

Dražen Jovičić

ISSN 0350-350X
GOMABN 55, 3, 200-213
Stručni rad/Professional paper

PROIZVODNJA VODIKA PARNIM REFORMIRANJEM PRIRODNOG PLINA OBJEDINJENIM S HVATANJEM CO₂ PUTEM KEMIJSKOG IZGARANJA U PETLJI

Sažetak

Rad opisuje proces proizvodnje vodika parnim reformiranjem s objedinjenim hvatanjem ugljičnog dioksida kemijskim izgaranjem u petlji. U procesu kemijskog izgaranja u petlji ne dolazi do izravnog kontakta između goriva i zraka. Umjesto toga, čvrsti nosač kisika provodi zadaću dovođenja kisika iz zraka u gorivo. Zbog toga ne dolazi do razrjeđenja CO₂ s N₂, tj. ne dolazi do miješanja zraka i goriva, pa je na taj način lako osigurati ugljični dioksid za sekvestraciju. Parno reformiranje prirodnog plina s hvatanjem CO₂ kemijskim izgaranjem u petlji slično je konvencionalnom parnom reformiranju, pri čemu je peć za reformiranje zamijenjena kemijskim izgaranjem u petlji. Stoga se reformiranje odvija u reaktorskim cijevima unutar reaktora za gorivo s kemijskom petljom. Energija za endotermne reakcije reformiranja osigurava se izmjenom topline vrtložnog sloja. Sekvestraciju CO₂ je moguće postići bez smanjenja efikasnosti i uz povećanje selektivnosti prema H₂ u usporedbi s konvencionalnim parnim reformiranjem zbog niže temperature reaktora i povoljnijih uvjeta prijenosa topline.

Ključne riječi: kemijsko izgaranje u petlji, parno reformiranje, hvatanje ugljičnog dioksida, sintezni plin, vodik

HYDROGEN PRODUCTION WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE BY REFORMING OF NATURAL GAS USING CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION TECHNOLOGIES

Abstract

In this paper, a process for hydrogen production by steam reforming with inherent capture of carbon dioxide by chemical-looping combustion is described. In chemical-looping combustion, a direct contact between fuel and air has been avoided. Instead, a solid oxygen carrier enables bringing oxygen from the air to the fuel. Thus, the resulting CO₂ is not diluted with N₂, in other words, there is no mixing of fuel and air, therefore, carbon dioxide for sequestration is easily obtained.

Steam reforming of natural gas with CO₂ capture by chemical-looping combustion resembles to the conventional steam reforming, with remark that the reformer furnace is replaced by chemical-looping combustion. Therefore, reforming takes place in reactor tubes located inside the chemical looping fuel reactor. Energy for the endothermic reforming reactions is provided by fluidized bed heat exchange. The sequestration of CO₂ without efficiency decrease is possible along with the increase of selectivity for H₂ in comparison to the conventional steam reforming due to low reactor temperature and more favourable heat-transfer conditions.

Key words: *chemical-looping combustion, steam reforming, carbon dioxide capture, synthesis gas, hydrogen*

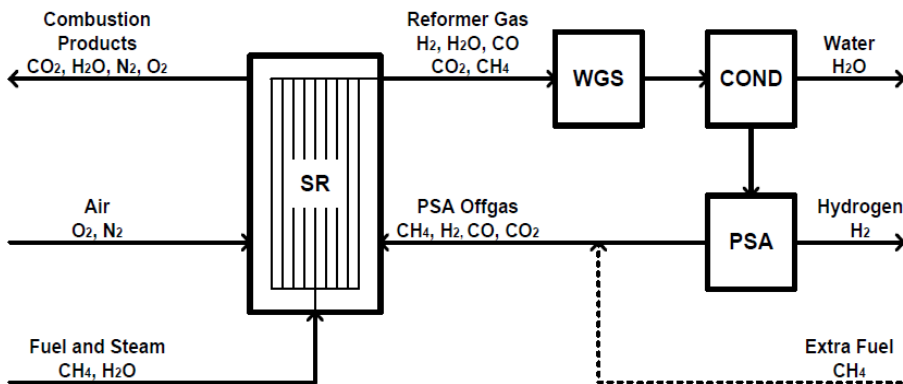
1. UVOD

Prema tvrdnjama Međunarodne agencije za energiju, približno 80 % primarne globalne proizvodnje energije nastaje izgaranjem nafte, ugljena i prirodnog plina. Stoga se teško može zanemariti naša ovisnost o fosilnim gorivima. Izgaranjem fosilnih goriva nastali CO₂ se ispušta u atmosferu. Današnje koncentracije CO₂ u atmosferi u odnosu na predindustrijsko razdoblje više su za 30 % i pokazuju tendenciju rasta. Posljednjih godina sve je veća zabrinutost da će emisije stakleničkih plinova dovesti do razornih globalnih klimatskih promjena. Jedan od mogućih načina za smanjenje emisija CO₂ kojem se pridaje sve veća pozornost jest sekvestracija ugljika, odnosno hvatanje CO₂ i njegovo primjereno skladištenje. Ideja se ukratko sastoji u tome da se iz dimnih plinova odvoji CO₂ i potom skladišti, čime se sprječava njegovo ispuštanje u atmosferu. U tu svrhu je predloženo i demonstrirano nekoliko metoda. Hvatanje i skladištenje CO₂ je najlakše i najisplativije za velike proizvođače, kao što su elektrane i industrijska postrojenja. Postupak je znatno skuplji za manje proizvođače, poput onih iz sektora transporta (automobili, kamioni i avioni). Za takvu su kategoriju potrebne drugačije metode. Jedna od opcija je zamijeniti fosilna goriva vodikom (H₂) koji ne sadrži ugljik pa izgara bez ispuštanja CO₂. Vodik (H₂) je također gorivo koje se najčešće upotrebljava za gorivne članke, što je tehnologija koja u zadnje vrijeme pokazuje stalan napredak i obećava veću efikasnost i niže emisije od konvencionalnih izvora. Trenutačno sve komercijalno dostupne metode za proizvodnju H₂ za sirovinu upotrebljavaju fosilna goriva, a posljedica toga je ispuštanje velikih količina CO₂ u atmosferu čime se pridonosi antropogenim klimatskim promjenama. No, budući da je riječ o visokovolumnoj proizvodnji vodika, hvatanje CO₂ bi na takvim mjestima trebalo biti i komercijalno izvedivo. U budućnosti bi trebalo biti isplativo proizvoditi H₂ izravno elektrolizom vode uz obnovljive izvore energije kao što su sunčevo zračenje i vjetar ili uplinjavanjem biomase. Zasad, iako su navedene metode obećavajuće, bit će potrebna brojna istraživanja prije njihove komercijalne upotrebe. U radu je prikazan unaprijeđeni postupak proizvodnje H₂ parnim reformiranjem prirodnoga plina s istovremenim hvatanjem CO₂ pomoću kemijskog izgaranja u petlji. Predloženi se proces može koristiti kako bi se smanjile emisije CO₂ iz postojećih pogona za proizvodnju vodika ili za proizvodnju goriva koje ne sadrži CO₂.

