



**Informacja**  
o realizacji zadania badawczego w ramach  
projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006  
pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”

**1. Numer zadania: II.2**

**2. Tytuł zadania: *Otrzymywanie gazów syntezowych i wodoru z produktów zgazowania węgla - proces i katalizatory konwersji CO***

**3. Kierownik zadania:** doc. dr inż. Andrzej Gołębiowski

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 20.04.2007/ 19.04.2010

**5. Cel i zakres zadania:**

Głównym celem jest opracowanie nowych typów katalizatorów molibdenowych konwersji CO na nośnikach glinowym i węglowym oraz podstaw technologii ich wytwarzania.

*Cele szczegółowe zadania:*

- Ustalenie receptury prekursorów katalizatorów molibdenowych na nośnikach glinowym i węglowym
- Wyprodukowanie i ocena ¼-technicznej partii katalizatorów molibdenowych na nośnikach glinowym i węglowym,
- Poszerzenie wiedzy o własnościach katalizatorów molibdenowych zapewniających ich wysoką aktywność,
- Zbadanie kinetyki procesu na katalizatorach: Co-Mo, Fe-Cr-Cu i Cu-Zn-Al w zakresie parametrów przemysłowych w aspekcie modelowania reaktorów.

Zaawansowanie realizacji zadania w odniesieniu do harmonogramu projektu:

**II.2.1** Preparatyka i ocena właściwości fizykochemicznych i kinetycznych modelowych próbek katalizatorów Co-Mo i Ni-Mo na nośnikach glinowych - *zakończony*,

**II.2.2** Preparatyka i ocena właściwości fizykochemicznych i kinetycznych modelowych próbek katalizatorów Co-Mo i Ni-Mo na nośnikach węglowych różniących się teksturą i właściwościami powierzchniowymi – dobór nośnika o optymalnych parametrach – *zakończony*,

**II.2.3** Przebadanie promotorującego wpływu alkaliów na własności katalizatorów molibdenowych – *w trakcie realizacji*,

**II.2.4** Przebadanie kinetyki zasiarczania katalizatorów molibdenowych oraz wpływu parametrów procesu na ich aktywność – opracowanie optymalnego sposobu aktywacji – *w trakcie realizacji*,

**II.2.5** Przebadanie wpływu HCl na aktywność i trwałość katalizatorów molibdenowych – *w trakcie realizacji*,

**II.2.6** Przebadanie procesu uwodornienia różnych związków siarki na katalizatorach molibdenowych – *w trakcie realizacji*,

**II.2.7** Opracowanie podstaw technologii wytwarzania katalizatorów w oparciu o badania laboratoryjne i ¼ techniczne – *w trakcie realizacji*,

**II.2.8** Wyprodukowanie i ocena ¼-technicznej partii katalizatorów na nośnikach: glinowym i węglowym – *rozpocznie się w VIII 2009r.*

**II.2.9** Zbadanie kinetyki procesu na własnych katalizatorach: Co-Mo, Fe-Cr-Cu i Cu-Zn-Al w zakresie parametrów przemysłowych w aspekcie modelowania reaktorów – *w trakcie realizacji*,



**II.2.10** Opracowanie modeli symulacyjnych oraz programów do obliczeń reaktorów i procesu saturacji – w trakcie realizacji,

**II.2.11** Opracowanie schematów technologicznych i ocena ekonomiki procesu w różnych wariantach – rozpocznie się w V 2009r.

## 6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników

Zbudowano aparaturę i opracowano metodykę oceny aktywności katalizatorów molibdenowych na drodze pomiarów szybkości reakcji w bezgradientowym reaktorze Zielińskiego przy małych prężnościach reagentów. Ustalono, że wysoka aktywność katalizatorów warunkuje odpowiednie stężenie  $H_2S$ . Aktywność katalizatorów wzrasta wraz z zawartością  $H_2S$  a następnie powyżej 1000-1200ppm stabilizuje się i utrzymuje na stałym poziomie.

