

Marek TAŃCZYK*, Krzysztof WARMUZIŃSKI**, Manfred JASCHIK*

Wydzielanie wodoru z mieszanin gazowych powstałych w procesie wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego

STRESZCZENIE. Jednym z bardziej atrakcyjnych, alternatywnych do gazu ziemnego, źródeł wodoru są strumienie gazów przemysłowych generowanych w różnych procesach chemicznych. Biorąc pod uwagę znaczne zróżnicowanie tych strumieni względem stężenia wodoru, temperatury i ciśnienia, proces wydzielania wodoru z takich mieszanin musi być projektowany indywidualnie do każdego przypadku. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki wielowariantowych obliczeń symulacyjnych procesu wydzielania wodoru z produktu wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Stwierdzono m.in. że, przy natężeniu przepływu gazu zasilającego w kroku adsorpcji nie wyższym niż $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$ i stosunku $L_{WA}/L = 0,5$ można uzyskać czysty wodór przy stosunkowo niskim ciśnieniu 10 bar ze sprawnością odzysku przekraczającą 66%.

SŁOWA KLUCZOWE: wytwarzanie wodoru, adsorpcja zmiennociśnieniowa, gaz koksowniczy, reforming

Wprowadzenie

Wodór jest cennym nośnikiem energii i surowcem w wielu procesach chemicznych. Popularnym sposobem pozyskiwania tego gazu jest konwersja metanu (zawartego w gazie

* Dr inż., ** Prof. dr hab. inż. — Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice;
e-mail: mtancyk@iich.gliwice.pl

ziemnym) parą wodną połączona z reakcją gazu wodnego, po której następuje separacja wodoru i pozostałych składników mieszaniny poreakcyjnej. Gaz ziemny wykorzystywany w krajowej gospodarce pochodzi jednak w dużym stopniu z importu, a jego cena systematycznie rośnie. Ponadto, konflikt związany z tranzytem gazu ziemnego przez Ukrainę w sezonie zimowym 2008/2009 wykazał też, że podpisane kontrakty nie są dostateczną gwarancją ciągłości dostaw tego surowca. W związku z tym jednym z istotnych zagadnień z punktu widzenia krajowej polityki energetycznej jest poszukiwanie innych sposobów pozyskiwania H₂. Atrakcyjnymi, alternatywnymi do gazu ziemnego, źródłami wodoru, są strumienie gazów przemysłowych generowanych w różnych procesach chemicznych. Zaliczyć można do nich resztkowe gazy przemysłu petrochemicznego, produkty zgazowania węgla, biomasy, czy pozostałości naftowych oraz gaz koksowniczy. Cechą wspólną wodoronośnych strumieni gazów przemysłowych jest wieloskładnikowość i obecność zanieczyszczeń, zazwyczaj w formie pyłów i kondensujących węglowodorów alifatyczno-aromatycznych. Różnią się one natomiast znacznie po względem stężenia wodoru (30–70% obj.), temperatury (250–1300°C) i ciśnienia (1–150 bar), co powoduje, że proces wydzielania wodoru z takich mieszanin musi być projektowany indywidualnie do każdego przypadku.

Strumienie gazowe zawierające wodór są rozdzielane w skali przemysłowej najczęściej metodami adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – *pressure swing adsorption*). Adsorpcyjne technologie wydzielania wodoru są metodami dojrzałymi i fakt ten w sposób oczywisty przemawia za ich stosowaniem [1, 2]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki obliczeń symulacyjnych procesu PSA do wydzielania wodoru z gazu koksowniczego poddanego wysokotemperaturowej konwersji zawartych w nim węglowodorów. Głównymi składnikami surowego gazu koksowniczego są: H₂ (53–60% obj.), CH₄ (23–28% obj.), CO (6–10% obj.), CO₂ (2–4% obj.), O₂ + N₂ (3–8% obj.) i wyższe węglowodory (2–4% obj.) [3]. Gaz koksowniczy zawiera zwykle także sporo zanieczyszczeń, m.in. takich jak smoła, benzol, naftalen, siarkowodór i amoniak. Zanieczyszczenia te muszą być usunięte przed procesem PSA, w którym zasadniczym problemem jest w takiej sytuacji stosunkowo niskie stężenie wodoru i obecność wyższych węglowodorów. Te ostatnie mogą być usunięte w odrębnej instalacji adsorpcyjnej, wypełnionej węglem aktywnym [4]. Alternatywnym rozwiązaniem jest poddanie gazu koksowniczego procesowi wysokotemperaturowej konwersji, w którym zawarte w nim węglowodory reagują z parą wodną i ulegają rozpadowi na wodór i tlenek węgla. Proces ten był przedmiotem badań projektu badawczego zamawianego: „Materiały i technologie dla rozwoju gospodarki wodorowej w oparciu o przemysłowe gazy procesowe”, a jego istotną zaletą jest także zwiększenie zawartości wodoru w strumieniu gazowym kierowanym do procesu PSA.

