

ČIŠTĚNÍ VODÍKU PRO POUŽITÍ V PALIVOVÝCH ČLÁNCÍCH

Jan Hadrava, Roman Vokatý

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28, Praha 6,
email: hadravaa@vscht.cz

Cílem tohoto článku je poskytnout čtenáři přehled metod určených k čištění vodíku pro energetické aplikace. Používané metody se odlišují základním pracovním mechanismem. Jedná se především o adsorpci, membránové čištění, absorpci nebo katalytické procesy. Každý způsob čištění má svá pozitiva i negativa a jeho výběr bývá obvykle závislý na složení vstupního plynu. Po vyčištění je možné dosáhnout obsah vodíku až 99,999%. Takový stupeň čistoty vodíku je pro použití v palivových článcích dostatečný. Technologie čištění se potkávají s problémy se selektivitou, nízkým výkonem či katalytickými podmínkami a v neposlední řadě i nízkou finanční efektivností.

Klíčová slova: vodík, adsorpce, membrána

Došlo 16. 4. 2014, přijato 27. 6. 2014

1. Úvod

1.1. Nečistoty ve vodíku

Technický vodík může dle způsobu výroby obsahovat příměsi vzácných plynů, dusíku, kyslíku, CO, NO, H₂O, H₂S, SO₂, CO₂, NH₃, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₆, apod.

Tab. 1 Obsah majoritních složek v plynu po výrobních procesech s konverzí CO [1]

Proces	H ₂ (obj.%)	CO ₂ (obj.%)	H ₂ O (obj.%)	N ₂ (obj.%)
Parní reformování				
Metan	64,1	16,3	17,8	1,8
Metanol	61,8	21,1	14,1	3
Etanol	62,6	21,4	12,5	3,5
Vyšší uhlovodíky	58,2	19,7	20,6	1,5
Parciální oxidace				
Metan	43,8	15,4	5,4	35,4
Vyšší uhlovodíky	32	19,4	5,8	42,8

Obsah majoritních složek ve vyrobeném plynu z procesů parního reformování a parciální oxidace před čištěním je uveden v tabulce 1. Obsah CO je snižován v konverzních reaktorech [1].

Pro většinu procesů je čistota vodíku 99,9 % obj. dostačující. Čistota vodíku nad 99,99 % obj. je nutná zejména pro použití v palivovém článku. Aby nedocházelo k nežádoucí otravě anody při depolarizaci, musí být vodík zbaven nežádoucího množství CO, sirmých složek jako jsou H₂S, COS a nenasycených uhlovodíků. Další nežádoucí nečistotou jsou složky zahrnující amoniak a organické amíny. Tyto nečistoty se mohou adsorbovat na povrch elektrod a blokovat reakci vodíku nebo reagují se zásaditou složkou elektrolytu v palivovém článku a omezovat tak přesun protonů mezi elektrodami [2].

Sírné látky působí jako inhibitor pro membránové či adsorbční procesy. Jejich přítomnost ovlivňuje výběr

vhodné čisticí metody. Je tedy nutné opatřit čisticí technologii odsiřovací jednotkou.

1.2. Kvalita vodíku pro distribuci

1.2.1. Vodík pro všechny druhy použití vyjma v palivových článcích s PEM v silniční dopravě

Mezinárodní norma ČSN ISO 14687-1 specifikuje stejnorodost vyráběného a distribuovaného vodíku pro dopravní, spotřební a jiné palivové aplikace (pozemní, vodní, vzdušné a kosmické). Pouze na aplikace využívající palivové články s proton-výměnnou membránou (PEMFC) se norma nevztahuje.

Rozlišuje se:

- Plynný vodík – čistota minimálně 98 % molárních.
- Kapalný vodík – zkapalnění plynného vodíku zchlazením nebo kompresí.
- Směs pevného a kapalného vodíku – vodík v pevném stavu a kapalný vodík při eutektické teplotě.

Čistota plynného vodíku nepřesahuje 98 % molárních s celkovým obsahem vody, argonu, kyslíku a dusíku do 1,9 % molárních. Zbytek zahrnují sírné sloučeniny, CO a uhlovodíky. Výsledný produkt je využíván jako palivo pro spalovací motory nebo jako průmyslové palivo pro výrobu elektrické energie.

Kapalný vodík obsahuje 99,995 % vodíku a nachází uplatnění především pro pozemní podpůrné systémy letadel a v kosmonautice.

Čistota směsi kapalného a pevného vodíku je 99,995 % molárních. Směs je vhodná pro pohonné jednotky letadel a kosmických lodí. Pro směs není nutné stanovovat maximální limitní hodnoty nečistot [3].

1.2.2. Pro využití v palivových článcích s PEM v silniční dopravě

Norma ČSN ISO 14687-2 specifikuje stejnorodost dodávaného vodíku pro pozemní dopravu využívající PEMFC. Vodík obsahuje minimální množství vody, kyslíku, CO₂, CO, sirmých složek a jiných uhlovodíků. Celkové množství nečistot nepřesahuje 100 μmol/mol vodíku.

