

Wytwarzanie wodoru z gazu ziemnego – analiza technologii wytwarzania

Hydrogen Production from Natural Gas – analysis of manufacturing technology

Marta Gburzyńska^{*)}

Słowa kluczowe: Wodór, wytwarzanie wodoru, magazynowanie wodoru, zerowa emisja gazów, odnawialne źródła energii, gaz ziemny, reforming pary wodnej, piroliza, dwutlenek węgla.

Streszczenie

W artykule omówiono aspekty technologiczne wytwarzania wodoru z gazu ziemnego (metanu). Istnieje wiele różnych technologii do tego celu, z których każda ma pewne zalety i ograniczenia. W artykule skupiono się na technologiach dotyczących produkcji wodoru z gazu ziemnego. Analizie zostały poddane trzy z tych technologii: reforming metanu (SMR), częściowe utlenianie (POX) oraz reforming autotermiczny (ATR). Każda z tych metod ma swoje charakterystyczne cechy i zastosowania.

Keywords: Hydrogen, hydrogen production, hydrogen storage, zero emissions, renewable energy sources, natural gas, steam methane reforming, pyrolysis, carbon dioxide.

Abstract

The article discusses the technological aspects of hydrogen production from natural gas (methane). There are various technologies available for this purpose, each with its own advantages and limitations. The focus of the article is on technologies related to hydrogen production from natural gas. Three of these technologies were analyzed in the article: Steam Methane Reforming (SMR), Partial Oxidation (POX), and Autothermal Reforming (ATR). Each of these methods has its distinctive features and applications.

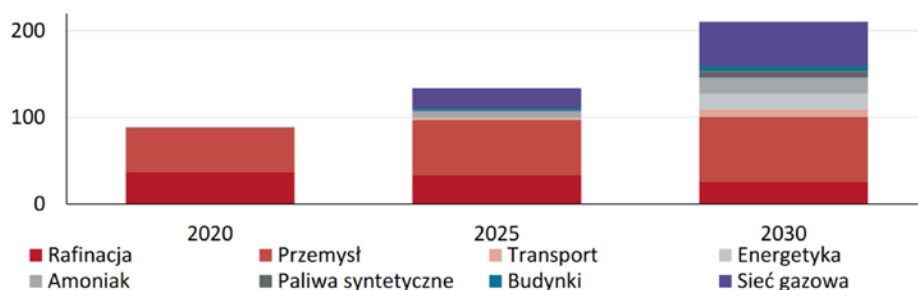
1. WSTĘP

Według Komisji Europejskiej, energia elektryczna będzie odgrywać kluczową rolę jako "kręgosłup" europejskiego niskoemisyjnego systemu energetycznego do roku 2050. Obecnie energia elektryczna stanowi zaledwie 20% całkowitego zapotrzebowania energetycznego w Europie, podczas gdy odnawialne źródła energii przyczyniają się zaledwie do 7% ogólnego zużycia energii w Unii Europejskiej, według Międzynarodowej Agencji Energii (IEA) [4, 5].

Wodór jest jednym z najważniejszych nośników energii, który znalazł szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach życia, w tym jako paliwo, surowiec w przemyśle chemicznym i źródło energii do

napędu pojazdów zasilanych ogniwami paliwowymi. Wodór, może stanowić kluczowe rozwiązanie w wypełnieniu luki w elektryfikacji. Złazszcza w przemyśle ciężkim, który wymaga dużych ilości energii, gazy niskoemisyjne mogą znacząco przyczynić się do zaspokojenia jego potrzeb. Zatem, choć energia elektryczna będzie odgrywać ważną rolę w przyszłym systemie energetycznym, gazy niskoemisyjne, takie jak wodór, mają potencjał wypełnić lukę w przemysłowych zastosowaniach i przyczynić się do bardziej zrównoważonej transformacji energetycznej. Jak pokazano na wykresie rys.1 zużycie wodoru w perspektywie do 2030 roku będzie rosło.

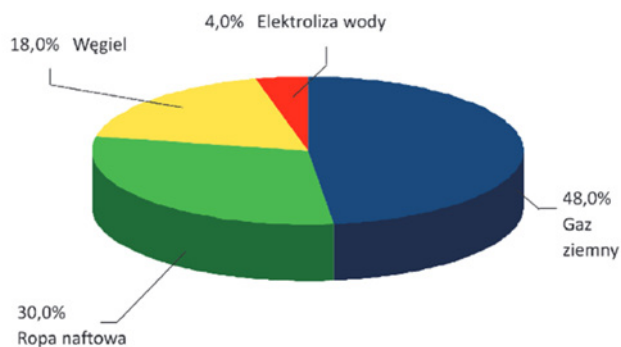
Obecnie, na dużą skalę przemysłową, wodór jest głównie produkowany z gazu ziemnego.



Rys. 1. Globalne zużycie wodoru w 2020 r. oraz prognoza na rok 2025 oraz 2030 [11]

Fig. 1. Global hydrogen consumption in 2020 and the forecast for the years 2025 and 2030 [11]

* Marta Gburzyńska, mgr, Zakład Inżynierii Środowiska, Państwowa Uczelnia Zawodowa im. Ignacego Mościckiego w Ciechanowie



Rys. 2. Udział surowców energetycznych w produkcji wodoru [10]

Fig. 2. Share of energy resources in hydrogen production [10]

W artykule porównano trzy różne technologie produkcji wodoru: reforming metanu (SMR), częściowe utlenianie (POX) oraz autotermiczny reforming (ATR). Głównym celem analizy jest przedstawienie, różnych cech poszczególnych metod produkcji wodoru. Badania koncentrowały się na wykorzystaniu metanu, który jest głównym składnikiem gazu ziemnego używanego w przemyśle.

