

Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY*, Grzegorz ŁABOJKO*, Piotr BABIŃSKI**

Możliwości przemysłowego wykorzystania ditlenku węgla – badania nad zastosowaniem CO₂ w procesie otrzymywania gazu syntezowego

STRESZCZENIE. Konieczność obniżania emisji ditlenku węgla z sektora energetycznego – zgodnie z polityką klimatyczną UE – wymagać będzie w najbliższych latach wskazania metod jego utylizacji lub zagospodarowania. O ile metody wydzielania ditlenku węgla wydają się znane i opanowane (wymagają jednak dostosowania skali przerobu takich instalacji), to metody jego dalszego zagospodarowania otwierają ścieżkę poszukiwań dla wielu ośrodków badawczych. W przypadku krajowych uwarunkowań geologicznych i zagospodarowania terenu, składowanie wydzielonego ditlenku węgla może być problematyczne. Wynika stąd potrzeba zaproponowania konkretnych rozwiązań jego przemysłowego zastosowania.

W artykule dokonano przeglądu możliwych zastosowań ditlenku węgla (przemysł chemiczny, spożywczy). Dokonano charakterystyki katalizatora zol-żel, stosowanego w badaniach reformingu metanu ditlenkiem węgla. Prezentacja wyników badań suchego reformingu gazu ziemnego ditlenkiem węgla obejmuje wyniki uzyskane dla dwóch katalizatorów niklowych: przemysłowego (INS Puławy – katalizator G-0117-7H) i otrzymanego metodą zol-żel. Określono współczynniki konwersji, uzyskane w procesie suchego reformingu w reaktorze przepływowym dla różnych stosunków substratów na wejściu CO₂/CH₄. Omówiono podstawowe problemy procesowe, związane z zastosowaniem ditlenku węgla w procesie reformingu metanu – tworzenie depozytów węglowych.

SŁOWA KLUCZOWE: redukcja emisji CO₂, gaz syntezowy, reforming parą wodną, autotermiczny reforming, reforming metanu ditlenkiem węgla, katalizatory tlenkowe zol-żel

* Dr inż, ** Mgr inż. — Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze; e-mail: office@ichpw.zabrze.pl

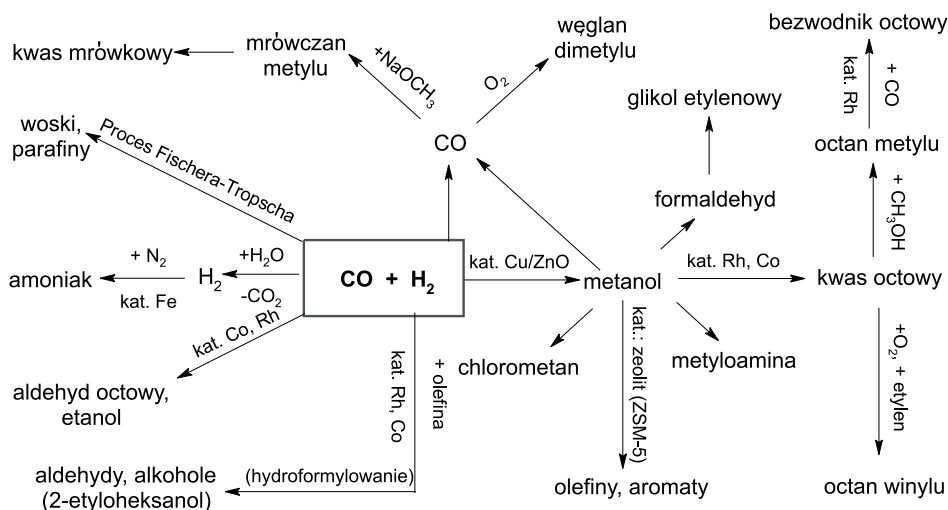
Wprowadzenie

Gaz syntezowy jest powszechnie stosowany w przemyśle chemicznym jako surowiec do wielu syntez chemicznych (np. synteza metanolu, synteza amoniaku, synteza Fischera-Tropscha, wydzielanie wodoru z gazu syntezowego – rys. 1).

