatego jej przebiegowi sprzyja niska temperatura. Ponieważ reakcja ta zachodzi bez zmiany objętości, ciśnienie nie ma wpływu na jej przebieg.

W powszechnie stosowanym procesie konwencjonalnym wydajność otrzymywania wodoru zwiększano poprzez prowadzenie reakcji w wysokiej temperaturze, pod niskimi ciśnieniami oraz z zastosowaniem znacznego nadmiaru pary wodnej (w ilościach od 3 do 4 razy większych od proporcji stechiometrycznych) [1]. Jednak nawet wtedy niekorzystna równowaga reakcji wymusza zastosowanie procesu dwustopniowego, charakteryzującego się znacznie różniącą się temperaturą pracy każdego stopnia (450 i 250°C).

Spośród wielu metod usprawnienia omawianego procesu, integracja reakcji konwersji z adsorpcją wydaje się bardzo obiecującą alternatywą. W rozwiązaniu tym CO jest zużywany w dodatkowej reakcji (3), a powstający w tej reakcji CO₂ jest adsorbowany. Sorpcja CO₂ umożliwia również zwiększenie konwersji metanu w reakcjach (1 i 2). Koncepcja ta doczekała się wielu zastosowań praktycznych oraz jest szeroko opi-

sana w literaturze – m.in. w syntetycznym opracowaniu [1]. Metoda ta umożliwia otrzymanie – już w reaktorze jednostopniowym – wodoru o wymaganej wysokiej czystości i z dużą wydajnością. W procesie jednostopniowego pozyskiwania wodoru podstawowym warunkiem, który musi spełniać stosowany adsorbent, jest selektywne usuwanie CO₂ w zakresie temperatury prowadzenia procesu, tj. 300–500°C, przy stosunkowo wysokiej cząstkowej prężności pary wodnej [1]. Dodatkowe wymagania, to łatwe i efektywne regenerowanie adsorbentu, odpowiednia pojemność adsorpcyjna dla CO₂ w warunkach prowadzenia zintegrowanego procesu, odpowiednio duża i porównywalna szybkość procesów adsorpcji i desorpcji, wystarczająca stabilność materiału adsorbentu w obecności pary wodnej oraz jego trwałość mechaniczna i termiczna. Stwierdzono praktyczną przydatność dwóch podstawowych typów sorbentów, które pomimo pewnych ograniczeń mogą być stosowane w omawianym procesie. Są to: zmodyfikowany dodatkiem węglanu potasu hydrotalcyt oraz sorbenty na bazie CaO [1]. Ze względu na znaczący koszt tych sorbentów muszą być one używane wielokrotnie, co wymusza stosowanie praco- i kosztocłonnej ich regeneracji.

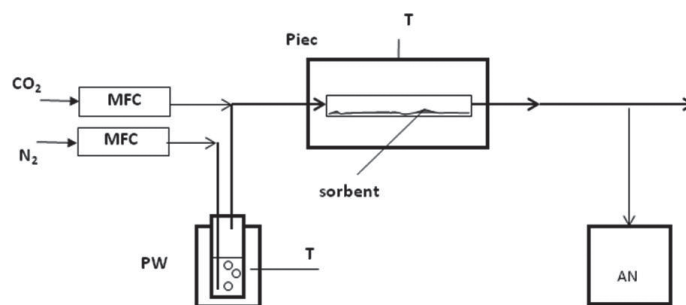
W tej pracy przedstawiono koncepcję wykorzystania w tym procesie popiołów lotnych stanowiących użyteczny odpad z elektrowni i elektrociepłowni [4].

W pracy przedstawiono wyniki doświadczalnych badań chemisorpcji CO₂ na popiołach lotnych pochodzących z pieców fluidalnych z elektrociepłowni Żerań w Warszawie (*Vattenfall Heat Poland S.A.*).

Wynik badań uzyskane z udziałem popiołów lotnych porównano z wynikami uzyskanymi z udziałem chemicznie czystego CaO, stosowanego tu jako sprawdzona substancja odniesienia.

