



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



Otrzymywanie gazu syntezowego

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Opracowanie: dr inż. Izabela Frąckiewicz

Politechnika Gdańska

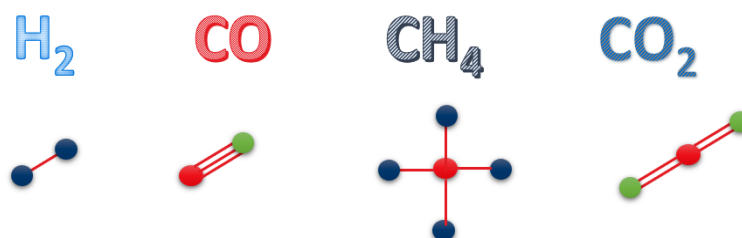
Centrum Technologii Wodorowych

izabela.frackiewicz@pg.edu.pl



1. Wprowadzenie

Gazem syntezowym (syngaz) nazywamy mieszaninę gazową złożoną z wodoru oraz tlenku węgla(II) w zmiennych proporcjach. W skład gazu syntezowego mogą wchodzić również metan i tlenek węgla(IV). Zawartość poszczególnych składników zależy ściśle od metody otrzymywania.



Rys. 1 Komponenty gazu syntezowego (od lewej): wodór, tlenek węgla(II), metan oraz tlenek węgla(IV)

Wybór metody otrzymywania gazu syntezowego uzależniony jest przede wszystkim od jego planowanego zastosowania. Na przykład w przypadku gazu syntezowego przeznaczonego do spalania proces powinien być prowadzony w warunkach umożliwiających uzyskanie jak najwyższej wartości opałowej. Natomiast jeśli gaz syntezowy ma służyć do produkcji wodoru lub amoniaku, metoda wytwarzania powinna zapewniać możliwie najwyższy uzysk wodoru. Wymagane właściwości jakościowe syngazu określa się najczęściej na podstawie stosunku wodoru do tlenków węgla w strumieniu wylotowym ($H_2:CO:CO_2$). W Tab. 1 przedstawiono przykładowe wartości tego stosunku wraz z proponowanymi metodami otrzymywania oraz ich przeznaczeniem.

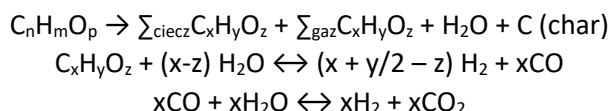
Tab. 1 Przykładowe wartości stosunku $H_2:CO:CO_2$ w gazie syntezowym wraz z jego zastosowaniem i metodą otrzymywania

Przeznaczenie	Wymagany stosunek $H_2:CO:CO_2$	Możliwa metoda otrzymywania gazu syntezowego
Produkcja amoniaku	3:0:1	Reforming parowy gazu ziemnego
Spalanie w kotle parowym	1:1:1	Gazyfikacja
Synteza metanolu	2:1	Reforming autotermiczny
Synteza eteru dimetylowego	1:1:0	Reforming suchy gazu ziemnego

Wśród metod wykorzystywanych do produkcji gazu syntezowego głównie wyróżnia się:

- **Pirolizę,**
- **Gazyfikację,**
- **Reforming parowy,**
- Reforming suchy
- reforming autotermiczny
- oraz techniki sprzężone np. piroliza+reforming parowy, gazyfikacja+reforming parowy.

Piroliza i gazyfikacja zaliczane są do metod termicznego przekształcania surowców węglowych, których celem jest uzyskanie energii oraz produktów stałych, ciekłych i gazowych. Proces pirolizy przebiega w warunkach beztlenowych, najczęściej w atmosferze gazu obojętnego, takiego jak azot lub argon. Jako surowce do pirolizy mogą być wykorzystywane m.in. metan, biomasa, odpady komunalne, odpady przemysłowe oraz paliwa alternatywne typu RDF. Ze względu na dużą różnorodność surowców węglonośnych, najważniejsze reakcje zachodzące podczas procesu pirolizy zapisuje się w sposób ogólny:



Zgodnie z powyższymi równaniami reakcji produktami procesu pirolizy są frakcje stałe, ciekłe oraz gazowe. Produkty stałe obejmują węgiel stały (tzw. char), popioły oraz pozostałości koksowe/półkoksowe, które nie uległy procesowi wolatylizacji. Mogą być one wykorzystywane jako surowiec opałowy, sorbent lub nośnik katalizatorów. Produkty ciekłe to głównie oleje pirolityczne oraz woda rozkładowa. Skład frakcji ciekłej zależy od właściwości surowca, jednak najczęściej w olejach pirolitycznych identyfikowane są związki należące do grup: hydroksyaldehydów, hydroksyketonów, cukrów, kwasów karboksylowych oraz fenoli. Oleje te wykorzystywane są przede wszystkim jako zamienniki paliw ciężkich w piecach przemysłowych, a w badaniach rozważa się także ich zastosowanie jako surowiec do produkcji paliw transportowych i chemikaliów. Woda rozkładowa zawiera znaczne ilości fenoli i kwasów organicznych, a także związki nieorganiczne, takie jak amoniak czy siarkowodór. Jej udział w produktach ciekłych wynosi zazwyczaj 3–10% masowych. Z uwagi na niekorzystne właściwości chemiczne, woda ta najczęściej traktowana jest jako odpad wymagający oczyszczenia i utylizacji, choć możliwe jest także wykorzystanie jej jako źródła wybranych związków organicznych. Produkty gazowe stanowią mieszaninę wodoru, tlenku węgla, dwutlenku węgla, metanu oraz innych lekkich węglowodorów. Podobnie jak w przypadku frakcji ciekłej i stałej, skład frakcji gazowej silnie zależy od rodzaju surowca oraz parametrów procesu. W Tab. 2 przedstawiono przykładowe składy gazów popirolitycznych w zależności od wykorzystanego surowca