2. PROIZVODNJA VODIKA

2.1 Parno reformiranje

Parno reformiranje (SR) je dobro poznati industrijski proces kojim se lako ugljikovodično gorivo, najčešće metan, prevodi u sintezni plin, H_2 i CO . Sintezni plin se koristi za proizvodnju amonijaka, metanola, sintetičkih goriva i drugih kemikalija, kao i za proizvodnju čistog H_2 . Trenutačno se gotovo sav proizvedeni H_2 upotrebljava za industrijske (petrokemijske) namjene, a ne kao čisto gorivo koje izgaranjem ne proizvodi nepoželjni CO_2 . Tako, većina modernih postrojenja za proizvodnju H_2 sadrži cijevni reaktor u kojem se odvija parno reformiranje prirodnoga plina iz kojeg slijedi reaktor za oksidaciju CO vodom čime se proizvodi dodatna količina vodika (tzv. „water-gas shift“ reaktor (WGS)). Slijedi odvajanje suvišne vode i pročišćavanje vodika, najčešće postupkom tlačno-izmjenične adsorpcije (PSA).



Slika 1: Shema postrojenja za proizvodnju H_2 visoke čistoće parnim reformiranjem

Reakcija (1) opisuje parno reformiranje CH_4 , glavne komponente prirodnoga plina. Ostali laki ugljikovodici, kao benzini ili ukapljeni naftni plin, mogu se također koristiti kao pojna smjesa. Parno reformiranje je vrlo endotermni proces:



Reakcija se uobičajeno odvija u cijevima reaktora koje su ispunjene katalizatorom, obično od nikla i inertnih vezivnih aditiva. Veličina i oblik katalizatora su optimizirani kako bi se postiglo maksimalno djelovanje (aktivnost) i maksimalni prijenos topline, dok se u isto vrijeme smanjuje pad tlaka. Odsumporavanje goriva je potrebno jer su već i male količine sumpora dovoljne da uzrokuju trovanje katalizatora. Procesni parametri variraju. U većini slučajeva izlazna temperatura iz reformera je u intervalu $700-950 \text{ }^\circ\text{C}$, izlazni tlak između 15-40 bara i omjer pare u odnosu na ugljik u sirovini 3,0-6,0. Reakcije reformiranja su brze i dobiveni sastav produkata je obično blizu termodinamičke ravnoteže.

Ako je H₂ željeni produkt, parno reformiranje prati dobivanje dodatne količine vodika ("water-gas shift"), što je egzotermna reakcija kojom se CO i H₂O prevode u CO₂ i H₂:

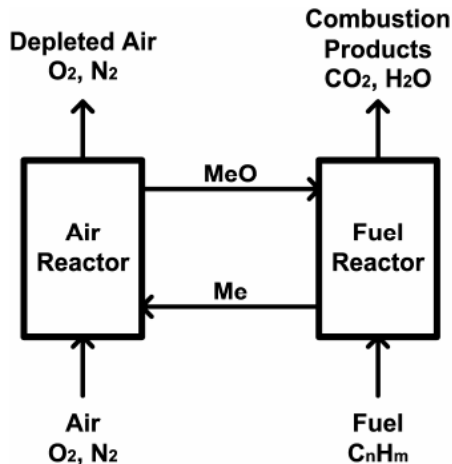


Dobivanje dodatne količine vodika odvija se u jednom ili dva odvojena reaktora. U prvom reaktoru je visoka temperatura u rasponu 350-500 °C i koristi se željezo/krom kao katalizator. Dodatna vodena para se može dodati da se poboljša stupanj konverzije CO. To nije nužno za reformirani plin iz parnog reformiranja budući da već sadrži višak pare. Tipična koncentracija CO nakon dobivanja dodatne količine vodika pod visokom temperaturom iznosi 3,5 mol. % na suhoj osnovi. Ako je potrebna niža koncentracija CO, nakon reaktora koji radi pri visokoj temperaturi slijedi drugi reaktor koji radi pri nižoj temperaturi.

