

PROCESY I KATALIZATORY POZYSKIWANIA GAZU SYNTEZOWEGO

Streszczenie

Przedstawiono najważniejsze, stosowane w przemyśle sposoby pozyskiwania gazów syntezowych i wodoru z gazu ziemnego jako surowca, zarówno te wykorzystywane od dawna (dwustopniowy reforming parowy i reforming autotermiczny), jak też procesy wprowadzone w ostatnich latach (prereforming i reforming zintegrowany). Omówiono zalety jak i trudności związane z ich stosowaniem w praktyce przemysłowej.

Wszystkie omawiane procesy wymagają stosowania katalizatorów, które z powodu trudnych warunków muszą spełniać wysokie wymagania (stabilność właściwości, wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność na zawęglanie). Te wysokie wymagania jakościowe spełniają przedstawione katalizatory niklowe, wytwarzane w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, o właściwościach porównywalnych z produktami renomowanych firm światowych.

Wprowadzenie

Reforming parowy węglowodorów należy do grupy najważniejszych procesów technologicznych wielkiej syntezy chemicznej, realizowanych w dużej skali. Jest on, w zależności od warunków prowadzenia, sposobem otrzymywania gazów syntezowych dla produkcji amoniaku ($N_2 + 3H_2$), metanolu i innych produktów ($CO + nH_2$) czy też wodoru [1-3].

Proces reformingu węglowodorów opisuje się za pomocą trzech reakcji:



Dane termodynamiczne wskazują, że wytwarzaniu CO , CO_2 i H_2 sprzyja wysoka temperatura i niskie ciśnienie, natomiast powstawaniu CH_4 - temperatura niska i wysokie ciśnienie.

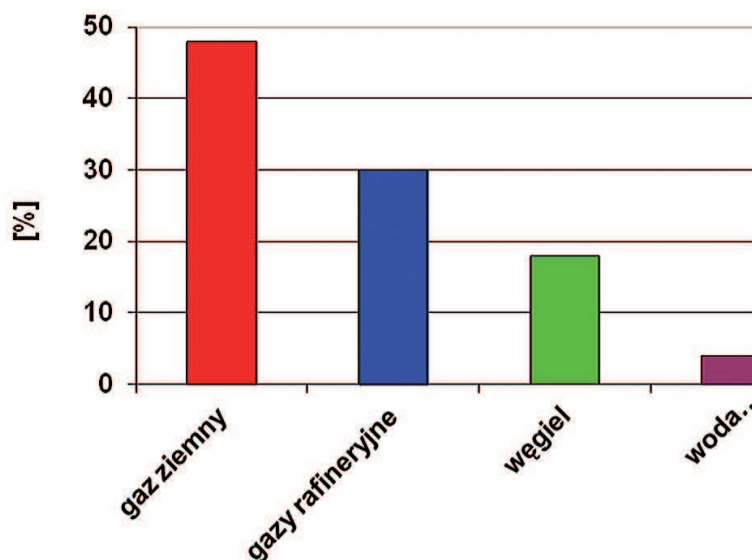
W przypadku stosowania gazu ziemnego jako surowca reakcje przebiegające w czasie reformingu parowego można przedstawić za pomocą reakcji (1) i (2).

Otrzymywany w procesie produkt tzw. surowy gaz syntezowy to mieszanina tlenku węgla i wodoru ($\geq 80\%$ obj.) oraz dwutlenku węgla, wytwarzana w masowej skali i wykorzystywana głównie jako źródło wodoru, tlenku węgla i mieszanin $\text{CO} + \text{H}_2$. Stosunek $\text{H}_2 : \text{CO}$ w surowym gazie syntezowym waha się w granicach 0,7-6 [np. 3] w zależności od rodzaju surowca i sposobu wytwarzania.

Obecnie surowcami do otrzymywania gazów syntezowych są gazy ziemne (suchy, mokry), węgiel (kamienny, brunatny) oraz niektóre frakcje odpadowe przerobu ropy naftowej. Wobec rosnących cen energetycznych surowców kopalnych oraz coraz większych trudności z ich wydobyciem poszukuje się nowych, perspektywicznych surowców, za które uważa się dziś biomasę i produkty pochodne (np. metanol, etanol, glicerol, węglowodany) oraz hydraty metanu [4-6].

W zależności od przeznaczenia surowy gaz syntezowy poddaje się procesom oczyszczania i korygowania składu.

Najważniejszym surowcem do otrzymywania gazów syntezowych jest gaz ziemny (rys. 1), natomiast spośród składników gazu syntezowego najbardziej potrzebny obecnie jest wodór. Współcześnie wodór największe zastosowanie znajduje w przemyśle azotowym, rafineryjnym (petrochemicznym), spożywczym (utwardzanie tłuszczów roślinnych) oraz w metalurgii. Roczna produkcja wodoru wynosi ok. 55 mln ton [7], z corocznym wzrostem zapotrzebowania szacowanym na ok. 6% [7,8].



Rys. 1. Udziały surowców naturalnych w światowej produkcji wodoru [9].

Od połowy lat 90-tych XX wieku z wodorem jako nośnikiem energii wiązane są ogromne nadzieje, szczególnie w zastosowaniach energetycznych (ogniwa paliwowe) i motoryzacyjnych (zasilanie silników). Doprowadziło to do pojawienia się projektu szerokiego wykorzystania wodoru nazywanego „gospodarką wodorową” (*hydrogen economy*), z perspektywą powszechnego stosowania po roku 2030 [10,11]. Zalety wodoru jako nośnika energii wynikają z wysokiej energii spalania i braku innych poza wodą produktów spalania (korzyści środowiskowe). Jak już wspomniano może być otrzymywany z różnych surowców (także odnawialnych) w bardzo wielu procesach technologicznych [12,13], z wykorzystaniem różnych źródeł energii, w tym także odnawialnych.

Niestety wodór nie występuje w stanie wolnym, a procesy jego wytwarzania mają wysokie zapotrzebowanie na energię, co uważa się za ich największe wady.

Pojęcie gospodarki wodorowej (czyli wykorzystanie wodoru w energetyce i komunikacji) wymaga rozwiązania nie tylko zagadnienia jego możliwie taniego wytwarzania, ale także pro-

blemów z przygotowaniem do dystrybucji, dystrybucją, przechowywaniem i transportem [10,13]. Szczególnie trudnym do rozwiązania zagadnieniem jest przechowywanie wodoru (*hydrogen storage*), zarówno ze względów technicznych jak i ekonomicznych (konieczne obniżenie kosztów) [13-15], jednak ze względu na specyfikę pracy nie będzie ono tu omawiane.

Procesy przemian gazu ziemnego

Szczególne znaczenie gazu ziemnego (metanu) jako surowca wynika z jego dużych zasobów (tzw. współczynnik wystarczalności zasobów w roku 2001 szacowany był na ponad 70 lat), wielu wariantów procesów przetwarzania do gazu syntezowego i wodoru, a także najniższych kosztów wytwarzania (zarówno inwestycyjnych jak i ruchowych w porównaniu do innych procesów wykorzystujących inne paliwa kopalne [16]) oraz najniższej koprodukcji CO₂ na mol wodoru [8].

