

Agencja Atomistyki

Warszawa, 28. czerwca, 2006

# Wykorzystanie ciepła z wysokotemperaturowego reaktora jądrowego w procesach zgazowania węgla i produkcji wodoru

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



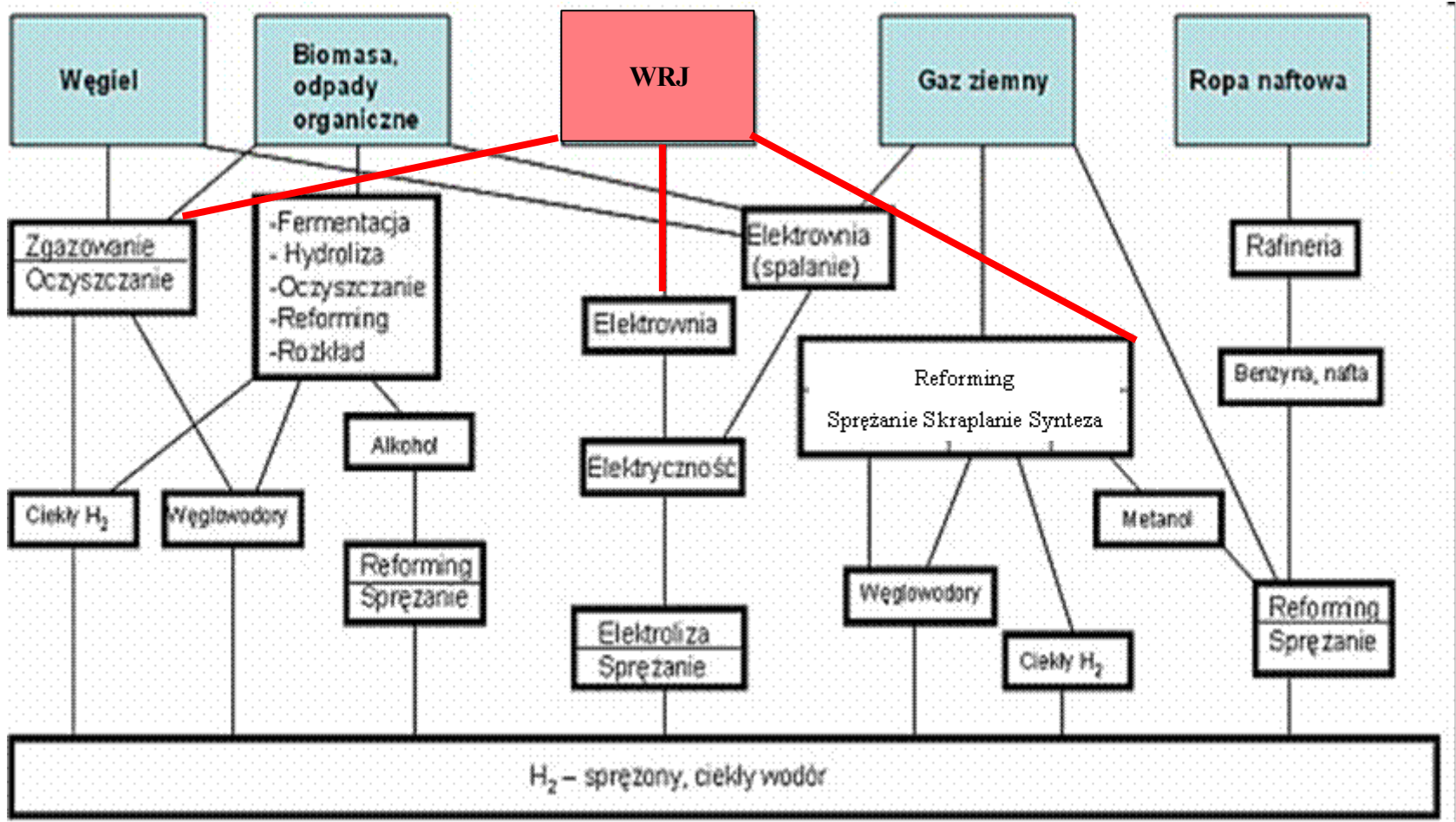
- **WODÓR** prawie nie występuje w stanie wolnym na Ziemi
- **Udział WODORU** wynosi:
  - Wszechświat: 94% at. , 75% wag.
  - Ziemia (skorupa ziemna, hydrosfera i atmosfera): 15.4 % atm, 0.87 % wag.

**Konieczność pozyskiwania wodoru dla celów energetycznych!**

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Możliwe drogi wytwarzania wodoru z surowców kopalnych i biomasy