1. Model matematyczny procesu PSA do wydzielania wodoru

W celu prowadzenia symulacji numerycznych procesu PSA do wydzielania wodoru z mieszanin powstałych w wyniku wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego

opracowano jego model matematyczny. Biorąc pod uwagę różne warianty procesu wydzielania wodoru metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej założono, że rozdzielana mieszanina gazowa może zawierać do pięciu składników, proces będzie prowadzony w czterokolumnowej instalacji PSA [1, 5], a kolumny będą wypełnione dwiema warstwami adsorbentów: węglem aktywnym (WA) i zeolitowymi sitami molekularnymi (ZSM 5A) [1–2, 6–7]. Założono także m.in., że proces jest nieizotermiczny i istnieje równowaga termiczna między gazem a cząsteczkami adsorbentu. Ponadto przyjęto, że przepływ gazu przez złożę jest tłokowy z dyspersją osiową, spadek ciśnienia w złożu adsorbentu jest pomijalny a gaz przepływający przez złożę jest traktowany jak gaz doskonały. W wyniku rozdziału w modelowanym procesie PSA otrzymuje się strumień wodoru pod wysokim ciśnieniem oraz niskociśnieniowy gaz odpadowy, będący mieszaniną wszystkich składników gazu zasilającego.

Proces PSA ma charakter cykliczny, a jeden cykl składa się z pojedynczych kroków realizowanych w odpowiedniej kolejności. Cykl można też podzielić na fazy, których ilość jest równa liczbie kolumn w instalacji. Zakłada się, że w każdej kolumnie cykl ma taki sam przebieg, z tym, że jest przesunięty w fazie w porównaniu z innymi kolumnami. Większość ze współczesnych cykli PSA można skomponować z takich kroków jak adsorpcja (zasilanie) i płukanie (regeneracja) przebiegające pod stałym ciśnieniem oraz sprężanie i rozprężanie gazu w kolumnie. Szczególnym przypadkiem dwu ostatnich kroków jest wyrównywanie ciśnień. Przepływ gazu przez złożę może być współprądowy lub przeciwaprądowy. Termin „przepływ współprądowy” oznacza przepływ, którego kierunek jest zgodny z kierunkiem przepływu gazu przez złożę podczas kroku adsorpcji (zasilania), natomiast określenie „przepływ przeciwaprądowy” dotyczy kierunku przeciwnego. Poniżej przedstawiono podstawowe równania modelu.

Bilans masy i -tego składnika ($n_a - 1$ równań):

$$-D_L^1 \frac{\partial^2 (\rho_{Mg} y_i)}{\partial z^2} + \rho_{Mg} v \frac{\partial y_i}{\partial z} + \varepsilon_t^1 \rho_{Mg} \frac{\partial y_i}{\partial t} - \rho_u^1 \left[\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - y_i \sum_{j=1}^{n_a} \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} \right] = 0 \quad (1)$$

Ogólne równanie bilansu masy:

$$\frac{\partial (\rho_{Mg} v)}{\partial z} + \varepsilon_t^1 \frac{\partial \rho_{Mg}}{\partial t} - \rho_u^1 \sum_{j=1}^{n_a} \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

Prędkość transportu masy dla i -tego składnika:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_t^1 (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3)$$

Ogólny bilans energii gazu i złoża:

$$\begin{aligned}
& -\lambda_L^1 \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \frac{\partial(\rho_{Mg} c_g v T_g)}{\partial z} + [\varepsilon_t^1 \rho_{Mg} c_g + \rho_u^1 c_s^1] \frac{\partial T_g}{\partial t} + \\
& + \frac{4}{d_1} \alpha_{sc} (T_g - T_{sc}) - \rho_u^1 \sum_{j=1}^{n_a} (\Delta H_j^1) \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = 0
\end{aligned} \tag{4}$$

Bilans energii dla ścianki kolumny:

$$\begin{aligned}
& \left[\left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 - 1 \right] c_{sc} \rho_{sc} \frac{\partial T_{sc}}{\partial t} - \lambda_{sc} \left[\left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 - 1 \right] \frac{\partial^2 T_{sc}}{\partial z^2} - \frac{4}{d_1} \alpha_{sc} (T_g - T_{sc}) + \\
& + \frac{4}{d_1} \left(\frac{d_2}{d_1} \right) \alpha_{ot} (T_{sc} - T_{ot}) = 0
\end{aligned} \tag{5}$$

Równowaga adsorpcji jest przedstawiona przez równanie LRC (*loading ratio correlation*) [8]:

$$q_i^* = q_{si}^1 \frac{b_i^1 (y_i p)^{n_i^1}}{1 + \sum_{j=1}^{n_a} b_j^1 (y_j p)^{n_j^1}} \tag{6}$$

Zależności współczynników b_i , q_{si} oraz n_i od temperatury zostały podane poniżej:

$$q_{si} = a_{1i} + a_{2i} \cdot T \tag{6a}$$

$$b_i = a_{3i} \exp(a_{4i}/T) \tag{6b}$$

$$n_i = a_{5i} + a_{6i}/T \tag{6c}$$

Jeżeli chodzi o warunki początkowe, to przyjmuje się, że rozkłady stężeń i temperatur wzdłuż długości złoża są na początku danego kroku cyklu takie same, jak na końcu kroku poprzedniego. Warunki brzegowe dla równań bilansowych (1), (2) i (4) zostały sformułowane oddzielnie dla każdego typowego kroku cyklu PSA. Poniżej podano dla przykładu warunki brzegowe w kroku zasilania (adsorpcji):

$$D_L \frac{\partial(\rho_{Mg} y_i)}{\partial z} \Big|_{z=0} = v \rho_{Mg} [y_i|_{z=0^+} - y_i|_{z=0^-}] \tag{7}$$

$$\left. \frac{\partial(\rho_{Mg} y_i)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (8)$$

$$\lambda_L \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=0} = v \rho_{Mg} c_g [T_g|_{z=0^+} - T_g|_{z=0^-}] \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (10)$$

$$v|_{z=0} = v_A^{wlot} \quad (11)$$

W przypadku bilansu energii ścianki kolumny założono, że na obu końcach kolumny gęstość strumienia ciepła jest równa 0, a zatem odpowiednie warunki brzegowe można zatem zapisać następująco:

$$\left. \frac{\partial T_{sc}}{\partial z} \right|_{z=0,L} = 0 \quad (12)$$

Opracowany model procesu PSA do wydzielania wodoru został pozytywnie zweryfikowany w oparciu o dane doświadczalne procesu rozdziału gazu syntezowego w cztero-kolumnowej instalacji PSA, zamieszczone w pracy Yanga i in. [7].