Do jakościowo tych samych składników surowego gazu syntezowego prowadzą różne procesy przemian metanu (gazu ziemnego). Mieszanie wodoru i tlenków węgla (ale o różnym stosunku H₂/CO) otrzymać można w procesach dwustopniowego reformingu parowego, reformingu autotermicznego, zintegrowanego, półspalania oraz reformingu z dwutlenkiem węgla [16-18].

W tabeli 1 podano informacje o chemizmie najważniejszych procesów prowadzących do otrzymywania surowych gazów syntezowych z metanu (lub innych węglowodorów) oraz proporcje wodoru i tlenku węgla w tych gazach.

Tabela 1. Charakterystyka procesów przemian metanu do gazów syntezowych.

Proces	Reakcja / Stosunek H ₂ /CO	ΔH [kJ/mol]
klasyczny reforming dwustopniowy	CH ₄ + H ₂ O → 3H ₂ + CO (1)	206
	CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + H ₂ (2) H ₂ :CO ≥ 3	-41
reforming autotermiczny (ATR)	(1) + (2) 2H ₂ + O ₂ → 2H ₂ O (3)	-242
	CH ₄ + 1/2O ₂ → CO + 2H ₂ (4)	-38
reforming zintegrowany	(1) + (2) + (3)	
półspalanie	(4) + (1) H ₂ :CO = 2	
reforming z CO ₂	CH ₄ + CO ₂ → 2CO + 2H ₂ (5) H ₂ :CO = 1	247

Przeznaczenie gazu syntezowego decyduje o warunkach realizacji procesu oraz składzie czynników utleniania pośredniego (H₂O, CO₂, O₂).

Wszystkie procesy wymienione w tabeli 1 prowadzone są w obecności katalizatorów. Wśród nich jedynie półspalanie może być prowadzone jako proces bezkatalityczny. Cechą charakterystyczną wymienionych tu procesów jest konieczność prowadzenia ich w wysokich temperaturach (700-1000°C), co powoduje szereg trudności z zapewnieniem stabilności właściwości stosowanych katalizatorów oraz długotrwałej pracy kosztownych reaktorów [16].

Przemianom węglowodorów i tlenków węgla może towarzyszyć wydzielanie się tzw. depozytów węglowych, które osadzając się na katalizatorach utrudniają prowadzenie procesów [19]. W warunkach procesów katalitycznych przemian węglowodorów z parą wodną i dwutlenkiem węgla najważniejszą formą tworzących się depozytów węglowych są włókienka węglowe (*fi-*

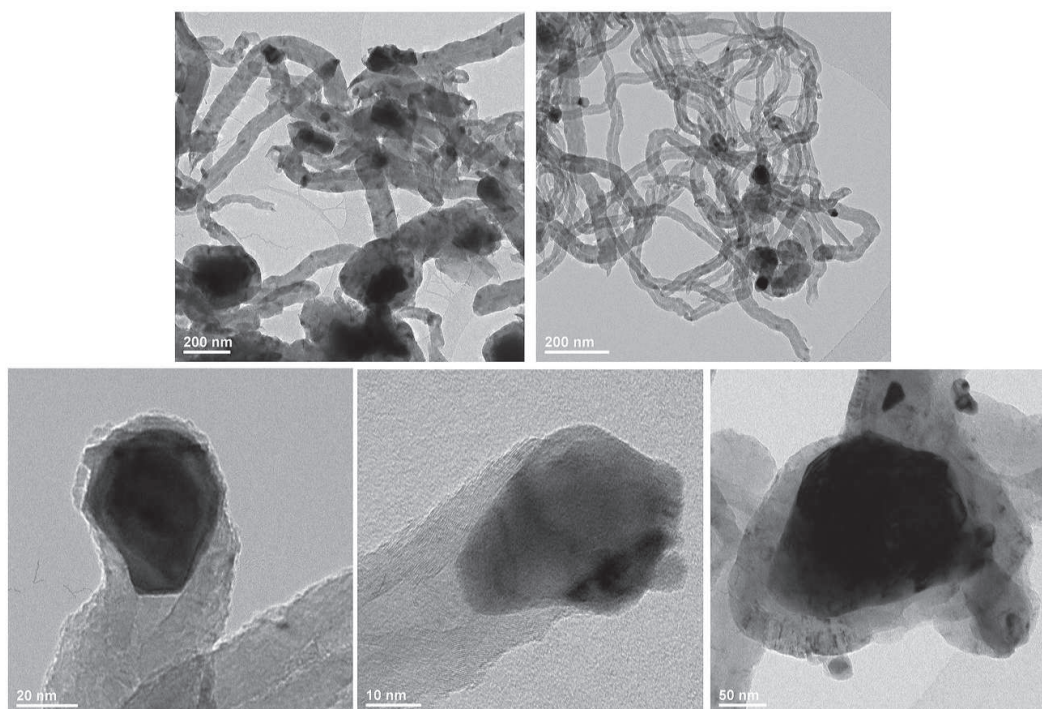
lamentous carbon deposit) (pełne i puste) oraz węgiel otaczający (*shell encapsulated deposit*) (rys. 2) [20,21].

Innym problemem wynikającym ze stosowania wysokich temperatur oraz obecności w mieszaninie gazowej znacznych ilości pary wodnej są zjawiska spiekania katalizatorów, reakcji pomiędzy ich składnikami, zmiany tekstury i utrata wytrzymałości mechanicznej. Wszystko to powoduje, że wymagania wobec przemysłowych katalizatorów procesów wytwarzania gazów syntezowych są bardzo wysokie, a dążenie do ich spełnienia skutkuje ofertą różnych katalizatorów, których właściwości są dostosowane do konkretnych warunków eksploatacji oraz przeznaczenia gazu syntezowego.

Przeprowadzone przez różnych autorów badania wykazały, że niektóre metale szlachetne (Ru, Rh) mają najwyższą aktywność w reformingu parowym węglowodorów [22,23] i w reformingu z CO_2 [24]. Zaproponowane szeregi aktywności są bardzo podobne, pomimo różnych warunków wykonywania badań i różnych czynników utleniających (H_2O lub CO_2).

- Reakcja etanu z parą wodną: Ru, Rh > Ni, Pd, Pt > Re > Pd > ($\text{Ni}_{0,7}\text{Cu}_{1,3}$) > Co [22]
- Reakcja metanu z parą wodną: Ru ~ Rh > Ni > Ir > Pd ~ Pt ≥ Co > Fe [23]
- Reakcja metanu z CO_2 : Ru, Rh > Ir > Ni, Pt, Pd [24]

Jednak w praktyce przemysłowej, jedynym stosowanym metalem jest dostępny i znacznie tańszy nikiel. Mimo wielu zalet metali szlachetnych (obok wysokiej aktywności właściwej, odporności na zawęglanie i na spiekanie) ich coraz wyższa cena ogranicza techniczne zastosowanie.



Rys. 2. Zdjęcia HRTEM depozytów węglowych powstających w reakcji reformingu węglowodorów.

Najprostszym i najtańszym sposobem poprawy jakości katalizatorów jest wprowadzenie do nich promotorów [25-27]. Okazuje się, że dla właściwości teksturalnych lub/i aktywności, selektywności czy czasu „życia” wielu katalizatorów ogromne znaczenie mają dodatki niewielkich ilości substancji zwanych promotorami [28,29].