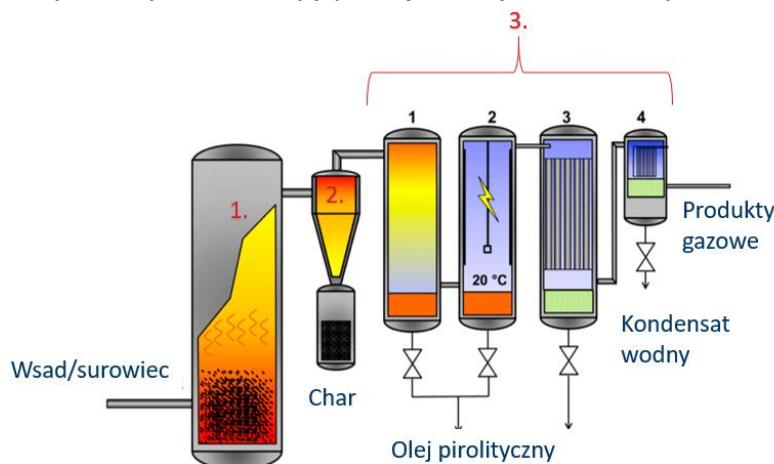
Tab. 2 przykładowe składy gazów popirolitycznych w zależności od wykorzystanego surowca

Surowiec/% Vol	H ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	CO	CO ₂	N ₂
RDF	16%	25%	24%	18%	15%	2%
Biomasa	15%	26%	3%	35%	17%	4%
Plastiki	25%	38%	18%	9%	5%	5%
Opony	19%	40%	28%	3.5%	6.5%	3%

Główne elementy układu do prowadzenia pirolizy przedstawiono na Rys. 2. Surowiec podawany jest do reaktora pirolitycznego (1.), na przykład za pomocą przenośnika taśmowego lub kubekowego. Przed wprowadzeniem do komory reaktora surowiec musi zostać odtleniony. Odtlenienie surowca przed wprowadzeniem do reaktora może być przeprowadzane poprzez płukanie atmosferą gazu obojętnego (np. azotu lub argonu) albo w warunkach obniżonego ciśnienia. W komorze pieca zachodzi termiczny rozkład, prowadzący do powstania frakcji stałej, ciekłej i gazowej. Po opuszczeniu reaktora mieszanina produktów kierowana jest do układu separacji cząstek stałych (2.), a następnie do układu skraplaczy (3.), w którym następuje ochłodzenie strumienia i kondensacja poszczególnych frakcji ciekłych. Proces prowadzony jest stopniowo, zwykle w kilku stopniach o różnej temperaturze, co umożliwia wydzielenie frakcji o odmiennych właściwościach fizykochemicznych. W pierwszym etapie (1) skrapla się cięższa frakcja ciekła, czyli olej pirolityczny, zawierający głównie związki organiczne o wyższej temperaturze wrzenia. Kolejne stopnie (2–3) pozwalają na dalsze schładzanie mieszaniny i separację kondensatu wodnego, bogatego w związki tlenowe (m.in. kwasy organiczne i fenole). Ostatecznie w etapie (4) wydzielane są produkty gazowe, które nie ulegają kondensacji i stanowią mieszaninę wodoru, tlenku węgla, metanu i lekkich węglowodorów. Wielostopniowa kondensacja ma na celu nie tylko maksymalne odzyskanie frakcji ciekłych, ale także



poprawę jakości uzyskanego gazu pirolitycznego, który po oczyszczeniu może być dalej wykorzystywany. W niektórych konfiguracjach reaktorów produkty stałe odbierane są bezpośrednio z dolnej części komory reakcyjnej. Piroliza może przebiegać również w obecności katalizatora. Najczęściej dodawany jest on bezpośrednio do komory reakcyjnej. Celem dodatku katalizatora jest przekształcenie związków o dużej masie cząsteczkowej w związki o niższej masie (w kierunku wyższego uzysku frakcji gazowej lub olejów o składających się ze związków o niższej masie cząsteczkowej).



Rys. 2 Podstawowy układ do prowadzenia pirolizy. 1. Piec pirolityczny – tutaj w warunkach beztlenowych i wysokiej temperatury surowiec ulega rozpadowi na mniejsze cząsteczki, 2. Separator cząstek stałych – często cyklon-oddziela od strumienia gazowego porwane z pieca cząstki stałe, 3. Układ wykrapalaczy – wykroplenie frakcji ciekłej w temperaturze pokojowej: oleje, woda, źródło: Sustainability 2019, 11(9), 2533