2. Obliczenia symulacyjne procesu wydzielania wodoru z produktu wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego

Omówiony wyżej model matematyczny posłużył do przeprowadzenia symulacji numerycznych procesu PSA do wydzielania wodoru z przekonwertowanego gazu koksowniczego. Podstawowe parametry rozdzielanej mieszaniny (skład i ciśnienie) przekazane zostały przez partnerów z Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze (IChPW), odpowiedzialnych w projekcie za badania wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego. Symulowano pracę rzeczywistej półtechnicznej instalacji PSA, znajdującej się w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach [5]. Podejście to pozwoliło z jednej strony uniknąć

konieczności określenia wymiarów nie istniejącej instalacji PSA (czyli w istocie jej projektowania), a z drugiej zapewniło symulowanie procesu w odpowiedniej skali, dla sprawdzonego w warunkach przemysłowych rozwiązania technicznego. Instalacja ta składa się z czterech kolumn o wysokości 3,55 m i średnicy 120,4 mm [5]. Maksymalne ciśnienie gazu zasilającego wynosi dla niej 20 bar. Kolumny wypełnione były dwiema warstwami adsorbentów: WA BA-10 (Racibórz) i ZSM 5A (Zeochem). Podstawowe dane dotyczące adsorbentów przedstawiono w tabeli 1. Dane równowagowe i kinetyczne potrzebne w symulacjach przedstawiono w tabelach 2–5. Zostały one wyznaczone w wyniku własnych badań równowagi adsorpcji i kinetyki transportu masy CO₂, H₂, CH₄ i CO na zastosowanych adsorbentach.

Skład suchego gazu doprowadzanego do procesu PSA przedstawiał się następująco: 72,1% obj. H₂, 2,5% obj. CH₄, 19,1% obj. CO, 6,3% obj. CO₂. Mieszanina gazowa opuszczająca proces konwersji gazu koksowniczego ma po schłodzeniu ciśnienie i temperaturę bliskie parametrom otoczenia. Przed adsorpcyjnym procesem separacji musi ona zostać sprężona. Ciśnienie rozdzielanej mieszaniny było w związku z tym parametrem zmienianym w obliczeniach. Zmieniano je w zakresie 8–20 bar, co z jednej strony odpowiada ciśnieniu gazu zasilającego (8–10 bar) w procesie PSA do rozdziału gazu koksowniczego [7, 9], a z drugiej maksymalnemu ciśnieniu modelowanej instalacji PSA.

TABELA 1. Charakterystyka adsorbentów

TABLE 1. Properties of adsorbents

| Wielkość | WA BA-10 | ZSM 5A |
|-------------------------------|----------|--------|
| ρ_u [kg/m ³] | 518,8 | 846,6 |
| d_s [mm] | 2,0 | 2,0 |
| ϵ | 0,5 | 0,5 |
| ϵ_s | 0,497 | 0,287 |
| c_s [J/kg K] | 1 046,5 | 830,0 |

TABELA 2. Współczynniki izotermy LRC dla WA BA-10

TABLE 2. LRC coefficients for activated carbon BA-10

| Gaz | a_1 [mol/kg] | a_2 [mol/kg K] | a_3 [bar ⁻ⁿ] | a_4 [K] | a_5 [-] | a_6 [K] |
|-----------------|-------------------|---------------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| CO ₂ | 12,189 | 0 | $2,17 \cdot 10^{-4}$ | 1960,5 | 0,738 | 0 |
| H ₂ | 3,481 | 0 | $4,76 \cdot 10^{-5}$ | 1507,3 | 0,973 | 0 |
| CO | 8,691 | 0 | $7,70 \cdot 10^{-5}$ | 1894,8 | 2,006 | -375,9 |
| CH ₄ | 6,460 | 0 | $4,24 \cdot 10^{-4}$ | 1701,7 | 0,796 | 0 |

TABELA 3. Współczynniki izotermy LRC dla ZSM 5A

TABLE 3. LRC coefficients for zeolite 5A

| Gaz | a_1 [mol/kg] | a_2 [mol/kg K] | a_3 [bar ⁻ⁿ] | a_4 [K] | a_5 [-] | a_6 [K] |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| CO ₂ | 3,549 | 0 | 4,82·10 ⁻⁵ | 3 813,3 | 0,744 | 0 |
| H ₂ | 2,894 | 0 | 2,06·10 ⁻⁵ | 1 600,5 | 1,003 | 0 |
| CO | 6,919 | -1,11·10 ⁻² | 1,91·10 ⁻³ | 1 520,0 | 1,366 | -221,2 |
| CH ₄ | 4,468 | -5,54·10 ⁻³ | 3,86·10 ⁻⁴ | 1 886,4 | 1,078 | -46,23 |

