

Witold Warowny*, Jakub Siemek**

PROCESY CHEMICZNE I ELEKTROCHEMICZNE W WYBRANYCH NOWYCH TECHNOLOGIACH GAZU ZIEMNEGO

1. WSTĘP

Przedstawiono kilka wybranych nowych technologii związanych z gazem ziemnym wykorzystujących przemiany chemiczne. W ostatnich latach ukierunkowanie i rozwój wielu technologii gazu ziemnego zapoczątkowały rozważania nad eksploatacją ekologiczną jego złóż poza bilansowych (mało opłacalnych), których udział w globalnym zasileniu światowego rynku gazu ziemnego może być znaczący. Przez złoża mało opłacalne rozumie się złoża małe, częściowo wykorzystane, oddalone od systemów przesyłowych, złoża o dużej zawartości gazów kwaśnych, złoża technicznie trudne do ich eksploatacji oraz złoża w basenach wodnych wymagające dużych nakładów ekonomicznych. Poza tym należałoby ostatecznie zagospodarować gaz ziemny towarzyszący ropie naftowej, często marnotrawiony technologicznie poprzez spalanie w pochodniach oraz metan z odmetanowania kopalń. W Polsce do gazów mało opłacalnych można zaliczyć gazy zaazotowane. W pracy omówiono wybrane przemiany chemiczne i elektrochemiczne wykorzystujące gaz ziemny jako surowiec w procesach jego reformingu (konwersji) koncentrując się na dwutlenku węgla jako czynniku konwertującym, reforming do produkcji wodoru, metanolu, eteru metylowego DME (*dimethyl ether*) oraz w technologii GTL (*gas-to-liquid*), która dotyczy produkcji z gazu ziemnego ciekłych węglowodorów. Omówiono też proces elektrochemiczny działania ogniwi paliwowych.

2. GAZ ZIEMNY JAKO SUROWIEC CHEMICZNY

Z gazu ziemnego poprzez gaz syntezowy (wodór + tlenek węgla) można otrzymać różnego rodzaju chemikalia, półprodukty, paliwa czy komponenty motoryzacyjne. Gaz ziemny w porównaniu z węglem i ropą naftową jest proekologiczny. Dla uproszczenia opisu procesów

* Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska, Płock

** Wydział Wiertnictwa Nafty i Gazu AGH, Kraków

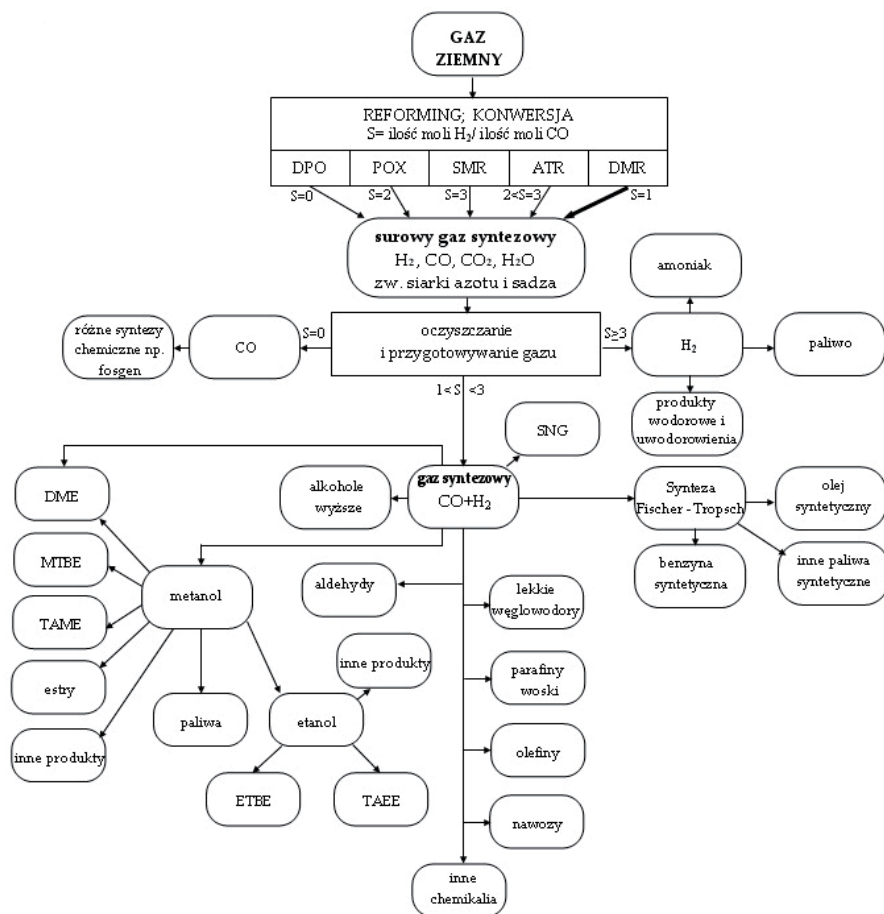
konwersji węglowodorów wybrano dominujący w gazie ziemnym metan, jako reprezentatywny węglowódor (reakcje (1–5)). Do produkcji gazu syntezowego z gazu ziemnego stosuje się następujące metody reformingu: a) parą wodną SMR (*steam methane reforming*) opisany reakcją (1) i reakcją warunku granicznego (2), b) metoda półspalania POX (*partial oxidation*) charakteryzowana reakcją (3), c) proces katalitycznego półspalania DPO (*direct partial oxidation*) ukierunkowany reakcją (4) oraz d) autotermiczny proces ATR (*autothermal reforming*) łączący metodę endotermiczną SMR z egzotermicznymi metodami POX i DPO.