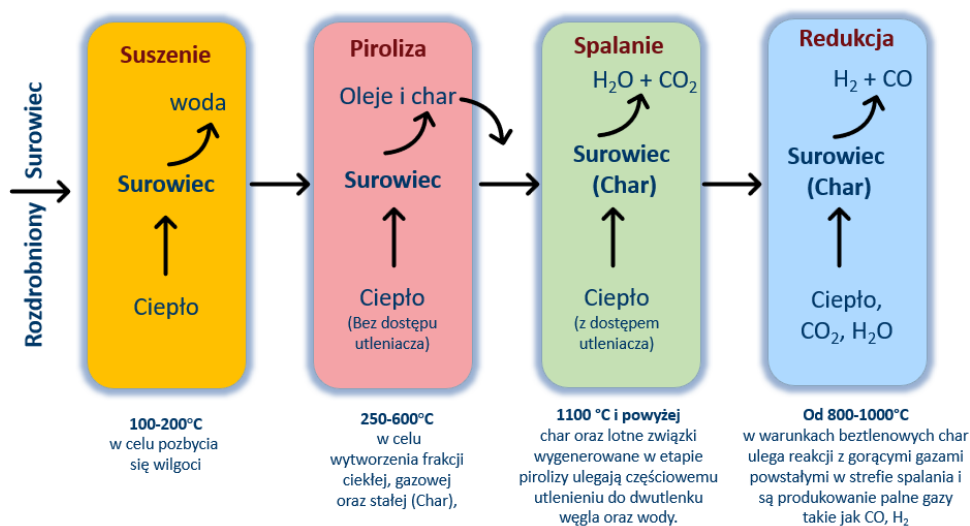
Proces pirolizy przebiega w kilku charakterystycznych etapach, których przebieg zależy od rodzaju surowca oraz parametrów prowadzenia procesu:

- **Suszenie (ok. 100 °C)** – w tym etapie usuwana jest wolna wilgoć oraz luźno związana woda obecna w surowcu. Proces nie prowadzi jeszcze do znaczących przemian chemicznych, lecz stanowi przygotowanie materiału do dalszego rozkładu termicznego.
- **Etap wstępny (100–300 °C)** – zachodzą reakcje karbonizacji, którym towarzyszą egzotermiczne procesy odwodnienia. Wydzielane są gazy o niskiej masie cząsteczkowej, takie jak tlenek i dwutlenek węgla. W tym zakresie temperatur może występować także zjawisko torrefakcji, czyli częściowe zwęglenie surowca.
- **Etap pośredni (powyżej 200 °C)** – duże cząsteczki organiczne ulegają rozpadowi, w wyniku czego powstaje węgiel tzw. char (tzw. węgiel pierwotny), a także mieszanina gazów skraplających się (m.in. pary organiczne, oleje pirolityczne) oraz gazów niekondensujących się.
- **Etap końcowy (300–900 °C)** – następuje wtórny krawing związków uwolnionych w postaci pary w poprzednich fazach. Związki o większej masie cząsteczkowej rozkładają się na produkty o mniejszej masie, a dodatkowo zwiększa się ilość gazów oraz charu.

Gazyfikacja, w odróżnieniu od pirolizy, przebiega w obecności czynnika utleniającego. Jako czynnik utleniający stosuje się powietrze, tlen, parę wodną lub dwutlenek węgla. Wprowadzany jest on w ilości mniejszej niż stechiometryczna, dzięki czemu proces nie prowadzi do całkowitego spalania surowca, lecz do jego częściowego utlenienia i przekształcenia w gaz palny. W procesie gazyfikacji można wyróżnić następujące etapy (patrz Rys. 3):



- **Suszenie (100–200 °C)** -w pierwszej fazie z surowca usuwana jest wolna wilgoć oraz luźno związana woda. Proces ten wymaga dostarczenia ciepła, lecz nie powoduje jeszcze rozkładu chemicznego surowca. Suszenie przygotowuje wsad do dalszych przemian termicznych.
- **Piroliza (250–600 °C)** - w warunkach beztlenowych surowiec ulega rozkładowi termicznemu, w wyniku którego powstają trzy frakcje: gazowa, ciekła (oleje pirolityczne) oraz stała (char). Na tym etapie następuje głównie wydzielanie lotnych związków organicznych i tworzenie koksu/pirolitycznego węgla stałego.
- **Spalanie (ok. 1100 °C i powyżej)** - część charu oraz lotnych związków wydzielonych podczas pirolizy ulega częściowemu utlenieniu w obecności czynnika utleniającego (tlenu lub powietrza). Powstają przede wszystkim dwutlenek węgla i para wodna, a reakcje spalania dostarczają ciepła niezbędnego do podtrzymania całego procesu gazyfikacji.
- **Redukcja (800–1000 °C)** - w strefie redukcyjnej char reaguje z gorącymi gazami powstałymi w fazie spalania (CO₂, H₂O). W wyniku tych reakcji dochodzi do przekształcenia węgla stałego w palne składniki gazowe, takie jak tlenek węgla (CO) i wodór (H₂). Jest to kluczowy etap, w którym formuje się końcowy skład gazu palnego.

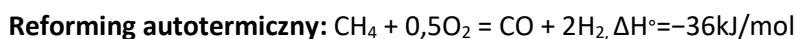
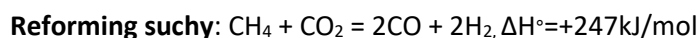
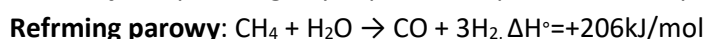


Rys. 3 Etapy procesu gazyfikacji

Kolejną metodą otrzymywania gazu syntezowego jest **reformowanie węglowodorów**, przede wszystkim metanu. W zależności od zastosowanego czynnika reformującego wyróżnia się:

- **reformowanie parowe** (SMR – z ang. *Steam Methane Reforming*)– prowadzony z udziałem pary wodnej,
- **reformowanie suchy** (DRM- z ang. *Dry Methane Reforming*) – prowadzony z udziałem dwutlenku węgla,
- **reformowanie autotermiczne** (ATR – z ang. *Autothermal Reforming*)– z dodatkiem tlenu, łączący elementy reformingu parowego i suchego.

