

OTRZYMYWANIE I ZASTOSOWANIE GAZU SYNTEZOWEGO

1. Wprowadzenie

Czysta energia i alternatywne źródła energii są obecnie głównymi tematami badań w zakresie zrównoważonego rozwoju energetycznego świata. Spośród wielu diskutowanych rozwiązań jednymi z najważniejszych są produkcja wodoru i gazu syntezy (syngazu) jak również technologie ich oczyszczania i przetwarzania w celu wykorzystania jako paliw w ogniwach paliwowych [1]. Technologie oparte na wodrze czy gazie syntezy mogą wykorzystywać energię w sposób bardziej wydajny, dostarczać ultra czystych paliw, eliminować emisję zanieczyszczeń oraz znacząco ograniczyć emisję gazów cieplarnianych do atmosfery, w szczególności dwutlenku węgla. Dla przykładu, w procesie IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle - technologia bloku gazowo-parowego ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa*) wykorzystanie gazu syntezy pozwala na bardziej wydajną produkcję energii elektrycznej (sprawność 45-55 %, przy 25-35 % w konwencjonalnych elektrowniach węglowych) oraz ograniczenia zagrożeń dla środowiska [2]. Innym przykładem efektywnego wykorzystania energii zawartej w paliwie (wodór lub paliwo bogate wodór np. gaz syntezy) są wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe ze stałym elektrolitem tlenkowym SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) czy ze stopionym węglanem MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), w których sprawności przekraczają 60% [3,4]. Gaz syntezy pozyskany z różnych surowców zawierających węgiel (węgiel kamienny, brunatny, biomasa, gaz ziemny, ropa naftowa) jest wykorzystywany do produkcji bardzo czystych paliw silników spalinowych [5].

Zagospodarowanie odpadowego CO₂ stało się problemem globalnym ze względu na konieczność kontroli emisji gazów cieplarnianych. Zastosowanie CO₂ w przemysłowych procesach reformingu węglowodorów pozwala na uzyskanie gazu syntezy o niskim stosunku H₂/CO odpowiednim do syntezy metanolu czy syntezy Fischera-Tropscha [6]. Stwarza to więc możliwość częściowej utylizacji dwutlenku węgla i ograniczenia jego emisji do atmosfery.

Produkcja gazu syntezy należy do najważniejszych procesów technologicznych wielkiej syntezy. Gaz syntezy jest surowcem do produkcji m.in. amoniaku, metanolu, wodoru do

procesów petrochemicznych czy szeregu innych produktów z mieszaniny CO + H₂. Obserwowany w ostatnich latach wzrost zainteresowania tzw. „chemią C₁” (przemian prostych molekuł zawierających jeden atom węgla w złożone cząsteczki organiczne) wynika, m.in. z opracowania przez koncerny chemiczne nowych technologii wykorzystujących gaz syntezowy [5,7].

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 oraz do syntezy węglowodorów w procesach GTL (*Gas-To-Liquid*) [8,9].

Na wykorzystaniu wodoru otrzymanego z gazu syntezowego oparta jest prawie cała produkcja amoniaku, a w konsekwencji przemysł związków azotowych (NH₃, HNO₃, azotany, nawozy azotowe, mocznik i inne), procesy uwodornienia wielu związków organicznych i szeregu innych. Szybki rozwój wodorowych procesów rafineryjnych, związany ze wzrostem wymagań ekologicznych stawianym produktom naftowym (coraz dokładniejsze hydroodsiarczenie benzyn, olejów napędowych, olejów opałowych i innych) oraz koniecznością pogłębionego przerobu ropy naftowej (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 C₃-C₄ tzw. gazu płynnego lub pozostałości ropnych) umożliwia zaspokojenie tych potrzeb przez wykorzystanie wodoru uzyskanego z gazu syntezowego [9].

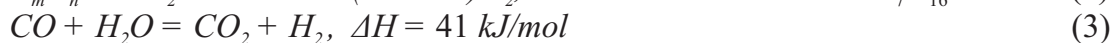
W chwili obecnej przemysłowa produkcja gazu syntezowego opiera się głównie na wykorzystaniu paliw kopalnych [11]. Paliwa kopalne są co prawda nieodnawialnym źródłem energii, jednak względy ekonomiczne przemawiają za ich wykorzystaniem w ciągu najbliższych 20 lat. Nie można także wykluczyć, że będą miały istotny udział w produkcji gazu syntezowego przez następne 50 lat (np. hydraty metanu) [1].

2. Chemiczne podstawy otrzymywania gazu syntezowego

Gaz syntezowy jest mieszaniną tlenu węgla, wodoru i dwutlenku węgla. Skład ilościowy poszczególnych składników jest zmienny i określany przez dobór parametrów procesu otrzymywania oraz rodzaj surowca. Gaz syntezowy może być otrzymywany z gazowych i ciekłych węglowodorów jak również alkoholi i węglowodanów. Substraty te są przerabiane w procesach reformingu parowego SR (*Steam Reforming*), reformingu z CO₂, katalitycznego częściowego utleniania CPO (*Catalytic Partial Oxidation*) czy reformingu autotermicznego ATR (*Autothermal Reforming*). W przypadku wykorzystywania stałych substratów jak np. węgiel kamienny, brunatny, koks czy biomasa stosuje się różnorodne procesy zgazowania oparte na endotermicznym zgazowywaniu parowym i egzotermicznym utlenianiu, które zapewnia produkcję ciepła *in situ* dla podtrzymania przebiegu reakcji.

Poniżej przedstawiono możliwe reakcje chemiczne prowadzące do uzyskania gazu syntezowego. Większość z nich wymaga stosowania odpowiedniego katalizatora i odpowiednio dobranych warunków prowadzenia procesu: reakcje (1) – (11). Niektóre są niepożądane i dąży się do ich eliminacji przez dobór warunków reakcji, katalizatorów i promotorów: reakcje (12) – (14).