W konwersji gazu ziemnego do gazu syntezowego najważniejszą metodą praktyczną jest SMR. W procesach półspalania wymagany jest zwykle tlen, którego wytwarzanie pochłania około 40 % kosztów całego procesu, zatem nadzieją są nowe technologie, w tym selektywna separacja tlenu z powietrza i oddzielanie wodoru, np. na membranie ceramicznej w procesie ITM (*ion transport membranes*) [2]. Najmniej znany i dotychczas prawie nie stosowany jest suchy reforming metanu (gazu ziemnego) DMR (*dry methane reforming*) opisany reakcją (5). W obliczeniach pracy [3] dla procesu DMR dodano reakcje reformingu etanu. W przypadku konwersji mokrych gazów ziemnych oraz oleju wykorzystuje się wstępny rozkład wyższych węglowodorów (kondensatów) w tak zwanym procesie reformingu zintegrowanego. W procesach reformingu należy też uwzględnić reakcję rozkładu (6) i homogeniczną reakcję gazu wodnego (7),



Gaz syntezowy i jego produkty otrzymuje się prawie zawsze w obecności katalizatora(ów), których dobór ilościowy, ich aktywności i selektywności należą do podstawowych problemów procesu reformingu. Produkty na bazie gazu syntezowego i przyporządkowane im katalizatory podano w pracy [4]. Na rysunku 1 przedstawiono większość produktów możliwych do otrzymania z gazu syntezowego, w tym paliwa i ich komponenty: wodór, zastępczy gaz ziemny (SNG; *substitute natural gas*), metanol, DME, syntetyczne wyższe węglowodory otrzymywane w procesach Fischera-Tropscha (olej napędowy, benzyna, propan-butan (odpowiednik LPG (*liquefied petroleum gas*)), metylal (DMM; *dimethoxy-methane*) oraz etery wykorzystywane w motoryzacji: eter metylovo-t-butylovy (MTBE; *methyl-tertiary-butyl ether*), eter metylovo-t-amylowy (TAME; *tertiary-amyl-methyl ether*) a nawet etanol i jego produkty, np. eter etylovo-t-amylowy (TAEE; *tertiary-amyl-ethyl ether*), eter etylovo-t-butylovy (ETBE; *ethyl-tertiary-butyl ether*). Omówienie zastosowań powyższych paliw i dodatków motoryzacyjnych przedstawiono w pracy [5]. Przede wszystkim z gazu ziemnego otrzymuje się wartościowe produkty petrochemiczne, np. olefiny C₂–C₄.



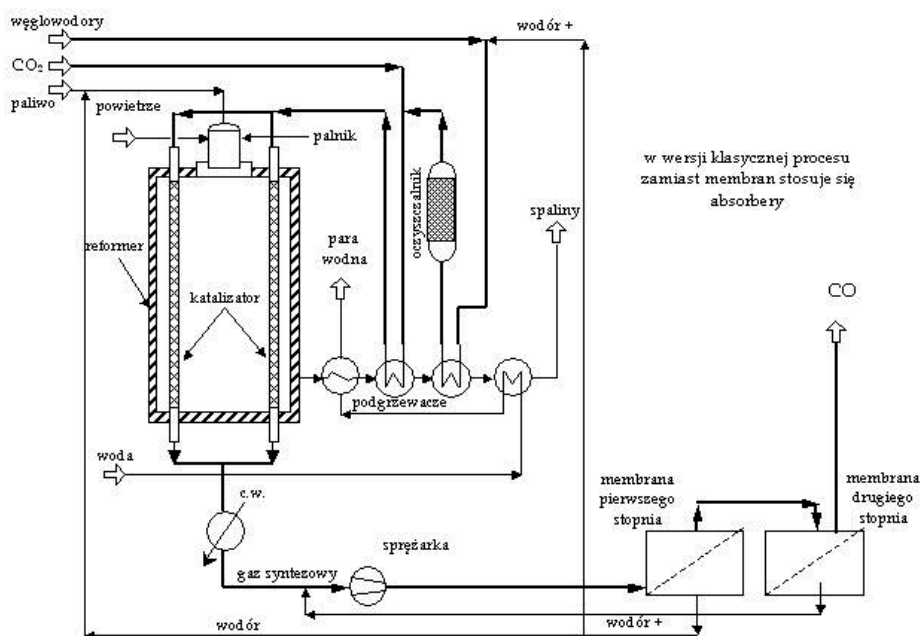
Rys. 1. Produkty gazu ziemnego z wykorzystaniem procesów reformingu [1]