Na funkci článku nemá vliv obsah vody. Představuje pouze ohrožení pro palubní rozvod paliva. Obsah kyslíku má obdobný vliv.

Vyšší tendenci k adsorpci na katalyzátor vykazují aromatické látky než parafinové molekuly. Dochází ke snížení výkonu článku blokováním přístupu vodíku.

Kontaminace katalyzátoru může být způsobena obsahem CO v palivu, který má významný vliv na funkci článku. Formaldehyd a kyselina mravenčí vykazují obdobné působení.

Celkový obsah sirných látek působí nevratně na výkon článku. Zejména H_2S , COS, CS_2 a CH_3SH , které se mohou vyskytovat v reformovaném zemním plynu.

K nevratné degradaci vede i přítomnost amoniaku. Je způsobena kontaminací PEM membrány reakcí s vodíkovými protony za tvorby NH_4^+ iontů.

Z důvodů ochrany těsnění ve skladovacím zařízení je specifikována velikost částic (prach). Maximální koncentrace pro zajištění průchodnosti filtrů a/nebo zamezení vstupu částic do palivového systému, kde mohou ovlivňovat funkci ventilů je stanovena na $1 \mu g/l$.

2. Metody čištění vodíku

2.1. Nízkoteplotní procesy

Pro čištění vodíku nízkoteplotním způsobem je základem velký rozdíl mezi body varu vodíku a nejčastějších nečistot. Bod varu vodíku je $-252,8^\circ C$.

Nečistoty jsou buď vykondenzovány, nebo vysublimovány. Mají-li být příměsi rovněž vzájemně odděleny, používá se nízkoteplotní rektifikační proces. Použití vypíracích a adsorpčních procesů při nízkých teplotách vede také k vysoké čistotě vodíku i k velkým výtečkům.

Jednoduché kondenzační procesy se používají, pokud je rozdíl mezi bodem varu vodíku a kondenzující fází (obvykle uhlovodíky) dostatečně vysoký. Vodík je takto často oddělován od rafinérských a dealkylačních odplynů, stejně tak jako od proplachových plynů z výroby amoniaku a metanolu.

Plyn, ze kterého se vodík získává, obvykle obsahuje složky, které jsou v kapalně fázi při teplotě závěrečného kondenzačního kroku. Proto se obvykle používá předčištění, aby se zabránilo zanesení výměníků tepla, a potrubí nízkoteplotní části technologie. Předčištěním a sušením lze odstranit zejména příměsi s vysokým bodem varu, jako jsou voda, oxid uhličitý a uhlovodíky, jako benzen a toluen. Těmito předčišťovacími procesy jsou např. vypírka v glykolu, adsorpce na aktivním uhlí či molekulovém sítu nebo kondenzace a sublimace nečistot na regeneračních ložích [4].

Nízkoteplotní adsorpce může přinést větší čistotu vodíku než kondenzační procesy. Adsorpční procesy jsou provozovány při vyšších teplotách a tedy s nižšími požadavky na chlazení. Jde o fyzikálně-adsorpční procesy, ve kterých jsou nečistoty z kondenzovány zcela nebo jsou částečně využity jako vypírací

prostředek. Příkladem je např. vypírka v kapalném dusíku, při tomto způsobu je možné odstranit nejen katalytický jed CO (až do úrovně několika $\mu g/m^3$), ale i metan či argon. Pro získání čistého vodíku ze směsi s CO (např. ze syntézního plynu) se používá vypírka v methanu. Tímto způsobem lze dosáhnout mnohem vyšší čistoty vodíku, zejména s ohledem na obsah CO, než by bylo možné v kondenzačním procesu. Současně tak lze vyrobit čistý CO [4].

2.2. Adsorpční procesy

Vodík jen nepatrně interaguje s obvyklými sorpčními prostředky v technicky důležitých rozsazích tlaků a teplot. Proto jsou adsorpční procesy zvláště vhodné nejen pro separaci vodíku z jiných plynů, ale i pro separaci stopových množství nečistot z vodíku. Sorbenty pro čištění vodíku, jsou vybírány podle nečistot, jež musí být odstraněny. Nejběžnější adsorbenty jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tab. 2 Adsorbenty pro čištění surového vodíku [4]

Adsorbent	Adsorpční funkce
Oxidy hliníku	Voda
Silikagel	Voda, CO_2 , C_4+
Aktivní uhlí	CO_2 , CH_4 , N_2 , C_2+
Molekulové síto (zeolit)	CH_4 , CO, N_2
Uhlíkové molekulové síto	O_2

Čištění vodíku probíhá většinou v adsorpčních nádobách s pevnými loži adsorbentů.

