



národní
úložiště
šedé
literatury

Vliv parciálního tlaku vodní páry a prostorové rychlosti na odstranění HCL z plynu pomocí sorbentů na bázi alkalických kovů

Pohořelý, Michael
2012

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-134984>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 17.04.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

VLIV PARCIÁLNÍHO TLAKU VODNÍ PÁRY A PROSTOROVÉ RYCHLOSTI NA ODSTRANĚNÍ HCl Z PLYNU POMOCÍ SORBENTŮ NA BÁZI ALKALICKÝCH KOVŮ

Pohořelý M.^{a,c}, Cabáková G.^a, Skoblia S.^b, Parschová H.^a, Jeremiáš M.^{a,c}, Svoboda K.^c, Hartman M.^c

^aÚstav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika, pohorelm@vscht.cz

^bÚstav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika, skoblias@vscht.cz

^cÚstav chemických procesů AV ČR, v. v. i, Rozvojová 135, 165 02 Praha – Suchbátka, Česká republika, pohorely@icpf.cas.cz

V prezentované práci je vyšetřen vliv parciálního tlaku vodní páry a prostorové rychlosti na výslednou koncentraci HCl v plynu a na užitnou kapacitu sorbentu na bázi alkalických kovů na úroveň vhodnou pro SOFC.

The presented work explores the influence of the partial water vapor pressure and space velocity on the final concentration of HCl in the gas and on the useful capacity of the sorbent based on alkali metals to a level suitable for the SOFC.

1. Úvod

Generátorový plyn vzniká termochemickým zplyněním tuhého paliva. Zplyňováním je obecně myšlena termochemická konverze uhlíkatého materiálu v pevném či kapalném skupenství na výhřevný generátorový plyn působením zplyňovacích médií při vysoké teplotě. Jako zplyňovací médium bývá použit vzduch, kyslík, vodní pára, oxid uhličitý nebo jejich směsi. Produktem je plyn obsahující výhřevné složky (H₂, CO, CH₄ a další organické minoritní sloučeniny – C_xH_y), doprovodné složky (H₂O (g), CO₂ a N₂) a znečišťující složky (dehet, prach, sloučeniny síry, chloru, alkálie a další) [1–3].

Chemická energie obsažená v generátorovém plynu může být s vysokou účinností přeměněna na elektrickou energii ve vysokoteplotních palivových článkách typu SOFC [2–4]. Před vstupem do palivového článku je nezbytné plyn zbavit nečistot, především prachu, sloučenin síry a chloru, těžších dehtů a alkálií. Jelikož tyto palivové články pracují v teplotním intervalu 600 až 1000 °C, je žádoucí, aby byl plyn odcházející z generátoru co nejméně ochlazen. Z tohoto důvodu ovšem odpadá možnost čistit plyn účinným nízkoteplotním způsobem – vypírkou. V navrženém konceptu se předpokládá čištění v teplotním intervalu 400–600 °C [2, 3].

2. Čištění generátorového plynu

Generátorový plyn je nezbytné před jeho dalším použitím vyčistit. Jedná se o komplexní několikastupňový proces zahrnující několik zařízení.

Obecně existují dva základní přístupy k čištění plynu:

Primární opatření jsou metody týkající se samotného procesu zplyňování, které se uplatňují přímo ve zplyňovacím zařízení (vhodný tlak, teplota a zplyňovací médium).

Sekundární opatření zahrnují návazné technologie, jakými mohou být například cyklóny, filtry, mokré vypírky, katalytické reaktory a jiné.

Sekundární čištění generátorového plynu můžeme dále rozdělit na nízkoteplotní a vysokoteplotní.

Nízkoteplotní čištění zahrnuje kontakt plynu s kapalinou (olej či voda), přičemž dojde k jeho ochlazení pod bod varu těchto kapalin.

Vysokoteplotní čištění spočívá v odstraňování nečistot pomocí sorpčních a katalytických metod za vyšších teplot [5].

3. Odstraňování halogenidů z generátorového plynu

Pro účely vysokoteplotního odstraňování halogenidů, lze sorbenty rozdělit dle následujícího schématu:

- **přírodní**
 - vápenato-hořečnaté směsi,
 - jílovité materiály,
 - sloučeniny na bázi alkalických kovů,
- **syntetické**
 - komerční sorbenty připravené na bázi uvedených přírodních materiálů,
 - alumina + oxidy, uhličitany, hydroxidy kovů.