3. SUCHY REFORMING

Głównymi substratami w procesie suchego reformingu (DMR) są metan i dwutlenek węgla będące najprostszymi, tanimi i łatwo dostępnymi związkami węgla (C_1). W technologii DMR, aczkolwiek w małej skali, wykorzystuje się gazy cieplarniane jakimi są zarówno dwutlenek węgla jak i metan (silny efekt cieplarniany). Ilości dwutlenku węgla pochodzącego z działalności ludzkiej są bardzo duże, oszacowane na $8\div 9$ Gt/rok, które są niemożliwe do zagospodarowania, tym bardziej, że dwutlenek węgla jest najczęściej rozpraszany w atmosferze. Stosownie do reakcji (5), zapotrzebowanie ciepła w endotermicznym procesie DMR jest większe niż dla innych reformingów (1–4). Poza tym w niższych temperaturach oraz pod podwyższonym ciśnieniem następuje wytrącanie się dużej ilości depozytu węglowego (6)

dezaktywującego katalizatory. W reformingach DMR i SMR stosuje się najczęściej katalizatory: Ni, Ru, Pt i Pd. W celu przeciwdziałania dezaktywacji katalizatorów w procesie DMR zaleca się reformingi mieszane z parą wodną (SMR), poprzez dodatek tlenu oraz stosowanie układów katalitycznych na odpowiednich nośnikach ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO), które wykazują większą odporność na zwęglanie. Inną zaletą reformingu mieszanego dla wybranej syntezy jest możliwość doboru właściwego stosunku H_2 do CO, celem otrzymania produktów podanych na rysunku 1. Ideą przewodnią stosowania technologii DMR było zwiększenie w gazie syntezowym stosunku tlenu węgla do wodoru, który jest lepiej przystosowany do produkcji oksoalkoholi, poliwęglanów i formaldehydu.

Znane są dwie technologie suchego reformingu: Sparg opracowany w Texasie przez Sterling Chemical Inc i technologia Calcor, której schemat technologiczny w wersji ekonomicznej podano na rysunku 2. Technologia Calcor ukierunkowana jest na produkcję tlenu węgla głównie z gazu ziemnego i gazu płynnego (LPG). Ciepło do procesu pochodzi ze spalania paliwa zmieszanego z gazem bogatym w wodór z pozostałości po reformingu. Rury z katalizatorem są ogrzewane przeponowo. Skład katalizatora jest nieznan, przy czym jest szczególnie odporny na tworzenie się depozytu węglowego. W układzie znajduje się wiele wymienników ciepła i chłodnic (c.w.). Surowy gaz na wyjściu z reformera procesu Calcor oczyszcza się od wodoru i resztek metanu (mniej niż 0,1% obj.) w celu otrzymania czystego tlenu węgla. W tym zamiarze wykorzystuje się membrany lub niepokazaną na rysunku 2 niskotemperaturową zmiennociśnieniową adsorpcję PSA (*Pressure Swing Adsorption*), dla której czystość produktu końcowego może wynosić nawet ponad 99,8% obj. tlenu węgla.



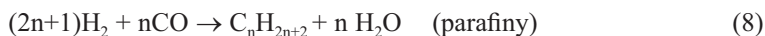
Rys. 2. Uproszczony schemat ekonomicznego procesu Calcom [1]

Technologia Sparg jest procesem mieszanym SMR i DMR, to znaczy dwutlenek węgla jest częściowo zastąpiony parą wodną. Pomimo wprowadzonej pary wodnej w temperaturach około 900°C nadal wytrącają się małe ilości sadzy na powierzchni katalizatora (niklu). W związku z tym stosuje się dodatkowo pasywację powierzchni siarką, której rola polega na ograniczaniu liczby centrów aktywnych tworzenia się depozytu węglowego, przy jednoczesnym zachowaniu znacznej aktywności katalizatora. Z pasywacją powierzchni związana jest nazwa procesu Sparg (*sulfur passivated reforming*). Wysokie temperatury procesu Sparg pozwalają na obniżanie w produkcie końcowym stężenia metanu. Oczywiście wzrost ciśnienia wpływa korzystnie na tworzenie się metanu.

Warunki i możliwości wykorzystania suchego reformingu, jako jednej z wielu technologii przetwarzania gazu ziemnego do celów energetycznych i chemicznych przedstawiono w pracy [6]. Zaletą procesu DMR, w odniesieniu do innych metod reformingu, jest otrzymywanie najwyższego stosunku ilości tlenu węgla do wodoru w gazie syntezowym oraz uzyskanie CO o dużym stopniu czystości. Znaczny efekt cieplny endotermicznej reakcji (5) można wykorzystać, w szczególnych przypadkach, do magazynowania i transportu energii cieplnej. Dla technologii SMR taki projekt został już zrealizowany dzięki energii cieplnej z elektrowni atomowej przy produkcji gazu syntezowego. Ciepło doprowadzone dla przebiegu reakcji (1) zostało odzyskane w innym miejscu podczas przebiegającej w kierunku syntezy metanu. Doskonałą możliwością wykorzystania technologii DMR są dostępne (choć rzadkie) złoża gazu ziemnego zawierające duże stężenia ditlenku węgla, takie jak złoża w Terrell County w Teksasie zawierające 45,7% obj. CH₄, 53,9% obj. CO₂, 0,2% obj. C₂H₆ i 0,2% obj. N₂.

4. TECHNOLOGIA GTL

Proces Fischer-Tropscha wykorzystuje się do przetworzenia gazu syntezowego w syntetyczne wyższe węglowodory, o czym decyduje temperatura, ciśnienie i rodzaj katalizatora, zwykle na bazie SiO₂: Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Dla przykładu w temperaturze 330°C głównie otrzymuje się benzynę i olefiny, natomiast w temperaturach od 180 do 250°C podstawowym produktem jest olej napędowy i woski.



