

Výskum separácie vodíka zo syntéznych plynov

Output: V5 - Získanie podkladov pre realizáciu prototypu separačného zariadenia

Project number: 09I03-03-V04-00647



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Okrajové podmienky rôznych separačných postupov pri čistení plynného vodíka, ich výhody, nevýhody, uplatnenie v laboratórnych a priemyselných podmienkach

Čistenie a separácia vodíka predstavujú významnú súčasť technologických procesov výroby vodíka zo syntézneho plynu, zemného plynu, biomasy, odpadových plynov a ďalších zdrojov. Produkt po reformingu, splyňovaní alebo iných procesoch výroby spravidla neobsahuje iba vodík, ale aj oxid uhličitý, oxid uhoľnatý, dusík, metán, vodnú paru a v závislosti od použitého technologického procesu aj ďalšie prímеси. Voľba vhodného separačného postupu preto závisí nielen od požadovanej čistoty výsledného vodíka, ale aj od zloženia vstupnej zmesi, tlaku, teploty, požadovaného prietoku, výťažnosti vodíka a energetickej a ekonomickej náročnosti procesu [1–4].

Jednotlivé separačné technológie využívajú rozdielne fyzikálne a chemické vlastnosti zložiek plynnej zmesi. Adsorpčné procesy využívajú rozdielnú afinitu jednotlivých plynov k povrchu adsorbentu, membránové procesy rozdielnú permeabilitu a selektivitu membrány, kryogénne procesy rozdiely v teplotách kondenzácie a varu a metalhydridové procesy schopnosť vybraných kovov a intermetalických zlúčenín reverzibilne absorbovať vodík do svojej kryštalickej štruktúry [1,5–8].

Pri návrhu systému na separáciu vodíka je potrebné rozlišovať medzi samotnou separáciou a finálnym čistením. Separácia môže predstavovať odstránenie hlavnej časti nežiaducich zložiek a zvýšenie koncentrácie vodíka, zatiaľ čo finálne čistenie je zamerané na dosiahnutie konkrétnej požadovanej čistoty produktu. Tá môže byť pri niektorých aplikáciách na úrovni viac ako 99,9 %, zatiaľ čo pri špeciálnych aplikáciách, napríklad pri vodíku určenom pre palivové články alebo niektoré chemické procesy, sú požadované ešte podstatne nižšie koncentrácie nežiaducich látok [2,4,9].

Pre návrh vhodnej technológie preto nie je rozhodujúca iba výsledná čistota vodíka. Rovnako dôležité sú vstupný tlak a teplota, zloženie vstupnej zmesi, koncentrácia vodíka, prítomnosť vody, CO, CO₂, H₂S a uhlíkovodíkov, prietok, požadovaná výťažnosť vodíka, tlak produktu a energetická náročnosť procesu.



Financované
Európskou uniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

1. Všeobecné okrajové podmienky separácie vodíka

Jednou zo základných okrajových podmienok každého separačného procesu je zloženie vstupnej plynnej zmesi. Syntézny plyn môže podľa použitého spôsobu výroby obsahovať významné množstvá H_2 , CO , CO_2 , CH_4 a N_2 . V niektorých prípadoch sú prítomné aj vodná para, H_2S , O_2 a ďalšie stopové látky. Rozdielne fyzikálne a chemické vlastnosti týchto zložiek určujú vhodnosť jednotlivých separačných metód [1,3,5].

Ďalšou významnou veličinou je tlak. Pri adsorpčných procesoch zvýšenie tlaku vo všeobecnosti podporuje adsorpciu nežiaducich zložiek. Pri PSA systémoch sa preto využívajú zvýšené vstupné tlaky, často rádovo jednotky MPa. Pri membránovej separácii je rozhodujúci tlakový rozdiel medzi vstupnou a permeátovou stranou membrány. Pri metalhydridovej separácii musí byť vstupný tlak dostatočný na to, aby bola pri danej teplote dosiahnutá absorpcia vodíka do metalhydridovej fázy [1,2,6].

Teplota ovplyvňuje prakticky všetky separačné mechanizmy. Pri adsorpcii môže zvyšovanie teploty viesť k poklesu adsorpčnej kapacity, čo sa využíva pri TSA regenerácii. Pri metalhydridoch je teplota priamo spojená s rovnovážnym tlakom hydridu a významne ovplyvňuje kinetiku absorpcie a desorpcie. Pri kryogénnej separácii je teplota základným separačným parametrom.