Obecnie głównym surowcem w produkcji gazu syntezowego jest gaz ziemny. Najważniejsze metody pozyskiwania gazu syntezowego to: reforming metanu parą wodną – SMR (*Steam Methan Reforming*), częściowe utlenianie metanu – POX (*Partial Oxidation*) oraz reforming autotermiczny – ATR (*Autothermal Reforming*). W zależności od zastosowanej metody wytwarzania gazu syntezowego jego skład będzie różny tzn. stosunek H_2/CO może zmieniać się od około 1 do ponad 3. Dobór zastosowanej metody pozyskiwania gazu syntezowego podyktowany jest, oprócz względów ekonomicznych, wymaganym składem gazu syntezowego kierowanego do dalszej syntezy.

Oprócz powszechnie stosowanych metod istnieje możliwość otrzymywania gazu syntezowego na drodze reformingu metanu ditlenkiem węgla, tzw. suchy reforming metanu.

Proces ten znany od lat (przełom lat dwudziestych i trzydziestych zeszłego stulecia) nie znalazł jednak zastosowania w przemyśle ze względu na problemy, związane z tworzeniem depozytów węglowych na powszechnie stosowanych katalizatorach reformingu metanu i szybszej dezaktywacji tych katalizatorów. W ostatnich latach nastąpiło znaczne zainteresowanie procesem reformingu metanu ditlenkiem węgla, ponieważ w procesie tym istnieje możliwość wykorzystania nadmiarowego CO_2 , za emisję którego, zgodnie z polityką UE, będą musiały w przyszłości płacić również zakłady chemiczne. W przypadku opracowania przemysłowej technologii, opartej na reformingu metanu ditlenkiem węgla lub



Rys. 1. Zagospodarowanie gazu syntezowego do celów chemicznych
Źródło: [2]

Fig. 1. Diagram of Syngas Conversion Processes

autotermicznego reformingu metanu ditlenkiem węgla, rozwiązany zostanie – choć częściowo – problem zagospodarowania ogromnych strumieni CO₂, wydzielonego z procesów spalania węgla dla celów energetycznych. Szacuje się, że skala obrotu handlowego CO₂, wynosi tylko około 0,1 GtC, podczas gdy roczna emisja wynosi około 7 GtC [1].

Jak już wspomniano, polityka klimatyczna UE wprowadziła obowiązek zakupu uprawnień do emisji CO₂ przez sektor energetyczny już od 2013 roku. Posunięcie to ma na celu wymuszenie działań obniżających emisję CO₂ do atmosfery poprzez wzrost sprawności energetycznej oraz wprowadzenie technologii CCS (*Carbon Capture and Storage*). Głównym czynnikiem limitującym zastosowanie CCS są aspekty związane z magazynowaniem wydzielonego CO₂ w strukturach geologicznych. Stąd opracowanie technologii zagospodarowania dostępnego w niedalekiej przyszłości ditlenku węgla z energetyki jest wysoce pożądane. Oczywiście aspekt ochrony środowiska, związany z obniżeniem emisji CO₂ będzie mieć znaczenie jeśli w produkowanym metodą suchego reformingu gazie syntezowym CO będzie w dalszej syntezie przekształcony/trwale związany w produkcie (produkcja paliw ciekłych, metanolu, poliwęglanów, oksoalkoholi).

1. Przemysłowe zastosowanie ditlenku węgla

Ditlenek węgla znajduje zastosowanie w przemyśle browarniczym, spożywczym, chemicznym oraz wydobycia gazu i ropy naftowej tzw. EOR (*Enhanced Oil Recovery*).

Dla zastosowań w przemyśle spożywczym (napoje gazowane, suchy lód dla potrzeb chłodniczych) i browarniczym wymagany stopień czystości stosowanego ditlenku węgla jest najwyższy.

W przemyśle chemicznym ditlenek węgla znalazł bezpośrednie zastosowanie głównie w produkcji mocznika. Również w ramach szerokich badań nad syntezą metanolu okazało się, że zawartość ditlenku węgla (ok. 4–5%) w gazie syntezowym na wejściu do reaktora odgrywa znaczącą rolę w poprawie efektywności syntezy.

Pomimo iż CO₂ jest gazem cieplarnianym, zastąpił on szkodliwe dla warstwy ozonowej freony wykorzystywane do produkcji aerozoli.

Ditlenek węgla wykorzystywany jest również do schładzania reaktorów jądrowych.

