

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva

## Spôsoby Výroby vodíka

Vypracovali: Jana Witosová, Michal Galis

Štúdijná skupina 36

Inžinierske štúdium, 2. ročník, ZS akad. roku 2016/2017

## Abstract

Even though hydrogen is the simplest chemical component, it is a valuable fuel for many chemical processes nowadays, especially in petrochemical industry for various chemical reactions or as a source of energy. Hydrogen is also studied as a future fuel for vehicles, replacing petrol. The main reason hydrogen is considered is that it does not produce any environmental damage when burned. Also, it is possible to produce hydrogen without the use of fossil fuels, making it completely eco-friendly energy source. This article discusses different methods for hydrogen production as well as purification processes.

## Úvod

Vodík môže byť vyrobený mnohými spôsobmi. V jednoduchosti ich môžeme rozdeliť podľa toho, čo je základnou vstupnou surovinou. Rozlišujeme teda procesy, kde vstupnou surovinou sú uhl'ovodíky (zemný plyn) a procesy ktoré nie sú založené na uhl'ovodíkovom základe (napr. elektrolýza vody), respektíve ich vzájomné kombinácie. [1] V súčasnej dobe sa objavujú i nové spôsoby výroby, ktorých prioritným cieľom je výroba vodíka s dôrazom na ochranu životného prostredia. Medzi takéto výroby patrí napríklad takzvaná tmavá fermentácia. [2]

Okolo 96% vodíka je vyprodukovaného z fosílnych palív. V takomto procese vyniká ako medziprodukt vodíkový plyn obsahujúci okrem vodíka aj CO, ktorý môže reagovať s vodou pričom vzniká ďalší vodík (WGS). Vodíkový plyn vo všeobecnosti obsahuje najmä vodík a CO<sub>2</sub>, v menšej miere CO, H<sub>2</sub>S a nezreagovaný CH<sub>4</sub>. Všeobecne tento plyn obsahuje 60-80 objemových % vodíka v závislosti od kvality vstupnej suroviny a podmienok procesu. Tieto nečistoty sú známe ako skleníkové plyny a nie je možné ich ľubovoľne vypúšťať do ovzdušia. Existujú mnohé spôsoby ako ich navzájom oddeliť a získať tak vodík o čistote až 99,99 objemových %. [2] Existujú rôzne metódy separácie vodíkového plynu ako extrakcia, destilácia a adsorpcia. Práve PSA – pressure swing adsorption je jeden z najvýznamnejších čistiacich procesov využívaných v priemyselnej praxi. [3] Ďalším spôsobom môže byť použitie membránových separácií pomocou špeciálne vyvinutých membrán [4] alebo aj kombináciou viacerých spôsobov dokopy.

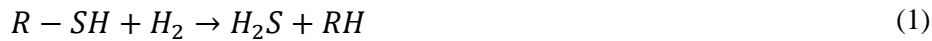
## Spôsoby výroby vodíka

### Reforming zemného plynu

Až 96% vodíka sa v dnešnej dobe získava z fosílnych palív, 4% z iných zdrojov ako napr. elektrolýza vody, ktoré však potrebujú zdroj energie a tá takisto často pochádza z fosílnych palív. Najviac vodíka sa spotrebúva v petrochemických závodoch na reforming palív a sytému amoniaku alebo metanolu.

Najčastejšou surovinou na výrobu vodíka je zemný plyn. Nevýhodou sú veľké množstvá CO<sub>2</sub>, ktoré v tomto procese vznikajú. Keďže väčšina katalyzátorov je citlivá na sírne zlúčeniny, prvým krokom je odsírenie zemného plynu. Ten zvyčajne obsahuje 5mg S.Nm<sup>-3</sup>. Surovina je

ohriata na 350-400°C, pri tejto teplote sa síra zo sírnych zlúčenín mení na sírovodík za pomoci katalyzátorov na báze kobaltu alebo molybdénu. Sírovodík následne reaguje s granulami oxidu zinočnatého. Obsah síry sa takto zníži na menej ako 0,1ppm S. Proces opisujú nasledujúce chemické reakcie. [5]



Konvenčná výroba vodíka pozostáva z parného reformingu (SMR) a water-gas-shift (WGS). V SMR reaktore prebiehajú nasledujúce chemické reakcie.