Najczęściej używa się dwa typy reaktorów Fischera-Tropscha:

- 1) reaktor wypełniony złożem stałym zawartym w pionowych tubach chłodzonych zewnętrznie wodą,
- 2) reaktor z zawieszoną, w którym podgrzany gaz syntezowy jest wprowadzany od spodu reaktora i rozprowadzany w ciekłym wosku i cząsteczkach katalizatora.

W technologii GTL katalizatorami zazwyczaj są żelazo (Fe) i kobalt (Co). Katalizator z żelaza jest tani, ale charakteryzuje się krótką żywotnością i jest przystosowany do stosunku wodoru do tlenu węgla od 0,7:1 do 2:1, dlatego produkty zawierają więcej olefin o wyższej wartości ciężaru cząsteczkowego. Natomiast dość drogi katalizator kobaltowy o długim

czasie żywotności stosuje się do produkcji głównie parafin o niższym ciężarze cząsteczkowym. Podstawowymi produktami technologii GTL są ultra ekologiczne węglowodory ciekłe, w tym paliwa silnikowe, które posiadają wysoką liczbę cetanową i wysoką zawartość wodoru (obecne węglowodory nasycone i brak związków cyklicznych).

Technologią GTL jest zainteresowane większość firm z branży naftowo-gazowniczej, które zarazem propagują waloryzację złóż mało opłacalnych poprzez nie komercyjną międzynarodową organizację GURF (*Gas Utilization Research Group*), z siedzibą w Houston. Głównym zadaniem tej organizacji jest przedstawianie propozycji projektów do dalszego opracowania procesowo-technicznego w ramach firm stowarzyszonych w tej organizacji. Na świecie zidentyfikowano 32 projekty GTL, z czego kilka w fazie zaawansowanej realizacji i 10 zaplanowanych do ich zakończenia w 2010 roku. Do najważniejszych projektów należą instalacje ExxonMobil, Shell, Sasol, Chevron wspólnie z Sasol, Statoil, Conoco, Syntroleum i Rentech. Globalna produkcja GTL w roku 2006 była około milion baryłek dziennie. Sasol jest firmą południowo-afrykańską o dużym doświadczeniu w wytwarzaniu produktów naftowych opartych głównie o zgazowanie węgla, dlatego jest zaawansowana w realizacji dużych projektów GTL. Przykładem są instalacje w Nigerii, Katarze i Wielkiej Brytanii (Foster Wheeler Energy). Technologia Sasol, tak zwana technologia SPD (*Slurry Phase Distillate*), dotyczy ulepszanego reaktora Fischera-Tropscha pracującego w zawiesinie z bardziej efektywnymi katalizatorami na bazie kobaltu i żelaza. Firma ExxonMobil opracowała metodę zwaną AGC-21 (*Advanced Gas Conversion*) wykorzystującą w reaktorze Fischera-Tropscha katalizator w zawiesinie z cienką warstwą wysokiej aktywności katalizatora kobaltowego. Jednostkę testową dla tej technologii ulokowano w Baton Rouge (Louisiana). W Malezji od roku 1993 pracuje jednostka GTL średniej skali (15,000 baryłek dziennie) firmy Stell, która jest właścicielem procesu SMDS (*Shell Middle Distillate Synthesis Process*) porównywalnego z konwencjonalną rafinerią. Nawet mała firma badawczo-rozwojowa Rentech z Denver w Colorado zbudowała 5 instalacji pilotowych (między innymi w Denver i Indiach) o wydajności 800 baryłek na dzień i opracowała zestawy robocze dla 19 katalizatorów. Kolejną firmą badawczo-rozwojową jest Syntroleum z Tulsa w Oklahomie, która przekazała licencję swojej metody GTL między innymi do Enron, Texaco, British Petroleum i do Australii. W procesie produkcji gazu syntezowego wykorzystuje się raczej powietrze a nie tlen co znacznie obniża koszty, ale też rozcieńczony azotem gaz syntezowy zwiększa gabaryty aparatury. Metoda Statoil do produkcji średnich destylatów wykorzystuje reforming parowy oraz typ reaktora trójfazowego w zawiesinie. Statoil wspólnie z firmą Sasol testują pływające jednostki GTL. W firmie Conoco gaz syntezowy otrzymuje poprzez częściowe utlenienie węglowodorów gazu ziemnego tlenem. W metodzie tej do produkcji oleju dieslowskiego wykorzystuje się odpowiednio spreparowany katalizator kobaltowy, po przetestowaniu 4500 katalizatorów, osiągający wyższą konwersję metanu dla mniejszej ilości recykli. Wybrane f-my dla kilku technologii GTL przedstawiono w tabeli 1.

Technologia GTL wspiera i niejednokrotnie wypiera technologię skraplania gazu ziemnego LNG (*liquifield natural gas*) ze względu na łatwiejszy transport i magazynowanie produktów oraz w perspektywie są możliwości obniżania kosztów produkcji. Dowodem tego jest planowanie w najbliższej przyszłości budowy większej ilości instalacji GTL w porównaniu do LNG (w sumie ponad 20 instalacji).

