Wydział Chemii UMCS
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 4

Otrzymywanie gazu syntezowego.
Konwersja metanu ditlenkiem węgla na katalizatorze niklowym.

Lublin

4.2. Otrzymywanie gazu syntezowego

4.2.1. Gaz syntezowy

Produkcja gazu syntezowego należy do najważniejszych procesów technologicznych wielkiej syntezy. Gaz syntezowy jest surowcem do produkcji między innymi amoniaku, metanolu, wodoru dla procesów petrochemicznych czy szeregu innych produktów z mieszaniny $CO + H_2$. Obserwowany w ostatnich latach wzrost zainteresowania tzw. „Chemią C_1" (przemianami związków z jednym atomem węgla) wynika, między innymi, z opracowywania przez koncerny chemiczne nowych technologii wykorzystujących gaz syntezowy.

Surowy gaz syntezowy jest to otrzymywana na masową skalę mieszanina, składająca się głównie z tlenku węgla i wodoru ($CO + H_2 > 80$ % obj.) oraz ditlenku węgla. Stosunek głównych składników H_2:CO w surowym gazie syntezowym może zmieniać się w bardzo szerokich granicach (0,7–6,0). W zależności od przeznaczenia surowy gaz syntezowy poddawany jest różnym procesom oczyszczania i korygowania składu. Jeżeli surowy gaz syntezowy przeznaczony jest do produkcji amoniaku, to należy z niego usunąć tlenek i ditlenek węgla. Gdy gaz syntezowy jest przeznaczony do syntez organicznych, musi stanowić mieszaninę tlenku węgla i wodoru w stosunku molowym odpowiednim do konkretnego procesu i wynoszącym zazwyczaj 1:1–2 (na przykład synteza OXO, produkcja metanolu). Z kolei tlenek węgla, po wydzieleniu go z gazu syntezowego, wykorzystywany jest w przemyśle organicznym w procesach karbonylowania (na przykład produkcja kwasu octowego czy mrówczanu metylu z metanolu). Konieczny do takich syntez tlenek węgla, o stężeniu 90–98 %, można uzyskać przez wykroplenie z gazu syntezowego.

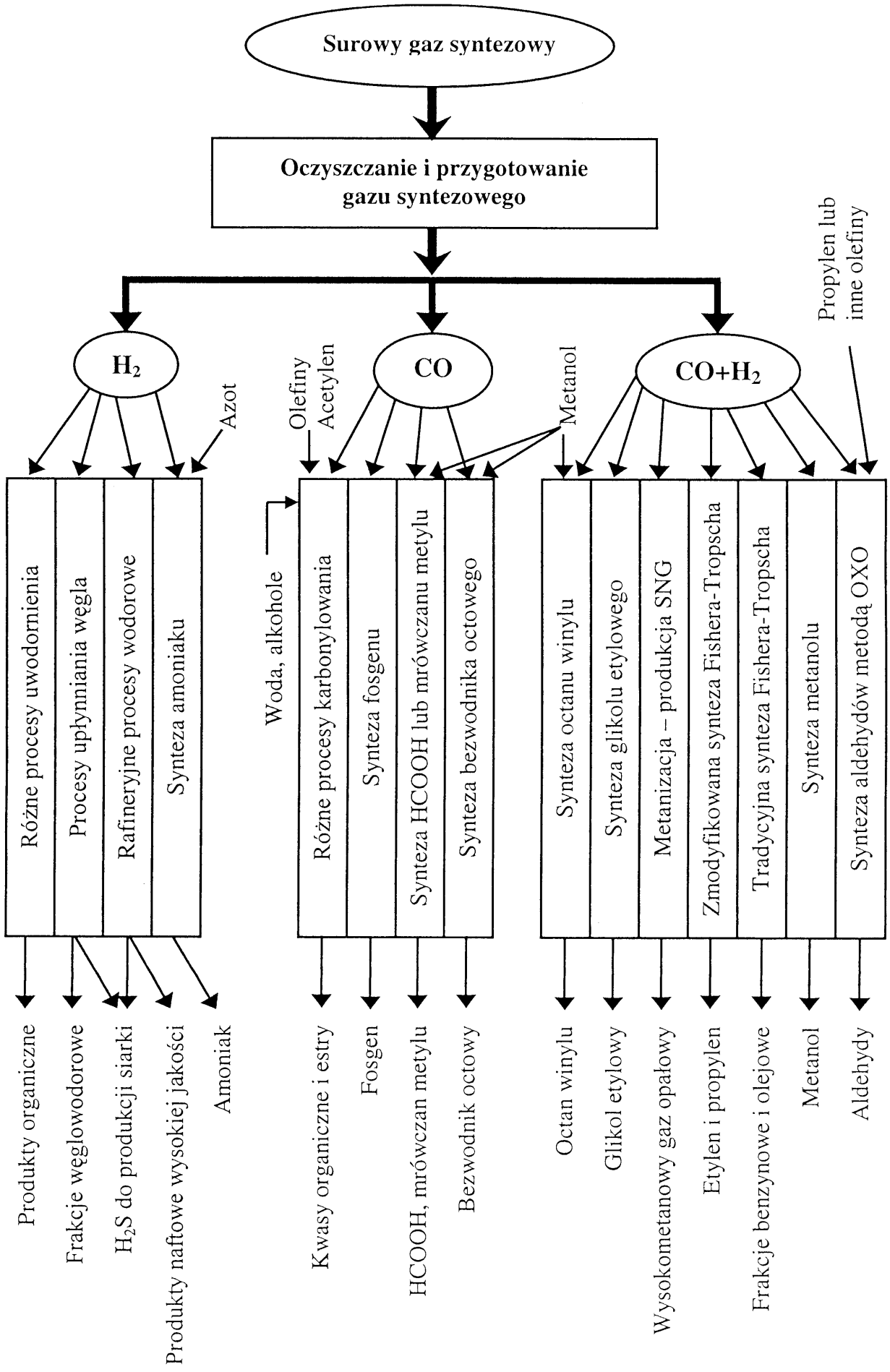
Gaz syntezowy otrzymywany z gazu ziemnego jest podstawowym półproduktem dla niemal całej światowej produkcji metanolu, a zatem i produktów pochodnych, takich jak aldehyd mrówkowy (HCOH), eter metylo-tert-butylowy (MTBE), estry metylowe i inne, do syntezy aldehydów i alkoholi OXO czy do syntezy węglowodorów w zmodyfikowanym procesie Fischera-Tropscha firmy Shell, uruchomionym w roku 1993 w Bintulu (Malezja).

Na wykorzystaniu wodoru otrzymanego z gazu syntezowego oparta jest prawie cała produkcja NH_3, a w konsekwencji przemysł związków azotowych (NH_3, HNO_3, azotany, nawozy azotowe, mocznik i inne), procesy uwodorniania wielu związków organicznych i szereg innych.

Produkcja wodoru z gazu ziemnego wkracza obecnie do rafinerii. Szybki rozwój wodorowych procesów rafineryjnych, związany ze wzrostem wymagań ekologicznych stawianych produktom naftowym (coraz dokładniejsze hydroodsiarczanie benzyn, olejów napędowych, olejów opałowych i innych) oraz koniecznością pogłębionego przerobu ropy (hydrokraking ciężkich frakcji i inne), sprawia, że w zakładach przerobu ropy naftowej pojawia się deficyt wodoru, niemożliwy do zaspokojenia przez wodór pozyskiwany dotychczas tylko w procesie katalitycznego reformingu benzyn. Reforming parowy węglowodorów (metanu, frakcji C_3–C_4 tzw. „gazu płynnego" lub pozostałości ropnych) do wytwarzania wodoru staje się we współczesnych rafineriach koniecznością technologiczną.

W celu uwidocznienia znaczenia gazu syntezowego w światowym przemyśle chemicznych w tabeli 4.2.1 podano wielkości produkcji najważniejszych związków wytwarzanych z gazu syntezowego.

Gaz syntezowy nie należy do grupy gazów technicznych. Nie jest produktem handlowym. Zużywany jest w miejscu jego wytworzenia. Nie magazynuje się go, lecz przeznacza od razu do celów przetwórczych.