Badania procesu chemisorpcji CO₂

Badania doświadczalne procesu chemisorpcji CO₂ prowadzono na stanowisku pomiarowym przedstawionym na rys. 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego do badań adsorpcji CO₂: MFC – regulator przepływu gazu, PW – płuczka wodna (nasycaenie strumienia azotu parą wodną), AN – analizator CO₂, T – pomiar temperatury

W każdym pomiarze prowadzonym metodą dynamiczną, sorbent umieszczano w rurce pomiarowej umieszczonej w piecu utrzymywanym w zadanej temperaturze. Nad sorbentem przepływał strumień gazu zawierający CO₂ – zawartość CO₂ w strumieniu wlotowym do rurki pomiarowej określano przez odpowiednie ustawienie regulatorów przepływu N₂ oraz CO₂, natomiast stężenie CO₂ w strumieniu wylotowym (ułamek mowy) określano za pomocą analizatora G100 produkcji *Tusnovics Instruments*. Badania procesu chemisorpcji prowadzono z udziałem CaO oraz popiołów lotnych (FA), w warunkach właściwych dla procesu adsorpcji reaktywnej – tzn. w temperaturze $T = 400\text{--}500^\circ\text{C}$ oraz pod ciśnieniem cząstkowym $p_{\text{CO}_2} = 0,3\text{--}0,7$ bar. W niektórych ba-

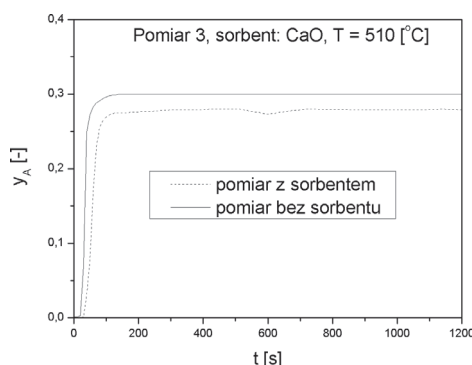
daniach proces chemisorpcji prowadzono wprowadzając do strumienia gazu parę wodną. Warunki prowadzenia pomiarów zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Zestawienie przeprowadzonych pomiarów

Lp.	Sorbent	T [°C]	y_{CO_2} [-]	y_{H_2O} [-]	Q_{N_2} [Ncm ³ /min]	m_{ads} [g]
1	CaO	511	0,3	0,0	198,0	0,81
2	CaO	417	0,3	0,0	198,0	0,81
3	CaO	510	0,3	0,0	198,0	1,62
4	CaO	510	0,6	0,0	100,1	0,81
5	CaO	513	0,30	0,01	198,0	1,62
6	FA	513	0,3	0,0	198,0	2,83
7	FA	511	0,6	0,0	100,1	2,82
8	FA	510	0,3	0,01	198,0	2,82

W celu określenia dynamiki przepływu gazów w układzie pomiarowym (m.in. uwzględnienia stałej opóźnienia czasowego dla analizatora) wykonano odpowiednie pomiary kalibracyjne prowadzone bez obecności sorbentu w komorze pomiarowej.

Typowe profile stężeń CO₂ zmierzone dla chemisorpcji prowadzonej z udziałem CaO przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Ułamek molowy CO₂ - y_A mierzony w strumieniu gazu wylotowego dla pomiaru prowadzonego bez oraz z obecnością sorbentu w układzie pomiarowym

Chwilową szybkość chemisorpcji CO₂ w układzie pomiarowym w przeliczeniu na jednostkę masy sorbentu m_S - r_A [mol CO₂/kg sorbentu/s] - obliczano z zależności:

$$r_A = G_N(Y_{A0} - Y_A)/m_S \quad (4)$$

gdzie G_N [mol N₂/s] to molowe natężenie przepływu gazu nośnego (azotu), natomiast Y_{A0} oraz Y_A to chwilowe jednostkowe stężenia CO₂ na wlocie i wylocie z adsorbenta, obliczane z użyciem zmierzonych bezpośrednio wartości ułamka molowego CO₂ jako: $Y_i = y_i/(1 - y_i)$.

Dla procesu prowadzonego z udziałem CaO, wartości szybkości chemisorpcji CO₂ porównywano z zależnościami znalezionymi w literaturze. Wg pracy [3], szybkość chemisorpcji CO₂ prowadzonej z udziałem CaO wyznaczano z następującej zależności [3]:

$$r_A = \frac{1}{M_{CaO}} \frac{k_c b^2}{(b + t)^2} \quad (5)$$

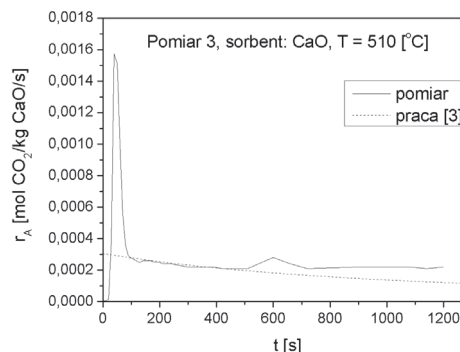
gdzie $M_{CaO} = 0,056$ [kg/mol] jest masą molową CaO, natomiast zależne od temperatury stałe b [s] oraz k_c [1/s] wyznacza się z następująco [3]:

$$k_c = 96,34 \exp(-12171/T) \quad (6)$$

$$b = 4,49 \exp(4790,6/T) \quad (7)$$

Na rys. 3, chwilową szybkość chemisorpcji wyznaczoną podczas Pomiaru 3 (Tab. 1) porównano z danymi uzyskanymi z zależności (5–7). Jak wynika z rys. 3, pomimo różnic w stosowanych metodach pomiarowych (w tej pracy stosowano przepływową metodę dynamiczną, natomiast w pracy [3] stosowano wagę termogravimetryczną), uzyskano dobrą zgodność porównywanych wielkości. Jedynie we wstępnej fazie pomiaru odnotować można znaczącą różnicę w porównywanych szybkościach sorpcji. Są one spowodowane tym, że przy wyprowadzaniu zależności (5–7) świadomie pominięto ten krótkotrwały efekt, chociaż był on również obserwowany przez autorów cytowanej pracy [3]. Z pomiarów wykonanych z udziałem CaO wynika, stwierdzony również

w pracy [3], brak wpływu ciśnienia cząstkowego p_{CO_2} na szybkość sorpcji. Wymienione obserwacje sugerują, że na powierzchni ziarna CaO po bardzo krótkim czasie prowadzenia procesu wytwarzana jest trudno-przepuszczalna dla CO₂ warstwa produktu reakcji. Dlatego, dyfuzyjny transport przez tę warstwę kontroluje obserwowaną szybkość procesu chemisorpcji.



Rys. 3. Porównanie szybkości chemisorpcji uzyskanej z danych literaturowych oraz podczas własnych badań doświadczalnych

Po pomyślnej weryfikacji stosowanej metody pomiarowej wykonano serię pomiarów chemisorpcji CO₂ prowadzonych z udziałem popiołów lotnych (FA). Porównanie szybkości chemisorpcji CO₂ prowadzonej z udziałem CaO oraz z udziałem popiołów lotnych (FA) wskazuje, że jednostkowe (przeliczone na jednostkę masy stosowanego sorbentu) szybkości sorpcji dla popiołów są od 4 do 5 razy mniejsze od szybkości sorpcji dla CaO. Różnica ta związana jest z mniejszą zawartością CaO w popiołach.

Rozważany proces pozyskiwania wodoru, prowadzony jest metodą konwersji metanu parą wodną, dlatego zbadano również wpływ obecności pary wodnej na szybkość procesu chemisorpcji. Stwierdzono, że obecność pary wodnej w środowisku reakcji - zgodnie z przewidywaniami bazującymi na chemizmie reakcji chemisorpcji - sprzyja tej reakcji. Szybkości reakcji uzyskane z pomiarów prowadzonych z parą wodną w strumieniu gazu wlotowego są, zarówno dla CaO jak i dla popiołów lotnych, od 4 do 8 razy wyższe niż szybkości dla chemisorpcji prowadzonej w środowisku bezwodnym. Efekt ten związany jest to zapewne z pośrednim etapem reakcji karbonizacji obejmującym reakcję pomiędzy parą wodną i CaO.

Wnioski

Stwierdzono pełną przydatność popiołów lotnych do chemisorpcji CO₂ prowadzonej w warunkach procesu otrzymywania wodoru metodą konwersji metanu z parą wodną. Ze względu na znaczącą zawartość CaO, popioły te mogą być wykorzystywane jako skuteczne sorbenty CO₂, również w omawianym procesie adsorpcji reaktywnej. Dodatkowo, ponieważ popioły te są użytecznymi odpadami, dlatego nie muszą być regenerowane. Po wykorzystaniu ich jako sorbenty CO₂, mogą być one wykorzystywane dalej - np. w przemyśle budowlanym. Dzięki temu, zastosowanie popiołów lotnych w procesie pozyskiwania wodoru metodą adsorpcji reaktywnej, oprócz zachowania wszystkich zalet procesu zintegrowanego, umożliwi również sekwestrację powstającego w tym procesie CO₂ [4].

LITERATURA

- [1] E. Molga: Procesy adsorpcji reaktywnej - reaktory adsorpcyjne i chromatograficzne. WNT, Warszawa 2008.
- [2] J. Xu, G.F. Fromment: A.I.Ch.E. J., **35**, 88 (1989).
- [3] D.K. Lee, I.H. Baek, W.L. Yoon: Chem. Eng. Sci., **59**, 931, 2004.
- [4] E. Molga, R. Cherbański: Zgłoszenie patentowe, 2010.

Praca wykonana w ramach grantu zamawianego PBZ-MEiN-3/2/2006 pt.: „Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i ciepłarnianych”.

Popioły lotne do badań uzyskano nieodpłatnie dzięki uprzejmości firmy Vattenfall Heat Poland S.A.