Pro tepelně regenerované adsorbéry se energie nutná pro desorpci získává nepřímým ohřevem lože nebo pomocí horkého čistícího plynu. Tepelně regenerované adsorbéry se používají k odstraňování stop nečistot z vodíku nebo pro selektivní odstranění určitých látek, které ruší následující kroky procesu. Tento proces je často označován jako adsorpce za střídavé teploty (temperature-swing adsorption – TSA). Pokud jsou nečistoty přítomny ve vodíku ve vyšších koncentracích, tak větší část se nejdříve odstraňuje kondenzací (voda a uhlovodíky) nebo vypírkou (CO_2 , H_2S a COS). K dočištění je pak vhodné použít TSA. Další aplikace TSA v procesech čištění vodíku jsou:

- Odstranění vody a amoniaku z proplachových plynů před nízkoteplotní separací.
- Čištění vodíku z elektrolýzy, kde hlavními nečistotami jsou voda a kyslík. Vodík z elektrolýzy alkalických chloridů obsahuje i stopy rtuti (TSA se speciálním molekulovým sítem).
- Odstranění různých nečistot z čistého vodíku před zkapalněním (adsorpce se provádí při teplotě kapalného dusíku) [4].

Při **adsorpci za střídavého tlaku** (pressure-swing adsorption – PSA) je energie pro desorpci získávána z energie uložené v adsorpčním loži (což vede k mírnému poklesu teploty), pokud je snížen tlak nebo

parciální tlak plyných komponent, které jsou desorbovány. Na rozdíl od TSA pracuje PSA téměř za konstantní teploty s využitím rozdílů parciálních tlaků. Stejně jako proces TSA, je PSA cyklický proces, ačkoli oproti teplotnímu střídání změny tlaku mohou být prováděny rychleji a umožňují kratší čas adsorpce. Typické cykly jsou v rozmezí 3–10 min. Čistota vodíku z PSA závodů je obvykle > 99,9 % obj. Nejčastější aplikace procesu PSA jsou:

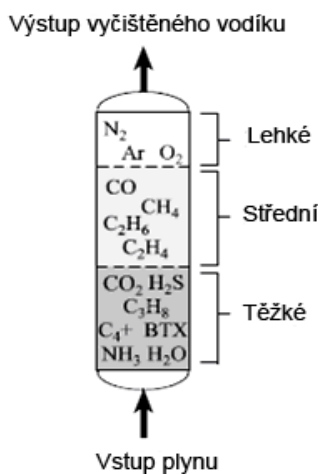
- Čištění plynů z parního reformování zemního plynu.
- Čištění plynů z rafinérií (plyny mají obsah vodíku 60–80 % obj., zbytek jsou výše vroucí uhlovodíky).
- Čištění koksárenského plynu (vysoké nároky na adsorpční technologii, používají se speciální adsorbéry k odstranění nečistot jako je dehet, naftalen a vyšší sloučeniny síry).
- Čištění plynů bohatých na vodík z různých syntézních procesů (SASOL) [4].

2.2.1. PSA technologie čištění vodíku

Technologie PSA patří mezi nejpoužívanější technologie při čištění vodíku. PSA technologie je používána i v jiných aplikacích, ve kterých je možné využít separaci látek na molekulových sítích za zvýšeného tlaku. Příkladem takových aplikací může být například čištění bioplynu od siloxanů, sulfanu a oxidu uhličitého nebo dělení vzduchu na kyslík a dusík.

Cyklus PSA pracuje mezi dvěma tlaky. Při vysokém tlaku dochází k adsorpci nečistot a při nízkém tlaku dochází k jejich desorpci. Ve srovnání s technologií TSA dochází u PSA k větším ztrátám čištěného plynu.

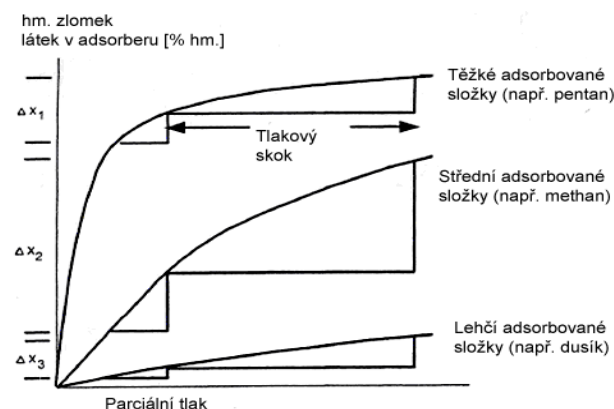
Základní dělení procesů čištění a separace plynu (PSA) je na rovnovážné a difúzní procesy. Rovnovážné procesy se projevují na odlišné rychlosti adsorbovat látky s různou molekulovou hmotností (obr. 1). Účinnost separace roste s vyšší molekulovou hmotností. Difúzní procesy jsou založeny na separaci složek v důsledku různého pronikání (jejich zpomalování) složek při průchodu adsorbérem.



Obr. 1 Rovnovážná separace složek podle molekulové hmotnosti [5].