Rysunek 4.2.1. Zastosowanie gazu syntezowego

Tabela 4.2.1. Wielkość światowej produkcji niektórych chemikaliów produkowanych z gazu syntezowego

Światowa produkcja [mln ton]	
amoniak	120 – 145
wodór	31
metanol	22 – 26
inne*	8

* Kwas octowy, procesy Fischera-Tropscha (F-T), Methanol–to–Gasoline (MTG)

4.2.2. Metody otrzymywania gazu syntezowego

Surowy gaz syntezowy można uzyskać z trzech rodzajów naturalnych surowców energetycznych:
- gazu ziemnego;
- produktów przeróbki ropy naftowej (gazy rafineryjne, benzyny, oleje, pozostałości podestylacyjne);
- węgla kamiennego, brunatnego i torfu.

Ze względu na skład chemiczny najkorzystniejszymi surowcami są gazowe i ciekłe surowce węglowodorowe (gaz ziemny, gazy rafineryjne, benzyna lekka), wykazujące w porównaniu z pozostałymi znacznie korzystniejszy (większy) stosunek H:C. Duże znaczenie ma także ich stan skupienia, co wiąże się z transportem i sposobem prowadzenia procesu chemicznego.

W tabeli 4.2.2 zestawiono dane o surowcach wykorzystywanych do otrzymywania wodoru dla produkcji amoniaku. Ocenia się, iż około 80 % gazu syntezowego wytwarzane jest z gazu ziemnego metodami: reformingu parowego, kombinowanego reformingu dwustopniowego, półspalania i półspalania parowo–tlenowego.

Tabela 4.2.2. Udział różnych surowców w światowej produkcji wodoru na potrzeby wytwórni amoniaku

Surowiec	%
Gaz ziemny	77
Nafta, LPG*, gazy rafineryjne	6
Oleje opałowe/pozostałości próżniowe	3
Węgiel, gaz koksowniczy	13,5
Elektroliza wody	0,5

* Skrót angielskiej nazwy ciekłej mieszaniny propanu i butanu (Liquefied Petroleum Gas)

Chemizm procesu otrzymywania gazu syntezowego

Reforming parowy węglowodorów, zwany także konwersją[1] lekkich alkanów z parą wodną, ma obecnie podstawowe znaczenie jako metoda wytwarzania gazu syntezowego. Jest on stosowany od połowy lat trzydziestych XX wieku, z użyciem jako surowca głównie

[1] *Konwersja jest to termin stosowany w technologii chemicznej dla określenia różnych typów reakcji, np. reakcji, w których następuje wymiana pomiędzy solami w ich roztworach, czy reakcji przebiegających w fazie gazowej, np. metanu z parą wodną czy tlenku węgla z parą wodną.*

metanu, rzadziej alkanów (C_2 do C_4). W latach pięćdziesiątych XX wieku koncern ICI w Wielkiej Brytanii wprowadził do praktyki przemysłowej również proces konwersji benzyny lekkiej z parą wodną.

Konwersję z parą wodną, w celu otrzymania gazu syntezowego, można prowadzić na katalizatorach zawierających metale VIII grupy (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt). W praktyce przemysłowej najtańszym i praktycznie jedynie używanym katalizatorem jest nikiel osadzony na niskopowierzchniowym tlenku glinu (α–Al_2O_3) lub spinelu glinowo–magnezowym. W przypadku obecności w surowcach węglowodorów wyższych proces ten prowadzi się na katalizatorze niklowym modyfikowanym promotorami (niewielkimi dodatkami związków, które w bardzo istotny sposób poprawiają właściwości katalizatora).

Reakcje biegnące na katalizatorze można przedstawić najprościej w przypadku wykorzystywania metanu:

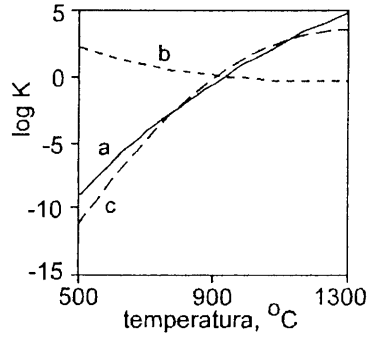
$$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2 \qquad -205\ \text{kJ/mol} \qquad (4.2.1)$$

Reakcja (4.2.1) konwersji parowej metanu jest silnie endotermiczna i wymaga dostarczenia dużych ilości ciepła. Równowaga tej reakcji przesuwa się w kierunku produktów przy wzroście temperatury (rysunek 4.2.2, krzywa a). W celu zwiększenia stopnia konwersji metanu należy proces prowadzić w wysokich temperaturach ($\geq 800^\circ C$). Stosowanie takich warunków wiąże się z podniesieniem kosztu prowadzenia procesu i niebezpieczeństwem spiekania się katalizatorów. Spiekanie katalizatorów, czyli proces łączenia się małych krystalitów składników katalizatora w większe, skutkuje zmniejszaniem się ich powierzchni aktywnej, a przez to i ich aktywności. Proces spiekania katalizatorów o wysokim początkowym stopniu zdyspergowania jest zjawiskiem nieuniknionym, wynikającym z niestabilności termodynamicznej układów z dużym udziałem energii powierzchniowej.

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2 \qquad (a)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2 \qquad (b)$$

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrows 2CO + 2H_2 \qquad (c)$$



Rysunek 4.2.2. Zależność stałych równowagi *K* od temperatury

Proces reformingu parowego gazu ziemnego (metanu) prowadzi się zwykle w temperaturach 800–900°C, pod ciśnieniem 3–4 MPa. Stosowanie zwiększonego ciśnienia nie ma, zgodnie z regułą przekory, korzystnego wpływu na osiągany końcowy stopień przemiany metanu. Wynika ono jednak z parametrów technologicznych gazu ziemnego dostarczanego rurociągami do Zakładów Azotowych pod ciśnieniem około 5 MPa, i mniejszych późniejszych kosztów sprężania większych objętości gazu syntezowego – z dwóch objętości surowców powstają cztery objętości produktów – przed jego zastosowaniem w konkretnych syntezach.

W warunkach procesu konwersji parowej metanu zachodzi jednocześnie reakcja między tlenkiem węgla a parą wodną, tzw. konwersja tlenku węgla parą wodną (4.2.2):

$$CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2 \qquad +42\ \text{kJ/mol} \qquad (4.2.2)$$

Jest to reakcja słabo egzotermiczna i jej równowaga ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku substratów (rysunek 4.2.2, krzywa b). Stosowany w warunkach przemysłowych nadmiar pary wodnej w stosunku do metanu intensyfikuje powstawanie ditlenku węgla i wodoru.

Poza powyższymi reakcjami konwersji metanu i tlenku węgla w warunkach procesu technologicznego mogą również w pewnym stopniu przebiegać równoległe i następcze reakcje metanu czy tlenku węgla, prowadzące do tworzenia się na katalizatorze niklowym depozytów węglowych.

$$\begin{array}{l} CH_4 \rightarrow CH_x \rightarrow CO, CO_2 \\ \searrow C_{depozyt} \end{array} \qquad (4.2.3)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrows C + H_2O \qquad (4.2.4)$$

$$2\,CO \leftrightarrows C + CO_2 \qquad (4.2.5)$$

Procesom tym należy zapobiegać, gdyż powstający węgiel powoduje dezaktywację katalizatora, jego mechaniczny rozpad i w konsekwencji zatykanie instalacji. W praktyce przemysłowej procesom tym zapobiega się przez stosowanie nadmiaru pary wodnej (2 do 4 razy w stosunku do stechiometrii) oraz wprowadzanie do katalizatora promotorów potasowych. Skłonność do tworzenia węgla (depozytu węglowego) wzrasta wraz z długością łańcucha węglowodoru i dlatego w znacznie większym stopniu zagraża procesom konwersji węglowodorów wyższych czy benzyny lekkiej niż konwersji metanu.

Otrzymywany w procesie konwersji metanu z parą wodną surowy gaz syntezowy charakteryzuje się wysoką wartością objętościowego stosunku H_2:CO (> 3). Jest to duża zaleta w przypadku użycia gazu do syntezy amoniaku, natomiast do syntezy organicznej potrzebny jest gaz o mniejszej zawartości wodoru. W tych przypadkach jedną z możliwości otrzymania gazu syntezowego o pożądanym składzie jest wykorzystanie reakcji gazu ziemnego z ditlenkiem węgla.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrows 2\,CO + 2\,H_2 \qquad -247\ \text{kJ/mol} \qquad (4.2.6)$$

W przypadku przygotowywania gazu do syntez organicznych stosowany jest proces reformingu gazu ziemnego mieszaniną pary wodnej i ditlenku węgla.

Reakcja węglowodorów z ditlenkiem węgla jest także reakcją endotermiczną, przebiegającą wolniej od konwersji z parą wodną. Wymaga około 15 % większej ilości ciepła oraz jest bardziej niż reforming z parą wodną zagrożona powstawaniem depozytów węglowych.

