

Grzegorz Demusiak

*Instytut Nafty i Gazu, Oddział Warszawa*

## Otrzymywanie paliwa wodorowego metodą reformowania gazu ziemnego dla ogniw paliwowych małej mocy

### Wprowadzenie

Ogniwa paliwowe stanowią, według obecnej oceny, grupę jednych z najbardziej perspektywicznych urządzeń do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła przy wykorzystaniu paliw wodorowych oraz węglowodorowych, gazowych i ciekłych. Najlepszym paliwem dla ogniw paliwowych jest czysty wodór, ale niestety nie występuje on praktycznie w przyrodzie w stanie wolnym. Jednym z podstawowych źródeł wodoru, a ogólnie paliwa wodorowego, czyli gazu zawierającego wodór oraz inne składniki palne i obojętne, ale pozbawionego szkodliwych dla danego ogniwa paliwowego zanieczyszczeń, jest obecnie gaz ziemny i pozostanie on nim zapewne także w najbliższej przyszłości [1, 6, 7, 9, 10, 11, 15, 16, 18, 22].

Przewiduje się, że gaz ziemny będzie nadal podstawowym rodzajem paliwa nie tylko dla ogniw stacjonarnych dużej mocy, ale także dla ogniw stacjonarnych przeznaczonych do użytku domowego o małej i średniej mocy, przyłączonych do sieci gazowej, które są głównym celem zastosowań omawianych w niniejszej publikacji. Należy oczekiwać, że ogniwa te będą stosowane na świecie i w Polsce coraz szerzej, co daje krajowemu gazownictwu szansę na wejście na rynek energii elektrycznej i częściowe zastąpienie na nim dotychczasowych, tradycyjnych dostawców prądu, czyli przedsiębiorstw energetycznych, bazujących głównie na spalaniu paliw stałych: węgla kamiennego i brunatnego.

Przewiduje się, że głównymi typami ogniw paliwowych, które będą stosowane w sektorze tzw. odbiorców domowych i małych odbiorców komercyjnych, nadal pozostaną tzw. ogniwa stałotlenkowe (ceramiczne, z elektrolitem w postaci stałych tlenków, typu SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*) oraz ogniwa polimerowe (z membraną polimerową, względnie według innego oznaczenia – ogniwa z membraną protonowymienną, typu PEMFC – *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* albo *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) [1, 11, 16]. Dla obu tych rodzajów ogniw różne są wymagania co do składu paliwa zasilającego bezpośrednio stos ogniw paliwowych, ponieważ oprócz zawartości głównych składników istotna będzie także dopuszczalna zawartość poszczególnych zanieczyszczeń. To, co jest przykładowo paliwem dla jednego typu ogniwa, np. tlenek węgla dla ogniw stałotlenkowych, może być groźnym zanieczyszczeniem dla ogniw z membraną polimerową. Jednak także i dla danego typu ogniwa różne mogą być wymagania w tym zakresie, np. dla ogniw o różnej temperaturze pracy i różnych właściwościach materiałów użytych do jego budowy. Ponadto w przypadku ogniw małej mocy istotnym ograniczeniem może być to, że zastosowanie w tym przypadku metod wykorzystywanych w dużej skali może być trudne technicznie lub nieopłacalne.

### Ogniwa paliwowe. Rola gazu ziemnego w technologiach wodorowych

Ogniwa paliwowe [1, 6, 7, 9–11, 16, 18, 22] są urządzeniami, w których w reakcji elektrochemicznej syntezy wody

wytwarza się bezpośrednio prąd elektryczny i ciepło. Reakcja ta jest odwróceniem reakcji rozkładu, np. elektrolizy wody.

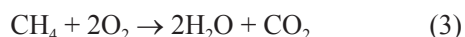
Elementarne ogniwo paliwowe składa się z elektrod przewodzących elektrony w obwodzie zewnętrznym od anody do katody z wytworzeniem prądu stałego oraz z elektrolitu, jako przewodnika jonowego. Anoda zasilana jest w sposób ciągły paliwem (wodorem lub paliwem wodorowym), natomiast do katody dopływa w sposób ciągły utleniacz: powietrze albo – w zastosowaniach specjalnych – tlen. Reakcje egzotermiczne zachodzą na granicy elektroda/elektrolit, ale w zależności od typu ogniwa przepływ jonów może następować od anody do katody (jony dodatnie  $H^+$  w ogniwach z membraną polimerową, metanolowych i kwasu fosforowego) lub w przypadku jonów ujemnych – od katody do anody:  $OH^-$  w ogniwie alkalicznym,  $O^{2-}$  w ogniwie stałotlenkowym oraz  $CO_3^{2-}$  w ogniwie węglanowym. Główną reakcją w ogniwach jest elektrochemiczna synteza wody bezpośrednio z wodoru i tlenu:



W szczególnych przypadkach mogą też zachodzić inne reakcje z wydzielaniem ciepła jako produktem ubocznym, między innymi w interesujących nas ogniwach typu SOFC zachodzi jednoczesne elektrochemiczne utlenianie wodoru i tlenku węgla:



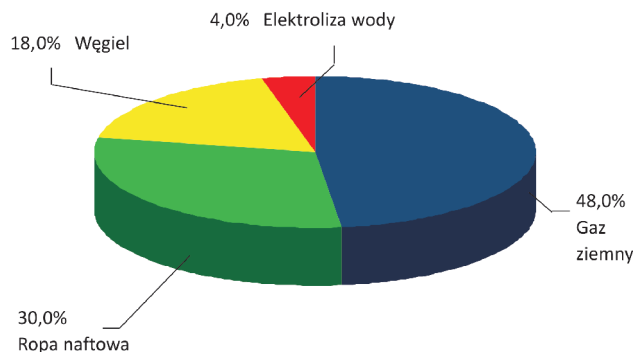
czy też utlenianie węglowodorów, np. metanu:



Aktualnie podstawowym źródłem wodoru – jako nośnika energii – jest ogólnie dostępny gaz ziemny. Również w najbliższym czasie zapotrzebowanie na wodór będzie realizowane głównie poprzez jego produkcję z gazu ziemnego.

Udział poszczególnych surowców energetycznych w produkcji wodoru przedstawiono na rysunku 1.

W ostatnich latach można było zaobserwować, że udział



Rys. 1. Udział surowców energetycznych w produkcji wodoru [15]

paliw stałych i ciekłych w bilansie surowców energetycznych w gospodarce światowej ma tendencję zniżkową, w przeciwieństwie do gazu ziemnego, którego udział na rynku podstawowych źródeł energii stale rośnie. Obecnie to właśnie gaz ziemny jest głównym nośnikiem energii w grupie paliw gazowych; w przeszłości były nimi gazy z odgazowania i zgazowania węgla, a w przyszłości stanie się nim zapewne wodór. Według opracowywanych kilka lat temu prognoz [12, 15] już za kilka, kilkanaście lat udział paliw gazowych w ogólnym bilansie energii powinien stać się dominujący. Rola gazu ziemnego wzrasta, m.in. w związku z licznymi nowymi odkryciami jego złóż, w tym nowych niekonwencjonalnych złóż gazu ziemnego uwięzionego w skałach i łupkach, tzw. *tight gas* i *shale gas*, a w dalszej przyszłości wzrośnie zapewne także w wyniku rozpoczęcia eksploatacji złóż hydratów metanu. Rozszerzenie zastosowania gazu ziemnego w miejsce głównych dotychczas stosowanych paliw – ropy naftowej oraz węgla kamiennego i brunatnego – jest zgodne z międzynarodowymi działaniami zmierzającymi do ograniczenia globalnej emisji gazów powodujących pogłębianie się efektu cieplarnianego (porozumienie z Kyoto), a także z założeniami wspólnej polityki energetycznej Unii Europejskiej.

### Wymagania jakościowe dla paliwa wodorowego dla ogniw stałotlenkowych (SOFC) oraz ogniw z membraną polimerową (protonowymienną, PEMFC)

Podstawowym, groźnym zanieczyszczeniem paliwa wodorowego, zarówno dla ogniw paliwowych z membraną polimerową, jak i stałotlenkowych, są związki siarki. W przypadku ogniw typu PEM istotne znaczenie może mieć rodzaj związku siarkowego znajdującego się w gazie zasilającym ogniwo, ponieważ są to tzw. ogniwa niskotemperaturowe, zwykle pracujące w temperaturach od  $40^\circ C$  do  $100^\circ C$ , dla których obecność np. siarkowodoru może być szczególnie niekorzystna. Natomiast w przypadku ogniw stałotlenkowych rodzaj związku chemicznego za-

wierającego siarkę ma mniejsze znaczenie, gdyż ogniwa te pracują zwykle w wysokich temperaturach, na ogół w zakresie od  $750^\circ C$  do  $1100^\circ C$ , gdzie albo w samym ogniwie, albo w układzie katalitycznym reformera wstępnego, w atmosferze redukującej, w obecności wodoru, następuje ich uwodornienie do siarkowodoru.