Výkony rovnovážných separací PSA mohou být velice snadno predikovány jednoduchými výpočetními modely. V případě difúzních separací je predikce výkonu zařízení poměrně složitá v důsledku přenosu hmoty v rámci jednotlivých částic adsorbentu. Rovnovážné separace jsou obecně schopny produkovat vyšší čistotu produktů, proto jsou také používány pro různé aplikace čištění plynu. Procesy PSA založené na difúzi jsou používány pro čištění velkých objemů plynu, např. při získávání kyslíku ze vzduchu.

Princip procesu PSA je zobrazen na obrázku 2. Redukcí tlaku v adsorbéru, z vysokého tlaku vstupního plynu až k nízkému tlaku výstupního (zbytkového plynu), dochází ke snižování parciálního tlaku.



Obrázek 2. Princip procesu PSA [5]

Adsorpce plyných složek na komerčních adsorbentech jako jsou molekulová síta, silikagel nebo aktivní uhlí je určována podle několika faktorů, z nich nejdůležitější jsou těkavost a polarita. Pokud se provozní podmínky přibližují rosnému bodu složky, méně těkáva složka je adsorbována z plynné fáze. Adsorpce je dále podporovaná elektrostatickými silami. Větší výhoda polárních adsorbentů je u polárních nebo zpolarizovaných molekul. Tyto molekuly jsou přitahovány adsorpčními silami s kladně nabitými kationty obsaženými v krystalové mřížce adsorbentu.

Rozdělení nečistot je uvedeno v tabulce 3.

Tab. 3 Relativní síla adsorpce nečistot [5].

Neadsorbující látky	„lehké látky“	„střední látky“	„těžké látky“
H ₂	O ₂	CO	CO ₂
He	N ₂	CH ₄	Propan
	Ar	Ethan	Propen
		Ethen	Butan
			Pentan
			H ₂ S
			NH ₃
			BTX
			H ₂ O

Dojde-li k odtlačování adsorbéru, ve zbytkovém plynu se objeví nejprve lehké nečistoty, střední nečistoty a potom ty nejtěžší. Minimální tlakový poměr mezi adsorpcí a desorpcí potřebný pro čištění vodíku je obvykle 4:1. Optimální provozní tlaky pro proces PSA jsou mezi 1,4 MPa a 2,8 MPa. Výťažnost vodíku se obvykle pohybuje mezi 80 až 92 % obj. při optimálních podmínkách procesu. Zbytkový plyn je někdy používán jako palivo.

Příklad účinnosti jednoduchého zařízení pro získání vodíku založeného na principu PSA je zobrazen v tabulce 4. Vstupní plyn do PSA pochází z rafinérie z demethanizéru. Výsledky v tabulce ukazují, jak vysoké čistoty lze dosáhnout při použití zařízení PSA. Vodík se běžně vyrábí parním reformingem zemního plynu nebo propanu. Takto reformovaný plyn se upravuje pomocí konverzní reakce a výsledkem je surový plyn o složení v obj. 75–80 % H₂, 0,1–1 % CO, 15–25 % CO₂, 1–5 % CH₄ a stopy N₂ při tlaku 1 MPa až 2,4 MPa.

Tab. 4 Účinnost procesu PSA při čištění odplynu z parního reformingu [4]

	Vstup	Produkt	Odpad
Průtok (m ³ _N /h)	1340	558	782
Tlak (kPa)	1400	1330	13,7
	Složení (% mol.)		
H ₂	61,1	99,999	33,3
CH ₄	36,7	1x10 ⁻⁶	63,0
C ₂ H ₄	0,6	1x10 ⁻⁶	1,0
C ₂ H ₆	0,1	1x10 ⁻⁶	0,1
CO	1,1	1x10 ⁻⁶	1,9
N ₂	0,4	1x10 ⁻⁶	0,7

Využití technologie PSA k odstranění nečistot a vodní páry patří mezi nejmodernější technologie čištění plynu. S vrstvou aktivního uhlí umístěnou na vstupu adsorbéru k odstranění vodní páry a oxidu uhličitého a vrstvou zeolitu 5A k odstranění oxidu uhelnatého a methanu, může systém PSA produkovat až 99,999 % obj. čistý vodík.

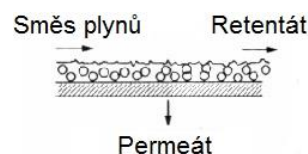
2.3. Permeační procesy

Membránová separace patří mezi relativně novou technologii pro separaci plynů. Membrány jsou využitelné pro odstraňování nečistot z vodíku, avšak nejsou schopné produkovat vodík o čistotě, kterou produkuje technologie PSA. Vodík proniká do povrchu membrány, nečistoty vystupují v podstatě při tlaku vstupujícího plynu a vodík opouští membránu na druhé straně za sníženého tlaku.

Membránové moduly jsou často řazeny paralelně pro dosažení požadované kapacity zařízení [5].

2.3.1. Princip membránového čištění

Prostřednictvím membrány se přiváděný tok látek dělí na retentát (koncentrát) obohacený o složky, které membrána nepropustí a na permeát (tok procházející membránou), který je o tyto látky ochuzen. Schéma je zobrazeno na obr. 3.