Celem tej publikacji jest przedstawienie najważniejszych propozycji dodatków i promotorów do katalizatorów niklowych poprawiających ich właściwości oraz prezentacja różnych wersji katalizatorów oferowanych przez Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach (jedynego produ-

centa w kraju), przeznaczonych do procesów wytwarzania gazów syntezowych i wodoru [30-33].

Promotory katalizatorów reformingu

Jak wspomniano powyżej w najważniejszych procesach pozyskiwania gazów syntezowych i wodoru z węglowodorów obecna jest ich reakcja z parą wodną. Z tego powodu zdecydowana większość literatury dotyczy katalizatorów tej właśnie reakcji. Bardzo duże podobieństwo warunków prowadzenia reakcji reformingu z dwutlenkiem węgla powoduje, że stosowane są w niej bardzo podobne katalizatory. Jednak ze względu na większe niebezpieczeństwo powstawania depozytów węglowych [24] zwraca się dużą uwagę na posiadanie przez te katalizatory wysokiej odporności na zawęglanie. W obszernej pracy przeglądowej [34] przedstawiono niedawno katalizatory reformingu z dwutlenkiem węgla, dlatego tutaj nie będziemy się nimi zajmować.

Jak wspomniano powyżej, promotory powodują nieproporcjonalne do wprowadzanych ilości zmiany ważnych właściwości katalizatorów. Do najważniejszych cech przeznaczonych do zastosowań katalizatorów należą [35]:

- dobre i stabilne w czasie właściwości wytrzymałościowe i odporność na szoki temperaturowe;
- wysoka i stabilna aktywność (liczona na jednostkę powierzchni geometrycznej);
- odpowiedni kształt i wymiary zapewniające:
 - wysoką powierzchnię geometryczną w jednostce objętości,
 - wysoki współczynnik wnikania ciepła,
 - niskie opory, wysoką porowatość złoża;
- wysoka odporność na zawęglanie.

Przy próbach poprawy nośnikowych katalizatorów niklowych reformingu parowego węglowodorów (metanu) stosowano promotory, modyfikujące głównie:

- odporność na spiekanie (w wysokich temperaturach i przy wysokich prężnościach pary wodnej),
- odporność na zawęglanie,
- odporność na zatrucie.

Bardzo rzadko się zdarza, aby promotor (dodatek) powodował zmiany tylko jednej właściwości katalizatora. Wpływając korzystnie na jedną cechę może pogarszać inną, np.

- zwiększając rozwinięcie powierzchni utrudnia redukcję składnika aktywnego,
- zwiększając aktywność często pogarsza selektywność reakcji,
- poprawiając teksturę często zmniejsza wytrzymałość mechaniczną itp.

Dlatego stosowanie i ilość promotora jest zawsze wynikiem kompromisu pomiędzy różnymi skutkami jego obecności.

W przeglądowej pracy [27] przedstawiono szczegółowo najważniejsze informacje o skutkach stosowania różnych promotorów (dodatki) do niklowych katalizatorów reformingu. W tabeli 2 przedstawiono obecnie proponowane promotory niklowych katalizatorów reformingu parowego węglowodorów oraz wywoływane przez nie zmiany właściwości.

Pomimo tak wielkiej ilości badań i w większości korzystnych skutków wprowadzania dodatków do katalizatorów niklowych praktyczne znaczenie ma jedynie dodatek potasu. Znanych jest wiele niklowych katalizatorów zawierających różne ilości potasu oferowanych przez znanych światowych producentów, przeznaczonych do reformingu parowego wyższych węglowodorów lub stosowanych jako częściowe wypełnienie rur reformerowych w procesie przemian gazu ziemnego. Obecność potasu zabezpiecza katalizator, który wypełnia rury reformera, przed tworzeniem się depozytów węglowych i skutkami ich powstawania.

Tabela 2. Promotory katalizatorów reformingu parowego.

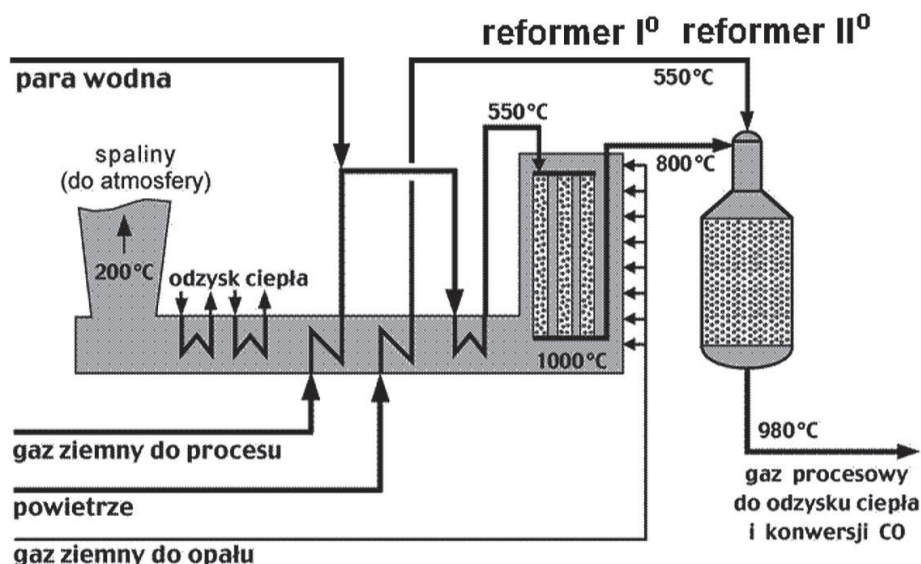
Lp.	Rodzaj promotora	Powodowany skutek	Literatura
1.	alkalia - najczęściej potas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ograniczenie szybkości zawęglania ▪ utrata aktywności właściwej niklu ▪ możliwość „ucieczki” z katalizatora (zagrożenie korozją) 	[36-38]
2.	tlenek wapnia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wzrost stabilności termicznej ▪ graniczenie szybkości zawęglania 	[39-42]
3.	tlenek baru	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wzrost stabilności termicznej ▪ ograniczenie szybkości zawęglania 	[43] [43-45]
4.	tlenek lantanu i tlenki metali ziem rzadkich	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wzrost stabilności termicznej ▪ wzrost odporności na wysokotemperaturowy wpływ pary wodnej ▪ ograniczenie wzrostu wielkości krystalitów Ni i tworzenia $NiAl_2O_4$ 	[46-49]
5.	tlenek ceru	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zwiększenie powierzchni aktywnej Ni ▪ zwiększenie odporności na spiekanie ▪ zmniejszenie szybkości zawęglania (+;-) ▪ wzrost aktywności 	[50-52]
6.	tlenek molibdenu	<ul style="list-style-type: none"> ▪ utrudnienie redukcji NiO ▪ niewielki wpływ na wielkość powierzchni aktywnej ▪ bardzo znaczne zmniejszenie szybkości zawęglania ▪ przedłużenie czasu indukcji zawęglania ▪ wzrost aktywności przy małych ilościach promotora (~ 0,1 % wag.) ▪ wzrost odporności na zatrucie związkami siarki 	[53,54] [55,56] [55,57-59] [60] [55,56] [61,62]
7	tlenek wolframu	<ul style="list-style-type: none"> ▪ utrudnienie redukcji NiO ▪ niewielkie zmniejszenie powierzchni niklu ▪ zmniejszenie szybkości zawęglania 	[63] [63] [57,64]
8.	tlenek manganu	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zmniejszenie powierzchni aktywnej niklu ▪ spadek aktywności, ale większa stabilność ▪ ograniczenie szybkości zawęglania (+;-) 	[65,66] [58,66] [58,65,66]
9.	tlenek cyny	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ograniczenie szybkości zawęglania ▪ niewielki spadek aktywności 	[26,67-69] [68]
10.	złoto	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zmniejszenie ilości chemisorbowanego wodoru ▪ spadek aktywności ▪ ograniczenie szybkości zawęglania 	[33,70] [25,33,70,71] [25,33,70,71]
11.	srebro	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wzrost aktywności ▪ ograniczenie szybkości zawęglania 	[72] [72,73]
12.	miedź	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zmniejszenie powierzchni aktywnej niklu ▪ wzrost aktywności przy małych ilościach promotora 	[74] [74]
13.	metale szlachetne	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ułatwienie redukcji niklu ▪ wzrost dyspersji niklu ▪ wzrost aktywności ▪ ograniczenie zawęglania 	[75,76] [77] [78-81] [77-80,82]
14.	ren	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wzrost dyspersji niklu ▪ wzrost aktywności ▪ ograniczenie szybkości zawęglania ▪ wzrost odporności na zatrucie związkami siarki 	[83] [83,84] [83,84] [84]
15.	ren i wolfram*	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wzrost aktywności ▪ wzrost stabilności ▪ wzrost odporności na zatrucie związkami siarki 	[85] [85] [85]