Jak potwierdzają to najnowsze badania przedstawione w literaturze fachowej [3, 4, 9, 10, 11, 16, 17, 20, 24], jednym z największych problemów eksploatacyjnych w przypadku ogniw paliwowych jest właśnie zatrucie

ich układów katalitycznych siarką, a właściwie związkami siarki zawartymi w paliwie gazowym. Dla wielu ogniw niezbędne jest bardzo dokładne usunięcie śladów siarki z gazu, nawet do zawartości poniżej 1 ppm. Oprócz materiałów elektrodowych silną wrażliwość na siarkę wykazują także układy katalityczne reformerów gazu ziemnego opartych na katalizatorze niklowym.

Dla ogniw stacjonarnych małej mocy, przeznaczonych do użytku domowego, które zapewne będą wykorzystywane w przyszłości w szerokim zakresie, zagadnienie skutecznego odsiarczania paliwa gazowego ma szczególnie duże znaczenie ze względu na wymagany długi czas pracy, co najmniej 40 000 godzin, znacznie dłuższy niż w przypadku innych zastosowań, np. jako zasilaczy awaryjnych (1500 godzin) lub w motoryzacji (rzędu 8000 godzin), oraz ze względu na konieczność zasilania ich gazem ziemnym pobieranym z sieci rozdzielczej, nawonionym przy użyciu nawaniaczy siarkowych, np. stosowanego w Polsce THT (tetrahydrotiofenu).

Wymagana skuteczność odsiarczania gazu będzie wynikała wprost z tolerancji danego typu ogniwa paliwowego na zatrucie siarką. Są to zwykle cechy indywidualne danego urządzenia, zależne od jego budowy i parametrów eksploatacji.

Dane dostępne dla ogniw paliwowych z membraną polimerową również wskazują na to, że dla różnych modeli ogniw ich wrażliwość na zatrucie siarką jest zróżnicowana. W literaturze podawane są stężenia od niskich, na poziomie pojedynczych ppm, do względnie wysokich (do 50 ppm), jednak zwykle korzystne jest bardzo dobre odsiarczanie gazu, do poziomu zawartości siarki rzędu 1 ppm.

W przypadku ogniw stałotlenkowych, które do niedawna były uznawane za względnie odporne na zatrucie siarką, sytuacja nie jest już tak jednoznaczna. Zwykle dla klasycznych ogniw ceramicznych pracujących w wysokich temperaturach, np. ok. 1000°C [11], dopuszcza się obecnie nawet od 10 ppm do 35 ppm związków siarki, natomiast przy dążeniu do istotnego obniżenia temperatury pracy ogniwa, m.in. w celu zmniejszenia wymagań dla materiałów żaroodpornych stosowanych w konstrukcji ogniwa, a co za tym idzie, zmniejszenia kosztów jego budowy, odporność ogniwa na zasiarczenie gazu gwałtownie maleje. Gaz ziemny stosowany jako paliwo w ogniwach typu SOFC o bardzo obniżonej temperaturze pracy, rzędu 750÷850°C, tj. znacznie poniżej klasycznego zakresu ich eksploatacji, wynoszącego 950÷1100°C, wymaga bardzo dobrego odsiarczania.

Interesujące informacje o wpływie zawartości siarkowodoru w paliwie na spadek napięcia ogniwa SOFC dla

temperatur pracy od 750°C do 1000°C przedstawiono w pracy Y. Matsuzakiego i J. Yasudy [17]. W przypadku temperatury 1000°C zupełnie nieszkodliwa była zawartość w paliwie gazowym nawet 2 ppm siarkowodoru, natomiast dla temperatury 750°C już około 0,7 ppm siarkowodoru w gazie obniżało napięcie ogniwa nawet o około 0,2 V [6].

Z drugiej strony zaś dąży się do opracowania konstrukcji ogniw zdecydowanie bardziej odpornych na zatrucie siarką, pracujących na paliwie wodorowym zawierającym do 5000 ppm siarkowodoru. Ogniwa takie są jednak rzadkością i najczęściej konieczne jest stosunkowo dokładne usunięcie większości siarki z gazu – do poziomu od ułamków ppm do pojedynczych ppm [3, 4, 9, 11, 16, 17].

W Polsce jakość gazu ziemnego w sieci rozdzielczej (dystrybucyjnej) reguluje Polska Norma PN-C-04753:2011 [19]. Dopuszcza się w niej obecność siarkowodoru w gazie w stężeniu do 7 mg/m<sup>3</sup>, siarki merkaptanowej do 16 mg/m<sup>3</sup> i łącznie do 40 mg/m<sup>3</sup> siarki całkowitej dla gazu wysokometanowego (grupy E) dla warunków odniesienia dla objętości:  $T_2 = 273,15$  K (0°C),  $p_2 = 101,325$  kPa. W przypadku większości ogniw paliwowych, które mogą być wykorzystywane w rozproszonych systemach dystrybucji energii (ogniwa PEM i SOFC), podanie na nie gazu ziemnego o dość wysokiej zawartości siarki, ale zgodnej jeszcze z wymaganiami omawianej normy, przypuszczalnie spowodowałoby nieodwracalne zatrucie i uszkodzenie takiego ogniwa. Konieczne jest więc odpowiednie oczyszczenie gazu zasilającego ogniwo.

W przypadku ogniw paliwowych o dużej, a czasem także i średniej mocy chętnie wykorzystuje się proces hydroodsiarczania (HDS – *Hydrodesulfurization*) [11]. Jest to proces kilkuetapowy. W pierwszym etapie następuje uwodornienie organicznych związków siarki zawartych w gazie. Proces prowadzi się w podwyższonej temperaturze, zwykle od ok. 300°C do 450°C, w obecności katalizatorów, np. z tlenków kobaltu i niklu (CoMo) lub opartych na tlenkach niklu i molibdenu (NiMo). Siarkowódór usuwany jest następnie z gazu w reakcji chemicznej z tlenkiem cynku lub glinu.

Jest to proces skuteczny, jednak w przypadku ogniw stacjonarnych małej mocy powodujący szereg utrudnień technologicznych (prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze, konieczność dysponowania strumieniem gazu wodorowego), a bez uwodornienia związków siarki nie będzie możliwe ich pełne usunięcie przy użyciu np. tlenku cynku.

Dla paliw gazowych niezbyt mocno zasiarczonych, zawierających niewielkie ładunki siarki, często dla dokładnego oczyszczenia stosuje się metody adsorpcyjne.

W przypadku instalacji przemysłowych stosuje się zwykle procesy cykliczne, polegające na okresowym pochłanianiu zanieczyszczeń przez złożę, a następnie jego regeneracji. Natomiast dla małych układów, jak np. w jednostkach ogniw paliwowych przeznaczonych dla odbiorców domowych, byłoby to niepraktyczne. Wykorzystuje się w nich na ogół sorbenty stałe; zwykle są to węgle aktywne, sorbenty węglowe i zeolity, umieszczone w specjalnych filtrach podlegających okresowej wymianie przez dostawcę urządzenia. Do niedawna w procesach adsorpcyjnych odsiarczania gazu ziemnego przeznaczonego do zasilania ogniw paliwowych najczęściej stosowano węgle aktywne, impregnowane różnymi związkami lub nieimpregnowane, ale w ostatnich latach wprowadzono szerzej również sorbenty zeolitowe (glinokrzemianowe), chociaż nie wszystkie interesujące prace zakończyły się już uruchomieniem produkcji przemysłowej [2, 5, 9].

Według najnowszych zaleceń prezentowanych w literaturze fachowej [3, 9, 11, 16] dla ogniw paliwowych wrażliwych na siarkę wskazane jest oczyszczenie paliwa wodorowego do zawartości związków siarki poniżej 0,1 ppm (100 ppb).

Bardzo ważnym zanieczyszczeniem z punktu widzenia ogniw z membraną polimerową jest tlenek węgla. Zatrzuwa on elektrody ogniwa, w szczególności katalizatory platynowe [3], poprzez adsorpcję na miejscach aktywnych katalizatora, co powoduje zmniejszenie liczby miejsc aktywnych dostępnych do adsorpcji wodoru i jego utleniania.