Najpopularniejszą metodą pozyskiwania wodoru z gazu ziemnego jest proces parowego reformingu metanu (SMR – steam methane reforming). SMR jest obecnie najtańszą i najbardziej powszechną opcją produkcji wodoru. Istnieje jednak wiele innych technologii komercyjnie dostępnych, które również umożliwiają wytwarzanie wodoru z gazu ziemnego [2]. Należą do nich proces częściowego utleniania (POX – partial oxidation lub CPOX – catalytical partial oxidation), który łączy obie powyższe metody, oraz reforming autotermiczny (ATR – autothermal reforming), który jest sposobem na jednoczesne wytwarzanie wodoru i energii, łącząc w sobie aspekty procesu reformingu parowego i procesu spalania. W miarę rozwoju nauki i technologii, badane są także procesy pirolizy które mogą stanowić potencjalne przyszłe metody produkcji wodoru z gazu ziemnego [8].

Wszystkie te technologie różnią się pod względem wydajności, efektywności, kosztów i wpływu na środowisko. Wybór odpowiedniej metody produkcji wodoru zależy od wielu czynników, takich jak lokalne warunki, dostępność surowców, cele ekonomiczne i ekologiczne. Dalszy rozwój i optymalizacja tych technologii są kluczowe dla promowania zrównoważonej i efektywnej produkcji wodoru, która może odegrać znaczącą rolę w przyszłym systemie energetycznym [1, 3].

Systemy produkcji wodoru z gazu ziemnego

1.1 Reforming gazu ziemnego SMR

Proces reformingu parą wodną, znany również jako reforming parowy SMR (*steam methane reforming*), jest jednym z najbardziej powszechnych i ważnych procesów technologicznych wytwarzania wodoru z gazu ziemnego na skalę przemysłową. W procesie reformingu pary, metan (CH_4) – główny składnik gazu ziemnego – reaguje z parą wodną (H_2O) w obecności katalizatora, co prowadzi do produkcji wodoru (H_2) oraz dwutlenku węgla (CO_2) [12].

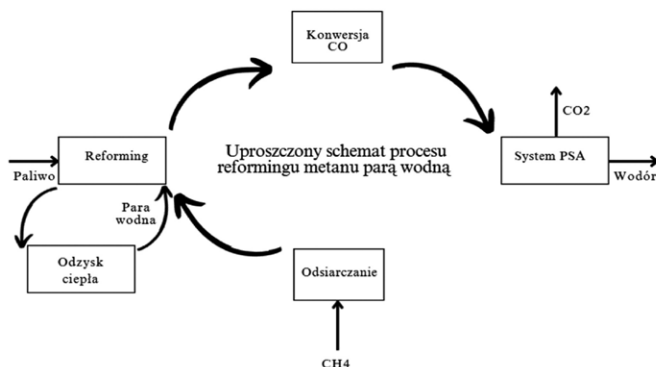
Poniżej przedstawiony jest opis procesu reformingu parowego [14]:

- 1. Podgrzewanie:** Proces rozpoczyna się od podgrzania gazu ziemnego (głównie metanu) oraz pary wodnej do odpowiedniej temperatury, aby zapewnić ich reakcję. Wysoka temperatura jest kluczowa dla zachodzenia reakcji, ponieważ reforming parą wodną jest reakcją endotermiczną, co oznacza, że wymaga dostarczenia ciepła.
- 2. Reakcja reformingu parą wodną:** Podgrzany metan reaguje z parą wodną w obecności odpowiedniego katalizatora. Reakcja ta prowadzi do rozkładu metanu na tlenek węgla (CO) oraz wodór (H_2). Jest to reakcja równowagi, co oznacza, że równowaga między reagentami (metanem i parą wodną) a produktami (CO i wodór) jest osiągnięta w wyniku przeciwdziałających sobie reakcji chemicznych.

3. Reakcja przesunięcia równowagi: W celu zwiększenia wydajności produkcji wodoru, stosuje się reakcję przesunięcia równowagi (*shift reaction*). W tej reakcji tlenek węgla (CO) reaguje z dodatkową parą wodną, dając dwutlenek węgla (CO_2) oraz dodatkową ilość wodoru (H_2). Ta reakcja przesunięcia równowagi pozwala na dalszą konwersję CO na H_2 , zwiększając wydajność produkcji wodoru.

4. Oddzielenie produktów: Po przeprowadzeniu reakcji reformingu parowego i reakcji przesunięcia równowagi, produkty są oddzielane – zastosowanie układów PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Woda oraz CO_2 są usuwane, pozostawiając wodór jako czysty produkt.

Uproszczony schemat procesu reformingu metanu parą wodną przedstawiono na poniższym rysunku:



Rys. 3. Uproszczony schemat procesu reformingu metanu parą wodną

Fig. 3. Simplified diagram of the steam methane reforming process

Proces reformingu parą wodną jest popularny ze względu na dużą wydajność wytwarzania wodoru i możliwość korzystania z gazów ziemnych jako głównego surowca. Jednakże, proces ten wiąże się z emisją dwutlenku węgla, co stawia wyzwanie w zakresie zrównoważonej produkcji wodoru.

Chociaż reforming parą wodną jest obecnie najczęściej stosowanym sposobem wytwarzania wodoru na skalę przemysłową, proces ten nie jest pozbawiony wyzwań. Najważniejsze z nich to:

- 1. Emisja dwutlenku węgla:** Proces reformingu parowego wiąże się z emisją dwutlenku węgla, który jest gazem cieplarnianym przyczyniającym się do zmian klimatu. Dlatego konieczne jest rozwijanie technologii umożliwiających przechwytywanie i składowanie CO_2 (CCS) lub poszukiwanie bardziej zrównoważonych metod produkcji wodoru.
- 2. Zużycie energii:** Reforming parowy wymaga znacznej ilości energii, zwłaszcza w postaci ciepła. Szukanie bardziej efektywnych i energooszczędnych procesów jest kluczowym elementem rozwoju tej technologii.
- 3. Wrażliwość na cenę gazu:** Cena gazu ziemnego ma wpływ na ekonomiczną atrakcyjność produkcji wodoru przy użyciu reformingu parowego. Fluktuacje cen gazu mogą wpłynąć na rentowność tego procesu. Reforming metanu przy użyciu pary wodnej (SMR) jest najstarszą i najbardziej powszechnie stosowaną metodą reformingu. Metody częściowego utleniania (POX) i autotermicznego reformingu (ATR) zyskały na popularności jako alternatywne podejścia do produkcji wodoru [7].