Duże ilości ditlenku węgla są wykorzystywane dla wspomagania wydobycia ropy naftowej i gazu ziemnego – proces ten prowadzony jest w USA od około 40 lat, jest to potencjalnie najpewniejsza metoda sekwestracji ditlenku węgla, niestety możliwa do zastosowania w krajach posiadających złoża gazu ziemnego i ropy naftowej.

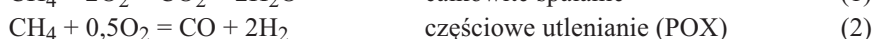
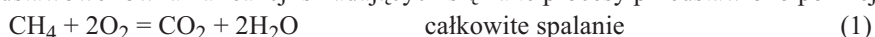
Potencjalnie najbardziej korzystnym wykorzystaniem ditlenku węgla w przemyśle chemicznym może być jego zastosowanie w procesach otrzymywania gazu syntezowego na drodze reformingu metanu bądź reformingu połączonego z półspalaniem metanu. Obecnie ze względu na brak wystarczająco odpornych na zawęglanie katalizatorów, w przemyśle znalazły zastosowanie tylko dwie technologie oparte na procesie reformingu metanu ditlenkiem węgla. Są to technologie SPARG i CARCOL.

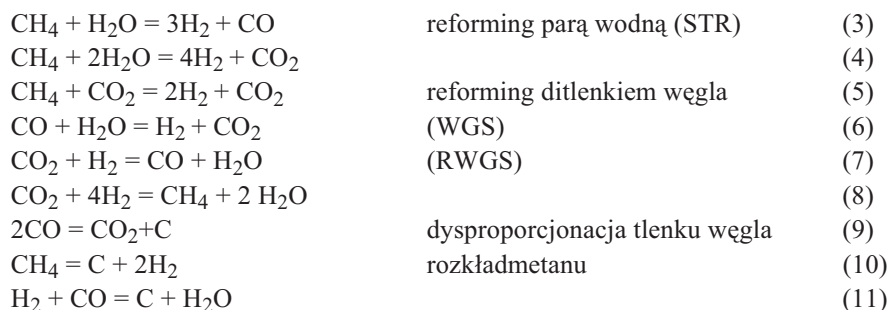
Proces SPARG (*Sulfur Passivated Reforming*) będący pierwszą skomercjalizowaną w 1987 r. w Sterlings Texas City Plant technologią, obejmuje zarówno reforming parą wodną, jak i reforming metanu ditlenkiem węgla. Celem zastosowania takiego połączenia obu typów reformingu było zmniejszenie stosunku H_2/CO z około 2,7 do 1,8 w gazie syntezowym dla dalszych zastosowań w syntezie: kwasu octowego, eteru dimetylowego oraz oxo-alkoholi. Zmniejszenie stosunku H_2/CO było możliwe dzięki zastąpieniu w instalacji parowego reformingu metanu części pary wodnej ditlenkiem węgla. Podatność na zawęglanie stosowanego w procesie katalizatora niklowego została znacznie zmniejszona dzięki pasywacji powierzchni niklu siarką, w wyniku czego ograniczona została liczba centrów aktywnych niepożądanego reakcji (budowania depozytu węglowego) przy zachowaniu znacznej aktywności katalizatora, we właściwej reakcji reformingu. Proces SPARG realizowany jest w wysokich temperaturach, około 1200 K [3].

Technologia CALCOR jest realizowana głównie dla otrzymywania tlenku węgla o bardzo wysokim stopniu czystości. W procesie tym wykorzystuje się czysty katalityczny reforming gazu ziemnego lub gazu płynnego (LPG) w wysokich temperaturach i niskim ciśnieniu. Wstępnie odsiarczony strumień gazu ziemnego po zmieszaniu z CO_2 ulega konwersji do gazu syntezowego (CO , H_2 , CO_2 , H_2O i śladowe ilości CH_4) w reaktorze reformingu w obecności katalizatora reformingu. Nie jest znany skład stosowanego w procesie katalizatora. Uważa się, że szczególna odporność na zawęglanie osiągnięta jest dzięki wykorzystaniu kilku katalizatorów o zróżnicowanej aktywności i kształcie, specyficznym rozmieszczeniu w reformerze rurowym [3]. Po wydzieleniu ditlenku węgla i pożądanego produktu – tlenku węgla – gaz resztkowy wykorzystywany jest jako gaz palny, a ditlenek węgla zawracany jest do procesu reformingu. Uzyskany w tym procesie tlenek węgla zawiera mniej niż 0,1% metanu.