Odporność danego ogniwa z membraną polimerową, podobnie jak np. odporność ogniw stałotlenkowych na zatrucie tlenkiem węgla, jest sprawą indywidualną. Jest to zależne od budowy ogniwa i warunków jego eksploatacji. Ogniwa te mogą być bardziej lub mniej odporne na zatrucie CO, ale zasadniczo wszystkie ogniwa tego typu nie tolerują wysokich stężeń tlenku węgla w paliwie. W ostatnich kilku latach wiele firm, m.in. znana amerykańska firma Plug Power Corporation, prowadzi i prowadzi nadal badania mające na celu opracowanie ogniwa polimerowego, tzw. wysokotemperaturowego, pracującego w temperaturze zbliżonej do 200°C, zdecydowanie bardziej odpornego na zatrucie tlenkiem węgla, nawet przy jego wysokich stężeniach [13].

Do niedawna przyjmowano, że dla ogniwa polimerowego typu PEM bezpiecznym poziomem stężenia CO w gazie paliwowym jest 10 ppm [9, 10, 11, 12, 16, 18, 20, 24]. Do tego dostosowywano poziom wymagań dla układów przetwarzania i doczyszczania gazu paliwowego. Natomiast prowadzone w ciągu ostatnich kilku lat badania, m.in. przez Air Liquide [3], wskazują, że tolerancja niektórych

ogniw na obecność tlenku węgla może być zdecydowanie bardziej ograniczona. Stwierdzono bowiem, że już przy stężeniu 0,52 ppm CO obserwowano spadek napięcia ogniwa o ponad 20%, od około 0,68 V do około 0,52 V. Przy stężeniu 4,5 ppm CO spadek napięcia był około dwukrotny, zaś podanie na ogniwo gazu zawierającego 9 ppm tlenku węgla spowodowało zatrucie ogniwa już po około trzech godzinach pracy. Na szczęście jednak zatrucie tlenkiem węgla przy niezbyt wysokich jego stężeniach w paliwie gazowym jest odwracalne, tzn. po podaniu na ogniwo czystego wodoru lub gazu wodorowego otrzymywanego w procesie konwersji paliwa węglowodorowego niezawierającego tego zanieczyszczenia udaje się powrócić do parametrów pracy ogniwa zbliżonych do tych sprzed momentu zatrucia.

Do usuwania tlenku węgla z gazu odprowadzanego z reformera w ogniwach małej mocy stosuje się zwykle dwie podstawowe metody: konwersję tlenku węgla parą wodną, w której otrzymuje się dwutlenek węgla i wodor, co dodatkowo poprawia odzysk wodoru w procesie (tzw. reaktory WGS – *Water Gas Shift Reaction*), oraz metodę selektywnego utleniania tlenku węgla przy dodatku niewielkiej ilości powietrza w obecności katalizatora (PPO – *Preferential Partial Oxidation*).

Stwierdzono także, że dla niektórych ogniw paliwowych typu PEM zagrożeniem mogą być nawet niewielkie stężenia amoniaku, nawet na poziomie ppm. Niekorzystny wpływ jonów amonowych  $\text{NH}_4^+$  na ogniwo paliwowe wynika z zastępowania przez te jony protonów  $\text{H}^+$  na powierzchniowej warstwie katalizatora oraz wbudowywanie się ich w warstwę membrany polimerowej.

Niekorzystny wpływ na pracę ogniwa wykazują też gazy obojętne, np. azot i argon, co wynika jednak z rozcieńczenia reagentów, a nie z zatrucia katalizatora. Przy wysokich stężeniach wpływ ten jest jednak jeszcze bardziej niekorzystny, niż wynikałoby to z zasad termodynamiki. Obecność w gazach odprowadzanych z reformera wysokich stężeń dwutlenku węgla, rzędu 20÷60%, wpływa niekorzystnie na napięcie ogniwa, nawet w nieco wyższym stopniu, niż wynikałoby to tylko z obecności gazów obojętnych – spadek ten w tym przypadku był wyższy o około 15÷20 mV [3].

Tlenek węgla nie wpływa niekorzystnie na pracę ogniw typu SOFC, gdyż jest on po prostu paliwem dla tego ogniwa. Obecność w paliwie gazowym gazów obojętnych, w tym np. azotu i dwutlenku węgla, w dużych stężeniach wpływa jednak na pogorszenie warunków pracy i na osiągnięcia takiego ogniwa, ale w sposób umiarkowany, wynikający z obniżenia stężenia reagentów w mieszaninie gazowej.

Niekorzystny wpływ na pracę ogniwa stałotlenkowego mogą wywierać nadmiernie wysokie stężenia innych składników, np. wyższych węglowodorów, związków aromatycznych czy węglowodorów nienasyconych. Zwiększa to obciążenie reformera (jeśli jest on wbudowany w układ ogniwa), a szczególnie niekorzystny wpływ na jego pracę może mieć obecność wyższych stężeń węglowodorów nienasyconych, gdyż powoduje to przyspieszone wytwarzanie się osadu węglowego (sadzy) w reaktorze, zwłaszcza przy zbyt niskich stężeniach pary wodnej w mieszaninie reakcyjnej (zbyt niski stosunek  $H_2O/C$ ).

Powyższe omówienie wskazuje na to, że w niektórych przypadkach już nawet niewielkie stężenia wybranych zanieczyszczeń gazowych, np. tlenku węgla, siarkowodoru (ogólnie: związków siarki), amoniaku, mogą niekorzystnie wpływać na pracę poszczególnych rodzajów ogniw paliwowych, nawet przy stężeniach na poziomie 1 ppm lub nieco niższym. Po to aby unikać opisywanych tu trudności przy określaniu jakości wodoru, który mógłby być stosowany do zasilania ogniw paliwowych, w projekcie normy międzynarodowej ISO dla wodoru stosowanego jako paliwo dla ogniw paliwowych typu PEM przyjęto następujące, bardzo restrykcyjne ograniczenia podane w tablicy 1 [13].

Są to wymagania bardzo ostre, które prawdopodobnie będą trudne do spełnienia przy reformowaniu gazu ziemnego w przypadku jednostek ogniw paliwowych małej mocy, przeznaczonych do użytku domowego, a więc w przypadku energetyki rozproszonej. Zapewne będzie to natomiast łatwiejsze do spełnienia w przypadku dużych instalacji przemysłowych do produkcji wodoru, gdzie najczęściej będzie wytwarzane paliwo wodorowe dla ogniw paliwowych wykorzystywanych w motoryzacji.

Tablica 1. Dopuszczalne stężenia wybranych zanieczyszczeń w projekcie normy ISO dla paliwa wodorowego przeznaczonego do zasilania ogniw paliwowych z membraną protonowymienną w pojazdach drogowych [13]

Zanieczyszczenie	Stężenie [ppm, mol/mol]
Gazy całkowite, suma, poza wodorem	100
Hel, azot, argon, suma	100
Dwutlenek węgla	2
Tlenek węgla	0,2
Siarka całkowita	0,004
Amoniak	0,1

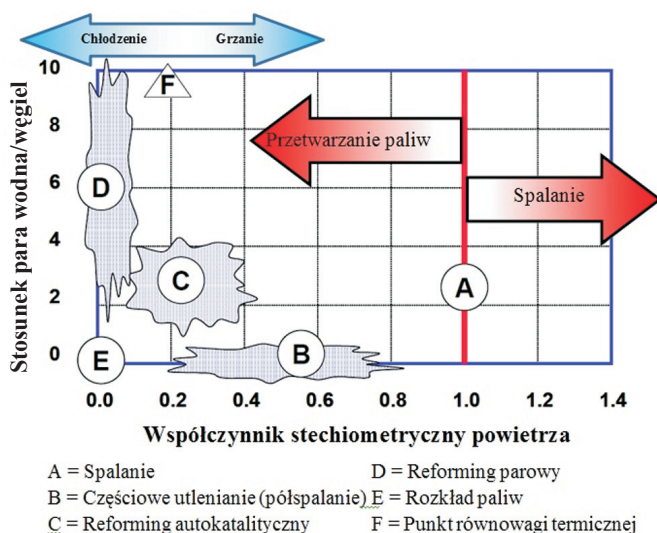
### Metody wytwarzania paliwa wodorowego z gazu ziemnego dla stacjonarnych ogniw paliwowych małej mocy

Jak wspomniano wcześniej, dla jednego z ważniejszych zapewne w przyszłości rodzajów zastosowań ogniw paliwowych, tj. w energetyce rozproszonej, przy wytwarzaniu energii elektrycznej i zwykle także ciepła (układy kogeneracyjne) w sektorze odbiorców domowych mogą być stosowane dwa typy ogniw: z membraną polimerową (protonowymienną) oraz ogniwa ceramiczne (stałotlenkowe) [1, 6, 7, 9, 10, 11, 16, 18, 22]. Wymagania obu tych typów ogniw co do właściwości paliwa wodorowego są różne. W przypadku ogniw typu PEM stosowanie reformingu (konwersji, przetwarzania) paliwa węglowodorowego jest konieczne, natomiast w przypadku ogniw typu SOFC tzw. wstępny reforming paliwa węglowodorowego może poprawić warunki pracy ogniwa, zwiększyć jego wydajność. Natomiast przy odpowiednio dobrych właściwościach katalitycznych elementów ogniwa i odpowiednio wysokiej temperaturze pracy ogniwa (prawie zawsze, jak dotąd, jest to temperatura wynosząca co najmniej  $750^{\circ}C$ , a nawet sięgająca około  $1100^{\circ}C$ ) reforming wstępny może nie być konieczny. Dlatego zagadnienie przetworzenia paliwa węglowodorowego (gazu ziemnego) w paliwo wodorowe (tzw. reformat) zostało omówione oddzielnie dla obu tych typów ogniw.

