



## Reakcje i procesy katalityczne (cz. XIVb)

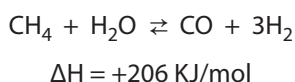
## Gaz syntezowy i jego przemiany

Zenon Sarbak\*

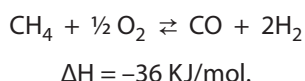
*Utleniająca konwersja metanu z parą wodną*

W tym procesie obok surowca np. metanu i pary wodnej wprowadza się do reaktora tlen (stosunek objętościowy  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,55$ ).

Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 2-3 MPa w temperaturze 900 - 1000°C w obecności katalizatora niklowego, który otrzymuje się przez impregnację dolomitu azotanem niklu(II). Wówczas w przestrzeni reaktora zachodzi reakcja reformingu parowego:

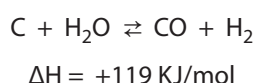


i selektywnego utleniania:

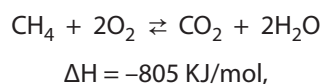


Z jednej strony zachodzi reakcja endotermiczna, a z drugiej egzotermiczna. Prócz tego procesowi towarzyszy powstawanie niepożądanego sadzy obniżającej aktywność katalizatorów.

W warunkach procesu część sadzy (węglu) ulega zgazowaniu parą wodną:



Jednocześnie zachodzi może spalanie części metanu do ditlenku węgla:



co sumarycznie poprawia bilans cieplny procesu, który nieznacznie jest egzotermiczny.

*Zgazowanie pozostałości naftowych*

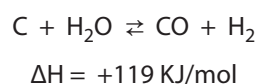
W tym procesie jako surowiec węglowodorów stosuje się tanie produkty z przerobu ropy naftowej takie jak ciężkie destylaty olejowe, mazut, asfalty i inne pozostałości ropne.

Zawarte w surowcu węglowodory poddawane są reakcji z parą wodną i tlenem w temperaturze 1300-1600°C i pod ciśnieniem 3-10 MPa. W wyniku niekatalitycznej reakcji powstaje mieszanina wodoru i tlenku węgla oraz ditlenek węgla (do 5%), metan (około 0,5%) oraz sadza (1-3%). Obecnie proces zgazowania prowadzi się w instalacjach zaprojektowanych przez firmę Shell lub Texaco.

*Zgazowanie węgla*

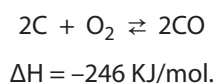
Zgazowaniu można poddawać węgiel kamienny i koks oraz brunatny stosując parę wodną i tlen. W temperaturze

1000-1100°C równowaga reakcji endotermicznej

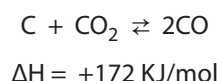


przesuwa się na prawo, ale temperatura ulega znacznemu obniżeniu.

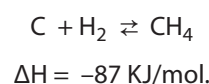
W celu przeciwdziałania obniżeniu temperatury do reaktora doprowadza się tlen i wówczas zachodzi niecałkowite spalanie węgla, zgodnie z reakcją, która jest egzotermiczna:



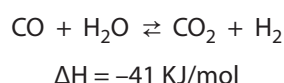
Ponadto w procesie zgazowania węgla zachodzi reakcja Boudouarda:



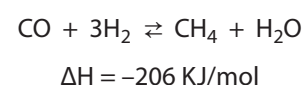
i reakcja hydrozgazowania:



Zgazowanie węgla należy prowadzić tak aby uniknąć spalania węgla do ditlenku węgla (konwersji tlenku węgla z parą wodną):



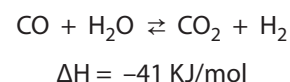
oraz reakcji metanizacji:



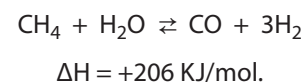
W przemyśle stosuje się zgazowanie węgla metodami tradycyjnymi, znanymi pod nazwami: Koppers-Totzek, Lurgi i Winklera oraz nowymi Krupp-Koppers, Saarberg-Otto i Texaco.