Zo SMR reaktora odchádza sytý plyn bohatý na vodík, ktorý je ďalej vedený do WGS reaktora. Tu sa znižuje množstvo oxidu uhoľnatého a zvyšuje sa množstvo vodíka podľa reakcie (4).

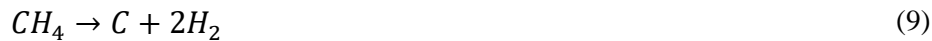
Podľa článku [6] je SMR braný ako reaktor s piestovým tokom a reakcie prebiehajú na Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalyzátore pri 650-850°C. WGS reaktor je takisto uvažovaný ako reaktor s piestovým tokom, katalyzátory sú CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a teplota 200-350°C. V celom procese je uvažovaný atmosférický tlak.

V článku [5] sa zmes odsíreného zemného plynu a vodnej pary predhreje na 500-600°C. Množstvo pary závisí od pomeru pary a uhlíka - S/C pomer. Ten sa zvyčajne pohybuje okolo hodnoty 3,0. Ďalej uvažuje dva stupne reformingu. V prvom stupni je ako katalyzátor použitý nikel a chróm. Celková reakcia je endotermická, a preto treba dodatočný ohrev na zohriatie reakčnej zmesi na 780-830°C. V tomto stupni však zreaguje iba 30-40% zemného plynu. To má za následok chemická rovnováha pri daných teplotách. Preto je v druhom kroku teplota zvýšená na približne 1000°C. Po prechode druhým stupňom zreaguje až 99% z pôvodného množstva suroviny. Nasleduje „shift conversion“ kde zreaguje väčšina oxidu uhoľnatého podľa reakcie (4). Tu je použitý katalyzátor na báze oxidov železa a chrómu pri teplote 400°C. Obsah oxidu uhoľnatého je znížený z 12-15% na približne 3%. Produkcia syntézneho plynu prebieha pri tlaku 25-35 bar.

## CO<sub>2</sub>R

Alternatívou klasickej výroby vodíka je zaradenie CO<sub>2</sub>R (carbon dioxide reforming of methane) reaktora medzi SMR a WGS reaktory. Tu sa pred vstupom do CO<sub>2</sub>R reaktora okrem sytého plynu privádza aj oxid uhličitý. Ten reaguje s metánom za vzniku vodíka podľa

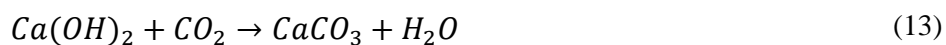
nasledujúcej zjednodušenej reakčnej schémy. Reakcia (6) je primárna reakcia a reakcie (7),(8) a (9) sú vedľajšie reakcie.



Tu je podľa článku [6] použitý Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalyzátor a reakcie prebiehajú pri teplote 1100°C a atmosférickom tlaku. Pri tejto metóde sú takisto emisie CO<sub>2</sub> znížené takmer na polovicu v porovnaní s klasickým reformingom zemného plynu.

## Splyňovanie

Jednou z metód výroby vodíka je splyňovanie uhlia. Článok [7] sa venuje procesu, ktorý zahŕňa výrobu vodíka separovaním oxidu uhličitého počas splyňovania uhlia. Princípom je použitie zmesi uhlia a oxidu vápenatého. Experimenty boli vykonané v reaktore s pevným lôžkom zmesi uhlia a oxidu vápenatého. Do reaktora bola vedená vodná para o rôznych tlakoch a priebeh reakcií bol skúmaný pri rôznych počiatočných teplotách. V reaktore prebiehajú nasledujúce reakcie.