* właściwości trójskładnikowego katalizatora są lepsze niż układów dwuskładnikowych (Ni-W i Ni-Re).

4. Procesy przemian gazu ziemnego i stosowane katalizatory (produkcji INS)

4.1. Klasyczny reforming dwustopniowy

Na rys. 3 przedstawiono schemat instalacji parowego reformingu dwustopniowego, z reformerem rurowym (reformer I^o) i dopalaczem (reformer II^o) wypełnionych kształtkami odpowiednich katalizatorów. Proces reformingu I^o prowadzony jest pod ciśnieniem do 4 MPa, w mieszaninie reagentów ze stosunkiem molowym $H_2O/C \geq 2,2$.



Rys. 3. Reforming parowy dwustopniowy.

Kilkunastometrowe rury reformingu I^o o średnicy do 20 cm, wypełnione są kształtkami katalizatora najczęściej typu Ni/Al_2O_3 o zawartości min. 17% NiO, uformowanymi w tradycyjną postać tj. pierścienie Raschiga (G-0117), lub w nowych wersjach w cylindry z siedmioma otworami i podstawami płaskimi (G-0117-7H) lub wyoblonymi (G-0117-7H/C) [30]. Katalizator G-0117K-7H/C zawiera domieszkę potasu i cechuje się wyższą odpornością na zawęglanie. W zależności od miejsca w rurze reformerowej katalizatory pracują w temperaturach 400-900°C.



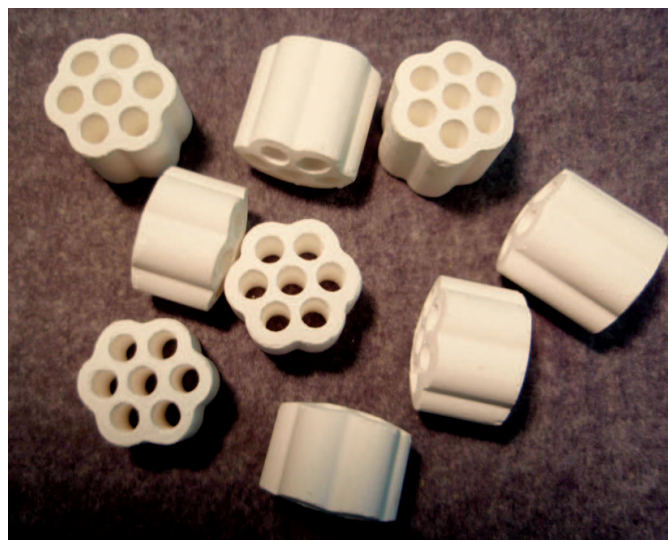
Rys. 4. Katalizatory G-0117, G-0117-7H, G-0117-7H/C i G-0117K-7H/C przeznaczone do I stopnia parowego reformingu gazu ziemnego w reformerach rurowych [86].

Kształtki katalizatorów pokazano na rys. 4. Ich zalety eksploatacyjne to:

- rozwinięta powierzchnia geometryczna, w konsekwencji efektywny transport ciepła do katalizatora, wysoka aktywność i niska temperatura ścian rur,

- bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna, niskie pylenie,
- zoptymalizowane wymiary ziaren pozwalające na jednorodne załadowanie rur.

Ostatnio wprowadzonym na rynek produktem INS jest katalizator typu Ni/CaO-Al₂O₃ w formie 7-otworowych cylindrów z wyźłobieniami i wypukłymi podstawami, o symbolu G-0217-7H/C. Kształtki katalizatora przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Kształtki katalizatora G-0217-7H/C.

Ich zastosowanie stwarza możliwości:

- poprawy parametrów wytrzymałościowych i odporności katalizatorów na działanie niszczących sił dylatacyjnych w rurach reformerowych,
- zwiększenia aktywności z jednostki objętości złoża (w wyniku większej dla tych katalizatorów powierzchni złoża),
- poprawy właściwości hydraulicznych – obniżenia oporów przepływu przez złożo,
- radykalnej poprawy odporności katalizatorów na zawęglanie.

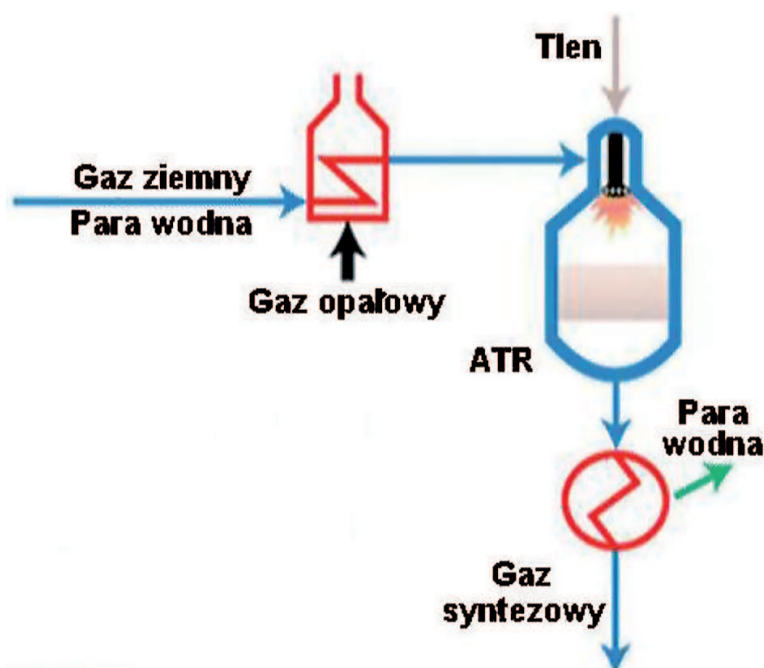
Po konwersji rurowej w gazie pozostaje jeszcze ~10% nieprzereagowanego metanu. Wprowadzenie dopalania w wyższej temperaturze, z dodatkiem tlenu lub powietrza, pozwala obniżyć zawartość metanu w surowym gazie syntezowym do 0,4-0,2 % [17].