2.2 Kemijsko izgaranje u petlji

Kemijsko izgaranje u petlji je novi proces za proizvodnju topline i zatim električne energije s inherentnim hvatanjem CO₂. Također se naziva čistim izgaranjem (i nemješljivim izgaranjem) zato jer nema izravnog kontakta između goriva i zraka za izgaranje. Umjesto toga, čvrsti nosač kisika preuzima zadaću dovođenja kisika (O₂) iz zraka u gorivo. Na taj način, proizvedeni CO₂ nije razrijeđen s N₂ te se lako može odvojiti. Pogodni nosači kisika su čestice metalnih oksida poput Fe₂O₃, NiO, CuO ili Mn₃O₄. Ideja o postupku kemijskog izgaranja u petlji potječe od Richtera i Knochea iz 1983. godine, kad je predložen postupak oksidacije goriva koji uključuje dvije prijelazne reakcije s metalnim oksidom kao nosačem kisika. Osnovni sustav kemijskog izgaranja u petlji sadrži dva reaktora, jedan za zrak i jedan za gorivo. Prema tome, kemijsko izgaranje u petlji je neizravan proces izgaranja u kojem gorivo izgara bez izravnog kontakta sa zrakom. Prijenos kisika između zraka i goriva provodi se pomoću nosača kisika. Nosač kisika izdvaja O₂ iz zraka u jednom reaktoru, a zatim ga prenosi na gorivo u sljedećem reaktoru. Budući da gorivo ne dolazi u izravan dodir sa zrakom, produkti izgaranja sadrže samo ugljični dioksid (CO₂) i vodu (H₂O). Tok CO₂ vrlo visoke čistoće može se dobiti kondenzacijom vodene pare. U normalnom procesu izgaranja gdje gorivo i zrak reagiraju izravnim kontaktom, dimni plinovi sadrže veliki udio dušika, te je potrebna velika količina dodatne energije za odvajanje CO₂ iz dimnih plinova. Prednost kemijskog izgaranja u petlji sastoji se u tome da nije potrebna dodatna energija za odvajanje CO₂. Još jedna prednost kemijskog izgaranja u petlji je da se stvara znatno manje NO_x zbog niske temperature u reaktoru za zrak.

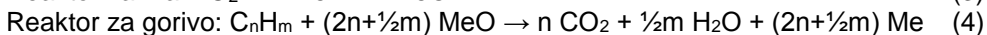
Odgovarajući nosači kisika su male čestice metalnih oksida kao što su Fe₂O₃ (hematit), NiO, CuO ili Mn₂O₃. U ovom se radu koristi kratica Me za opis općeg nosača kisika u njegovoj reduciranoj formi, a MeO se koristi kao opća formula za oksidirani oblik. Osnovna shema kemijskog izgaranja u petlji prikazana je na slici 2.



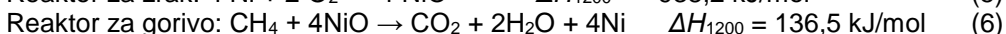
Slika 2: Shema kemijskog izgaranja u petlji

Kratica Me opisuje nosač kisika u reduciranom obliku, dok se kratica MeO koristi za oksidirani oblik nosača kisika

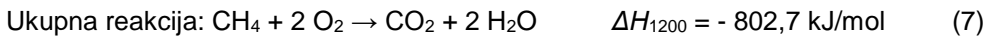
Nosači kisika su obično oksidi prijelaznih metala (Cu, Cd, Ni, Mn, Fe, Co). U reaktoru za zrak, nosač oksidira s O_2 iz zraka, prema reakciji (3) (reducirani oblik metalnog oksida se vraća u reaktor za zrak gdje se odvija reakcija oksidacije u kojoj se kisik ekstrahira iz zraka pomoću nosača kisika). U reaktoru za gorivo nosač se reducira u početno stanje pomoću goriva koje se istovremeno oksidira u CO_2 i H_2O (vodena para), prema reakciji (4):



Količina oslobođene energije ovisi o prirodi nosača kisika i gorivu, kao i temperaturi reakcije. Reakcija (3) je izrazito egzotermna. Reakcija ugljikovodičnih goriva (4) je obično endotermna, ali za neke kombinacije goriva i nosača kisika je blago egzotermna (endotermna ako se NiO, Fe_2O_3 ili Mn_3O_4 koriste kao nosači kisika, ali egzotermna ako se koristi CuO). U principu, sve vrste goriva je moguće koristiti za kemijsko izgaranje u petlji. U slučaju H_2 ili CO reakcija goriva (4) je blago egzotermna za sve navedene nosače kisika. Ako je reakcija (4) endotermna, čestice nosača kisika moraju biti u stanju prenijeti toplinu iz izrazito egzotermnog reaktora za zrak u reaktor za gorivo, uz dodatni prijenos kisika u gorivo. Ako se kao gorivo koristi CH_4 (metan) i NiO kao nosač kisika, u reaktoru će se dogoditi reakcije:



Ukupna količina oslobođene energije u sustavu reaktora je ista kao i kod uobičajenog izgaranja goriva. To je očito jer kombiniranjem reakcija tj. suma reakcija (5) i (6) je potpuno izgaranje CH₄ s O₂, reakcija:



Kemijsko izgaranje u petlji ima nekoliko potencijalnih koristi u usporedbi s konvencionalnim izgaranjem. Izlazna struja iz reaktora za oksidaciju je neškodljiva, sastoji se uglavnom od N₂ i, ukoliko se koristi višak zraka u oksidacijskom reaktoru, nešto O₂. U dobro konfiguriranom sustavu ne bi trebalo doći do toplinske tvorbe NO_x (dušikovih oksida) budući da se regeneracija nosača kisika odvija bez plamena i na umjerenim temperaturama. Plin iz redukcijskog reaktora sastoji se od CO₂ i H₂O, pa je stoga kondenzator jedini uređaj potreban za dobivanje gotovo čistog CO₂. To je glavna prednost ovog postupka. Oko tri četvrtine energije potrebne za hvatanje i skladištenje CO₂ konvencionalnim metodama, kao što je ispiranje dimnih plinova otopinom amina, povezano je s odvajanjem CO₂ od N₂. Kemijskim izgaranjem u petlji to je moguće izbjeći u potpunosti, jer CO₂ i N₂ nikad nisu u kontaktu.