Výsledky ukázali, že zvýšenie teploty má pozitívny vplyv na produkciu vodíka. Zvýšenie tlaku má takisto pozitívny vplyv na konverziu vodíka, avšak pri tlaku viac ako 6MPa sa produkcia vodíka so zvýšením tlaku zväčšuje minimálne. V nasledujúcej tabuľke sa nachádza porovnanie zloženia pyrolýzneho plynu pri použití klasického splyňovania uhlia a splyňovanie zmesi uhlia a oxidu vápenatého.

Zloženie (obj%)	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	Ostatné
Uhlie	14,7	50,5	12,0	12,0	10,5
Uhlie + CaO	84,8	9,6	1,6	1,1	0,6

Pri splyňovaní uhlia vzniká značné množstvo oxidu uhličitého. Je to viac ako trojnásobok v porovnaní s reformingom zemného plynu. Pri reformingu vzniká 7,33 kg CO<sub>2</sub> /kg H<sub>2</sub>, zatiaľ čo pri splyňovaní uhlia ide až o 29,33 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>. [8]

## Obnoviteľné zdroje

Alternatívou k fosílnym palivám sú obnoviteľné zdroje. Takýto proces je elektrolýza vody. Tá je často braná ako jediný proces, ktorý bez použitia fosílnych palív dosahuje výrobu vodíka s vysokou čistotou. Energia, ktorú tento proces potrebuje sa však často vyrába z fosílnych palív, čo produkuje CO<sub>2</sub> emisie do prostredia. Zníženie, prípadne úplne odstránenie CO<sub>2</sub> emisií sa dá dosiahnuť použitím obnoviteľných zdrojov energie na poháňanie elektrolýzy (slnečná, veterná, vodná, geotermálna energia, biomasa).

Cena výroby vodíka pre reforming zemného plynu sa pohybuje okolo 2,5 \$/kg H<sub>2</sub>. V prípade elektrolýzy vody je to 1,7 – 19,2 \$/kg H<sub>2</sub> v závislosti od spôsobu výroby energie. Tieto sumy sú samozrejme iba orientačné a konkrétna cena pre danú spoločnosť v danej lokalite môže byť úplne iná. [8]

## Spôsoby separácie vodíka

### Pressure swing adsorption

PSA – pressure swing adsorption je proces získavania čistého vodíka kde sa odstraňujú nečistoty ako najmä CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, atď. z prúdu plynu, ktorý prechádza lôžkom adsorbenta. Táto vrstva je zvyčajne tvorená molekulovým sitom, vrstvou aktívneho uhlia a vrstvou aktivovanej alumíny alebo zeolitov. V rafinérii jednotka PSA pozostáva zvyčajne zo 4-12 adsorbérov. Minimálny pomer tlaku vstupnej suroviny a vystupujúceho plynu je 4:1. Výhodou tohto procesu je, že dokážeme získať vodík s relatívne vysokou čistotou (99 obj.% až 99,999 obj.%) pri dostatočne vysokom tlaku. Zníženie obsahu CO a CO<sub>2</sub> je možné dosiahnuť na hodnotu 0,1 až 10 ppm v odchádzajúcich plynách. Výťažok vodíka v tomto procese je priemerne 65-90% (v závislosti od vstupného tlaku suroviny), pretože časť vodíka sa využíva na regeneráciu lôžka adsorbenta. Výhodou PSA systému je že dokáže dosiahnuť požadovanú čistotu vodíka nezávisle od meniaceho sa zloženia suroviny. [9]. Ako PSA systém funguje spoločne s vplyvom zmeny prevádzkových parametrov bol opísaný v [10].

### Membránové separácie

Jednou z relatívne nových rozvíjajúcich sa techník čistenia vodíkového plynu sú membránové separácie. Membrány používané na čistenie H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> systémov môžeme rozdeliť na H<sub>2</sub>-selektívne, CO<sub>2</sub>-selektívne podľa toho čo je žiadaný produkt. V článku [2] sa zaoberali jednotlivými typmi týchto membrán a ich vzájomným porovnaním.

