

Andrzej G. CHMIELEWSKI, Katarzyna WAWRYNIUK, Jakub ANTCZAK*

SEPARACJA SKŁADNIKÓW GAZU SYNTEZOWEGO PRZY UŻYCIU MEMBRAN POLIMEROWYCH I METALICZNYCH

W celu wydzielenia wodoru z gazu syntezowego (mieszanina CO, H₂, CO₂ i CH₄) wykorzystuje się na skalę przemysłową system dwuetapowy. W pierwszym etapie stosowany jest reforming wodny – WGS (*Water Gas Shift*) w celu zwiększenia udziału wodoru w mieszaninie gazowej. W drugim etapie można zastosować adsorpcję zmiennociśnieniową – PSA (*Pressure Swing Adsorption*), destylację kriogeniczną lub techniki membranowe. W wyniku membranowej separacji gazu syntezowego uzyskuje się strumień permeatu (wzbogacony w wodór) i strumień retentatu [3]. Istnieje wiele typów membran używanych do separacji wodoru. W poniższej pracy rozważane są membrany polimerowe i metaliczne np. typu palladowego. Wykorzystywane w badaniach w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej membrany poliimidowe charakteryzują się możliwością pracy przy wysokich ciśnieniach, wysoką odpornością termiczną, chemiczną i mechaniczną oraz wysoką selektywnością rozdziału H₂-CO₂ (współczynnik selektywności wynosi 2,63) [1]. Jednocześnie, są wrażliwe na niektóre związki chemiczne takie jak kwas chlorowodorowy, tlenki siarki i dwutlenek węgla. Przy wykorzystaniu membran czysto palladowych lub zbudowanych ze stopów palladowych możliwe jest osiągnięcie wysokiej czystości wodoru (do 99,99 %). Membrany metaliczne do separacji wodoru to najczęściej: czyste metale (Pd), dwuskładnikowe stopy (Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Cu,), wieloskładnikowe stopy (Pd-In-Ru), amorficzne stopy, metale pokryte Ta, V, i innymi metalami [2].

1. WSTĘP

Wzrost popytu na „czystą” i wydajną energię skutkuje między innymi zainteresowaniem wykorzystania wodoru w celach energetycznych, jako potencjalne, długoterminowe rozwiązanie problemu narastającego kryzysu energetycznego. Wodór w stanie wolnym występuje w górnych warstwach atmosfery i w gazach wulkanicznych. Na naszej planecie występuje prawie wyłącznie w związkach: w postaci wody, węglowodorów (ropa naftowa, gaz ziemny) i wszystkich związków organicznych

* Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa.

występujących w organizmach żywych. Wodór jest paliwem niezależnym od naturalnych zasobów Ziemi i w skali przemysłowej spełniającym wysokie kryteria ekologiczne. Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na wzrost zainteresowania wykorzystywaniem wodoru w wielu gałęziach gospodarki są jego właściwości energetyczne. W porównaniu z benzyną wodór odznacza się 2,5 razy większą wartością energetyczną wynoszącą 120 MJ/kg, przy czym do jego zapłonu wymagana jest 15-krotnie mniejsza ilość ciepła [5]. Gaz ten wykazuje względem paliw węglowodorowych także pewne niedogodności, jak mała gęstość i pojemność cieplna oraz szerokie granice wybuchowości, lecz z powodzeniem kompensują je zalety ekologiczne (brak emisji CO₂ podczas spalania a jedyne efekty uboczne to ciepło i woda, która wraca do naturalnego obiegu materii w przyrodzie) i ekonomiczne. W przypadku przemysłowej produkcji wodoru wykorzystuje się reakcję węglowodorów z parą wodną, gazyfikację węgla, koksu lub biomasy, technologie plazmowe oraz elektrolizę wody.