2. Otrzymywanie gazu syntezowego

Najważniejsze i powszechnie stosowane metody otrzymywania gazu syntezowego w przemyśle oparte są o reforming metanu parą wodną SMR, częściowe spalanie metanu – POX, jak również autotermiczny reforming ATR łączący w sobie proces endotermicznego procesu reformingu z egzotermicznym procesem utleniania metanu. Dzięki takiemu połączeniu ATR pozwala z jednej strony na optymalizację cieplną procesu (ciepło wydzielane podczas utleniania wykorzystywane jest w reakcji reformingu surowca), jak również na sterowanie procesem w taki sposób, by uzyskać wymagany stosunek H_2/CO w produkowanym gazie syntezowym. Jeszcze jednym potencjalnym procesem produkcji gazu syntezowego jest reforming ditlenkiem węgla. Ta silnie endotermiczna reakcja wymaga dostarczenia o około 15% więcej ciepła niż do konwersji metanu z parą wodną i jest od niej wolniejsza [2]. Podstawowe równania reakcji składających się na te procesy przedstawiono poniżej:

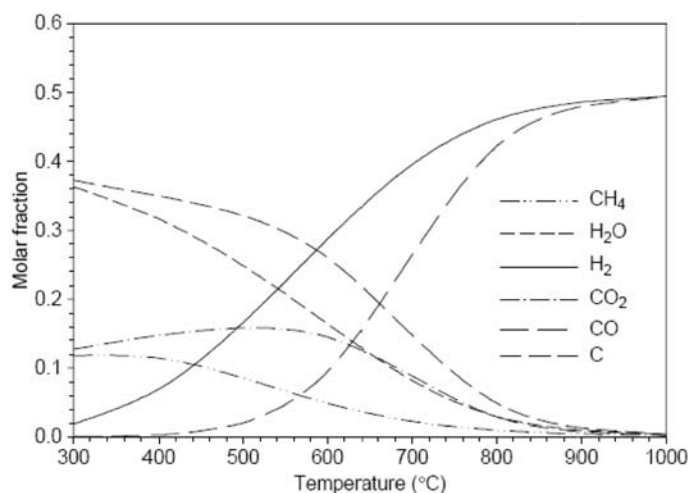




Zarówno reagenty, jak i produkty reakcji, mogą ulegać wielu reakcjom równoległym i następczym (6–11) powodując, że stosunek H_2/CO w gazie syntezowym różni się od wynikającego z podstawowych reakcji (2–5).

Jak wynika z rysunku 2, dla procesu suchego reformingu prowadzonego w temperaturach poniżej 800°C , węgiel – depozyt węglowy jest głównym produktem reakcji; dopiero w wyższych temperaturach $>800^\circ\text{C}$ w produktach procesu wzrasta udział molowy pożądanych produktów wodoru i tlenku węgla.

Złożony przebieg przedstawionych procesów prowadzi do uzyskania mieszaniny gazów, zawierającej CO , H_2 , CO_2 , i H_2O . Jej skład zależy od wielu czynników, takich jak: temperatura, ciśnienie, wyjściowy skład gazu, rodzaj katalizatora, różnych czynników kinetycznych i innych. W przypadku stosowania reformingu metanu ditlenkiem węgla (5), ze względu na niekorzystny stosunek C/H szczególnego znaczenia nabierają reakcje odpowiedzialne za tworzenie sadzy – depozytów węglowych na katalizatorach, wzory (9–10). W największym stopniu, kluczowe etapy reformingu, takie jak aktywacja CH_4 i CO_2 oraz



Rys. 2. Zależność składu równowagowego produktów reformingu metanu ditlenkiem węgla od temperatury w warunkach ciśnienia atmosferycznego i stosunku molowego reagentów $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$

Źródło: [4]