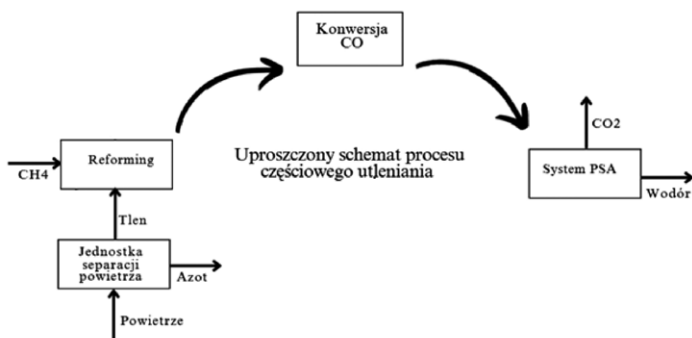
1.2 Częściowe utlenianie POX

Proces częściowego utleniania POX (*Partial Methane Oxidation*) to proces chemiczny, w którym metan jest poddawany częściowemu utlenianiu, w obecności tlenu lub pary wodnej. W wyniku tego procesu powstaje mieszanina gazu syntezowego, zawierająca wodór, tlenek węgla i parą wodną [1].

Opis procesu częściowego utleniania [15]:

- 1. Podgrzewanie surowca:** Proces rozpoczyna się od podgrzania surowca, którym jest zazwyczaj metan, do odpowiedniej temperatury. Ten etap może wymagać dostarczenia dodatkowego ciepła.

- Mieszanie z tlenem:** Podgrzany metan jest mieszany z tlenem (O_2) w odpowiednich proporcjach. Proporcje te mogą być dostosowywane w zależności od żądanej jakości syngazu (mieszaniny wodoru i tlenku węgla).
- Reakcja częściowego spalania:** Mieszanka metanu i tlenu jest wprowadzana do reaktora, gdzie zachodzi reakcja częściowego spalania. W wyniku tej reakcji powstaje syngaz, który składa się z wodoru (H_2) i tlenku węgla (CO), ale także może zawierać niewielkie ilości innych składników.
- Chłodzenie i oczyszczanie:** Syngaz wychodzi z reaktora i jest chłodzony oraz poddawany procesom oczyszczania, aby usunąć niepożądane składniki, takie jak związki siarki i zanieczyszczenia. Uproszczony schemat procesu częściowego utleniania przedstawiono na poniższym rysunku:



Rys. 4. Uproszczony schemat procesu częściowego utleniania
 Fig. 4. Simplified diagram of the partial oxidation process

Reakcje, które zachodzą w reaktorze odpowiedzialnym za przekształcenie tlenku węgla w dwutlenek węgla mają podobny przebieg jak w przypadku procesu reformingu parą wodną. Proces POX odbywa się przy wyższej temperaturze niż proces SMR. W procesie reformingu, oprócz paliwa i pary wodnej, bierze udział również utleniacz w postaci tlenu, dostarczanego z jednostki separacji powietrza ASU (Air Separation Unit). Po etapie reformingu następuje kolejny proces, taki jak separacja gazów w systemie PSA.

Warto zaznaczyć, że proces POX może być stosowany do różnych rodzajów węglowodorów, ale ma tendencję do generowania większych ilości CO_2 w porównaniu do niektórych innych metod reformingu. Dlatego ważne jest, aby odpowiednio zarządzać i kontrolować emisje CO_2 podczas tego procesu, szczególnie w kontekście troski o środowisko naturalne.

Ograniczenia, które mogą wpływać na skuteczność i zrównoważoność związane z procesem POX:

- Emisje CO_2 :** Proces POX może generować znaczne ilości dwutlenku węgla (CO_2) w porównaniu do innych metod reformingu. To stanowi wyzwanie w kontekście walki ze zmianami klimatycznymi i redukcji emisji gazów cieplarnianych. Konieczne jest zastosowanie metod do przechwytywania i magazynowania CO_2 (CCS), aby ograniczyć emisje.
- Kontrola temperatury:** Proces POX wymaga odpowiedniej kontroli temperatury, aby uniknąć nadmiernego nagrzewania się reaktora. To może wymagać zaawansowanych systemów chłodzenia i zarządzania ciepłem.
- Zarządzanie reakcjami ubocznymi:** W trakcie procesu POX mogą zachodzić reakcje uboczne, które mogą prowadzić do powstania niepożądanych produktów lub zanieczyszczeń. Konieczne jest skuteczne zarządzanie tymi reakcjami, aby uzyskać czysty syngaz.
- Kontrola czystości tlenu:** W procesie POX konieczne jest dostarczanie czystego tlenu do reaktora. Każde zanieczyszczenie tlenu może wpłynąć na jakość i efektywność procesu.

- Koszty energii:** Proces POX może być energetycznie wymagający, zwłaszcza jeśli konieczne jest dostarczenie ciepła do podgrzania surowca. Optymalizacja zużycia energii jest ważna dla ekonomicznej wydajności procesu.
- Korzystanie z katalizatorów:** W niektórych wersjach procesu POX stosuje się katalizatory, które mogą zwiększać wydajność procesu, ale również mogą być podatne na zużycie lub degradację, co wymaga regularnej konserwacji i wymiany.
- Wpływ na środowisko:** Ze względu na emisje CO_2 i inne potencjalne zanieczyszczenia, proces POX ma wpływ na środowisko. Konieczne jest monitorowanie i kontrolowanie tego wpływu, a także dążenie do jego minimalizacji.