Spreparowano serię prekursorów katalizatorów Co-Mo i Ni-Mo w formie tlenkowej na nośnikach glinowym i węglowym, zawierających odpowiednio 12, 16, 20 %  $MoO_3$  o stałym stosunku  $MoO_3/CoO = 4$ . Zbadano ich aktywność po nasiarczeniu. Badania pokazały, że katalizatory Co-Mo otrzymane w identyczny sposób jak Ni-Mo mają wyższe aktywności w reakcji konwersji tlenu węgla (II) na gazach zasiarczonych. Największą aktywność mają katalizatory Co-Mo zawierające 16%  $MoO_3$  i 4% CoO. Dla zorientowania się jak aktywne katalizatory można otrzymać na przyjętej drodze, do katalizatora wprowadzono 5, 10, 15% at. K względem at. Mo i oznaczono ich aktywność. Badania pokazały, że katalizatory Co-Mo/C dotowane potasem są znacznie bardziej aktywne w reakcji konwersji CO na gazach zasiarczonych w temperaturach 150-300°C od konwencjonalnych katalizatorów Co-Mo-K/ $Al_2O_3$ .

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Opracowano metodykę oceny aktywności katalizatorów molibdenowych w reakcji konwersji gazów zasiarczonych na drodze pomiarów szybkości reakcji w reaktorze Zielińskiego w obszarze kinetycznym przy małych prężnościach reagentów.

Ustalono, że aktywność katalizatorów molibdenowych istotnie zależy od stężenia siarkowodoru w gazie. Aktywność katalizatorów wzrasta wraz z zawartością  $H_2S$  a następnie powyżej 1000-1200ppm stabilizuje się i utrzymuje na stałym poziomie.

Wysokiej aktywności katalizatory można otrzymać na nośniku Norit RO po odpowiedniej obróbce – przemycie kwasem siarkowym i wodą.

Katalizatory Co-Mo/C dotowane potasem są znacznie bardziej aktywne w reakcji konwersji CO na gazach zasiarczonych w zakresie temperatur 150-300°C od konwencjonalnych katalizatorów Co-Mo-K/ $Al_2O_3$ .

## 8. Wykaz publikacji

1. Andrzej Gołębiowski: „Proces i katalizatory konwersji tlenu węgla”, w „Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla” - ocena potencjału rozwojowego, pod. red. T. Borowieckiego, J. Kijeńskiego, J. Machnikowskiego, M. Ściążko, IChPW Zabrze, 2008, rozdz. 5.2.2., str.208-211 (ISBN 978-83-913434-6-3).
2. Ryszard Narowski, Katarzyna Antoniak, *Active alumina support with low sodium content*, XL Annual Polish Conference on Catalysis, ICSC PAS, Kraków, 2008, str. 280.
3. Obecnie jest przygotowywana publikacja do czasopisma *Karbo*.



## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

Rezultaty prac są przedmiotem pracy doktorskiej. Zostały także przygotowane komunikat ustny oraz poster na VI Kongres Technologii Chemicznej w Warszawie:

1. Katarzyna Antoniak, Ryszard Narowski, Andrzej Gołębiowski, *Wpływ ilości potasu na aktywność katalizatorów konwersji CO na gazach zasiarczonych*, komunikat ustny na VI Kongres Technologiczny w Warszawie
2. Katarzyna Antoniak, Ryszard Narowski, *Wpływ stężenia  $H_2S$  w gazach syntezowych na aktywność siarczkowych katalizatorów Co-Mo/ $Al_2O_3$  promotorowanych alkaliami* – poster na VI Kongres Technologii Chemicznej w Warszawie



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** II.3

**2. Tytuł zadania:** Katalizatory reformingu gazu wieloskładnikowego w reaktorach ogrzewanych gazem procesowym (GHR)

**3. Kierownik zadania:** prof. dr hab. Janusz Ryczkowski

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 20.04.2007/19.04.2010

**5. Cel i zakres zadania:**

Głównym celem projektu jest opracowanie katalizatorów przeznaczonych dla reformingu gazu wieloskładnikowego ze zgazowania węgla w reaktorach typu GHR (ogrzewanych gazem procesowym) oraz podstaw technologii ich wytwarzania.

Cele szczegółowe projektu obejmują:

- opracowanie nowych typów katalizatorów niklowych przeznaczonych do reaktora typu GHR,
- zbadanie wpływu sposobu preparatyki, składu katalizatorów i obecności promotorów (metale szlachetne) na ich najważniejsze właściwości fizykochemiczne i katalityczne,
- zbadanie kinetyki procesu na opracowanych katalizatorach,
- określenie odporności na zawęglanie i stabilność opracowanych katalizatorów,
- opracowanie schematu technologicznego oraz ocena ekonomiki procesu.