**Konwersja tlenku węgla z parą wodną**

Konwersja tlenku węgla z parą wodną (*ang. water-gas shift*):



zachodzi podczas reformingu parowego czyli konwersji metanu z parą wodną:



Jak widać z przedstawionych powyżej danych proces konwersji tlenku węgla z parą wodną jest termodynamicznie uprzywilejowany w niższych temperaturach.

W celu jego realizacji wymagane jest zastosowanie innych katalizatorów niż te stosowane w reformingu parowym.

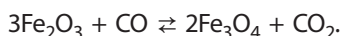


Reakcja konwersji tlenku węgla z parą wodną praktycznie przeprowadzana w dwóch różnych temperaturach i w związku z tym na dwóch różnych katalizatorach. W tzw. *wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla z parą wodną* (ang. high-temperature shift, HTS) główna część CO jest konwertowana do CO<sub>2</sub>, natomiast w *niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla z parą wodną* (ang. low-temperature shift, LTS) pozostała część CO, co wymaga bardziej aktywnego katalizatora, wykazującego wysoką aktywność w zakresie niższych temperatur.

*Wysokotemperaturowa konwersja tlenku węgla z parą wodną*

W wysokotemperaturowej konwersji (350-400°C) stosowany jest katalizator składający się z 89% mas. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 9% mas. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i promowany 2% mas. CuO, zwykle formowany w tabletki o różnych wymiarach: 9,5 x 4,5 mm; 9,5 x 9,5 mm; 6 x 3 mm; 6 x 6 mm.

Podczas redukcji tlenku żelaza (III) powstaje tetratlenek triżelaza (II, III) zwany dawniej tlenkiem żelazowo-żelazowym:



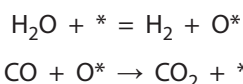
Tlenek ten ma strukturę spinelu odwróconego, w której jony Fe<sup>2+</sup> oraz połowa jonów Fe<sup>3+</sup> zajmują w sieci regularnej płasko centrowanej luki tetraedryczne, a druga połowa jonów Fe<sup>3+</sup> luki oktaedryczne. Struktura ta różni się od struktury MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – spinelu normalnego, w którym kationy trójwartościowe

zajmują wyłącznie luki oktaedryczne, natomiast jony dwuwartościowe znajdują się w otoczeniu tetraedrycznym (porównaj rys. 4). Dodatek tlenku chromu (III) ma za zadanie stabilizować jony żelaza w strukturze spinelu odwróconego i przez to zapobiegać spiekaniu w wyższych temperaturach. Stwierdzono również, że Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powoduje wzrost powierzchni właściwej katalizatora, jednakże dodatek większy niż 14% mas. nie jest wskazany, gdyż wówczas tworzy on oddzielną fazę.

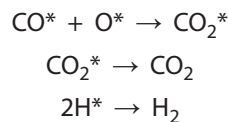
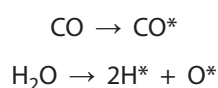
Katalizatory do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla z parą wodną dostarczane są przez producentów z BASF, Haldor Topsoe, United Catalysts i Dycat International, natomiast licencjonodawcami są Haldor Topsoe, Kellogg Brown & Root.

Mechanizm reakcji HTS

Do tej pory brak jest zgody dotyczącej przebiegu omawianej reakcji zarówno w warunkach wysoko- jak i niskotemperaturowych. Początkowo proponowano dla wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla z parą wodną występujące kolejno utlenianie i redukcję zachodzące na częściowo zredukowanym katalizatorze żelazowo-chromowym (oznaczonym jako \*)



Dalsze badania kinetyczne wykazały, że mechanizm reakcji należy zmodyfikować:



Wykazano, że trzecia i czwarta reakcja limitują szybkość konwersji.