2. PRODUKCJA GAZU SYNTEZOWEGO W WYNIKU ZGAZOWANIA WĘGLA

Zgazowanie węgla polega na złożonym procesie chemicznej i termicznej obróbki węgla kamiennego lub brunatnego przy pomocy czynnika zgazowującego, jakim może być dwutlenek węgla, mieszanina pary wodnej z tlenem bądź powietrzem. W wyniku tego procesu otrzymuje się średnio kaloryczną mieszaninę gazową, która służy jako substytut do wytwarzania produktów chemicznych, płynnych paliw silnikowych i paliw gazowych, ale także generacji energii elektrycznej w układach gazowo-parowych. Zgazowanie węgla i sprzężone z tym procesy wytwarzania energii elektrycznej należą do Czystych Technologii Węglowych (CCT – *Clean Coal Technologies*). Energia powstająca w generatorach typu gazowo-parowego przy wykorzystaniu gazu syntezowego charakteryzuje się małymi emisjami CO₂ i innych zanieczyszczeń do atmosfery.

Surowy gaz syntezowy składa się z: 25 – 30 % H₂, 30 – 60 % CO, 5 – 15 % CO₂, 2 – 3 % H₂O; śladowych ilości: CH₄, H₂S, N₂, NH₃, HCN, Ar, COS i karbonylków Ni i Fe [8]. Na skład i właściwości gazu syntezowego mają wpływ: typ reaktora do zgazowania, warunki prowadzenia procesu (temperatura, czas przebywania i wielkość „ziaren” węgla), rodzaj i właściwości czynnika zgazowującego.

Gaz syntezowy, jako główny produkt zgazowania węgla (również ropy naftowej, gazu ziemnego i biomasy, a także pozostałości ropy naftowej i odpadów organicznych) jest stosowany, jako substrat wielu syntez chemicznych. Najpowszechniej stosowanym procesem jest wytwarzanie paliw płynnych metodą Fischera–Tropscha.

3. SPOSOBY SEPARACJI WODORU Z GAZU SYNTEZOWEGO

Obecnie na skalę przemysłową w technologiach produkcji wodoru na drodze zgazowania węgla jest wykorzystywany dwuetapowy system oczyszczania otrzymanego gazu syntezowego. W pierwszym etapie stosowany jest jeden lub dwa reaktory reformingu wodnego WGS (*Water Gas Shift*) w celu zwiększenia udziału wodoru w mieszaninie gazowej (temperatura procesu 190 – 210°C), zgodnie z reakcją [8]:



W drugim etapie może być stosowana: jednostka adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA (*Pressure Swing Adsorption*), za pomocą, której usuwa się zanieczyszczenia (CO, CO₂, CH₄, H₂O, H₂S), destylacja kriogeniczna lub techniki membranowe. W zależności od wymaganej czystości wodoru, stosuje się również dodatkowe urządzenia doczyszczające w celu usunięcia zanieczyszczeń śladowych. Zastosowanie każdego z wymienionych etapów wpływa na zwiększenie całkowitych kosztów inwestycji oraz kosztów eksploatacji instalacji.

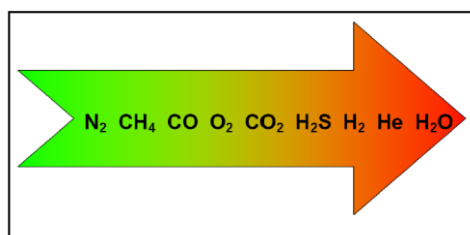
3.1. TECHNIKI MEMBRANOWE

Techniki membranowe znajdują zastosowanie zarówno w procesach separacji wodoru jak i w procesie otrzymywania z powietrza tlenu o dużej czystości, wykorzystywanego, jako czynnik zgazowujący. Membrany są barierami, które ze względu na swoje fizyczne właściwości pozwalają tylko wybranym związkom przenikać przez siebie. Technologie separacji membranowej posiadają wiele zalet w porównaniu ze stosowanymi technologiami oczyszczania wodoru (PSA i destylacja kriogeniczna), takich jak:

- niższe nakłady inwestycyjne (koszt inwestycyjny przy wykorzystaniu membran w instalacji IGCC (*Integration Gasification Combined Cycle*) może być niższy o 75-100 \$/kWe) [6];
- niższe zużycie energii;
- jest to metoda fizyczna (brak dodatkowych produktów ubocznych);
- mniejsze wymagania odnośnie zajmowanych powierzchni;
- większe wartości odzyskania wodoru;
- łatwość w obsłudze instalacji;
- możliwość produkcji wodoru w procesie ciągłym;
- możliwość uzyskania wodoru o dużej czystości bez zastosowania dodatkowych systemów doczyszczających

Najczęściej stosowanymi membranami do separacji wodoru z gazu syntezowego są membrany zbudowane z włókien kanalikowych polisulfonowych lub z octanu celulozy. Rodzaje membran, które znalazły zastosowanie w procesie otrzymywania wodoru, można podzielić na podstawie mechanizmu transportu wodoru wewnątrz membrany na: molekularne (cząsteczkowe), atomowe oraz jonowe (protonowe). Ze względu na zastosowany materiał, z którego zbudowana jest membrana dzieli się je na: organiczne (polimerowe), nieorganiczne (metaliczne, ceramiczne, zeolity, szkło) i hybrydowe/kompozytowe. Pomimo istnienia wiele typów membran, które potencjalnie mogłyby znaleźć zastosowanie w procesie oczyszczania wodoru, rozważa się wykorzystanie trzech rodzajów: membran mikroporowatych (działających na zasadzie mechanizmu molekularnego), membran metalicznych typu palladowego (działających na zasadzie mechanizmu atomowego) oraz gęstych membran ceramicznych (działających na zasadzie mechanizmu jonowego) [1]. Właściwości membran takie jak stabilność mechaniczna, termiczna i chemiczna, zdolność do przetwarzania materiału membrany, maksymalny przepływ wodoru, przepuszczalność, selektywność, niski koszt membrany, wytrzymałość i długi czas „życia” są parametrami istotnymi przy wyborze odpowiedniego materiału membrany do otrzymywania wodoru [7].

Membrany polimerowe wykorzystywane są do separacji wodoru z mieszanek gazowych zawierających azot, tlenek węgla i węglowodory. Według Kluitersa [1], optymalna temperatura procesowa dla polimerowych membran wynosi około 373 K. Zaletami tego rodzaju membran są możliwość pracy przy wysokich ciśnieniach i niskie koszty, natomiast wady to: ograniczona wytrzymałość mechaniczna, względnie wysoka czułość na odkształcenia i upakowanie, wrażliwość na związki chemiczne takie jak kwas chlorowodorowy, tlenki siarki (SO_x) i dwutlenek węgla. Wysoka zdolność rozdzielcza membran polimerowych wynika z zasady ich działania opartej na mechanizmie rozpuszczalnościowo – dyfuzyjnym [4]. Różnice pomiędzy oddziaływaniem różnych związków mieszaniny a materiałem membrany powodują, że prędkości przenikania tych substancji przez przegrodę różnią się (rysunek 1).



Rys. 1. Szybkość permeacji poszczególnych gazów przez membrany polimerowe (gazy H_2O , H_2 i He charakteryzują się wysokim współczynnikiem permeacji)

Transport składników w membranach nieporowatych zachodzi na drodze mechanizmu rozpuszczalnościowo – dyfuzyjnego w oparciu o pierwsze prawo Ficka [1]:

$$J_i = -D_{ij} dc_i/dx \quad (2)$$

gdzie:

J_i – strumień składnika i [$\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$]

D_{ij} – współczynnik dyfuzji [m^2/s]

dc_i/dx – gradient stężenia dla składnika i wzdłuż długości x [$\text{mol}/\text{m}^3 \text{ m}$]