Dopalacz (reforming II^o) wypełniony jest warstwą katalizatora na nośniku ceramicznym typu Ni/Al₂O₃ o mniejszej zawartości NiO (min 10,5%), wytwarzanego w analogicznych kształtkach o symbolach G-0110, G-0110-7H, G-0110-7H/C [30]. Katalizatory te mogą pracować w temperaturach 900-1300°C, pod ciśnieniem 4 MPa, przy stosunku H₂O:C³ 1 [87]. Ich zalety eksploatacyjne to:

- rozwinięta powierzchnia geometryczna, wysoka aktywność,
- bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna, niskie pylenie,
- zoptymalizowane wymiary ziaren, jednorodny przepływ przez złożo, niskie opory i małe gradienty temperatur w złożu.

4.2 Reforming autotermiczny (ATR)

W alternatywnym do klasycznego reformingu procesie autotermicznym, ciepło potrzebne do przeprowadzenia reakcji reformingu wytwarza się przez częściowe utlenianie metanu tlenem lub powietrzem wzbogaconym w tlen (w przypadku gazu do syntezy NH₃). Schemat procesu reformingu autotermicznego (ATR) pokazano na rys. 6, natomiast zalety i wady procesu zebrano w tabeli 3.

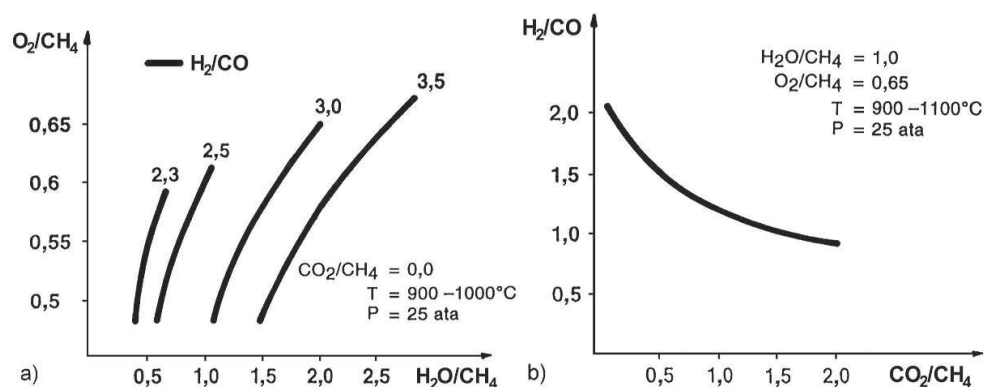


Rys. 6. Schemat reformingu ATR [88].

Tabela 3. Zalety i wady reformingu ATR.

Zalety	Wady
<ul style="list-style-type: none"> ▪ niższy koszt inwestycyjny (nie wymaga rur katalizacyjnych), mniejsze wymagania materiałowe 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ konieczność budowa tlenowni (~40 % kosztów instalacji)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ mniejszy nadmiar pary wodnej 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ duże zużycie energii na wytwarzanie tlenu
<ul style="list-style-type: none"> ▪ możliwość regulacji składu gazu syntezowego (stosunku $H_2:CO$) 	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ możliwe wyższe ciśnienie procesu (oszczędność energii na sprężaniu gazu syntezowego) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ większe ilości CO i CO_2 do usunięcia (przy produkcji H_2 lub H_2 i N_2)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ możliwa budowa większych jednostek 	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ mniejsze koszty eksploatacyjne (stabilność ruchu, niska awaryjność) 	

Zastosowanie mieszanin CH_4 , H_2O , O_2 i CO_2 w różnych proporcjach pozwala na otrzymanie gazów syntezowych o różnym nadmiarze H_2 w stosunku do CO (rys. 7).

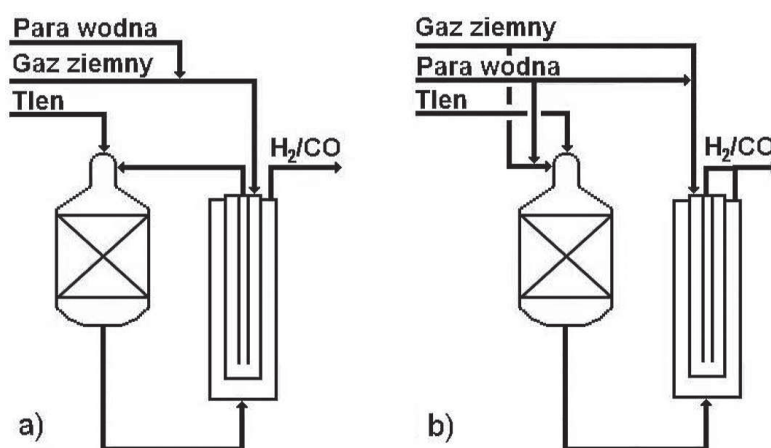


Rys. 7. Zmiany składu produktu procesu ATR. a) wpływ stosunku pary wodnej i tlenu do metanu; b) wpływ stosunku $CO_2:CH_4$.

4.3 Reforming zintegrowany

Nowością w procesie reformingu jest tzw. dwustopniowy reforming zintegrowany, w którym ciepło gazu po ATR jest wykorzystywane do skonwertowania części surowca w reformerze wymiennikowym GHR (*gas heated reformer*). Pozwala to zwiększyć wydajność oraz sprawność energetyczną wytwórni poprzez zmniejszenie produkcji pary i strat ciepła odprowadzanego ze spalinami, a także zmniejszyć zużycie tlenu, obniżyć koszty inwestycyjne i zmniejszyć emisję CO_2 i NO_x [32].

Proponowane są dwa rozwiązania reformingu zintegrowanego (rys. 8),



Rys. 8. ATR jako źródło ciepła dla reformera typu GHR a) układ szeregowy; b) układ równoległy.