Obr. 3 Schéma membránového procesu [2]

Dělicí vlastnosti membrán jsou dány jejich selektivitou a propustností. Selektivita ovlivňuje účinnost dělení a čistotu permeátu. Potřebná velikost plochy membrány je nepřímo úměrná selektivitě. Membrány jsou kategorizovány podle molekulové hmotnosti molekul, které již neprojdou membránou. Taková molekulová hmotnost vyjádřená v Daltonech (1 Dalton = 1,660 53.10⁻²⁷ kg) se označuje jako dělicí rozsah, tzv. cut-off. Výrobci garantují, že 90 % molekul o molekulové hmotnosti rovnající se dělicímu rozsahu neprojde membránou. K udržení dané selektivity je nutná odpovídající uniformita pórů, tj. úzká distribuce jejich velikostí.

Propustnost (permeabilita) má vliv na rychlost (kinetiku) procesu. Kinetika procesu se vyjadřuje objemovým tokem permeátu vztaheným na plochu membrány (l.h⁻¹.m⁻²) a je ovlivňována chemickou interakcí prostupujících složek s membránou, střední velikostí pórů a hustotou pórů (porozitou). Nedostatečnou propustnost lze vyvážit větší plochou membrány [2].

Různé plyny procházejí různými materiály rozdílnými rychlostmi, což dovoluje využít určité materiály pro separaci plynů. Podobně jako u filtru je rychlost permeace přímo úměrná rozdílu tlaků před a za membránou a nepřímo úměrná síle membrány. Průchod složky membránou se skládá ze dvou na sebe navazujících kroků. Plyn musí nejprve proniknout do membrány a poté difundovat skrz membránu na stranu permeátu. Permeační rychlost je tedy úměrná rozpustnosti plynu v membráně a difuzivitě plynu skrz membránu. Rozpustnost závisí primárně na chemickém složení materiálu, z něž je membrána zhotovena a difuzivita je funkcí struktury [5].

2.3.2. Struktura a typy membrán

Membrány jsou vyráběny z polymerních fólií nebo z dutých vláken. Dutá vlákna jsou tkána pomocí adaptovaných technik z textilního průmyslu. Polymerní fólie jsou buď homogenní, nebo asymetrické. Homogenní fólie mají stejnou hustotu v celém svém průřezu, kdežto asymetrické jsou vyráběny s využitím techniky, která zajišťuje rostoucí hustotu membrány v jejím průřezu. Kompozitní membrány složené z

několika vrstev jsou vyráběny laminováním několika homogenních vrstev, aplikováním homogenního filmu na substrát, pokrýváním substrátu kapalinou nebo vytvářením filmu na substrátu povrchovou polymerizací nebo plazmově indukovanou polymerizací [5].

V závislosti na hustotě toku a selektivitě mohou být membrány rozděleny do tří tříd na porézní, neporézní a asymetrické (se svým kompozitním podtypem).

Porézní membrána je tuhou, rozrušenou strukturou s náhodně rozmístěnými propojenými póry. Separace látek pomocí porézních membrán je převážně funkcí charakteru permeátu a vlastností membrány, jako jsou velikost molekul polymeru, z něhož je membrána zhotovena, velikost pórů a distribuce pórů. Porézní membrána je svou funkcí a strukturou velmi podobná klasickým filtrům. Obecně lze pomocí porézních membrán separovat pouze látky, které se značně liší velikostí molekul. Porézní membrány mohou při separaci plynů poskytovat vysoké průtoky, ale projevuje se u nich nízká separační schopnost a selektivita [6].

Neporézní (husté) membrány poskytují vysokou selektivitu a separaci plynných složek z jejich směsí, ale rychlost transportu plynů je obvykle nízká. Pracují na principu rozpustnosti složek v membráně a jejich difuzivité skrz membránu. K separaci složek dochází na základě rozdílné difuzivity složek v membráně [6].

Asymetrické membrány jsou složené membrány, které jsou tvořeny ze dvou separačních vrstev. Hustota vnější vrstvy u asymetrických membrán narůstá se vzdáleností od porézní podpůrné vrstvy a nejvyšší je na vnějším povrchu vnější vrstvy [5].

Obě vrstvy, ze kterých se skládají asymetrické membrány, jsou vyrobeny z téhož polymeru. Hustá vnější vrstva zajišťuje separaci složek a porézní vnitřní vrstva zajišťuje mechanickou podporu pro vnější vrstvu. Polymery, jež jsou využívány pro výrobu asymetrických membrán, musí mít jak dobrou separační charakteristiku, tak i dobrou mechanickou odolnost [5, 6].

Na rozdíl od asymetrických membrán jsou kompozitní membrány vyrobeny ze dvou různých polymerů. Jeden polymer je zvolen pro vnější separační vrstvu díky své dobré separační charakteristice a druhý pro podpůrnou vrstvu díky svým mechanickým vlastnostem [5].

