

WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Katedra Technologii Chemicznej

TECHNOLOGIA CHEMICZNA - LABORATORIUM

6 semestr 1' stopnia studiów

Instrukcja do ćwiczenia pt.:

**„Katalityczny proces metanizacji tlenku węgla”**

## *Katalityczny proces metanizacji tlenku węgla*

### **1. Ogólny cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest określenie zależności aktywności katalizatorów rutenowych osadzonych na węglu w reakcji metanizacji tlenku węgla (CO) od różnych parametrów. Badany będzie wpływ wybranych czynników, takich jak przykładowo: temperatura prowadzenia procesu, skład fazy gazowej, sposób preparatyki katalizatora, jego skład czy sposób aktywacji. Pomiary prowadzone są pod stałym ciśnieniem (1 bar), w szklanym reaktorze przepływowym zasilanym gazem o kontrolowanej zawartości tlenku węgla. Reakcja przebiega wg równania:



### **2. Wprowadzenie**

#### **2.1 Wiadomości ogólne**

Procesy katalityczne, przebiegające z udziałem stałego katalizatora, tzw. procesy kontaktowe, są podstawą przemysłu chemicznego, zwłaszcza wielkotonażowego. Wymienić tu można syntezę amoniaku, utlenianie  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ , reforming parowy węglowodorów, konwersję tlenku węgla, kraming katalityczny, hydrokraming, czy hydroodsiarczanie. Katalityczna metanizacja tlenków węgla jest stosowana na wielką skalę do oczyszczania wodoru w instalacjach syntezy amoniaku. Ostatnio proponuje się również zastosowanie tej reakcji do oczyszczania paliw wodorowych przeznaczonych do niskotemperaturowych ogniw paliwowych.

#### **2.2 Metanizacja tlenku węgla- stosowane katalizatory**

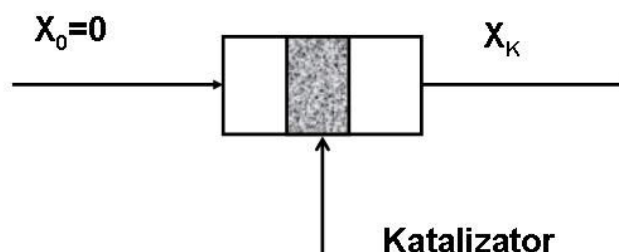
W większości przemysłowych instalacji metanizacji jako katalizator stosowany jest nikiel osadzony na tlenku glinu. W konsekwencji reakcje metanizacji  $\text{CO}_x$  na niklu są dobrze poznane i opisane. Proces przemysłowy prowadzi się w zakresie temperatur  $250\text{-}320^\circ\text{C}$ , pod ciśnieniem od 1 atm do nawet kilkuset atm. Opracowanie układów aktywniejszych w reakcji metanizacji może umożliwić dokładne oczyszczenie gazu ze śladowych ilości  $\text{CO}_x$  przy użyciu mniejszej ilości katalizatora, czy obniżyć koszt wsadu katalitycznego. Ma to zasadniczy wpływ na zmniejszenie kosztu eksploatacji instalacji.

Uważa się, że ruten jest aktywniejszym od niklu katalizatorem metanizacji tlenków węgla. W przeciwieństwie do niklu, który w niskich temperaturach ulega dezaktywacji na skutek tworzenia karbonylków, ruten jest stabilny w szerokim zakresie temperatur. Komercyjne katalizatory rutenowe do niskotemperaturowej metanizacji tlenków węgla są oferowane przez takich producentów jak: Alvigo (RKM-3), czy Süd Chemie (METH 150). Badane były układy rutenowe oparte na różnych nośnikach: tlenek glinu, tlenek tytanu, czy krzemionka. Obiecujące wyniki uzyskano stosując w roli nośników modyfikowane węgiel aktywne.

### 2.3. Metody oceny aktywności katalizatorów

Pomiary aktywności katalitycznej stosuje się w celu porównania aktywności serii katalizatorów (wybrania odpowiednich układów dla danej reakcji, znalezienia korelacji między własnościami katalitycznymi a fizykochemicznymi danego kontaktu), określenia kinetyki reakcji na danym kontakcie - co jest przydatne przy projektowaniu procesu przemysłowego w dużej skali, czy testów kontrolnych katalizatorów przemysłowych. Należy pamiętać, że pomiary aktywności katalitycznej kontaktów powinny być prowadzone w warunkach temperatury i ciśnienia, zbliżonych do panujących w reaktorach przemysłowych.