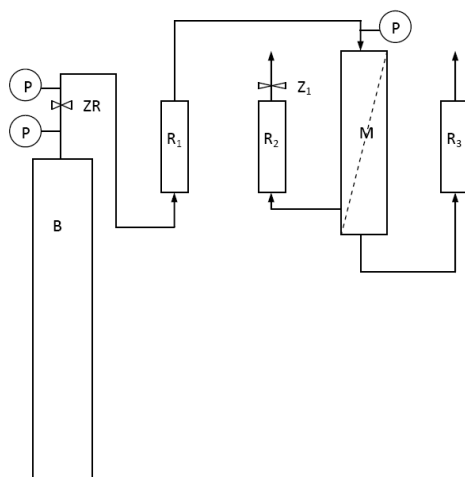
Membrana poliimidowa wykazuje największą selektywność wynoszącą 30 dla H_2/CO . Poliimidy to polimery, których łańcuchy zbudowane są z merów zawierających charakterystyczne grupy imidowe ($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$) oraz pierścienie aromatyczne. Dzięki aromatycznym pierścieniom i podstawnikom o dużej objętości działają jak sита molekularne. Otrzymywane są przez polikondensację dwubezwodników kwasów difenylokarboksylowych oraz aromatycznych amin drugorzędowych [8].

Badania oczyszczania gazu syntezowego przeprowadzone zostały z wykorzystaniem modułu membranowego poliimidowego firmy UBE Industries Ltd. Membrana poliimidowa została wybrana do prowadzenia separacji składników gazu syntezowego ze względu na wysoką selektywność H_2-CO_2 wynoszącą 2,63 i wysoki współczynnik permeacji dla wodoru (28,1) w stosunku do współczynnika permeacji dwutlenku węgla (10,7). Membrana poliimidowa charakteryzuje się również wysoką temperaturą zeszklenia $T_g = 317 \text{ }^\circ\text{C}$, co przejawia się wysoką termoodpornością materiału [1]. W doświadczeniu użyto mieszanki modelowej o składzie: 50 % obj. CO , 25 % obj. H_2 , 20 % obj. CO_2 i 5% obj. CH_4 . W module (rysunek 2) zachodzi rozdział nadawy na dwa strumienie: permeat (P) i retentat (R). Strumień permeatu odprowadzany jest swobodnie, natomiast na drodze strumienia retentatu znajduje się zawór dławiący, regenerujący siłę napędową. Od stopnia otwarcia zaworu zależy zarówno ciśnienie w układzie, jak i rozdział strumieni tzw. *stage cut*:

$$\Theta = Q_p / Q_F \quad (3)$$

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano stężenie objętościowe wodoru w permeacie wynoszące ponad 70 % obj. przy ciśnieniu 7 bar.

Z uwagi na fakt, że metoda membranowa jest metodą fizyczną, niewymagającą stosowania adsorbentów lub absorbentów, jest ona niezwykle obiecującą technologią uzyskiwania wodoru dla wykorzystania w ogniwach paliwowych lub środkach transportu.



Rys. 2. Instalacja wyposażona w membranę poliimidową: B – butla gazowa (pojemność 40 dm³) z mieszkanką modelową; R₁, R₂, R₃ – rotametry; M – moduł membranowy poliimidowy UBE; ZR – zawór redukujący; Z₁ – zawór dławiący; P – manometr