Podstawowe reakcje zachodzące w poszczególnych procesach przedstawiono poniżej:



Reformowanie parowe oraz reformowanie suchy są procesami silnie endotermicznymi, co oznacza, że do ich prowadzenia konieczne jest dostarczenie znacznych ilości ciepła. W przypadku reformingu

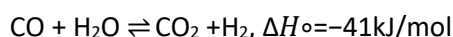


autotermicznego zachodzi dodatkowo reakcja częściowego utlenienia metanu (egzotermiczna), która dostarcza energii potrzebnej do równoczesnego przebiegu endotermicznych reakcji reformingu parowego i/lub suchego. Reforming parowy oraz suchy prowadzone są w obecności katalizatorów. Skład typowego katalizatora zawiera: nikiel (Ni) – ok. 32% mas. jako składnik aktywny, nośnik: γ - Al_2O_3 – około 54% mas., zapewniający dużą powierzchnię aktywną oraz promotory – około 14% mas., w tym przede wszystkim tlenki wapnia i krzemu (np. CaO , SiO_2), gdzie udział krzemu może wynosić ok. 0,1% mas. Katalizator sprzedawany jest w postaci utlenionej (NiO), a następnie redukuje się go *in situ* do formy metalicznej (Ni^0) przed uruchomieniem procesu. Redukcja na miejscu jest konieczna, ponieważ aktywna postać niklu (Ni^0) jest podatna na utlenianie i dezaktywację podczas przechowywania i transportu. Dodatkowo metaliczny nikiel ma charakter piroforyczny – w kontakcie z powietrzem może ulegać samoczynnemu zapłonowi. Z tego względu katalizator dostarczany jest w bezpiecznej, utlenionej formie i aktywowany dopiero bezpośrednio w reaktorze, najczęściej z wykorzystaniem wodoru lub gazu procesowego zawierającego H_2/CO . Przykładową fotografię komercyjnie dostępnych katalizatorów niklowych przedstawiono na Rys. 4:



Rys. 4 Fotografia komercyjnego katalizatora niklowego reformingu parowego HyKat SR-211 firmy Chempack, źródło: <https://chempack.co/product/hykat-sr-211/>

Proces reformingu metanu występuje reakcja poboczna przesunięcia gazu wodnego (WGS). Reakcja ta zakłóca uzyskanie gazu syntezowego w proporcjach wynikających bezpośrednio z równań stechiometrycznych, jednak znajduje praktyczne zastosowanie w oddzielnych węzłach procesowych, gdzie pozwala zwiększyć zawartość wodoru kosztem tlenku węgla.:

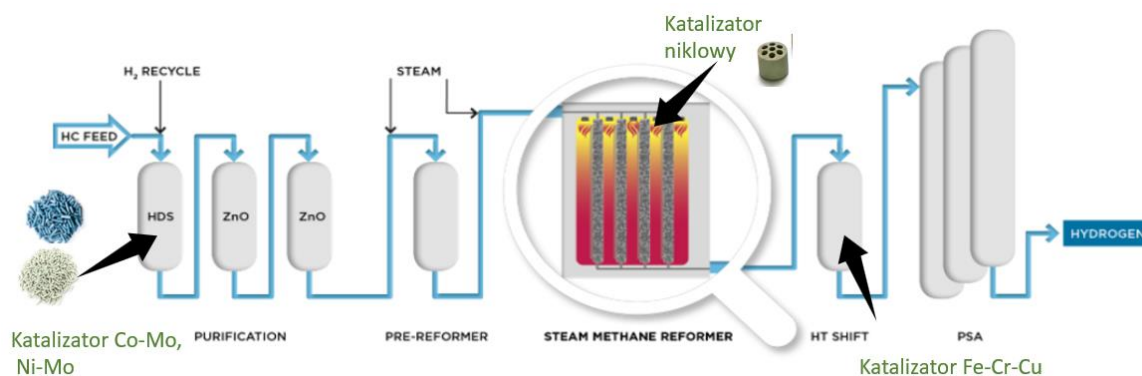


Reakcja ta jest egzotermiczna i katalizowana zwykle przez układy metaliczne (np. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ w wysokiej temperaturze lub $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w niższej temperaturze). W praktyce przemysłowej proces prowadzi się dwuetapowo: WGS wysokotemperaturowa (HTS): 310–450 °C, a następnie WGS niskotemperaturowa (LTS): 200–250 °C.

Schemat przemysłowego układu do prowadzenia reformingu parowego gazu ziemnego przedstawiono na Rys. 5. Proces parowego reformingu metanu (SMR) rozpoczyna się od wstępnego oczyszczania surowca. Surowiec (gaz ziemny) zawiera związki siarki dezaktywujące katalizatory niklowe, dlatego w pierwszym etapie przeprowadza się hydroodsiarczanie (HDS) na katalizatorach Co-Mo lub Ni-Mo w obecności wodoru. Powstający siarkowodór zatrzymywany jest następnie w złożach z tlenkiem cynku, gdzie reaguje do siarczku cynku. Oczyszczony w ten sposób gaz kierowany jest do pre-reformera, w którym w temperaturze około 400–500 °C cięższe węglowodory przekształcają się do metanu, tlenku węgla i wodoru. Dzięki temu procesowi stabilizuje się skład wsadu i ogranicza ryzyko odkładania się koksu na katalizatorze niklowym w głównym reformerze. Właściwy reforming metanu zachodzi w reaktorze SMR, pracującym w temperaturze 700–900 °C w obecności katalizatora