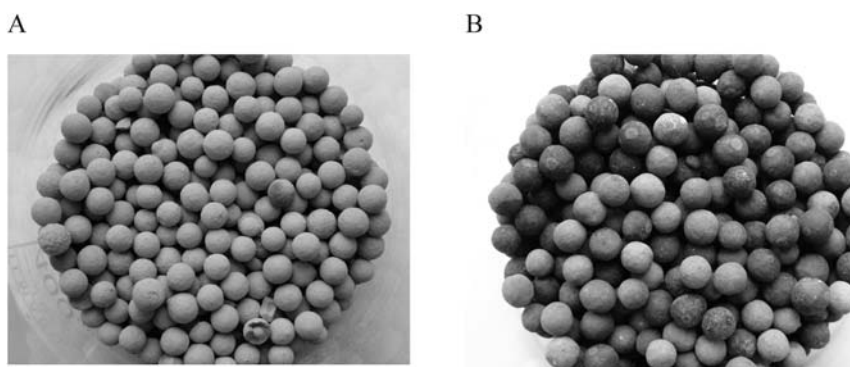
Fig. 2. Temperature dependence of thermodynamic equilibrium composition of the products obtained from $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ (molar) mixture at atmospheric pressure

tworzenie depozytu węglowego, zależą od rodzaju katalizatora (metalu) oraz natury stosowanego nośnika. Aktywacja CH_4 jak i CO_2 na powierzchni metali przejściowych, które wykorzystywane są najczęściej jako katalizatory tego procesu, może zależeć zarówno od czynników elektronowych, jak i geometrycznych. Najważniejszym elementem opracowania technologii przemysłowej, opartej na suchym reformingu, jest opracowanie odpornego na zawęglanie i efektywnego katalizatora. W badaniach reformingu metanu ditlenkiem węgla stosowano jako katalizatory praktycznie wszystkie metale grup VIII–X układu okresowego [3].

Ze względu na niską cenę i dużą aktywność najczęściej badanymi układami katalitycznymi omawianego procesu są te oparte na niklu. Ze względu na bardzo niską odporność na zawęglanie kładzie się szczególny nacisk na taką modyfikację katalizatorów – poprzez stosowanie różnych nośników, substancji dotujących, czy też domieszek innych metali szlachetnych – aby wydłużyć żywotność tych katalizatorów. Coraz częściej w obszarze zainteresowań znajdują się takie metale, jak: rod, kobalt, ruten, platyna, pallad i iryd, które charakteryzują się znacznie wyższą odpornością na zawęglanie.

3. Synteza katalizatora metodą zol-żel

W ramach realizacji projektu PBZ-MEiN-2/2/2006 CHEMIA PERSPEKTYWICZNYCH PROCESÓW I PRODUKTÓW KONWERSJI WĘGLA w IChPW prowadzone są między innymi badania nad zastosowaniem reaktora membranowego w procesie pozyskiwania gazu syntezowego na drodze autotermicznego reformingu metanu. Aktualnie membranę stanowi inerta ceramiczna rura porowata, która pełni rolę dystrybutora tlenu do strefy reakcji. Zaczęto zastanawiać się nad możliwością nadania właściwości katalitycznych stosowanej „membranie” ceramicznej. Spośród dostępnych do tego celu metod wytypowano metodę



Rys. 3. Katalizator w postaci kulek glinowych z naniesioną powłoką krzemionkową dotowaną niklem (A – przed procesem reformingu, B – po procesie)

Źródło: badania własne

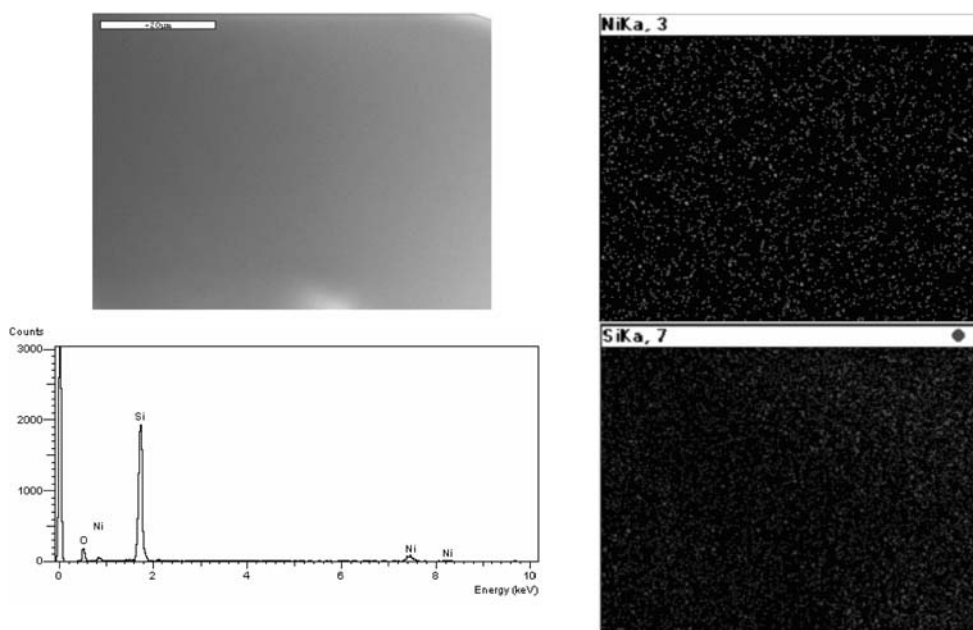
Fig. 3. Sol-gel Ni – based catalytic film on Al – spheres (A – before CO_2 reforming process, B – after process)