Tabela 1

Uwarunkowania dla wybranych technologii GTL

Firma	Exxon	Shell	Sasol	Rentech	Syntroleum
Częściowe utlenianie tlenem (POX)	+	+	+		+
Reforming parowy (SMR)	+			+	
Reforming autotermiczny (ATR)					
– tlenem			+		
– powietrzem					+
Złoże stałe		+			+
Złoże w zawieszynie (papka)	+		+	+	
Katalizator – żelazo			+	+	
Katalizator kobalt	+	+	+		+

Proces GTL obecnie ukierunkowany na złoża mało opłacalne, ale może być także stosowany do złóż systemowych, a w odległej przyszłości być może do hydratów metanu. Ciekłe paliwa z technologii GTL są czystsze aniżeli paliwa produkowane z ropy naftowej, a to z powodów: braku siarki (katalizatory procesowe wymagają jej usunięcia), braku związków aromatycznych (rakotwórcze i tworzące większą ilość sadzy) oraz braku metali. Ekologiczne produkty syntetyczne technologii GTL mogą być użyte bezpośrednio lub mogą być mieszane z produktami petrochemicznymi, które są niższej jakości, celem spełnienia wymagań normatywnych dla środowiska. Stosownie do tabeli 2 nowe normy dotyczące siarki w paliwie dieslowskim są bardzo restrykcyjne, której ilość w paliwie należy zmniejszyć o ponad rząd wielkości.

Tabela 2

Ekologiczna charakterystyka oleju dieslowskiego

Właściwości	Stosowany surowy olej dieslowski	Obecne wymagania dla oleju dieslowskiego	Olej dieslowski z technologii GTL
Siarka [ppm]	500	15	< 1
Związki aromatyczne [%]	około 30	około 30	< 2

Technologia GTL jeszcze nie jest konkurencyjna dla klasycznych technologii produkcji paliw ciekłych. W technologiach GTL przybliżone koszty poszczególnych operacji w zależności od opcji układają się następująco: 0÷40% produkcja tlenu, 20÷60% wytwarzanie gazu syntezowego (najdroższy jest reforming parowy), 25% metoda Fischera-Tropscha, 15% rozdzielanie (separacja) produktów.

5. PRODUKCJA PALIW Z GAZU SYNTEZOWEGO

Aktualnie gaz ziemny poprzez gaz syntezowy dominuje w produkcji głównych nośników energii: wodoru, metanolu i DME. Polityka Unii Europejskiej (UE) dotycząca paliw przyszłości stawia na paliwa gazowe o największym stosunku wodoru do węgla (H/C): metan, mieszaniny metanu z wodorem (Hythane) i ostatecznie wodór. Wartość opałowa wodoru na jednostkę masy jest największa (120,1 MJ/kg) ze wszystkich znanych paliw. Wodór jako źródło energii nowej generacji do zastosowań w urządzeniach spalinowych (silniki, turbiny) lub ogniwach paliwowych jest bezdyskusyjnie najczystszy dostępny nośnikiem energetycznym, a zarazem najpowszechniejszym pierwiastkiem występującym na kuli ziemskiej, chociaż sam w przyrodzie nie występuje prawie w stanie wolnym. W produkcji światowej wodór jest otrzymywany w ponad 60% za pomocą metod konwersji gazu ziemnego (głównie metodą SMR, ale też POX i ATR), ale obecnie tylko około 4% wodoru ma zastosowanie do celów energetycznych i to głównie do napędu silników i turbin gazowych. Produkcja wodoru metodami konwersji gazu ziemnego odbywa się zazwyczaj centralnie w dużej skali, ale rozwijają się także technologie małych konwertyerów, instalowanych w miejscach użytkowania, w tym dla jednostek ogniwa paliwowego. W procesie konwersji gazu ziemnego pierwszym krokiem jest bezwzględny wymóg odsiarczenia paliwa gazowego (najczęściej w obecności tlenku cynku), ponieważ związki siarki są trucizną dla katalizatorów w procesach konwersji. Dla dużych strumieni gazu, jeszcze przed właściwym odsiarczeniem, stosuje się katalityczne (tlenki niklu i molibdenu lub kobaltu i molibdenu) uwodornienie związków siarki do siarkowodoru. Kolejnym krokiem jest wzbogacanie gazu syntezowego w wodór i obniżenie stężenia tlenku węgla, poprzez stosowanie odpowiednich katalizatorów i termodynamiczne uwarunkowania reakcji gazu wodnego (7). Obecnie do ostatecznego oczyszczenia wodoru od pozostałych gazowych zanieczyszczeń stosuje się najczęściej metodę adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA (*pressure swing adsorption*). Czasami do wyeliminowania tlenku węgla wykorzystuje się też metodę selektywnego utleniania gazu syntezowego. Inną metodą produkcji wodoru może być połączenie konwersji SMR z selektywnym odzyskiwaniem wodoru przez membranę palladową lub palladowo-srebrną. Do zastosowań lokalnych i dla małych jednostek konwertyerów rozważa się metody produkcji wodoru polegające na katalitycznym lub/i termicznym rozkładzie węglowodorów, głównie metanu (6). Z termodynamicznego punktu widzenia proces rozkładu metanu jest korzystny w wysokich temperaturach, w których jedynym produktem gazowym jest wodór. W literaturze podano kilka metod dotyczących rozkładu węglowodorów na węgiel i wodór: aerolowy reaktor przepływowy do dysocjacji gazu ziemnego o dużej wydajności w temperaturze 1700°C [7], wirowy reaktor przepływowy [8], reaktor słoneczny do rozkładu metanu na stacjach paliw [9] czy katalityczny rozkład gazu ziemnego dla ogniwa paliwowych [10].