Reakcija oksidacije u reaktoru za zrak je uvijek egzotermna, pri čemu se oslobađa značajna količina topline tj. energije. Prema tome, visoko temperaturni produkti iz reaktora za zrak imaju visoku entalpiju, koja se može koristiti za proizvodnju električne energije u plinskoj turbini. Međutim, budući da je ukupna reakcija jednaka uobičajenoj reakciji izgaranja, kemijsko izgaranje u petlji ne dovodi do bilo kakvog povećanja entalpije. Korištenje dvaju reaktora i kruženje krutih tvari između reaktora glavni su operativni nedostaci procesa. Drugi nedostatak je da su ispušni plinovi na nižim temperaturama i tlakovima u odnosu na plinove koji se primjenjuju u plinskoj turbini. U praksi proces kemijskog izgaranja u petlji može biti dizajniran na nekoliko načina. Za pretpostaviti je da će kružeci (cirkulirajući) vrtložni sloj vjerojatno imati prednost nad ostalim alternativama, budući da omogućuje dobar kontakt između plinova i krutina (čestica) i omogućuje lagan protok nosača kisika između reaktora. Cirkulirajući vrtložni sloj je dobro poznata tehnologija koja se koristi za mnoge primjene na industrijskoj razini. Kemijsko izgaranje u petlji nedavno su uspješno demonstrirali Lyngfelt i suradnici na 10 kW prototipu, korištenjem cirkulirajućeg vrtložnog sloja. Iskoristivost goriva bila je 99,5 % pri 800 °C, bez detektiranog curenja između reaktora, te je postignut vrlo mali gubitak materijala nosača za kisik.

2.3. Nosači kisika

Nosač kisika je najvažnija komponenta sustava kemijskog izgaranja u petlji. Uloga nosača kisika je učinkovito prenijeti O₂ između zraka i goriva. Dakle, on mora imati visoku reaktivnost istovremeno sa zrakom i gorivom. Budući da je kemijsko izgaranje u petlji ciklički proces, nosač kisika također treba imati mehaničku čvrstoću zbog vlastite održivosti u dugom vremenskom razdoblju. Osim toga, da bi se koristio u reaktoru s vrtložnim slojem katalizatora, nosač kisika treba posjedovati dobra vrtložna svojstva. Dakle, tri glavna zahtjeva za nosače kisika su:

Reaktivnost - moraju imati visoku reaktivnost sa zrakom i gorivom;

Postojanost (trajnost) - moraju biti u stanju izdržati dugotrajne cikličke oksidacijske i redukcijske procese bez fragmentacije ili trošenja;

Vrtložnost - moraju biti fluidizirani i stabilni u cikličkim procesima.

Osim toga, mora biti dostupan u većim količinama, potrebno je da je prihvatljiv za okoliš i ekonomski isplativ. Oksidi prijelaznih metala poput Cu, Cd, Ni, Mn, Fe i Co su poželjni nosači kisika za kemijsko izgaranje u petlji. Iako čisti metalni oksidi imaju reaktivna svojstva, često se legiraju s dodatnim materijalima kako bi im se poboljšala svojstva. Zahvaljujući poroznosti nosača povećava se i reakcijska površina.

2.3.1. Nosači kisika na bazi Ni

Nosači kisika na bazi Ni imaju sve željene karakteristike za kemijsko izgaranje u petlji uglavnom zato što mogu raditi na visokim temperaturama ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) i imaju dobru brzinu pretvorbe metana. Nedostatak je da Ni pogoduje nastajanju CO i H₂. Dobro je poznato da NiO s dodanim legirnim elementima ima veću reaktivnost i mehaničku čvrstoću od čistog NiO. Primjeri legirnih materijala uključuju itrijem stabilizirani cirkonijev oksid (YSZ), Al₂O₃, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, okside Si, Ti, Zr i tako dalje. Od navedenih, NiO obložen NiAl₂O₄ ima najveći potencijal da bude nosač kisika za postupak kemijskog izgaranja u petlji za primjene u kojima se koristi prirodni plin ili sintetički plin kao gorivo zbog svoje visoke reaktivnosti u oksidaciji i redukciji, visoke selektivnosti CH₄ u odnosu na CO₂ i H₂O i visoke mehaničke čvrstoće i izdržljivosti u širokom temperaturnom području. Također je razmjerno jeftin.

2.3.2. Nosači kisika na bazi Cu

CuO/Cu imaju prednost što imaju najveći kapacitet za prijenos kisika među metalnim oksidima. Visoki kapacitet nosivosti O₂ dovodi do niske brzine protoka krutine. Njihova reakcija redukcije s gorivom je egzotermna, što znači da nije potrebna dodatna toplina za reakciju. Također i termodinamički, CuO/Cu je povoljan za potpunu pretvorbu u redukcijskoj reakciji. Osim toga, Cu je jedan od najjeftinijih metala. Međutim, reaktivnost ovog metalnog oksida smanjuje se nakon nekoliko ciklusa i ne podnosi visoke temperature. Kako bi se povećala reaktivnost sustava CuO/Cu, pokušalo se koristiti Al₂O₃ i SiO₂ kao vezivne materijale. Iako se reaktivnost može poboljšati, rad pri visokim temperaturama i dalje predstavlja problem.