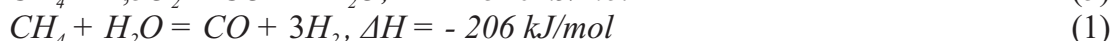
- Reforming parowy



- Reforming z CO₂



• Reforming autotermiczny



• Katalityczne częściowe utlenianie



• Zgazowanie węgla



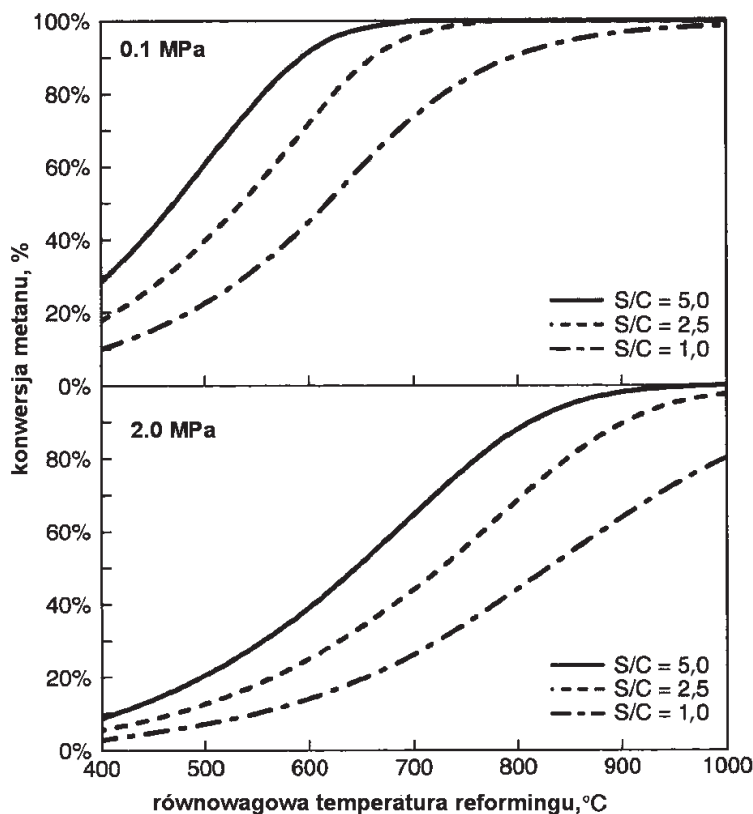
• Konwersja parowa tlenku węgla (WGS - Water-Gas Shift)



• Tworzenie depozytu węglowego



Reforming parowy węglowodorów prowadzony z użyciem katalizatorów niklowych jest obecnie najważniejszym źródłem gazu syntezowego i wodoru [11,12]. Uzyskuje się w ten spo-



Rys. 1. Stopień konwersji metanu w zależności od warunków prowadzenia procesu [13].

sób gaz o stosunku $H_2/CO \geq 3$. Para może być zastąpiona dwutlenkiem węgla dając w rezultacie gaz o stosunku H_2/CO bliskim jedności. Stosunek wodoru do tlenu węgla może być dodatkowo regulowany w reakcji konwersji tlenku węgla z parą wodną WGS (*Water-Gas Shift*).

Reakcje reformingu parowego (1), (2) i reformingu z CO_2 (4) są silnie endotermiczne; dodatkowo w wyniku ich przebiegu dochodzi do zwiększenia objętości mieszaniny i tym samym wzrostu ciśnienia. Uwarunkowania termodynamiczne sugerują stosowanie wysokich temperatur i jednocześnie niskich ciśnień w celu przesunięcia stanu równowagi reakcji w kierunku produktów. Rys. 1 przedstawia typową zależność stopnia konwersji metanu w reakcji z parą wodną w funkcji temperatury, ciśnienia oraz stosunku reagentów, $S/C = H_2O/CH_4$.

Nowoczesne instalacje produkcji wodoru są zaprojektowane do pracy przy niskich stosunkach H_2O/CH_4 , pomimo możliwości uzyskania wyższych stopni przereagowania metanu w łagodniejszych warunkach ciśnienia i temperatury przy wyższych stosunkach (np. 4-5 molekuł wody na atom C). Jest to związane z tym, że dla niskich wartości H_2O/CH_4 (typowo $\leq 2,5$) można zmniejszyć całkowity przepływ masy i dzięki temu zmniejszyć rozmiary urządzeń i zredukować koszty operacyjne [14,15]. Stosowanie niskich ciśnień jest ponadto niekorzystne ekonomicznie ze względu na konieczność dodatkowego sprężania gazu syntezowego w dalszych etapach procesów. Stosowanie wysokich temperatur w celu dostarczenia odpowiedniej ilości ciepła dla reakcji powoduje, że bilans energetyczny procesu jest ujemny.

Reforming autotermiczny (ATR) jest odmianą reformingu parowego w którym ciepło potrzebne do konwersji jest wytwarzane bezpośrednio w reaktorze ze złożem katalizatora niklowego. Biegają w nim reakcje częściowego spalania metanu (5), (6) dostarczające ciepła niezbędnego do przebiegu endotermicznej reakcji konwersji pozostałego metanu z parą wodną (1). Niezależnie od 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 parowy. Zasadnicze różnice tkwią w konstrukcji reaktora. Reaktorem jest tu jednokomorowy aparat o dużej objętości strefy reakcji, wykonany z ceramicznych materiałów ognioodpornych. Reformer autotermiczny jest względnie prostym urządzeniem ze specjalnie zaprojektowanym palnikiem i złożem katalizatora [16]. Niezależnie od odmiennej konstrukcji reaktora skład gazu syntezowego jest determinowany równowagą termodynamiczną określaną temperaturą gazów wylotowych, która, z kolei, jest określana przez adiabatyczny bilans ciepła w reaktorze [13].

W procesach częściowego utleniania katalitycznego (CPO) reagenty są wstępnie mieszane i wprowadzane na złożo katalizatora. Reakcja zachodzi w bezpalnikowym reaktorze na złożu katalizatora [17]. Reakcja CPO wydaje się być optymalnym rozwiązaniem gdyż dostarcza produktu o stosunku H_2/CO równym 2 oraz charakteryzuje się niskim ciepłem reakcji (38 kJ/mol). Jednakże, w praktyce, reakcji CPO towarzyszą reakcje reformingu i WGS co w efekcie prowadzi do uzyskania produktu o składzie determinowanym przez równowagę termodynamiczną (Rys. 1).

Gaz syntezowy może być produkowany przy zastosowaniu częściowego spalania lub gazyfikacji węgla, pozostałości z destylacji ropy naftowej, celulozy czy też biomasy. Proces gazyfikacji zachodzi pod ciśnieniem do 8 MPa, dzięki czemu unika się dodatkowych kosztów kompresji gazu syntezowego. Uzyskiwany gaz wymaga dokładnego oczyszczania i często jest dodatkowo wzbogacany w wodór przez wykorzystanie reakcji WGS. Wymaga on także separacji CO_2 , który jest istotnym składnikiem surowego gazu syntezowego otrzymywanego w procesie zgazowania paliw stałych [18].