Dezaktywacja katalizatorów HTS

Katalizatory żelazowo-chromowe są stosunkowo dobrze odporne na dezaktywację, niemniej stwierdzono, że zachodzi ona na drodze:

*- zatrucia centrów aktywnych katalizatora*

Utrata aktywności katalitycznej pod wpływem związków siarki jest zależna od ich zawartości. Stwierdzono, że siarkowodór w zakresie stężeń 70-1000 ppm powoduje obniżenie aktywności proporcjonalne do jego ciśnienia cząstkowego wyrażonego wartością (p<sub>H<sub>2</sub>S</sub>)<sup>-0,55</sup>. Wykazano również, że zawartość siarki w surowcu (gazie do konwersji) nie przekraczająca 200 ppm nie ma wpływu na przebieg procesu. Natomiast związki chloru w stężeniu większym niż 1 ppm powodują duże obniżenie aktywności.

*- blokowania porów katalizatora*

W przypadku gdy surowiec dostarczany do procesu zawiera cząstki stałe, w postaci pyłu lub popiołu, wówczas dochodzi do blokowania porów katalizatorów. Zjawisku temu przeciwdziała się poprzez ułożenie na górnej warstwie katalizatora inertnych kulek o określonym rozmiarze. Innym powodem blokowania są węglowodory nienasycone zawarte w surowcu, które ulegają katalitycznej polime-

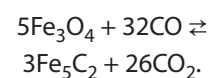
ryzacji. Polimeryzacji sprzyja obecność tlenku azotu w gazie do konwersji.

*- spiekania katalizatora*

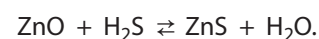
Katalizator żelazowo-chromowy ulega stosunkowo łatwo spiekaniu w temperaturze powyżej 500°C. W celu przeciwdziałania zmniejszonej w ten sposób powierzchni katalizatora należy zwiększyć temperaturę procesu. Jednakże takie postępowanie przyczynia się do skrócenia czasu życia katalizatora.

*- zmiana warunków prowadzenia procesu*

Operatorzy instalacji HTS dążą do racjonalizacji procesu między innymi przez obniżenie zużycia energii, co pociąga za sobą konieczność zmian w warunkach jego przebiegu, np. zmiany stosunku H<sub>2</sub>O/C. W ten sposób może ulec zmianie skład gazu zasilającego instalację LTS. Wówczas można sprokować reakcje tlenku węgla z częścią katalizatora Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> z utworzeniem węgliku żelaza:



Obniżenie stosunku H<sub>2</sub>O/C w gazie zasilającym reaktor pociąga za sobą zmianę składu katalizatora. Do katalizatora żelazowo-chromowego dodaje się tlenku miedzi(II) (CuO). Jednakże miedź zawarta w katalizatorze jest silnie podatna na zatrucie związkami siarki. W celu przeciwdziałania temu zjawisku, górną warstwę katalizatora HTS przykrywa się warstwą tlenku cynku(II) (ZnO), który łatwo wychwytuje związki siarki:





### Niskotemperaturowa konwersja tlenku węgla z parą wodną

W tym procesie przebiegającym w zakresie temperatur 200-250°C stosuje się jako katalizatory mieszaniny tlenków miedzi(II) i cynku(II) w stosunku masowym 1:2 oraz 1:1 z tlenkiem glinu dodanym w miejsce ZnO. Dodatkowo katalizatory zawierają promotory w postaci  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , MnO lub innych tlenków metalicznych. Tlenek chromu(III) może być użyty w miejsce  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Katalizatory dla procesu LTS preparowane są przez współstrącenie z roztworów azotanów przy pH adjustowanym wodorowęglanem amonu [2]. W celu zapewnienia wysokiej aktywności i stabilności katalizatorów wymagana jest wysoka dyspersja składników aktywnych, która gwarantuje ścisły kontakt między zredukowaną miedzią a ZnO. Przypuszcza się, że połączenie metal-półprzewodnik stabilizuje stopień utlenienia metalu. Wprowadzenie do katalizatora w pewnym nadmiarze ochrania miedź przed zatruciem związkami siarki. Tlenek glinu, który łatwo ulega spiekaniu ma również za zadanie stabilizowanie miedzi. Widać więc, że preparatyka tego katalizatora wymaga dużego doświadczenia oraz zastosowania właściwych kontrolnych technik instrumentalnych [11,12].