2.3.3. Nosači kisika na bazi Fe

Željezovi oksidi su uvelike dostupni u prirodi u različitim oblicima poput magnetita (Fe₃O₄), hematita (Fe₂O₃) i vustita (FeO). Dakle, nosači kisika na bazi željeza imaju visoku kompatibilnost s okolišem. Zbog njihove velike zastupljenosti, njihove cijene su niže od oksida Cu ili Ni. Od navedenih, kombinacija Fe₂O₃/Fe₃O₄ ima najveću brzinu reakcije, i stoga se više koristi od kombinacija Fe₃O₄/FeO ili FeO/Fe. Iako čisti Fe₂O₃ ima odličnu kemijsku stabilnost pri nižim temperaturama ($< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), sklon je aglomeraciji pri višim temperaturama. Dodavanjem Al₂O₃ i MgAl₂O₄ poboljšavaju se njegova reaktivnost i mehanička čvrstoća, ali postoji prostor za daljnja poboljšanja za rad pri visokim temperaturama. Međutim, Fe₂O₃ se može koristiti kao nosač kisika za kemijsko izgaranje u petlji krutih goriva poput ugljena, jer poboljšava reakcije uplinjavanja, koje prethode stvarnom izgaranju.

2.3.4. Nosači kisika na bazi Mn

Iako je riječ o obećavajućem metalnom oksidu, dosad nije testiran u većoj mjeri. Nedostatak manganovih oksida je njihova nekompatibilnost s materijalima koji služe kao uobičajeni dodatni materijali poput Al_2O_3 i SiO_2 . Ali Mn_2O_3 sa ZrO_2 kao legirni materijali imaju vrlo visoku reaktivnost i mehaničku čvrstoću. Njihova isplativost kao nosača kisika bit će poznata nakon potrebnih testiranja. Na temelju prethodnog kratkog opisa, smatra se da su nosači kisika na bazi Ni prikladniji za plinovito gorivo za kemijsko izgaranje u petlji.

2.3.5. Mješavine metalnih oksida

Mješavine metalnih oksida, kombinacija dva ili više metala, novi su materijali čiji je cilj izbjeći nedostatke i kombinirati prednosti pojedinih metalnih oksida. Na primjer, iako CuO ne podnosi visoke temperature, a NiO dovodi do stvaranja CO i H_2 u produktima, kombinacija CuO i NiO podnosi visoke temperature bez stvaranja CO . Iako mješavine metalnih oksida nisu testirane u većoj mjeri, pokazuju potencijal kao učinkoviti nosači za kisik.

2.3.6. Ostali

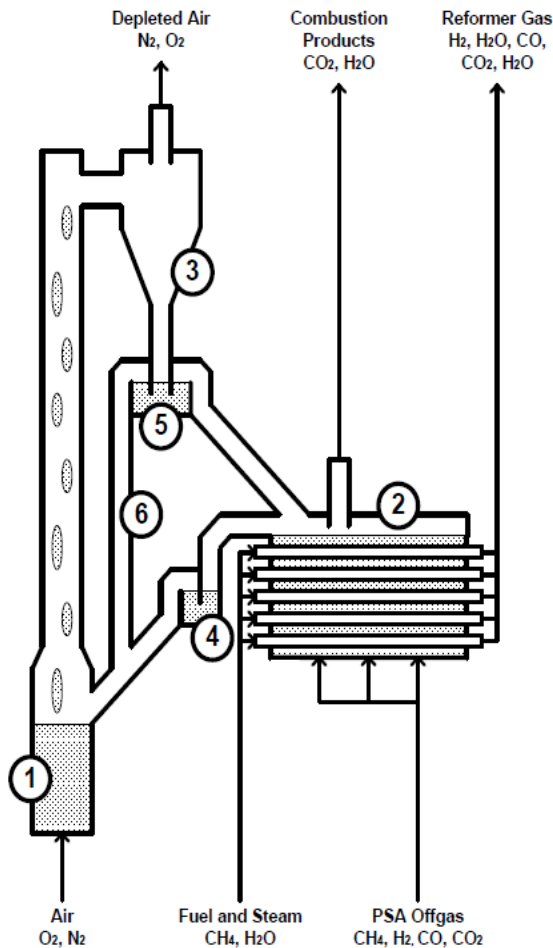
Pored navedenih metalnih oksida, pokušalo se koristiti i druge nosače kisika za korištenje u procesu kemijskog izgaranja u petlji. Perovskiti (kalcijev titanat, CaTiO_3) su materijali kod kojih su metalni oksidi kombinirani u nestehiometrijskom omjeru, pa time uvode strukturne i elektronske nedostatke koji se mogu koristiti da bi se povećala reaktivnost. Iako su neki od njih (npr. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) testirani, potrebna su dodatna poboljšanja kako bi se koristili kao nosači kisika u kemijskom izgaranju u petlji. Testiran je CaSO_4 kao nosač kisika. Iako pokazuje dobru reaktivnost i stabilnost, stvaranje SO_2 pri visokim temperaturama smatra se velikim nedostatkom.

3. OPIS PROCESA PARNOG REFORMIRANJA UZ IZGARANJE U PETLJI

U konvencionalnom postrojenju za parno reformiranje, energija potrebna za izrazito endotermni proces parnog reformiranja, osigurava se izgaranjem otpadnih plinova odvojenih iz tlačno izmjenične adsorpcijske kolone i dodatnim gorivom u peći. Cijevi za reformiranje smještene su unutar peći i prijenos topline se ostvaruje radijacijom. Kod novog procesa predlaže se da se peć zamijeni kemijskim izgaranjem u petlji i da se cijevi reformatora postave unutar reaktora za gorivo, ili po mogućnosti, u odvojeni izmjenjivač topline s vrtložnim slojem. Reformiranje se odvija u cijevima ispunjenima katalizatorom na način kako se to odvija i u konvencionalnom parnom reformeru. Ovakav raspored, koji bi se mogao usporediti s izmjenjivačem topline s vrtložnim slojem, mora biti u skladu s postupkom kemijskog izgaranja u petlji, kako su to prikazali i predložili Lyngfelt i suradnici. Pregledni prikaz opisanog reaktorskog sustava dan je na slici 3.