Významným parametrom je tiež prietok. Zvýšenie prietoku skracuje dobu kontaktu plynu so separačným médiom. V prípade adsorpčných a metalhydridových systémov môže preto pri príliš vysokom prietoku dôjsť k zníženiu separačnej účinnosti. Pri metalhydridoch má prietok zároveň významný vplyv na prestup tepla, pretože absorpcia vodíka je exotermická.

Pri hodnotení jednotlivých separačných procesov je vhodné sledovať predovšetkým výťažnosť vodíka, jeho koncentráciu vo výstupnom produkte, tlak produktu a energetickú náročnosť procesu.

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,out}}{\dot{n}_{H_2,in}} \cdot 100$$

kde $\dot{n}_{H_2,in}$ predstavuje molárny tok vodíka na vstupe a $\dot{n}_{H_2,out}$ molárny tok vodíka na výstupe.



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

2. Separačné procesy

Výber vhodného spôsobu separácie vodíka je podmienený predovšetkým vlastnosťami vstupnej plynnej zmesi a požiadavkami na kvalitu výsledného produktu. Významnú úlohu pritom zohráva koncentrácia vodíka, tlak, teplota, prietokové množstvo a charakter sprievodných zložiek. Jednotlivé separačné technológie využívajú rozdielne fyzikálne alebo chemické vlastnosti zložiek plynnej zmesi, a preto majú odlišné požiadavky na prevádzkové podmienky.

2.1. PSA

Pressure Swing Adsorption, PSA, patrí medzi najvýznamnejšie priemyselné technológie používané na čistenie vodíka. Princíp spočíva v selektívnej adsorpcii nežiaducich zložiek na pevnom adsorbente pri zvýšenom tlaku a následnej regenerácii adsorbentu znížením tlaku. Vodík je pri vhodnej voľbe adsorbentu adsorbovaný podstatne menej ako CO_2 , CO , CH_4 alebo H_2O , a preto môže byť získavaný ako produkt s vysokou čistotou [2,3].

V priemyselných PSA systémoch sa využívajú napríklad aktívne uhlie, zeolity, silikagél a ďalšie adsorpčné materiály. Jednotlivé adsorbenty majú rozdielnu selektivitu voči jednotlivým zložkám, preto sa často využíva viacvrstvá náplň pozostávajúca z viacerých typov adsorbentov [2,3].

Významnou výhodou PSA je vysoká dosiahnuteľná čistota vodíka a vysoká technologická vyspelosť. Pri vhodne navrhnutom systéme možno dosiahnuť čistotu na úrovni viac ako 99,99 %. Nevýhodou je cyklická prevádzka, komplexný ventilový systém a strata určitej časti vodíka v odplyne počas regenerácie [2,3].

Okrajové podmienky PSA možno zhrnúť nasledovne:

- vstupná zmes s dostatočným podielom vodíka,
- zvýšený vstupný tlak,
- teplota vhodná pre použitý adsorbent,
- definovaný adsorpčný čas,
- definovaný čas regenerácie,
- dostatočný tlakový rozdiel medzi adsorpčnou a regeneračnou fázou,



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

- kontrolovaný obsah vody a látok spôsobujúcich nevratnú adsorpciu.

PSA je mimoriadne vhodná pre priemyselné aplikácie s vysokými prietokmi. V laboratórnych podmienkach sa používa najmä na skúmanie adsorpčnej kapacity, vplyvu tlaku, zloženia vstupnej zmesi a času jednotlivých cyklov.

2.2. TSA/VSA

Temperature Swing Adsorption, TSA, využíva na regeneráciu adsorbentu zvýšenie teploty. Pri zvýšení teploty dochádza k zníženiu adsorpčnej kapacity a k uvoľneniu predtým adsorbovaných látok. Výhodou je možnosť hlbšej regenerácie adsorbentu. Nevýhodou je však pomalšia dynamika spôsobená tepelnou zotrvačnosťou adsorpčnej náplne a potreba energie na jej ohrev [3].

Vacuum Swing Adsorption, VSA, využíva na regeneráciu zníženie tlaku pod úroveň atmosférického tlaku. Proces môže byť vhodný v prípadoch, keď nie je výhodné používať vysoký vstupný tlak. Nevýhodou je potreba vákuového systému a s tým spojená spotreba elektrickej energie.