zol-żel, pozwalającą na uzyskiwanie wieloskładnikowych materiałów tlenkowych o właściwościach katalitycznych. Zdecydowano się na opracowanie katalizatora krzemionkowego dotowanego niklem, w którym zastosowano azotan niklu – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – jako substancję aktywującą oraz tetraetoksyilan TEOS – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – jako prekursor struktury krzemionkowej. Do badań wstępnych jako nośnika użyto kulek glinowych produkowanych przez INS (rys. 3).

4. Charakterystyka katalizatora Ni-Si

Do badań struktury uzyskanych powłok katalitycznych przy zastosowaniu mikroskopii sił atomowych (AFM) i skaningowej (SEM), zastosowano jako nośniki – płytki krzemowe.

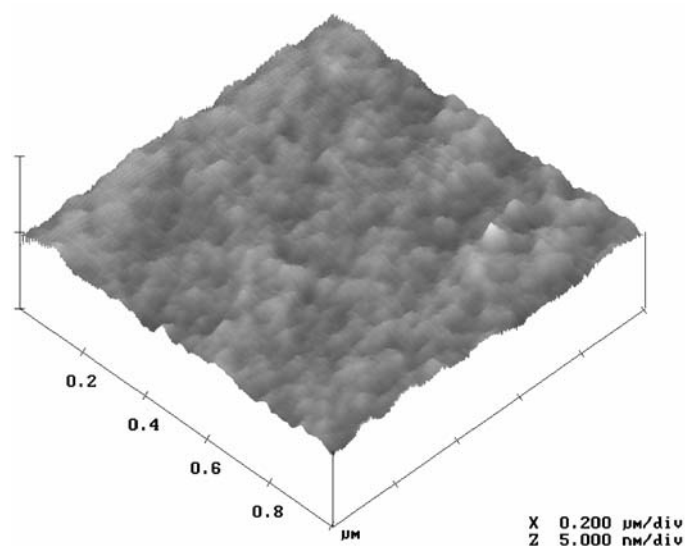
Na rysunku 4 przedstawiono obraz uzyskany na mikroskopie skaningowym przedstawiający powierzchnię powłoki katalitycznej. Możliwość wykonywania analiz składu badanego materiału potwierdziła występowanie w powłoce substancji aktywnej – niklu. Przedstawiony obraz rozmieszczenia składników w badanej powłoce katalitycznej potwierdza występowanie w niej substancji aktywnej – niklu i jednorodność składu na całej powierzchni powłoki.



Rys. 4. Obraz mikroskopii skaningowej powierzchni powłoki dotowanej niklem wraz z rozkładem substancji aktywnej – niklu i krzemu na jej powierzchni oraz wynik mikroanalizy rentgenowskiej

Źródło: badania własne

Fig. 4. SEM image and EDS mapping of elemental distribution Ni and Si of film surface



Rys. 5. Typowy obraz 3D powierzchni warstwy katalitycznej Ni-Si naniesionej na płytkę krzemową – wielkość obszaru skanowania 1x1 μm
Źródło: badania własne

Fig. 5. AFM topography pattern of catalytic film surface Ni-Si deposited on silicon substrate (scanning area 1x1 μm)

Katalityczne warstwy naniesione na płytki krzemowe są bardzo gładkie i „atomowo” płaskie. Świadczy o tym obraz przedstawiony na rysunku 5. Jest to efekt zastosowania kwasowych warunków syntezy katalizatora, które pozwoliły na uzyskanie zolu do zastosowań w zanurzeniowej technice powlekania nośników. Rozwinięcie powierzchni kontaktu takiego złoża katalitycznego można uzyskać poprzez zastosowanie nośnika o dużej powierzchni właściwej.