W praktyce laboratoryjnej stosuje się różne metody wyznaczania aktywności czy to katalizatorów świeżych, czy też poddanych uprzednio procesowi przegrzewania. Najczęściej stosowana jest tzw. całkowita metoda pomiaru, polegająca na wyznaczeniu końcowego stopnia przemiany substratu (substratów) odpowiadającego standardowym warunkom temperatury, ciśnienia, natężenia przepływu i składu chemicznego gazu zasilającego reaktor, oraz wielkości próbki katalizatora.

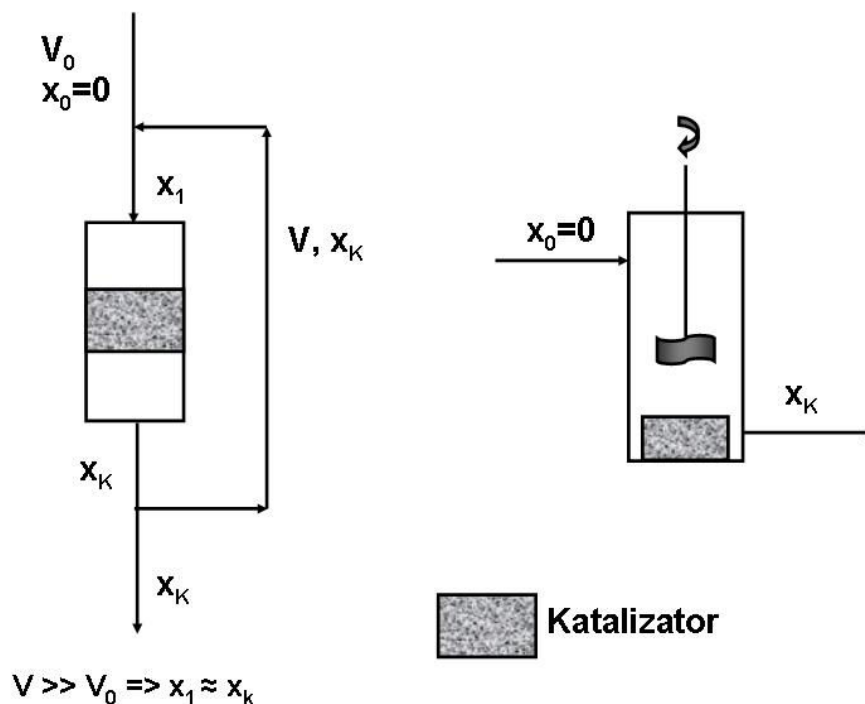


Rys.1. Schemat prezentujący ideę całkowitego pomiaru aktywności katalizatora.

Na rysunku 1 przedstawiony jest schemat pomiaru całkowego. Miarą aktywności katalizatora jest końcowy stopień przemiany, który pozwala na wyznaczenie średniej szybkości reakcji w badanym układzie.

Opisana powyżej metoda może być z powodzeniem stosowana do wstępnej oceny próbek katalizatora podczas prac preparacyjnych, a po dokładnej standaryzacji warunków pomiarowych może posłużyć jako test kontrolny przy wytwarzaniu kontaktów. W przypadku procesów o znacznym efekcie cieplnym, do których należy metanizacja CO ( $\Delta H^{\circ}_{298^{\circ}\text{C}} = -206,2 \text{ kJ/mol}$ ), gradienty temperatury w złożu katalizatora mogą w istotny sposób zniekształcić wynik pomiaru, co jest poważną wadą metody całkowej. Dlatego do dokładnej oceny własności katalitycznych kontaktów stosuje się bardziej wyrafinowane metody pomiarowe, tzw. metody bezgradientowe, pozwalające na wyznaczenie rzeczywistej szybkości reakcji, a nie stopnia przemiany, jak ma to miejsce w pomiarach całkowych.