Rodzaj zastosowanej metody konwersji paliwa węglowodorowego zależy nie tylko od typu ogniwa, ale także od wielkości ogniwa i jego przeznaczenia. Dla instalacji przemysłowych jest to w zdecydowanej większości tzw. reforming parowy – *Steam Reforming*, tzn. katalityczna reakcja węglowodorów (głównie metanu) z parą wodną w podwyższonej temperaturze, zwykle powyżej  $750^{\circ}C$ . I tak np. według dostępnych danych w USA ponad 90% wodoru wytwarzanego z gazu ziemnego jest wytwarzane właśnie w ten sposób. Natomiast w przypadku układów (reformerów) małej mocy sytuacja nie jest już tak bardzo jednoznaczna, chociaż także i w tym przypadku reforming parowy stosowany jest często. W wielu konstrukcjach ogniw omawianej wielkości (do 10 kW mocy elektrycznej) stosuje się częściowe katalityczne utlenianie paliwa, tzw. CPO – *Catalytic Partial Oxidation*. Czasem stosowane jest połączenie tych dwóch procesów w procesie autotermicznym (*Autothermal Reforming*), przy niewielkim dodatku pary wodnej, zwykle wyraźnie niższym niż w przypadku częściowego utleniania (półspalania) paliwa [9, 10, 11, 16].

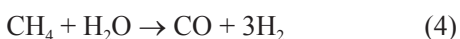
Dla łatwiejszego zobrazowania poszczególnych rodzajów technologii przetwarzania paliw węglowodorowych i charakteryzujących je zakresów podstawowych parame-

trów przedstawiono według [23] na wykresie (rysunek 2) w układzie współczynnik stechiometryczny powietrza (tlen) – stosunek para wodna/węgiel. Współczynnik stechiometryczny powietrza odniesiony jest do stechiometrycznej ilości tlenu niezbędnej do całkowitego spalania paliwa, przy spalaniu określany jako  $\lambda$  – współczynnik nadmiaru lub niedomiaru powietrza. Przy spalaniu paliwa ze stechiometrycznie dobraną ilością powietrza wartość pierwszego współczynnika wynosi 1, a przy stechiometrycznym stosunku ilości pary wodnej do węgla (w metanie) to właśnie ten drugi współczynnik ( $H_2O/C$ ) wynosi 1 i jedynymi produktami konwersji metanu są w tym przypadku tlenek węgla i wodór, zgodnie z reakcją (4). Na rysunku zaznaczono obszary spalania i przetwarzania (konwersji) metanu oraz obszary przewagi reakcji egzotermicznych (ogrzewanie się reagentów) i endotermicznych (chłodzenie).

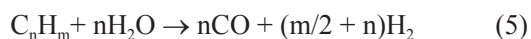


Rys. 2. Schematyczne przedstawienie wariantów prowadzenia konwersji gazu ziemnego [23]

Podstawowe reakcje konwersji parowej metanu i wyższych węglowodorów parą wodną (*Steam Reforming*) są reakcjami silnie endotermicznymi, a do ich przebiegu konieczne jest dostarczenie ciepła z zewnątrz [6, 9, 10, 11, 16].



$$\Delta H_0, 298K = +206 \text{ kJ/mol}$$

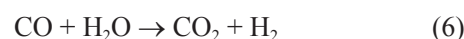


gdzie:  $\Delta H_0, 298 \text{ K}$  jest efektem cieplnym reakcji (entalpia) w warunkach standardowych.

Zwykle wytwarzane jest ono przy spalaniu gazu odlotowego z anody ogniwa (tzw. gazu anodowego), gdyż w praktyce w ogniwie paliwowym w samym procesie

elektrochemicznym zachodzącym w ogniwie nie następuje wykorzystanie całości paliwa, tzn. stopień wykorzystania paliwa jest niższy od 1. Wynika to z konieczności uzyskania możliwie szybkiego przebiegu reakcji przy utrzymaniu pewnego optymalnego nadmiaru substratów. Stosuje się do tego celu czasem nawet bardzo rozbudowane układy odzysku ciepła w postaci wymienników przeponowych. Właściwe rozwiązanie gospodarki cieplnej w ogniwach ma bardzo istotne znaczenie dla jego właściwej, efektywnej pracy. Czasami, jeśli jest to konieczne, można stosować spalanie części strumienia paliwa węglowodorowego zasilającego ogniwo.

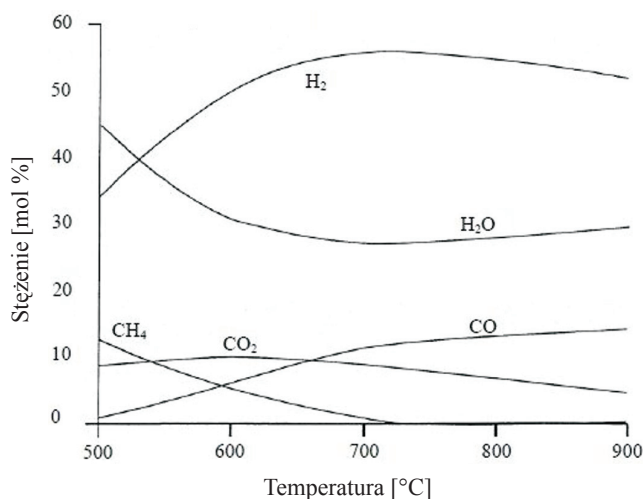
Trzecią reakcją zachodzącą w reformerze jest konwersja parowa tlenku węgla:



$$\Delta H_0, 298 \text{ K} = -41 \text{ kJ/mol}$$

Jest to z kolei reakcja egzotermiczna, przebiegająca z wydzielaniem ciepła, pozwalająca na częściowe usunięcie tlenu węgla z gazu odbieranego z reformera i zwiększenie stężenia wodoru, co jest korzystne, a nawet niezbędne, w przypadku ogniwa PEM, dla jego eksploatacji.

Na rysunku 3 przedstawiono stężenie poszczególnych produktów reakcji reformowania metanu dla różnych temperatur reakcji [3].



Rys. 3. Zależność stężenia poszczególnych produktów w reakcji reformowania metanu od temperatury procesu [16]

Z wykresu wynika, że najwyższe stężenia wodoru w mieszaninie poreakcyjnej uzyskuje się przy temperaturach rzędu 700÷800°C, przy prawie całkowitym przereagowaniu metanu i niestety dość wysokim, kilkunastoprocentowym stężeniu tlenku węgla. W wysokich temperaturach przedstawione powyżej reakcje (zwłaszcza w obecności katalizatora, zwykle jest to katalizator niklowy) przebiegają

szybko, dlatego przy odpowiednim doborze parametrów procesu, a przede wszystkim zapewnieniu odpowiedniej gospodarki cieplnej w ogniwie, reformer paliwa węglowodorowego nie musi być duży.

Rzeczywisty skład gazu opuszczającego reformer jest zależny od temperatury panującej w reaktorze (a właściwie temperatury wylotowej gazów z reaktora), panującego w nim ciśnienia (zwykle dla ogniw małej mocy jest to ciśnienie zbliżone do ciśnienia atmosferycznego), składu paliwa gazowego zasilającego reformer oraz stosunku ilości pary wodnej do węgla zawartego w paliwie.