Obok głównej wysokoendotermicznej reakcji konwersji metanu ditlenkiem węgla (4.2.6) zachodzą jeszcze następujące reakcje:

$$CH_4 \leftrightarrows C + 2\,H_2 \qquad -75\ \text{kJ/mol} \qquad (4.2.7)$$

$$2\,CO \leftrightarrows C + CO_2 \qquad +171\ \text{kJ/mol} \qquad (4.2.5)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O_{(g)} \qquad -40\ \text{kJ/mol} \qquad (4.2.8)$$

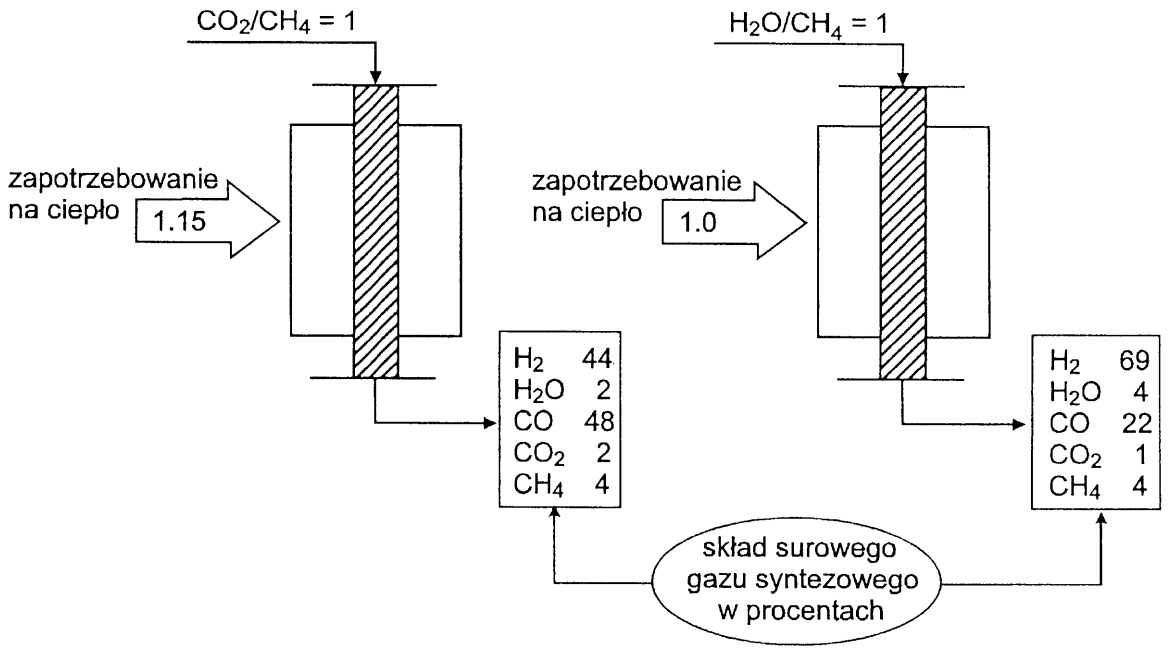
$$C + H_2O_{(g)} \leftrightarrows CO + H_2 \qquad -131\ \text{kJ/mol} \qquad (4.2.9)$$

Reforming gazu ziemnego ditlenkiem węgla można prowadzić w rurowym reformerze jak konwencjonalny reforming parowy.

Porównanie procesów reformingu metanu parą wodną i ditlenkiem węgla, prowadzonych w tych samych warunkach, przedstawia rysunek 4.2.3.

Konwersja gazu ziemnego (metanu) z ditlenkiem węgla stała się ostatnio procesem wzbudzającym bardzo dużo zainteresowania i nadziei, ponieważ reagujące ze sobą gazy należą do substancji mających istotny udział w tzw. efekcie cieplarnianym. Wielu autorów uzasadnia także badania tego procesu problemem zagospodarowania odpadowego CO_2 i gazu ziemnego zanieczyszczonego ditlenkiem węgla.

W technologicznych realizacjach procesu otrzymywania surowego gazu syntezowego z gazu ziemnego bardzo ważne znaczenie ma dostarczanie ciepła. Sposoby i warunki

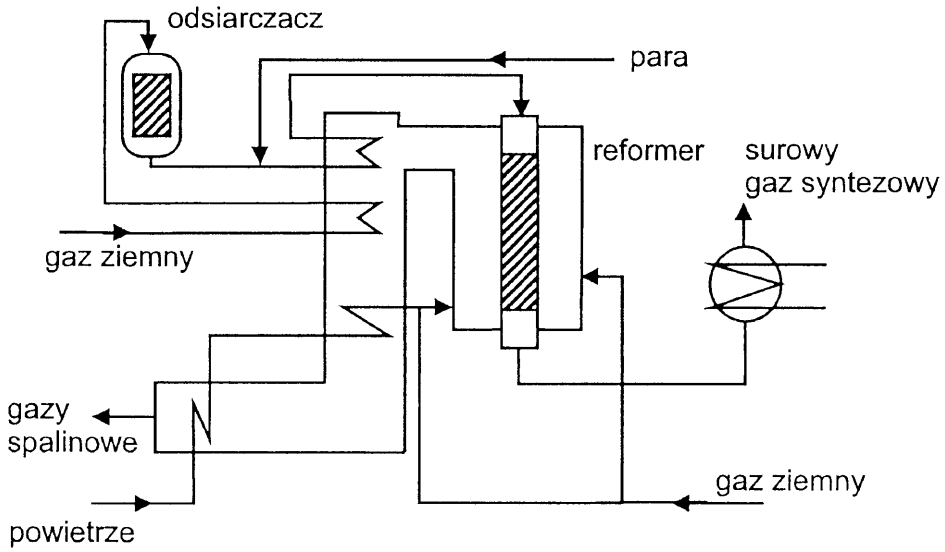


Rysunek 4.2.3. Porównanie dwóch procesów: reformingu parowego z reformingiem CO_2

dostarczania ciepła dla przebiegających reakcji różnicują metody realizacji technologicznej produkcji gazu syntezowego z węglowodorów.

Reforming konwencjonalny

Reforming konwencjonalny prowadzony jest zgodnie ze schematem pokazanym na rysunku 4.2.4. Gaz ziemny jest tu jednocześnie surowcem i paliwem. Część gazu wykorzystywana jako surowiec do procesu musi być głęboko odsiarczona, aby uniknąć zatrucia katalizatora. Proces prowadzi się w temperaturze 700–900°C, pod ciśnieniem 3–4 MPa, w mieszaninie gazu ziemnego (metanu) i pary wodnej (nadmiar stechiometryczny pary wodnej 2 do 4) na złożu katalizatora niklowego (na przykład Ni/Al_2O_3). Proces przemysłowy prowadzi się w piecach rurowych wyposażonych w palniki do opalania gazem ziemnym, umieszczone w stropie lub w ścianach bocznych. Rury o średnicy zewnętrznej 80–150 mm (przy grubości ścianki 15–20 mm) i długości 10 do 15 metrów, wykonane

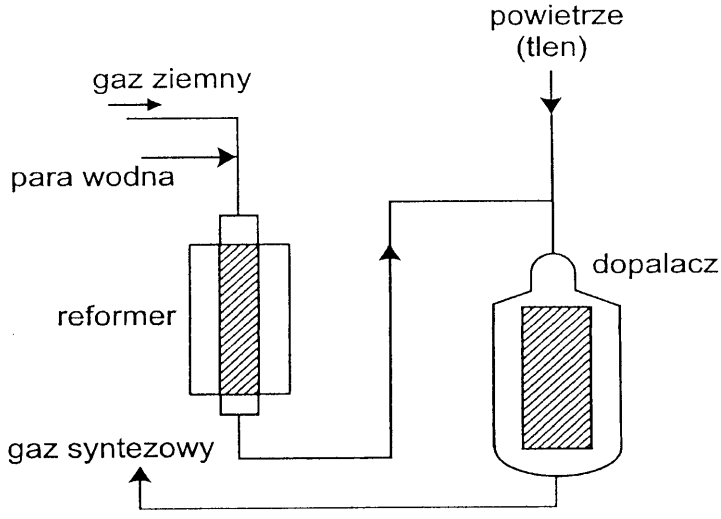


Rysunek 4.2.4. Schemat reformingu konwencjonalnego

z żaroodpornej stali chromoniklowej, zawieszone są pionowo w kilku rzędach. W warunkach tak realizowanego procesu reformingu parowego gazu ziemnego nie uzyskuje się pełnego przereagowania metanu.