Reaktor za izgaranje se sastoji od dva međusobno povezana vrtložna sloja katalizatora. Reaktor za zrak čini okomiti vrtložni sloj visoke brzine, a reaktor goriva je sloj mjehurića male brzine. Cijevi reformera se postavljaju vodoravno unutar reaktora goriva.

Visoka brzina plina u reaktoru za zrak pruža potrebnu silu za cirkulaciju čestica između slojeva. Oksidirane čestice se skupljaju u ciklonu i odvoje se do reaktora goriva. Reducirani nosač kisika prenosi se natrag u reaktor za zrak gravitacijom. Istjecanje plina između reaktora se sprječava pomoću brtve. Toplina potrebna za endotermnu reakciju reformiranja dobiva se pomoću egzotermne reakcije u reaktoru za zrak i prenosi se u reaktor za gorivo cirkulacijom čestica.



Slika 3: Slikovni prikaz predloženog reaktorskog sustava:

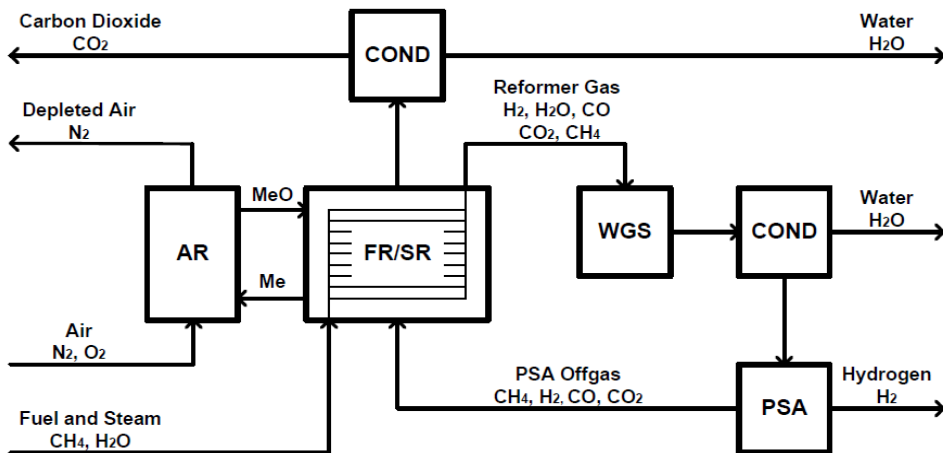
(1) reaktor za zrak, (2) reaktor za gorivo koji također sadrži cijevi reformera, (3) ciklon za separaciju čvrstih čestica i zraka, (4) i (5) brtve za sprječavanje istjecanja plina i čestica između reaktora („particle-gas locks“) (6) dodatna cijev za recirkulaciju koja se može koristiti za kontrolu temperature reaktora, a u isto vrijeme održavati stalno strujanje zraka i otpadnih plinova

Ovaj proces osigurava najmanje tri prednosti u usporedbi s konvencionalnim procesom parnog reformiranja. Prvo, osigurava hvatanje CO₂ unutar sustava, bez gubljenja energije kao kod konvencionalnog parnog reformiranja. Drugo, eliminira problem stvaranja NO_x u peći reformera, jer kemijsko izgaranje u petlji pri radu ne koristi plamen i radi na umjerenoj temperaturi. Treće, omogućava smanjenje temperature dimnih plinova u usporedbi s konvencionalnim parnim reformiranjem, bez povećanja dužine cijevi reformera. To je omogućeno činjenicom da prijenos topline vrtložnog sloja rezultira visokim koeficijentom konvektivnog prijenosa topline s vanjske strane cijevi reformera.

Kemijsko izgaranje u petlji odvija se pri ambijentalnom tlaku i umjerenoj temperaturi, pa bi dizajn reaktora trebao biti prilično jednostavan. Parno reformiranje se odvija pri povišenom tlaku koji smanjuje potrošnju energije za kompresiju proizvedenog H₂. Otpadni plin iz jedinice za tlačnu izmjeničnu adsorpciju koristi se kao gorivo u reaktoru za gorivo. Bogat je s H₂, što ukazuje na visoku reaktivnost s nosačem kisika kemijske petlje. Ako se otpadni plin ispušta pri dovoljnom tlaku kako bi prevladao pad tlaka u reaktoru za gorivo, neće biti potreban poseban ventilator za otpadni plin.

Kako bi se istražila potencijalna učinkovitost predloženog sustava reaktora, izrađen je model koji opisuje proizvodnju H₂ uz hvatanje CO₂ pomoću kemijskog izgaranja u petlji i pročišćavanjem H₂ tlačnom izmjeničnom adsorpcijom. Proces je sličan konvencionalnom pogonu za parno reformiranje, ali je peć zamijenjena kemijskim izgaranjem u petlji. Shematski opis sustava prikazan je na slici 4. Reaktor za zrak (AR) i reaktor za gorivo (FR) rade pri atmosferskom tlaku. Parno reformiranje (SR) odvija se pri povišenom tlaku u cijevima reformera koje su ispunjene katalizatorom i koje su smještene unutar reaktora za gorivo. Voda se uklanja hlađenjem u kondenzatoru (COND) prije negoli uđe u jedinicu za tlačnu izmjeničnu adsorpciju. Proizvedeni H₂ isporučuje se pri povećanom tlaku, a jedan njegov dio potreban je za pročišćavanje i regeneraciju adsorbensa. Čisti CO₂ za sekvestraciju je dobiven kemijskim izgaranjem u petlji. Prikazanim procesom omogućuje se smanjenje izlazne pare na minimum i uklanja se potreba za drugim gorivom, osim otpadnih plinova iz tlačne izmjenične adsorpcije, koji služe za osiguravanje energije za endotermne reakcije reformiranja. To je moguće zbog smanjenja temperature dimnih plinova.