TABELA 4. Stałe czasowe dyfuzji CH₄, CO i CO₂ na WA BA-10TABLE 4. Diffusional time constants of CH₄, CO and CO₂ on activated carbon BA-10

| Gaz | D/r ² , s ⁻¹ | | |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 10°C | 30°C | 50°C |
| CO ₂ | 7,92·10 ⁻⁴ | 9,77·10 ⁻⁴ | 1,22·10 ⁻³ |
| CO | 9,68·10 ⁻⁴ | 4,33·10 ⁻⁴ | 1,08·10 ⁻³ |
| CH ₄ | 1,59·10 ⁻³ | 2,17·10 ⁻³ | 1,84·10 ⁻³ |

TABELA 5. Stałe czasowe dyfuzji CH₄, CO i CO₂ na ZSM 5ATABLE 5. Diffusional time constants of CH₄, CO and CO₂ on zeolite 5A

| Gaz | D/r ² , s ⁻¹ | | |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 10°C | 30°C | 50°C |
| CO ₂ | 7,26·10 ⁻⁴ | 6,97·10 ⁻⁴ | 5,76·10 ⁻⁴ |
| CO | 1,15·10 ⁻³ | 1,29·10 ⁻³ | 1,35·10 ⁻³ |
| CH ₄ | 1,64·10 ⁻³ | 2,05·10 ⁻³ | 1,66·10 ⁻³ |

W obliczeniach zmieniano też temperaturę gazu zasilającego, w zakresie 10–50°C, aby określić wpływ stopnia jego schłodzenia na efektywność procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej. Pozostałymi parametrami zmienianymi w obliczeniach były natężenie przepływu gazu zasilającego oraz stosunek wysokości warstwy węgla (L_{WA}) do całkowitej wysokości złoża (L). Na podstawie obliczeń wstępnych założono także, że obliczenia będą prowadzone dla natężeń przepływu z zakresu od 5 do 10 m_n³/h oraz czasu trwania cyklu równego 12 min.

Do rozdziału gazowego produktu wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego zaproponowano cykl pracy instalacji PSA w postaci przedstawionej na rysunku 1. Założono, że ciśnienie w trakcie sprężania gazem zasilającym, wyrównywania ciśnień, współprądowego i przeciwprądowego rozprężania zmienia się liniowo. Modelowany proces PSA opuszczają dwa strumienie gazowe: wodór pod wysokim ciśnieniem (w kroku „A”) i strumień gazu odpadowego pod ciśnieniem atmosferycznym (w krokach „R↓” i „PŁ↑”). Czasy trwania wszystkich kroków począwszy od pierwszego wyrównywania ciśnień po sprężanie gazem zasilającym są równe połowie czasu trwania kroku adsorpcji.

| Kolumna/Faza | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | A↑ | | WC↑ | R↑ | R↓ | PŁ↓ | WC↓ | S↑ |
| 2 | WC↓ | S↑ | A↑ | | WC↑ | R↑ | R↓ | PŁ↓ |
| 3 | R↓ | PŁ↓ | WC↓ | S↑ | A↑ | | WC↑ | R↑ |
| 4 | WC↑ | R↑ | R↓ | PŁ↓ | WC↓ | S↑ | A↑ | |

A – adsorpcja, WC – wyrównywanie ciśnień, R – rozprężanie, PŁ – płukanie, S – sprężanie, ↑ – przepływ współprądowy, ↓ – przepływ przeciwprądowy

Rys. 1. Przebieg cyklu w czterokolumnowej instalacji PSA

Fig. 1. PSA cycle in the four-bed installation

W obliczeniach określano wpływ parametrów procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej na jego efektywność, wyrażoną przez czystość i sprawność odzysku wodoru opuszczającego instalację PSA oraz jego ilość na jednostkę masy adsorbentu. Czystość produktu to w tym przypadku stężenie wodoru w strumieniu gazu opuszczającym instalację PSA w kroku adsorpcji. Sprawność odzysku wodoru jest zdefiniowana jako ilość wodoru opuszczająca instalację PSA w kroku adsorpcji do ilości wodoru dostarczonej do instalacji PSA w krokach adsorpcji i sprężania gazem zasilającym:

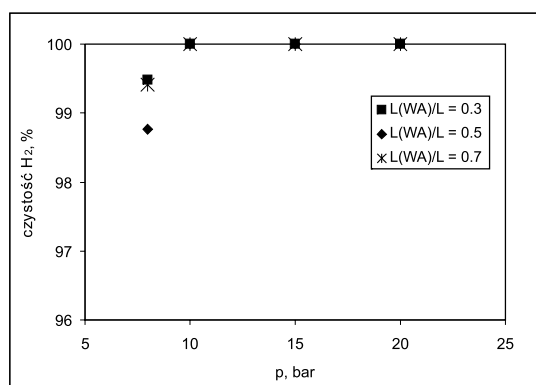
$$\eta_{H_2}^{Ee_c} = \frac{V_A^{wyl} y_{A,H_2}^{wyl}}{(V_A^{wlot} + V_S^{wlot}) y_{A,H_2}^{wlot}} \quad (13)$$

Wydajność produktu na jednostkę masy adsorbentu można zdefiniować jako ilość wysokociśnieniowego wodoru opuszczającego w jednym cyklu instalację PSA odniesioną do ilości adsorbentu w kolumnie:

$$\eta_{H_2}^{Pr_{od}} = \frac{V_A^{wyl} y_{A,H_2}^{wyl}}{\frac{\pi \cdot d_1^2}{4} (L_1 \rho_{u1} + L_2 \rho_{u2})} \quad (14)$$