PSA, TSA a VSA predstavujú z hľadiska princípu podobné procesy, pričom ich výber závisí najmä od vlastností adsorbentu, tlaku vstupnej zmesi, dostupnosti tepelnej alebo elektrickej energie a požadovanej dynamiky procesu.

2.3. Membránová separácia

Membránová separácia je založená na rozdielnej permeabilite jednotlivých zložiek plynnej zmesi cez membránu. Pri separácii vodíka môže byť membrána navrhnutá tak, aby vodík prechádzal cez membránu rýchlejšie ako ostatné zložky. Medzi skúmané materiály patria polymérne membrány, keramické membrány, uhlíkové molekulové sitá, zmiešané matricové membrány a kovové membrány [4–7].

Hlavnou výhodou membránovej separácie je kontinuálna prevádzka, relatívne kompaktné zariadenie a možnosť modulárneho zväčšovania kapacity. Membránové systémy môžu byť preto vhodné pre laboratórne aj priemyselné aplikácie.

Výsledná účinnosť membrány závisí najmä od:

- tlakového rozdielu medzi feed a permeátovou stranou,
- teploty,



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

- koncentrácie H_2 ,
- permeability membrány,
- selektivity membrány,
- hrúbky membrány,
- plochy membrány,
- prietoku vstupnej zmesi.

Nevýhodou membránovej separácie je skutočnosť, že jedna membrána nemusí byť schopná zabezpečiť požadovanú čistotu vodíka. Priemyselné riešenia preto často využívajú viac membránových stupňov alebo kombináciu membrány s PSA alebo inou technológiou [5,6].

2.4. Kryogénna separácia

Kryogénna separácia využíva rozdiely v teplotách varu a kondenzácie jednotlivých zložiek plynnej zmesi. Pri ochladzovaní syntézneho plynu môžu kondenzovať alebo tuhnúť vybrané zložky, zatiaľ čo vodík zostáva pri príslušných podmienkach v plynnej fáze.

Výhodou kryogénnej separácie je možnosť spracovania veľkých objemov plynu a súčasného získavania viacerých zložiek. Technológia môže byť vhodná najmä v priemyselných prevádzkach, kde je možné efektívne integrovať chladiaci systém do celkového energetického hospodárstva [5].

Hlavnou nevýhodou je vysoká energetická a investičná náročnosť. Mimoriadne dôležité je predchádzajúce odstránenie vody a CO_2 , pretože pri nízkych teplotách môžu vytvárať pevné fázy a spôsobiť upchávanie potrubí alebo poškodenie zariadenia.

Kryogénna separácia je preto zvyčajne nevhodná ako prvá voľba pre malé laboratórne zariadenie. Naopak pri veľkokapacitných priemyselných systémoch môže byť veľmi účinná.

2.5. Absorbčné procesy

Absorpcia je založená na prenose jednej alebo viacerých zložiek plynnej zmesi do kvapalného absorbentu. Pri spracovaní syntézneho plynu sa absorbčné procesy používajú najmä na odstraňovanie CO_2 a H_2S .



Financované
Európskou uniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Chemická absorpcia využíva reakciu nežiaducich zložiek s kvapalným absorbentom. Ako absorbenty sa používajú napríklad amínové roztoky. Po absorpcii sa absorbent regeneruje, najčastejšie zvýšením teploty.

Výhodou je vysoká účinnosť odstraňovania CO₂ a technologická vyspelosť. Nevýhodou je energetická náročnosť regenerácie absorbentu, možná korózia zariadenia a degradácia absorbentu.

Absorpčné procesy sú preto vhodné najmä ako predčistiaci stupeň pred následnou separáciou vodíka. Odstránením CO₂ a H₂S je možné znížiť zaťaženie hlavného separačného zariadenia.

2.6. Katalytické čistenie

Katalytické procesy nepredstavujú klasickú fyzikálnu separáciu, ale môžu byť významnou súčasťou systému čistenia vodíka. Ich cieľom je chemická transformácia nežiaducich zložiek na látky, ktoré je možné následne ľahšie odstrániť.

Príkladom je metanizácia CO alebo CO₂, pri ktorej vzniká CH₄ a voda. Katalytické čistenie môže byť zaradené pred PSA, membránovú alebo metalhydridovú separáciu.