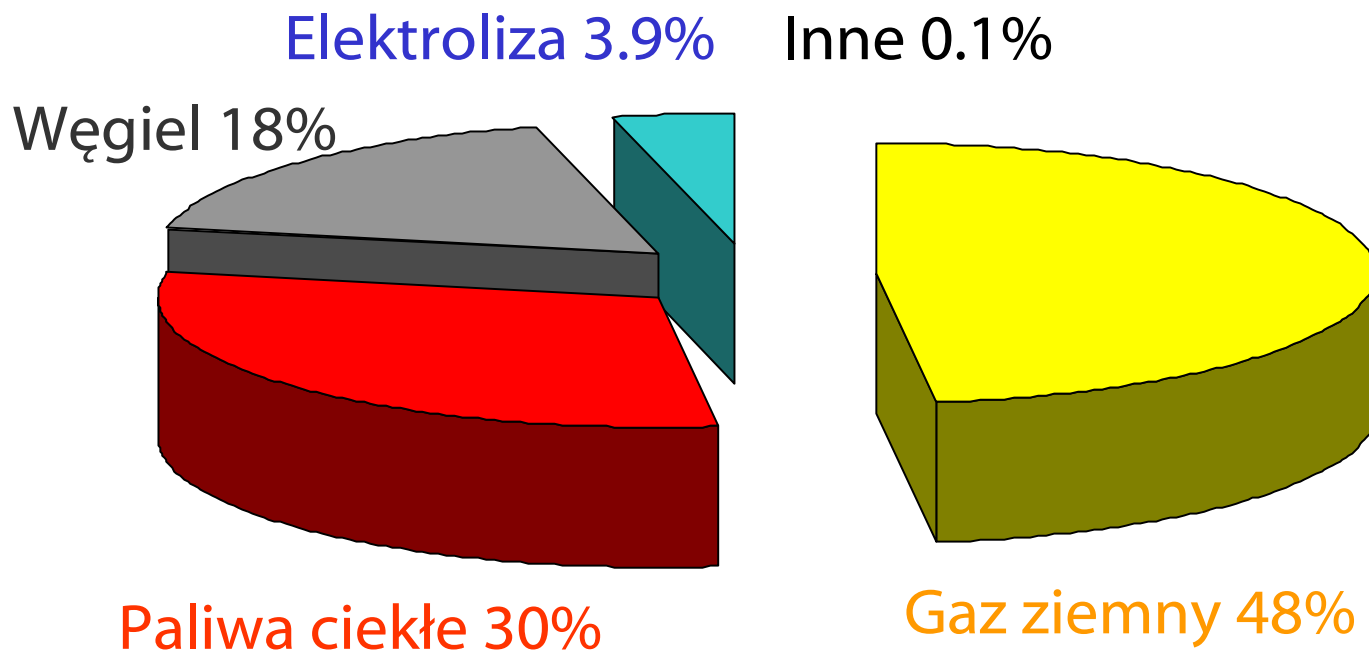


Piotr Tomczyk



# Produkcja wodoru – procentowy udział surowców, z których jest otrzymywany

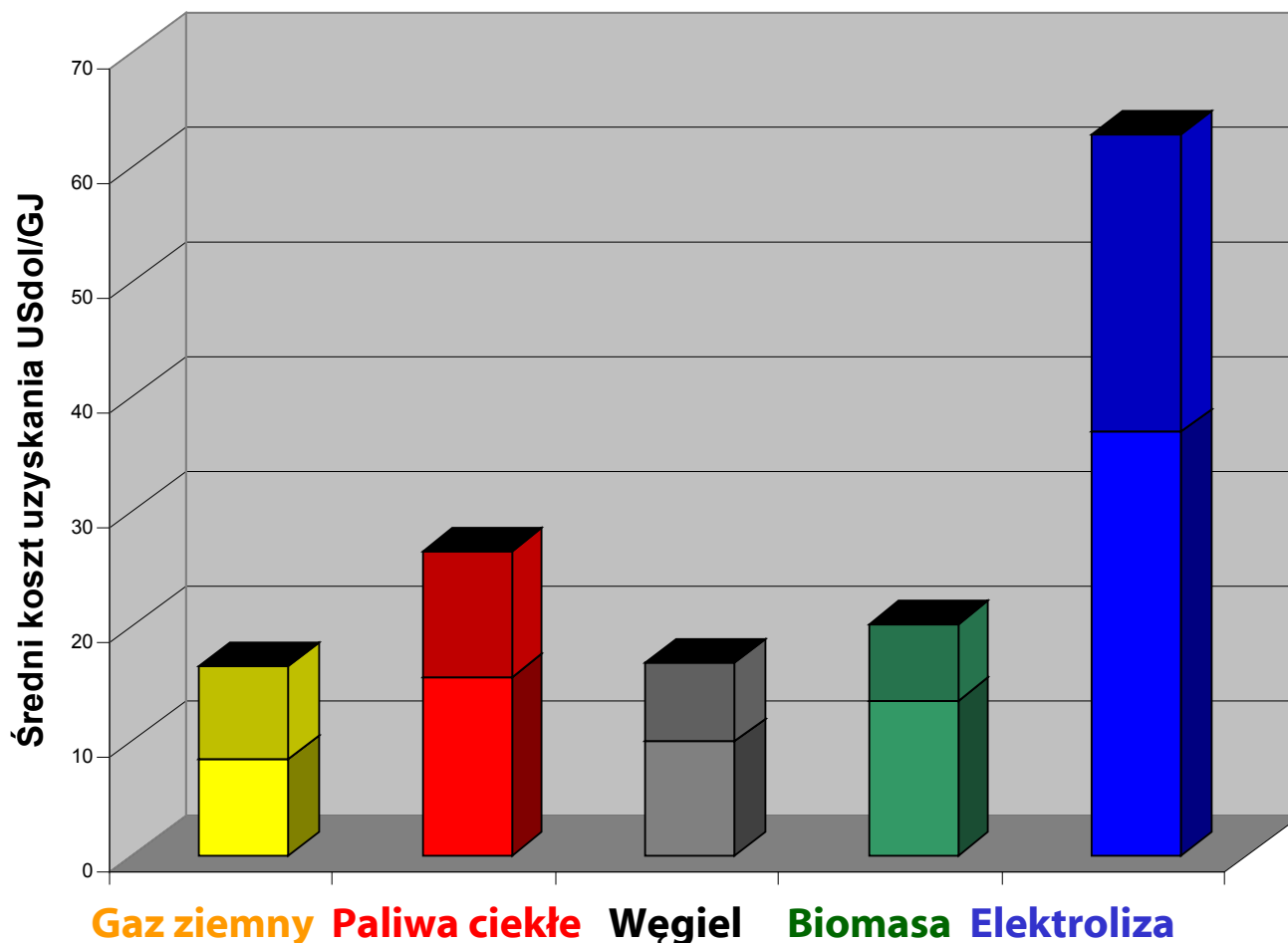
Obecna produkcja roczna: 50 mln ton



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Średni koszt uzyskiwania wodoru z różnych surowców



1. K.A. Adamson, P. Pearson, J. Power Sources, 86 (2000) 548.
2. J. M. Ogden, M.M. Steinburgler, T.G. Hreutz, J. Power Sources, 16 (1999) 143.
3. J. M. Ogden, M.M. Steinburgler, T.G. Hreutz, J. Fuel Cells Bulletin, 16 (2000) 5.
4. D. Hard, Energy World (1999) 272.
5. M.L.M. Negro, R.C. Garner, M. Linardi, RI03 World Climate&Energy Event, s. 293

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



## Wykorzystanie ciepła wytwarzanego w reaktorze wysokotemperaturowym możliwe gdy:

- procesy endotermiczne ( $\Delta H > 0$ )
- temperatura prowadzenia procesu  $< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Wskazany jest wzrost szybkości procesów komplementarnych w podniesionych temperaturach (np. proces separacji wodoru)



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Technologia dojrzała: reforming gazu ziemnego (metanu)

reakcji reformingu parowego



Katalizator niklowy, temperatura procesu  $> 500^\circ\text{C}$  (optymalna temperatura  $700^\circ\text{C}$ )

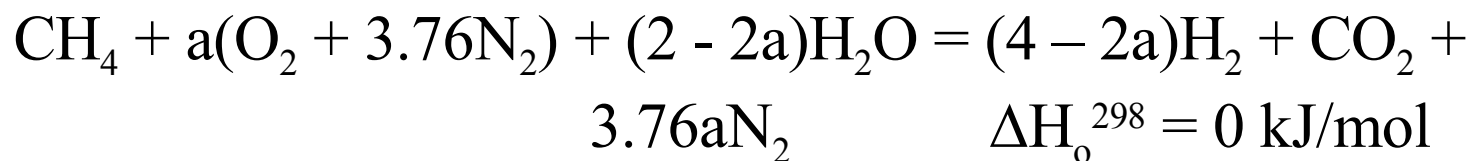
reakcja półspalania



reakcja gazu wodnego



reakcja reformingu autotermicznego



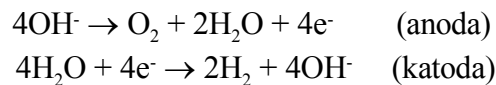
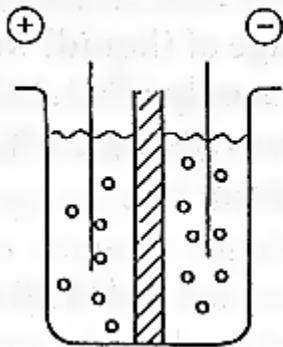
Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Technologia dojrzała: Elektroliza wody (e. alkaliczne)