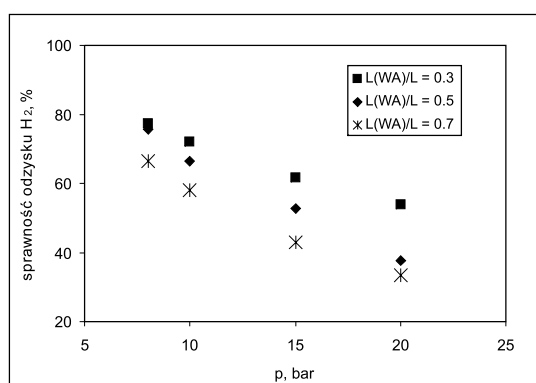
Na rysunkach 2–4 przedstawiono wyniki symulacji numerycznych rozważanego procesu separacji dla gazu zasilającego o natężeniu przepływu w kroku adsorpcji równym $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$ i temperaturze 303 K. Można stwierdzić, że w ogólnym przypadku sprawność odzysku wodoru maleje liniowo ze wzrostem ciśnienia i jest najwyższa dla najniższej warstwy węgla aktywnego ($L_{WA}/L = 0,3$). Z drugiej strony ciśnienie gazu zasilającego praktycznie nie wpływa na stopień wykorzystania adsorbentu, którego miarą jest wydajność wodoru na jednostkę masy adsorbentu. Parametr ten zmienia się za to znacząco ze zmianą stosunku L_{WA}/L i jest tym wyższy im wyższe jest złożo węgla aktywnego, co wiąże się przede wszystkim z tym, że węgiel aktywny ma mniejszą gęstość usypową.

W wyniku przeprowadzonych symulacji stwierdzono, że dla najniższego natężenia przepływu gazu zasilającego ($5 \text{ m}_n^3/\text{h}$) można uzyskać czysty produkt w całym obliczeniowym zakresie ciśnień. Złożo adsorbentu jest jednak wtedy słabo wykorzystane. Wydajność wodoru na jednostkę masy adsorbentu jest bowiem w tym przypadku zawsze



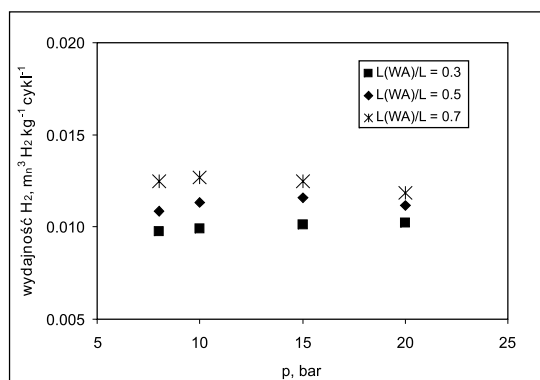
Rys. 2. Czystość wodoru w funkcji ciśnienia w kroku adsorpcji dla natężenia przepływu gazu zasilającego $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$

Fig. 2. Hydrogen purity vs. pressure in the adsorption step for the feed gas flow rate of $7.5 \text{ m}_n^3/\text{h}$



Rys. 3. Sprawność odzysku wodoru w funkcji ciśnienia w kroku adsorpcji dla natężenia przepływu gazu zasilającego $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$

Fig. 3. Hydrogen recovery vs. pressure in the adsorption step for the feed gas flow rate of $7.5 \text{ m}_n^3/\text{h}$



Rys. 4. Wydajność produktu na jednostkę masy adsorbentu w funkcji ciśnienia w kroku adsorpcji dla natężenia przepływu gazu zasilającego $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$

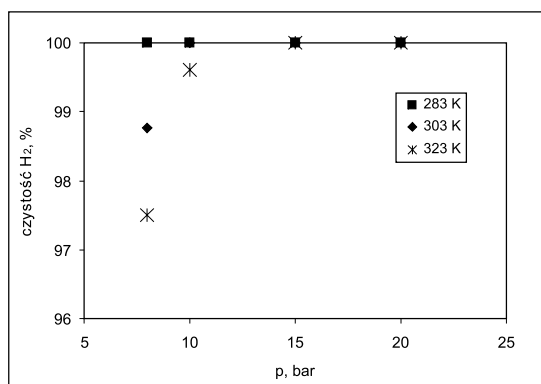
Fig. 4. Productivity vs. pressure in the adsorption step for the feed gas flow rate of $7.5 \text{ m}_n^3/\text{h}$

mniejsza od $0,01 \text{ m}_n^3 \text{ H}_2/\text{kg}\cdot\text{cykl}$. Sprawności odzysku nie przekraczają 70% dla najniższego ciśnienia. Przy przepływie większym o 50% ($7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$) wydajność wodoru z jednostki masy adsorbentu jest także o około 50% wyższa dla odpowiednich stosunków L_{WA}/L (rys. 4). Czysty produkt można w tym przypadku uzyskać już przy ciśnieniu gazu zasilającego wynoszącym 10 bar, czyli o 25% wyższym niż dla najniższego przepływu (rys. 2). Sprawność odzysku wodoru dla tego ciśnienia (najniższego, przy którym nie następuje przebicie) i stosunku L_{WA}/L równego 0,5 wynosi $\sim 66,4\%$ (rys. 3) i jest znacznie wyższa niż odpowiednio przy przepływie $5 \text{ m}_n^3/\text{h}$ i ciśnieniu 8 bar, która wynosi $\sim 58,9\%$.