Bez ohledu na odstraňovanou látku by sorbent měl mít několik základních vlastností. Zaprvé se jedná o **dostatečnou afinitu sorbentu k zachycované látce**. Většinou se nejedná o čistou povrchovou-sorpce a z toho důvodu je důležitá také **pórovitost materiálu**. Další vlastností je **mechanická odolnost**, jelikož by nemělo docházet k jeho rozpadu. Malé částičky by mohly snadno způsobit zanesení zařízení. Ze stejného důvodu je také důležitá **teplotní odolnost** materiálu, jelikož provozní teplota těchto zařízení se pohybuje v teplotním intervalu 400–600 °C. Volbu materiálu lože ovlivňuje v neposlední řadě také jeho **cena** [6–7].

Po výběru vhodného sorbentu je pro proces sorpce neméně důležité správné nastavení provozních parametrů v zařízení, ve kterém sorpce probíhá. Základními parametry jsou **teplota** a **tlak**. Se zvyšující se teplotou účinnost sorpce roste, ovšem jen do určité hodnoty, pak totiž následuje prudký pokles v důsledku tavení chloridů. Vedle reakční kinetiky je sorpce ovlivňována **rychlostí přestupu hmoty, difuzí, dále prostorovou rychlostí**. Z vlastností generátorového plynu je potřeba sledovat **vstupní koncentraci odstraňované látky, vodní páry, oxidu uhličitého** a marginálně dalších složek. Neméně důležité jsou **doba expozice sorbentu generátorovému plynu a typ zplyňovacího zařízení** [7].

4. Cíl práce

Cílem práce bylo uskutečnit a vyhodnotit sérii experimentů na laboratorním průtočném reaktoru s nehybnou vrstvou se záměrem vyšetřit vliv prostorové rychlosti a parciálního tlaku vodní páry na výslednou koncentraci HCl v plynu a užitnou kapacitu sorbentu na bázi alkalických kovů.

5. Experimentální část

Příprava a vlastnosti sorbentu

Na základě provedené rešerše [7–9] byly jako aktivní látky pro odstraňování halogenidů z modelového plynu vybrány hydrogenuhličitan sodný a hydrogenuhličitan draselný. Tyto aktivní látky byly nanášeny na matrici, kterou byla γ -alumina o níže uvedených vlastnostech (Tabulka 1).

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti aluminy

Materiál	alumina (čistá)
Střední průměr částic (mm)	1,5
Skutečná hustota (kg/m^3)	3291
Zdánlivá hustota (kg/m^3)	1105
Porozita částice (%)	66
Mezerovitost vrstvy (%)	53
Sypná hmotnost (kg/m^3)	522
Vnitřní specifický povrch S_{BET} (m^2/g)	162
Nasákavost (%)	57,1
Ztráta žiháním (% hm.)	5,9

Nanášení aktivní látky na aluminu spočívalo ve vytvoření nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu draselného, resp. sodného. Roztok byl následně vložen společně s přiměřeným množstvím aluminy do baňky. Baňka byla poté utěsněna a byl z ní několik desítek minut čerpadlem odsáván vzduch. Vzniklá suspenze byla přefiltrována a usušena.

