

# Bezpośrednia konwersja biometanu zawierającego CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O do wodoru i węglowodorów

Artur MALINOWSKI – Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa; Zakład Paliw, Biopaliw i Środków Smarowych, Szkoła Wyższa im. Bogdana Jańskiego, Warszawa

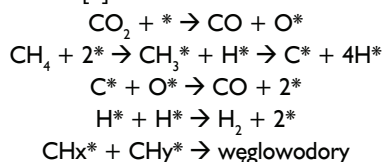
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 6, 520-524

## Wstęp

Bezpośrednia katalityczna konwersja metanu (dehydrokondensacja DHK) była intensywnie badana przez ostatnią dekadę przez grupy naukowców, szczególnie z takich krajów, jak Japonia [1÷4], Chiny [5], USA [6], Węgry [7] i Rosja. Reakcja (1) endotermiczna, przedstawia bezpośrednią konwersję metanu do benzenu i wodoru w warunkach beztlenowych:

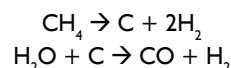


Najbardziej efektywnym katalizatorem w tym procesie jest Mo/ZSM-5. Beztlenowe warunki występujące w reakcji prowadzą do wysokiej selektywności benzenu (maksymalnie 80%). Obecnie metan jest używany głównie do celów grzewczych, jako paliwo transportowe (CNG) i w ciężkiej syntezie chemicznej. DHK jest obiecującym procesem z punktu widzenia syntezy produktów petrochemicznych, produkcji wodoru do ogniw paliwowych i możliwej konwersji do produktów ciekłych odpadowego i/lub trudno dostępnych źródeł gazu naturalnego, takich jak: hydraty metanu, metanu występującego ze złożami węgla, metanu zawartego w osadzie pofermentacyjnym z biogazowni, gaz wysypiskowy i ostanie rozpoznane złoża gazu łupkowego. Możliwość przetworzenia gazu do ciekłych produktów węglowodorowych często decyduje o opłacalności wydobycia i transportu złoża gazu naturalnego. W pracy przedstawiono reakcję DHK biometanu z zawartością 2% CO<sub>2</sub> (i/lub CO) i 0,5% H<sub>2</sub>O, które występują w dużej ilości podczas fermentacji metanowej. Reakcja DHK jest termodynamicznie ograniczona; w stanie równowagi termodynamicznej konwersja metanu osiąga 12% w temperaturze 973K [8]. W pracy skupiono się na potencjalnym zastosowaniu biometanu zawierającego kilka procent CO<sub>2</sub> i/lub CO, H<sub>2</sub>O do syntezy wodoru, benzenu i innych węglowodorów. Zawartość CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O w strumieniu metanu dla tej reakcji nie została zoptymalizowana dla przedstawionych wyników. Wcześniejsze badania udowodniły [1], że centra kwasowe Brönsteda, klastry molibdenu i ich umiejscowienie w strukturze zeolitu oraz sama struktura zeolitu odpowiadają za przebieg reakcji DHK. Katalizator zeolitowy posiada działanie dwufunkcyjne, czyli odpowiada za aktywację CH<sub>4</sub> (metan jest jedną z najbardziej trwałych cząstek chemicznych po CF<sub>4</sub>) i działa kształtoselektywnie. Klastry węgla molibdenu zostały zidentyfikowane jako centra aktywne odpowiedzialne za aktywację metanu, podczas gdy kwaśne centra kwasowe na powierzchni wewnętrznej katalizatora są odpowiedzialne za aromatyzację (powstawanie benzenu) z cząsteczek przejściowych [1]. Reakcja DHK także prowadzi do powstawania depozytów węglowych, powodujących dezaktywację katalizatorów. Obecność CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O w strumieniu biometanu jest bardzo ważna w reakcji DHK, ponieważ odgrywa rolę „zmiataczy” lekkich depozytów węglowych. Mechanizm tej reakcji jest wyjaśniony poniżej. Kiedy CO<sub>2</sub> jest obecne w strumieniu metanu, wtedy w pierwszej kolejności ulega konwersji do CO [9]:



Gdzie (\*) jest wolnym centrum aktywnym, a O\*, H\*, CH<sub>x</sub>\*, CH<sub>y</sub>\* cząstki przejściowe zachemisorbowane na powierzchni katalizatora.