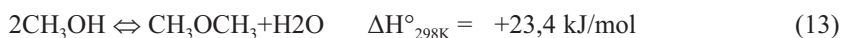
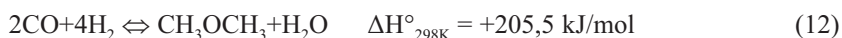
Do magazynowania wodoru wykorzystuje się obecnie głównie jego stan sprężony i skroplony w bardzo niskiej temperaturze, co jest trudne technicznie do zrealizowania, dlatego stosuje się między innymi metanol jako naturalny ciekły nośnik energii i łatwo reformowalny do wodoru. Metanol ma cechy paliwa ekologicznego (wpływa na zmniejszenie warstwy ozonowej, niska emisja dwutlenku węgla), ale jego poważną wadą są właściwości korozyjne, trudniejszy zapłon i spalanie wolniejsze od benzyny. Metanol może być dodatkiem

do benzyny lub paliwem samodzielnym, wykorzystywanym w silnikach spalinowych i pośrednio lub bezpośrednio w ogniwach paliwowych. Obecnie metanol w około 80% produkuje się z gazu ziemnego, poprzez gaz syntezowy, do którego produkcji preferuje się metodę ATR. Reakcje syntezy metanolu (10) i (11) przebiegają w reaktorze katalitycznym (CuO/ZnO/Al₂O₃) w zakresie ciśnienia 4÷11 MPa oraz temperatury 320÷380°C. Technologia metanolu wykorzystująca dwutlenek węgla jako substrat pochodzący z reformingu redukuje emisję CO₂.



Wśród katalizatorów należy jeszcze wymienić (Pd/SiO₂) i (Pd/ZnO). Reakcje (10) i (11) są słabo egzotermiczne, dlatego ciepło należy odprowadzić z układu reagującego, aby utrzymać żywotność katalizatora i zachować szybkość reakcji. Katalizator może również ulegać dezaktywacji przez związki siarki i związki halogenowe mogące znajdować się w gazie syntezowym oraz z powodu blokady fizycznej jego centrów aktywnych przez cząsteczki metanolu. Oddzielenie metanolu od pozostałości gazów syntezowych odbywa się zazwyczaj za pomocą destylacji.

Eter dwumetylowy (DME) jest doskonałym paliwem i być może będzie jednym z paliw przyszłości, ze względu na łatwość jego magazynowania (stan równowagi fazowej ciecz-para, taki sam jak w przypadku gazu płynnego LPG) oraz w związku z jego wysoką liczbę cetanową.). Do celów energetycznych DME może być wykorzystany do użytku domowego, w ogniwach paliwowych, silnikach wysokoprężnych oraz jako alternatywa dla LPG (*liquefied petroleum gas*) może stabilizować rynek gazu płynnego. Znane jest kilka procesów (w tym Topsoe, APCI i NKK) do wytwarzania eteru DME, który może być otrzymywany z gazu syntezowego (12) lub przez odwodnienie metanolu (13) w obecności katalizatora γ -Al₂O₃,

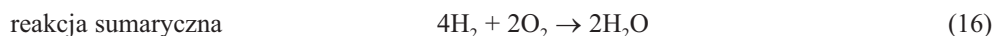
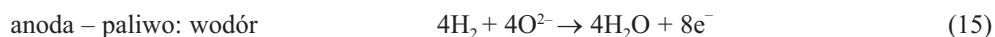
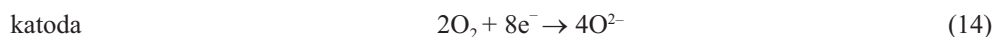


Produkcja DME z gazu syntezowego w procesie jednostopniowym (12) jest efektywniejsza niż w procesie dwuetapowym gaz syntezowy → metanol → DME. Katalizatorem procesu jest mieszanina katalizatora syntezy metanolu Cu/ZnO/Al₂O₃ i katalizatora odwodnienia metanolu γ -Al₂O₃, w zawiesinie z obojętnym olejem węglowodorowym. DME ma podobne możliwości jak gaz płynny (propan-butan), a więc może stabilizować rynek gazu płynnego. Poza tym DME może być wykorzystywany w zapłonie silnika wysokoprężnego i do użytku domowego. W szeregu reakcji następczych można dalej metanol i DME przerobić do benzyny.

6. ZASADA DZIAŁANIA OGNIW PALIWOWYCH

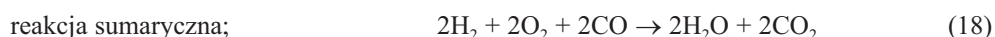
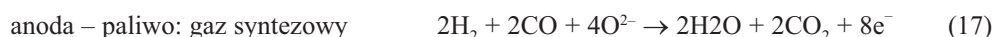
Ogniwo paliwowe jest elektrochemicznym przetwornikiem energii chemicznej paliwa, bezpośrednio na energię elektryczną i energię cieplną. Do najbardziej zaawansowanych technologicznie ogniw paliwowych należą: alkaliczne AFC (*alkaline fuel cell*), kwasu fosforowego (fosforowe) PAFC (*phosphoric acid fuel cell*), membranowe PEMFC (*proton exchange*