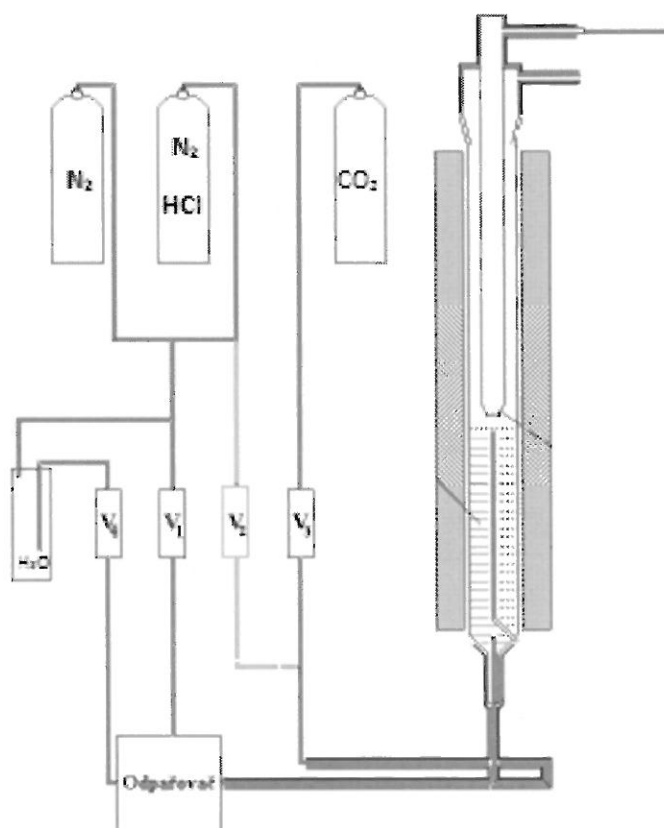
Vyrobený sorbent byl nejprve podroben dekompozici mikrovlnným rozkladem. Množství naneseného sodíku, resp. draslíku bylo následně změřeno atomovou emisní spektrometrií, viz tabulka 2.

Tabulka 2 Množství nanesené aktivní látky na povrchu aluminy

Látka	Množství nanesené látky (% hm.)
NaHCO_3	$2,1 \pm 0,2$
KHCO_3	$7,2 \pm 0,6$

Experimentální zařízení

Experimenty s připraveným sorbentem byly realizovány na laboratorním průtočném křemenném reaktoru, který je zevrubně popsán v citaci [7, 10] a schematicky zobrazený na obrázku 1. Odběr vzorku plynu pro stanovování koncentrace chlorovodíku v modelovém plynu bylo provedeno dle ČSN EN 1911 [11]. Obsah chlorovodíku v plynu byl analyzován iontovou chromatografií na přístroji DIONEX ICS 1000. Experimentální podmínky jsou shrnuty v tabulce 3.



Obrázek 1 Schéma experimentálního zařízení

Tabulka 3 Experimentální podmínky (průtoky vztaženy na 0 °C a 101,325 kPa)

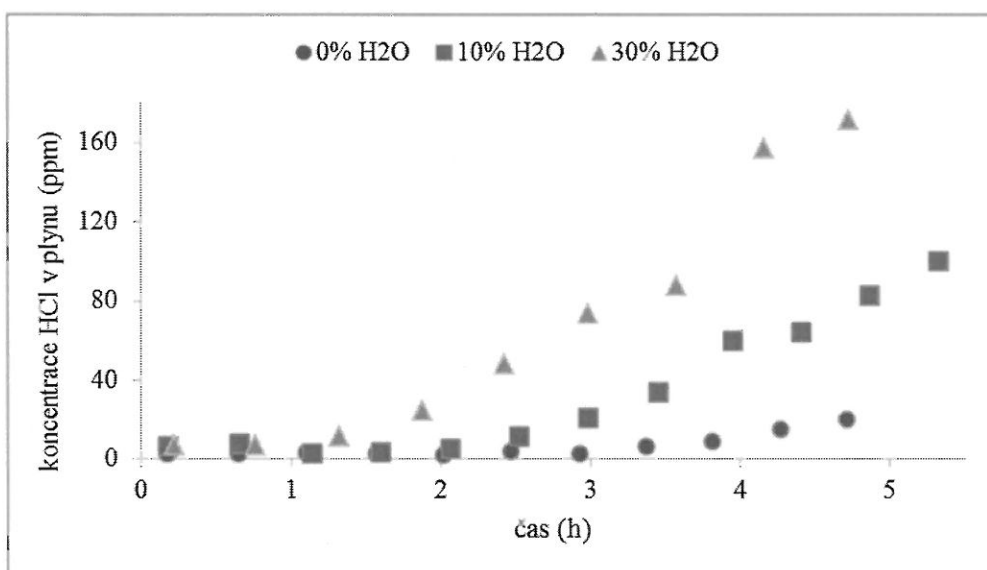
Sorbent	na bázi NaHCO ₃		na bázi KHCO ₃			
	Teplota reaktoru (°C)	500	500	500	500	500
Množství odebraného plynu (dm ³)	10	10	10	10	10	10
Objem sorbentu (ml)	10	10	10	10	20	10
Tok plynů						
HCl (1,08 %) + N ₂ (98,02 %) (dm ³ /h)	0,88	0,88	1,75	1,75	1,75	1,75
N ₂ (dm ³ /h)	30,00	20,00	30,00	26,50	25,50	20,40
H ₂ O (g) (g/h)	0	10,23	0	2,60	2,00	10,23
Celkový tok plynů – vstup (dm³/h)	30,88	34,77	31,75	31,71	29,97	32,38
Koncentrace H ₂ O (g) – vstup (obj. %)	0	30	0	10	10	30
Koncentrace HCl – vstup (ppm)	305	271	594	595	629	523
GHSV (h ⁻¹)	3090	3480	3180	3170	1500	3600