Reakcja konwersji tlenku węgla z parą wodną (*Water-Gas Shift*) jest bardzo ważnym etapem w przemysłowej produkcji wodoru, amoniaku i innych produktów wykorzystujących gaz syn-

tezowy o stosunku H_2/CO wyższym niż uzyskiwany z procesów reformingu czy zgazowania [19]. Termodynamika reakcji (3), (11) przewiduje, że wzrost zawartości wodoru uzyskuje się przez obniżenie temperatury procesu. Jednakże, aby uzyskać pożądane szybkości reakcji często prowadzi się ją w temperaturach wyższych. Wyróżnia się, zatem co najmniej dwa typy konwersji tlenku węgla z parą wodną (WGS): wysokotemperaturową - HTS (*high temperature shift*) prowadzoną w temperaturach 300–500°C oraz niskotemperaturową - LTS (*low temperature shift*) w temperaturach 210 – 270°C. W obu przypadkach stosowane są katalizatory odpowiednio katalizator żelazowo-chromowy w konwersji wysokotemperaturowej i katalizator miedziowy w konwersji niskotemperaturowej. Równowagowy skład produktów reakcji nie zależy od ciśnienia, dlatego typowo stosuje się ciśnienia rzędu 0,3 – 4 MPa w zależności od wymagań kolejnych etapów przemiany [19].

Reakjom prowadzącym do gazu syntezowego przebiegającym na katalizatorach towarzyszą niepożądane reakcje tworzenia depozytów węglowych, skutkujące dezaktywacją katalizatora. Szczególnie zagrożone powstawaniem depozytów węglowych są procesy prowadzone przy niskiej zawartości pary wodnej (lub CO_2) w stosunku do surowca. Wyróżnia się kilka rodzajów depozytów węglowych [20,21], np. tzw. depozyt włóknisty który powstaje w wyniku dysocjacji węglowodorów i/lub tlenku węgla na powierzchni katalizatora niklowego. Rozpuszczony węgiel w fazie metalicznej wydziela się na granicy kontaktu krystalitu niklu i nośnika tworząc włókno węglowe (lub nanorurkę) na szczycie którego znajduje się krystalit. Wzrost włókna węglowego niszczy mechanicznie katalizator. Zjawisko to jest bardzo niekorzystne i dąży się do jego eliminacji poprzez dobór odpowiednich promotorów [22-24] czy składu nośnika katalizatora [23]. Możliwe jest również stosowanie częściowej pasywacji katalizatora siarką jak np. w procesie SPARG (*sulfur passivated reforming*) [25].

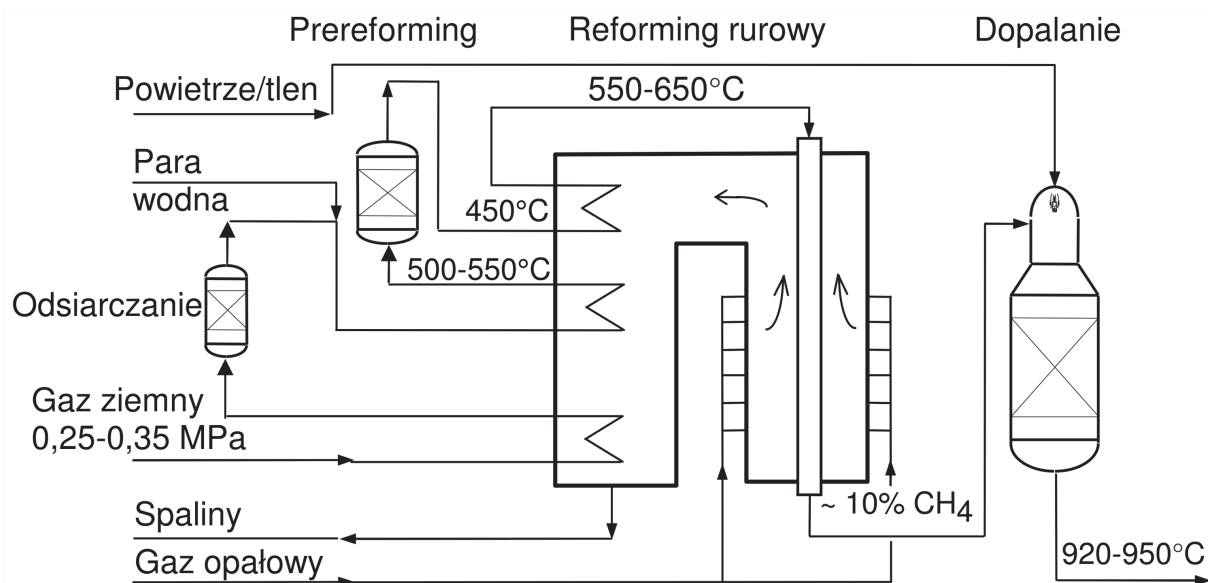
3. Rozwiązania technologiczne stosowane w produkcji gazu syntezowego

a. Reformer rurowy

W przemyśle reakcje reformingu parowego są najczęściej prowadzone w reformerze rurowym w obecności katalizatora niklowego [20]. Katalizator jest umieszczony w rurach (zwykle kilkadziesiąt) biegnących wzdłuż pieca. Zewnętrzna średnica rur wynosi zwykle 10 – 15 cm, zaś ich długość waha się w granicach od 10 do 14 m. Typowe temperatury na wejściu rur reformera wynoszą 550 – 650°C natomiast temperatura gazów opuszczających reformer to 850 – 950°C [20]. Reformery rurowe są projektowane do pracy przy wysokich wartościach przepływu masy (liczby Reynoldsa w zakresie 7500 – 10000). W typowych konstrukcjach rury reformera ogrzewane są przy pomocy palników umieszczonych w komorze pieca, a powstające gorące spaliny kierowane są do sekcji odzysku ciepła [26]. Rysunek 2 przedstawia schemat typowej instalacji do dwustopniowego reformingu parowego obejmującej sekcję odsiarczania gazu ziemnego, sekcję prerreformingu, reformer rurowy i dopalacz.