Zwykle proces reformingu parowego [9, 10, 11, 16] prowadzony jest w następujący sposób: paliwo gazowe jest podgrzewane wstępnie w podgrzewaczu, odbierając ciepło od gazów odlotowych, a później mieszane jest w reformerze z przegrzaną parą wodną, która powstaje w wyniku odparowania wody, a następnie podgrzania powstałej pary nasyconej. Zwykle stosunek masy pary wodnej do węgla w reformerach gazu ziemnego jest zbliżony do wielkości 2,5:1, ale producenci ogniw paliwowych (i reformerów) starają się zmniejszyć ten stosunek, dążąc do poprawienia efektywności procesu poprzez obniżenie ilości energii zużywanej na odparowanie wody i podgrzanie wytworzonej pary. Nadmiar pary wodnej sprzyja przesunięciu się równowagi procesu w kierunku tworzenia się wodoru, ale jeszcze ważniejszą funkcją pary wodnej w procesie jest zapobieganie tworzeniu się osadu węglowego (sadzy) w reaktorze. Jest to jeden z najlepszych sposobów wyeliminowania możliwości zakoksovania się złoża katalizatora, ponieważ w przeciwnym razie przy zbyt małym dodatku pary wodnej na katalizatorze może wydzielać się sadza (węgiel w postaci pierwiastkowej), co może być bardzo niekorzystne, a nawet groźne dla pracy reformera. W takiej sytuacji może dojść do nadmiernego zmniejszenia się przepływu gazu przez reaktor, a nawet jego zablokowania i dopływ paliwa węglowodorowego do ogniwa zostanie przerwany. Natomiast przy niezbyt ostrożnej próbie regeneracji złoża powietrzem (wypalanie sadzy ze złoża) może dojść do jego przegrzania się i całkowitej utraty drożności. Przy niewłaściwej regulacji procesu jest to niestety zagrożenie całkiem realne. Zdecydowanie większe prawdopodobieństwo wystąpienia takich problemów istnieje przy utlenianiu katalitycznym paliwa – bez stosowania dodatku pary wodnej.

Oprócz tradycyjnych katalizatorów niklowych w procesie można stosować również inne metale, np. kobalt i metale szlachetne, ale są one od niklu zdecydowanie droższe. Reforming parowy w wysokich temperaturach może być prowadzony również bezkatalitycznie, jednak

z reguły stosuje się katalizator aby obniżyć temperaturę procesu, przyspieszyć jego przebieg i zmniejszyć stężenie tlenku węgla w gazach poreakcyjnych. Reforming parowy pozwala na uzyskanie wyższych stężeń wodoru w reformacie, nawet powyżej 50%. Przy zastosowaniu metody utleniania katalitycznego z powietrzem stężenia wodoru są wyraźnie niższe chociażby z tego względu, że następuje tu rozcieńczenie gazów poreakcyjnych azotem z powietrza.

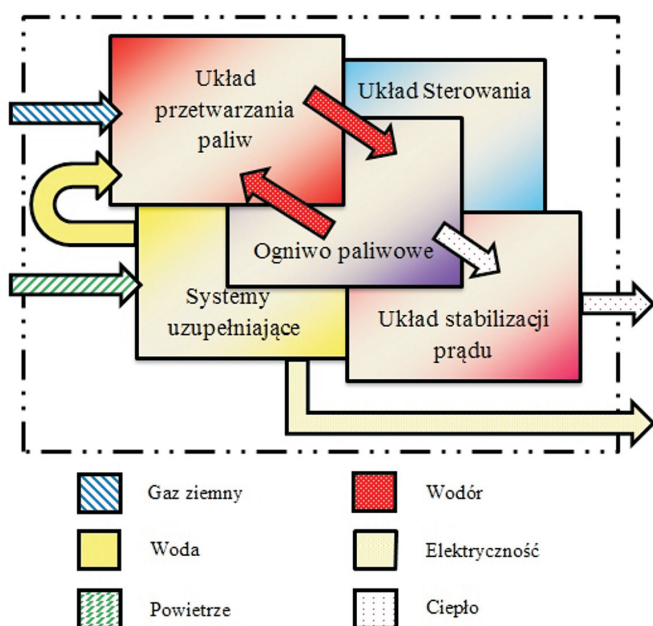
Drugim procesem stosowanym w małych reformerach gazu ziemnego jest częściowe utlenianie (*Partial Oxidation*), określane też czasem w języku polskim jako tzw. półspalanie metanu (gazu ziemnego). Jest to częściowe spalanie paliwa przy niedomiarze powietrza (współczynnik  $\lambda$  znacznie mniejszy od 1). Jest to proces egzotermiczny, pozwalający na uzyskanie odpowiednio wysokiej temperatury reagentów. Dla małych jednostek z reguły stosuje się w tym przypadku układy katalityczne, pozwalające na obniżenie temperatury procesu, a dzięki temu zmniejszenie strat ciepła do otoczenia, przede wszystkim jednak dające możliwość użycia do budowy ogniwa materiałów o niższej odporności cieplnej, więc tańszych i wolniej ulegających degradacji w wysokich temperaturach.

Dla zwiększenia wydajności metody stosuje się wprowadzanie do układu pewnej ilości pary wodnej, co wpływa korzystnie na uzysk wodoru i obniżenie temperatury reakcji, przesuując równowagę w kierunku zmniejszenia się stężenia tlenku węgla w gazach poreakcyjnych. Zapobiega to też nadmiernemu przegrzewaniu się układu, które mogłoby nastąpić przy zbyt dużym stosunku tlenu z powietrza do węgla zawartego w paliwie.

Właśnie takim szczególnym wariantem połączenia procesu częściowego utleniania (z niedomiarem powietrza) paliwa z procesem częściowego reformingu parowego jest metoda reformingu autotermicznego (*Autothermal Reforming*), w którym ilość ciepła wydzielona w układzie (reakcja utleniania) jest dokładnie zrównoważona z ilością ciepła niezbędną do prowadzenia reformingu węglowodorów. Pozwala to częściowo uniknąć problemów z koniecznością stosowania rozbudowanego układu przepływowych wymienników ciepła. Proces prowadzony jest w obecności katalizatora, dzięki czemu przyspiesza się przebieg reakcji, przy utrzymaniu odpowiedniej równowagi pomiędzy głównymi reakcjami (utleniania i konwersji parowej metanu). Zastosowanie reformingu autotermicznego pozwala na uzyskanie krótszego czasu reakcji na zmianę zapotrzebowania na paliwo gazowe ze strony ogniwa, krótszy jest czas jego uruchomienia, chociaż przy ogniwach stacjonarnych, inaczej niż ma to miejsce przy zastosowaniu ogniw paliwowych w motoryzacji, nie ma to już tak kluczowego znaczenia. Przy właściwym

prowadzeniu procesu można uzyskać względnie wysokie stężenie wodoru w reformerze, jednak z drugiej strony przy zakłóceniach w prawidłowym przebiegu procesu może dojść do przegrzania się układu, zasadowienia się (zakoksovania) katalizatora i w efekcie uszkodzenia urządzenia.

Układ przetwarzania (konwersji, reformowania) paliwa jest jednym z bardziej istotnych (oprócz samego stosu ogniwi paliwowych) elementów układu ogniwi paliwowych zasilanych paliwami węglowodorowymi. Na rysunku 4 przedstawiono za publikacją [23], w sposób poglądowy,

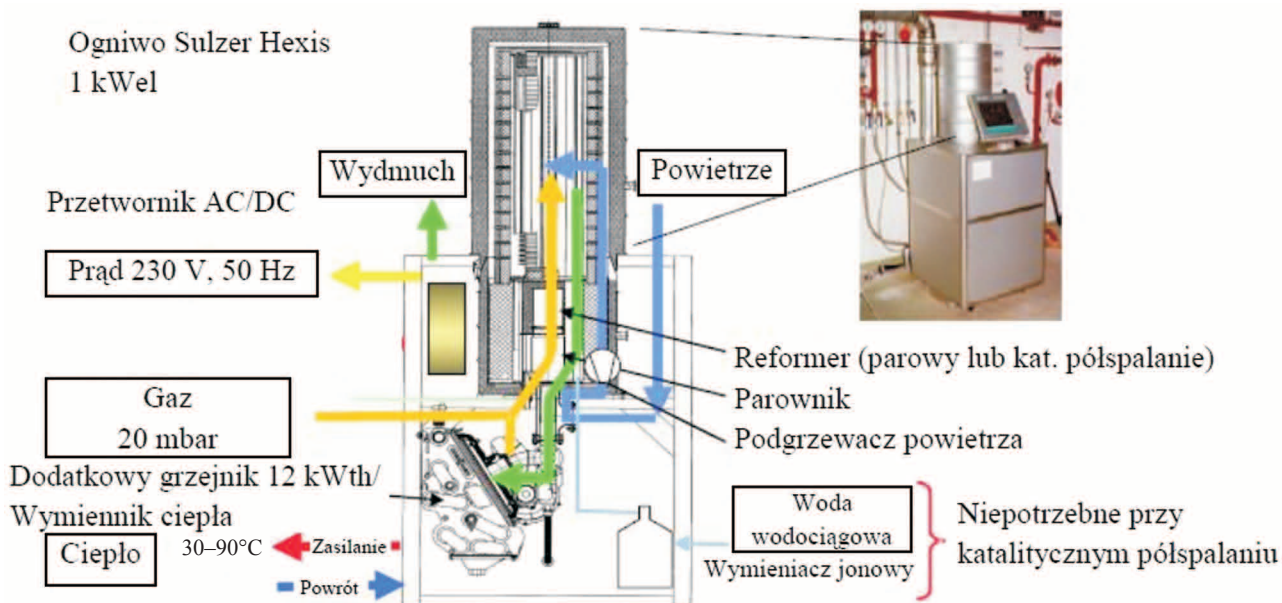


Rys. 4. Schemat połączeń funkcjonalnych elementów składowych ogniwa paliwowego [23]

schemat wzajemnego powiązania poszczególnych układów całego systemu ogniwa paliwowego i przepływów poszczególnych strumieni gazów, prądu elektrycznego i ciepła.