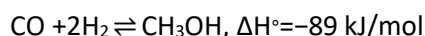


niklowego osadzonego na nośniku tlenkowym. Reakcja parowego reformingu metanu jest silnie endotermiczna, dlatego reaktor ogrzewany jest płomieniem palników zewnętrznych. Produktem tej przemiany jest gaz syntezowy, czyli mieszanina wodoru, tlenku węgla, dwutlenku węgla oraz niewielkiej ilości metanu. W kolejnym etapie gaz poddawany jest reakcji przesunięcia gazu wodnego (HT Shift) prowadzonej na katalizatorze Fe-Cr-Cu. W reakcji tej tlenek węgla reaguje z parą wodną, tworząc dodatkową ilość wodoru oraz dwutlenek węgla, co pozwala zwiększyć uzysk wodoru i jednocześnie obniżyć zawartość CO w mieszaninie. Ostatnim etapem jest oczyszczanie wodoru metodą PSA (Pressure Swing Adsorption), które pozwala na oddzielenie cząsteczek wodoru od pozostałych składników gazu syntezowego, takich jak dwutlenek węgla, tlenek węgla, metan i azot. Dzięki temu uzyskuje się wodór o bardzo wysokiej czystości, przekraczającej 99,9%. Wodór uzyskany w ten sposób jest odpowiedni do syntezy amoniaku, a następnie nawozów sztucznych.

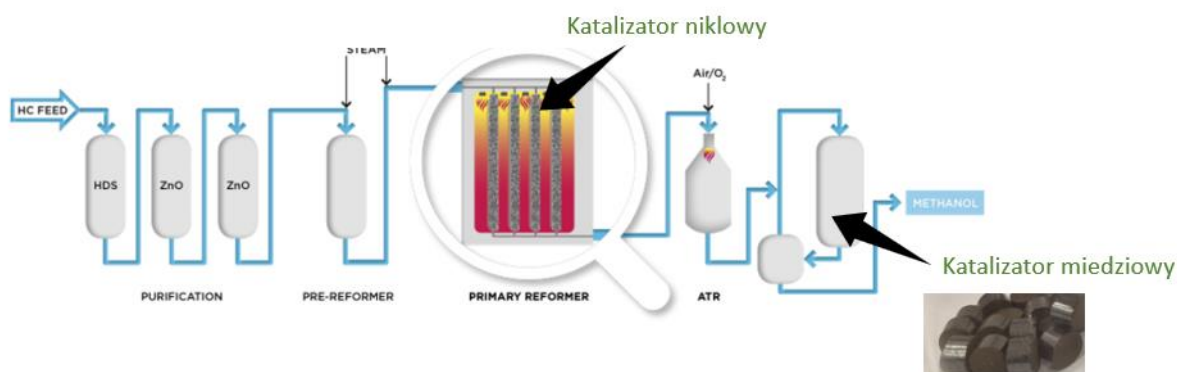


Rys. 5 Schemat instalacji parowego reformingu metanu, źródło: <https://www.clariant.com/>

Reforming węglowodorów, przede wszystkim metanu, może być wykorzystywany nie tylko do produkcji wodoru, ale również do otrzymywania gazu syntezowego o ściśle określonym stosunku składników. Dobór odpowiednich warunków procesu i czynnika reformującego (para wodna, dwutlenek węgla, tlen – w układzie autotermicznym) pozwala na kontrolę proporcji wodoru do tlenku węgla w syngazie. Ma to szczególne znaczenie w syntezie metanolu, w której wymagane jest odpowiednie dopasowanie składu gazu zasilającego reaktor syntezy metanolu. Na Rys. 6 przedstawiono układ, w którym po wstępnym oczyszczeniu surowca i jego konwersji w reaktorze pierwotnym oraz w sekcji autotermicznej (ATR) otrzymuje się gaz syntezowy o składzie dopasowanym do procesu syntezy metanolu. W reaktorze metanolowym, pracującym w obecności katalizatora miedziowego (najczęściej Cu/ZnO/Al₂O₃), zachodzi reakcja:

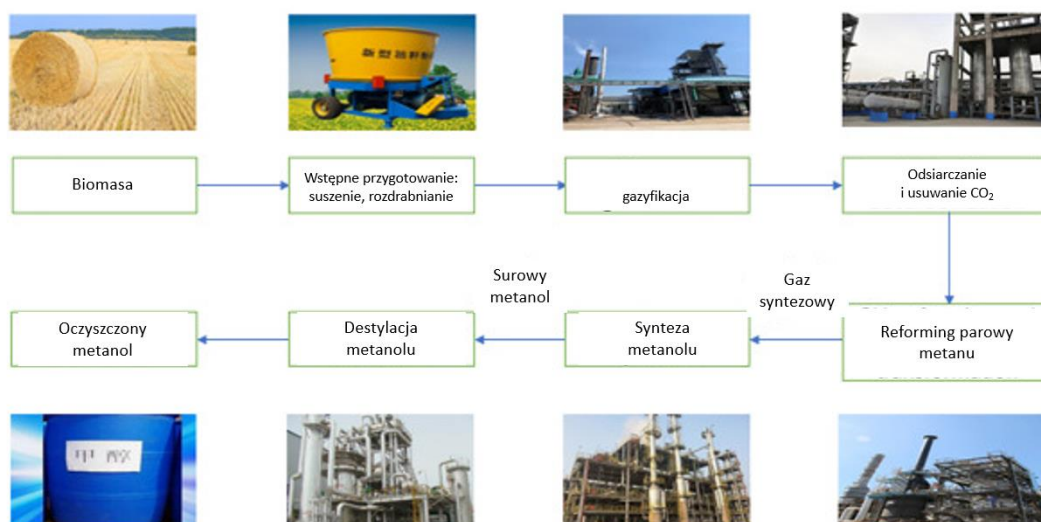


Reakcja ta jest egzotermiczna i prowadzi do uzyskania metanolu o wysokiej czystości. Dzięki wcześniejszemu dostosowaniu składu syngazu w etapie reformingu możliwe jest zoptymalizowanie wydajności syntezy i ograniczenie niepożądanych produktów ubocznych. Warto podkreślić, że różne procesy wymagają odmiennego stosunku H₂:CO w gazie syntezowym. W przypadku metanolu optymalny stosunek wynosi około 2:1, przy czym obecność niewielkiej ilości CO₂ jest korzystna, ponieważ może on również uczestniczyć w reakcji syntezy. Synteza amoniaku wymaga syngazu o bardzo wysokim udziale wodoru, zazwyczaj powyżej 3:1, a obecność CO i CO₂ jest niepożądana z powodu zatrucia katalizatorów. Synteza paliw metodą Fischera–Tropscha przebiega optymalnie przy stosunku H₂:CO zbliżonym do 2:1, choć zależy on od rodzaju katalizatora i oczekiwanych produktów.



Rys. 6 Schemat instalacji parowego reformingu metanu sprzężonego z węzłem syntezy metanolu, źródło: <https://www.clariant.com/>

Coraz częściej jako surowce do otrzymywania gazu syntezowego, a następnie paliw płynnych, takich jak metanol, wykorzystuje się materiały pochodzenia biologicznego. Zastosowanie biomasy pozwala ograniczyć ślad węglowy zarówno w procesie wytwarzania, jak i w całym cyklu użytkowania paliw. Dobrym przykładem jest produkcja metanolu ze słomy. Schemat operacji i procesów jednostkowych przedstawiono na Rys. 7. Zebrana biomasa poddawana jest wstępnemu przygotowaniu, obejmującemu suszenie i rozdrabnianie, a następnie trafia do reaktora gazyfikacyjnego, gdzie w wysokiej temperaturze przekształcana jest w gaz surowy. Kolejny etap to oczyszczanie powstałego gazu z cząstek stałych oraz związków siarki i dwutlenku węgla (odsiarczanie i usuwanie dwutlenku węgla). Syngaz pochodzący z gazyfikacji biomasy zawiera znaczące ilości metanu, dlatego poddaje się go reformingowi parowemu i konwersji parą wodną. W wyniku tych procesów otrzymuje się gaz o podwyższonej zawartości wodoru, który po zmieszaniu z wcześniej odseparowanymi tlenkami węgla daje syngaz o odpowiednich proporcjach $H_2:CO$ wymaganych w syntezie metanolu. W dalszym etapie prowadzona jest synteza metanolu w obecności katalizatora miedziowego, a następnie destylacja, która pozwala uzyskać produkt o wysokiej czystości. Tak otrzymany metanol może być wykorzystywany jako surowiec do produkcji tworzyw sztucznych, paliwo, a także w przemyśle farmaceutycznym.



Rys. 7 Wykorzystanie biomasy do produkcji metanolu, źródło: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15740-0.00021-5>



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego

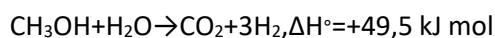


Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



Kolejną metodą otrzymywania gazu syntezowego jest reforming metanolu. Proces ten polega na konwersji alkoholu metylowego w mieszaninę gazów, przede wszystkim wodoru, tlenku węgla i dwutlenku węgla. Reakcja reformingu parowego metanolu przebiega zgodnie z równaniem:



Jest to proces endotermiczny, który wymaga dostarczenia energii cieplnej, ale zachodzi w stosunkowo niskiej temperaturze (200–300 °C), co stanowi dużą przewagę w porównaniu z reformowaniem metanu. Dzięki temu możliwe jest ograniczenie zużycia energii oraz zmniejszenie problemów związanych z odkładaniem się koksu. Reakcja prowadzona jest w obecności katalizatorów miedziowych, najczęściej układów Cu/ZnO/Al₂O₃, które zapewniają wysoką aktywność i selektywność przy umiarkowanych warunkach procesowych. Wadą tych katalizatorów jest jednak ich wrażliwość na działanie zanieczyszczeń, zwłaszcza związków siarki, a także skłonność do spiekania cząstek miedzi w wyższych temperaturach, co prowadzi do obniżenia ich powierzchni aktywnej i trwałości. Z tego powodu istotne jest dokładne oczyszczanie surowca i prowadzenie procesu w ściśle kontrolowanych warunkach. Metanol może pochodzić zarówno z surowców kopalnych, jak i ze źródeł odnawialnych, np. biomasy czy gazu syntezowego z odpadów, co dodatkowo podnosi atrakcyjność tej technologii w kontekście gospodarki niskoemisyjnej. Wysoka zawartość wodoru w produktach sprawia, że reforming metanolu zyskuje coraz większe znaczenie, szczególnie w obszarze technologii wodorowych i ogniwi paliwowych. Dodatkową zaletą tej metody jest możliwość wytwarzania syngazu „na żądanie”, bezpośrednio w miejscu jego wykorzystania, z użyciem istniejącej infrastruktury energetycznej i przemysłowej. Metanol jest łatwy w transporcie i magazynowaniu, dzięki czemu może pełnić rolę wygodnego nośnika wodoru i być przetwarzany lokalnie na gaz syntezowy lub czysty wodór tam, gdzie jest on potrzebny.