Zalety reformingu zintegrowanego polegają na [17]:

wykorzystaniu ciepła gazu po ATR do ogrzewania reformera GHR,

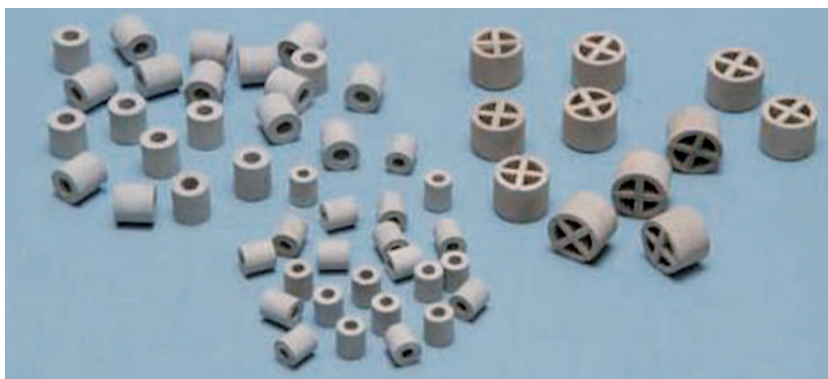
- obniżeniu strat ciepła w spalinach,
- obniżeniu emisji spalin i NO_x
- zmniejszeniu produkcji pary
- mniejszych kosztach inwestycyjnych (zmniejszenie wymiarów aparatów, cieńsze ścianki rur)

Powstało wiele różnych rozwiązań reaktorów GHR, opisanych w pracach [16,17,89], a technologia reformingu zintegrowanego doczekała się już kilku wdrożeń. Największe perspektywy stwarza rozwiązanie reaktora GHR typu KRES (*Kellogg reforming exchanger system*), w którym reformer pracuje w układzie równoległym do ATR. Takie rozwiązanie jest wprawdzie mniej korzystne technologicznie (większe stężenie inertów w gazie syntezowym), ale znacznie prostsze konstrukcyjnie i może być zastosowane zarówno przy modernizacji istniejących jak też budowie dużych nowych instalacji [32].

W reformerach typu KRES proces reformingu jest prowadzony pod ciśnieniem 3–4 MPa, w zakresie temperatur 450–900°C i przy stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ wynoszącym 2–6, na katalizatorze umieszczonym w cienkich rurach o średnicy 25–50 mm. Obciążenie katalizatora gazem jest ok. 3-krotnie mniejsze niż w klasycznych reformerach. Warunki pracy w reformerach GHR wymuszają zastosowanie katalizatorów o innych parametrach (kształcie) niż dotychczas produkowane [32]. Nawet przy podobnych właściwościach masy katalizatora, sposób ich uformowania powinien zapewniać wysoką porowatość i niskie opory złoża katalizatora oraz wyższą aktywność z jednostki objętości złoża w wyniku zwiększenia powierzchni geometrycznej. Istotną cechą takich katalizatorów musi być również wysoka odporność na zawęglanie, bo w gazach kierowanych do reaktorów GHR nie można obniżyć całkowitego stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ poniżej 2,0, ze względu na zagrożenie korozją typu rozpylania metalu (*metal dusting*) [90,91].

W INS opracowano podstawy technologii katalizatorów do GHR z rurami o małej średnicy, na niskopowierzchniowym, wysokoporowatym nośniku wysokoglinowym: w kształcie pierś-

cieni Raschiga, o średnicach (i wysokościach) ok. 6 i 8 mm i średnicach otworów odpowiednio 2,5 i 3,5 mm, oraz w kształcie cylindrów z czterema przegrodami (rozetki), o średnicy 11 mm i wysokości 8,5 mm [32]. Katalizatory do reaktorów GHR pokazano na rys. 9.



Rys. 9. Katalizatory do reaktorów GHR [32].

Otrzymano katalizatory o dobrych właściwościach tekstualno-wytrzymałościowych, wysokiej aktywności liczonej na jednostkę powierzchni geometrycznej ziaren, zbliżonej do aktywności klasycznego katalizatora parowego reformingu. Aktywności z jednostki objętości złoża nowych katalizatorów są zdecydowanie wyższe dzięki zwiększeniu powierzchni geometrycznej. Opory przepływu są stosunkowo małe, szczególnie dla katalizatora w formie rozetek. Współczynniki transportu ciepła dla katalizatorów w formie pierścieni Raschiga są zbliżone do współczynników dla klasycznych katalizatorów reformingu. Można oczekiwać dużej stabilności właściwości wytrzymałościowych i katalitycznych katalizatorów w warunkach eksploatacji.

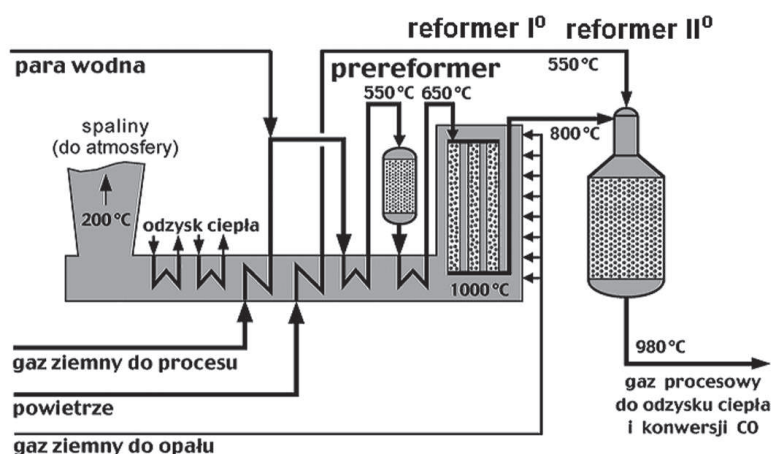
Brak jest bliższych informacji o stosowanych katalizatorach GHR, bo nie znajdują się one w ofercie największych producentów katalizatorów reformingu, chociaż wiadomo, że są przez nich wytwarzane (np. Süd Chemie, Haldor Topsøe, Johnson&Matthey). Katalizatory dla GHR nie są jeszcze stosowane w Polsce, ale wydają się przyszłością katalizatorów parowego reformingu [32].

4.4 Prereforming

Prereforming to nowy proces katalityczny uzupełniający instalacje parowego reformingu. W reaktorze adiabatycznym zachodzi pełna konwersja wyższych węglowodorów oraz całkowite usunięcie siarki z surowca. Wprowadzenie prereformingu ogranicza niebezpieczeństwo tworzenia się depozytu węglowego w reformingu rurowym [19]. Schemat przykładowej instalacji z prereformingiem pokazano na rys. 10.

Proces prereformingu można zastosować w każdej wytwórni gazów syntezowych i dla każdego rodzaju surowca: od gazu ziemnego do nafty zawierającej duże ilości aromatów. Proces jest prowadzony na specjalnych katalizatorach niklowych w temperaturach 350-650°C, w zakresie ciśnień 2-4 MPa. Według informacji firmowych, minimalne stosunki H_2O/C wynoszą: 0,3 – dla gazu ziemnego i 1,8 – dla wyższych węglowodorów i są znacznie niższe od stosowanych w klasycznym procesie parowego reformingu. Obciążenia katalizatorów gazem są od 3 do 5 razy większe od stosowanych w reformerach rurowych. Gazy wylotowe z prereformera, których skład jest zbliżony do równowagowego, po ewentualnym podgrzaniu, kierowane są do reformera rurowego lub do katalitycznego półspalania.

Dzięki wprowadzeniu prereformingu, w reformerze proces prowadzi się przy niższych stosunkach para/węglowódór i przy wyższej temperaturze, przez co zwiększa się wydajność instalacji, a także przedłuża czas pracy katalizatora [92].



Rys. 10. Schemat instalacji reformingu parowego z prereformingiem.