5. Reforming metanu ditlenkiem węgla

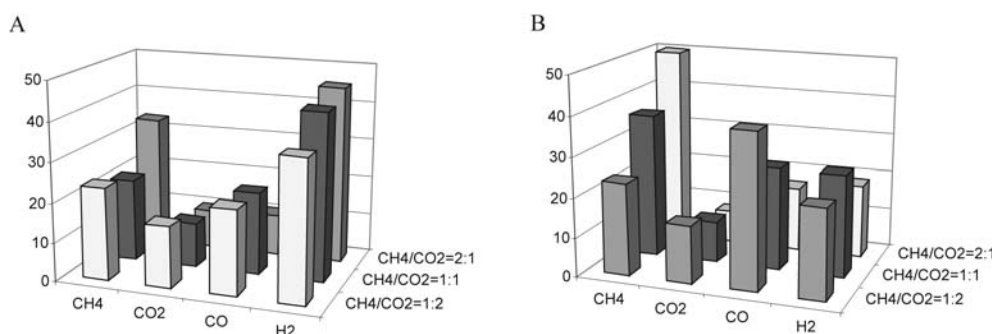
Do badań określających przydatność katalizatora w procesach wytwarzania gazu syntezowego wybrano docelowo proces autotermicznego reformingu metanu. Ze względu na możliwość dezaktywacji katalizatora na skutek tworzenia depozytów węglowych zdecydowano się wstępnie wykorzystać uzyskany katalizator w procesie suchego reformingu metanu ditlenkiem węgla dla potwierdzenia jego odporności na zawęglanie. Wykonano również badania z wykorzystaniem katalizatora przemysłowego, stosowanego w procesie reformingu parą wodną (INS Puławy – katalizator G-0117-7H).

Jak już wspomniano, opracowany układ katalityczny, po naniesieniu na porowatą rurę ceramiczną, ma być zastosowany w badaniach reaktora membranowego, stąd temperatury

jakie zastosowano w prezentowanych badaniach wynikają z profili temperatur osiągniętych w reaktorze membranowym w dotychczasowych badaniach.

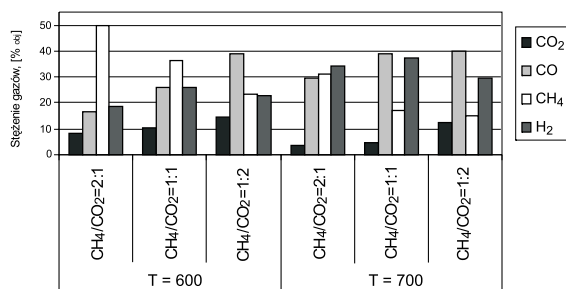
Przedstawione wyniki procesu suchego reformingu metanu na katalizatorze zol-żel prowadzono w temperaturze 600 i 700°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Badania prowadzone na katalizatorze przemysłowym przeprowadzono w temperaturze 600°C. Stosunek reagentów $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ wynosił 1:1. Uzyskane wyniki przedstawiające porównanie składu otrzymanego gazu przedstawiono na rysunku 6.

Z wykresu wynika, że gaz uzyskiwany na katalizatorze przemysłowym jest bogaty w wodór i stosunek H_2/CO wynosi powyżej 1. Sytuacja ta jest wynikiem reakcji rozkładu metanu, której towarzyszy tworzenie depozytu węglowego na katalizatorze – w trakcie badań ilość powstałej sadzy w złożu katalizatora spowodowała wzrost oporów przepływu gazu, uniemożliwiający dalsze prowadzenie procesu. Skład gazu syntezowego uzyskanego na katalizatorze zol-żel wskazuje na wyższą aktywność katalizatora w reakcji reformingu



Rys. 6. Skład gazu uzyskany w procesie reformingu metanu ditlenkiem węgla prowadzonym na katalizatorze przemysłowym – A, i katalizatorze zol-żel – B
Źródło: badania własne

Fig. 6. Synthesis gas composition from CO_2 reforming process on commercial catalyst – A, and sol-gel catalyst – B



Rys. 7. Skład gazu syntezowego uzyskanego w procesie reformingu metanu ditlenkiem węgla na katalizatorze zol-żel dla w temperaturze 600 i 700°C
Źródło: badania własne

Fig. 7. Synthesis gas composition from CO_2 reforming process on sol-gel catalyst, at temperature 600 and 700°C

ditlenkiem węgla (5) niż rozkładu metanu (10). Skutkiem takiego ukierunkowania procesu oraz ograniczonej liczbie centrów aktywnych jest znacznie niższy stopień konwersji metanu uzyskany na katalizatorze zol-żel w porównaniu z katalizatorem przemysłowym. Aktualnie prowadzone są badania nad modyfikacją składu katalizatora w celu poprawy żywotności katalizatora.