2. Wykonanie ćwiczenia

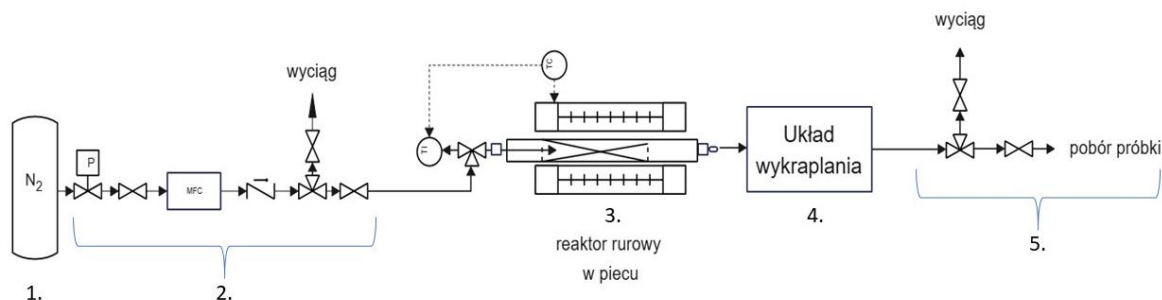
2.1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia laboratoryjnego jest zapoznanie się z technologiami otrzymywania gazu syntezowego: pirolizy oraz reformingu parowego metanolu.

2.1.1. Piroliza

a) Opis układu do pirolizy

Układ do pirolizy odpadów został przedstawiony na Rys. 8.



Rys. 8 Schemat układu do przeprowadzenia procesu pirolizy

Układ składa się z następujących elementów, połączonych w odpowiedniej kolejności:

- źródło gazu nośnego (butla ze sprężonym azotem N_2)(1),
- układ kontroli ciśnienia i przepływu gazu (2),
- piec rurowy z umieszczonym wewnątrz reaktorem rurowym (3),
- układ wykrapalania kondensatu (tzw. ociekacze) (4),
- punkt poboru próbki gazowej (w tym worek Tedlara) oraz układ analizy GC-TCD/FID (5).

b) Przygotowanie układu i surowca do pirolizy

1. Ważenie elementów:

Przed rozpoczęciem eksperymentu należy zważyć wszystkie elementy układu, które mogą zmieniać masę w trakcie procesu (reaktor z/bez surowca, ociekacze, filtry). Wyniki należy zanotować.

2. Załadunek surowca:

Odmierzoną ilość surowca należy umieścić w reaktorze rurowym na odcinku zapewniającym izotermiczne warunki ogrzewania. Surowiec należy umieścić pomiędzy dwoma warstwami waty kwarcowej. Wata ta pełni funkcję stabilizującą złożę oraz działa jako filtr zatrzymujący cząstki stałe generowane podczas pirolizy.

3. Montaż reaktora:

- Umieścić reaktor w piecu rurowym.
- Podłączyć przewód doprowadzający gaz nośny (azot) do reaktora.
- Podłączyć przewód prowadzący mieszaninę gazową z reaktora do układu wykrapalania.
- Sprawdzić szczelność połączeń i poprawność konfiguracji całego układu.

c) Przeprowadzenie procesu pirolizy

1. Płukanie układu azotem (inercjalizacja):

- Ustawić przepływ azotu na 200 ml/min.



- Przepuszczać azot przez układ przez 10 minut w celu usunięcia powietrza (tlenu) z wnętrza instalacji.
- d) **Rozpoczęcie pirolizy:**
 - Po 10 minutach zmniejszyć przepływ azotu do 50 ml/min.
 - Rozpocząć ogrzewanie pieca zgodnie z parametrami podanymi przez prowadzącego (szybkość narostu temperatury, temperatura końcowa).
 - W momencie rozpoczęcia grzania należy:
 - Podłączyć worek Tedlara do punktu poboru próbki gazowej.
 - Zamknąć zawór odprowadzający gaz do wyciągu.
 - Otworzyć zawór kierujący gaz do worka.
 - **Zanotować dokładny czas otwarcia zaworu do worka** – będzie to potrzebne do obliczenia całkowitej objętości gazu nośnego przepływającego przez układ.
- e) **Utrzymywanie końcowej temperatury:**
 - Po osiągnięciu temperatury końcowej, utrzymywać ją przez kolejne 5 minut.
- f) **Zakończenie zbierania próbki:**
 - Zamknąć zawór doprowadzający gaz do worka.
 - Otworzyć zawór odprowadzający gaz na wyciąg.
 - Przerwać ogrzewanie pieca.
- g) **Chłodzenie układu:**
 - Układ należy chłodzić przy ciągłym przepływie azotu do momentu, aż temperatura w reaktorze spadnie poniżej 40°C.
 - Po osiągnięciu tej temperatury można odłączyć dopływ azotu.

4. Czynności końcowe

1. Demontaż układu:

- Ostrożnie zdemontować reaktor i pozostałe elementy.
- Zważyć ponownie wszystkie komponenty w celu określenia ilości poszczególnych frakcji (oleju w ociekaczach, ilości powstałego charu w reaktorze). Udział uzysku poszczególnych frakcji należy zapisać w przeliczeniu na 1 g surowca.

2. Analiza próbki gazowej:

- Zgromadzoną próbkę gazową należy przekazać do analizy chromatograficznej.
- Określić zawartości wodoru (H₂), metanu (CH₄), tlenku węgla(II) (CO) oraz dwutlenku węgla (CO₂).

UWAGA!

