

MOŽNOSTI PRODUKCE VODÍKU PARCIÁLNÍ OXIDACÍ ODPADNÍ BIOMASY

V. Tukač¹, J. Hanika^{1,2}, V. Veselý², J. Lederer³, F. Nečasný⁴

1. Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, vratislav.tukac@vscht.cz
2. Ústav chemických procesů, AV ČR v.v.i., Praha, hanika@icpf.cas.cz, vesely@icpf.cas.cz
3. Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Ústí n. Labem, jaromir.lederer@vuanch.cz
4. UNIPETROL RPA, s.r.o., Litvínov

Úvod

Dnešní využívání obnovitelných zdrojů, zejména pro produkci bionafty, je doprovázeno vznikem značných kvant odpadní biomasy – pokrutin z vylisovaných semen, přesahujících možnosti jejího zkrmování hospodářskými zvířaty. Alternativní spalování v energetických jednotkách sice využije energetický obsah této biomasy, ale vznikající skleníkové plyny ve spalínách nelze dále prakticky využít. Současně vysoké požadavky na čistotu prostředí, například na hloubku odsíření paliv nebo užití čistých energií, kladou velké nároky na zdroje vodíku. Zplyňování biomasy je cestou, jak využít jejího energetického obsahu a současně vyrobit chemickou surovinu, obvykle syntézní plyn obsahující oxid uhelnatý a vodík.

Technologie zplyňování biomasy jsou různé od biochemických postupů až k termochemickým procesům. Biochemické postupy jsou dosud pomalé a koncentrace produkovaného vodíku vůči obsahu oxidu uhličitého je nízká. Nadějně se jeví analogie s parciální oxidací (POX) ropných produktů kyslíkem za přítomnosti vodní páry. Biomasa je velmi široký pojem, pro účely zplyňování a produkci vodíku se uvažuje rostlinná ligno-celulózová hmota odpadající při výrobě rostlinných olejů a dřevní odpad. Pro ekonomické využití biomasy je významné její složení, vlhkost a obsah popelovin, stejně jako náklady na její dopravu a distribuci produktu – plynu. Vlastní obsah vodíku v biomase není velký, cca 6 %, a vodík se vyrábí štěpením vodní páry produkty a energií parciální oxidace biomasy. Proto je nezbytné, aby vhodná odpadní biomasa měla nízký obsah vody, dostatečnou výhřevnost a její zdroj měl velkou kapacitu blízko jejímu zpracování. Těmto požadavkům v současnosti v ČR vyhovuje jen řepkový šrot s roční kapacitou cca 600 000 tun.

Parciální oxidace a zplyňování biomasy

Parciální oxidace (POX) je reakcí uhlovodíků s nedostatečným množstvím kyslíku, aby nedošlo k jejich úplnému spálení. Probíhající chemické reakce jsou jak exotermické, jako jsou oxidace a konverzní reakce, tak endotermní, jako je štěpení uhlovodíků a reformování. Popis technologie POX fy Shell je například uveden v Ullmannově encyklopedii [1]. Termická kontinuální oxidace [2] se provádí za teplot 1250–1420 °C a za tlaku do 3,62 MPa. Uvažovaný proces je zaměřen na výrobu vodíku z uhlovodíkových zbytků. Zplyňování je dvoustupňový proces, při němž je palivo termochemicky přeměněno na plyn s nízkým nebo středním obsahem energie. Při oxidaci vzduchem se získá plyn cca s výhřevností cca 5 MJ/m³, při užití kyslíku je výhřevnost cca 15 MJ/m³. Prvním stupněm procesu je pyrolýza, při teplotách nad 600 °C dochází k disociaci a vypaření těkavých složek paliva. Součástí těkavých par jsou plynné uhlovodíky, vodík, oxidy uhelnatý a uhličitý, dehet a vodní pára. Protože biomasa ve srovnání s uhlím obsahuje více těkavých složek, má pyrolýza při zplyňování biomasy významnější úlohu, než při zplyňování uhlí. Následně probíhající termální krakování přítomných těkavých složek v plynné fázi snižuje obsah dehtu. Saze a popel jsou vedlejšími netěkavými produkty pyrolýzy. V následujícím stupni jsou zplyňovány saze reakcí s kyslíkem, vodní parou a vodíkem. Část sazí může být také spálena, aby se uvolnilo teplo nezbytné pro endotermní pyrolyzní reakci. Nad teplotou 1300 °C je chemická rovnováha výhodná pro vodík a oxid uhelnatý, vzniká minimum methanu a uhlovodíků, také nevznikají oxidy síry ze sírných sloučenin přítomných v surovině biologického původu. Pod teplotou 900 °C nejsou již rychlosti reakcí již dostatečné pro

dosažení chemické rovnováhy. Obvyklé rozmezí teplot pro dosažení rovnovážného složení je 1350–1500 °C. Vyšší tlak nad 2 MPa mírně zhorší výtěžek vodíku, ale je výhodný pro jeho čištění. Spojení zplyňování s navazující konverzí vodního plynu je nerozšířenějším postupem produkce vodíku z biomasy [1].

Suroviny pro parciální oxidaci

Pro výrobu vodíku parciální oxidací se obvykle využívají těžké uhlovodíkové frakce, mazut nebo například uhlovodíkový zbytek po visbrakingu (VBR). Běžně bývá k dispozici elementární složení, ale detailní látkové složení bývá obtížné určit a proto se často užívá zástupné nebo skupinové složení.

Tab. 1 – Elementární složení surovin v % hm.