Przy natężeniu przepływu wynoszącym $10 \text{ m}_n^3/\text{h}$ najniższe ciśnienie w kroku adsorpcji, przy którym nie następuje przebicie pozostałych składników mieszaniny zasilającej w strumieniu wodoru, jest już stosunkowo wysokie i wynosi 15 bar. Sprawność odzysku przy tym ciśnieniu i dla L_{WA}/L równego 0,5 wynosi $65,9\%$ i jest już niższa niż, jak to podano wyżej, dla ciśnienia 10 bar przy przepływie $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$. Stopień wykorzystania złoża jest w tym przypadku najwyższy, ale odbywa się to kosztem sprężania gazu do stosunkowo wysokich ciśnień w celu uzyskania czystego wodoru.

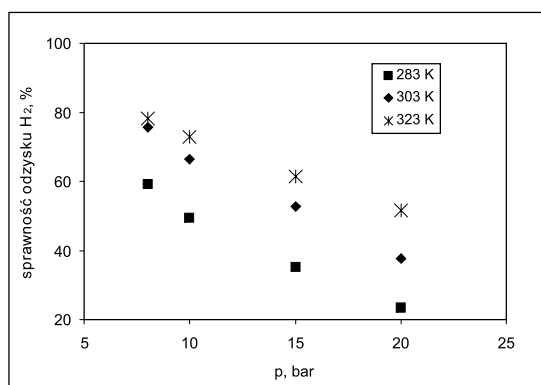
Podsumowując powyższe rozważania można stwierdzić, że z praktycznego punktu widzenia najbardziej odpowiednie dla rozważanego przypadku rozdziału jest natężenie przepływu gazu zasilającego w kroku adsorpcji wynoszące $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$. Czysty produkt można uzyskać przy stosunkowo niedużym ciśnieniu w kroku adsorpcji (10 bar) z przyzwoitymi sprawnościami odzysku wodoru (od $\sim 66,4$ dla $L_{WA}/L = 0,5$ do ~ 72 dla $L_{WA}/L = 0,3$). Dla przepływu $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$ i ciśnienia 10 bar liniowa prędkość przepływu gazu przez złożę liczona na pusty przekrój wynosi $\sim 2 \text{ cm/s}$. Wyższe sprawności odzysku wodoru uzyskuje się, co prawda, dla niższej warstwy węgla aktywnego, jednak przy tej wydajności przebija się przez nią CO_2 , a zatem wskazane wydaje się usypanie złoża w stosunku $L_{WA}/L = 0,5$, co z jednej strony zapewni zatrzymanie dwutlenku węgla w złożu węgla aktywnego, a z drugiej znacznie lepsze wykorzystanie złoża adsorbentu (rys. 4).

Na rysunkach 5–7 przedstawiono wyniki symulacji numerycznych procesu dla trzech różnych temperatur gazu zasilającego przy natężeniu przepływu równym $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$



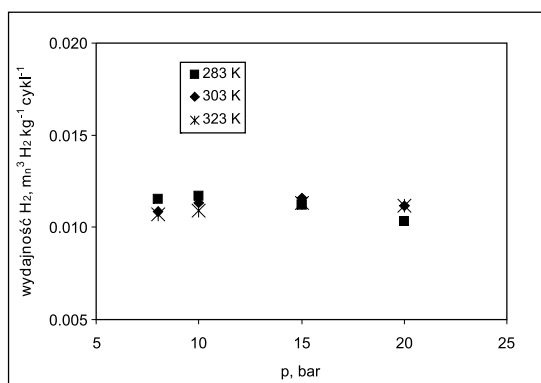
Rys. 5. Wpływ temperatury na czystość wodoru dla natężenia przepływu gazu zasilającego $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$

Fig. 5. Hydrogen purity vs. temperature for the feed gas flow rate of $7.5 \text{ m}_n^3/\text{h}$



Rys. 6. Wpływ temperatury na sprawność odzysku wodoru dla natężenia przepływu gazu zasilającego $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$

Fig. 6. Hydrogen recovery vs. temperature for the feed gas flow rate of $7.5 \text{ m}_n^3/\text{h}$



Rys. 7. Wpływ temperatury na wydajność produktu na jednostkę masy adsorbentu dla natężenia przepływu gazu zasilającego $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$

Fig. 7. Productivity vs. temperature for the feed gas flow rate of $7.5 \text{ m}_n^3/\text{h}$

i $L_{WA}/L = 0,5$. Schłodzenie gazu do 283 K (rys. 5) pozwala na uzyskanie czystego wodoru przy ciśnieniu 8 bar, czyli niższym niż w przypadku gazu zasilającego o temperaturze 303 K. Odbywa się to jednak kosztem istotnego zmniejszenia sprawności odzysku wodoru (rys. 6). Z drugiej strony gaz zasilający o temperaturze 323K musiałby być sprężony do 15 bar w celu uzyskania czystego wodoru, co wiąże się z mniejszą sprawnością odzysku H_2 (rys. 6). Biorąc też pod uwagę fakt, że temperatura gazu zasilającego praktycznie nie wpływa na stopień wykorzystania adsorbentu (rys. 7), wydaje się, że w tym przypadku mieszanina gazowa opuszczająca proces wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego powinna być schładzana do około 30°C przed rozdziałem w instalacji PSA.