### Dezaktywacja katalizatorów LTS

Jak wiadomo trucizny katalityczne takie jak związki siarki i chloru oraz inne zanieczyszczenia np. krzemionka i popiół wpływają na aktywność

i stabilność katalizatorów i powinny być usunięte we wcześniejszych operacjach przed niskotemperaturową konwersją tlenku węgla z parą wodną. Jednakże zdarzają się sytuacje, kiedy podczas reformingu metanu czy też HTS nie udaje się efektywnie ich usunąć. Z tego powodu w reaktorze LTS należy zastosować odpowiednie zabezpieczenie katalizatorów przed:

#### – zatrucianiem centrów aktywnych katalizatora

Zatrucie katalizatorów LTS związkami siarki jest złożone. W pierwszej warstwie tworzy się ZnS, ale nadmiar  $\text{H}_2\text{S}$  przechodzi dalej i ulega chemisorpcji, powodując dezaktywację centrów aktywnych katalizatora. Wyliczono [13], że depozyt związków siarki w przeliczeniu na dzień wynosi masowo 50 ppb, co wskazuje na konieczność wcześniejszego usuwania trucizn siarkowych.

Z kolei związki chloru są główną i stałą trucizną katalizatorów LTS. Powodują one tworzenie się chlorku miedzi(I) ( $\text{CuCl}$ ) i chlorku cynku(II) ( $\text{ZnCl}_2$ ), które powodują w wyniku spiekania wzrost krystalitów miedzi, a przez to znaczne obniżenie aktywności. W celu przeciwdziałania temu niekorzystnemu zjawisku instaluje się warstwę sorbenta np.  $\text{CaO/ZnO}$  lub alkalizowanego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

W przypadku, gdy związki siarki i chloru dostają się do reaktora LTS wówczas należy rozważyć dwie sytuacje:

- pierwszą, gdy związki siarki adsorbują się jako pierwsze, a chlorki w drugiej kolejności. Spowoduje to zmniejsze-

nie powierzchni właściwej i desorpcję związków siarki z części złoża, które następnie dezaktywują złoże umieszczone poniżej;

- drugą, gdy związki chloru adsorbują się jako pierwsze. Wówczas również nastąpi zmniejszenie powierzchni właściwej, co jednocześnie spowoduje zmniejszenie możliwości adsorpcji związków siarki, a przez to zmniejszenie odporności złoża na zatrucie nimi.

#### – blokowania porów katalizatora

Czynnikiem powodującym blokowanie porów jest krzemionka, która może znajdować się w parze wodnej, wodzie chłodniczej, wyłoczkach katalizatora, wykładziny ceramicznej reaktora. Powoduje ona przykrycie centrów aktywnych i blokowanie porów. Podobne działanie wykazują pyły oraz popiół. Przeciwdziała temu założenie inertnych kulek lub pierścieni o odpowiednich rozmiarach na górnej warstwie w reaktorze.

#### – spiekaniem katalizatora

Jak stwierdzono powyżej związki chloru w wyniku spiekania powodują drastyczne powiększenie krystalitów miedzi. Podobne działanie wykazuje zastosowanie nadmiernej temperatury. W tym przypadku bardzo małe krystality miedzi są termodynamicznie uprzywilejowane w koalescencji w większe krystality, co pociąga za sobą obniżenie aktywności katalitycznej. Dzieje się to mimo wcześniejszego stabilizowania katalizatorów tlenkiem cynku lub tlenkiem glinu. Użyte protektory ulegają znisz-

czeniu w wyniku podwyższonej temperatury i czasu trwania procesu. Stwierdzono [14], że katalizator LTS w temperaturze 300°C był odporny na spiekanie tylko przez 2 godziny. Dłuższy czas operacji w tej lub wyższej temperaturze z pewnością przyspieszy spiekanie i obniżenie aktywności katalitycznej.