Postupak kemijskog izgaranja u petlji još je uvijek u početnoj fazi razvoja, međutim izgledi su obećavajući. Predloženi proces sadrži nekoliko elemenata koji ga odvajaju od standardnog procesa. Prvo, otpadni plin iz tlačne izmjenične adsorpcije koristi se kao gorivo. Otpadni plin je bogat visoko reaktivnim vodikom (H₂) i oslobođen sumpora i drugih komponenata koje mogu uzrokovati trovanje nosača kisika. Drugo, reaktor za gorivo mora biti mnogo veći za predloženi proces nego za uobičajeno kemijsko izgaranje u petlji. Razlog za to je očit: sloj reaktora za gorivo mora biti dovoljno velik da bi mogao sadržavati cijevi reformera. Takav dizajn može utjecati na karakteristike vrtložnja i potrebno ga je dalje istraživati, ali nije vjerojatno da će njegov dizajn ugroziti konverziju otpadnih plinova.



Slika 4: Shematski opis H_2 postrojenja za proizvodnju vodika parnim reformiranjem uz kemijsko izgaranje u petlji: AR - reaktor za zrak, FR/SR - reaktor za gorivo koji sadrži cijevi reformera, WGS - visoko temperaturni „WGS“ reaktor, COND - kondenzatori za uklanjanje vode i PSA - tlačno izmjenična adsorpcijska jedinica. Izmjenjivači topline, ventilatori i kompresori nisu prikazani

Veličina reaktora za gorivo ima i nekih nedostataka. Prvo, pad tlaka u sloju reaktora za gorivo može se značajno povećati. Pad tlaka je razmjernan gustoći nosača kisika i visini sloja. Stoga su poželjni nosač kisika niske gustoće i mala visina sloja. Međutim, za takve parametre postoje neka ograničenja. Potrebno je izbalansirati gustoću nosača kisika s ostalim željenim karakteristikama kao što su: visoka reaktivnost, dugi vijek trajanja i niska cijena. Jedan od načina smanjenja visine sloja može biti povećanje poprečnog presjeka reaktora za gorivo. To bi omogućilo izradu šireg i ravnijeg reaktora. Međutim povećanjem poprečnog presjeka došlo bi do smanjenja brzine vrtloženja, budući da je dostupna količina otpadnog plina fiksirana za svaku procesnu konfiguraciju. Drugo, veći reaktor za gorivo također pretpostavlja prilično povećanje količine čestica nosača kisika. Očekivano, potrebna masa sloja je razmjerna gustoći nosača kisika i također ovisi o dizajnu reaktora.

Općenito, poželjne su visoke temperature u reaktoru. Povećanjem temperature reformera smanjuje se omjer vodena para/ugljik, te se time povećava efikasnost samog reformera. Povećanjem temperature u reaktoru za gorivo poboljšava se prijenos topline unutar stijenki cijevi. Time se smanjuje potrebna dužina cijevi reaktora čime se smanjuje pad tlaka na stijenkama cijevi. Kraće cijevi reaktora omogućit će dizajn ravnijeg reaktora za gorivo, sa smanjenjem pada tlaka iznad vrtložnog sloja, kako je opisano. Povećanje tlaka u reformeru može biti zanimljivo, budući da bi to rezultiralo kompaktnijim reformerom, većim tlakom H_2 i mogućnosti boljeg povrata H_2 u jedinici za tlačno izmjeničnu adsorpciju.

Povećani tlak u reformeru, međutim, zahtijeva povećanu temperaturu zbog manje povoljne termodinamike. Proces s visokim temperaturama može biti poželjan, ali potrebno je imati u vidu da je vrtložni sloj vrlo nepovoljno okruženje. Pri visokim temperaturama erozija cijevi reformera može predstavljati problem. Predloženi reaktor za gorivo podsjeća na izmjenjivač topline s vrtložnim slojem koji se koristi za proizvodnju pare izgaranjem ugljena u vrtložnom sloju. Nažalost, izravna usporedba nije moguća. Ova se vrsta cijevi izmjenjivača topline ne postavlja unutar komore za izgaranje. Umjesto toga koristi se vanjska kolona s vrtložnim slojem recirkuliranih dimnih plinova zbog problema s erozijom i korozijom. Za izgaranje ugljena potrebne su velike brzine plina u komori za izgaranje, što pospješuje eroziju. Osim toga, ugljen sadrži visoko korozivne komponente kao što su sumpor i klor. Za slučaj koji se opisuje u ovom radu, pojna smjesa je desulfurirani prirodni plin, pa stoga u osnovi, uopće nema prisutnih korozivnih komponenti, a brzina plina se može postaviti na niske vrijednosti. Stoga je razumno pretpostaviti da se cijevi u reformeru mogu postaviti izravno u reaktor za gorivo. Međutim, ne treba isključiti mogućnost korištenja izmjenjivača topline s vanjskom vrtložnim slojem, kao niti ostale principe za visoko učinkovitu izmjenu topline između kemijskog izgaranja dimnih plinova u petlji i reakcija reformiranja.