6. Výsledky a diskuze

Vliv parciálního tlaku vodní páry

Obsah vodní páry v modelovém generátorovém plynu byl navržen tak, aby simuloval reálné fungující technologie, či technologie ve fázi demonstračních projektů. Modelový plyn s 10% zastoupením vodní páry může představovat generátorový plyn ze souprůdého generátoru s předsušeným palivem či z fluidního generátoru se zplyňovací směsí O₂, CO₂ a H₂O (g). 30% obsah H₂O (g) v modelovém plynu simuluje zplyňování paro-kyslíkovou směsí.

Ze závislostí uvedených na obrázku 2 a 3 je patrné, že množství vodní páry v modelovém plynu má v souladu s termodynamickými předpoklady značný vliv na výstupní koncentraci chlorovodíku. Se zvyšujícím se množstvím H₂O (g) se výrazným způsobem zkracuje doba, po kterou je sorbent schopen udržet výstupní koncentraci HCl na nízké úrovni.

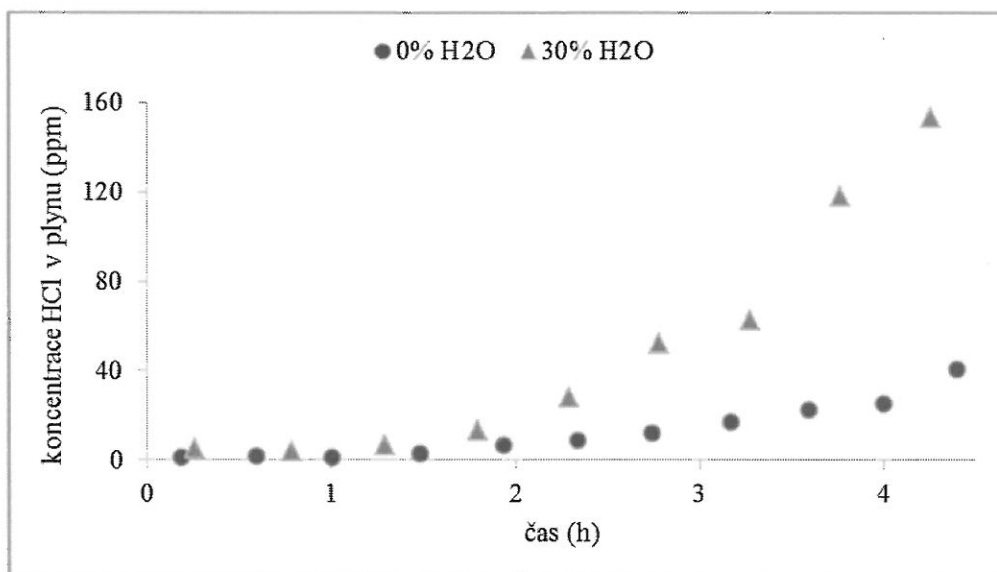


Obrázek 2 Výstupní koncentrace HCl v závislosti na obsahu vodní páry při sorpci na draselném sorbentu (*Reakční podmínky: $c_{HCl} = 559 \pm 36$ ppm; $GHSV = 3385 \pm 215$ h⁻¹*)

Tabulka 4 Užité kapacity draselného a sodného sorbentu

Sorbent	draselný			sodný	
Teoretická doba průniku (h)	5,5	5,3	4,8	2,5	2,8
Skutečná doba průniku (h)	3,1	2,1	0,76	2,3	1,3
Limitní koncentrace (ppm)	10	10	10	10	10
Užitečná kapacita sorbentu (%)	70	39	16	95	47