POX jest jedną z metod produkcji gazu syntezowego, wykorzystywanego w procesach przemysłowych, takich jak produkcja amoniaku czy metanolu. Dokładna ilość dwutlenku węgla, wyemitowanego podczas produkcji jednego kilograma wodoru przez proces POX, zależy od wielu czynników, takich jak parametry procesu i użyte katalizatory. Jednakże, ogólnie przyjmuje się, że emisja CO_2 , związana z produkcją jednego kilograma wodoru przy użyciu procesu POX, jest mniejsza niż w przypadku procesu reformingu parowego, ale nadal wynosi kilka kilogramów CO_2 na każdy kilogram wodoru wyprodukowanego.

Reforming autotermiczny ATR

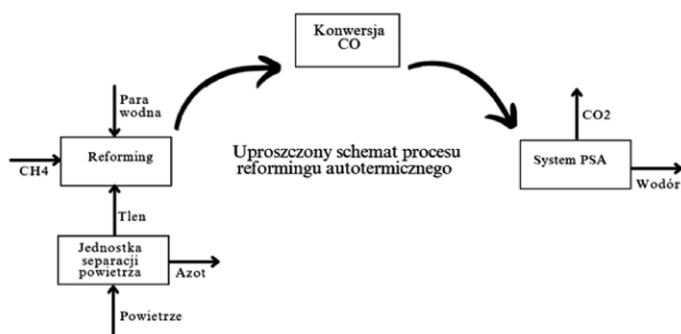
Reforming autotermiczny łączy w sobie elementy procesu reformingu parowego i procesu spalania, co pozwala na jednoczesne wytwarzanie wodoru i energii [1].

Poniżej znajduje się ogólny opis procesu ATR:

- Zasilanie surowcem:** Proces ATR rozpoczyna się dostarczeniem surowca w postaci węglowodorów, najczęściej metanu (CH_4) lub gazu ziemnego. Surowiec ten jest poddawany procesowi reakcji chemicznej w reaktorze.
- Dostarczanie tlenu:** Do reaktora wprowadza się tlen (O_2), który jest niezbędny do procesu reformingu. Tlen może być dostarczany jako czysty tlen lub w postaci sprężonego powietrza.
- Dodatkowe dostarczanie pary wodnej:** W niektórych przypadkach do procesu ATR można dodać parę wodną (H_2O) w celu zwiększenia produkcji wodoru (H_2) w syngazie. Parna woda reaguje z węglowodorami, co zwiększa ilość wodoru w produkcie.
- Reakcje chemiczne:** W reaktorze zachodzą reakcje chemiczne, w wyniku których węglowodory ulegają reformingowi, tworząc syngaz. Podczas tych reakcji zachodzi przekształcenie węglowodorów i tlenu w składniki syngazu, takie jak wodor (H_2) i tlenek węgla (CO).
- Wydzielanie ciepła:** Reakcje chemiczne w procesie ATR są silnie egzotermiczne, co oznacza, że wydzielają one znaczną ilość ciepła. To ciepło może być wykorzystane w procesie lub odprowadzane z reaktora.
- Produkcja syngazu:** Proces ATR kończy się produkcją syngazu, który jest mieszaniną wodoru (H_2) i tlenku węgla (CO). Stosunek H_2 do CO w syngazie można kontrolować przez dostosowanie warunków procesu.
- Separacja syngazu:** Ostatecznie syngaz musi być poddany procesowi separacji w celu uzyskania oczyszczonego wodoru (H_2) lub innych produktów, jeśli są one wymagane.
- Kontrola procesu:** Proces ATR wymaga precyzyjnej kontroli temperatury, ciśnienia, ilości tlenu i pary wodnej oraz innych parametrów, aby zapewnić efektywną produkcję syngazu.

Reforming autotermiczny jest bardziej zaawansowanym procesem niż tradycyjne metody reformingu, takie jak SMR czy POX, ponieważ łączy elementy tlenku węgla i pary wodnej w jednym procesie, co pozwala na efektywną produkcję syngazu. Jest to ważna technologia w produkcji wodoru i syngazu stosowanym w różnych gałęziach przemysłu.

Uproszczony schemat procesu reformingu autotermicznego przedstawiono na rys. 5:



Rys. 5. Uproszczony schemat procesu reformingu autotermicznego
Fig. 5. Simplified diagram of the autothermal reforming process

Podczas procesu ATR metan jest utleniany w obecności tlenu lub pary wodnej oraz poddawany procesowi reformingu. W wyniku tego procesu powstaje gaz syntezowy, zawierający wodór, dwutlenek węgla i parę wodną, a jednocześnie uwalniana jest energia. Przyjmuje się, że emisja CO₂, związana z produkcją jednego kilograma wodoru przy użyciu procesu ATR, jest mniejsza niż w przypadku procesu SMR i POX, ale nadal wynosi kilka kilogramów CO₂ na każdy kilogram wyprodukowanego wodoru.