Reforming dwustopniowy

Dla zwiększenia stopnia przemiany metanu uzupełniono proces reformingu konwencjonalnego o proces dopalania. Tak prowadzony proces nosi nazwę reformingu dwustopniowego (rysunek 4.2.5). Po pierwszym etapie, realizowanym w reformerze



Rysunek 4.2.5. Schemat reformingu dwustopniowego

rurowym, gazy zawierające około 10 % metanu (o temperaturze około 780°C) kierowane są razem z powietrzem wzbogaconym w tlen do tzw. dopalacza. W reaktorze tym w temperaturze około 1200°C zachodzi proces dopalenia gazu ziemnego, który w pierwszym etapie nie uległ konwersji. Dopalacz jest wypełniony katalizatorem niklowym, na którym przebiega reakcja półspalania metanu (4.2.10).

$$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrows CO + 2 H_2 \qquad (4.2.10)$$

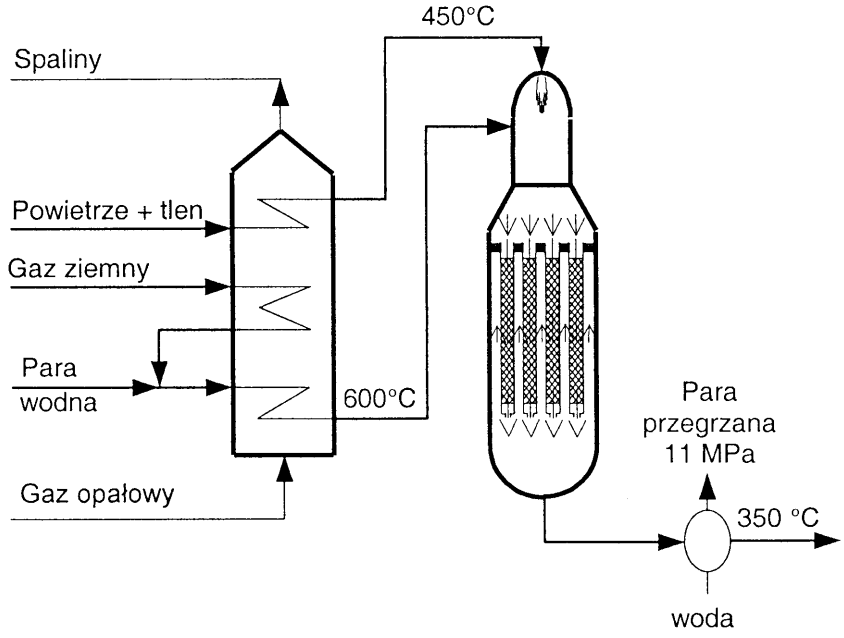
Zużywając w reakcji półspalania tlen, do surowego gazu syntezowego przeznaczonego do syntezy amoniaku wprowadza się jednocześnie odpowiednią ilość azotu.

Reforming autotermiczny

W procesie reformingu, nazywanym zwyczajowo „autotermicznym", w typowym reaktorze ze złożem katalizatora niklowego prowadzone są równocześnie reakcje: częściowego spalania metanu (reakcja 4.2.10), dostarczająca ciepła niezbędnego do przebiegu endotermicznej reakcji konwersji pozostałego metanu z parą wodną (reakcja 4.2.1).

Niezależnie od obu tych reakcji w reaktorze zachodzą również przemiany, których produktem jest CO_2, na przykład konwersja tlenku węgla z parą wodną oraz całkowite spalanie metanu.

W przemyśle proces prowadzony jest w warunkach podobnych (temperatura, ciśnienie, katalizator) jak reforming z parą wodną. Zasadnicza różnica tkwi w konstrukcji reaktora. Reaktorem jest tu jednokomorowy aparat o dużej objętości strefy reakcji, wykonany z ceramicznych materiałów ognioodpornych, zaopatrzony w zewnętrzny płaszcz chłodzony wodą. Ogrzaną mieszaninę pary wodnej z tlenem (lub ditlenkiem węgla) i gazu ziemnego

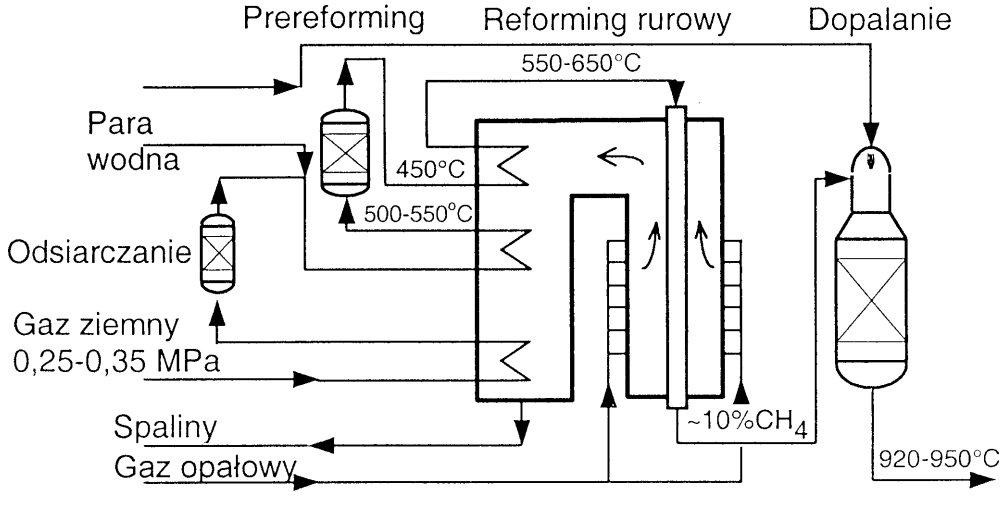


Rysunek 4.2.6. Schemat reformingu autotermicznego

wprowadza się do konwertora, gdzie w górnej części aparatu zachodzi egzotermiczne spalanie węglowodoru, zaś jego pozostałość reaguje w dolnej części z parą wodną. Skład tak wytworzonego gazu jest zbliżony do składu gazu po reformingu konwencjonalnym.

Prereforming

Nowym procesem katalitycznym uzupełniającym reforming rurowy jest prereforming, który opracowano w celu rozkładu wyższych węglowodorów przed reformerem rurowym. Głównym celem tego wstępnego etapu, przebiegającego w niższych temperaturach, było zmniejszenie możliwości zawęglania katalizatora w głównym procesie reformingu. W ostatnich latach stwierdzono, że jego zastosowanie przynosi korzyści niezależnie od tego, czy surowiec zawiera wyższe węglowodory, zarówno w nowych wytwórniach (mniejszy reformer, mniejsze zużycie energii), jak i w już istniejących (intensyfikacja i oszczędność energii). Na rysunku 4.2.7 przedstawiono schemat usytuowania reaktora prereformingu w instalacji produkcji gazu syntezowego.



Rysunek 4.2.7. Schemat produkcji gazu do syntezy metodą reformingu dwustopniowego z prereformingiem

Surowiec (na przykład metan z parą wodną), podgrzany do temperatury 500–550 C kosztem ciepła spalin, kieruje się do autotermicznego reaktora, w którym na specjalnych katalizatorach niklowych zachodzi konwersja CH_4 z H_2O i obniżenie temperatury. Ponownie podgrzane gazy po prereformingu kieruje się do reformera rurowego.

Wprowadzenie prereformingu przynosi następujące korzyści:

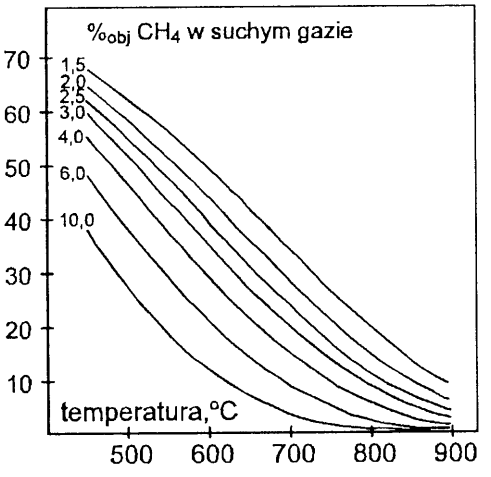
- zwiększenie sprawności energetycznej, zmniejszenie zużycia surowca;
- zwiększenie wydajności wytwórni lub zmniejszenie wymiarów pieca;
- poprawę warunków pracy katalizatora dzięki usunięciu związków siarki, obecności wodoru w gazie i ograniczeniu niebezpieczeństwa zawęglania;
- obniżenie temperatury ścianek rur reformera, co zwiększa trwałość rur i zmniejsza koszty remontów.