2.3.3. Výrobní materiály

Amorfní slitiny nabízejí vyšší mechanickou stálost a vyšší odolnost k vodíkovému křehnutí. Krystalické protějšky vykazují vyšší tepelnou stabilitu a poskytují vysoké průtoky vodíku. Křemenné membrány jsou jedním z kandidátů pro separaci vodíku díky jejich snadné výrobě, nízké ceně a škálovatelnosti. Podobné vlastnosti mají i zeolitové membrány, u kterých je třeba zefektivnit selektivitu a výrobní postupy. Membrány na bázi uhlíku mají potenciál pro využití v širokém

spektu aplikací. Ale jejich výroba je finančně velmi náročná (několik řádů vyšší oproti polymerním membránám). Vývoj polymerních membrán směřuje k lepší selektivitě a difuzivitě pro vyšší průtok vodíku membránou. Snaha je i o vyšší tepelnou a chemickou odolnost. Ideální myšlenkou je spojit více membránových technologií do smíšených (hybridních) membránových systémů (kov–polymer, keramika–polymer, kov–keramika) a využít výhod každé komponenty ke zvýšení celkové výkonnosti membrány [7].

2.3.4. Provozní parametry

Výkonnost membrány je funkcí poměru tlaku vstupního plynu a tlaku produkovaného vodíku. Z vyšších poměrů plyne vyšší výkonnost. Typicky se poměry využívané v komerčních systémech pohybují v rozmezí 2:1–5:1. Tyto systémy mohou být provozovány při vstupních tlacích suroviny od cca 0,7 MPa, ale obvykle se pohybují v rozmezí 2,1–3,5 MPa. Tlak vstupního plynu 6,9 MPa obvykle vede k velmi ekonomickému membránovému systému.

Kapaliny působí na membránách trvalé škody. Z tohoto důvodu se pomocí membrán nezpracovávají nasycené plyny. U nasycených vstupních plynů vlivem odstranění permeabilních komponent koncentrovaný retentát kondenzuje za vzniku kapaliny a tím dochází k poškození membrány. Nasycené plyny proto musí být před vstupem do membránového systému ohřáty cca o 10 °C nad jejich rosný bod, aby se zabránilo kondenzaci.

Jako vstupní plyny do membránových jednotek jsou převážně voleny plyny o obsahu vodíku 20–80 % obj.. Typická čistota produkovaného vodíku je přibližně 95 obj. % [5].

2.4. Vypírací procesy

Vypírací procesy se používají pro čištění velkého množství vodíku. Sloučeniny, které mají být odstraněny, jsou rozpouštěny ve vypírací kapalině. K separaci dochází na základě rozdílné rozpustnosti, nebo s využitím reakce s vypíracím činidlem. Tyto reakce jsou rozděleny na fyzikální a chemické. Chemickou vypírku je možné použít pouze pro kyselé složky plynu jako CO₂, H₂S, COS a HCN. Fyzikální vypírku můžeme použít pro další složky jako je benzen a vyšší uhlovodíky. Fyzikální absorpce může být zajištěna vypírkou v N-methylpyrrolidonu (proces Purisol) nebo v polyethylenglykol-dimethyletheru (proces Selexol). Systém Rectisol využívá methanolu při nízkých teplotách.

Surové plyny z produkce vodíku obsahují v závislosti na svém původu několik nečistot v různých koncentracích. Pro výběr optimálního způsobu vypírky jsou důležité následující faktory: druh, množství a parciální tlak složky, která má být odstraněna; druh, množství a celkový tlak čištěného plynu; požadovaná čistota a využití konečného produktu.

Fyzikální praní je vhodné pro větší objemové průtoky o vysokém tlaku s vyšším množstvím nečistot. Chemické praní je vhodné pro méně znečištěné plyny o atmosférickém tlaku [4].

2.5. Katalytické čištění

Použití katalytických procesů pro čištění plynu může být rozděleno na čtyři různé případy:

- Součásti surového plynu se katalyticky převedou na vodík, tj. sekundární výrobní proces vodíku.
- Nečistoty v surovém vodíku se katalyticky převedou do formy, kterou lze snáze odstranit z plynu dalšími čistícími procesy (kondenzace, adsorpce, permeace, vypírka).
- U plynných složek, u nichž by stopy mohly mít nepříznivý dopad na používání vodíku, jsou přeměněny na neškodné komponenty.
- Procesy adsorpce, ve kterých některé nečistoty jsou chemicky vázány na sorbent tak silně, že k regeneraci během normálního provozu nedochází.

Příkladem katalytických procesů pro čištění vodíku je **odstraňování CO konverzí vodního plynu** za přítomnosti katalyzátorů (v závislosti na typu katalyzátoru se rozlišuje konverze plynů s obsahem síry, vysokoteplotní konverze a nízkoteplotní konverze). Tato reakce je exotermní a z hlediska rovnovážného složení výstupní směsi je výhodnější pracovat s nižšími teplotami. Vysokoteplotní konverze operuje mezi teplotami 340–380 °C. Jako katalyzátor se obvykle používá Fe_2O_3 a Cr_2O_3 . Tyto katalyzátory jsou náchylné na přítomnost siřných sloučenin. Pokud vstupní plyn obsahuje více sloučenin síry, je vhodnější použít katalyzátory na bázi kobaltu a molybdenu. Nízkoteplotní konverze operuje mezi teplotami 200–250 °C a používají se katalyzátory z CuO a ZnO . Rovněž jsou citlivé na přítomnost siřných látek ve vstupním plynu. Zbytkový obsah CO po konverzaci vodním parou se pohybuje v rozsahu 0,3–0,5 obj. %.