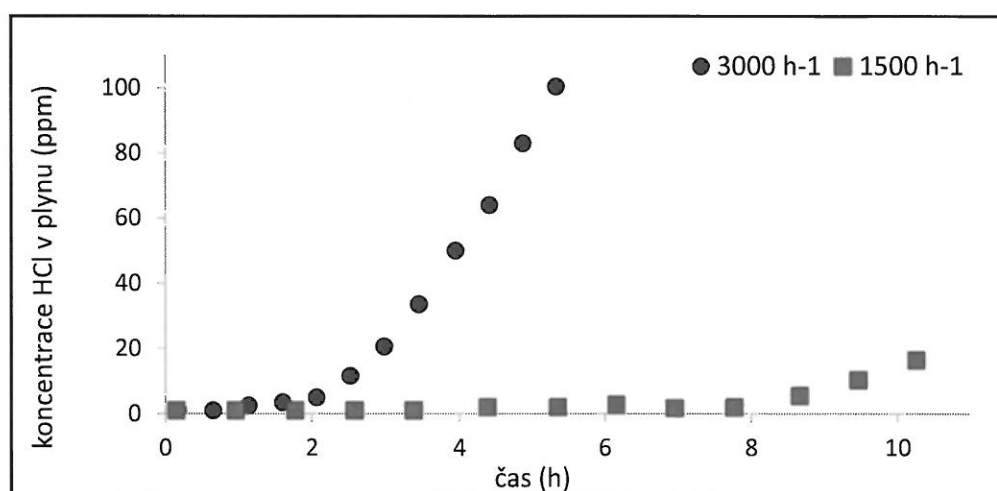
Z teoretické doby průniku HCl a získaných experimentálních dat byla vypočtena užžitná kapacita sorbentu (tabulka 4). Jako limitní koncentrace byla zvolena hodnota 10 ppm HCl ve výstupním plynu. Tento parametr je taktéž ovlivněn množstvím vodní páry přítomné v modelovém plynu a s rostoucí koncentrací H₂O (g) užžitná kapacita sorbentu klesá.



Obrázek 3 Výstupní koncentrace HCl v závislosti na obsahu vodní páry při sorpci na sodném sorbentu (*Reakční podmínky: $c_{HCl} = 288 \pm 17$ ppm; $GHSV = 3285 \pm 195$ h⁻¹*)

Vliv prostorové rychlosti

Prostorová rychlost je parametrem přímo úměrným celkovému objemovému toku plynu reaktorem a nepřímo úměrným objemu sorbentu. Z důvodu zachování přibližně stejného celkového průtoku modelového plynu u všech experimentů, bylo možné snížit prostorovou rychlost pouze zvýšením objemu sorbentu. Objem sorbentu byl zvýšen na dvojnásobek, tj. z 10 ml na 20 ml.



Obrázek 4 Výstupní koncentrace HCl v závislosti na hodnotě GHSV při sorpci na draselném sorbentu (*Reakční podmínky: $c_{HCl} = 612 \pm 17$ ppm, 10 % H₂O*)

Z obrázku 4 je patrné, že pokud se snížila hodnota prostorové rychlosti na polovinu, došlo ke značnému prodloužení doby, po kterou byla výstupní koncentrace chlorovodíku v modelovém plynu nízká, což je v souladu s výsledky Dou a kol. [12–14]. Celých 9 hodin byla koncentrace HCl na výstupu z reaktoru udržována na hodnotě pod 10 ppm, konkrétně po dobu 4 hodin došlo k dosažení hodnoty 1 ppm.

Snížením parametru prostorové rychlosti na poloviční hodnotu došlo k výraznému zvýšení užité kapacity sorbentu z 39 % na 92 %. Tak vysoké hodnoty bylo dosaženo také v důsledku uplatňování fyzikální sorpce na nosiči s vysokou plochou vnitřního povrchu. Teoretická doba průniku byla 9,4 h a skutečná doba průniku byla 8,7 h. Jako limitní koncentrace byla zvolena hodnota 10 ppm HCl ve výstupním plynu.