Instalację PSA, oprócz wysokociśnieniowego strumienia czystego wodoru, opuszcza strumień gazu odpadowego pod ciśnieniem otoczenia. Kwestia jego utylizacji jest istotnym zagadnieniem tak z ekologicznego, jak i ekonomicznego punktu widzenia. W przypadku gazu zasilającego o ciśnieniu 10 bar i natężeniu przepływu w kroku adsorpcji $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$ oraz stosunku $L_{WA}/L = 0,5$ instalację PSA opuszcza $6,4 \text{ m}_n^3/\text{h}$ gazu odpadowego zawierającego 35,4% obj. CO oraz 48,8% obj. H_2 . Wydaje się, że gaz odpadowy o takim stosunku H_2/CO ($\sim 1,4$) mógłby być poddawany reakcji gazu wodnego, a powstała w jej wyniku mieszanina H_2/CO_2 mogłaby być rozdzielana w odpowiednim procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej [1–2] lub jeszcze lepiej w membranowo-adsorpcyjnym procesie hybrydowym. W tym drugim przypadku osiągnięty mógłby być zarówno cel ekologiczny, jak i ekonomiczny zagospodarowania gazu odpadowego. Z jednej strony, bowiem, ograniczana byłaby emisja CO_2 , gdyż w procesie hybrydowym możliwe jest uzyskiwanie strumienia gazu o dużym jego stężeniu, kwalifikującym go do składowania. Z drugiej strony zwiększeniu ulegałaby sprawność odzysku wodoru. Takie procesy hybrydowe są jednak rozwiązaniami nowymi, będącymi przedmiotem prac w wielu projektach badawczych (np. projekt 6.PR UE HY2SEPS: <http://hy2seps.iceht.forth.gr/>).

Podsumowanie

Dla mieszaniny gazowej powstałej w wyniku wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego, wykonano wielowariantowe obliczenia symulacyjne procesu wydzielania wodoru metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Stwierdzono m.in., że przy natężeniu przepływu gazu zasilającego w kroku adsorpcji nie wyższym niż $7,5 \text{ m}_n^3/\text{h}$ ($v \approx 2 \text{ cm/s}$) i stosunku $L_{WA}/L = 0,5$ można uzyskać czysty wodór przy stosunkowo niskim ciśnieniu 10 bar ze sprawnością odzysku przekraczającą 66%. Stwierdzono ponadto, że sprawność odzysku wodoru maleje liniowo ze wzrostem ciśnienia i jest tym wyższa, im niższa jest warstwa węgla aktywnego w kolumnie. Stwierdzono także, że przy temperaturze gazu zasilającego proces PSA niższej od 30°C następuje obniżenie sprawności odzysku wodoru, a w przypadku temperatury wyższej od 30°C trzeba znacznie zwiększyć ciśnienie w kroku adsorpcji w celu uzyskania czystego wodoru. Wskazano także potencjalny sposób utylizacji gazu odpadowego z procesu PSA, poprzez poddanie go reakcji gazu wodnego i rozdzielanie tak

powstałej mieszaniny H₂/CO₂ w membranowo-adsorpcyjnym procesie separacji. Na podstawie przeprowadzonych badań można także stwierdzić, że gaz koksowniczy po wysokotemperaturowej konwersji może być traktowany jako alternatywne źródło wodoru.

Oznaczenia

| | |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a_1-a_6 | – parametry we wzorach na współczynniki izotermy adsorpcji LRC |
| b | – współczynnik izotermy, 1/bar ⁿ |
| c | – ciepło właściwe, J/kg K |
| c_g | – ciepło właściwe gazu, J/kmol K |
| D/r^2 | – stała czasowa dyfuzji, 1/s |
| D_L | – współczynnik dyspersji osiowej, m ² /s |
| d_1, d_2 | – średnica wewnętrzna i zewnętrzna kolumny, m |
| d_s | – średnica ziarna adsorbentu, mm |
| k | – współczynnik przenikania masy, 1/s |
| L | – całkowita wysokość złoża, m |
| n | – współczynnik izotermy adsorpcji |
| n_a | – ilość składników w gazie zasilającym |
| p | – ciśnienie, bar |
| \bar{q} | – średnie stężenie (fazy zaadsorbowanej) w ziarnie, kmol/kg |
| q^* | – stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej, mol/kg |
| q_s | – stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$, mol/kg |
| t | – czas, s |
| T | – temperatura, K |
| y | – udział molowy w fazie gazowej |
| V | – ilość gazu, m _n ³ |
| v | – prędkość przepływu gazu przez złożę liczona na pusty przekrój aparatu, m/s |
| z | – współrzędna liniowa, m |
| α_{ot} | – współczynnik wnikania ciepła od ścianki do otoczenia, W/m ² K |
| α_{sc} | – współczynnik wnikania ciepła od gazu do ścianki, W/m ² K |
| ΔH | – ciepło adsorpcji, J/kmol |
| ε | – porowatość złoża |
| ε_s | – porowatość ziarna |
| ε_t | – porowatość całkowita |
| $\eta_{H_2}^{Ee^c}$ | – sprawność odzysku wodoru, % |
| $\eta_{H_2}^{Pr^{od}}$ | – wydajność produktu na jednostkę masy adsorbentu, m _n ³ H ₂ /kg cykl |
| λ | – współczynnik przewodzenia ciepła, W/m K |
| λ_L | – efektywny współczynnik osiowego przewodzenia ciepła, W/m K |
| ρ_{Mg} | – gęstość molowa gazu (koncentracja całkowita), kmol/m ³ |
| ρ_{sc} | – gęstość materiału ścianki kolumny, kg/m ³ |
| ρ_u | – gęstość usypowa złoża, kg/m ³ |
| <i>Indeksy górne</i> | |
| l | – warstwa „l” adsorbentu |
| $wlot$ | – dotyczy parametrów gazu doprowadzanego do kolumny |
| wyl | – dotyczy parametrów gazu wyprowadzanego z kolumny |
| <i>Indeksy dolne</i> | |
| 1, 2 | – numer warstwy adsorbentu |