Methanizace je proces pro odstraňování stopového množství CO. Při tomto procesu reakcí CO s vodíkem se převede na metan (nutno akceptovat ztrátu vodíku v plynu). Reakce je exotermní a pracuje mezi teplotami 250–350 °C a tlaku 3 MPa na niklovém katalyzátoru. Vzniklý metan nepředstavuje pro případné následné procesy problematickou složku.

Selektivní oxidace CO na speciálních katalyzátorech z drahých kovů má oproti methanizaci tu výhodu, že nedochází ke ztrátám vodíku. CO se oxiduje kyslíkem na CO_2 , který lze snadněji odstranit. Jedná se o složitý systém, neboť přidávání kyslíku musí být v přesném množství. Jako katalyzátor se obvykle používá platina, ruthenium nebo rhodium s Al_2O_3 .

Katalytické odstraňování siřných sloučenin je nezbytné, protože působí jako katalytický jed. Odsíření je dosaženo ve dvou fázích. Hydrogenací a následným odstraněním H_2S . Tyto fáze mohou být prováděny odděleně nebo současně. V prvním kroku jsou organické sloučeniny síry a sulfid karbylu

hydrogenované na H_2S . Jako katalyzátor hydrogenace je běžně používáno spojení kobalt-molybden. Hydrogenace siřných sloučenin je charakterizována vysokým parciálním tlakem vodíku a teplotami kolem 350 °C. Po hydrogenaci sloučenin síry lze H_2S odstranit chemickým nebo fyzikálním praním, je-li jeho koncentrace pod 1 % mol. Při nižších koncentracích H_2S se adsorbují na oxid zinečnatý.

Vodík z koksárenského plynu a z elektrolýzy velmi často obsahuje kyslík v koncentracích až 1 % mol. Tento **kyslík je odstraňován katalyticky** v deoxo reaktorech reakcí s vodíkem za vzniku vody. Typickým, vysoce aktivním katalyzátorem, je malé množství platiny či palladia na nosiči, jako jsou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aktivní uhlí nebo hlinitokřemičitany. Katalyzátor je aktivní i při pokojové teplotě, i když se obvykle používají vyšší teploty. Vzhledem k silně exotermické reakci je nezbytné proces ochlazovat. Další metodou pro odstraňování kyslíku je použití katalyticky aktivních méně ušlechtilých kovů, obvykle měď nebo nikl, na nosičích např. oxidu křemíku. Oba katalytické procesy jsou velmi selektivní a produkují plyn s obsahem kyslíku okolo 1 mg/m^3 .

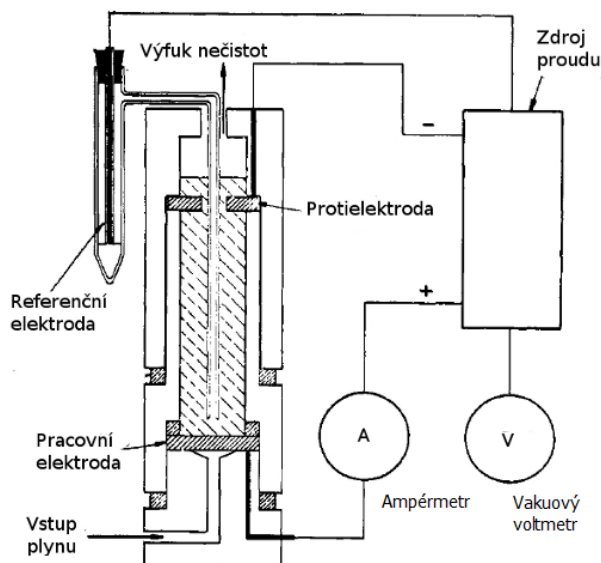
Oxidy dusíku přítomné v plynech z koksárenských pecí a ze zplyňovacích technologií se odstraňují buď redukcí (hydrogenací na sulfidickém kobalt-molybdenovém katalyzátoru) nebo oxidací NO ozonem na NO_2 , který je následně odstraněn vypírkou s alkalickým redukčním činidlem - redukce na dusík. Obsah NO ve vyčištěném plynu je okolo 12 $\mu\text{g/m}^3$ [4].