Nevýhodou je, že pri niektorých reakciách dochádza k spotrebe vodíka. Vzniknuté produkty navyše môžu vyžadovať ďalší separačný stupeň.

2.7. Separácia s využitím MH zliatin

Metalhydridová separácia predstavuje osobitný spôsob získavania vodíka založený na schopnosti vybraných kovov a intermetalických zlúčenín reverzibilne absorbovať vodík.

Pri kontakte metalhydridovej zliatiny s plynou zmesou dochádza k disociácii molekúl H₂ na povrchu zliatiny a následnej difúzii vodíka do kryštalickej štruktúry. Nevodíkové zložky, napríklad N₂, zostávajú prevažne v plynnej fáze.

Proces možno rozdeliť na tri základné fázy:

- absorpcia vodíka do metalhydridu,
- odstránenie neabsorbovaných plynov,
- desorpcia vodíka z metalhydridu.



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Tento princíp je významne odlišný od PSA. Kým PSA využíva adsorpciu nežiaducich zložiek na povrchu adsorbentu, metalhydrid selektívne absorbuje samotný vodík do kovovej mriežky [1,9].

Medzi významné skupiny metalhydridov patria napríklad zliatiny typu AB_5 , AB_2 a TiFe. Výber konkrétnej zliatiny závisí od požadovaného rovnovážneho tlaku, teploty, kinetiky absorpcie a odolnosti voči nečistotám.

Hlavnou výhodou metalhydridovej separácie je vysoká selektivita voči vodíku a možnosť spojiť separáciu so skladovaním vodíka. Nevýhodou je potreba účinného odvodu tepla, citlivosť niektorých zliatin na kontaminanty a nižšia dynamika absorpcie v porovnaní s niektorými konvenčnými separačnými technológiami [1,9].

3. Porovnanie jednotlivých separačných technológií

Pri výbere vhodného spôsobu separácie a čistenia vodíka je potrebné zohľadniť nielen požadovanú výslednú čistotu vodíka, ale aj zloženie vstupného plynu, tlak a teplotu procesu, prietokové množstvo, charakter a koncentráciu sprievodných zložiek, požadovanú výťažnosť vodíka a energetickú náročnosť procesu. Jednotlivé separačné technológie sa totiž výrazne líšia mechanizmom separácie, nárokmi na prevádzkové podmienky a vhodnosťou pre konkrétne typy plynnej zmesi.

PSA technológia je vhodná najmä pre kontinuálne priemyselné procesy s relatívne vysokým prietokom a dostatočným rozdielom v adsorpčnej schopnosti jednotlivých zložiek. Membránové procesy predstavujú zaujímavé riešenie pri požiadavke na kompaktné zariadenie, kontinuálnu prevádzku a nízku spotrebu energie, pričom ich vhodnosť výrazne závisí od použitého membránového materiálu a tlakových pomerov. Kryogénna separácia nachádza uplatnenie najmä pri veľkých prietokoch a procesoch, kde je možné ekonomicky využiť nízke teploty, avšak jej energetická a technologická náročnosť ju obmedzuje pri menších zariadeniach.

Odlišné postavenie majú procesy založené na absorpcii vodíka do kovových hydridov. Pri nich nedochádza iba k fyzikálnemu oddeleniu jednotlivých zložiek plynnej zmesi, ale k selektívnemu prijímaniu vodíka do hydridovej fázy. Táto vlastnosť umožňuje dosiahnuť vysokú selektivitu voči vodíku, pričom ostatné zložky, ako napríklad dusík, môžu za vhodných podmienok zostať v plynnej fáze. Nevýhodou je závislosť procesu od teploty, tlaku a kinetiky hydridácie, ako aj vznik tepla pri absorpcii vodíka. Z tohto



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

dôvodu je pri návrhu zariadenia potrebné venovať pozornosť aj odvodu reakčného tepla a riadeniu teploty hydridového loža.

Prehľadné porovnanie najvýznamnejších technológií z hľadiska princípu separácie, vhodných prevádzkových podmienok, hlavných výhod a obmedzení je uvedené v nasledujúcej tabuľke. Uvedené charakteristiky predstavujú všeobecné porovnanie, pretože skutočné parametre procesu sa môžu výrazne meniť v závislosti od konkrétneho zloženia vstupnej zmesi, použitého zariadenia a požadovanej kvality výsledného vodíka.