Proces ATR jest zaawansowaną technologią produkcji syngazu, ale ma również swoje wyzwania i ograniczenia. Oto niektóre z głównych wyzwań związanych z procesem ATR:

- Kontrola temperatury:** ATR to proces egzotermiczny, co oznacza, że wydziela dużo ciepła podczas reakcji chemicznych. Jednak kontrola temperatury w reaktorze jest kluczowa, aby uniknąć przegrzania lub zbytniego ochładzania, co może wpłynąć negatywnie na wydajność i bezpieczeństwo procesu.
- Zanieczyszczenia w surowcach:** Surowce używane w procesie ATR, takie jak metan czy gaz ziemny, mogą zawierać zanieczyszczenia, takie jak siarkowodór (H₂S) lub związki siarki. Te zanieczyszczenia mogą działać jako katalizatory niepożądanych reakcji lub uszkodzić katalizatory używane w procesie.
- Kontrola stosunku H₂ do CO:** W procesie ATR stosunek wodoru (H₂) do tlenku węgla (CO) w syngazie można kontrolować, ale jest to proces skomplikowany. Niewłaściwy stosunek może wpłynąć na jakość syngazu i jego zastosowanie.
- Wysokie ciśnienie i wysoka temperatura:** Proces ATR wymaga wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury, co może wprowadzić dodatkowe wyzwania techniczne i zwiększyć koszty eksploatacji.
- Kontrola ilości tlenu i pary wodnej:** Dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu i pary wodnej do reaktora jest kluczowe dla efektywnego procesu ATR. Kontrola tych parametrów może być trudna.
- Skomplikowane systemy chłodzenia i ciepła:** Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji, ATR wymaga skomplikowanych systemów chłodzenia i zarządzania ciepłem, co może być kosztowne i wymagać regularnej konserwacji.
- Separacja i oczyszczanie syngazu:** Syngaz wyprodukowany w procesie ATR zawiera zarówno wodór, tlenek węgla, jak i inne związki. Konieczne jest skomplikowane i kosztowne procesy separacji i oczyszczania, aby uzyskać czysty wodór lub inne produkty.
- Bezpieczeństwo:** Ze względu na wysokie ciśnienie, temperaturę i obecność reakcji egzotermicznych, proces ATR wymaga ścisłego nadzoru i bezpieczeństwa, aby uniknąć wypadków.

Pomimo tych wyzwań, ATR jest efektywną technologią produkcji syngazu, która znalazła zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, w tym w produkcji wodoru, syntezy amoniaku czy produkcji energii. Optymalizacja i stały nadzór nad procesem są kluczowe dla osiągnięcia wysokiej wydajności i bezpieczeństwa.

2. Analiza techniczna

W tej części analizie zostaną poddane procesy chemiczne, wydajność energetyczna, emisja CO₂, bilans materiałowy oraz zostaną podsumowane zalety i wady przemian gazu ziemnego w technologiach SMR, POX i ATR.

W Poniższej tabeli przedstawione są różne procesy chemiczne przemian gazu ziemnego (metanu) prowadzące do otrzymania jakościowo tych samych składników procesu ale o różnym stosunku H₂/CO. Dla uproszczenia opisu procesów konwersji węglowodorów wybrano dominujący w gazie ziemnym metan [1].

Tabela 1 Procesy chemiczne przemian gazu ziemnego w procesach SMR, POX i ATR

Table 1 Chemical processes of natural gas transformation in SMR, POX, and ATR processes

Technologia	Docelowe reakcje chemiczne	Dodatkowe reakcje uboczne
SMR	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
POX	$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	$CH_4 + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$
ATR	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ $CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	$CH_4 + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$

W przypadku SMR, proces polega na przekształceniu metanu i pary wodnej w syngaz, który składa się głównie z wodoru i tlenku węgla. Ta reakcja jest endotermiczna, co oznacza, że wymaga dostarczenia ciepła do reaktora, aby utrzymać proces reakcji. Dlatego konieczne jest skomplikowane zarządzanie ciepłem w reaktorze, aby zachować odpowiednią temperaturę i efektywność reakcji. W POX, metan jest utleniany za pomocą powietrza, a proces jest wydajniejszy energetycznie niż SMR, ale ma swoje własne wyzwania związane z kontrolą procesu utleniania. W ATR, zarówno powietrze, jak i para wodna są używane do reformingu metanu, co daje równowagę pomiędzy wydajnością energetyczną a kontrolą procesu.

Wszystkie te procesy są skomplikowane i wymagają precyzyjnej kontroli temperatury, ciśnienia i strumieni gazów, aby osiągnąć oczekiwane wyniki. Przeprowadzenie symulacji tych procesów pozwala na lepsze zrozumienie ich działania i identyfikację najlepszej technologii pod względem efektywności energetycznej.

Dane wykorzystane do przeprowadzenia poniższej analizy porównawczej procesów SMR, POX i ATR pochodzą z [13, 6, 9, 16, 17].

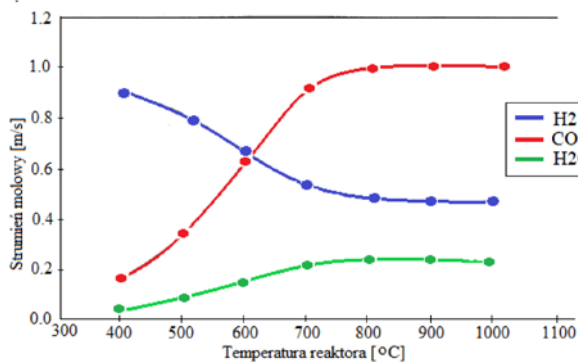
Jednym z istotnych parametrów wpływających na konwersję i skład równowagi reaktora jest temperatura i ciśnienie reaktora.

Parametry niezbędne przy produkcji wodoru dla każdej z metod przedstawia poniższa tabela:

Tabela 2 Parametry niezbędne przy produkcji wodoru
Table 2 Parameters required for hydrogen production

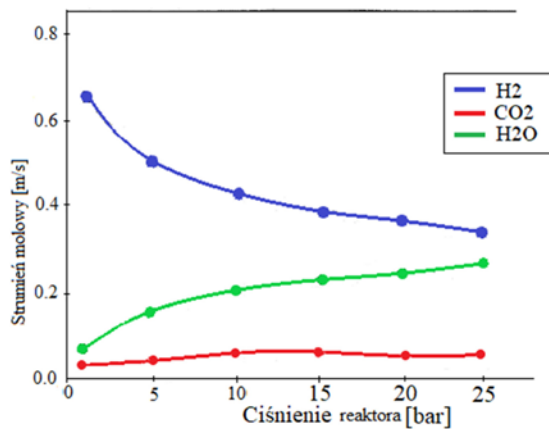
Technologia	SMR	POX	ATR	Jednostka
	Wartość			
Reaktor:				
Temperatura	750-950	1950-1050	1200-1400	°C
Ciśnienie	15-40	30-50	40-80	Bar
Reformingu termiczny o wysokiej temperaturze:				
Temperatura	1000-1100	1100-1500	1100-1500	°C
Ciśnienie	10-40	20-50	20-80	Bar
Reformingu termiczny o niskiej temperaturze:				
Temperatura	350-550	600-900	600-900	°C
Ciśnienie	10-40	20-50	20-80	Bar

Na poniższych wykresach przedstawiono wpływ temperatury i ciśnienia reaktora na konwersję H₂, CO₂, H₂O.