W reformerze rurowym transfer ciepła zachodzi głównie (> 95%) na drodze promieniowania rozgrzanych gazów spalinowych i ścian pieca. Około 50% dostarczonego ciepła jest doprowadzana przez ścianki rur do złoża katalizatora na którym biegnie reakcja i do podgrzania produktów reakcji do temperatury gazów wylotowych. Pozostałe ciepło, transportowane w gazach spalinowych, przechodzi do komory odzysku ciepła. Odpadowe ciepło jest używane do produkcji pary, wstępnego podgrzewania gazów zasilających reformer i powietrza przeznaczonego do spalania w komorze pieca. Podobnie wykorzystywane jest ciepło zawarte w gazach wylotowych z reformera. Z tego względu procesy reformingu parowym charakteryzują się wysoką wydajnością cieplną [26].

Reformer rurowy jest kosztownym urządzeniem, dlatego dąży się albo do zredukowania kosztów jego budowy i napraw przez zmniejszenie ilości rur albo do wydłużenia okresów eksploatacji przez stosowanie bardziej wytrzymałych materiałów lub modyfikację parametrów procesu. Reformery rurowe pracują obecnie przy średnich przepływach ciepła rzędu $100\ 000\ \text{kcal}\ \text{m}^{-2}\ \text{h}^{-1}$, czyli prawie dwukrotnie wyższych niż 20 lat temu [14]. Podstawowym problemem jest jednakże nie średni przepływ ciepła, a gradient temperatury w ścianie rury. Czas eksploatacji rury jest determinowany zjawiskiem termicznego odkształcania, które ściśle zależy od temperatury. Ocenia się, że zwiększenie temperatury pracy rury o 10°C skraca czas eksploatacji dwukrotnie [20].



Rys. 2. Schemat instalacji do produkcji gazu syntezowego metodą reformingu dwustopniowego z prereformowaniem i odsiarczaniem [27].

Rozmiary reformera mogą być zmniejszone przez zastosowanie wyższych temperatur gazów dolotowych. Jednak stwarza to niebezpieczeństwo krakingu termicznego wyższych węglowodorów zawartych w gazie ziemnym na etapie wstępnego podgrzewania reagentów [20].

Zalecanym rozwiązaniem jest stosowanie dodatkowego etapu tzw. prereformingu (rys. 3). Surowiec podgrzany ciepłem spalin do temperatury $550\text{--}650^\circ\text{C}$ kierowany jest do adiabatywnego reaktora, w którym na specjalnych katalizatorach niklowych zachodzi konwersja z parą wodną. W prereformerze w temperaturach $350\text{--}550^\circ\text{C}$ przemianie ulegają wyższe węglowodory, a reakcje reformingu metanu i konwersji parowej CO osiągają stan równowagi termodynamicznej [28]. Prereforming pierwotnie opracowano w celu rozkładu wyższych węglowodorów zawartych w gazie ziemnym. Jednak wkrótce stwierdzono, że jego zastosowanie, niezależnie od tego czy surowiec zawiera wyższe węglowodory czy nie, przynosi korzyści zarówno w nowych wytwórniach (mniejszy reformer, mniejsze koszty i zużycie energii) jak i w już istniejących (intensyfikacja produkcji i oszczędność energii) [27]. Gazy po prereformingu są podgrzewane do temperatur $550\text{--}650^\circ\text{C}$ i kierowane do reformera rurowego gdzie zachodzą zasadnicze reakcje reformingu w temperaturze ok. 800°C i pod ciśnieniem $2,5\text{--}3,0\ \text{MPa}$. Gaz opuszczający reformer rurowy zawiera jeszcze ok. 10% metanu. W celu jego pełnej konwersji można zastosować proces dopalania. Realizuje się to przez wprowadzenie surowego gazu syntezowego wzbogaconego w tlen (powietrze) do dopalacza (reformingu dwustopniowy). Jest on wypełniony katalizatorem niklowym i pracuje w temperaturze ok. 1200°C . Zachodzi w nim

reakcja częściowego utleniania (CPO) w wyniku której zawartość metanu w gazie opuszczającym dopalacz spada do ok. 0,2 – 0,4 % [27]. Zalety stosowania rozbudowanej instalacji z prereformerem i dopalaczem to przede wszystkim: zwiększenie sprawności energetycznej procesu, zmniejszenie wymiarów reformera, poprawa warunków pracy katalizatora i reformera, niższa temperatura pracy ścianek rur - co przekłada się na większą trwałość urządzenia i obniża koszty.

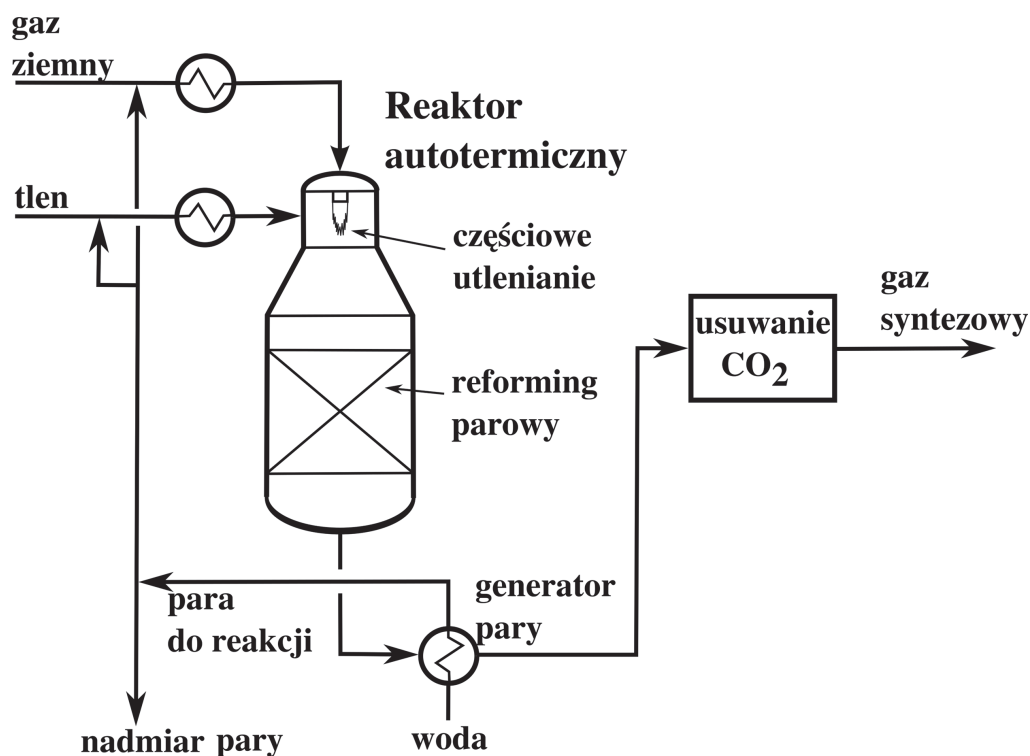
b. Reformer autotermiczny

Rysunek 3 przedstawia schemat instalacji reformingu autotermicznego do produkcji gazu syntezowego.