Tabuľka 1 Všeobecný prehľad technológií separácie

Technológia	Hlavný princíp	Výhody	Nevýhody	Laboratórium	Priemysel
PSA	adsorpcia nečistôt	vysoká čistota, vysoká technologická vyspelosť	komplexný systém, strata H ₂ pri regenerácii	vhodná	veľmi vhodná
TSA	tepelná regenerácia adsorbentu	dobrá regenerácia	pomalé cykly	vhodná	špecifické aplikácie
VSA	vákuová regenerácia	nižšia potreba vysokého tlaku	spotreba energie vákuom	vhodná	špecifické aplikácie
Membrány	selektívna permeácia	kontinuálna prevádzka, kompaktnosť	obmedzená selektivita niektorých membrán	veľmi vhodná	vhodná
Kryogénna separácia	kondenzácia	veľké prietoky, separácia viacerých zložiek	vysoká energetická náročnosť	menej vhodná	veľmi vhodná



Technológia	Hlavný princíp	Výhody	Nevýhody	Laboratórium	Priemysel
Absorpcia	rozpustenie/r eakcia v kvapaline	účinné odstránenie CO ₂ /H ₂ S	regenerácia absorbentu	vhodná	veľmi vhodná
Katalytické čistenie	chemická reakcia	vhodné predčistenie	spotreba H ₂ , ďalšie čistenie	vhodná	vhodná
Metalhydrid	selektívna absorpcia H ₂	vysoká selektivita, možnosť skladovania	tepelný manažment, kinetika, citlivosť na nečistoty	veľmi vhodná	špecifické aplikácie

4. Okrajové podmienky jednotlivých separačných procesov

Pri hodnotení vhodnosti jednotlivých spôsobov separácie vodíka je potrebné okrem princípu separácie a dosahovanej čistoty zohľadniť aj rozsah prevádzkových podmienok, v ktorých je daná technológia schopná pracovať. Medzi najvýznamnejšie parametre patria predovšetkým tlak vstupnej plynnej zmesi, teplota procesu, koncentrácia vodíka vo vstupnom plyne, prítomnosť ďalších zložiek a požadovaný prietok. Tieto parametre priamo ovplyvňujú separačný mechanizmus, energetickú náročnosť aj výslednú čistotu a výťažnosť vodíka.

V prípade adsorpčných procesov, predovšetkým PSA, je základnou podmienkou dostatočne vysoký tlak vstupného plynu a zároveň vhodný rozdiel v adsorpčnej schopnosti vodíka a ostatných zložiek. V priemyselnej praxi sa PSA systémy často prevádzkujú pri tlakoch približne 10–40 bar, pričom pri špecifických aplikáciách môžu pracovať aj mimo tohto rozsahu. Regenerácia adsorbentu prebieha pri výrazne nižšom tlaku, prípadne pri vákuu v prípade VSA procesov. Teplota býva spravidla blízka okolitej teplote, približne 20–50 °C, pretože zvýšenie teploty vo všeobecnosti znižuje adsorpčnú kapacitu fyzisorpčných adsorbentov. PSA je preto vhodná najmä pre suché alebo



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

vhodne predupravené plynne zmesi s relatívne vysokým obsahom vodíka a dostatočným tlakom.

Membránová separácia má širší rozsah použiteľných teplôt a tlakov, ktorý je však výrazne závislý od typu membrány. Polymérne membrány sa typicky používajú pri miernejších teplotách, zatiaľ čo anorganické, keramické alebo kovové membrány môžu pracovať pri podstatne vyšších teplotách. Pri vodíkových membránach je rozhodujúcim faktorom tlakový rozdiel medzi vstupnou a výstupnou stranou membrány. Pri palládiových membránach sa využíva selektívna permeácia vodíka cez kovovú vrstvu a transport je úzko spätý s parciálnym tlakom vodíka. Kovové membrány môžu dosahovať veľmi vysokú čistotu permeátu, ich použitie však môže byť obmedzené citlivosťou na niektoré nečistoty a požiadavkami na mechanickú a tepelnú stabilitu.

Pri kryogénnej separácii sú základnou podmienkou nízke teploty, pri ktorých dochádza ku kondenzácii alebo tuhnutiu vybraných zložiek plynnej zmesi, zatiaľ čo vodík zostáva v plynnej fáze. Proces preto vyžaduje komplexný systém kompresie, chladenia a tepelnej integrácie. Kryogénna technológia je výhodná najmä pri veľkých prietokoch a pri zmesiach, v ktorých je možné efektívne využiť rozdiely v bodoch varu jednotlivých zložiek. Pri menších laboratórnych zariadeniach je jej použitie spravidla ekonomicky a technologicky menej výhodné.