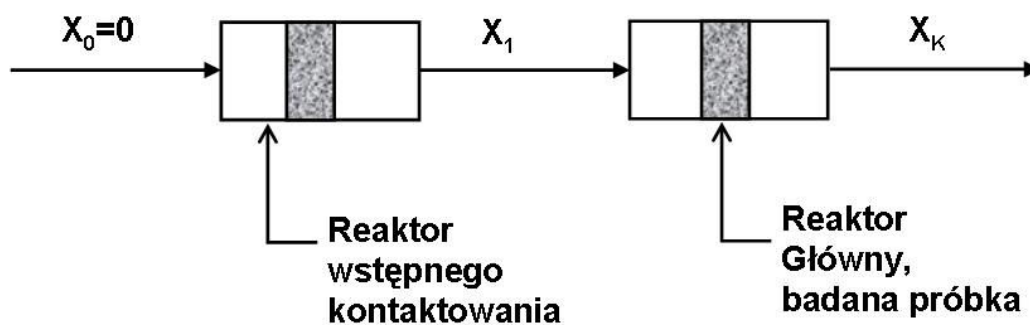
Na rysunku 2 przedstawione są dwa różne rozwiązania techniczne, wykorzystywane w pomiarach bezgradientowych. Z lewej strony pokazany jest układ, w którym zastosowano strumień zawracany (stopień przemiany na wlocie do reaktora  $x_1$  jest zbliżony do stopnia przemiany w strumieniu wychodzącym z reaktora  $x_k$ ). Natomiast rysunek po prawej stronie prezentuje reaktor z mieszadłem.



Rys. 2. Schemat prezentujący zasadę pomiaru w reaktorze z idealnym wymieszaniem.

Niewątpliwą zaletą pomiarów bezgradientowych jest możliwość wyznaczenia charakterystyki kinetycznej katalizatora w postaci  $r = f(T, x)$ . Jednakże sposób ten nie jest pozbawiony wad. Pomiar jest kosztowny i długotrwały. W przypadku procesów wysokociśnieniowych mogą wystąpić problemy ze szczelnością aparatury w jej częściach ruchomych. Ze względu na strumieniowanie i martwe przestrzenie, wymieszanie może być dalekie od doskonałości. Poza tym, trudno jest uzyskać wyniki dla bardzo małych i bardzo dużych stopni przemiany.

Szczególnym przypadkiem metody bezgradientowej jest pomiar aktywności katalizatora z wykorzystaniem reaktora różniczkowego ze wstępnym kontaktowaniem (rys. 3). Metoda pozwala na wyznaczenie szybkości reakcji, a w konsekwencji pełnej charakterystyki kinetycznej katalizatora, tzn.  $r = f(T, x)$ . Pomiary są proste, a próbki katalizatorów niewielkie.



Rys. 3. Schemat prezentujący zasadę pomiaru w reaktorze różniczkowym ze wstępnym kontaktowaniem.

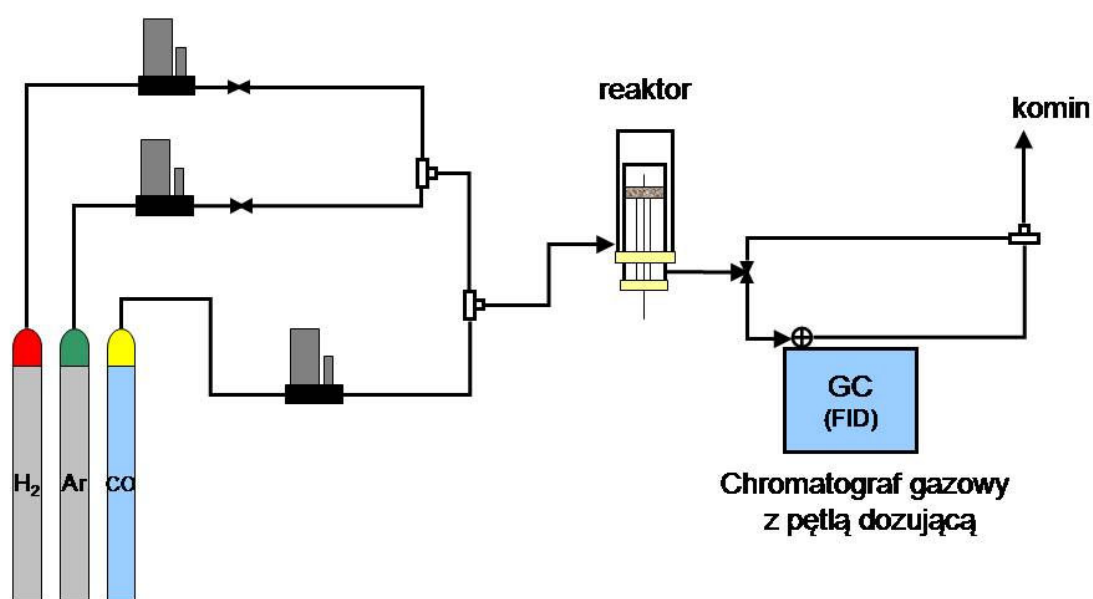
Aby uzyskane wyniki szybkości reakcji były wiarygodne, wymagana jest duża stabilność pracy instalacji pomiarowej i dokładne narzędzie analityczne.