H<sub>2</sub> – selektívne membrány sú použiteľné pre separácie prebiehajúce pri vysokej teplote, kedy dochádza k čiastočnému spaľovaniu CO<sub>2</sub> (WGS). Transport H<sub>2</sub> je prevažne založený na princípe molekulového sita alebo je limitovaný difúziou jednotlivých molekúl. Molekula

vodíka je najmenšou zo separovaných molekúl a teda nedochádza k zaneseniu membrány kontaminantmi. Nevýhodou týchto membrán je, že na strane permeátu je tlak blízky atmosférickému tlaku a teda je nevyhnutná následná kompresia vodíka.

Medzi H<sub>2</sub> –selektívne membrány patria:

- Dense metallic membrány - náchylné na vysokú teplotu a kontaminanty, taktiež sú relatívne drahé.
- Mikroporézne anorganické membrány - (zeolity, silice, uhlíkové molekulové sitá) majú dobré mechanické vlastnosti a chemickú stabilitu. Avšak vodná para prítomná v separovanom plyne môže významne ovplyvniť správanie sa membrány.
- Polymérne membrány vyrobené zo sklovitých polymérov - sú odolné voči relatívne vysokým teplotám.
- Nové typy vyvíjaných membrán ako MOF (metal organic frameworks) alebo TR (thermal rearranged) polymérne membrány sa vyznačujú vyššou permeabilitou v porovnaní s konvenčnými membránami. Praktickej aplikácii týchto membrán však musí ešte predchádzať rad testov pri rôznych podmienkach akým sú membrány vystavené vo výrobnom procese a teda v súčasnosti ešte nie sú použiteľné pre priemyselné aplikácie.

Výhodou CO<sub>2</sub> membrán je, že nie je potrebná následná kompresia H<sub>2</sub> po separácii, pretože vodík ostáva v retentáte pri vysokom tlaku. Tieto membrány efektívne pracujú pri nižších teplotách, a preto je nevyhnutné plyn, ktorý odchádza z WGS ochladiť. Nečistoty prítomné v separovanom plyne môžu ovplyvniť správanie sa membrány v prípade ak nastane kompetitívna sorpcia a /alebo kompetitívna reakcia nečistôt a CO<sub>2</sub>. Tento fakt pozorujeme hlavne pri pomocných transportných membránach (facilitated transport membranes).

Medzi CO<sub>2</sub> –selektívne membrány zaraďujeme aj :

- Membrány založené na PEO (poly-ethylene oxide) - sú najviac skúmané CO<sub>2</sub> – membrány avšak pri nízkych teplotách nie sú príliš vhodné pravdepodobne preto, že rozpustnosť CO<sub>2</sub> so zvyšujúcou sa teplotou klesá.
- PIM (polymers of intrinsic microporosity) membrány – vyznačujú sa vysokou permeabilitou pre CO<sub>2</sub> avšak selektivita týchto membrán zatiaľ nie je dostatočne vysoká pre priemyselné aplikácie.
- Pomocné transportné membrány sa vyznačujú vysokou permeabilitou a aj selektivitou a teda sú vhodné na separáciu CO<sub>2</sub> z CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> zmesi. Vykazujú dobrú teplotnú odolnosť nad / okolo 373 K. Niektoré druhy týchto membrán majú dlhotrvácu stabilitu a dobrú odolnosť voči kontaminantom avšak ich použitie je v súčasnosti obmedzené len na laboratorné podmienky. Ich aplikácii v priemyselných výrobách musí ešte predchádzať značné množstvo testov.

Čistenie vodíkového plynu pomocou membránových separácií je v súčasnosti považované za najperspektívnejšiu čistiacu metódu a to najmä kvôli relatívne nízkej spotrebe energie, nízkym investičným nákladom a možnosti celý proces viesť v kontinuálnom režime. Rozsiahlu

literárnu rešerš so zatriedením membrán podľa materiálu z ktorého sú vyrobené spoločne s opisom a porovnaním ich vlastností vykonali v článku [11]. Títo autori sa zaoberali najmä týmito základnými typmi membrán: kovové membrány, anorganické silikáty a zeolity, membrány založené na uhlíkovom základe a polynéne membrány.