Absorpčné procesy využívajú rozdielnu rozpustnosť jednotlivých zložiek v kvapalnom absorbente. Ich prevádzkové podmienky závisia od typu absorbentu a od konkrétnej plynnej zmesi. Pri chemickej absorpcii môže byť potrebná zvýšená teplota alebo následný regeneračný stupeň, zatiaľ čo fyzikálna absorpcia je výrazne ovplyvnená tlakom. Zvýšenie tlaku spravidla podporuje rozpúšťanie plynov v kvapalnej fáze. Pri výbere absorbentu je zároveň potrebné zohľadniť jeho chemickú stabilitu, korozívnosť a schopnosť regenerácie.

Kryogénne, adsorpčné a membránové procesy teda predstavujú technologicky odlišné skupiny, ktorých vhodnosť závisí od kombinácie tlaku, teploty a zloženia vstupného plynu. Naopak, separácia pomocou kovových hydridov je špecifická tým, že jej prevádzkové podmienky sú priamo späté s rovnovážnym tlakom hydridácie a s kinetikou absorpcie vodíka. Pre konkrétnu hydridovú zliatinu existuje určitý rozsah tlaku a teploty, v ktorom je absorpcia vodíka termodynamicky a kineticky výhodná.



Financované
Európskou uniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Pri separácii s využitím MH zliatin je okrem samotného tlaku a teploty rozhodujúca aj čistota vstupného vodíka. Niektoré sprievodné látky môžu blokovat' aktívne povrchy hydridu, meniť jeho kinetiku alebo viesť k nevratnej degradácii materiálu. Z tohto dôvodu je pri použití kovových hydridov často potrebné zaradiť predseparačný alebo čistiaci stupeň. Výhodou však zostáva vysoká selektivita voči vodíku a možnosť kombinovať separáciu s jeho dočasným skladovaním.

Tabuľka 2 Okrajové podmienky jednotlivých separačných metód

Separáčna metóda	Typický tlak vstupu	Typická teplota procesu	Hlavná podmienka separácie	Vhodnosť pre H ₂
PSA	približne 10–40 bar	20–50 °C	rozdielna adsorpcia zložiek pri zvýšenom tlaku	vysoká
VSA	približne 1–5 bar	20–50 °C	adsorpcia + vákuová regenerácia	stredná až vysoká
TSA	približne 1–30 bar	približne 50–250+ °C	rozdielna adsorpcia + tepelná regenerácia	vysoká pri vhodnom adsorbente
Polymérne membrány	približne 5–50 bar	približne 20–100 °C	rozdielna permeabilita zložiek	vysoká
Kryogénna separácia	podľa procesu, často 10–50+ bar	podstatne pod 0 °C	rozdielne teploty kondenzácie/varu	vysoká pri veľkých prietokoch
Absorpcia	približne 5–100 bar	približne 20–150 °C	rozdielna rozpustnosť/reaktivita	stredná až vysoká
Kovové hydridy	približne 5–40+ bar*	približne 20–100+ °C*	selektívna absorpcia H ₂ do hydridu	veľmi vysoká



* Rozsah pri kovových hybridoch je iba orientačný a musí byť stanovený pre konkrétnu zliatinu na základe jej tlakovo-teplotných vlastností, rovnovážneho tlaku a kinetiky absorpcie.

Z uvedeného porovnania vyplýva, že jednotlivé technológie nemožno hodnotiť iba podľa maximálne dosiahnuteľnej čistoty vodíka. Napríklad membrána môže pri vhodných podmienkach poskytovať vysokú čistotu bez potreby cyklickej regenerácie, zatiaľ čo PSA môže byť výhodnejšia pri veľkých prietokoch a vyššom vstupnom tlaku. Metal-hydride separácia je zaujímavá najmä v prípadoch, keď je požadovaná vysoká selektivita vodíka a zároveň jeho dočasná akumulácia v separačnom médiu.

Záver

Na základe porovnania jednotlivých separačných technológií možno konštatovať, že výber vhodného spôsobu čistenia vodíka je podmienený predovšetkým zložením vstupnej plynnej zmesi, tlakom, teplotou, prietokom, požadovanou čistotou a výťažnosťou vodíka.