Dodatek kilku procent wody do strumienia metanu (do 2,2%) wpłynęło [10] na poprawę aktywności i stabilności katalizatora 6% Mo/ZSM-5. Pozytywny efekt dodatku kilku procent wody jest związany z poniższą reakcją:



gdzie C reprezentuje węgiel w postaci depozytów węglowych.

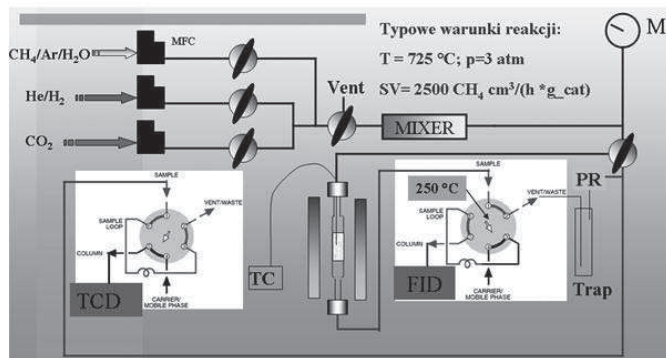
Ostatnio został zastosowany reformer zawierający 6% Mo/ZSM5 w demonstracyjnej instalacji produkującej biogaz na wyspie Hokkaido w Japonii. Biogaz w ilości 200 Nm<sup>3</sup>/dzień został poddany reformingowi DHK, w wyniku czego otrzymano 134 Nm<sup>3</sup>/dzień wodoru i 8,6 l/dzień benzenu [11]. Ponadto, aby zapobiec zatruciu katalizatora i aby umożliwić jego regenerację, wodór był użyty do regeneracji katalizatora przez jedną godzinę w ciągu doby, w wyniku czego szybkość tworzenia wodoru i benzenu była utrzymywana na stałym poziomie przez długi okres [11]. Nieprzereagowany metan był zwracany na złoża katalityczne po oddzieleniu w filtrze membranowym. Należy pamiętać, że reakcja jest termodynamicznie ograniczona do 12% konwersji metanu.

## Część eksperymentalna

Katalizatory Mo i Re/H-ZSM5 zostały przygotowane z użyciem komercyjnego zeolitu NH<sub>4</sub>ZSM-5 (stosunek SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40; powierzchnia właściwa 421 m<sup>2</sup>/g; Tosoh Co.). Forma wodorowa zeolitu ZSM-5 (H-ZSM-5) została uzyskana w wyniku kalcynacji formy amonowej w powietrzu w temperaturze 773K przez 5 h. Otrzymany materiał został użyty jako nośnik do przygotowania katalizatorów. Katalizatory Mo i Re/H-ZSM5 przed kalcynacją zawierały 10% wag. odpowiedniego metalu. Roztwory wodne soli renu i molibdenu naniesiono na nośnik za pomocą suchej impregnacji (objętość roztworu odpowiadała zdolności chłonnej nośnika zeolitowego). Do preparatyki katalizatorów użyto sole amonowe molibdenu i renu: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> × 4H<sub>2</sub>O (Merck, czystość 99,9%) i NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>. Otrzymany materiał katalityczny był suszony w temperaturze 393K przez noc i poddany kalcynacji w powietrzu w 773K przez 5 h. Rzeczywista zawartość metali w katalizatorach 10% Re/H-ZSM5 i 10%Mo/H-ZSM5 po kalcynacji została ilościowo określona za pomocą techniki ICP i wynosiła odpowiednio 5 i 6% wagowych.

Testy katalityczne były prowadzone w aparaturze przedstawionej na rysunku 2, pod ciśnieniem 0,3 MPa w przepływie mieszaniny metan/Ar z 2% CO<sub>2</sub> i 0,5% H<sub>2</sub>O przepływającej przez reaktor kwarcowy o średnicy wewnętrznej 8 mm, zawierający 0,33 g katalizatora o frakcji 20-42 mesh. Przed reakcją katalizator był traktowany w przepływie helu (35 ml/min), a następnie poddany redukcji w czystym wodorze (35 ml/min) w 583K przez okres 1 h. Mieszanina reakcyjna gazu zawierająca 90% CH<sub>4</sub> (włączając CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O) i 10% Ar (jako standard wewnętrzny), była wprowadzona do reaktora przy przepływie 15 ml/min (czas przebywania metanu w złożu katalitycznym = 2 500 ml g-cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) za pomocą masowego elektronicznego przepływomierza (Bronkhorst hi-tech) po przepłukaniu złoża katalitycznego helem w temperaturze 973K przez 30 min. Produkty reakcji alkanu C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> i alkeny oraz ulega-