membrane fuel cell), bezpośrednie metanolowe (metanolowe) DMFC (*direct methanol fuel cell*), tlenkowe (stałych tlenków) SOFC (*solid oxide fuel cell*) i stopionych węglanów (węglanowe) MCFC (*molten carbonate fuel cell*). Podstawowym nośnikiem energii zasilającym anodę ogniwa jest wodór (ogniwo wodorowe) biorący udział w elektrochemicznej syntezie wody. W niektórych typach ogniw paliwowych w reakcjach elektrodowych biorą udział bezpośrednio także lekkie węglowodory, tlenek węgla i alkohole (metanol, etanol), których produktami są woda i dwutlenek węgla. W pracy [11] dla wymienionych ogniw, w zależności od typu ogniwa, podano reakcje elektrodowe, przepływ elektronów i jonów (OH^- , H^+ , O^{2-} czy CO_3^{2-}) pomiędzy elektrodami oraz reakcje sumaryczne. Dla przykładu, dla ogniwa SOFC reakcje elektrodowe i sumaryczne dla trzech rodzajów paliw (wodoru, gazu syntezowego i metanu) opisują reakcje (14)–(20):



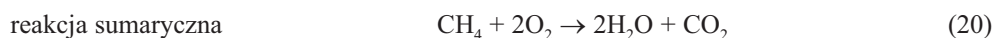
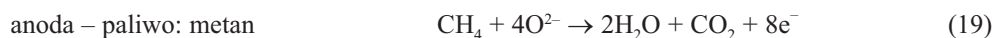
lub

reakcja na katodzie jak powyżej



lub

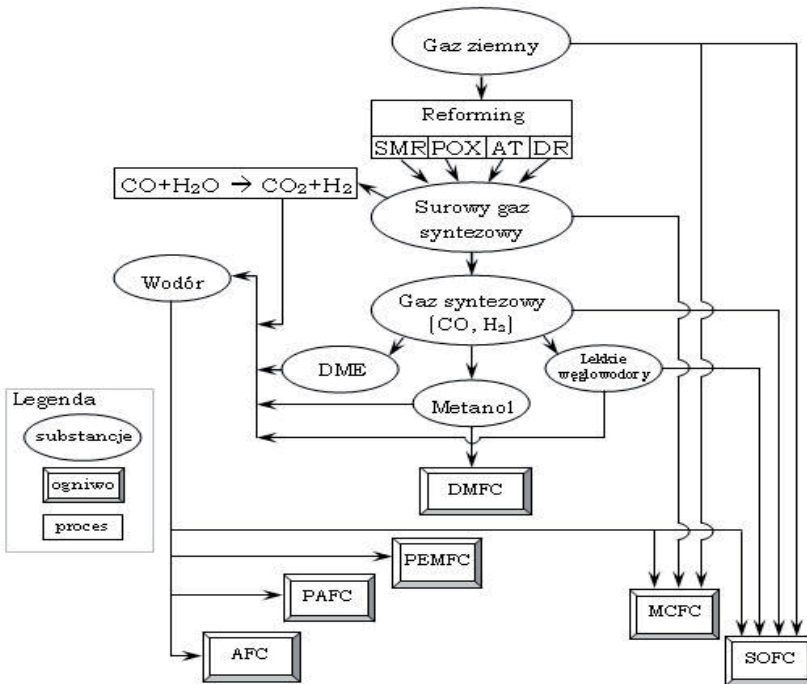
reakcja na katodzie jak poprzednio



W każdym ogniwie elementarnym (pojedynczym) w wyniku przepływu elektronów na zewnątrz ogniwa od anody do katody, zostaje wykonana praca elektryczna i wytwarza się stały prąd o napięciu mniejszym od jednego wolta. Ogniwa o wyższej mocy, rzędu nawet MWe, otrzymuje się poprzez łączenie ogniw elementarnych szeregowo i czasami równoległe w zespół ogniw, nazywany stosem. Wykorzystanie ogniw paliwowych wymaga wielu urządzeń pomocniczych, w tym operacji dostarczania paliwa czy przemiennika z prądu stałego na prąd zmienny. W pracach [11] i [12] przedstawiono dokładniejsze informacje dotyczące budowy i pozytywów ogniw paliwowych, których najważniejszymi zaletami są: bezpośrednie przetwarzanie energii chemicznej na energię elektryczną, modułowy system ich budowy, szybkie przystosowanie się do zmiennego obciążenia energetycznego, dwu-trzykrotnie wyższa sprawność elektryczna od sprawności silników i turbin w ich zakresach mocy, model energetyki rozproszonej, układy skojarzone i kombinowane oraz walory ekologiczne (czyste spalania oraz brak wibracji i hałasu). Tlenki NO_x , SO_x , CO_x oraz cząstki stałe są obecne w układzie ogniwa paliwowego poniżej ilości normatywnie dopuszczalnych, przy czym ilości NO_x są śladowe w odróżnieniu od termicznego wysokotemperaturowego procesu spalania.

W pierwszej kolejności z gazu ziemnego usuwa się siarkę, stosując między innymi węgiel aktywny, sorbenty zeolitowe i tlenek cynku. Oczywiście powyższe związki powstają wcześniej w produkcji wodoru, metanolu czy węglowodorów, ale są technologicznie kontrolowane. Poza tym tlenek węgla jest substratem w ogniwach SOFC oraz MCFC a dwutlenek węgla jest wymagany do utrzymania odpowiedniego stężenie jonów węglanowych w elektrolicie ogniwa MCFC.