PSA predstavuje jednu z technologicky najvyspelejších metód priemyselného čistenia vodíka a umožňuje dosiahnuť veľmi vysokú čistotu produktu. Membránová separácia predstavuje kompaktnú kontinuálnu technológiu, ktorá je vhodná najmä na predseparáciu alebo v kombinácii s ďalšími technológiami. Kryogénna separácia je vhodná predovšetkým pre veľkokapacitné priemyselné systémy, avšak za cenu vysokej energetickej náročnosti. Absorpčné a katalytické procesy majú význam najmä ako predčistiace stupne.

Metalhydridová separácia predstavuje špecifickú technológiu založenú na selektívnej absorpcii vodíka do kovovej mriežky. Jej významnou výhodou je vysoká selektivita a možnosť kombinovať separáciu so skladovaním vodíka. Zároveň však vyžaduje vhodný tepelný manažment, správne nastavenie tlaku a teploty a ochranu zliatiny pred kontaminantmi, ktoré môžu znižovať jej absorpčnú schopnosť [1,9].

Z hľadiska ďalšieho rozvoja experimentálneho zariadenia je preto vhodné sledovať predovšetkým vplyv vstupného tlaku, teploty metalhydridovej náplne, prietoku plynnej zmesi, koncentrácie vodíka, času kontaktu, odvodu absorpčného tepla a koncentrácie jednotlivých nečistôt na výťažnosť a čistotu vodíka. Takto získané experimentálne údaje



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

môžu byť následne využité na tvorbu matematických modelov, CFD simulácií a optimalizáciu konštrukcie separačného zásobníka.

Pre zariadenie pracujúce s modelovou zmesou H_2/N_2 je zaujímavé najmä sledovanie postupného poklesu množstva vodíka zachyteného v plynnej fáze počas počiatkovej fázy absorpcie a následného nárastu koncentrácie H_2 na výstupe pri postupnom nasýtení metalhydridovej náplne. Takýto experiment umožňuje priamo vyhodnotiť dynamiku separácie a určiť vplyv prevádzkových parametrov na účinnosť metalhydridového separátora.

Použitá literatúra

- [1] LOTOTSKYY, M. V.; YARTYS, V. A.; ZVALINSKY, V. I. et al. Industrial applications of metal hydrides for hydrogen storage and compression. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017, 27(1), 3–20. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.01.008.
- [2] SHABBANI, H. J. K.; OTHMAN, M. R.; AL-JANABI, S. K.; BARRON, A. R.; HELWANI, Z. H_2 purification employing pressure swing adsorption process: Parametric and bibliometric review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024, 50, 674–699. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.069.
- [3] SIRCAR, S.; GOLDEN, T. C. Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption. *Separation Science and Technology*. 2000, 35(5), 667–687. DOI: 10.1081/SS-100100183.
- [4] LU, H. T.; LI, W.; MIANDOAB, E. S. et al. The opportunity of membrane technology for hydrogen purification in the power to hydrogen (P2H) roadmap: a review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2021, 15(3), 464–482. DOI: 10.1007/s11705-020-1983-0.
- [5] RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. Separation and purification of syngas-derived hydrogen: A comparative evaluation of membrane- and cryogenic-assisted approaches. *Chemosphere*. 2023, 313, 137420. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.137420.
- [6] DU, Z.; CHEN, C.; LIU, S. et al. Recent advances in inorganic membranes for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, 46(35), 18382–18402. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.012.



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

[7] ZHANG, X.; LI, Y.; WANG, Z. et al. Palladium-related metallic membranes for hydrogen separation and purification: A review. *Fuel*. 2025, 386, 134192. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.134192.

[8] VERMAAK, L.; NEOMAGUS, H. W. J. P.; BESSARABOV, D. G. Recent Advances in Membrane-Based Electrochemical Hydrogen Separation: A Review. *Membranes*. 2021, 11(2), 127. DOI: 10.3390/membranes11020127.

[9] LOTOTSKYY, M. V.; YARTYS, V. A.; POLLET, B. G. et al. Metal hydride hydrogen compression: Recent advances and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, 42, 572–605. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.020.



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VÝSKUMU,
VÝVOJA A MLÁDEŽE
SLOVENSKEJ REPUBLIKY