Katalizatory niklowe prereformingu muszą spełniać specjalne wymagania [93]. Powinny mieć następujące cechy:

- wysoką zawartość (50-70% wag.) i wysoką dyspersję niklu zapewniającą wysoką aktywność w niskich temperaturach i wysoką zdolność adsorpcyjną względem siarki,
- dużą porowatość dla uzyskania dostępności powierzchni wewnętrznej,
- stabilną aktywność przez cały czas eksploatacji (2-3 lata),
- odpowiednie właściwości wytrzymałościowe
- wysoką odporność na zawęglanie [93,94].

W INS opracowano receptury i podstawy technologii dwóch typów katalizatorów prereformingu: impregnowanego i z prekursora strącanego.

Katalizator typu impregnowanego zawierający >20% NiO otrzymano na tlenku glinu z odpowiednimi dodatkami o powierzchni 10-15 m²/g i porowatości ~70%, wytwarzanego z prekursora otrzymanego na drodze szybkiej kalcynacji gipsytu. Nośnik formowano na talerzu granulacyjnym w kulki o średnicy 4-6 mm, uwadniano, suszono i prażono w wysokich temperaturach, a następnie impregnowano go roztworem azotanu niklu(II).

Prekursorem katalizatora strącanego była masa Ni-Al o wysokiej zawartości (~70%) NiO z odpowiednimi dodatkami. Wytrącony osad po odmyciu i wysuszeniu, zredukowano, pasywowano i granulowano w pastylki o wymiarach 5*5 mm. Katalizator zawierał 365% NiO.

Porównanie właściwości mechanicznych, teksturalnych, aktywności, stabilności i odporności na zwęglanie tych katalizatorów, wypada korzystnie wobec ich odpowiedników zagranicznych [93].

Podsumowanie

Względy ekonomiczne powodują, że w praktyce przemysłowej jedynym stosowanym metalem, składnikiem aktywnym katalizatorów procesów otrzymywania gazów syntezowych i wodoru, jest nikiel. Ze względu na różne warunki prowadzenia poszczególnych procesów, katalizatory w nich wykorzystywane muszą mieć zróżnicowane kształty i właściwości oraz różną zawartość niklu.

Jedynym w Polsce producentem katalizatorów jest INS w Puławach. Oferta handlowa jest bardzo bogata, obejmuje różne odmiany katalizatorów przeznaczone do poszczególnych zastosowań. Wytwarzane w INS katalizatory o bardzo wysokiej jakości, są stale dostosowywane do nowych potrzeb pojawiających się w przemyśle wykorzystującym gazy syntezowe i wodór. Wysoką jakością tych katalizatorów potwierdzają liczne kontrakty eksportowe.

Literatura

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, in *Catalysis - Science and Technology*, (J.R. Anderson, M. Boudart, Eds.), Vol. 5, Springer Verlag, Berlin, 1984, p. 1
- [2] *Catalyst Handbook*, (M.V. Twigg, Ed.), Wolfe London 1989
- [3] J. Molenda, *Gaz ziemny*, WNT, Warszawa 1993
- [4] Chung-Chieng A. Laia, D.E. Dietrich, M.J. Bowman, *Top. Catal.*, **32** (2005) 95
- [5] R. Kikuchi, *Environ. Develop. Sustain.*, **6** (2004) 453
- [6] W. Warowny, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, **3** (2001) 88
- [7] O. Bicakova, P. Straka, *Int. J. Hydr. Energy*, **37** (2012) 11563
- [8] J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.*, **176** (1999) 159
- [9] M. Balat, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 4013
- [10] U. Sahaym, M.G. Norton, *J. Mater. Sci.*, **43** (2008) 5395
- [11] P. Olszowiec, *Energetyka i Ekologia*, Grudzień 2005, 865 (www.e-energetyka.pl)
- [12] D. Das, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydr. Energy*, **26** (2001) 13
- [13] J. Surygała, *Wodór jako paliwo*, WNT Warszawa, 2008
- [14] P. Chen, M. Zhu, *Mater. Today*, **11** (DEC 2008) 36
- [15] I.P. Jain, Pragya Jain, Ankur Jain, *J. Alloys Comp.*, **503** (2010) 303
- [16] M. Appl, *Ammonia, Methanol, Hydrogen, Carbon Monoxide Modern Production Technologies*, British Sulphur Publishing, 1997
- [17] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, B. Skowroński, *Przem. Chem.*, **77** (1998) 128
- [18] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, *Przem. Chem.*, **82** (2003) 812
- [19] T. Borowiecki, *Przem. Chem.*, **85** (2006) 699
- [20] E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki, *Appl. Catal.*, **66** (1990) 133
- [21] P.E. Nolan, M.J. Schabel, D.C. Lynch, A.H. Cutler, *Carbon*, **33** (1995) 79
- [22] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **31** (1973) 173
- [23] E. Kikuchi, S. Tanaka, Y. Yamazaki, Y. Morita, *Bull. Jap. Petrol Institute*, **16** (1974) 95
- [24] J.R. Rostrup-Nielsen, J-H. Bak Hansen, *J. Catal.*, **144** (1993) 38
- [25] I. Alstrup, B.S. Clausen, C. Olsen, R.H.H. Smits, J.R. Rostrup-Nielsen, in *Natural Gas Conversion V*, (A. Parmaliana et al., Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 119, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 5
- [26] D.L. Trimm, *Catal. Today*, **49** (1999) 3
- [27] T. Borowiecki, J. Ryczkowski, *Promoters of the catalysts for methane conversion into synthesis gases*, in: *Focus on Catalysis Research*, (L.P. Bevy, Ed.) Nova Science Publishers, Inc., USA, 2006, Chapter 5, p.101
- [28] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy Katalizy Heterogenicznej*, PWN Warszawa 1993
- [29] B.E. Koel, J. Kim, *Promoters and Poisons*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Eds.), 2nd Edition, VCH Verlag, Weinheim 2008, Vol. 2, p.1593
- [30] A. Gołębiowski, P. Kowalik, K. Stołecki, R. Narowski, J. Kruk, U. Prokop, Z. Mordecka, M. Dmoch, J. Jesiołowski, Z. Śpiewak, *Przem. Chem.*, **88** (2009) 1284
- [31] U. Prokop, A. Gołębiowski, T. Borowiecki, K. Stołecki, J. Jesiołowski, *Przem. Chem.*, **86** (2007) 617
- [32] U. Prokop, E. Franczyk, W. Wróbel, A. Gołębiowski, T. Borowiecki, *Przem. Chem.*, **88** (2009) 1292
- [33] T. Borowiecki, K. Stołecki, M. Pańczyk, A. Gołębiowski, J. Ryczkowski, *Przem. Chem.*, **90** (2011) 92
- [34] A. Lewicki, T. Paryjczak, W.K. Józwiak, *Wiad. Chem.*, **56** (2002) 280
- [35] T. Borowiecki, Promotory katalizatorów reformingu parowego węglowodorów, Spotkanie producentów i użytkowników katalizatorów, Ustka, 15-17 październik 2002
- [36] S.P.S. Andrews, *I&EC Prod. Res. Dev.*, **8** (1969) 321
- [37] J.R. Rostrup-Nielsen, *Steam Reforming Catalyst*, Teknisk Forlag, 1975
- [38] A. Gołębiowski, K. Stołecki, U. Prokop, A. Kuśmierowska, T. Borowiecki, A. Denis, Cz. Sikorska, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **82** (2004) 179
- [39] K. Kochloefl, *Steam Reforming*, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Eds.), Vol. 4; Wiley-VCH: Weinheim, 1997, p. 1819
- [40] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today*, **21** (1994) 589
- [41] C.E. Quincoces, S. Dicundo, A.M. Alvarez, M.G. Gonzalez, *Mater. Lett.*, **50** (2001) 21
- [42] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Appl. Catal. A: Gen.*, **253** (2003) 381
- [43] A. Gołębiowski, T. Borowiecki, dane niepublikowane
- [44] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, K. Stołecki, Proc. 7th Symp. Heterog. Catal.; Bourgas, (1991) 199