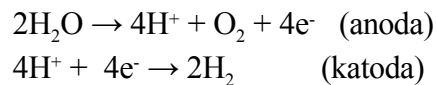
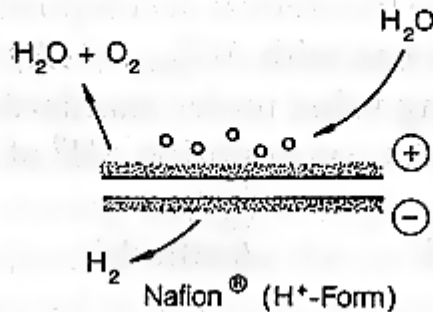
Elektroliza wody - wodór najwyższej czystości, przekraczającej 99,9%.  
 Krótki czas rozruchu aparatury i łatwość jej obsługi.

Elektrolizer  
 alkaliczny

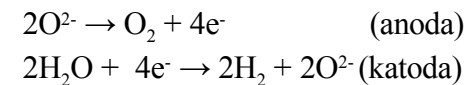
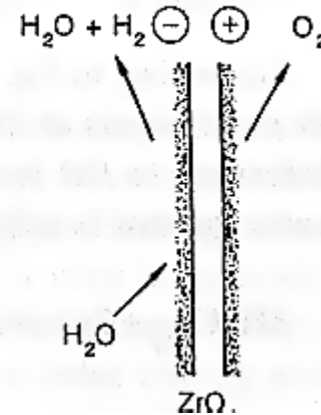


Elektrolizery membranowe

membrana protonowymienna



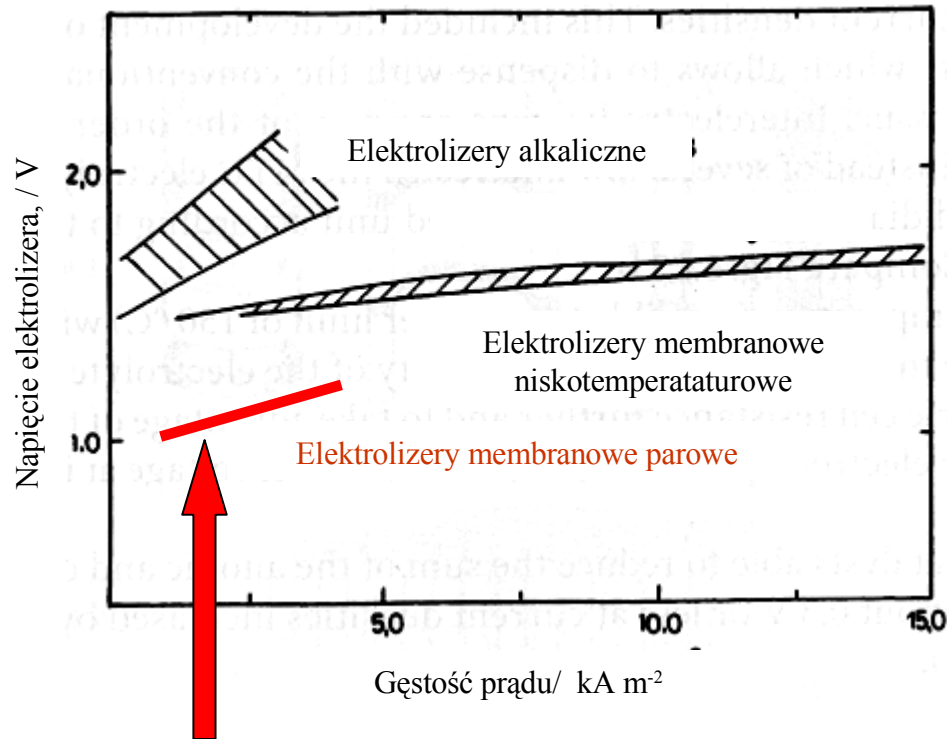
membrana tlenkowa



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Charakterystyki prądowo-napięciowe różnych typów elektrolizerów