### 3. Aparatura do wyznaczania szybkości reakcji metanizacji CO

Pomiary aktywności katalitycznej w reakcji metanizacji CO będą wykonane w aparaturze przedstawionej na rysunku 4. Zasadniczo składa się ona z trzech głównych części: regulacja przepływu gazów i składu strumienia zasilającego reaktor, reaktor pomiarowy umieszczony w piecu i analizator składu gazu. Aparatura wyposażona jest w masowe regulatory przepływu, umożliwiające pomiar natężenia przepływu strumieni

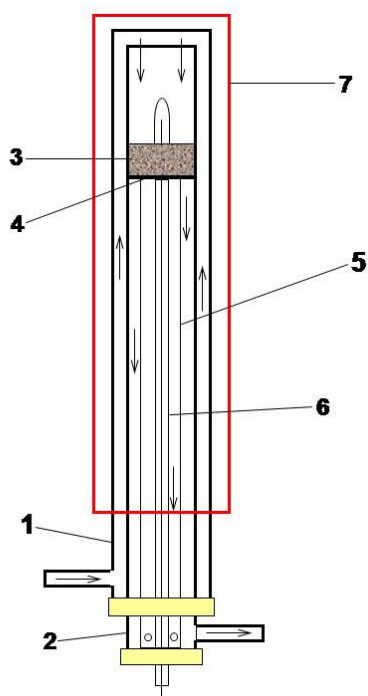
gazowych zasilających reaktor. Oznaczenie składu strumienia opuszczającego reaktor odbywa się przy pomocy chromatografu gazowego (Trace 1310 firmy ThermoScientific), wyposażonego w metanizator tlenków węgla i detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID).

Linia wodorowa i ciąg gazu obojętnego (Ar), są zaopatrzone w zawory odcinające. Wybrany gaz, lub oba te gazy łączą się ze strumieniem czystego tlenku węgla i kierowane są do reaktora z katalizatorem.



Rys. 4. Schemat aparatury do pomiaru szybkości reakcji metanizacji tlenku węgla pod ciśnieniem atmosferycznym.

Rysunek 5 przedstawia uproszczony schemat reaktora pomiarowego. Gaz syntezowy zawierający tlenek węgla i wodór (plus opcjonalnie argon), wprowadza się do zewnętrznej części reaktora (1). Gaz płynie do góry, ogrzewając się dzięki zastosowaniu pieca (7), a także w przeciwnym kierunku od gorących gazów opuszczających strefę reakcji. W górnej części reaktora gaz wchodzi do wewnętrznej, węższej rury (2). Po przejściu przez złożo katalizatora (3) strumień chłodzi się, następnie opuszcza reaktor i kierowany jest do analizy chromatograficznej. Konstrukcja tego reaktora pozwala na wykorzystanie ciepła gazów opuszczających złożo katalizatora do ogrzania strumienia zasilającego układ. Temperaturę w złożu katalizatora mierzy się termoparą Ni/CrNi, umieszczoną w pochwie (6), przechodzącej przez środek złoża katalizatora (3), równoległe do osi reaktora. Umożliwia to pomiar rozkładu temperatury wzdłuż złoża.



Rys. 5 Reaktor pomiarowy; 1- zewnętrzna część reaktora, 2- wewnętrzna część reaktora, 3- próbka katalizatora, 4- sitko, 5- rurka wspierająca sitko, 6- pochwa termopary, 7- piec. Strzałki wskazują kierunek przepływu gazów.

Testy katalityczne prowadzone są przy stałym przepływie strumienia gazów przez próbkę. Zawartość tlenu węgla w gazie zasilającym określona jest przez natężenie jego przepływu względem całego strumienia zasilającego reaktor.

Przed pomiarami aktywności próbki aktywuje się w wodorze pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze zależnej od rodzaju katalizatora, na ogół z przedziału 370-430°C.

#### 4. Wykonanie ćwiczenia

Dzień przed ćwiczeniem lub rano w dniu ćwiczenia (to zrobi Prowadzący :) ):

Zważoną próbkę katalizatora umieścić w reaktorze. Po wstępnym przepłukaniu instalacji argonem, a następnie czystym wodorem - uruchomić grzanie reaktora (szczegółowa procedura zależy od rodzaju testowanego katalizatora) i prowadzić aktywację w wodorze (od 2 do 18 h).