### Podsumowanie

Duże zasoby gazu ziemnego, gazów rafineryjnych i pozostałości po przeróbce petrochemicznej, a nawet węgiel zostały zagospodarowane jako surowce do produkcji gazu syntezowego. Surowy gaz syntezowy można uzyskiwać przez konwersję węglowodorów (metanu) z parą wodną, utleniającą konwersję węglowodorów (metanu) z parą wodną, zgazowanie pozostałości naftowych oraz zgazowanie węgla. Konwersji metanu z parą wodną towarzyszy powstawanie ditlenku węgla, który jest produktem konwersji tlenku węgla z parą wodną. Konwersja ta zachodzi w warunkach wysoko- (HTS) i niskotemperaturowych (LTS). W pracy omówiono chemię mechanizm procesów, stosowane katalizatory i ich dezaktywację i regeneracja oraz niektóre instalacje przemysłowe związane z otrzymywaniem gazu syntezowego.

### Literatura

[1] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstaw syntez organicznych*, T.1, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.

*Dokończenie na str. 54.*



w narzuconych przez układ więzów ograniczeń w możliwości ruchu dyslokacji. Przyjęcie tych założeń granicznych pozwala dobrze opisać krytalograficzne aspekty formowania się pasm ścinania w strukturach metali mono- i polikrystalicznych. Wytworzenie silnie anizotropowej struktury barier dyslokacyjnych może nastąpić zarówno drogą monotonicznego odkształcenia, np. [13-14] lub nieco wcześniej w procesach realizowanych ze zmianą drogi odkształcenia [15-16]. Jednakże w tym drugim przypadku relaksacja naprężeń wynikająca ze ściska (wzdłuż pasma) poprzedzona jest bardzo silnym wzrostem naprężenia niezbędnym do „przełamania” struktury barier dyslokacyjnych i kontynuacji odkształcenia. Wzrost naprężenia jest tym silniejszy im większą anizotropią charakteryzuje się wytworzona wcześniej struktura (mikro-/nano-) warstw. W stopach zawierających duże wydzielienia faz obcych, w zakresie dużych stopni odkształcenia występuje złożony wpływ struktury cienkich warstw oraz cząstek

drugiej fazy. Ten wpływ jest szczególnie silnie uwidoczni-ny w procesach przetwarzania metali metodami intensywnej przeróbki plastycznej, jak pokazano to np. w pracy [17]. „Krystalograficzny opis” procesu formowania się pasm ścinania w metalach uzupełniany jest w ostatnich latach problematyką badawczą dotyczącą numerycznego opisu zjawiska niejednorodnego płynięcia metalu (rys. 8), realizowana we współpracy z Katedrą Informatyki Stosowanej i Modelowania, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Informatyki Przemysłowej AGH. Podejmowane prace dotyczą zarówno zachowania się mono-, bi- oraz multi-krystalicznych agregatów [18], odkształcanych w płaskim stanie a także niektórych aspektów wytwarzania wyrobów o skomplikowanym kształcie przekroju poprzecznego, np. procesu wyciskania rur bimetalowych [19]. W przypadku procesów realizowanych w płaskim stanie odkształcenia, analiza numeryczna ewolucji obrazu tekstury bazuje na symulacji odkształcenia z wykorzystaniem teorii ele-

mentów skończonych (CPFE) oraz w oparciu o koncepcję cyfrowej reprezentacji materiału (DMR).