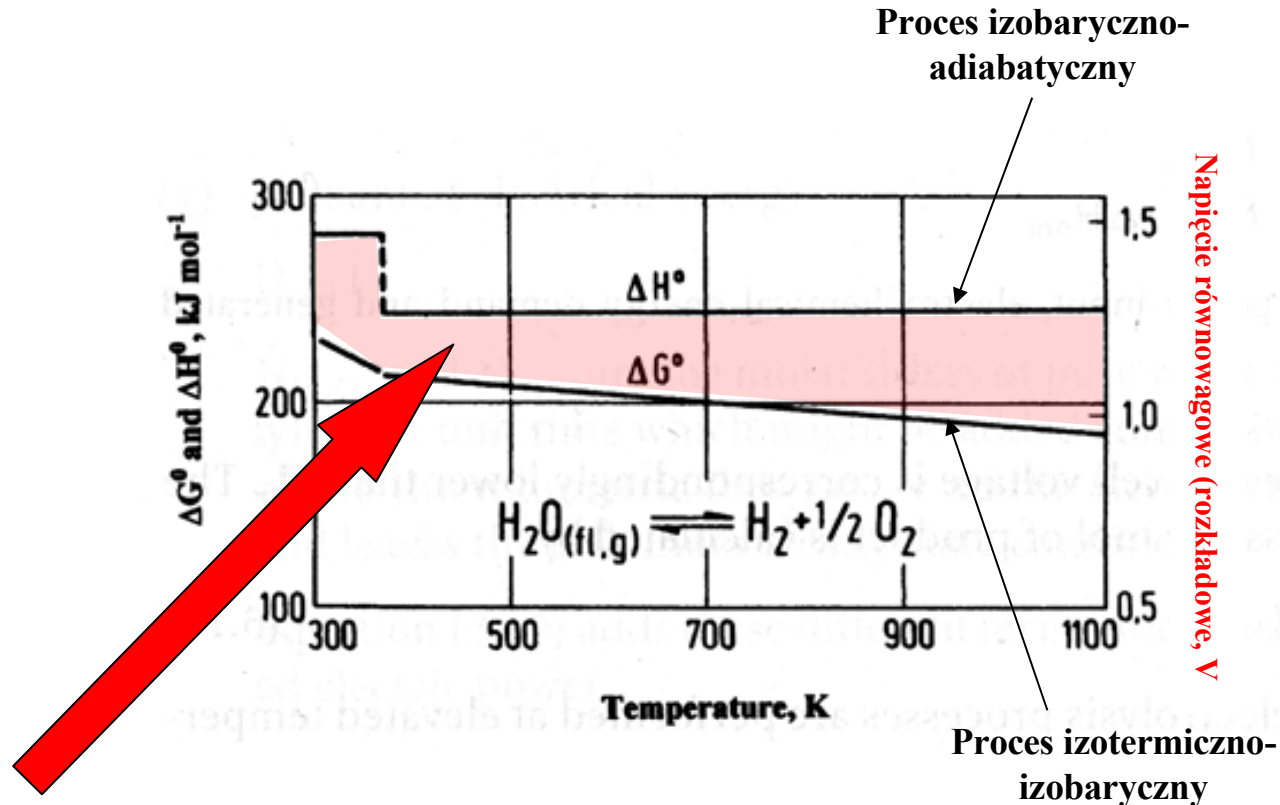
**Znaczna  
oszczędność  
energii**



**Piotr Tomczyk, Stanisław Porada**



# Entalpia swobodna tworzenia i wynikające stąd napięcie rozkładowe wody

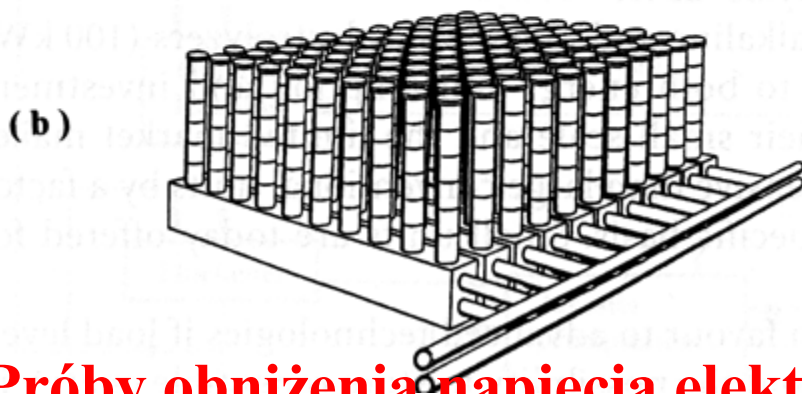
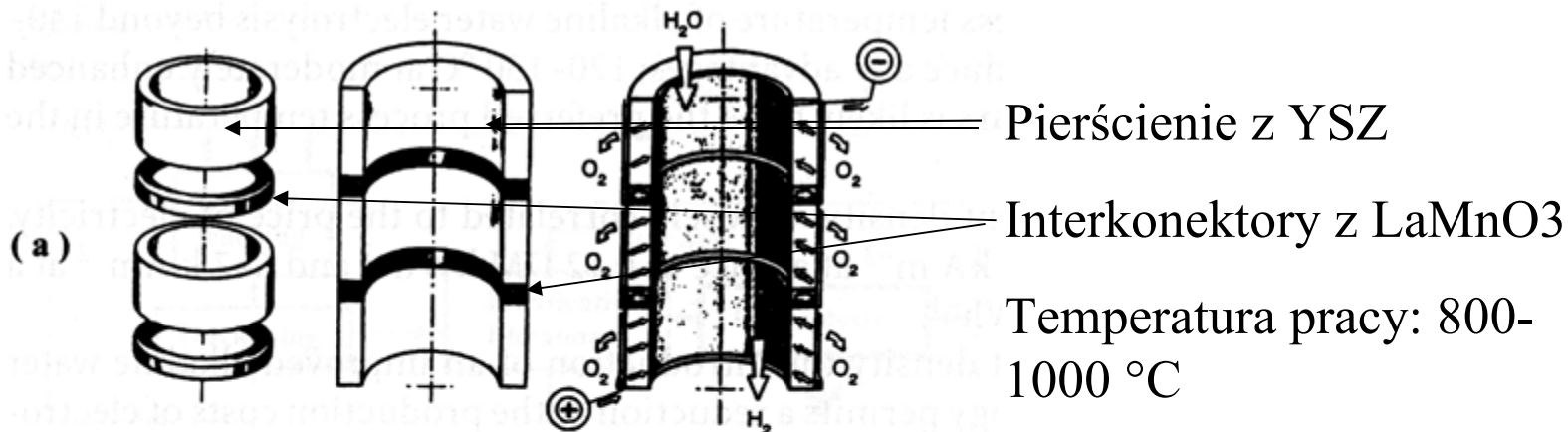


**Pobór ciepła z otoczenia**

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Technologia rozwojowa: Elektrolizer parowy typu HOT-ELLY



**Próby obniżenia napięcia elektrolizy przez tłoczenia do przedziału anodowego metanu lub gazu syntezowego a pary wodnej z wodorem do przedziału katodowego (do ok. 0.3 V)**

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



## Produkcja wodoru – sposoby niekonwencjonalne

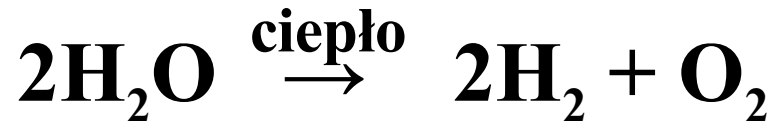
- **termiczny rozkład wody (termoliza)**
- **wykorzystanie bakterii i enzymów**
- **przetwarzanie biomasy z alg na biogaz**
- **rozkład fotokatalityczny wody**
- **z hydratów (wodzianów) metanu**
- **pyroliza węgla (gaz koksowniczy)**



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Technologia przyszłościowa: termiczny rozkład wody



- **Bezpośredni:**  
temperatura procesu: ok. 2500 °C (bardzo trudny do realizacji)
- **Cykliczne procesy termochemiczne:**  
temperatura procesu: 500-900 °C, sprawność do 50%, około 200 typów procesów proponowanych, próby laboratoryjne: ok.20.
- **Hybrydowe procesy cykliczne (jeden etap nie jest procesem chemicznym, np. elektroliza)**