W przemyśle proces prowadzony jest w warunkach podobnych (temperatura, ciśnienie, katalizator) jak reforming rurowy. Różnica tkwi w sposobie wytwarzania ciepła do podtrzymania reakcji konwersji. Ogrzaną mieszaninę pary wodnej z tlenem i gazem ziemnym wprowadza się do konwertora, gdzie w górnej jego części zachodzi egzotermiczny proces częściowego spalania metanu w specjalnie skonstruowanym palniku. Następnie ogrzane gazy przechodzą przez złożo katalizatora na którym zachodzą reakcje reformingu i WGS. Charakterystyczna dla ATR jest możliwość pracy przy małym stosunku H_2O/CH_4 dlatego znalazł on zastosowanie głównie w syntezach GTL i Fischera-Tropscha [8].

Zalety reformingu autotermicznego metanu są następujące:

- niski koszt inwestycyjny – w instalacji nie są konieczne rury katalityczne, mniejsze są wymagania co do materiałów
- mniejszy nadmiar pary wodnej w procesie
- możliwość prowadzenia procesu pod wyższym ciśnieniem, co pozwala na oszczędność energii przy sprężaniu gazu przed syntezą amoniaku
- możliwość budowy większych jednostek
- mniejsze koszty eksploatacyjne (stabilna praca instalacji, niska awaryjność)



Rys. 3. Schemat instalacji do procesu reformingu autotermicznego (ATR) [29].

Dzięki zastosowaniu mieszanin CH_4 , H_2O , O_2 i CO_2 o różnych proporcjach składników można otrzymać gaz syntezowy z różnym nadmiarem H_2 w stosunku do CO [27].

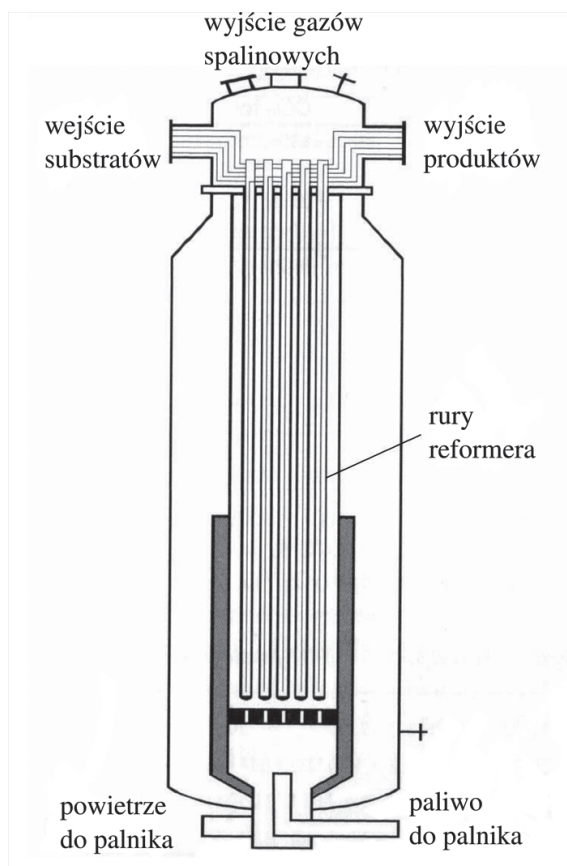
Istotną wadą ATR jest konieczność budowy tlenowni i wytwarzania tlenu. Zwiększa to zużycie energii i tym samym ATR staje się ekonomicznie opłacalny dopiero w produkcji w dużej skali. Konwencjonalny reforming parowy jest najtańszym rozwiązaniem przy wydajności ok. 2500 ton/dzień, natomiast ATR staje się najtańszym rozwiązaniem przy wydajnościach ok. 7000 ton/dzień [26].

c. Reforming zintegrowany

Nazwą dwustopniowy reforming zintegrowany określa się rozwiązania konstrukcyjne w których rury z katalizatorem, umieszczone w ciśnieniowym naczyniu, ogrzewa się gazem po dopalaczu. Ogrzewanie rur reformera gazem o podwyższonym ciśnieniu (~ 3 MPa) umożliwia zmniejszenie grubości ścianek rur i zwiększenie współczynnika przenikania ciepła. W reformingu zintegrowanym stosowane są typowe katalizatory niklowe. Zaletą reformingu zintegrowanego jest przede wszystkim lepsze wykorzystanie entalpii gazów procesowych oraz obniżenie kosztów inwestycyjnych [27].

d. Reformer konwekcyjny

Zasadniczym problemem w konstrukcji reformera rurowego jest zapewnienie dostarczenia odpowiedniej ilości ciepła do złoża katalizatora umieszczonego w rurach katalitycznych. Z tego powodu powstają nowe rozwiązania konstrukcyjne pozwalające na zwiększenie efektywności tego procesu. Zwiększenie ilości ciepła dostarczanego do gazów reakcyjnych z typowej wartości $\sim 50\%$ w reformerze rurowym do $\sim 80\%$ jest możliwe przez wykorzystanie ciepła niesionego przez produkty reakcji do dodatkowego ogrzania gazów reakcyjnych na drodze konwekcji [15].



Rys. 4. Reformer konwekcyjny firmy Haldor-Topsoe [13].