| | | |
|-------------|---|------------------------------------------|
| <i>A</i> | – | krok adsorpcji (zasilania) |
| <i>g</i> | – | faza gazowa |
| <i>i, j</i> | – | składnik „i”, „j” |
| <i>ot</i> | – | parametry otoczenia |
| <i>S</i> | – | krok sprężania |
| <i>s</i> | – | faza stała (złoże lub ziarno adsorbenta) |
| <i>sc</i> | – | ścianka kolumny |
| <i>WA</i> | – | warstwa węgla aktywnego |
| <i>z</i> | – | współrzędna „z” |

Praca ta została wykonana w ramach realizacji projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-117/T08/2005 „Materiały i technologie dla rozwoju gospodarki wodorowej w oparciu o przemysłowe gazy procesowe”.

Literatura

- [1] RUTHVEN D.M., FAROOQ S., KNAEBEL K.S., 1994 – Pressure Swing Adsorption. VCH Publishers, New York.
- [2] SIRCAR S., GOLDEN T.C., 2000 – Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. Sep. Sci. and Tech. Vol. 35, s. 667–687.
- [3] TRAMER A., ŚCIAŻKO M., KARZ A., 2005 – Technologiczne aspekty wykorzystania gazu koksowniczego do pozyskiwania wodoru. Przem. Chem. Vol. 84, s. 815–819.
- [4] BUDNER Z., RETERSKA Z., MORAWIEC B., 1989 – Technologia wydzielania wodoru z gazów rafineryjnych metodą PSA. Przem. Chem. Vol. 69, s. 533–534.
- [5] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., CWALINA J., 1998 – Experimental study of a four-bed pressure swing adsorption process for the recovery of hydrogen. Inż. Chem. Proc. Vol. 19, s. 721–738.
- [6] SIRCAR S., 2006 – Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes. Ind.Eng.Chem.Res. Vol. 45, s. 5435–5448.
- [7] YANG S.-I., CHOI D.-Y., JANG S.-CH., KIM S.-H., CHOI D.-K., 2008 – Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas. Adsorption Vol. 14, s. 583–590.
- [8] YANG R.T., 2003 – Adsorbents. Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey.
- [9] BUDNER Z., MORAWIEC B., 1989 – Technologia wydzielania wodoru z gazu koksowniczego. Przem. Chem. Vol. 68, s. 207–210.

Hydrogen separation from gaseous product of the process of high temperature conversion of coke-oven gas

Abstract

Industrial gaseous streams produced in various chemical processes are very attractive source of hydrogen. Their composition, temperature and pressure are, however, diversified so that a process of hydrogen separation from these streams has to be developed separately for each specific case. The hydrogen separation is performed very often in the pressure swing adsorption (PSA) process. In the present paper hydrogen recovery from the gaseous product of the process of the high-temperature conversion of coke-oven gas was investigated theoretically. The mathematical model was then developed to study the PSA separation process (Eqs 1–12). Four-bed PSA unit was considered with two adsorbent layers (activated carbon BA-10 Raciborz and zeolite 5A Zeochem). Adsorbent properties was given in Table 1 and the appropriate equilibrium and kinetic data was presented in Tables 2–5. Feed gas to the PSA process consisted of H₂: 72.1%, CH₄: 2.5%, CO: 19.1% and CO₂: 6.3%. The PSA cycle was presented in Fig. 1. The PSA process efficiency, described by hydrogen purity, recovery (Eq. 13) and productivity (Eq. 14), was checked against feed gas pressure, temperature and flow rate, and L_{WA}/L ratio. In Figs 2–4 exemplary results of simulations were presented for the feed gas flow rate of 7.5 m_n³/h and temperature of 303K. The dependence of the process efficiency on temperature is presented in Figs 5–7 for the feed gas flow rate of 7.5 m_n³/h and $L_{WA}/L = 0.5$. It was found that if the feed gas flow rate in the adsorption step does not exceed 7.5 m_n³/h ($v \approx 2$ cm/s) and $L_{WA}/L = 0.5$ pure hydrogen with the recovery greater than 66% is produced at the rather low pressure 10 bar. It was also concluded that the hydrogen recovery decreases when pressure in the adsorption step is increased. On the other hand the recovery is greater for lower length of the active carbon bed (L_{WA}). It was also found that at temperature of the feed gas lower than 30°C the hydrogen recovery decreases. At temperature of the feed gas greater than 30°C the feed gas pressure has to be greater than 10 bar in order to obtain pure hydrogen in the adsorption step. The possible way of further processing of the waste gas from the PSA installation was also discussed which includes the water gas shift reaction and the H₂/CO₂ separation in the hybrid process.

KEY WORDS: hydrogen recovery, pressure swing adsorption, coke-oven gas, reforming