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



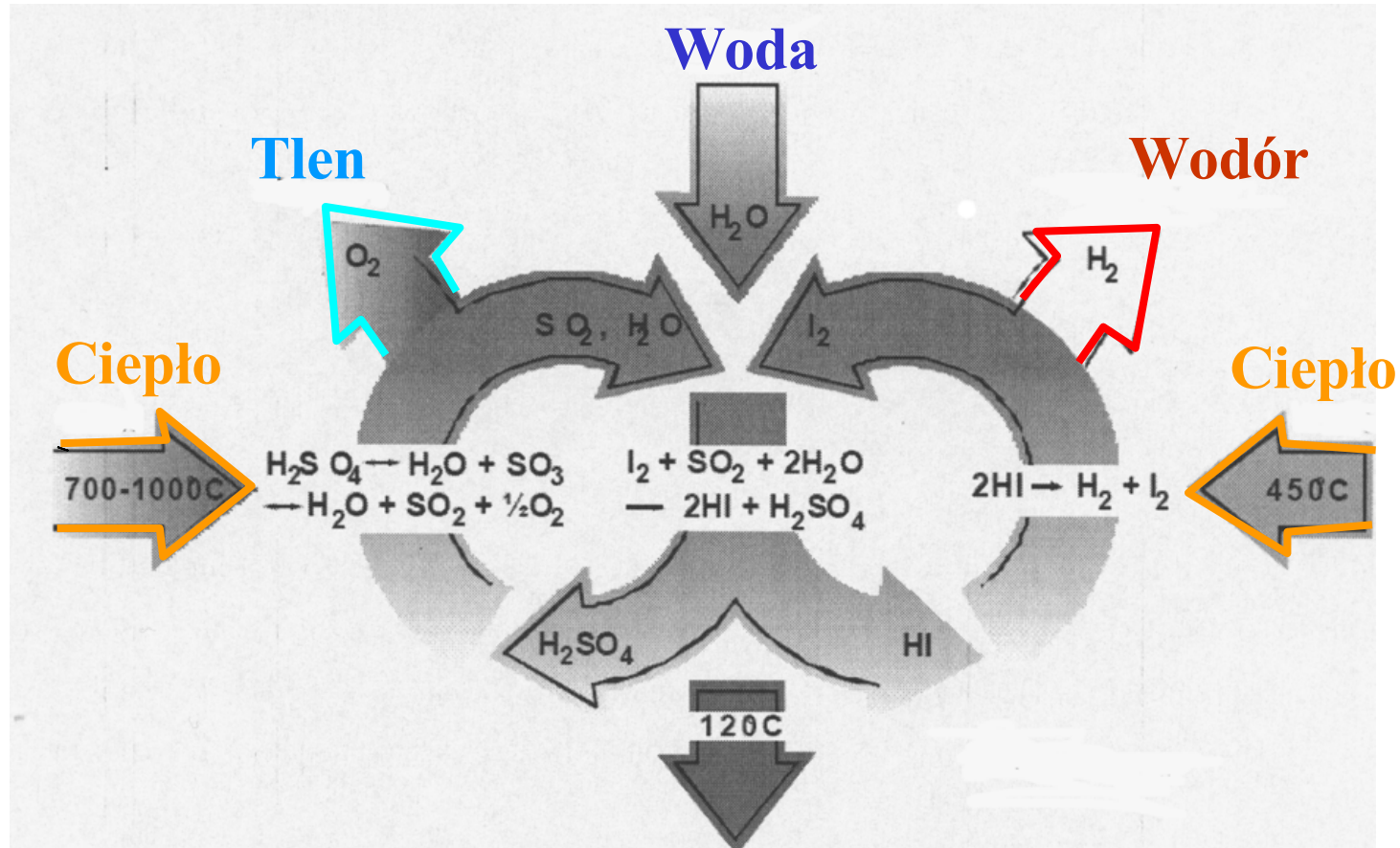
# Przykładowe cykliczne procesy termochemiczne

Nazwa cyklu, etapu procesu	Liczba etapów	Maksymalna wymagana temperatura, °C
<p>Typu żelazo-chlor:</p> $6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$ $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $6\text{FeCl}_3 \rightarrow 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2$	3	650
<p>Typu wanad-chlor:</p> $2\text{VCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{H}_2$ $2\text{VCl}_3 \rightarrow \text{VCl}_2 + \text{VCl}_4$ $2\text{VCl}_4 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{Cl}_2$ $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	4	800
<p>Typu siarka-jod:</p> $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	3	850

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Ścieżki reakcji dla cyklicznego procesu termochemicznego typu siarka-jod



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Technologia rozwojowa: cykliczne procesy termochemiczne

## Wyzwania techniczne:

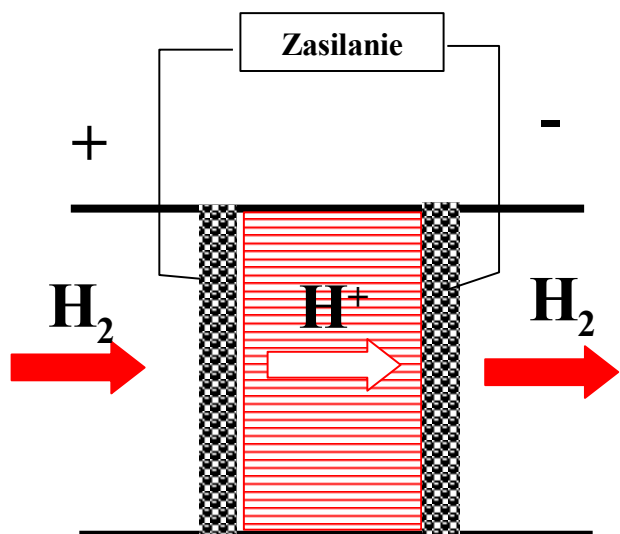
- rozdzielenie produktów reakcji (membrany, **pompy elektrochemiczne**)
- obniżenie temperatury: lepsze katalizatory (nanotechnologia) , lepszy dobór etapów nie chemicznych (np. elektrolizy)



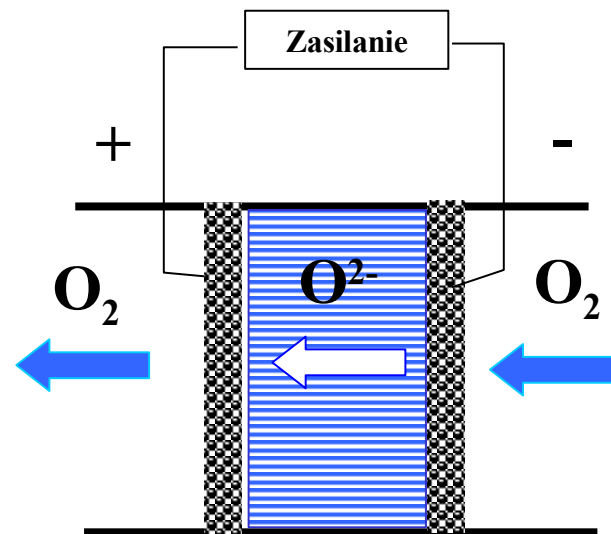
Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



## Wysokotemperaturowe pompy wodoru i tlenu



Elektrolit:  $\text{SrCeO}_3$  dot. Yb,  
 $\text{BaCeO}_3$  dot. Y,  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$