Gaz ziemny jest aktualnie dominującym wodoro-nośnym surowcem stosowanym do produkcji wodoru i zasilania ogni paliwowych i zapewne będzie nim aż do znaczącego wyczerpania się jego zasobów naturalnych. Główne powody do zastosowania gazu ziemnego jako surowca do ogni paliwowych są następujące: doskonała sieć przesyłu i dystrybucji, znaczne globalne zasoby gazu ziemnego i ogromne zasoby hydratów metanu, mniejsza emisja dwutlenku węgla niż dla innych paliw (niższy stosunek C/H), wyższe sprawności energetyczne (elektryczna i cieplna) wynikające z bezpośredniego zastosowania gazu ziemnego. Udział gazu ziemnego do zasilania stacjonarnych ogni paliwowych wynosi obecnie około 50%. W procesie przygotowania wodoru lub innego paliwa (metanolu czy gazu ziemnego), przed ich wprowadzeniem do ogniwa należy usunąć związki siarki zatruwające katalizator anodowy, a w przypadku ogni niskotemperaturowych także tlenek węgla. Na rysunku 3 przedstawiono wykorzystanie gazu ziemnego do bezpośrednio lub pośredniego zasilania ogni paliwowych.



Rys. 3. Wykorzystanie gazu ziemnego w ogniach paliwowych

Również metanol jako paliwo do ogniw paliwowych ma szereg zalet: pozwala na bezpośrednie elektrochemiczne jego spalanie w ogniwie DMFC, w konwersji zewnętrznej łatwo otrzymuje się z niego w niskiej temperaturze wodór, posiada niski stosunek C/H, brak w metanolu wiązań C-C zapobiega nadmiernemu tworzeniu się węgla pierwiastkowego w reakcji katalitycznej, stan ciekły zapewnia korzystny stosunek masy do objętości, czyli jest łatwy do transportu i magazynowania. W przypadku ogniw paliwowych konwersja metanolu parą wodną (reakcja (11) przebiegająca w odwrotnym kierunku) w obecności katalizatora jest najkorzystniejsza, który to proces wymaga jednak doprowadzenia ciepła oraz tworzy dużą ilość zanieczyszczeń. W związku z powyższym stosuje się obecnie metodę utleniającej konwersji parowej metanolu (21), która umożliwi prawie całkowitą konwersję metanolu w obecności tlenków miedzi i cynku z dodatkiem glinu i cyrkonu jako katalizatorów.



W szczególnych przypadkach, głównie w ogniwach z membraną polimerową, resztki tlenu węgla należy usunąć w reakcji metanizacji lub utlenienia tlenu węgla w selektywnym utleniaczu PROX (*preferential oxidation step*) z małą ilością powietrza.

7. PODSUMOWANIE

Udział gazu ziemnego w globalnym jego zużyciu ma i będzie miał jeszcze długo rosnące trendy. Gaz ziemny jest obecnie dominującym surowcem do produkcji wodoru (60%) i gazu syntezowego, za pomocą metod reformingu podanych w niniejszej pracy. Z gazu syntezowego otrzymuje się różne produkty, których większość podano w tab. 1 W tej pracy omówiono w skrócie nowe technologie wykorzystujące gaz ziemny jako surowiec do produkcji gazu syntezowego wykorzystany do otrzymywania produktów chemicznych (suchy reforming), paliw, produktów i półproduktów chemicznych (wodór, metanol i eter dwumetylowy) oraz paliw ciekłych za pomocą metody Fischer-Tropscha (technologia GTL). Gaz ziemny może być także stosowany jako bezpośrednie lub pośrednie paliwo do ogniw paliwowych.

LITERATURA

- [1] Warowny W., Kwiecień K.: *Suchy reforming gazu ziemnego*. IX Konferencja Gazterm 2006, Międzyzdroje 22–24 maja 2006, 153–160
- [2] Rostrup-Nielsen, J.R.: *Catal Today*, t. 18, 1993, 305
- [3] Warowny, W., Kwiecień, K.: *Reforming gazu ziemnego ditlenkiem węgla*. *Nafta-Gaz*, t. 62/12, 2006, 680–691
- [4] Wender I.: *Reactions of synthesis gas*. *Fuel Processing Technology*, t. 48, 1996, 189–297
- [5] Warowny, W., Kwiecień, K.: *Paliwa z biomasy i ich wykorzystanie*. *Przemysł Chemiczny*, t. 85/12, 2006, 1598–1610

- [6] Edwards J.H., Maitra A.M.: *The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications*. Fuel Processing Technology, 42, 1995, 269–289
- [7] Dahl J i inni.: Proc. Of the 2002 US DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405
- [8] Hirsch D.: Steinfeld A.: Int. J. Hydrogen Energy, t 29, 2004, 47
- [9] Spath P.L., Amos W.A.: Technical Report, NRL/TP-51031949, kwiecień 2002
- [10] Poirier M.G., Sapundzhiev C.: Int J. Hydrogen Energy, t 22, 1997, 429
- [11] Warowny W., Hościłowicz A.: *Ogniwa paliwowe przyszłością technologii energetycznych*. Nowoczesne Gazownictwo, 8 (4) 2003, 41–50
- [12] Laramie J., Dicks A.: *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2002