Rys. 6. Wykres strumienia molowego H_2 , CO_2 , H_2O [mol/s] w zależności od temperatury reaktora ($^{\circ}C$) przy składach w równowadze dla SMR

Fig. 6. The chart of molar flow rates of H_2 , CO_2 , H_2O [mol/s] as a function of reactor temperature ($^{\circ}C$) at equilibrium compositions for SMR



Rys. 7. Wykres strumienia molowego H_2 , CO_2 , H_2O [mol/s] w zależności od ciśnienia reaktora ($^{\circ}C$) przy składach w równowadze dla SMR

Fig. 7. The chart of molar flow rates of H_2 , CO_2 , H_2O [mol/s] as a function of reactor pressure ($^{\circ}C$) at equilibrium compositions for SMR.

Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem temperatury reaktora wzrasta liczba moli H_2 , CO_2 oraz maleje H_2O . Wpływ ciśnienia w reaktorze na proces jest taki, że wyższe ciśnienie zmniejsza konwersję, czyli sumaryczną wydajność procesu zachodzącego w reaktorze. Jednocześnie maleją również ilości wodoru i tlenku węgla w produkcji, a zwiększa się ilość pary wodnej. Dlatego też preferuje się utrzymywanie jak najniższego ciśnienia w reaktorze.

Kolejnymi parametrami w analizie są wydajność energetyczna oraz emisja CO_2 w syngazie.

Tabela 3 Wydajność energetyczna oraz emisja CO_2

Table 3 Energy efficiency and CO_2 emissions

	SMR	POX	ATR	Jednostka
Stosunek H_2/CO	3.5-5.5	1.5-2.0	2.5-3.5	mole/mole
Stosunek pary do węgla	1.8-3.0	0.1-0.5	1.0-2.0	mole/mole
Zawartość H_2	73-68	35-45	63-65	mol%
Zawartość CO_2	7-10	6-20	30-35	mol%
Zawartość CO_2 na wyjściu z procesu przesunięcia	15-20	30-35	25-30	mol%
Zawartość CH_4	2-6	0.2-1	1-3	mol%

Z analizy danych w powyższej tabeli widać, że proces SMR w porównaniu do POX i ATR odznacza się największą wartością H_2/CO , stosunkiem pary wodnej do węgla, zawartością H_2 oraz CH_4 .

Każda z opisanych metody wytwarzania wodoru, z wykorzystaniem gazu ziemnego posiada zalety oraz wady, które zostały ujęte w poniższej tabeli.

Celem bilansu jest określenie, która metoda reformingu ma najniższy koszt energetyczny w przeliczeniu na ilość metanu potrzebnego do wytworzenia 1 mola wodoru na sekundę. W trakcie procesu symulacji dążymy do wyprodukowania 1 mola wodoru na sekundę.

W bilansie materiałowym zostały uwzględnione ilości moli różnych składników dostarczanych i wychodzących z systemu reformingu. W przypadku procesu SMR, nie uwzględniono przepływu tlenu i azotu, ponieważ powietrze nie jest używane w procesie. W przypadku POX, nie wprowadza się pary do reaktora reformingu, ale jest ona dostarczana do reaktora przesunięcia równowagi. Uwzględnione są ułamki molowe tlenu i azotu w powietrzu. Ilość azotu nie zmienia się w procesie POX i ATR, ponieważ azot jest nieaktywny. Do obliczeń stopnia przekształcenia metanu i tlenku węgla stosowane są następujące wzory:

$$\text{Konwersja metanu} = \frac{[CH_4]_{\text{wejście}} - [CH_4]_{\text{wyjście}}}{[CH_4]_{\text{wejście}}} \cdot 100\%$$

$$\text{Konwersja tlenku węgla} = \frac{[CO]_{\text{wejście}} - [CO]_{\text{wyjście}}}{[CH_4]_{\text{wejście}}} \cdot 100\%$$

$$\text{Ciepło spalania metanu} = -0.81 \cdot 10^6 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\text{Energia w ekwiwalencie } CH_4 = D$$

$$\frac{\text{Energia wymagana do procesu reformowania [kW]}}{\text{Ciepło spalania metanu [kJ/mol]}} = \frac{E[\text{kW}]}{0.81 \cdot 10^6 [\text{kJ/mol}]}$$

$$\text{Dostarczona energia netto} = \frac{\text{energia wymagana}}{\text{efektywność przekazu ciepła}}$$