- [45] W.W. Wiesielow, T.A. Levaniuk, P.S. Pilipienko, N.T. Meszenko, w *Naucznyje Osnovy Katalityczeskoy konwersji Uglevodorodov*, Naukova Dumka, Kijev, (1977), p. 84
- [46] H. Schaper, E.B.M. Doesburg, L.L. van Reijen, *Appl. Catal.*, **7** (1983) 211
- [47] H. Arai, M. Machida, *Appl. Catal. A: Gen.*, **138** (1996) 161
- [48] K.B. Mok, J.R.H. Ross, R.M. Sambrook, in: *Preparation of Catalysts III*, (G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 291
- [49] B.L. Su, S.D. Guo, in *Catalysts Deactivation 1999* (B. Delmon, G.F. Froment, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 126, Elsevier, Amsterdam, 1999, 325
- [50] Q. Zhuang, Y. Qin, L. Chang, *Appl. Catal.*, **70** (1991) 1
- [51] B. Su - EuropaCat II, Maastricht 1995, S6 P56, 501
- [52] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, J. Ryczkowski, B. Stasińska, in *Natural Gas Conversion V* (A. Parmaliana et al., Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 119, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 711
- [53] C.E. Quinoces, S. Perez de Vargas, M.G. Gonzalez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130D** (2000) 3681
- [54] T. Borowiecki, W. Gac, A. Denis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **270** (2004) 27
- [55] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, B. Stasińska, *Appl. Catal. A: Gen.*, **153** (1997) 141
- [56] S.S. Maluf, E.M. Assaf, *Fuel*, **88** (2009) 1547
- [57] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, *Catal. Lett.*, **25** (1994) 309
- [58] J.S. Choi, K.I. Moon, Y.G. Kim et al., *Catal. Lett.*, **52** (1998) 43
- [59] T. Xiao, Th. Suhartanto, A.P.E. York, J. Sloan, M.L.H. Green, *Appl. Catal. A: Gen.*, **253** (2003) 225
- [60] T. Borowiecki, A. Machocki, in *Catalyst Deactivation 1999*, (B. Delmon, G.F. Froment, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 126, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 435
- [61] M.G. Gonzalez i in., *Ads. Sci. Technol.*, **18** (2000) 541
- [62] C.E. Quinoces, S. P. de Vargas, P. Grange, M.G. Gonzalez, *Mater. Lett.*, **56** (2002) 698
- [63] G. Giecko, Praca doktorska, UMCS Lublin, 2002.
- [64] T.C. Xiao, T. Suhartanto, A.P.E. York, M.L.H. Green, *Chem. Res. Chinese Univ.*, **20** (2004) 470
- [65] S-H. Seok, S.H. Han, J.S. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.*, **215** (2001) 31
- [66] S-H. Seok, S.H. Choi, E.D. Park, S.H. Han, J.S. Lee, *J. Catal.*, **209** (2002) 6
- [67] E. Nikolla, J.W. Schwank, S. Linic, *J. Catal.*, **250** (2007) 85
- [68] Z.Y. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Appl. Surf. Sci.*, **233** (2004) 58
- [69] N.N. Nichio, M.L. Casella, G.F. Santori, E.N. Ponzzi, O.A. Ferretti, *Catal. Today*, **61** (2000) 231
- [70] Y-H. Chin, D.L. King, H-S. Roh, Y. Wang, S.M. Heald, *J. Catal.*, **244** (2006) 153
- [71] A.M. Molenbroek, J.K. Norskov, B.S. Clausen, *J. Phys Chem. B*, **105** (2001) 5450
- [72] H. Jeong, M. Kang, *Appl. Catal. B: Environ.*, **95** (2010) 446
- [73] N.V. Parizotto, K.O. Rocha i in., *Appl. Catal. A: Gen.*, **330** (2007) 12
- [74] J. Barcicki, D. Nazimek, W. Grzegorzczak, T. Borowiecki, A. Denis, *Pol. J. Chem.*, **55** (1981) 1839
- [75] E. Castro Luna, A.M. Becerra, M.I. Dimitrijewits, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **67** (1999) 247
- [76] M. Narunnabi, S. Kado, K. Suzuki, K-I. Fujimoto, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Comm.*, **7** (2006) 488
- [77] Z. Hou, T. Yashima, *Catal. Lett.*, **89** (2003) 193
- [78] Y. Wang, Y.H. Chin, R.T. Rozmiarek, B.R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A.Y.L. Tonkovich, D.P. Vander Wiel, *Catal. Today*, **98** (2004) 575
- [79] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, *Int. J. Hydrog. Energy*, **31** (2006) 555
- [80] Y.G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A: Gen.*, **165** (1997) 335
- [81] A.K. Avci, D.L. Trimm, Z.I. Onsan, A.E. Aksoylu, *Appl. Catal. A: Gen.*, **258** (2004) 235
- [82] K. Tomishige, *J. Japan Petrol. Inst.*, **50** (2007) 287
- [83] T. Borowiecki, A. Denis, M. Pańczyk, W. Gac, K. Stołeczki, *Pol. J. Chem.*, **82** (2008) 1733
- [84] L. Wang, K. Murata, M. Inaba, *Appl. Catal. A: Gen.*, **257** (2004) 43
- [85] L. Wang, K. Murata, M. Inaba, *Appl. Catal. A: Gen.*, **358** (2009) 264
- [86] Karta produktowa INS Puławy G-0117[1].pdf
- [87] Karta produktowa INS Puławy G-0110, G-0105-7H[1].pdf
- [88] http://images.pennnet.com/articles/ogj/thm/th_91187.gif
- [89] T. Borowiecki, J. Ryczkowski, *Pol. J. Chem. Technol.*, **7** (2005) 22
- [90] Anon. *Nitrogen & Methanol*, 2003, nr. 266, 33
- [91] H.J. Grabke, *Materials and Corrosion*, **54** (2003) 736
- [92] F. Arena, G. Trunfio, E. Alongi, D. Branca, A. Parmaliana, *Appl. Catal. A: Gen.*, **266** (2004) 155
- [93] T. Borowiecki, A. Gołębiowski, *Przem. Chem.*, **85** (2006) 802
- [94] Projekt badawczy KBN, nr. 3T09B 011 14, INS Puławy, 2001