Použitie membrán je obmedzené najmä zložením vstupnej suroviny. Membrány majú svoje špecifické vlastnosti a zloženie suroviny významne ovplyvňuje čistotu výsledného produktu. Ak sa napríklad zvýši obsah S v surovine vznikajúci H<sub>2</sub>S môže znížiť separačnú účinnosť membrány alebo ju aj úplne zničiť. Takto poškodená membrána už nie je schopná vhodne pracovať a musí byť nahradená. [9]

Súčasná návrhy na zlepšenie získavanie H<sub>2</sub> pomocou PSA systému boli opísané v [12]. Autori porovnávajú dve možné modifikácie procesu (a) s dodatočnou PSA jednotkou, (b) spojenie PSA jednotky a membránovej separácie (surface flow membrane system).

### Kriogénne procesy

Ďalším spôsobom ako získať čistý vodík zo zmesi plynov sú tzv. kriogénne procesy. Tento spôsob čistenia je založený rôznej relatívnej prchavosti delených látok. Za vhodných podmienok ak je tlak vstupujúcej suroviny nízky, obsah vodíka vo vstupnej surovine nepresahuje 40 % a nachádza sa v nej vyšší podiel ťažkých uhl'ovodíkov, môžeme povedať že kriogénny proces je najlepšou metódou na čistenie vodíka vzhľadom na vysokú čistotu a taktiež značne veľký výťažok. Dostatočnú čistotu (90-95%) sme schopný dosiahnuť s relatívne dobrým výťažkom (90-95%) ak je vstupný tlak suroviny dostatočne nízky (0,07Mpa). Nevýhodou tejto metódy je menšia flexibilita procesu pri zmene zloženia vstupnej suroviny a takisto je niekedy potrebné dodatočné chladenie. Práve pre tieto dôvody sa kriogénne process čistenia vodíkového plynu v rafinériách nepoužívajú.

V článku [13] upravili proces získavania vodíka tak, že plyny odchádzajúce z PSA, ktoré obsahujú ešte značné množstvo vodíka je možné zachytiť a zvýšiť tak jeho produkciu. CO<sub>2</sub>LDSep<sup>SM</sup> je systém získavania vodíka, kvapalného CO<sub>2</sub> a palivového plynu z odpadných plynov z PSA. Následne získavanie kvapalného CO<sub>2</sub> umožňuje eliminovať množstvo vypúšťaného CO<sub>2</sub> do atmosféry. Ak sa takto získaný CO<sub>2</sub> prečistí ešte v stripovacej kolóne jeho čistota dosahuje až 99,99%. CO<sub>2</sub> s takouto čistotou je možné použiť aj pre potravinársky priemysel.

CO<sub>2</sub>LDSep<sup>SM</sup> systém bol vyvinutý a patentovaný firmou Fluor. Tento systém predstavuje nové usporiadanie technológie, ktorá vo všeobecnosti dokáže vyprodukovať nasledujúce produkty:

- CO<sub>2</sub> udržiavaný pod tlakom
- H<sub>2</sub> vhodný ku kompresii
- O H<sub>2</sub> obohatené palivo pre spaľovacie turbíny
- Palivo pre jednotku spracovania koncových plynov (Tail gas Treating unit)

A iné ďalšie produkty, ktoré sú uvedené v knihe [14].

Množstvo vyprodukovaného CO<sub>2</sub> stále vzrastá ja je potrebné jeho vznik eliminovať alebo ho zmysluplne využiť. Tej to problematike sa venovali aj v článku [15].