7. Závěr

Experimenty prokázaly, že vliv parciálního tlaku vodní páry v modelovém plynu je silný a v souladu s předpoklady snižuje účinnost sorpce HCl.

Bylo zjištěno, že snížením prostorové rychlosti dochází ke značnému prodloužení doby, po kterou je výstupní koncentrace chlorovodíku v modelovém plynu nízká (pod 10 ppm) a také k výraznému zvýšení užité kapacity sorbentu (až 92 %).

Prvotní výsledky naznačily, že na základě rešerše zvolená prostorová rychlost 3000 h⁻¹ je příliš velká. Její optimum, které bude předmětem dalšího výzkumu, se bude pravděpodobně pohybovat kolem hodnoty 1000 h⁻¹.

8. Výhled

Proměřit způsob nanášení aktivní látky na sorbent, vliv teploty, parciálního tlaku H₂O (g), CO₂ a jejich směsí, reakční doby na rychlost reakce, na konverzi, na užitnou kapacitu sorbentu a na obsah a koncentraci HCl ve vyčištěném modelovém generátorovém plynu.

9. Seznam literatury

- [1] Higman Ch., Van Der Burgt M. (Eds): Gasification. Gulf Professional Publishing. Elsevier Science, Boston (2008).
- [2] Pohořelý M.: Vliv reakčních podmínek na fluidní zplyňování uhlí, dřeva a plastů. Doktorská disertační práce, VŠCHT v Praze (2011).
- [3] Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Skoblja S., Svoboda K., Punčochář M.: Zplyňování biomasy. Chem. Listy, 106(4), 264–274 (2012).
- [4] Svoboda K., Hartman M., Trnka O., Čermák Ji.: Vysokoteplotní palivové články, vhodná paliva a možnosti jejich využití. Chem. Listy 97(1), 9–23 (2003).
- [5] Pohořelý, M.; Jeremiáš, M.; Vosecký, M.; Kameníková, P.; Punčochář, M.; Skoblja, S.; Šyc, M.; Tošnarová, M.; Svoboda, K. Alotermní fluidní zplyňování biomasy. Paliva 1(1), 23–30 (2009).
- [6] Bradáčová, K. Koza, V.; Machač, P.; Pekárek, P. Příprava sorbentů pro čištění generátorového plynu. Energie z biomasy IX pp 41–45, odborný seminář; VUT Brno, listopad (2008).
- [7] Cabáková G.: Vysokoteplotní čištění generátorového plynu ze zplyňování biomasy – odstraňování halogenidů. Diplomová práce, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav energetiky (2012).
- [8] Stemmler, M.; Müller, M. Chemical Hot Gas Cleaning Concept for the “CHRISGAS” Process. Biomass and Bioenergy 35(1), 1–11 (2011).
- [9] Cabáková G.: Vysokoteplotní odstraňování halogenidů z generátorového plynu pro SOFC. Sudetská vědecká konference, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav energetiky (2012).
- [10] Solich, M. Vysokoteplotní odstranění H₂S a HCl z plynu produkovaného zplyňováním biomasy a odpadu. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynárenství koksochemie a ochrany ovzduší (2004).
- [11] ČSN EN 1911. Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace plyných chloridů vyjádřených jako HCl – normovaná referenční metoda. Český normalizační institut (2011).
- [12] Dou, B.; Gao, J.; Sha, X. A Study on the Reaction Kinetics of HCl Removal from High-Temperature Coal Gas. Fuel Processing Technology 72(1), 23–33 (2001).
- [13] Dou, B.; Chen, B.; Gao, J.; Sha, X. Reaction of Solid Sorbents with Hydrogen Chloride Gas at High Temperature in a Fixed-Bed Reactor. Energy 47(9), 2229–2234 (2005).
- [14] Dou, B.; Chen, B.; Gao, J.; Sha, X. HCl Removal and Chlorine Distribution in the Mass Transfer Zone of a Fixed-Bed Reactor at High Temperature. Energy 20(7), 959–963 (2006).

10. Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektů Evropské komise FLEXGAS RFCR-CT-2007-00005 a FECUNDUS RFCR-CT-2010-00009, projektu Technologické agentury České republiky BROZEN č. TA01020366 a podpoře projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. 7C11009 a č. 21/2012 (specifický vysokoškolský výzkum).