4.2.3. Parametry charakteryzujące proces konwersji metanu parą wodną lub ditlenkiem węgla

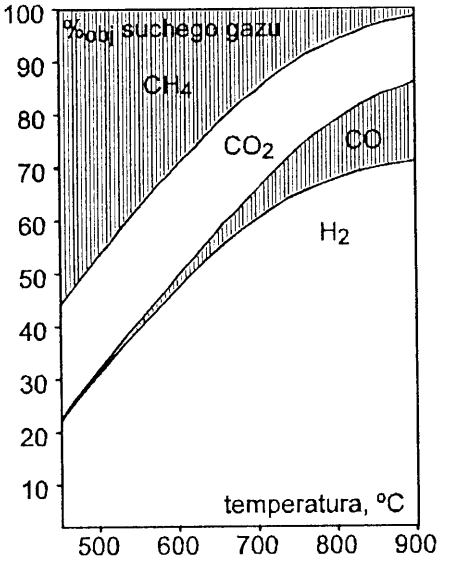
Reakcje metanu lub innych węglowodorów z parą wodną lub ditlenkiem węgla bez użycia katalizatorów przebiegają bardzo powoli. W warunkach dynamicznych w celu osiągnięcia wysokiego przereagowania bez użycia katalizatora należałoby gazy przepuszczać przez strefę reakcji z bardzo małą szybkością i stosować wysokie temperatury (1300–1400°C). Przy zastosowaniu odpowiedniego katalizatora (na przykład Ni/Al_2O_3) 90–95 % przereagowanie metanu można osiągnąć w temperaturach 800–900°C przy szybkim przepływie mieszaniny reakcyjnej.

Parametrami opisującymi proces, obok temperatury, ciśnienia i stosunku reagentów, są także czas kontaktu oraz obciążenie katalizatora (patrz rozdział 4.1). Wydłużenie czasu kontaktu reagentów z katalizatorem podnosi stopień przereagowania metanu, ale obniża wydajność jednostki produkcyjnej i wiąże się ze wzrostem kosztów produkcji. Odwrotnie – zwiększanie obciążenia katalizatora, równoważne skracaniu czasu kontaktu, wymaga dużej wytrzymałości mechanicznej katalizatora, obniża stopień przereagowania metanu, ale zwiększa wydajność jednostki produkcyjnej.

W instalacjach przemysłowych powyższe parametry procesu, tj. stopień przereagowania, obciążenie katalizatora, czas kontaktu jak również temperaturę, ciśnienie i stosunek reagentów, dobiera się tak, aby proces produkcji był możliwie jak najbardziej opłacalny. Przykłady składu równowagowego gazu po reformingu n-heptanu przedstawiono na rysunkach 4.2.8 i 4.2.9.



Rysunek 4.2.8. Równowagowa zawartość metanu po reformingu n-heptanu (dla różnych wartości stosunku H_2O/C)



Rysunek 4.2.9. Skład równowagowy gazu po reformingu n-heptanu. Stosunek H_2O/C = 4,0 mol/atom

4.2.4. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wprowadzenie do zagadnień technologicznych i praktyczne zaznajomienie z warunkami oraz przebiegiem wytwarzania gazu syntezowego z węglowodorów.

Zadania

1. Przeprowadzić konwersję CH_4 za pomocy CO_2 przy stałym stosunku molowym CH_4:CO_2 = 1:2 lub 1:3 i stałym obciążeniu katalizatora w zakresie 1500–2000 [godz^{-1}], w obecności katalizatora niklowego, w trzech różnych temperaturach wybranych z zakresu 500–800°C. Zanalizować chromatograficznie skład otrzymanego gazu syntezowego i wyznaczyć zależność składu uzyskanego gazu i stopnia przereagowania CH_4 od temperatury. Wyniki przedstawić na wykresach.
2. Przeprowadzić konwersję CH_4 za pomocą CO_2 w stałej temperaturze katalizatora, wybranej z zakresu 750–800°C i jego obciążeniu mieszaniną gazową CH_4 i $C0_2$ równym 2000 [godz^{-1}] przy trzech różnych stosunkach molowych CO_2 : CH_4 = 2:1, 3:1 i 4:1. Zanalizować chromatograficznie skład otrzymanego gazu syntezowego i wyznaczyć zależność składu uzyskanego gazu i stopnia przereagowania CH_4 od składu molowego substratów. Wyniki przedstawić na wykresach.

   Uwaga! Jedno z powyższych zadań oraz szczegółowe parametry procesu wybiera prowadzący ćwiczenia.

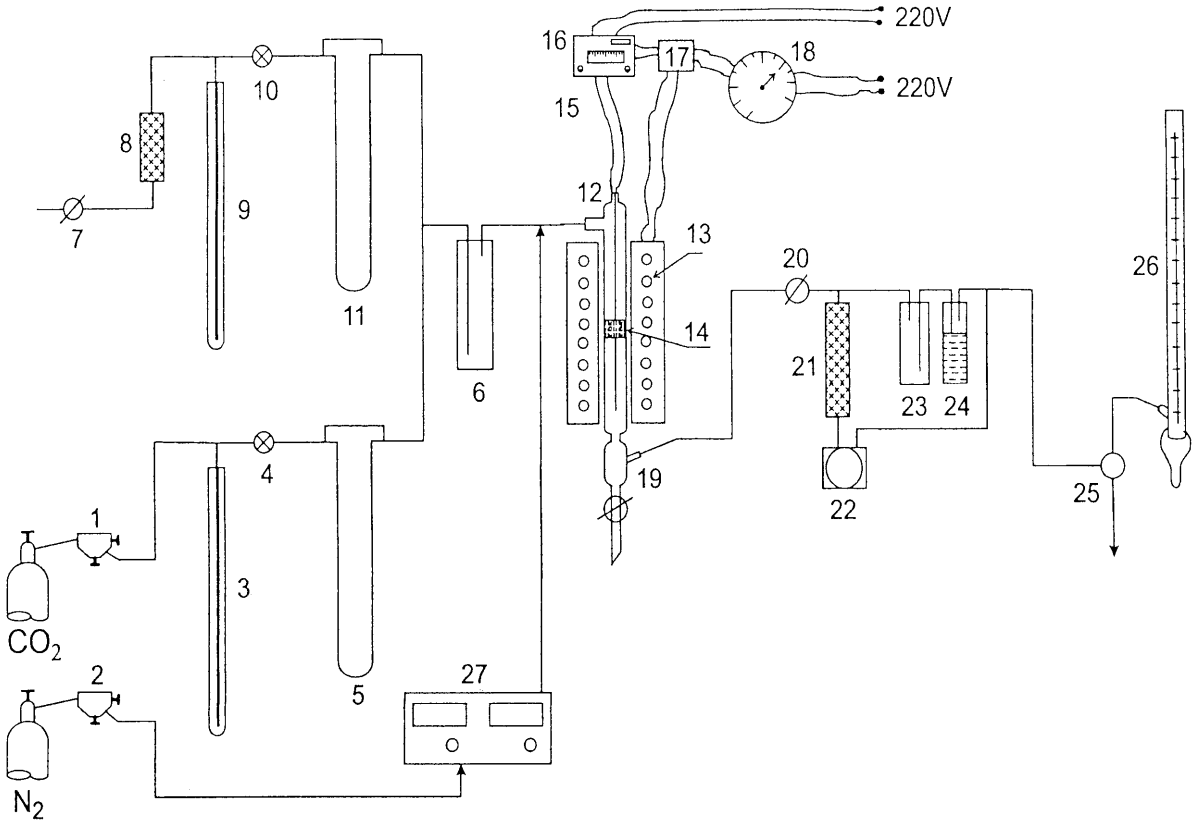
Obliczanie parametrów procesu

Przeliczania danych obciążeń katalizatora na wartości przepływu mieszaniny substratów (CH_4 i $C0_2$) w procesie wytwarzania gazu syntezowego dokonuje się na podstawie definicji tego parametru (rozdział 4.1), pamiętając, że w reaktorze zestawu laboratoryjnego znajduje się 5 cm^3 katalizatora niklowego. Dla zapewnienia odpowiedniego stosunku molowego substratów, wskazanego przez prowadzącego ćwiczenia, wymagany jest proporcjonalny do tego molowy udział poszczególnych składników w wyliczonym objętościowym natężeniu przepływu mieszaniny gazów przez katalizator.