YSZ, BIVOX, etc

Temperatura pracy 600 – 1000 °C Tomczyk, Stanisław Porada



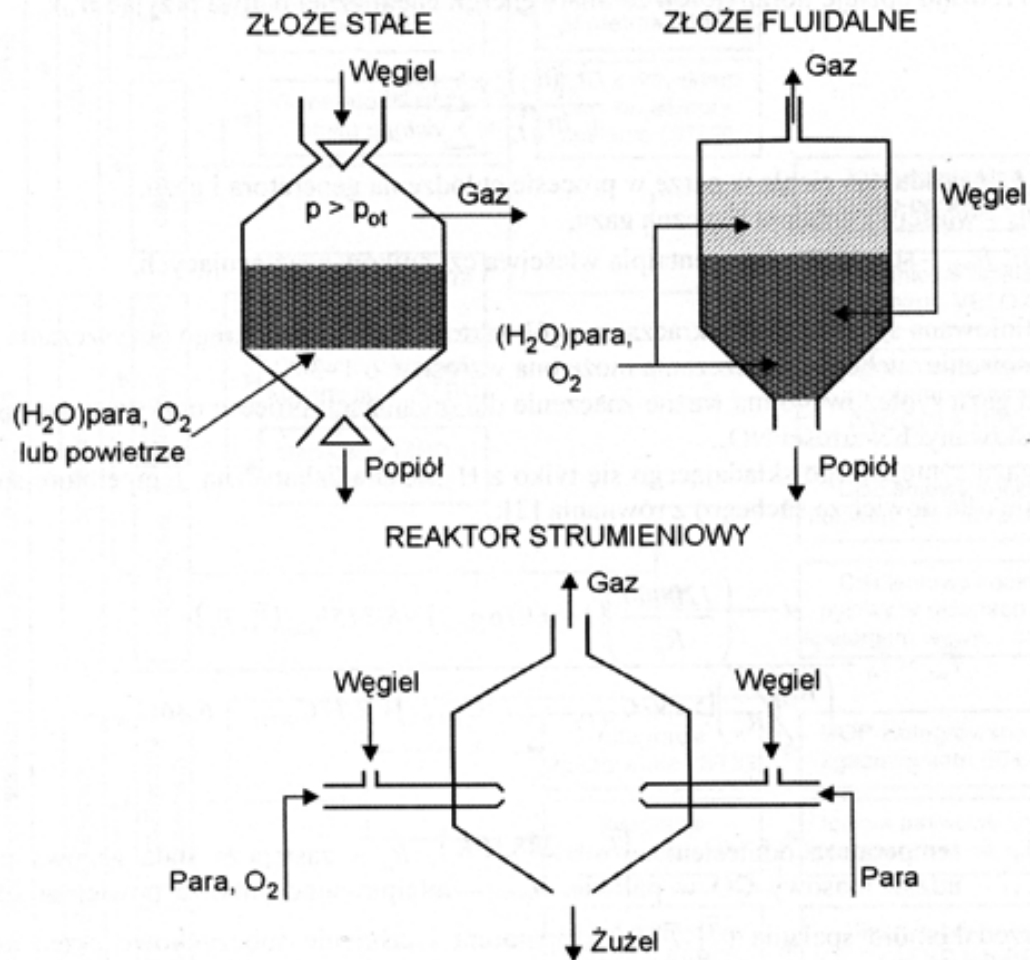
# Reakcje zgazowania

Lp	Reakcja	Entalpia $\Delta H^0_{r, 273}$ [kJ/mol]
1	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	- 406,430
2	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	+ 160,896
3	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+118,577
4	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	- 42,361
5	$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	- 206,064
6	$C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-83,800

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Rodzaje reaktorów do zgazowania



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Wybrane parametry technologii zgazowania węgla

	Rodzaj generatora				
	Stałe złożo	Złożo fluidalne		Strumieniowy	
Technologia	Lurgi/BG	HTW	KRW	TEXACO	SHELL
Czynnik zgazowujący	O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	pow. + H <sub>2</sub> O	pow. + H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O
<b>Temperatura strefy reakcji (°C)</b>	<b>do 1800</b>	<b>950</b>	<b>1100</b>	-	<b>do 2000</b>
Ciśnienie (MPa)	2.5-3	1-2.7	2	3-8	2-3
Stopień konwersji węgla (%)	99.7	90-92	96.5	>99	99.7
Sprawność energ. konwersji (%)	89-91	70-75	69.7	76	81.6