Koeficijent izmjene topline izvan cijevi na vrtložnom sloju mnogo je veći od onoga u cijevi peći, pa je razmjerno jednostavno doseći i održati željenu temperaturu reformiranja. Ukoliko se želi postići željena temperatura, sloj se može podijeliti u segmente koji rade na različitim temperaturama. To može biti zanimljivo, primjerice, za smanjenje toplinskog stresa, optimizaciju prijenosa topline ili sprječavanje stvaranja ugljika u čvrstom stanju. Na kraju je potrebno napomenuti da konvencionalne peći za parno reformiranje rade na vrlo visokim izlaznim temperaturama. To je potrebno jer se prijenos topline iz dimnih plinova u cijevi reformatora uglavnom događa zbog radijacije. U tipičnoj peći za reformiranje oko 50 % topline proizvedene izgaranjem prenosi se preko stijenci cijevi i apsorbira u procesu. Ostala polovica se veže na tople dimne plinove i prenosi u dio za obnavljanje otpadne topline, gdje se koristi za predgrijavanje i za generiranje izvozne topline. Ukupna toplinska efikasnost postrojenja za parno reformiranje može iznositi do 95 %, ali efikasnost reformera, ako se definira kao niža ogrjevna vrijednost proizvedenog H_2 podijeljena s nižom ogrjevnom vrijednosti potrošenog goriva, često nije viša od 70-84 %. Ako je veći udio topline za zagrijavanje bio upotrijebljen za parno reformiranje, umjesto za proizvodnju izvozne pare, tada je moguće povećati proizvodnju H_2 . To je moguće postići ili povećanjem predgrijavanja ili smanjenjem izlazne temperature iz peći.

Proces reformiranja opisan u ovom radu koristi dodatni otpadni plin tako dobro da nije potrebno izvoziti bilo kakvu paru. To je moguće zbog visokog koeficijenta prijenosa topline s vanjske strane cijevi reformera, što omogućuje rad reaktora pri umjerenim temperaturama.

Time se otvara mogućnost dizajniranja procesa s poboljšanom selektivnošću H_2 i većom efikasnosti reformera nego u slučaju konvencionalnog parnog reformera, s dodanim svojstvom hvatanja CO_2 .

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu opisan je proces proizvodnje H₂ parnim reformiranjem prirodnog plina objedinjenim s hvatanjem CO₂ putem kemijskog izgaranja u petlji. Korištenjem usporedivih procesnih parametara efikasnost reformera ista je kao i kod proizvodnje H₂ postupkom parnog reformiranja. Osim hvatanja CO₂, predloženi proces ima mogućnost postizanja veće selektivnosti prema H₂ od konvencionalnih postrojenja za parno reformiranje. To je zbog nižih temperatura u reaktorima i većeg koeficijenta prijenosa topline izvan cijevi reformera, što omogućuje bolje korištenje energije dobivene iz goriva za reformiranje, nego za proizvodnju izvozne pare.

Literatura

1. M. Rydén, A. Lyngfelt, Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 31, Issue 10, August 2006, 1271-1283.
2. J. Adánez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L. F. de Diego, *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies*, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (2012) 215-282.
3. M. Rydén, A. Lyngfelt, T. Mattisson, Two novel approaches for hydrogen production; chemical-looping reforming and steam reforming with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion, Chalmers University of Technology, Department of Energy and Environment, 2006
4. National Energy Technology Laboratory, IECM Technical Documentation: Chemical Looping Combustion for Pre-combustion CO₂ Capture, Department of Energy, Pittsburgh, 2012.
5. Yamasaki A., An overview of CO₂ mitigation options for global warming – emphasizing CO₂ sequestration options, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2003; 46(4): 361-375.
6. Anderson S, Newell R., Prospects for carbon capture and storage technologies, *Annual Review of Review of Environment and Resources* 2004; 29:109-142.
7. Arrhenius S., On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground, *Philosophical Magazine* 1896; 41: 237-276.
8. Mattisson T, Järnäs A, Lyngfelt A., Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen – application for chemical-looping combustion, *Energy & Fuels* 2003; 17: 643-651.
9. Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A., Multi-cycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles - application to chemical-looping combustion, *Energy & Fuels*, 2004; 18: 628-637.
10. Cho P, Mattisson T, Lyngfeldt A., Comparison of iron, nickel, copper and manganese based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*, 2004; 83: 1215-1225.
11. Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J, Morin JX, Hurst P., The GRACE project., Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion,

- Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor, 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Sept. 2004.
12. Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T., A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion, *Chemical Engineering Science*, 2001; 56: 3101-3113.
 13. Barin I., *Thermochemical Data of Pure Substances*, Weinheim, 1995.
 14. Yaws CL., *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill, 2001.
 15. Gupta SK, Nandasana AD, Ray AK., Dynamic model of an industrial steam reformer and its use for multiobjective optimization, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003; 42: 4028-4042.
 16. Saraf DN, Singh CPP, Simulation of side fired steam-hydrocarbon reformers, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1979; 18(1): 1-7.
 17. Xu J, Froment GF., Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE Journal*, 1989; 35(1): 88-96.
 18. Rostrup-Nielsen JR., Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, 1993; 18(4): 305-324.
 19. Dybkjær I., Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available processes, *Fuel Processing Technology* 1995; 42: 85-107.
 20. S. W. Kim, J. Y. Ahn, S. D. Kim, D. H. Lee, Heat transfer and bubble characteristics in a fluidized bed with immersed horizontal tubes bundle, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003; 46: 399-409.
 21. Kvamsdal HM, Svendsen HF, Hertzberg T, Olsvik O., Dynamic simulation and optimization of a catalytic steam reformer, *Chemical Engineering Science* 1999; 51: 2697-2706.
 22. Johnsson F, Leckner B., Vertical distribution of solids in a CFB-furnace, 13th International conference on fluid bed combustion, 1995.
 23. Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A., Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Energy & Fuels*, 2003; 18: 371-377.

Autor

Dražen Jovičić, mag. appl. chem., e-adresa: drazen.jovicic@zik.hr
ZIK d.o.o., Zagreb, Sektor nafta-kemija Sisak,
Otokara Keršovanija 1, 44010 Sisak-Caprag, Hrvatska

Primljeno

8.2.2016.

Prihvaćeno

2.3.2016.