Surovina	C	H	O	S	N	P	Cl	Popel
VBR	86,25	9,29	0,66	3,02	0,779			0,0009
Šrot-sušina	43	6,6	20	0,6	1,1	1,4	0,3	7,1

Pro řepkové semínko se uvádí [3] složení 50,3 % hollocellulosity, 13,6 % α -cellulosity a 27,7 % ligninu.

Vedle elementárního složení je významná vlhkost, popeloviny, těkavé látky a vázaný uhlík zjištělné např. z TGA. Z úbytku hmotnosti lze odečíst vlhkost 10 %, popel 7 %, vázaný uhlík 23 % a těkavé látky 60 %. Spolu s elementárním složením údaje představují tzv. „ultimate“ a „proximate“ analýzy použitelné v korelacích pro odhad vlastností materiálu. Nejvýznamněji se řepkový šrot odlišuje proti uhlovodíkové surovině polovičním obsahem uhlíku a vysokým obsahem kyslíku, tedy nižší výhřevností.

Potenciální využití biomasy pro POX

Pro odhad potenciálního využití řepkového šrotu pro produkci vodíku bylo třeba provést bilanční výpočty termodynamického rovnovážného složení produktu parciální oxidace. Reakce plynných komponent při dostatečně vysoké teplotě cca 1200 °C lze považovat za rovnovážné. Matematické modelování procesu zplyňování bylo provedeno minimalizací Gibbsovy funkce simulátorem technologických procesů Aspen Plus [6], který představuje komplexní programový balík pro inženýrský výpočet jednotkových operací, včetně změn látkového složení. Využití programu Aspen Plus pro problematiku obdobnou POX je zmiňováno v publikacích [4,5], které zahrnují pyrolýzu, parciální oxidaci i reakce mezi plynnými produkty, zejména parní reformování a konverzi vodního plynu.

V tabulce 2 je uvedeno srovnání publikovaných [1] údajů o složení plynů po parciální oxidaci a výsledků simulací pro oxidaci šrotu za stejných podmínek a při polovičním dávkování kyslíku. Všechny výpočty simulací byly provedeny za předpokladu dosažení chemické a fázové rovnováhy v ideálně promíchávaném systému. Za podmínek shodných s procesem fy Shell vede vysoký obsah kyslíku v řepkovém šrotu ke vzniku velkého množství oxidu uhličitého, vysoká míra oxidace se projevuje i na vysoké adiabatické teplotě. Při použití polovičního dávkování kyslíku klesne podíl oxidu uhličitého a zejména se zvýší koncentrace vodíku a oxidu uhelnatého, z něhož se vodík získá konverzí. Také adiabatická teplota plynů odpovídá požadavkům. Parciální oxidací řepkového šrotu lze produkovat vodík buď samostatně nebo výhodněji zpracováním směsi řepkového šrotu s uhlovodíkovou surovinou.

Tab. 2 – Porovnání podmínek pro rovnovážné složení produktů parciální oxidace řepkového šrotu

Produkty, obj. %	Publikované údaje o zplyňování fy Shell [1]	Řepkový šrot – podmínky Shell	Řepkový šrot – poloviční dávkování kyslíku
CO ₂	4,63	27,14	15,61
CO	48,92	5,92	18,28
H ₂	44,94	1,93	17,78
N ₂	0,2	0,09	0,09
H ₂ S + COS	1,01	0,23	0,18
Adiabatická teplota, °C	1350	2604	1368

Závěr

Využití řepkového šrotu jako chemické suroviny pro produkci vodíku je možné díky velké kapacitě a centralizaci jeho zdroje produkci bionafty. Na rozdíl od uhlovodíků nižší obsah uhlíku a vyšší koncentrace kyslíku ve šrotu, snižuje výhřevnost a současně nároky na kyslík pro oxidaci. Výpočtem rovnovážného složení produktů parciální oxidace byla ověřena možnost produkce vodíku parciální oxidací šrotu nebo jeho směsí s uhlovodíky.

Literatura

- [1] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, © 2006 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Gas Production, p. 49
- [2] Tukač V., Hanika J., Veselý V., Lederer J., Nečesaný F., *Termodynamický rozbor parciální oxidace bioodpadu a rafinérských zbytků*,

Sborník přednášek 17. konference APROCHEM 2008, Milovy 14.-16.duben 2008, str. 1174–1181, PCHE Praha 2008

- [3] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, *Interpretation of biomass gasification yields regarding temperature intervals under nitrogen-steam atmosphere*, Fuel Processing Technology 88 (2007) 417–425
- [4] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, *Thermodynamic equilibrium calculations of hydrogen production from the combined processes of dimethyl ether steam reforming and partial oxidation*, Journal of Power Sources 155 (2006) 340–352
- [5] E. Turpeinen, R.L. Keiski, *Evaluation of hydrogen production from metallurgical flue gases using Aspen Plus simulation software*, Book of Abstract ECCE 6, 1a, 623, abs.3073, Copenhagen, 16–20.9.2007
- [6] *Aspen Plus User Guide*, Aspen Technology Inc., 2001, Cambridge, USA.
- [7] T.A. Mihne, C.C. Elam and R.J. Evans, *Hydrogen from Biomass – State of the Art and Research Challenges, A Report for the International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Task 16*, Hydrogen from Carbon-Containing Materials, 2002.

Abstract:

Summary: Centralized sources of rapeseed meal originated from bio-diesel production challenge its utilization as a chemical raw material. Appropriate utilization of alone meal or in hydrocarbons mixture in Shell like partial oxidation processes seems to be fruitful. A feasibility of hydrogen production by partial oxidation of rapeseed meal was proven by chemical equilibrium calculation by Aspen Plus simulator.

Key words: Rapeseed meal, partial oxidation, hydrogen production