Budowa zestawu laboratoryjnego do katalitycznej konwersji metanu ditlenkiem węgla

Schemat aparatury do wytwarzania gazu syntezowego przez konwersję metanu ditlenkiem węgla przedstawia rysunek 4.2.10. Składa się ona z:
- części dozującej substraty, tj. metan i ditlenek węgla,
- reaktora kwarcowego z katalizatorem wraz z układem regulacji temperatury złoża katalizatora,
- układu kierującego gazy poreakcyjne do analizy i poprzez miernik przepływu (fleometr) do wyciągu,
- chromatografu gazowego do analizowania składu wytwarzanej w reakcji mieszaniny gazów.

Ditlenek węgla z butli zaopatrzonej w reduktor butlowy (1) doprowadzany jest przez manostat (3), zawór igłowy (4) i przepływomierz kapilarny (5) do mieszalnika (6). Do mieszalnika dopływa również metan, który doprowadzany jest z sieci gazowej (miejskiej) przez kran (7), kolumnę z węglem aktywnym (8) dla oczyszczenia CH_4 od zanieczyszczeń



Rysunek 4.2.10. Schemat zestawu do katalitycznej konwersji metanu ditlenkiem węgla

1 – reduktor butlowy (CO_2)
2 – reduktor butlowy (N_2)
3 – manostat (CO_2)
4 – zawór igłowy (CO_2)
5 – przepływomierz kapilarny (CO_2)
6 – mieszalnik CO_2 i CH_4
7 – kurek sieci gazowej
8 – kolumna adsorpcyjna z węglem aktywnym
9 – manostat (CH_4)
10 – zawór igłowy (CH_4)
11 – przepływomierz kapilarny (CH_4)
12 – reaktor z katalizatorem
13 – spirala grzejna pieca
14 – warstwa katalizatora
15 – termoelement (termopara)
16 – regulator temperatury
17 – stycznik (przekaźnik)
18 – autotransformator
19 – rozdzielacz
20 – kran
21 – kolumna susząca z silikażelem
22 – zawór dozujący chromatografu
23 – płuczka
24 – płuczka
25 – kran trójdrożny
26 – fleometr pęcherzykowy
27 – panel regulatora przepływu (N_2)

związkami siarki, manostat (9) – tutaj pełniący tylko funkcję wskaźnika ciśnienia, zawór igłowy (10) i przepływomierz kapilarny (11). Z mieszalnika (6) substraty, CH_4 i CO_2, przechodzą do reaktora kwarcowego (12) umieszczonego w rurowym piecu, który ogrzewany jest elektrycznie. Stała temperatura katalizatora utrzymywana jest za pomocą typowego układu regulującego, składającego się z: termoelementu – termopary (15), regulatora temperatury (16) i stycznika (17). Napięcie prądu elektrycznego właściwe dla zasilania spirali grzejnej pieca nastawia się za pomocą autotransformatora (18); jest ono uzależnione od wartości temperatury, przy której prowadzona jest reakcja konwersji.

Gazy poreakcyjne z reaktora przechodzą przez rozdzielacz–chłodnicę (19) dla wykroplenia wytworzonej w procesie pary wodnej i dalej kierowane są poprzez kran (20), płuczki (23 i 24) do kolektora wylotowego (dygestorium). Fleometr pęcherzykowy (26), umieszczony na ciągu wylotowym, umożliwia mierzenie szybkości objętościowej gazów poreakcyjnych, która to wielkość, ponieważ reakcja przebiega ze zmianą objętości gazów, jest konieczna dla wyznaczenia ogólnego stopnia przereagowania metanu. Pomiary końcowej szybkości objętościowej winny być dokonywane każdorazowo dla określonych stałych

parametrów prowadzenia procesu. Część mieszaniny gazów poreakcyjnych bocznikowana jest (co umożliwia płuczka 24 wypełniona cieczą), poprzez kolumnę suszącą z silikażelem (21), do pętli (1 cm^3) zaworu dozującego chromatografu gazowego (22), w celu dokonania ich analizy ilościowej. Opis obsługi chromatografu znajduje się przy aparacie. Ze względu na konieczność ustabilizowania pracy chromatografu powinien być on uruchomiony 2–3 godziny przed rozpoczęciem analizowania próbek.

Uruchomienie zestawu laboratoryjnego do badania katalitycznej konwersji metanu ditlenkiem węgla

Po dokonaniu obliczeń i odczytaniu, z odpowiednich krzywych kalibracyjnych przepływomierzy kapilarnych, wartości przepływów substratów można przystąpić do uruchomiania zestawu do przeprowadzenia konwersji metanu ditlenkiem węgla.

W tym celu należy:

1. Ustalić, na właściwym torze regulatora przepływu (27), objętościowe natężenie przepływu azotu przez reaktor z katalizatorem na wartość 60 cm^3/min. (patrz instrukcja przy zestawie).
   Uwaga! Azot zasilający regulator przepływu doprowadzony został z butli w trakcie uruchomiania chromatografu gazowego (gaz nośny).
2. Włączyć do gniazd prądu elektrycznego wtyczki do zasilania układu grzejnego pieca rurowego, tj. autotransformatora (18) i regulatora temperatury (l6), oraz ustawić odpowiednią wartość temperatury (na regulatorze) i napięcie zasilające (na autotransformatorze około 170 V).
3. Po uzyskaniu żądanej temperatury reaktora zamknąć dopływ azotu do reaktora i wprowadzić do niego mieszaninę reakcyjną (CO_2 i CH_4). W tym celu należy:
   - odkręcić zawór główny butli z ditlenkiem węgla,
   - dokręcając śrubę membrany reduktora butlowego ustalić przepływ CO_2 przez manostat,
   - zaworem igłowym (4) ustalić właściwy (zgodny z warunkami prowadzenia procesu) przepływ ditlenku węgla przez przepływomierz kapilarny (5),
   - odkręcić kurek sieci gazowej umieszczony na ścianie (gaz nie będzie przepływał przez ciecz manostatu – manostat spełnia tutaj tylko rolę wskaźnika ciśnienia),
   - zaworem igłowym (10) ustalić właściwy (zgodny z warunkami prowadzenia procesu) przepływ metanu przez przepływomierz kapilarny (11).

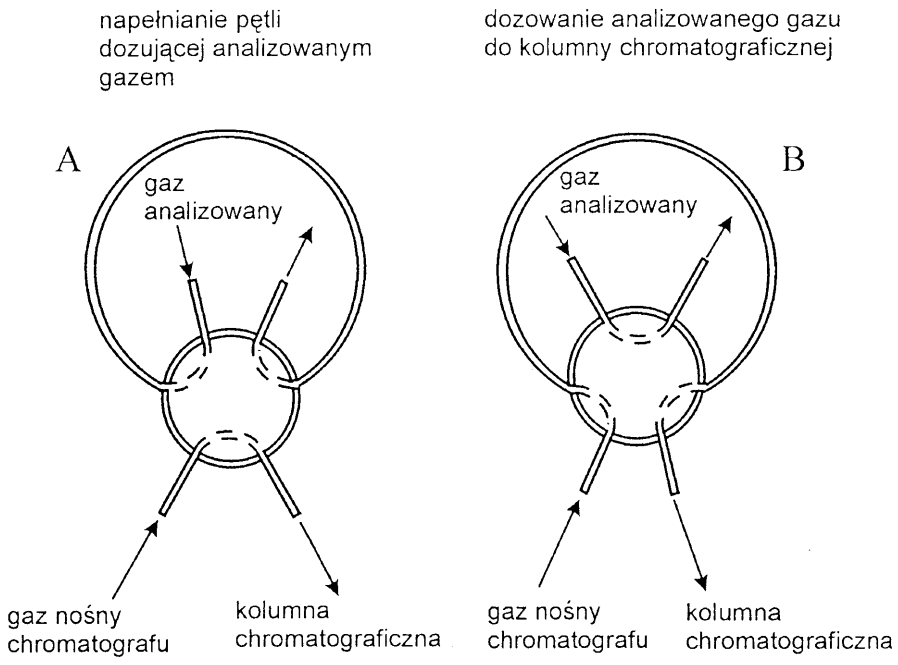
     Stabilny skład gazów poreakcyjnych (gazu syntezowego) uzyskuje się po ustaleniu się równowagi reakcji na katalizatorze, tj. po około 30 minutach pracy katalizatora w stałych warunkach – przy stałej temperaturze i stałych przepływach substratów (CO_2 i CH_4).