W aktualnie konstruowanych urządzeniach przeznaczonych do użytku stosuje się różne metody konwersji paliwa węglowodorowego: może to być zarówno reforming parowy, jak i częściowe utlenianie katalityczne albo reforming autotermiczny. Niektóre z firm, np. zajmująca się ogniwami od ponad 20 lat szwajcarska firma Hexis, występująca wcześniej jako Sulzer Hexis, stosowały w różnych okresach swojej działalności dwa różne rozwiązania, co przedstawiono schematycznie na rysunku 5 [8].

Na rysunku 5 widoczne są poszczególne elementy układu konwersji paliwa: reformer – wariantowo: parowy lub z zastosowaniem częściowego utleniania katalitycznego – oraz, w przypadku reformera parowego, dodatkowo: wymiennik jonowy i odparownik (wody), które nie są potrzebne przy zastosowaniu metody częściowego utleniania katalitycznego. W układzie ogniwa HXS 1000 Premiere zastosowano reforming parowy, natomiast w testowanym prototypie ogniwa o nazwie Galileo wbudowano reformer typu CPO. Na rysunku pokazano również inne główne układy całej jednostki ogniwi paliwowych, w tym dodatkowy grzejnik wody o mocy 12 kW, zasilany także gazem ziemnym, wykorzystywany do ogrzewania pomieszczeń, gdyż układ ten ma stanowić układ kogeneracyjny dostarczający jednocześnie energię elektryczną i ciepło dla odbiorcy domowego. Z przedstawionego schematu wynika, że omawiany układ może wykorzystywać niemal zamiennie oba omawiane wcześniej rodzaje reformera.



Rys. 5. Układ konwersji paliwa w ogniwie HXS 1000 Premiere na tle schematu funkcjonalnego całego układu [8]



Tablica 2. Skład reformatu z ogniwa HXS 1000 Premiere [8]

Składnik [% V/V]	Reforming parowy H <sub>2</sub> O/C = 2 temp. 700°C	Częściowe utlenianie katalityczne $\lambda = 0,25$ temp. 800°C
H <sub>2</sub>	64	39
CO	14	18
CO <sub>2</sub>	6	1
CH <sub>4</sub>	2	1
H <sub>2</sub> O	13	2
N <sub>2</sub>	1	39

Wyniki zastosowania alternatywnie reformingu parowego i częściowego utleniania katalitycznego przedstawiono w tablicy 2 [8].

Z powyższego zestawienia danych wynika, że w tym rozwiązaniu zdecydowanie bardziej korzystne (ze względu na uzysk wodoru) jest zastosowanie reformingu parowego, chociażby z tego względu, że nie następuje rozcieńczenie gazów poreakcyjnych azotem z powietrza.

Jednym z wiodących obecnie krajów w dziedzinie komercjalizacji ogniwi paliwowych jest Japonia. Jest ona bardzo zaawansowana w dziedzinie produkcji, ale jeszcze nie na skalę wielkoseryjną, a głównie w prowadzeniu kolejnych badań użytkowych, także w grupie bardzo licznych już użytkowników domowych udoskonalonych wersji urządzeń, małych ogniwi paliwowych zasilanych gazem ziemnym o mocach rzędu 0,6÷1,5 kW. Tak małe moce wynikają z małego zapotrzebowania na prąd i ciepło typowego domu japońskiego, które jest niższe niż ma to miejsce w Europie i znacznie niższe niż w Ameryce Północnej. W Japonii, co szczególnie interesujące, w badania i rozwój technologii ogniwi paliwowych, a przede wszystkim reformowanie gazowych paliw węglowodorowych, szeroko zaangażowane są znane miejscowe firmy gazownicze, m.in. Tokyo Gas i Osaka Gas. Notują one bardzo ciekawe osiągnięcia w tej dziedzinie. Na rysunku 6 przedstawiono widok reformera firmy Osaka Gas dla ogniwa paliwowego o mocy elektrycznej 1 kW [21].

Wszystkie elementy zarówno reaktora reformera, jak i wymienników ciepła są wykonane z wytłaczanych blach, co obniżyło koszty budowy urządzenia. Osiągnięto założoną sprawność cieplną urządzenia na poziomie 82% (w odniesieniu do ciepła spalania gazu), przy założonej wydajności (odpowiadającej mocy elektrycznej ogniwa paliwowego 1 kW) i przy wyjątkowo niskim stężeniu tlenku węgla w reformacie: poniżej 1 ppm. Wymiary reformera są stosunkowo niewielkie: 28 cm × 44 cm × 39,5 cm (szerokość × głębokość × wysokość). Bardzo korzystny jest również skład gazu reformowanego, co przedstawiono w tablicy 3.



Rys. 6. Reformer parowy gazu ziemnego firmy Osaka Gas [21]

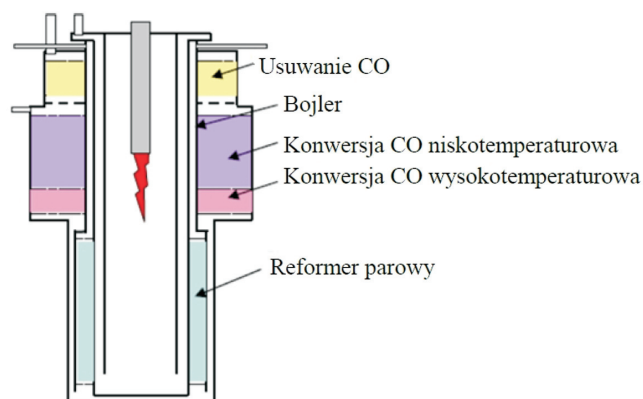
Tablica 3. Skład gazu wodorowego uzyskiwanego w reformerze firmy Osaka Gas (reforming parowy) [21]

Składnik	Stężenie
H <sub>2</sub>	75,5%
CO <sub>2</sub>	20,1%
CH <sub>4</sub>	1,5%
CO	0,8 ppm
N <sub>2</sub>	2,9%

Pozwala to na zapewnienie bardzo korzystnych warunków pracy ogniwa z membraną polimerową. W badaniach stwierdzono, że również sam układ reformingu gazu ziemnego nie wykazywał jakichkolwiek oznak degradacji czy pogorszenia sprawności termicznej po ponad 26 000 godzin pracy oraz ponad 2300 uruchomieniach i wyłączeniach z ruchu ogniwa paliwowego.

Innym ciekawym urządzeniem jest parowy reformer produkcji konkurencyjnej firmy Tokyo Gas, prezentowany na konferencji IGRC w Paryżu w 2008 r., charakteryzujący się niewielkimi wymiarami (średnica: 200 mm, wysokość: 600 mm) i niewielką objętością (19 litrów) [14]. Reformer współpracuje z ogniwnem paliwowym o mocy elektrycznej 1 kW, osiąga także wysoką sprawność cieplną 83% (w odniesieniu do ciepła spalania). Reformer ma współpracować z ogniwnem paliwowym w sposób niezawodny przez 10 lat. Przewiduje się, że w tym czasie cały układ będzie pracować przez 40 000 godzin i może podlegać procedurze uruchomienia i wyłączenia z ruchu ok. 4000 razy. Autorzy konstrukcji spodziewają się, że urządzenie sprosta tym wyzwaniom. Testy ogniwi paliwowych firmy Tokyo Gas prowadzone w ramach szeroko zakrojonego testu pilotażowego ENE FARM rozpoczęto w Japonii w 2005 r. Jednym z osiągnięć tej firmy jest zapewnienie bardzo dobrego odsiarczenia gazu ziemnego, zapewniającego bezpieczną

pracę układów katalitycznych ogniwa i reformera. Schemat tego reformera pokazano na rysunku 7.