Membrany metaliczne najczęściej stanowią kompozyty składające się z litego cienkiego arkusza lub filmu umieszczonego na niedrogim nośniku ceramicznym (charakteryzującym się dużą wytrzymałością mechaniczną), przez które wodór przenika w postaci protonów i elektronów. Mechanizm transportu w tych membranach wymaga obecności specjalnej katalitycznej powierzchni, na której wodór po stronie surowego gazu dysocjuje. Następnie wolne elektrony i protony transportowane są przez warstwę membrany i po stronie produktu następuje ich reasocjacja w cząsteczki wodoru. Selektowność wodoru jest zwykle bardzo duża, ponieważ lita warstwa metaliczna skutecznie zatrzymuje duże atomy i molekuly takie jak: CO, CO₂, O₂, N₂, itd. Do głównych zalet membran metalicznych należą wysoka selektywność membrany przekładająca się na uzyskanie strumienia permeatu o zawartości wodoru bliskiej 100% i wysoka stabilność termiczna pozwalająca na działanie membrany w wysokich temperaturach. Metale, które są odpowiednie do separacji wodoru charakteryzują się wysokim współczynnikiem przepuszczalności, wysokim współczynnikiem dyfuzyjności i wysoką rozpuszczalnością wodoru jak również stabilnością termiczną. Do takich metali można zaliczyć tantal, niob, wanad, platynę i pallad [2].

LITERATURA

- [1] ANIL K., PABBY SYED S.H. RIZBI, A.M., *Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

- [2] GENNADY S. BURHANOV, NELLI B., GORINA, KOLCHUGINA N.B., ROSHAN N.R., MITRY I. SLOVETSKY I., CHISTOV E. M., *Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures*, *Platinum Metals Rev.*, 2011, Vol. 55, No. 1, 3-12.
- [3] XIE D., YU J., WANG F., ZHANG N., WANG W., YU H., PENG F., PARK A.A., *Hydrogen permeability of Pd-Ag membrane modules with porous stainless steel substrates*, *Int. J. Hyd. Ener.*, 2011, Vol. 36, 1014-1026.
- [4] HARASIMOWICZ M., ORLUK P., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., CHMIELEWSKI A.G., *Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment*, *J. Hazard. Mat.*, 2007, Vol. 144, No. 3, 696-702.
- [5] PEER M., MAHDEZARFAR M., MOHAMMADI T., *Investigation of syngas adjustment using a polyimide membrane*, *Chemical Engineering and Processing*, 2009, Vol. 48, 755-761.
- [6] OCKWIG N.W., NENOFF T.M., *Membrane for Hydrogen Separation*, *Chem. Rev.* 2007, 107, 4078 - 4110.
- [7] SUSHIL A., SANDRUM F., *Hydrogen Membrane Separation*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, Vol. 45, 875 – 881.
- [8] STAŃCZYK K., *Czyste technologie użytkowania węgla*, GIG Katowice 2008.

SEPARATION OF SYNTHESIS GAS COMPONENTS USING POLYMER AND METALLIC MEMBRANES

Two-stage system is used on an industrial scale for separation of hydrogen from synthesis gas (a mixture of CO, H₂, CO₂ and CH₄). In the first stage Water Gas Shift (WGS) reaction is used for increase concentration of hydrogen in the gas mixture. In the second stage can be used: Pressure Swing Adsorption (PSA), cryogenic distillation and membrane technology. Permeate stream (enriched in hydrogen) and retentate stream (depleted in hydrogen) are obtained as a result of the synthesis gas membrane separation. There are many types of membranes used for purification of hydrogen. The following paper includes hydrogen separation using polymer and metallic membranes. In the Institute of Nuclear Chemistry and Technology polyimide membranes are using in research. These membranes are characterized by the ability to operate at high pressures, high thermal, chemical and mechanical resistance, and high separation selectivity of H₂-CO₂ (selectivity coefficient is 2.63). At the same time, they are sensitive to some chemicals such as hydrochloric acid, sulfur oxides and carbon dioxide. High purity of hydrogen (up to 99.99%) can be obtained by using membranes made of pure palladium or palladium alloys. The most prevalent metallic membranes for hydrogen separation are: pure metals (Pd), binary alloys (Pd-Ag, Pd, Au, Pd-Cu), multicomponent alloys (Pd-In-Ru), amorphous alloys, metals coated with Ta, V, and other metals.