Technika wykonywania analiz gazu syntezowego

Jak już wspomniano wcześniej, gaz otrzymany w wyniku konwersji bocznikowany jest poprzez kran (20) do pętli zaworu dozującego gaz do chromatografu. Rysunek 4.2.11 przedstawia schemat działania takiego zaworu.

Zawór dozujący analizowany gaz do chromatografu składa się z:

- korpusu zewnętrznego, zaopatrzonego w pętlę o objętości 1 cm^3 i 4 króćce dla doprowadzania i odprowadzania gazu nośnego oraz gazu badanego,
- ruchomego, dwupołożeniowego, rdzenia z trzema wewnętrznymi kanałami, umożliwiającego wprowadzanie gazu nośnego do kolumny chromatografu zarówno bezpośrednio, jak i poprzez pętlę.



Rysunek 4.2.11. Schemat zaworu dozującego gaz do analizy chromatograficznej

W położeniu pierwszym, przedstawionym na rysunku 4.2.11.A (ruchoma część zaworu pozostaje w pozycji przekręconej w lewo do oporu), króćce zewnętrzne są tak połączone wewnętrznymi kanałami, że umożliwiają przepływ analizowanego gazu przez pętlę zaworu (napełnianie pętli badanym gazem). Przy takim położeniu zaworu gaz nośny najkrótszą drogą wprowadzany jest do kolumny z adsorbentem w chromatografie.

W położeniu drugim, rysunek 4.2.11.B (ruchoma część zaworu w położeniu skrajnym w prawo), gaz nośny przepływa przez pętlę, wypierając z niej analizowany gaz do kolumny chromatograficznej.

Wprowadzenie próbki badanego gazu do analizy następuje więc przez zmianę położenia rdzenia zaworu dozującego (przekręcenie w prawo do oporu). Składniki analizowanej mieszaniny gazowej zostają rozdzielone w kolumnie chromatograficznej, a detektor przewodnictwa cieplnego umieszczony u wylotu kolumny pozwala na zarejestrowanie ich wymywania z kolumny. Zastosowane w chromatografie wypełnienie kolumny umożliwia wymywanie poszczególnych składników gazu syntezowego i rejestrowanie ich sygnału z detektora na taśmie w następującej kolejności: wodór, tlenek węgla, metan i ditlenek węgla, a wielkość „pików" odpowiadających poszczególnym składnikom gazowym jest proporcjonalna nie tylko do ich zawartości w badanej próbce, ale również zależy od różnicy współczynników przewodnictwa cieplnego względem gazu nośnego, którym jest azot.

Przewodnictwo cieplne wodoru i metanu jest większe, a tlenku węgla i ditlenku węgla mniejsze od przewodnictwa cieplnego azotu. W temperaturze 50°C wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego azotu wynosi $2{,}76 \cdot 10^{-2}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot deg^{-1}$, a dla analizowanych składników:

wodoru:	$1{,}97 \cdot 10^{-1}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot deg^{-1}$;
metanu:	$3{,}76 \cdot 10^{-2}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot deg^{-1}$;
tlenku węgla:	$2{,}67 \cdot 10^{-2}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot deg^{-1}$;
ditlenku węgla:	$1{,}84 \cdot 10^{-2}$ $J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot deg^{-1}$.

Ze względu na różnice wartości współczynników przewodnictwa cieplnego analizowanych składników, większe lub mniejsze w stosunku do azotu (gazu nośnego), pole powierzchni zapisanego na taśmie rejestratora „piku" odpowiadającego danemu składnikowi nie jest proporcjonalne do jego zawartości w badanej próbce. Nawet niewielka

zawartość wodoru w analizowanym gazie spowoduje bardzo dużą reakcję czujnika detektora, co zostanie zarejestrowane na chromatogramie w postaci dużego odchylenia od linii podstawowej (wysoki pik), a taka sama ilość tlenku węgla może spowodować tylko nieznaczne odchylenie od linii (a więc bardzo mały pik). Może się więc zdarzyć, że przy większej zawartości składników charakteryzujących się znaczną różnicą przewodnictwa cieplnego w porównaniu z gazem nośnym (na przykład. wodoru) piki ich mogą być tak duże, że nie będą mieścić się na skali rejestratora, przez co niemożliwe będzie ich późniejsze zmierzenie, a tym samym ilościowe określenie zawartości danego składnika w badanej próbce gazowej. W takich przypadkach korzysta się z możliwości zmniejszania czułości chromatografu 2, 4, 8, 16, itd. razy. Chromatograf posiada odpowiedni dzielnik sygnału (patrz instrukcja obsługi chromatografu).

W zależności od tego, czy wartość współczynników przewodzenia ciepła analizowanych składników jest większa lub mniejsza od wartości dla azotu, odchylenie odpowiednich pików od linii zerowej może następować „w lewo" lub „w prawo" (piki usytuowane będą na chromatogramie wierzchołkiem w lewo albo wierzchołkiem w prawo). Ze względu na standardowe skrajne położenie linii zerowej chromatogramu wszystkie piki (aby mogły być w całości zapisane na taśmie rejestratora) winny być zawsze rysowane wierzchołkiem w stronę wolnego miejsca na taśmie rejestratora, umożliwia to tzw. przełącznik polaryzacji (patrz instrukcja obsługi chromatografu).

Praktyczne wykonanie analizy próbki gazu syntezowego uzyskanego w wyniku prowadzonego procesu konwersji metanu ditlenkiem węgla przebiegać powinno następująco:

1) ustawić największą czułość chromatografu,
2) ustawić polaryzację na rejestrację sygnału pochodzącego od wodoru, po czym sprowadzić pisak rejestratora do wartości 0 mV i włączyć przesuw taśmy rejestratora. Należy spodziewać się, że sygnał z detektora odpowiadający pierwszemu składnikowi, wodorowi, będzie dosyć duży i dla zarejestrowania go na taśmie w całości będzie wymagał znacznego podzielenia. Dlatego też należy
3) zmniejszyć czułość rejestracji, na przykład 16 lub 32 razy (pierwsze dozowanie jest dozowaniem próbnym celem ustalenia, między innymi, tej wartości),
4) pokrętło zaworu dozującego chromatografu przekręcić w prawo do oporu (gaz nośny wypiera gaz badany z pętli zaworu) i po około 20 sekundach powrócić do wyjściowego położenia; po pewnym czasie (około 3–4 min.) pisak rejestratora zarejestruje na taśmie pik wodoru.
5) kolejny pik odpowiada zawartości tlenku węgla w analizowanym gazie. Jego czas retencji jest niewiele dłuższy od czasu retencji wodoru, stąd też niezbędnych operacji korygowania parametrów pracy chromatografu należy dokonywać w miarę sprawnie, aby zarejestrować na papierze pełny obraz piku. Ponieważ przewodnictwo cieplne tlenku węgla jest mniejsze niż przewodnictwo cieplne gazu nośnego (azotu), należy zmienić polaryzację na chromatografie (detektorze). Należy również pamiętać, że niewielka różnica współczynników przewodnictwa cieplnego pomiędzy azotem a tlenkiem węgla wymagać będzie podwyższenia czułości zapisu. Dlatego należy zwiększyć czułość zapisu chromatografu do maksymalnej oraz zmienić polaryzację, w razie potrzeby skorygować położenie linii zerowej (0 mV),
6) po zarejestrowaniu piku tlenku węgla ponownie zmienić polaryzację, gdyż kolejny pik – metan ma przewodnictwo cieplne większe niż azot i ewentualnie należy dostosować czułość, według analizy próbnej.
7) kolejny pik odpowiadać będzie ditlenkowi węgla. Ponieważ przewodnictwo cieplne ditlenku węgla jest mniejsze od przewodnictwa cieplnego azotu, należy znowu zmienić parametry polaryzacji i w razie potrzeby czułości rejestracji.

Analizę składu gazu syntezowego otrzymanego przy stałych parametrach procesu (temperatura katalizatora i przepływu mediów) należy przeprowadzić co najmniej dwukrotnie,

pamiętając, aby zawsze mierzyć końcową szybkość objętościową gazów poreakcyjnych za pomocy przepływomierza pęcherzykowego (26) zainstalowanego na końcu ciągu.