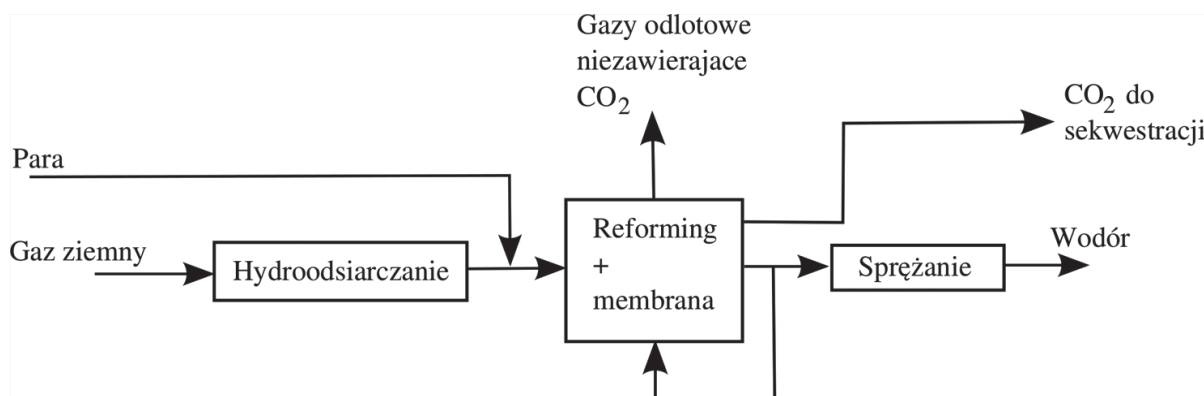
Przykładem takiego rozwiązania jest reformer konwekcyjny firmy Haldor-Topsoe pokazany na rysunku 4. W urządzeniu tym zarówno gazy spalinowe jak i gorące produkty reakcji przekazują ciepło na drodze wymiany gazom przepływającym przez złożę katalizatora. Jednak, w uwagi na efektywność wymiany ciepła na drodze konwekcji, tego typu rozwiązanie charakteryzuje się niższą wydajnością wymiany ciepła (niższy strumień wymiany ciepła) niż konstrukcje oparte na radiacyjnym dostarczaniu ciepła, stosowanym w konwencjonalnym reformerze rurowym.

Reformery konwekcyjne znalazły zastosowanie głównie w produkcji wodoru ze względu na emisję mniejszych ilości ciepła odpadowego i tym samym zmniejszenie ilości wytwarzanej pary. Bardzo dobrze nadają się do produkcji paliw do ogniw paliwowych we względu na kompaktową konstrukcję, możliwość szybkiej odpowiedzi (reakcji) na zmiany obciążenia i rosnące zapotrzebowanie na produkty reakcji [30].

4. Szybkość reformingu i nowe koncepcje reformerów

Większość katalizatorów reformingu stosowanych w przemyśle charakteryzuje się wysoką aktywnością. Katalizatory niklowe i rutenowe są w stanie pracować w temperaturach rzędu 300°C , choć stopień konwersji jest wówczas niewielki ze względu na uwarunkowania termodynamiczne [31]. Można wykazać, że istnieje duży „nadmiar” aktywności katalizatora w reformerze rurowym [9]. Wysokie stopnie konwersji można osiągnąć przy obciążeniach rzędu 10^6 objętości CH_4 na jednostkę objętości katalizatora i na godzinę, jednak trudności z dostarczeniem odpowiedniej ilości ciepła ograniczają możliwości katalizatora, co skutkuje wartością tego parametru w granicach 2000 – 6000 [26]. Rury katalityczne są wypełnione kształtkami katalizatora o dużych rozmiarach ze względu na konieczność ograniczenia spadku ciśnienia wzdłuż złoża i zapewnienia wydajnego dostarczania ciepła. Powoduje to niskie wykorzystanie rzeczywistych możliwości katalizatora [20]. Stwarza to możliwość rozwijania nowych koncepcji konstrukcji reformerów czy bardziej zrównoważonego wykorzystania surowców i energii.

Jednym z diskutowanych rozwiązań jest wykorzystanie wysokiej aktywności katalizatorów do prowadzenia reformingu w niskich temperaturach. Pozwoliłoby to na stosowanie tańszych materiałów konstrukcyjnych oraz dostarczanie ciepła w niższej temperaturze. Ograniczenia termodynamiczne można wyeliminować przez usuwanie wodoru z mieszaniny reakcyjnej na membranach palladowych [14,32], co przesunąłoby stan równowagi reakcji w kierunku wyższych stopni konwersji. Na rysunku 5 przedstawiono schemat takiego procesu.



Rys. 5. Schemat procesu reformingu membranowego [14].

Reforming membranowy umożliwia uzyskiwanie CO_2 pod zwiększonym ciśnieniem, co ułatwiłoby jego sekwestrację (usuwanie i składowanie w bezpiecznej formie). Natomiast stosun-

kowo niskie ciśnienie otrzymywanego wodoru pozwalałoby na wykorzystanie go do zasilania ogniw paliwowych. Wykorzystanie tej technologii uzależnione jest od dostępności trwałych i stabilnych membran palladowych, których grubość nie przekraczałaby kilku mikronów [26].

5. Zastosowanie gazu syntezowego

Reforming parowy jest kluczową technologią produkcji gazu syntezowego i wodoru. Przez wybór parametrów procesu (H_2O/C , CO_2/C , ciśnienie i temperatura) możliwe jest otrzymanie gazu o zróżnicowanym składzie dopasowanym do wymogów dalszych etapów syntezy. Tabela 1 zawiera przegląd typowych technologii wykorzystujących gaz syntezowy oraz wymagania, co do jego składu.

Na rysunku 6 przedstawiono schematy blokowe kilku najważniejszych procesów wykorzystujących gazy syntezowe.