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki procesu uzyskane na katalizatorze zol-żel w temperaturach 600 i 700°C. Wraz ze wzrostem temperatury nastąpił znaczny wzrost stopnia konwersji metanu z 20% do 70% dla stosunku $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1:1$, natomiast stosunek produktów H_2/CO nie zmienił się i wynosił około 1.

Podsumowanie

Poszukiwanie nowych metod utylizacji/wykorzystania ditlenku węgla wynika z konieczności zagospodarowania ogromnych jego ilości emitowanych do atmosfery głównie przez sektor energetyczny.

Obiecujące wyniki uzyskane w trakcie badań procesu suchego reformingu metanu, na opracowanym w IChPW katalizatorze, potwierdzają możliwość zastosowania ditlenku węgla w procesach otrzymywania gazu syntezowego, pod warunkiem opracowania aktywnego katalizatora odpornego na zawęglanie.

Katalizator niklowy, uzyskany metodą zol-żel, wykazuje aktywność katalityczną w procesie suchego reformingu metanu. Uzyskana powierzchnia kontaktu katalizatora wymaga rozwinięcia poprzez zastosowanie odpowiedniego nośnika.

Wymagana jest dalsza modyfikacja składu katalizatora celem poprawy jego aktywności i żywotności – odporności na zawęglanie.

Literatura

- [1] DONES R., HECK T., HIRSCHBERG S., 2000 – Greenhouse Gas Emissions from Energy Systems. Comparison and Overview, Paul Scherrer Institut Villigen, Switzerland.
- [2] Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego. 2008 – pod redakcją: T. Borowieckiego, J. Kijeńskiego, J. Machnikowskiego, M. Ściążko, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze.
- [3] RYNKOWSKI J.M., 2003 – Reforming metanu ditlenkiem węgla. Przemysł chemiczny 82/8–9.
- [4] GUPTA R.B., 2009 – Hydrogen Fuel Production, Transport and Storage. CRC Press Taylor & Francis Group.

Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY, Grzegorz ŁABOJKO, Piotr BABIŃSKI

Possibilities of carbon dioxide industrial utilization – research on CO₂ application in synthesis gas production

Abstract

The European Union has steadily strengthened and multiplied its actions to achieving maximum CO₂ emission reduction from the energy sector. A wide range of separation and capture of CO₂ from gas streams technologies currently exist. Carbon capture and storage is one of the potential method of controlling greenhouse gas emissions, but to solve the CO₂ emission problem we need to develop new industrial CO₂ recycle method. So, this paper focused on possibilities of CO₂ industrial utilization.

Recently, carbon dioxide reforming of methane becomes more attractive way to utilize carbon dioxide. It has been demonstrated that carbon dioxide reforming of methane produces synthesis gas (H₂/CO = 1), which is useful for the synthesis of acetic acid, dimethyl ether, hydrocarbons and oxo-alcohols.

Carbon deposition over catalysts surface is the main problem for carbon dioxide reforming with methane. Therefore, the better activity and stability of catalysts are necessary to be improved. In this work, the carbon dioxide reforming of methane on commercial (INS Puławy G-0117-7H) and new sol-gel Ni-based catalyst was investigated. The carbon dioxide reforming of methane operated under molar ratio of CH₄:CO₂ = 1:1; 1:2; 2:1 at two different temperatures, 600 and 700°C. Results of the carbon dioxide reforming of methane showed activity with promising low carbonaceous deposition. The methane conversion increased with temperature growth, the molar ratio of obtained synthesis H₂/CO was about 1 for CH₄:CO₂ = 1:1.

KEY WORDS: reduction of CO₂ emission, synthesis gas, steam reforming, autothermal reforming, carbon dioxide reforming of methane, sol-gel oxide catalyst