Tabela 4 Bilans materiałowy i energetyczny

Table 4 Material and energy balance

Technologia	SMR	POX	ATR	Jednostka
Wejście				
CH_4	0.24	0.35	0.34	[mol/s]
O_2	-	0.22	0.21	[mol/s]
N_2	-	0.80	0.81	[mol/s]
H_2O dla procesu reformingu	0.48	-	0.11	[mol/s]
H_2O dla procesu przesunięcia równowagi	0.50	0.73	0.71	[mol/s]
Wyjście				
CH_4	0.002	0.004	0.0002	[mol/s]
O_2	0	0	0	[mol/s]
N_2	0	0.822	0.803	[mol/s]
H_2O	0.49	0.45	0.54	[mol/s]
CO	0.001	0.002	0.003	[mol/s]
CO_2	0.25	0.36	0.34	[mol/s]
H_2	0.9982	0.9983	0.9891	[mol/s]
CH_4 konwersja	99.0	99.8	99.9	[%]
CO konwersja	99.0	99.0	99.2	[%]
Bilans energetyczny				
Podgrzewacz	9483	13630	20250	[kW]
Reaktor reformingu	68930	0	0	[kW]
Wymiennik ciepła	-22128		-39556	[kW]
Reaktor przesunięcia	-8177	-13550	-12240	[kW]
Generator pary dla reformingu	22730	0	5880	[kW]
Generator pary dla reakcji przesunięcia	23930	34390	33520	[kW]
Zapotrzebowanie na energię w systemie reformingu	94768	1026	7854	[kW]
Efektywność przekazu ciepła	0.8	0.8	0.8	
Dostarczona energia netto		1282.5	9817.5	[kW]
Energia w równoważniku metanu	0.15	0.0016	0.0122	[mol/s]
CH_4 używane jako surowiec	0.24	0.35	0.34	[mol/s]
Całkowity CH_4	0.40	0.35	0.37	[mol/s]

Z bilansu energetycznego wynika, że zapotrzebowanie na wyprodukowanie 1 [mol/s] wodoru w metodzie POX wynosi 0.3646 [mol/s] metanu, ATR potrzebuje 0.3668 [mol/s], a SMR potrzebuje 0.4006 [mol/s] metanu. Oznacza to, że częściowe utlenianie (POX) ma najniższy koszt energetyczny wytwarzania tej samej ilości wodoru z metanu.

Zalety i wady metod wytwarzania wodoru z wykorzystaniem gazu ziemnego

Tabela 5 Zalety i wady metod wytwarzania wodoru z wykorzystaniem gazu ziemnego
Table 5 Advantages and disadvantages of hydrogen production methods using natural gas

Kategoria	SMR	POX	ATR
Efektywność energetyczna	Wysoka (80%)	Niska (30%)	Wysoka (75%)
Emisja CO ₂	Wysoka (90%)	Wysoka (90%)	Niska (20%)
Wydajność wodoru	Wysoka (90%)	Niska (60%)	Wysoka (85%)
Wrażliwość na fluktuacje cen gazu ziemnego	Niska (5%)	Wysoka (20%)	Wysoka (20%)
Elastyczność produkcji	Wysoka (90%)	Niska (50%)	Średnia (70%)
Stosunek H ₂ do CO	Wysoki (4:1)	Niski (1:1)	Wysoki (3:1)
Sprawność technologii	Wysoka (80%)	Niska (40%)	Wysoka (75%)
Zapotrzebowanie na proces odsiarczania (ilości)	Niskie (Niskie ilości)	Wysokie (Duże ilości)	Średnie (Średnie ilości)
Temperatura procesu	Wysoka (800°C)	Wysoka (850°C)	Niska (600°C)
Emisja zanieczyszczeń do środowiska	Niska (10%)	Wysoka (30%)	Niska (10%)

Mimo że SMR i ATR wykazują wysoką efektywność energetyczną i niską emisję CO₂, są bardziej kosztowne w inwestycjach niż POX. POX ma niższe koszty inwestycyjne, ale wyższe koszty operacyjne i jest bardziej wrażliwe na fluktuacje cen gazu ziemnego. Wybór między tymi procesami zależy od konkretnych warunków, takich jak dostępność surowców, koszty operacyjne i polityka energetyczna.

3. Perspektywy i rozwiązania

Perspektywy i rozwiązania wytwarzania wodoru z gazu ziemnego są ważne w kontekście przyszłego rozwoju energetycznego, zrównoważonego wzrostu i redukcji emisji gazów cieplarnianych. Oto kilka kluczowych perspektyw i rozwiązań związanych z produkcją wodoru z gazu ziemnego:

- 1. Efektywniejsze procesy reformingu:** Rozwój bardziej efektywnych technologii reformingu pary może przyczynić się do zwiększenia wydajności produkcji wodoru z gazu ziemnego. Badania i innowacje w zakresie katalizatorów i procesów mogą pomóc obniżyć koszty i emisje CO₂ związane z tym procesem.
- 2. Piroliza gazów ziemnych:** Piroliza, to alternatywna droga do wytwarzania wodoru z gazu ziemnego. Ten proces może oferować potencjalne korzyści, takie jak unikanie składowania CO₂ oraz wykorzystanie węgla w formie stałej zamiast emitowania go w postaci gazowej.
- 3. Technologie wychwytywania i składowania CO₂ (CCS):** W przypadku tradycyjnego reformingu pary, CCS może stanowić rozwiązanie, które pozwoliłoby przechwytywać i przechowywać emitowany CO₂ pod ziemią, zmniejszając wpływ tego procesu na zmiany klimatu.
- 4. Hybrydowe podejścia:** Istnieje możliwość zastosowania hybrydowych rozwiązań, łączących różne technologie wytwarzania wodoru. Na przykład, można połączyć reforming pary z elektrolizą, wykorzystując energię odnawialną do ograniczenia emisji CO₂.
- 5. Rozwój infrastruktury wodorowej:** Wraz z rosnącym znaczeniem wodoru jako nośnika energii, ważne jest rozwijanie infrastruktury wodorowej, takiej jak elektrolizery, kompresory, rurociągi do transportu wodoru stacje tankowania wodoru i systemy dystrybucji. Inwestycje w infrastrukturę przyczynią się do promowania zastosowań wodoru w różnych sektorach.
- 6. Wsparcie polityki i regulacji:** Wspierająca polityka i regulacje rządowe mogą odegrać kluczową rolę w promowaniu wytwarzania wodoru z gazu ziemnego. Stymulowanie innowacji, udzielanie zachęt finansowych i tworzenie ram prawnych sprzyjających produkcji wodoru mogą przyspieszyć jego rozwój.