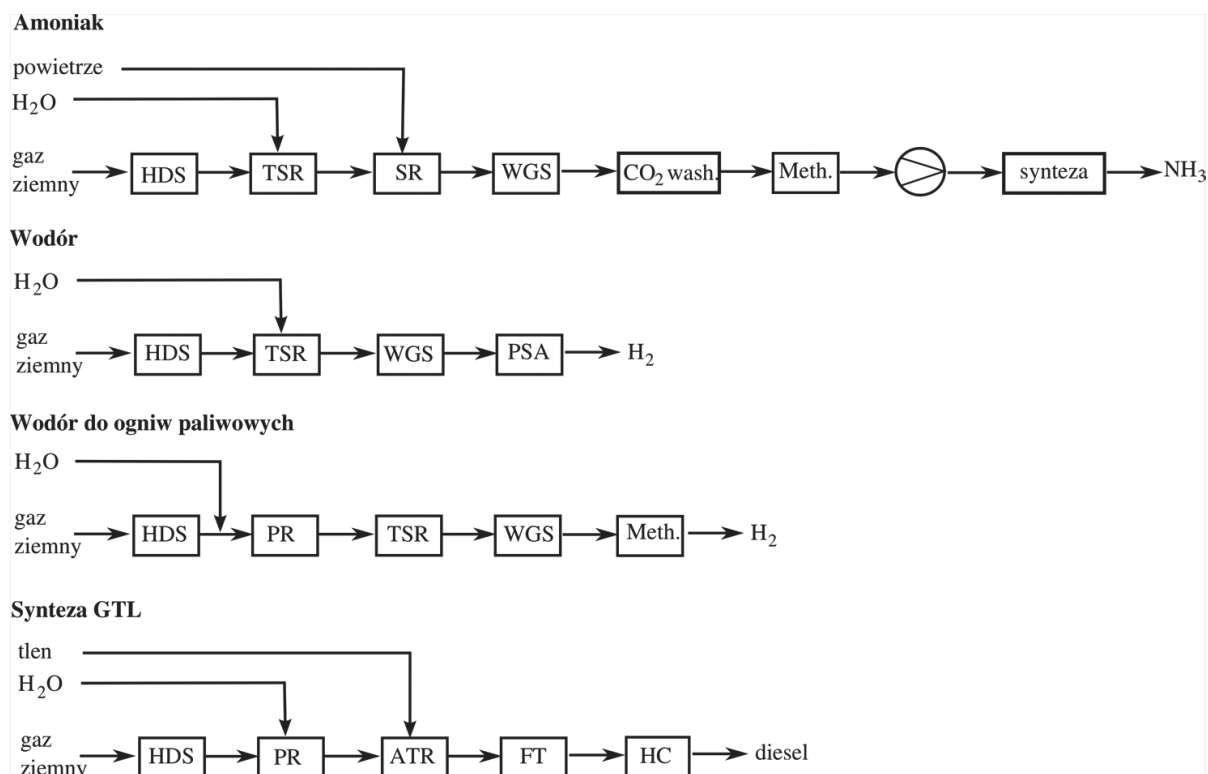
Gaz syntezowy do syntezy amoniaku wytwarza się wprowadzając azotu z powietrza w drugim etapie reformingu (dopalenie), w którym tlen reaguje z nieprzereagowanym metanem z pierwszego etapu reformingu. Tlenek węgla usuwa się w procesach wysoko- i niskotemperaturowej konwersji CO. Następnie, po usunięciu CO_2 w procesie absorpcji (np. tzw. mycie potasowe) i pozostałości CO w reakcji metanizacji, gaz syntezowy jest kierowany do pętli syntezy amoniaku [33]. Jak widać, cały proces składa się z ośmiu etapów wymagających użycia katalizatorów, włączając etap odsiarczania gazu ziemnego.

Tabela 1. Optymalny skład gazu syntezowego stosowanego w wybranych technologiach [10].

Synteza	Optymalny skład
Amoniak	$H_2/N_2 = 3$
Metanol	$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2$
Eter dimetylowy, DME	$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2$
Wysokotemperaturowy Fischer-Tropsch	$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2$
Niskotemperaturowy Fischer-Tropsch	$H_2 / CO \approx 2$
Kwas octowy	CO
Wyższe alkohole	$H_2/CO = 1$
Wodór techniczny	99,99 % H_2
Wodór do ogniw paliwowych	< 50 ppm CO
Gaz redukcyjny	$\frac{H_2O + CO_2}{H_2 + CO + CO_2 + H_2O} \leq 0,05$

W produkcji wodoru proces reformingu również musi być uzupełniony o konwersję tlenku węgla parą wodną, prowadzoną w niskich temperaturach (210 – 230°C) z użyciem katalizatora miedziowego aby zapewnić pełną konwersję CO w CO_2 i wodór. Termodynamika wskazuje (rys. 1), że najkorzystniejszymi warunkami dla konwersji metanu z parą wodną do wodoru są niskie ciśnienia, wysokie temperatury i wysoki stosunek pary do metanu. Jednak ze względu na typowe ciśnienia stosowane przy przesyłce gazu ziemnego w przemyśle (2-3 MPa), bardziej eko-

nomiczne okazuje się stosowanie wysokich ciśnień i niskich stosunków H_2O/C w połączeniu z adsorpcyjną separacją wodoru techniką PSA (*pressure swing adsorption*) [14].



Rys. 6. Schematy procesów wykorzystujących gaz syntezowy. W nawiasach podano rodzaj użytego katalizatora [9]. HDS: odsiarczanie, zwykle hydroodsiarczanie (CoMo/ZnO); TSR: reforming parowy w reformerze rurowym (Ni); SR: drugi etap reformingu (Ni); WGS: *water-gas shift*, wysokotemperaturowy (Fe_3O_4/Cr_2O_3), niskotemperaturowy (Cu/ZnO/ Al_2O_3); Meth: metanizacja (Ni); PSA: *pressure swing adsorption*; PR: prereforming (adiabatyczny) (Ni); GTL: *gas-to-liquid*; ATR: reforming autotermiczny (Ni); FT: synteza Fischera-Tropscha; HC: hydrokraking.

Zarówno CO jak i CO_2 są reagentami w syntezie metanolu i optymalny skład definiuje się wartością modułu $M = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ bliską 2. Natomiast w niskotemperaturowej syntezie Fischera-Tropscha wymagany jest stosunek H_2/CO bliski 2. Żadna z tych wartości nie może być uzyskana bezpośrednio w reformingu parowym, chociaż, gdy jest taka możliwość, dodatek CO_2 pozwala na obniżenie stosunku H_2/CO . Wielkoprzemysłowe wytwórnie metanolu i zakłady przetwarzające gaz ziemny na syntetyczne paliwa płynne (GTL) wykorzystują reforming autotermiczny co pozwala uzyskać wymagane optymalne proporcje składników gazu syntezowego [9,34]. W chwili obecnej produkcja paliw płynnych z gazu ziemnego staje coraz bardziej opłacalna ze względu na wzrost cen ropy naftowej. W ostatnim dziesięcioleciu powstało kilka nowych wielkoprzemysłowych kombinatów chemicznych produkujących paliwa ciekłe z gazu ziemnego w oparciu o technologię GTL, np. Statoil w Mossel Bay (RPA) [35], EGTL w Escravos (Nigeria) [36], Qatar Petroleum w Ras Laffan (Katar) [37]. Istotną przeszkodą w szerszym stosowaniu syntezy GTL są wysokie koszty wytwarzania tlenu dla procesu ATR. Koszty budowy jednostki wytwarzającej gaz syntezowy i tlen stanowią ok. 2/3 kosztów całej inwestycji [38].