jące kondensacji węglowodory aromatyczne  $C_6-C_{12}$ , takie jak: benzen, toluen, ksyleny, naftalen i metylonaftalen, były analizowane na GC wyposażonym w FID i kolumnę Porapak-P. Nabór próbek odbywał się automatycznie przez sześcioprożny ogrzewany zawór valco w temperaturze 533K. Pozostałe produkty reakcji, takie jak:  $H_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $CO_2$  i standard wewnętrzny argon były analizowane za pomocą drugiego detektora TCD, po rozdzieleniu na kolumnie wypełnionej węglem aktywnym. Do obliczenia konwersji metanu, selektywności produktów węglowodorowych i ilości węgla odkładającego się na katalizatorze stosowano metodę ze standardem wewnętrznym 10% obj. argonu w strumieniu metanu. Bilans masowy wyluczony był w stosunku do węgla zawartego w metanie.



Rys. 1. Schemat eksperymentalnej aparatury przepływowej

### Wyniki i dyskusja

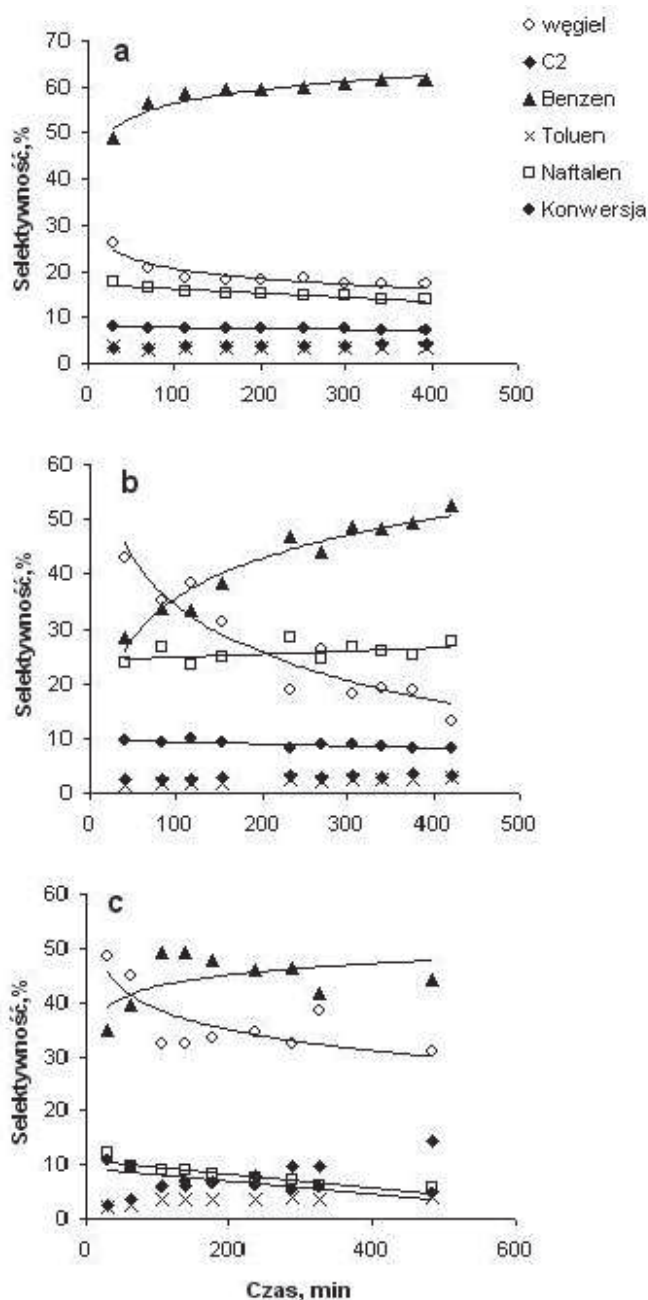
Rysunek 2 przedstawia zachowanie się katalizatorów Mo i Re/H-ZSM5 w obecności  $CO_2$  i  $H_2O$  (rys. 2a i b) oraz bez obecności tych związków utleniających dla katalizatora Re/H-ZSM5 (rys. 2c) podczas reakcji DHK w temperaturze 998K pod ciśnieniem 0,3 MPa. Konwersja metanu kształtowała się na poziomie 9-10% dla katalizatorów Mo i Re/H-ZSM5 w obecności  $CO_2$  i  $H_2O$ . Zaobserwowano bardzo dobrą stabilność pracy katalizatorów, jak również wysoką selektywność do benzenu. W przypadku katalizatora molibdenowego zauważono najwyższą selektywność w kierunku tworzenia benzenu (rys. 2a). Z drugiej strony, katalizator renowy posiadał wyższą selektywność w kierunku tworzenia naftalenu (rys. 2b). Warto zauważyć, że selektywność