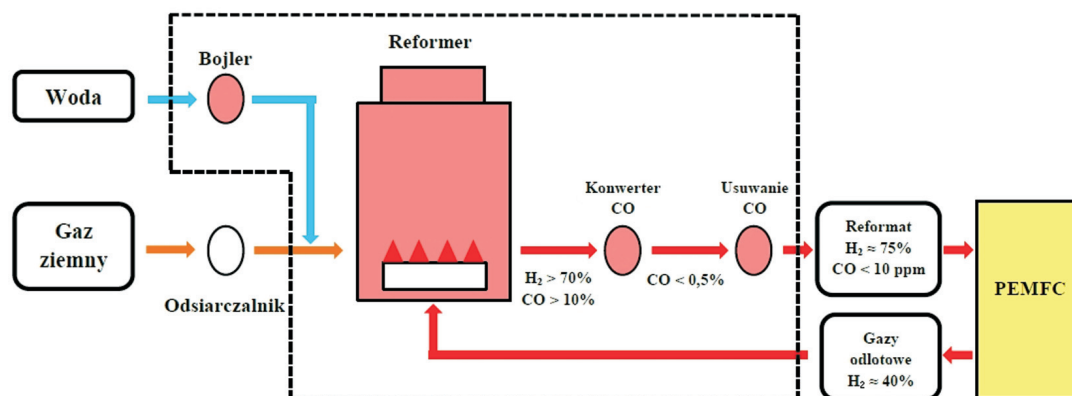


Rys. 7. Schemat reformera gazu ziemnego firmy Tokyo Gas [14]

Gazy reakcyjne przepływają kolejno przez warstwę katalizatora, w której przebiega reakcja reformingu parowego, następnie warstwę katalizatora odpowiadającego za wysokotemperaturową konwersję tlenku węgla oraz katalizatora niskotemperaturowego, a końcowe usuwanie tlenku węgla z gazu reformowanego jest prowadzone na najwyższej umieszczonej warstwie katalizatora. Typy poszczególnych katalizatorów przedstawiono w tabelicy 4.

Tabela 4. Typy katalizatorów i temperatury pracy poszczególnych warstw katalizatorów w zależności od pełniwanej funkcji [14]

	Typ katalizatora	Temperatura pracy [°C]
Katalizator reformingu parowego	rutenowy	650÷700
Katalizator konwersji parowej tlenku węgla	żelazowo-chromowy	350÷450
Katalizator konwersji niskotemperaturowej tlenku węgla	miedziowo-cynkowy	200÷300
Katalizator usuwania tlenku węgla	miedziowy	150÷200



Rys. 8. Schemat budowy całego układu ogniwa paliwowego typu PEMFC, ze szczególnym uwzględnieniem układu przygotowania paliwa [14]

W omawianym układzie zastosowano bardziej efektywne, ale i droższe od niklowego katalizatory typu rutenowego (reforming parowy i usuwanie CO), tradycyjne katalizatory żelazowo-chromowe oraz miedziowo-cynkowe, do reakcji konwersji parowej tlenku węgla (reakcja gazu wodnego). Największym wyzwaniem dla firmy Tokyo Gas jest obniżenie kosztu wytwarzania tego urządzenia tak, aby nie przekraczał on 1/10 całego kosztu jednostki ogniw paliwowych.

Klasyczny schemat ideowy całej jednostki ogniw paliwowych, przy wyróżnieniu poszczególnych elementów reformera i układu oczyszczania gazu ziemnego oraz reformatu, pokazano na rysunku 8.

Jak wynika z przedstawionego wcześniej opisu, klasyczny układ reformingu parowego gazu ziemnego, przy odpowiednim zaprojektowaniu i wykonaniu takiego układu, pozwala na uzyskanie bardzo dobrych parametrów, chociaż jak widać z dokonanego wstępnego przeglądu, nie jest to jedyne rozwiązanie.

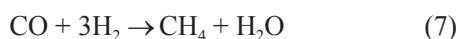
W każdym przypadku przetwarzania gazu ziemnego na paliwo wodorowe przeznaczone do zasilania ogniw paliwowych z membraną polimerową ważnym etapem procesu jest konwersja tlenku węgla. W niektórych odmianach tej technologii proces ten prowadzi się dwustopniowo, zwykle jednak przy zastosowaniu tradycyjnych katalizatorów: że-

lazowo-chromowego – do reakcji prowadzonej w wyższej temperaturze i miedziowego lub miedziowo-cynkowego – dla niższych temperatur pracy.

Końcowym etapem każdego procesu jest usuwanie resztkowych zawartości tlenku węgla, zwykle do stężenia poniżej 10 ppm, chociaż w najbardziej efektywnych rozwiązaniach nawet poniżej 1 ppm (omawiany reformer firmy Osaka Gas) [21].

Reakcje te mogą być prowadzone wariantowo trzema metodami:

- poprzez selektywne utlenianie tlenem z powietrza (zwykle z dodatkiem około 2% powietrza), przy wykorzystaniu katalizatora z grupy metali szlachetnych,
- poprzez metanizację tlenku węgla, tj. reakcję odwrotną do reakcji konwersji metanu parą wodną:



- z zastosowaniem dyfuzji przez membrany platynowo-palladowe, jednak jest to obecnie metoda zbyt droga dla tego typu zastosowań.

W praktyce najczęściej stosowana jest metoda selektywnego utleniania tlenku węgla powietrzem. Ważne jest jednak w tym przypadku zapewnienie bardzo dobrej regulacji procesu.

Wszystkie powyższe technologie [9, 10, 11, 12, 16, 18, 24] reformowania gazu ziemnego dotyczą wykorzystania otrzymanego w ten sposób paliwa wodorowego do zasilania ogniw paliwowych z membraną polimerową. W przypadku ogniw ceramicznych (stałotlenkowych) proces reformowania gazu ziemnego ma zdecydowanie mniejsze znaczenie, gdyż wiele ogniw paliwowych wykazuje odpowiednio silne działanie katalityczne w normalnych warunkach pracy. Są to ogniwa wysokotemperaturowe,

pracujące zwykle w temperaturze od 750°C (ostatnio prowadzono próby wprowadzenia ogniw ceramicznych średnotemperaturowych) do około 1100°C. Z reguły jednym z materiałów wykorzystywanych do budowy elementów ogniwa jest nikiel, który wykazuje w tych warunkach dobre własności katalityczne.

Dla przyspieszenia procesów elektrochemicznych przebiegających w ogniwie typu SOFC czasami stosuje się tzw. reformowanie wstępne paliwa, umożliwiające konwersję przede wszystkim wyższych węglowodorów obecnych w gazie ziemnym.

W przypadku ogniw wysokotemperaturowych, do jakich zaliczają się ogniwa stałotlenkowe, możliwe jest stosowanie tzw. reformingu wewnętrznego (*Internal Reforming*), co może być realizowane na dwa sposoby, poprzez:

- pośredni reforming wewnętrzny (*Indirect Internal Reforming*), gdy reformer metanu (z własnym katalizatorem) jest umieszczony tuż obok stosu ogniw paliwowych w bardzo dobrym kontakcie cieplnym z tą częścią ogniwa,
- bezpośredni reforming wewnętrzny (*Direct Internal Reforming*), gdy reformowanie paliwa węglowodorowego zachodzi wprost na anodzie ogniwa.

Oba te rozwiązania przynoszą dobre efekty, zwiększając sprawność ogniwa i obniżając koszty jego budowy oraz użytkowania.

W przypadku ogniw typu SOFC nie jest potrzebne usuwanie tlenku węgla z reformatu, gdyż tlenek węgla dla tego ogniwa jest, podobnie jak sam wodór, paliwem.

W każdym przypadku, a zwłaszcza w przypadku eksploatacji ogniw paliwowych typu SOFC o obniżonej temperaturze pracy, ważne jest m.in. dokładne odsiarczenie gazu ziemnego.

### Dobór metody wytwarzania z gazu ziemnego paliwa wodorowego do zasilania ogniw paliwowych małej mocy metodą reformowania

Na podstawie przedstawionego rozpoznania wydaje się, że optymalnym rozwiązaniem w przypadku ogniw typu PEM (z membraną polimerową) byłoby zastosowanie metody reformingu parowego (z wykorzystaniem w pierwszym etapie prac katalizatora niklowego) w połączeniu z dwoma następującymi etapami konwersji tlenku węgla: wysokotemperaturowym – z katalizatorem żelazowo-chromowym – oraz niskotemperaturowym – z wykorzystaniem katalizatora miedziowego bądź miedziowo-cynkowego. Końcowym etapem procesu powinno być katalityczne utlenianie tlenku węgla na katalizatorach platynowym lub palladowym z niewielkim dodatkiem powietrza. Wstęp-

nym etapem całego procesu powinno być bardzo dobre odsiarczenie gazu ziemnego, przy zastosowaniu odpowiednio dobranych sorbentów niskotemperaturowych, zależnie od: składu gazu poddawanego oczyszczaniu – w tym zawartości poszczególnych zanieczyszczeń siarkowych, wielkości strumienia gazu oraz niezbędnego stopnia oczyszczenia gazu.