Procesy pirolizy oraz reformingu metanolu **muszą być prowadzone wyłącznie przy aktywnych i sprawnych czujnikach:**

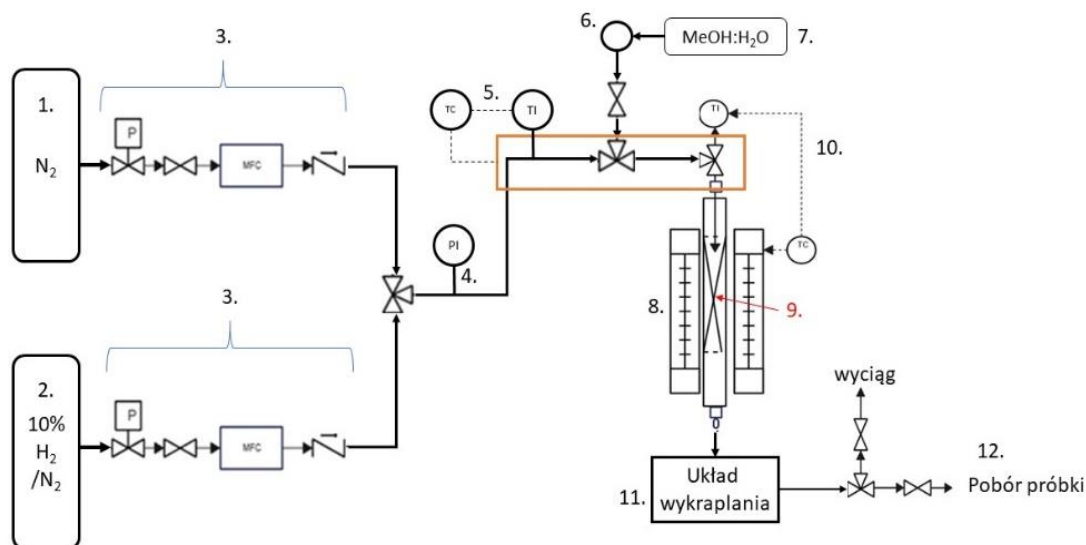
- wodoru (H₂),
- metanu (CH₄),
- tlenku węgla(II) (CO).

W przypadku wykrycia nieszczelności, nietypowego zapachu lub sygnału alarmowego z czujników, należy **natychmiast przerwać proces** i powiadomić prowadzącego zajęcia.



2.1.2. Reforming parowy metanolu

Układ do prowadzenia parowego reformingu metanolu został przedstawiony na Rys. 9.



Rys. 9 Schemat układu do przeprowadzenia procesu parowego reformingu metanolu

a) Opis układu do przeprowadzenia reformingu metanolu

- gaz nośny: azot (1) (N_2 , czystość 5.0) oraz gaz formujący (2),
- układ kontroli ciśnienia i przepływu gazów (3),
- manometr wskaźnikowy – do kontroli wzrostu ciśnienia przed złożem (4),
- linia grzewcza zapewniająca przeprowadzenie surowca w stan gazowy (5),
- pompka HPLC dozująca mieszaninę metanol–woda (6),
- zbiornik z przygotowanym roztworem surowca o stosunku molowym $CH_3OH:H_2O = 1,5:1$ (7),
- reaktor rurowy ze stali kwasoodpornej S316 umieszczony w piecu rurowym (8),
- katalizator miedziowy ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) umieszczony na wacie kwarcowej w izotermicznej strefie reakcyjnej reaktora (9),
- układ kontroli temperatury – termopara oraz czytnik temperatury (10),
- chłodnica do kondensacji nieprzereagowanych składników ciekłych (11),
- Układ poboru próbki oraz chromatograf gazowy z detekcją FID i TCD do oznaczania składu gazu syntezowego (12).

Przebieg doświadczenia

b) Przygotowanie reaktora

- Umieścić katalizator miedziowy na wacie kwarcowej (ilość wg prowadzącego).
- Przepłukać układ azotem (265 ml/min, kilka minut) w celu usunięcia tlenu z układu.
- Zamontować reaktor w piecu, połączyć z linią doprowadzającą substraty i odprowadzającą produkty.
- Sprawdzić szczelność połączeń wykorzystując manometry i roztwór surfaktantu.
- Zmienić gaz na mieszaninę formującą (10% H_2 w N_2 , przepływ 265 ml/min).



c) Redukcja katalizatora

- Ustawić temperaturę reaktora w zakresie 200–300 °C (wg prowadzącego).
- Po osiągnięciu docelowej temperatury utrzymać przepływ mieszaniny formującej przez 30 min.
- Po upływie 30 min zmienić gaz na azot i doprowadzić układ do temperatury procesu.
- Włączyć sterowanie linii grzewczej i ustawić temperaturę linii na 180 °C.
- Ustawić temperaturę układu wykrapłania na 0 °C.

d) Przeprowadzenie reformingu

- Po osiągnięciu temperatury procesu zmniejszyć przepływ azotu do 30ml/min i rozpocząć dozowanie mieszaniny metanol–woda kontrolując szybkość podawania surowca za pomocą pompy HPLC.
- Odczekać 20 min w celu stabilizacji układu.
- Po 20 min pobrać pierwszą próbkę gazową do worka Tedlara.
- Pobierać kolejne próbki co 30 min.

e) Analiza produktów

- Oznaczyć skład gazów syntezowych (GC-TCD/FID).
- Na podstawie wyników obliczyć wydajność reakcji i stopień konwersji metanolu.

UWAGA!

Procesy pirolizy oraz reformingu metanolu **muszą być prowadzone wyłącznie przy aktywnych i sprawnych czujnikach:**

- wodoru (H₂),
- metanu (CH₄),
- tlenku węgla(II) (CO).

W przypadku wykrycia nieszczelności, nietypowego zapachu lub sygnału alarmowego z czujników, należy **natychmiast przerwać proces** i powiadomić prowadzącego zajęcia.