Reforming parowy jest wykorzystywany do wytwarzania wodoru do zasilania ogniw paliwowych. W przypadku ogniw typu PEM (*proton exchange membrane*) zużycie gazu ziemnego

do wyprodukowania 1 kW mocy wynosi 0,25 Nm³/h. Ogniwia PEM są bardzo wrażliwe na obecność CO, musi on być zatem usuwany albo w procesie metanizacji albo preferencyjnego utleniania w obecności wodoru z użyciem katalizatorów opartych na metalach szlachetnych [30]. Ogniwia paliwowe oparte na kwasie fosforowym PAFC (*phosphoric acid fuel cell*) działające w temperaturach ok. 200°C są mniej wrażliwe na obecność CO, zaś sam CO może być używany jako paliwo w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych takich jak SOFC i MCFC. W tego typu ogniwach reforming parowy może przebiegać bezpośrednio w komorze anodowej. Sprzężenie z ciepłem generowanym przez proces elektrochemiczny daje w rezultacie wysoką sprawność elektryczną takiego ogniwa [39-41].

Eter dimetylowy (DME) można łatwo otrzymać z gazu syntezowego poprzez produkt pośredni – metanol. DME może pełnić istotną rolę w sektorze energetycznym jako zamiennik skroplonego gazu ziemnego (LNG – *Liquefied Natural Gas*) do zasilania turbin gazowych lub też jako zamiennik tzw. gazu płynnego (LPG - *Liquefied Petroleum Gas*) [42]. DME może być też stosowany jako zamiennik oleju napędowego w istniejących silnikach wysokopiętnych (diesla) [43].

Literatura

- [1] C. Song, *Introduction to Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, in: *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, (K. Liu, Ch. Song, V. Subramani, Eds.), American Institute of Chemical Engineers, 2010, p. 1.
- [2] J. Taubman, *Węgiel i alternatywne źródła energii. Prognozy na przyszłość*, PWN Warszawa, 2011.
- [3] M.C. Williams, J. P. Strakey, W. A. Surdoval, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2039.
- [4] J. Surygała, *Wodór jako paliwo*, WNT Warszawa, 2008.
- [5] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, WNT Warszawa, tom 1, 2008.
- [6] C.S. Song, W. Pan, *Catal. Today*, **98** (2004) 463.
- [7] M. Taniewski, *Przemysłowa synteza organiczna – kierunki rozwoju*, Wyd. PŚ Gliwice, 1999.
- [8] T.J. Remans, G. Jenzer, A. Hoek, *Introduction to GTL*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp. Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, p. 2994.
- [9] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J. Norskov, *Adv. Catal.* **47** (2002) 65.
- [10] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, **63** (2000) 159.
- [11] H. Gunardson, In *Industrial Gases in Petrochemical Processing*, Marcel Dekker, 1998, pp. 283.
- [12] M. Balat, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 4013.
- [13] J.R. Rostrup-Nielsen, *Adv. Catal.*, **47** (2002) 65.
- [14] J.R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen, *Cattech*, **6** (2002) 150.
- [15] I. Dybjaer, S. Winter Madsen, *Int. J. Hydrocarbon Eng.*, **3** (1997/1998) 56.
- [16] T.S. Christensen, I.I. Primdhal, *Hydrocarbon Process*, **73** (1994) 39.
- [17] A.S. Bodke, S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, *J. Catal.*, **179** (1998) 138.
- [18] J.B. Hansen, P.E.H. Nielsen, *Methanol synthesis*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, p. 2920.
- [19] K.-O. Hinrichsen, K. Kochloefl, M. Muhler, *Water Gas Shift and COS Removal*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, p. 2905.
- [20] J.R. Rostrup-Nielsen, in: *Catalysis, Science and Technology* (J.R. Anderson, M. Boudart, Eds.), Chapter 1, Berlin, 1984, vol. 5.
- [21] E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki, *Appl. Catal.*, **66** (1990) 133-148.
- [22] I. Alstrup, B.S. Clausen, C. Olsen, R.H.H. Smits, J. R. Rostrup-Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119** (1998) 5.

- [23] J.B. Hansen, P.E.H. Nielsen, *Methanol synthesis*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, p. 2920.
- [24] T. Borowiecki, J. Ryczkowski, *Promoters of the catalysts for methane conversion into synthesis gases*, in: *Focus on Catalysis Research* (L.P. Bevy, Ed.), Chapt. 5, Nova Science Publishers, Inc., USA, 2006, pp 101-146.
- [25] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **85** (1984) 31.
- [26] J.R. Rostrup-Nielsen, *Steam reforming*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - 2nd edition*, (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley, 2008, vol. 6, pp. 2994.
- [27] T. Borowiecki, A. Gołębowski, B. Skowroński, *Przem. Chem.*, **77** (1998) 128.
- [28] T.S. Christensen, *Appl. Catal.*, **138** (1996) 285.
- [29] http://www.hydrocarbonprocessing.com/images/22/20186/05-09_insert-Patel_fig3.gif
- [30] J.R. Rostrup-Nielsen, K. Aasberg-Petersen, in: *Fuel Cell Handbook*, Wiley, New York, 2003, vol. 3, p. 159.
- [31] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, L.M. Aparicio, *J. Jpn. Pet. Inst.* **40** (1997) 366.
- [32] E. Kikuchi, *Catal. Today*, **25** (1995) 333.
- [33] I. Dybkjaer, in: *Ammonia* (A. Nielsen, Ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1995, p. 199.
- [34] T. Borowiecki, A. Gołębowski, *Przem. Chem.*, **84** (2005) 7, 503-507.
- [35] Statoil, *Press Release*, June 4, 2004.
- [36] SasolChevron, *Press Release*, August 21, 2001.
- [37] Qatar Petroleum, *Press Release*, October 20, 2003.
- [38] I. Dybkjaer, in: *Fundamentals of Gas to Liquids*, Petroleum Economist, 2003, p. 4.
- [39] J.R. Rostrup-Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 283.
- [40] J.R. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, *Appl. Catal. A: Gen.*, **126** (1995) 381.
- [41] S.H. Clarke, A.L. Dicks, K. Pointon, T.A. Smith, A. Swany, *Catal. Today*, **38** (1997) 411.
- [42] J.B. Hansen, *Proc. 2nd Petroleum Symp. Saudi Arabia*, 1996, p. 1.
- [43] J. Bogild Hansen, F. Joensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **61** (1991) 457.