W przypadku ogniwa typu SOFC decyzja o doborze typu reformera, a w zasadzie uzyskanie wcześniej odpowiedzi na pytanie, czy reformer taki byłby konieczny do zastosowania, byłaby uzależniona od zdolności reformowania paliwa węglowodorowego bezpośrednio na samej anodzie

ogniwa. Przy bardzo dobrych własnościach katalitycznych ogniwa nie będzie konieczne stosowanie dodatkowego reformera. W razie takiej potrzeby wydaje się uzasadnione zastosowanie reformera wstępnego zewnętrznego,

zwłaszcza gdy gaz ziemny zawiera dużo węglowodorów wyższych, bądź zastosowanie reformera wewnętrznego pośredniego, gdyby wskazane było reformowanie także samego metanu.

### Podsumowanie

Ogniwa paliwowe stanowią, według obecnej oceny, grupę jednych z najbardziej perspektywicznych urządzeń do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła przy wykorzystaniu paliw wodorowych oraz paliw węglowodorowych, gazowych i ciekłych.

W grupie ogniwi paliwowych jednym z wiodących rodzajów zastosowań tych urządzeń będzie wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła dla sektora odbiorców domowych w systemie energetyki rozproszonej. Według obecnej wiedzy podstawową rolę w tych urządzeniach będą odgrywały ogniwa z membraną polimerową (protonowymienną), typu PEMFC, oraz ogniwa stałotlenkowe (ceramiczne), typu SOFC.

Jednym z podstawowych źródeł wodoru dla ogniwi paliwowych jest obecnie i będzie zapewne w najbliższej przyszłości gaz ziemny.

Podstawowe znaczenie dla obu omawianych typów ogniwi ma odpowiednie odsiarczenie paliwa gazowego, przy czym szczególnie istotne znaczenie może ono mieć przy próbach wprowadzenia ogniwi ceramicznych średnotemperaturowych, szczególnie wrażliwych na zatrucie siarką. Można to osiągnąć przy zastosowaniu metod sorpcyjnych niskotemperaturowych bądź poprzez reakcję hydrodsiarczania.

Przy reformowaniu gazu ziemnego z przeznaczeniem wykorzystania wytworzonego paliwa wodorowego do zasilania ogniwa typu PEM proces powinien być prowadzony trzyetapowo, poprzez:

- reforming, według naszej oceny najlepiej poprzez reforming parowy paliwa gazowego,
- reakcję konwersji parowego powstałego tlenku węgla – do rozważenia jest prowadzenie tego procesu w sposób dwustopniowy (początkowo w temperaturze wyższej, a następnie w niższej),
- usuwanie resztkowych ilości tlenku węgla w gazach poreakcyjnych, np. na drodze jego selektywnego utleniania katalitycznego powietrzem.

W przypadku ogniwi ceramicznych (typu SOFC) wskazane jest najpierw zweryfikowanie własności katalitycznych ogniwa, w celu ustalenia, czy zastosowanie dodatkowego reformera będzie uzasadnione. Jeśli jest to konieczne, należałoby, zwłaszcza przy wysokiej zawartości wyższych węglowodorów w gazie ziemnym, zastosować reformer wstępny. W razie konieczności reformowania także metanu zawartego w gazie ziemnym należy rozważyć możliwość zastosowania reformera wewnętrznego pośredniego. W przypadku ogniwi typu SOFC nie jest potrzebne usuwanie tlenku węgla z gazu odbieranego z reformera.

### Literatura

- [1] Adamson K. A.: *Stationary Fuel Cells: An Overview*. Amsterdam, Elsevier, 2007.
- [2] Alptekin G., De Voss S., Dubovik M., Monroe J., Amalfitano R., Israelson G.: *Regenerable Sorbent for Natural Gas Desulfurization*. „Journal of Materials Engineering and Performance” 2006, vol. 15, no. 4, s. 433.
- [3] Besancon B. M., Hasanow V., Imbault-Lastapis R., Benesh R., Barrio M., Moelville M. J.: *Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells*. „International Journal of Hydrogen Energy” 2009, vol. 34, issue 5, s. 2350–2360.
- [4] Dayton D. C., Ratchiff M., Bain R.: *Fuel Cell Integration – A Study of the Impacts of Gas Quality and Impurities*. Milestone Completion Report. National Renewable Energy Laboratory, June 2001.
- [5] de Wild P. J., Nyqvist R. G., de Bruijn F. A., Stobbe E. R.: *Removal of sulphur – containing odorants from fuel gases for fuel cell – based combined heat and power application*. „Journal of Power Sources” 2006, vol. 159, s. 995–1004.
- [6] Demusiak G., Dzirba D., Warowny W.: *Rola gazu ziemnego w technologiach ogniwi paliwowych*. „Przemysł Chemiczny” 2005, nr 11, s. 808.
- [7] Demusiak G., Warowny W.: *Stacjonarne ogniwa paliwowe i ich zastosowanie w gospodarstwach domowych*. „Gaz Woda i Technika Sanitarna” 2005, nr 10, s. 10–15.
- [8] Doerk T., Raak H.: *Sulzer Hexis 1 kW SOFC Fuel Cell Cogeneration System Results of the Long-Term Field Tests*. International Gas Research Conference, Amsterdam 2001.
- [9] *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*. US Department of Energy, Morgantown, USA, 2004.
- [10] *Fuel Cell Technology Handbook*. Hoogers Gregor (ed.). Boca Raton, CRC Press, 2003.
- [11] *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications*. Vol. 1–4. Vielstich W. et al. (eds.). Hoboken, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [12] Hefner R. A. III: *The age of energy gases*. Int. J. Hydrogen Energy 2002, vol. 27, no. 1.

- [13] ISO/TC 197 N.352:2006 *Hydrogen fuel – product specification – part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles*.
- [14] Itsuki H., Fujiwara N., Koniya J., Fajiki H.: *Improvement of integrated fuel processor for PEFC CO-GEN*. International Gas Research Conference, Paryż 2008.
- [15] Kothari R., Buddhi D., Sawhney R. L.: *Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods*. „Renewable and Sustainable Energy Reviews” 2008, vol. 12, s. 553.
- [16] Larminie J., Dicks A.: *Fuel Cell Systems Explained*. New York, John Wiley & Sons, 2002.
- [17] Matsuzaki Y., Yasuda J.: *The poisoning effect of sulfur containing impurity gas on a SOFC anode. Part I. Dependence on temperature, time and impurity concentration*. „Solid State Ionics” 2000, vol. 132, no. 3–4, s. 261–269.
- [18] Poirier M. G., Sapundzhiev C.: *Catalytic Decomposition of Natural Gas to Hydrogen for Fuel Cell Applications*. Int. J. Hydrogen Energy 1997, vol. 22, s. 429.
- [19] Polska Norma PN-C-04753:2011 *Gaz ziemny. Jakość gazu dostarczanego odbiorcom z sieci rozdzielczej*.
- [20] Spiegel C.: *Designing and Building Fuel Cells*. New York, Mc Green Hill, 2007.
- [21] Tarnaka M.: *Development of Residential PEFC Cogeneration System in Osaka Gas*. World Gas Conference, Amsterdam 2006.
- [22] Warowny W., Demusiak G.: *Gaz ziemny w technologiach ogniw paliwowych*. Biblioteka Wiadomości Chemicznych „Ogniwa paliwowe. Nowe kierunki rozwoju”. Wrocław 2005.
- [23] Woods R. R., Cuzens J. E., Saint-Just J.: *Autothermal Reforming of Natural Gas a Key Technology for Fuel Cells*. International Gas Research Conference, Amsterdam 2001.
- [24] Zhao T. S., Krener K. D., van Nguyen T.: *Advances in Fuel Cells*. Amsterdam, Elsevier, 2007.



Mgr inż. Grzegorz DEMUSIAK – absolwent Instytutu Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej. Pracuje w Instytucie Nafty i Gazu, Oddział w Warszawie na stanowisku kierownika Zakładu Oczyszczania i Uzdatniania Paliw Gazowych. Specjalność – oczyszczanie i uzdatnianie paliw gazowych oraz procesy i technologie stosowane w przemyśle gazowniczym.