W dniu ćwiczenia:

Z uwagi na warunki procesu: wysoka temperatura, stosowane gazy (CO – trujący, H<sub>2</sub> – palny), należy zachować szczególną ostrożność podczas obsługi aparatury.

- a) Po zaktywowaniu katalizatora – obniżyć temperaturę w reaktorze do żądanej temperatury prowadzenia pomiaru. Pomiar będą prowadzone w 3 temperaturach: 270-240-220°C. Zaczynamy od najwyższej.
- b) Skierować strumień wylotowy do chromatografu (przekręcić odpowiedni zawór), by płukać pętlę chromatografu strumieniem opuszczającym reaktor.
- c) Gdy układ osiągnie temperaturę 270°C ustawić odpowiednie przepływy wodoru i tlenku węgla - skład i natężenie sumaryczne przepływu w warunkach NORMALNYCH poda Prowadzący.
- d) Odczekać ok. 40 min, cały czas kontrolując/ regulując temperaturę w reaktorze.
- e) Zmierzyć i zapisać parametry opisujące stan procesu: rozkład temperatury w reaktorze, skład strumienia zasilającego reaktor (zawartość CO na wejściu do reaktora), zawartość CO i CH<sub>4</sub> w gazie wylotowym (oznaczenie chromatograficzne- ok. 3 analiz- do uzyskania powtarzalnych wyników).
- f) Obniżyć temperaturę w reaktorze do wartości zadanej dla kolejnego punktu pomiarowego, za każdym po osiągnięciu przez układ temperatury powtórzyć opisaną wyżej procedurę (punkty d - e).
- g) Po skończonych pomiarach zamknąć dopływ tlenku węgla, włączyć płukanie argonem (50 ml/min), zamknąć dopływ wodoru, schłodzić układ. Prowadzący zamyka dopływ CO i wodoru do układu.

## 5. Opracowanie i analiza wyników

Do opracowania danych z chromatografu korzystamy z krzywej kalibracyjnej:

$$\text{Powierzchnia piku CH}_4 = 32,26 \cdot (\% \text{ objętościowy CH}_4 \text{ w gazie)}$$

(analogicznie: Powierzchnia piku CO = 32,26 · (% objętościowy CO w gazie) )

Zakładając, że natężenie przepływu gazu przed i za reaktorem jest takie samo, stopień przemiany tlenku węgla do metanu oblicza się wg wzoru (1):

$$x_{CO \rightarrow CH_4} = \frac{W_{CH_4}^K}{W_{CO}^0} \quad (1)$$



gdzie:  $x_{\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4}$  - stopień przemiany CO do metanu,  $W_{\text{CH}_4}^0$  - natężenie molowe przepływu metanu w gazie wylotowym [mol/h],  $W_{\text{CO}}^0$  - natężenie molowe przepływu CO w gazie zasilającym reaktor.

Korzystając z obliczonej wartości  $x$  wyznaczyć szybkość reakcji metanizacji tlenku węgla [ $\text{mmol}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{h}$ ], a następnie stałą szybkości reakcji ze wzoru :

$$r = k \cdot p_{\text{CO}}^a \quad (2)$$

gdzie:  $r$  – szybkość reakcji metanizacji CO [ $\text{mmol}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{h}$ ],  $k$  – stała szybkości reakcji metanizacji CO [ $\text{mmol}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{h atm}^a$ ],  $p_{\text{CO}}$  - ciśnienie cząstkowe CO w gazie wylotowym [atm],  $a$  – współczynnik zależny od temperatury: 270°C:  $a= 0,78$ ; 240°C:  $a= 0,50$ ; 220°C:  $a= 0,27$ .

- a) Obliczyć stopień przemiany CO, a następnie szybkości reakcji i stałe szybkości reakcji metanizacji CO dla każdej temperatury.
- b) Porównać charakterystyki kinetyczne, tj. zależności stałej szybkości reakcji i stopnia przemiany od temperatury dla dwóch przeprowadzonych eksperymentów (wykresy:  $x=f(T)$ ,  $k=f(T)$ ,  $\ln(k)=f(1/T [K])$ ) z opisem.
- c) Sformułować wnioski: jak i dlaczego zmieniane parametry wpływają na aktywność katalizatorów.

### Literatura

1. Barbara Grzybowska-Świerkosz „Elementy Katalizy Heterogenicznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
2. Z. Kowalczyk, K. Stołeczki, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, E. Wilczkowska, Z. Karpiński, Appl Catal A 342 (2008) 35.