Wieloaspektowy charakter produkcji wodoru z gazu ziemnego wymaga podejścia, które uwzględni ekonomiczne, technologiczne i środowiskowe czynniki. Dążenie do bardziej zrównoważonej produkcji wodoru jest kluczowe dla osiągnięcia celów związanych z redukcją emisji i transformacją energetyczną w kierunku bardziej ekologicznych źródeł energii.

4. Podsumowanie

Zastosowanie energii pochodzącej z wodoru staje się kluczowym aspektem w dążeniu do osiągnięcia niezależności energetycznej i neutralności pod względem emisji dwutlenku węgla. Wodór jest obiecującym nośnikiem energii dla przyszłości, ale jego rozwój wymaga dalszych badań i opracowania strategii dotyczących produkcji, magazynowania i dystrybucji.

Wytwarzanie wodoru z wykorzystaniem gazu ziemnego stanowi bardzo ważny punkt w procesie wytwarzania energii ale ma również wyzwania, takie jak emisja CO₂ i zużycie energii. Rozwój zrównoważonych metod produkcji wodoru oraz inwestycje w infrastrukturę wodorową są kluczowe dla przyszłego rozwoju energetycznego. Poprzez badania naukowe i innowacyjne rozwiązania, wodorowa przyszłość może być bardziej ekologiczna i efektywna.

W artykule były analizowane trzy technologie wytwarzania wodoru z gazu ziemnego: steam methane reforming (SMR), partial oxidation (POX) i autothermal reforming (ATR). Każda z tych metod ma swoje unikalne cechy i zastosowania. Steam methane reforming (SMR) to najczęściej stosowana metoda w przemyśle. Jest stosunkowo ekonomiczna i ma długą historię sukcesu. SMR ma jednak swoje ograniczenia, takie jak niska elastyczność w zakresie zmiany składu produktu oraz emisje CO₂. Partial oxidation (POX) to alternatywna metoda, która charakteryzuje się wyższą konwersją metanu i potencjałem do integracji z procesami odsiarczania. Jednak wymaga dostarczenia tlenu z zewnątrz, co zwiększa koszty. Autothermal reforming (ATR) łączy w sobie cechy SMR i POX, oferując dobrą wydajność i elastyczność.

Analizie zostało poddanych wiele parametrów, takich jak, np. temperatura, ciśnienie, stosunek CH₄/O₂, co pozwoliło zrozumieć, jak te technologie działają w różnych warunkach. Jednym z ważnych aspektów analizy była również wydajność energetycznej i emisji CO₂. Wyszło na to, że ATR może być bardziej efektywne i zrównoważone pod względem energetycznym niż SMR i POX, pomagając tym samym w redukcji emisji CO₂.

Przeprowadzona analiza miała na celu dostarczenie rzetelnych informacji, które mogą być wykorzystane do podejmowania decyzji dotyczących wyboru technologii produkcji wodoru. Ostatecznie wybór zależy od wielu czynników, takich jak dostępność surowców, efektywność energetyczna i cele związane z ochroną środowiska.

Dalsze badania i innowacje w tej dziedzinie będą kluczowe, aby rozwijać bardziej zrównoważone metody produkcji wodoru. ■

LITERATURA

- [1] Chmielniak Tadeusz. 2020. Energetyka wodorowa, PWN, Warszawa.
- [2] Chmielniak Tadeusz. 2021, „Wodór w energetyce”. ACADEMIA – magazyn Polskiej Akademii Nauk Nr 1 (65) Energetyka : 72-78.
- [3] Gurzyńska Marta, Kwaśniewski Michał. 2023, „Wodór – niebiesko-zielona rewolucja”, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr. 2023-7-8.
- [4] <https://www.cire.pl>
- [5] <https://www.gov.pl/web/klimat/polska-strategia-wodorowa-do-roku-2030>
- [6] IEAGHG Technical Review 2017-TR3. 2017.
- [7] International Energy Agency. 2007, “Hydrogen Production & Distribution,” IEA Energy Technology Essentials.
- [8] Instytut Energetyki, Analiza potencjału technologii wodorowych w Polsce do roku 2030 z perspektywą do 2040 roku.
- [9] Jakobsen Daniel, Åtland Vegar. 2016, „Concepts for Large Scale Hydrogen Production”. Norwegian University of Science and Technology.
- [10] Jaradat Mustafa, Omar Alsolaty, Adel Juaidi, Aiman Albatayneh, Asem Alzoubi, and Shiva Gorjian. 2022. "Potential of Producing Green Hydrogen in Jordan" Energies 15, no. 23: 9039
- [11] Jurczyk Michał. 2018, „Przegląd wybranych metod wytwarzania wodoru”. Współczesne problemy energetyki IV : 145-152.
- [12] Liu K., Song C., Subramani V. 2010, “Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies”, USA Wiley.
- [13] Mahintheran, Karthigeyan. 2004, “A Comparative Study of Reforming Technologies: Steam Methane Reforming (SMR), Partial Oxidation (POX) and Auto Thermal Reforming (ATR)”. Universiti Teknologi Petronas Tronoh, Perak : 53-62.
- [14] Mapa rozwoju rynku i technologii dla obszaru technologii wodorowych. 2022. PARP, Grupa PFR.
- [15] Nikolaidis Pavlos, Poullikkas Andreas. 2017, “A comprehensive overview of hydrogen production process”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67 : 597-611.
- [16] Seo Y.S, Shirley A., Kolaczowski S.T. 2002, "Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies," Journal of Power Sources 108: 213-225.
- [17] Voldsund Maria, Jordal Kristin, Anantharaman Rahul. 2016, “Hydrogen production with CO₂ capture,” Science Direct.