w kierunku osadzania się węgla na katalizatorze (depozyty węglowe) malała w miarę upływu czasu trwania reakcji na obu katalizatorach (rys. 2a i b). Łatwo zauważyć, że spadkowi selektywności w kierunku węgla towarzyszy wzrost selektywności do benzenu (rys. 2a i b). Nie ma wątpliwości, że kanaliki w strukturze zeolitu ulegają nawęglaniu i blokują powstawanie związków aromatycznych (charakter kształtoselektywny katalizatora zeolitowego). Obecność  $CO_2$  i/lub  $H_2O$  w strumieniu metanu ma podobne działanie jak w przypadku CO. Zespół naukowców z Sapporo [1] prowadził badania reakcji DHK w obecności izotopu  $^{13}CO$ . Stwierdzono, że ok. 80% węgla izotopowego jest obecne w cząsteczce benzenu. Ilość depozytów węglowych posiadających wysoką temperaturę oksydacji ( $T > 500^\circ\text{C}$ ) znacznie zmalała podczas reakcji prowadzonej w obecności CO. Prawdopodobnie w przeprowadzonych eksperymentach w obecnej pracy obserwujemy ten sam efekt w przypadku  $CO_2$  i  $H_2O$ . Reakcja DHK prowadzona bez obecności oksydantów dla katalizatora Re/HZSM5 (rys. 2c) charakteryzowała się niestabilną pracą katalizatora, wzrostem selektywności do węglowodorów  $C_2$  w strumieniu produktów i malejącą selektywnością do benzenu. Wydaje się, że brak nawet małego stężenia oksydantów w strumieniu reakcyjnym może powodować odkładanie się ciężkich depozytów węglowych ( $T < 500^\circ\text{C}$ ), które blokują kanaliki wylotowe w zeolicie umożliwiając przepływ tylko węglowodorów  $C_2$ . Świadczyć by to mogło także, że węglowodory  $C_2$ , np. etylen, może być formą przejściową w mechanizmie powstawania benzenu i wyższych węglowodorów aromatycznych.

### Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- Potwierdzono, że reakcja DHK metanu może być przeprowadzona na katalizatorach Mo i Re/ZSM-5 z selektywnością do benzenu 60-80% i całkowitym stopniem konwersji metanu do 12%.
- Reakcja DHK może być rozważana do zastosowania w procesie reformingu metanu z  $CO_2$  i  $H_2O$  w przypadku źródeł metanu, których wydobycie i transport jest nieopłacalne z ekonomicznego punktu widzenia. Mogą to być np. małe złoża gazu naturalnego towarzyszące ropie naftowej, biometan zawarty w osadzie pofementacyjnym i inne.

Reasumując, proces DHK może przyczynić się do waloryzacji metanu posiadającego niską wartość ze względu na zawodnienie i obecność  $CO_2$ , CO oraz do przeróbki do produktów ciekłych trudno dostępnych złóż metanu, np. w kopalniach węgla kamiennego, gdzie gaz ten stanowi często zagrożenie życia górników.



Rys. 2. Selektywność i konwersja w temperaturze 998K, przy ciśnieniu 0,3 MPa na katalizatorze (a) 10% Mo/ZSM-5  $CO_2$  (2%) i  $H_2O$  (0,5%) w strumieniu metanu; (b) 10% Re/ZSM-5 z  $CO_2$  (2%) i  $H_2O$  (0,5%) w strumieniu metanu; (c) 10% Re/ZSM-5 bez  $CO_2$  i  $H_2O$  w strumieniu metanu. Stosunek molowy  $H_2$ /benzen na koniec reakcji wynosił odpowiednio 12, 14 i 13

#### Literatura

1. Ohnishi R., Liu S., Dong Q., Wang L., Ichikawa M.: J. Catal. 1999, **182**, 92.
2. Shu Y., Ma H., Ohnishi R., Ichikawa M.: Chem. Commun. 2003, **86**.
3. Malinowski A., Ohnishi R., Ichikawa M.: Catalysis Letters 2004, **96**, 3-4, 141-146.
4. Patent JP2002336704 Japan Steel Works LTD, 26 Nov. 2002, Ichikawa M., Ohnishi R., Malinowski A., Ikeda K., Yagi K.: The European Patent Office: <http://ep.espacenet.com>.
5. Shu Y., Xu Y., Wong S., Wang L., Guo X.: J. Catal. 1997, **170**, 11.
6. Weckhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H.: J. Catal. 1998, **175**, 347.
7. Solymosi F., Cserényi J., Szöke A., Bánsági T., Oszkó A. J.: J. Catal. 1997, **165**, 156.
8. Wang D., Lunsford J.H., Rosynek M.P.: J. Catal. 1997, **169**, 347.
9. Liu Z., Nutt M.A., Iglesia E.: Catal. Lett. 2002, **81**, 271.
10. Liu S., Ohnishi R., Ichikawa M.: J. Catal. 2003, **220**, 57.
11. Shudo Y., Ohkubo T., Hideshima Y., Akiyama T.: Int. J. of Hydrogen Energy 2009, **34**, 4500.

#### Podziękowanie

Autor składa podziękowanie Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wsparcie finansowe w ramach grantu N N509477538.

Dr inż. Artur MALINOWSKI jest absolwentem Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej (1993). Doktorat z dziedziny chemii uzyskał w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w ramach specjalizacji kataliza heterogeniczna (2000). W latach 1999-2001 wykonywał prace badawcze w Centrum Badawczym Katalizy na Uniwersytecie Hokkaido jako doktorant, a następnie adiunkt w ramach stypendium COE przyznanego przez Rząd Japonii. Przez 4 lata (2004-2008) był pracownikiem działów badawczych firm farmaceutycznych w krajach UE. Pracę w Instytucie Paliw i Energii Odnawialnej rozpoczął w 2009 r., obecnie Przemysłowy Instytut Motoryzacji (PIMOT). Uczestniczył i zarządzał kilkoma projektami naukowymi i komercyjnymi z dziedziny katalizy i farmacji. Jest współautorem ok. 15. publikacji w czasopismach międzynarodowych oraz patentu. Specjalizacja – kataliza w ochronie środowiska, biopaliwa i technologie OZE, zielona chemia, metody analityczne w farmacji i ich walidacje.



INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW

ODDZIAŁ ZAMIEJSCOWY  
ELASTOMERÓW I TECHNOLOGII GUMY

05-820 PIASTÓW ul. HARCERSKA 30

d. Instytut Przemysłu Gumowego "STOMIL"



## 14. Międzynarodowa Konferencja Naukowo - Techniczna ELASTOMERY 2011 „Elastomery – Innowacje i Zrównoważony Rozwój”

Konferencja odbędzie się w dniach **23-25 listopada 2011** w Warszawie  
w Hotelu Gromada Centrum, Plac Powstańców Warszawy 2

### TEMATYKA KONFERENCJI

- **Chemia i fizyka elastomerów**
- **Materiały i surowce w przetwórstwie elastomerów**
  - **Wzmacnianie i sieciowanie elastomerów**
  - **Nowoczesne procesy technologiczne**
  - **Badania surowców i wyrobów gumowych**
- **Urządzenia do przetwórstwa i aparatura badawcza**
  - **Recykling odpadów gumowych**

**ZAPRASZAMY DO UDZIAŁU W NASZEJ KONFERENCJI**

### Kontakt i informacja

Pytania i korespondencję dotyczącą Konferencji należy adresować:

Instytut IMPiB Oddział Elastomerów i Technologii Gumy

ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

tel.: +48227236020, fax: +48227237196

[www.konferencjaelastomery.ipgum.pl](http://www.konferencjaelastomery.ipgum.pl)

e-mail: [ipg@ipgum.pl](mailto:ipg@ipgum.pl), [k.nicinski@ipgum.pl](mailto:k.nicinski@ipgum.pl), [t.jedrzejak@ipgum.pl](mailto:t.jedrzejak@ipgum.pl)