## Vízie do budúcnosti

Vodík je palivo budúcnosti. Pokiaľ sa na jeho výrobu použijú obnoviteľné zdroje energie, jedná sa o úplne čisté palivo bez dopadu na životné prostredie. S jeho implementáciou sa však spájajú aj problémy ako napr. uskladňovanie. Aj napriek tomu, že metódy uskladňovania vodíka sa za posledných pár rokov zlepšili, najmä v oblasti vodíkovo poháňaných vozidiel, ešte stále neexistuje spôsob ako ho bezpečne a efektívne uskladniť vo vozidlách, ktoré by boli schopné prejsť dlhšie vzdialenosti. Ďalšou skúmanou možnosťou uskladnenia vodíka je použitie rôznych hydridov kovov. Ak by ľudstvo v budúcnosti malo prejsť na vodík ako hlavné palivo, musela by byť vybudovaná nová infraštruktúra. Ideálnym kandidátom na prvé vodíkové automobily sú autobusy alebo autá donáškových firiem, keďže jazdia na krátke trate a vždy sa vracajú na rovnakú stanicu. Pre zavedenie takýchto automobilov do bežného života ľudí by bolo potrebné vybudovať vodíkovú infraštruktúru, alebo prípadne postaviť čerpacie stanice kde by sa vodík priamo vyrábala. Vodík by sa tiež mohol používať ako uskladňovacie médium pre energiu získanú z obnoviteľných zdrojov. [16]

## Záver

Vodík predstavuje jednu z možností ako eliminovať dopad na životné prostredie, ktorý súvisí so spracovaním ropy a tuhých fosílnych palív. Vyvinutie spoľahlivých vodíkových technológií, ktoré by nahradili súčasné spôsoby výroby palív a energie, bude ešte určite trvať aspoň niekoľko desiatok rokov avšak táto zmena sa viac a viac stáva nevyhnutnou.



## Zoznam použitej literatúry

- [1] M. A. ROSEN, „Thermodynamic comparison of hydrogen production processes,“ *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 21, No.5, pp. 349-365, 1995.
- [2] Z. Z. Y. X. W. PanyuanLi, „Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification,“ *Journal of Membrane Science* 495, pp. 130-168, 2015.
- [3] M. G. S. J. O. D. M. J. S. A. S. R. M.R. Rahimpour, „The enhancement of hydrogen recovery in PSA unit of domestic petrochemical,“ *Chemical Engineering Journal* 226, pp. 444-459, 2013.
- [4] Z. A. M. M. Z. K. Munier Elsherif, „State-of-the-art of hydrogen management in refinery and industrial,“ 2015.
- [5] E. F. M. Association, PRODUCTION OF AMMONIA, 2000.
- [6] P.-C. K. Wei Wu, „Conceptual designs of hydrogen production, purification, compression and carbon dioxide capture,“ *Energy Conversion and Management* 103, pp. 73-81, 2015.
- [7] M. H. Y. S. H. H. Shiyong Lin, „Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification,“ *Fuel*, pp. 2079-2085, 2002.
- [8] D. B. R. S. Richa Kothari, „Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 553–563, 2006.
- [9] Z. Rabiei, „HYDROGEN MANAGEMENT IN REFINERIES,“ *Petroleum & Coal* 54(4), pp. 357-368, 2012.
- [10] C. VOSS, „Applications of Pressure Swing Adsorption Technology,“ *Springer Science + Business Media, Inc.*, pp. 527-529, 2005.
- [11] T. M. N. Nathan W. Ockwig, „Membranes for Hydrogen Separation,“ *Chem. Rev.*, pp. 4078-4110, 2007.
- [12] T. C. G. S. SIRCAR, „Purification of Hydrogen by Pressure Swing,“ *Separation Science and Technology*, pp. 667-687, 2000.
- [13] S. V. Satish Reddy, „Recovery of Carbon Dioxide and Hydrogen from PSA Tail Gas,“ *Energy Procedia* 1, pp. 149-154, 2009.
- [14] S. M. B. David C Thomas, Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project: Vol 1 - Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion, Elsevier, 2016.
- [15] C. K. R. R. Bernd Holling, „CO<sub>2</sub> recovery from industrial hydrogen facilities and steel production to comply with future European,“ *Energy Procedia* 37, pp. 7221-7230, 2013.
- [16] M. W. Michael Balla, „The future of hydrogen – opportunities and challenges,“ *International journal of hydrogen energy* 34, pp. 615-627, 2009.