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Zgazowanie

- autotermiczne
- w warunkach allotermicznych



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Ograniczenia

Niska temperatura nośnika ciepła



Niska szybkość reakcji zgazowania



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Konieczność

- Wyboru odpowiedniego surowca
- Wyboru odpowiedniej technologii



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Zgazowanie

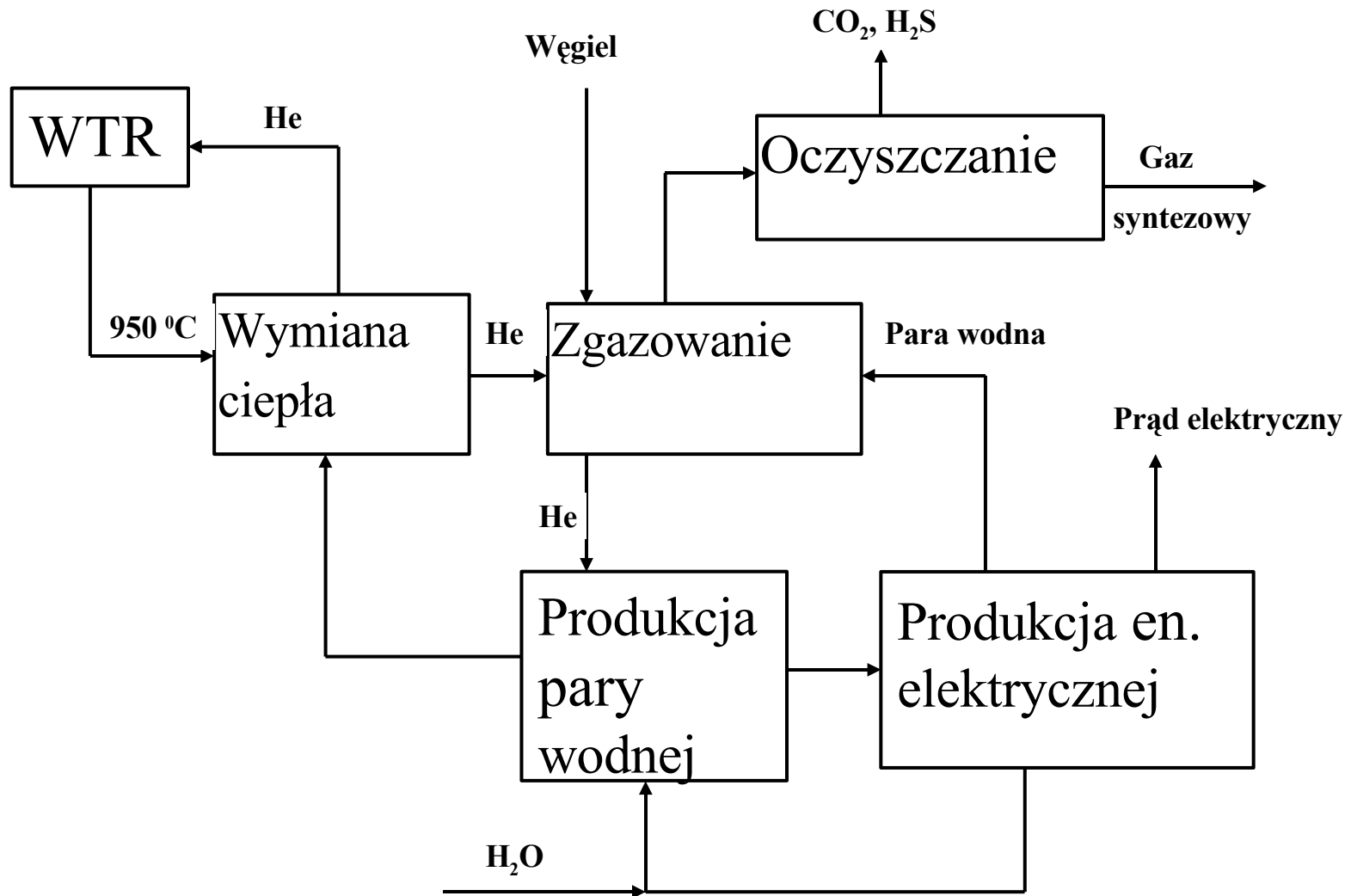
- parą wodną
- hydrozgazowanie



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



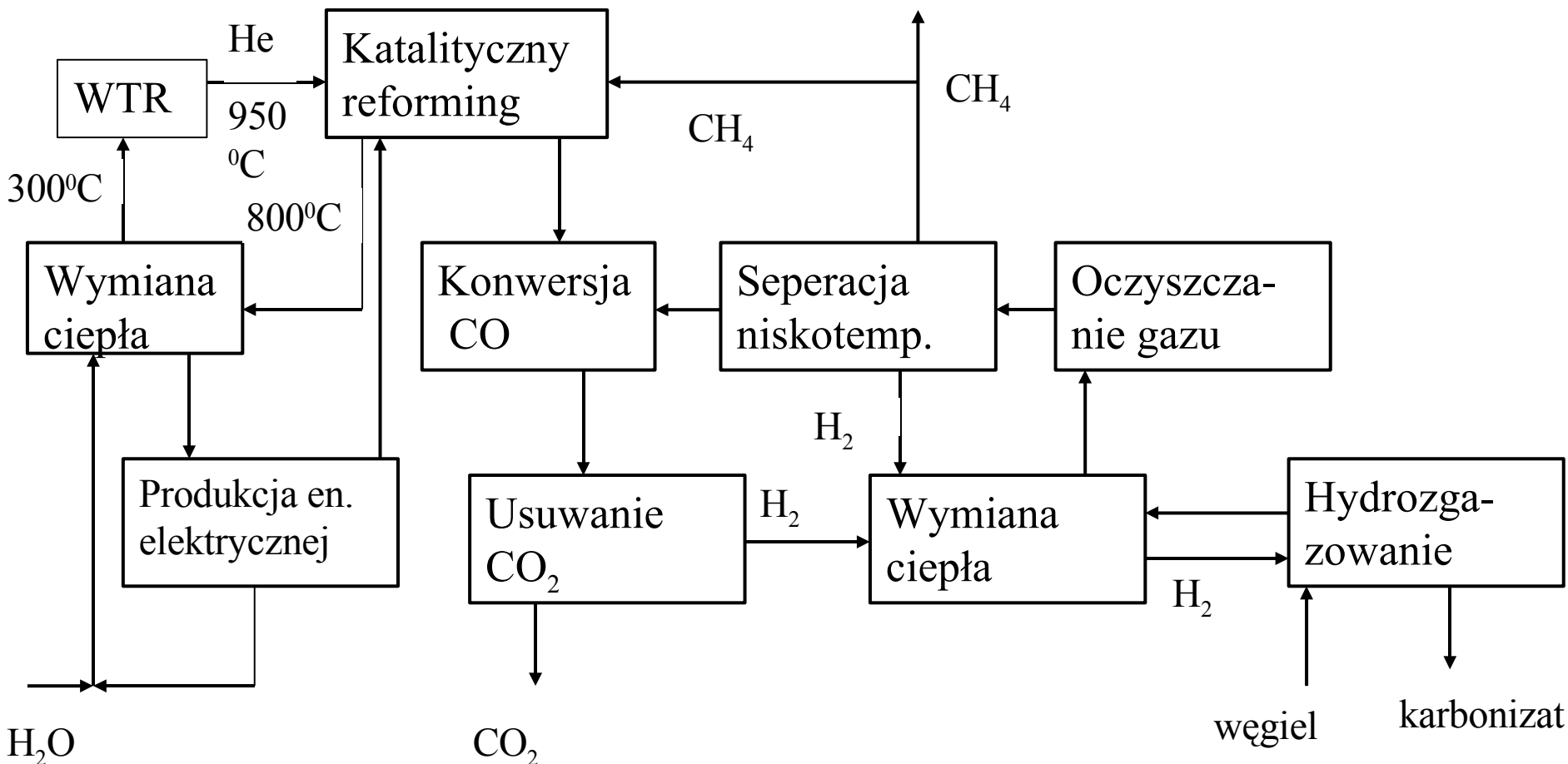
# Schemat zgazowania parą wodną z wykorzystaniem ciepła WTRJ