### Literatura

- [1] A. Krupkowski, S. Kawiński: *J. Inst. Metals.*, 75 (1949), 869
- [2] W. Truszkowski: *Archiwum. Hutnictwa.*, 1 (1956), 171
- [3] W. Truszkowski: *The Plastic Anisotropy in Single Crystals and Polycrystalline metals*, Kluwer Academic Publishing, Dordrecht 2001, 156
- [4] J. Pospiech, J. Gryziecki: *Archiwum Hutnictwa*, 15 (1970), 267
- [5] A. Krupkowski, A. Grabianowski: *Archiwum Hutnictwa*, 14 (1969), 131
- [6] J. Schrank, B. Oertner, H.P. Stuwe, A. Grabianowski: *Mat. Sci. Techn.*, 1 (1985), 544
- [7] Z. Jasieński, A. Piątkowski: *Proceed. of the 8<sup>th</sup> IC-SMA*, Tampere, ed. P.O. Kettunen et al., Pergamon Press, 1 (1988), 367
- [8] Z. Jasieński, A. Piątkowski: *Proceed. of the 9<sup>th</sup> ICSMA*, Haifa, ed. D.G. Brandon et al., Freund Publ., 2 (1991), 1025
- [9] Z. Jasieński, A. Piątkowski: *Arch. of Metall.*, 38 (1993), 297
- [10] M. Brandes, Z. Jasieński:

*Prace Instytutu Mechaniki Precyzyjnej*, 1968, 45

- [11] Z. Jasieński: *Metallurgical Transactions A*, 1976, 1
- [12] Z. Jasieński, T. Baudin, R. Penelle, A. Piątkowski: *Scripta Materialia*, 35 (1995) 397
- [13] Z. Jasieński, H. Paul, A. Piątkowski, A. Litwora: *J. of Mater. Proc. Techn.*, 53 (1995), 187
- [14] H. Paul, J.H. Driver, C. Maurice, Z. Jasieński: *Mat. Sci. Engn.*, A359 (2003), 178
- [15] H. Paul, J.H. Driver, Z. Jasieński: *Acta Materialia*, 50 (2002), 815
- [16] H. Paul, Cl. Maurice, J.H. Driver: *Acta Materialia*, 58 (2010), 2799
- [17] H. Paul, T. Baudin, F. Brisset: *Arch. of Metall. Mater.*, 56 (2011), 245
- [18] Ł. Madej, K. Perzyński, W. Wajda, H. Paul, P. Cybułka, Ł. Rauch, *Steel Research International 2011 Special Edition Material Characterization and Modeling*, 854
- [19] Ł. Madej, H. Paul, L. Trębacz, W. Wajda, M. Pietrzyk: *CIRP Annals manufacturing Technology*, 2012

\* Prof. Henryk Paul – Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej w Krakowie

Dokończenie ze str. 46.

- [2] A.B. Stiles, T.A. Kock, *Catalyst Manufacture*, Marcel Dekker, New York 1995.
- [3] Z. Sarbak, *Kataliza w ochronie środowiska*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2004.
- [4] J.R.H. Ross, *Specialist Periodical Reports V.4*, The Chemical Society of London, London 1975, s.34.

- [5] J.R.H. Ross, *Specialist Periodical Reports V.7*, The Chemical Society of London, London 1975, s.1.
- [6] L.E. Alzamora, J.R.H. Ross, E.C. Krulssink, Van Reijen, *J.Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 77, 665 (1981).
- [7] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2009.
- [8] N.F. Jermolenko, M.D. Efras, *Regulirovanie poristoj*

- struktury oksychnych adsorbentów i katalizatorów*, Izdat. Nauka i Technika, Minsk, 1971.
- [9] H.F. Rase, *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*, CRC Press, Boca Raton 2000.
- [10] J. Sokołowski, *Przemysłowe procesy katalizacyjne. Gaz syntezowy. Wykład II-1*.
- [11] Z. Sarbak. *Metody instrumentalne w badaniach adsor-*

- bentów i katalizatorów*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2005.
  - [12] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2000.
  - [13] J.R. Rostrup-Nielsen, P.E.H. Nielsen, *Deactivation and Poisoning of Catalysts*, Marcel Dekker, New York, 1985, s.259.
- \* Prof. Zenon Sarbak – Wydział Chemii UAM Poznań