2.6. Čištění vodíku modifikovaným procesem z palivových článků

Tento proces je založen na efektivní funkci elektrochemického článku sestávajícího ze dvou vysoce reverzibilních vodíkových elektrod tvořících čistící článek. Pomocí aplikace malého potenciálu na elektrody tohoto článku je možno ionizovat molekuly H_2 na anodě a zároveň produkovat ekvivalentní množství H_2 molekul na katodě. Nečistoty procházejí kolem anody v nezreagované podobě a jsou vypouštěny ze systému. Funkce jednoho čistícího článku je nejlépe popsatelná pomocí dvou reakcí:

- Anoda: $\text{H}_2 + \text{nečistoty} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{nečistoty} \uparrow$
- Katoda: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$

Vodík a znečišťující plyny vstupují do prostoru anody, kde je H_2 disociován na 2H^+ . Za každou molekulu disociovanou na anodě jsou na katodě vybity dva protony [8]. Vodík poté vstupuje do místa s pracovní elektrodou, kde se šíří přes porézní elektrodu ven ze systému. Schéma čistícího článku na bázi palivového článku je uvedeno na obr. 4. Jednotlivé polarizace elektrod jsou měřeny proti referenční elektrodě pomocí zdroje proudu, který zároveň plní funkci eliminace vlivu elektrolytického a přechodového odporu. Plyn je pro čištění tímto způsobem nutno zbavit siřných sloučenin, hlavně H_2S , které působí jako katalytické jedy a snižují (případně zcela zastavují) funkci čistícího článku [8].



Obrázek 4. Schéma čistícího článku na bázi palivového článku [8]

3. Závěr

K produkci vysoce čistého vodíku ze surového plynu obsahující 70–90 % obj. vodíku se nejvíce v průmyslovém měřítku používá proces PSA. Z celkové produkce $540 \times 10^9 \text{ m}^3$ ročně je 85 % čištěno PSA jednotkami. Základní snahou ve vývoji PSA je zvýšení výtěžnosti vodíku s čistotou 99,999 % obj. a snížení množství adsorbérů a nákladů na materiál. Zvýšený počet cyklů na jednotku PSA zmenšuje její objem i celkové stavební náklady. Perspektivním materiálem pro adsorbéry je aktivní uhlí, zeolit a silikagely.

Při permečním čištění vodíku se využívá membrán, které jsou specifikovány selektivitou a propustností. Materiál membrány a způsob výroby ovlivňuje použití membrány včetně selektivity pro konkrétní nečistoty. Obsah vodíku po permečním čištění je až 95% obj. Nevýhodou procesu je nižší průtok plynu a snížený tlak na výstupu vodíku.

Při diskuzi o čistotě vodíku pro použití v palivových článcích je třeba rozlišovat odlišnosti mezi koncentrací a účinky reaktivních znečišťujících látek a koncentrací a účinky inertních nečistot (dusík, methan a voda). Inertní složky mohou být tolerovány až k hodnotám 50 % obj. v plynu než se projeví negativní dopad na PEMFC. Je to proto, že vliv inertních složek je maskován pomalou kinetikou redukce kyslíku na katodě. Takže použití membránového čištění je ovlivněno především obsahem reaktivních složek než celkovou čistotou vodíku.

Literatura [2] uvádí, že obsah CO ve vodíku pro použití v PEMFC nesmí přesáhnout limit $1,164 \text{ mg/m}^3$. Pro sírné složky jako jsou H_2S , COS platí hodnota limitu $26,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Další nežádoucí složkou jsou nenasycené uhlovodíky a amoniak s maximální možnou koncentrací $6,24 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Při překročení výše uvedených koncentrací nečistot ve vodíku vede ke

snížení výkonu palivového článku a k nevratnému poškození elektrod.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou Projektu výzkumu a vývoje MPO č. FR-TI2/442.

Literatura

1. Lee F. Brown: A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, *International journal of hydrogen energy*, 2001, 26 (4), 381-397
2. Ke L., Chunshan S., Velu S.: *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, A John Wiley and Sons, New Jersey 2010
3. ČSN 65 4435. *Vodík plyný stlačený*. Praha: Linde a.s., 1997
4. Häussinger P., Lohmüller R., Watson A. M.: *Hydrogen*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007
5. Gunardson H.: *Industrial gases in petrochemical processing*, Marcel Dekker, New Yourk, 1998
6. Pandey P., Chauhan R. S.: Membranes for gas separation, *Progres in Polymer Science*, 2001, 26 (4), 853-893
7. Ockwig N. W., Nenof T. M.: Membranes for hydrogen separation, *Chemical reviews*, 2007, 107, 4078-4110
8. McEvoy J. E.: Hydrogen purification using a modified fuel cell process, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1965, 4 (1)

Summary

Jan Hadrava, Roman Vokatý
Institute of Chemical Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Department of Gas, Coke and Air Protection

Cleaning of hydrogen for energy applications

The text discusses the content of impurities in the produced gas rich in hydrogen and cleaning options. The methods are based on the adsorbent, permeation, washing and other modern processes. Choice a specific technology is dependent on the conditions of entering the cleaned gas. The correct operation of fuel cell is influenced by the content of impurities in the fuel, which must be removed. First of CO and H_2S gases for the fuel cell are irreversible impact on the performance and durability of the material.