Zakończenie pracy aparatury – wyłączenie chromatografu

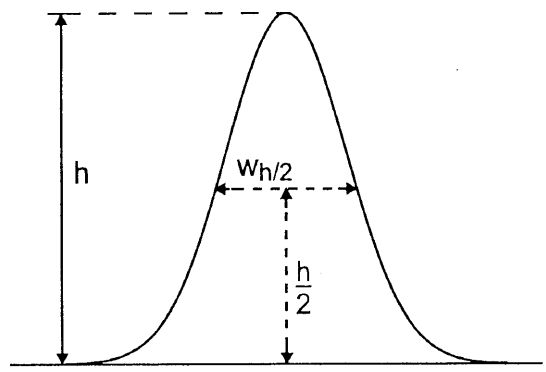
Po zakończeniu badań aparaturę należy wyłączać w następującej kolejności:

1) zmniejszyć temperaturę reaktora poprzez wyłączenie zasilania pieca (wyzerowanie i wyłączenie autotransformatora z sieci),
2) wyłączyć chromatograf (zgodnie z instrukcją jego obsługi),
3) włączyć przepływ azotu przez reaktor za pomocy odpowiedniego pokrętła w panelu regulatora przepływu (27),
4) zakręcić zawory igłowe doprowadzające metan i ditlenek węgla do reaktora,
5) zakręcić kurek (7) dopływu gazu ziemnego do aparatury,
6) zakręcić zawór główny butli z ditlenkiem węgla i po opadnięciu wskazówki manometru wysokiego ciśnienia na zaworze butlowym zwolnić membranę (wykręcić śrubę membrany),
7) po ostygnięciu reaktora (poniżej 150°C) i termostatu chromatografu zakręcić zawór główny butli azotowej i gdy ciśnienie w reduktorze spadnie do zera zamknąć dopływ azotu (odpowiednie zawory regulatora przepływu), a pozostałe urządzenia elektryczne wyłączyć z sieci.

Ilościowe określanie składu mieszaniny gazów na podstawie chromatogramu

Istotnym elementem obliczania składu procentowego analizowanej mieszaniny gazów na podstawie chromatogramu jest pomiar powierzchni pól pików. Pola powierzchni pików mierzyć można wieloma metodami, których wybór należy do analityka.

Najwygodniej jest posługiwać się elektronicznymi urządzeniami zliczającymi odchylenie detektora od wartości podstawowej. Przy braku takiego urządzenia (integratora) wielkość powierzchni pików zbliżonych kształtem do krzywej Gaussa można określić iloczynem wysokości piku i jego szerokości w połowie wysokości. W tym celu należy dokonać interpolacji linii zerowej pod pikiem (jak pokazano to na rysunku 4.2.12). Rzeczywiste pole piku jest iloczynem mierzonego pola S i czułości Cz, przy której zapisany został pik na chromatogramie (np.: ×2, ×4, ×8, ×16, ×32, ×64, ×128).



Rysunek 4.2.12. Pomiar wysokości piku oraz jego szerokości połówkowej

Jak już wcześniej zaznaczono, pola powierzchni pików są proporcjonalne nie tylko do zawartości poszczególnych składników w gazie syntezowym, ale również do różnicy przewodnictwa cieplnego gazu nośnego i analizowanego składnika gazowego. Oznacza to, że dla różnych analizowanych składników gazowych taka sama wielkość powierzchni piku nie

oznacza ich jednakowej zawartości procentowej. Do ilościowego określenia zawartości procentowej różnych składników w badanym gazie na podstawie wielkości powierzchni pól pików konieczne jest wprowadzenie tzw. współczynników korekcyjnych, niwelujących różnice w przewodnictwie cieplnym analizowanych składników.

Przyjmując różnicę przewodnictwa cieplnego azotu, który był gazem nośnym, i wodoru za standardową, wielkości objętościowych współczynników korekcyjnych dla analizowanych składników gazów poreakcyjnych wynoszą:

$$f_{H_2} = 1{,}0 \qquad f_{CO} = 108{,}51 \qquad f_{CH_4} = 5{,}174 \qquad f_{CO_2} = 13{,}312$$

Należy pamiętać, że wartości współczynników korekcyjnych dla detektorów przewodnictwa cieplnego zależą od ich konstrukcji i nie można ich bezkrytycznie stosować do obliczania wyników analiz wykonanych na innym chromatografie. Dlatego podane wyżej wartości współczynników korekcyjnych są prawdziwe tylko dla chromatografu znajdującego się przy zestawie aparaturowym tego ćwiczenia.

Poprawione powierzchnie pików, służące do obliczania składu procentowego analizowanego gazu, otrzymuje się przez pomnożenie rzeczywistego pola piku przez wartość współczynnika korekcyjnego odpowiadającego danej substancji.

$$S_i = h \cdot W_{h/2} \cdot Cz \cdot f_i$$

gdzie: S_i – poprawione pole powierzchni piku odpowiadającego substancji i,
h – wysokość piku substancji i,
$W_{h/2}$ – szerokość w połowie wysokości piku substancji i,
Cz – czułość stosowana przy oznaczaniu substancji i,
f_i – współczynnik korekcyjny dla substancji i.

Zawartość procentowa poszczególnych analizowanych składników badanego gazu ($\%_i$) jest ilorazem poprawionego pola powierzchni piku danego składnika (S_i) i sumy poprawionych pól powierzchni wszystkich zapisanych na chromatogramie substancji ($\sum S_i$):

$$\%_i = \frac{S_i}{\sum_i S_i} \cdot 100 \qquad [\%]$$

Warunkiem poprawności zastosowanego sposobu normalizacji wewnętrznej obliczania procentowego składu analizowanego gazu jest pewność, że nie było w nim innych składników poza zarejestrowanymi na chromatogramie. Zwykle w gazie ziemnym oprócz metanu znajdują się także inne węglowodory. Także ditlenek węgla z butli nie jest całkowicie czysty. Jednak ponieważ stężenia zanieczyszczeń gazów używanych do reakcji są małe, do potrzeb tego ćwiczenia można je zaniedbać. To samo dotyczy ewentualnej obecności innych niż analizowane produktów reakcji.

Obliczone zawartości procentowe poszczególnych składników badanego gazu dla różnych parametrów procesu konwersji metanu ditlenkiem węgla należy wpisać do tabeli 4.2.3.

Miarą aktywności katalizatora jest stopień przereagowania metanu. Wartość tę wylicza się według poniższego wzoru:

$$X_{CH_4} = \frac{Z_{CH_4} \cdot G_0 - (\%CH_4) \cdot G_t}{Z_{CH_4} \cdot G_0} \cdot 100 \qquad [\%]$$

gdzie: Z_{CH_4} – stężenie CH_4 w gazie podawanym do reakcji, obliczone z wyjściowych parametrów reakcji [$\%_{obj.}$],
$\%CH_4$ – stężenie CH_4 w gazie po reakcji [$\%_{obj.}$],
G_0 – początkowa szybkość objętościowa gazów wprowadzanych do reakcji [dm^3/godz.],
G_t – końcowa szybkość objętościowa gazów po reakcji [dm^3/godz.].

Tabela 4.2.3. Przedstawienie wyników oraz parametry prowadzenia procesu

Temperatura katalizatora* = ...; $CH_4 : CO_2$ * = ...; G_0* = ...

Temperatura lub** skład molowy	G_t [dm³/godz]	Skład gazów poreakcyjnych [%]				Stopień przereagowania metanu [%]
		H_2	CO	CH_4	CO_2	

* Parametr stały w całym ćwiczeniu, ** Parametr zmienny w ćwiczeniu

Obliczone w ten sposób wartości stopnia przereagowania metanu należy wpisać do tabeli 4.2.3. Na podstawie tabeli 4.2.3 sporządzić dwa następujące wykresy:

1) zależność zawartości procentowej poszczególnych składników gazowych w badanym gazie syntezowym od temperatury katalizatora lub składu objętościowego substratów (w zależności od wykonywanego zadania),
2) zależność stopnia przereagowania metanu od temperatury katalizatora lub składu objętościowego substratów (w zależności od wykonywanego zadania).

Literatura

1. Molenda J., *Gaz ziemny*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993.
2. Borowiecki T., Gołębiowski A., Skowroński B., *Nowe procesy katalityczne w produkcji gazu syntezowego i wodoru z gazu ziemnego*, Przemysł Chemiczny, 77 (1998) 128–132.
3. Grzywa E., Molenda J., *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
4. Skowroński B., *Chemik*, numer specjalny (1994) 18.
5. Grzybowska-Świerkosz B., *Elementy katalizy heterogenicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1993.