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



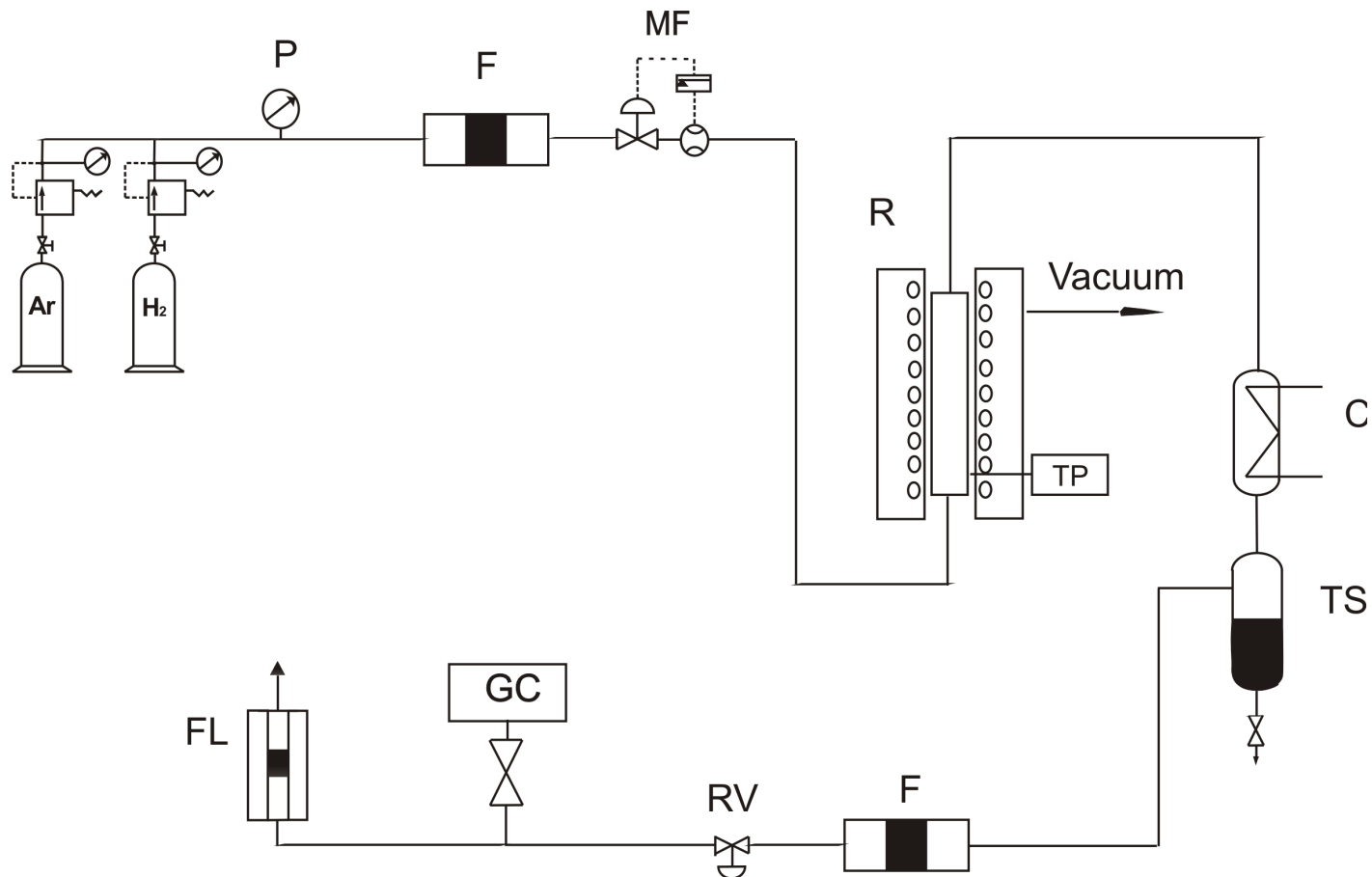
# Schemat hydrozgazowania z wykorzystaniem ciepła WTRJ



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Schemat stanowiska badawczego



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Ważniejsze publikacje

- Karcz A., Porada S., Kinetics of the formation of C1-C3 hydrocarbons in pressure pyrolysis of coal, Fuel Processing Technology, 1990, 26, s. 1-13
- Karcz A., Porada S., Formation of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbons during pressure pyrolysis and hydrogasification in relation to structural changes in coal, Fuel, 1995, t. 74, s. 806-809
- Karcz A., Porada S., Możliwości konwersji węgla na metan w świetle wyników badań kinetycznych procesów pirolizy i hydrozgazowania, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 1995 t.11, z.2, s.235-245
- Karcz A., Porada S., Tworzenie się metanu podczas pirolizy węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia w atmosferze gazu inertnego i wodoru, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1986, nr. 8-9, s. 170-172



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Ważniejsze publikacje cd.

- Karcz A., Porada S., The influence of coal rank on formation of gaseous hydrocarbons in hydrogasification of coal, *Fuel*, 1996, t. 75, s. 641-645
- Porada S., Otrzymywanie substytutu gazu ziemnego na drodze hydrozgazowania węgla, *Karbo-Energochemia-Ekologia*, 1996, nr.5, s. 186-188
- Karcz A., Porada S., Wpływ pirytu na hydrozgazowanie węgla, *Karbo-Energochemia-Ekologia*, 1998, nr. 11, s. 395-398
- Porada S., Jonas J., Wpływ uziarnienia węgla na przebieg jego hydrozgazowania w zakresie niskich szybkości ogrzewania, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 1999, t.15, z.1, s. 119-125
- Karcz A., Porada S., Catalytic properties of iron in C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbon formation during hydrogasification of coal, *Acta Montana*, 2001, Series B, No 11, s. 15-22



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



# Ważniejsze publikacje cd.

- Porada S., Strugała A., Wpływ dodatku związków żelaza i siarki na kinetykę hydrozgazowania węgla kamiennego, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2002, t.18, z.2, s.63-75
- Porada S., The influence of elevated pressure on the kinetics of evolution of selected gaseous products during coal pyrolysis, *Fuel* 2004, t. 83, s.1071-1078.
- Porada S., The reactions of formation of selected gas products during coal pyrolysis, *Fuel* 2004, t. 83, s.1191-1196
- M. Bajda, S. Porada, Wpływ pirytu na proces hydrozgazowania węgla, Zagadnienia interdyscyplinarne w górnictwie i geologii, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa politechniki Wrocławskiej, nr. 110, Seria Konferencje nr. 42, 2005, s. 331-339



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



## Wnioski końcowe

- **Duże potencjalne możliwości stosowania nowych rozwiązań przy konieczności dużego zaangażowania naukowego i technicznego.**
- **Technologie rozwojowe (dojrzałe z elementami nowości lub nowe, testowane w skali laboratoryjnej – z reguły nie sprawdzone w skali wielkoprzemysłowej)**



Piotr Tomczyk, Stanisław Porada



**Piotr Tomczyk, Stanisław Porada**

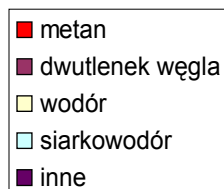
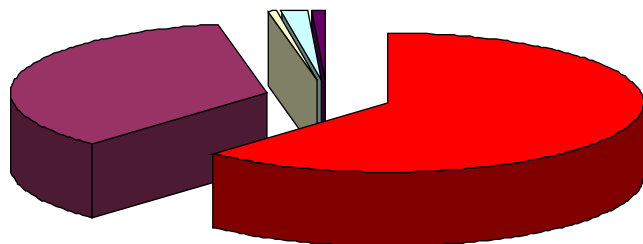


AGH – University of Science and Technology, Faculty of Fuels and Energy, Krakow



# 1. Możliwe wykorzystanie ciepła zrzutowego w procesach reformingu parowego gazu ziemnego, gazu fermentacyjnego, wyższych węglowodorów

## Skład gazu fermentacyjnego



Skład	Udział składników [%]
<b>Metan CH<sub>4</sub></b>	<b>55 - 70</b>
Dwutlenek węgla CO <sub>2</sub>	27 - 44
Wodór H <sub>2</sub>	0,2 - 1
Siarkowodór H <sub>2</sub> S	0,2 - 3
Tlenek węgla CO	~ 1
Związki chloru	< 1
Związki amoniaku	< 1
Halogenopochodne	< 1

Piotr Tomczyk, Stanisław Porada