Zaawansowanie realizacji zadania w odniesieniu do harmonogramu projektu:

- II.3.1. Preparatyka dwóch typów katalizatorów niklowych i ich charakterystyka fizykochemiczna – zakończony;
- II.3.2. Ocena właściwości katalitycznych (aktywność, odporność na zawęglanie) – zakończony;
- II.3.3. Ocena stabilności wybranych próbek katalizatorów – zakończony;
- II.3.4. Zbadanie wpływu promotorów na właściwości wybranych katalizatorów – w trakcie realizacji;
- II.3.5. Badanie morfologii depozytów węglowych i ich zgazowania – w trakcie realizacji;
- II.3.6. Wytworzenie katalizatorów w skali ¼, ocena ich właściwości i opracowanie podstaw technologii – w trakcie realizacji (rozpoczęcie X.2008);
- II.3.7. Opracowanie schematu procesu i ocena jego efektywności – rozpoczęcie VI.2009.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Przygotowano dwie serie katalizatorów o różnej zawartości niklu, odpowiednio na nośnikach  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modyfikowanym ~1% wag. La. Katalizatory poddano charakterystyce fizykochemicznej obejmującej wyznaczenie wielkości powierzchni ogólnej i aktywnej, dyspersji niklu oraz przebadanie przebiegu redukcji.

Wyznaczono aktywność katalizatorów obu serii w reakcji reformingu parowego metanu. Określono metodą gravimetryczną ich odporność na zawęglanie w reakcji reformingu parowego metanu. Metodą mikroskopii sił atomowych potwierdzono, że depozyt powstający w czasie zawęglania katalizatorów ma charakter włókienek węglowych.

Katalizatory poddano wysokotemperaturowemu wygrzewaniu (temperatura 800°C, ciśnienie 2,5 MPa, 24 godziny w mieszaninie H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=1/1), które modelowało długotrwałą pracę w warunkach



procesu. Katalizatory po wygrzewaniu zostały poddane takim samym badaniom jak próbki świeże, dla oceny stabilności ich właściwości.

Na podstawie przeprowadzonej oceny właściwości katalizatorów przed i po wygrzewaniu wybrano po jednej próbce z każdej serii do dalszych badań. Wybrano katalizatory 11/07 i 14/07 (o średniej zawartości niklu odpowiednio 14,8 i 17,5 % wag.) charakteryzujące się najkorzystniejszymi cechami po wygrzewaniu.

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

- Zaproponowano i przygotowano dwa typy katalizatorów niklowych dla reaktorów typu GHR;
- Dokonano oceny najważniejszych właściwości katalizatorów, z uwzględnieniem odporności na zawęglanie (ważnej ze względu na wymogi stawiane katalizatorom reaktorów GHR) i ich stabilności w czasie;
- Wybrano 2 układy do dalszych badań charakteryzujące się najkorzystniejszymi właściwościami po wygrzewaniu;

## 8. Wykaz publikacji

1. T. Borowiecki, Stan rozwoju technologii oczyszczania i przetwórstwa gazu procesowego, w *Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*, pod. red. T. Borowiecki, J. Kijeński, J. Machnikowski, M. Ściażko, IChPW Zabrze, 2008, rozdz. 5.1., str. 189-206. (ISBN 978-83-913434-6-3)
2. T. Borowiecki, J. Ryczkowski, Katalizatory reformingu gazu wieloskładnikowego dla reaktora ogrzewanego gazem procesowym (GHR), w *Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*, pod. red. T. Borowiecki, J. Kijeński, J. Machnikowski, M. Ściażko, IChPW Zabrze, 2008, rozdz. 5.2.3., str. 218-221. (ISBN 978-83-913434-6-3)
3. J. Ryczkowski, T. Borowiecki, W. Gac, Catalysts for multicomponent gas reforming in gas heated reformer (GHR). Part I – preparation of the two type of nickel catalysts and their physicochemical characteristic, *9<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis*, 8-12 September 2008, Strbske pleso High Tatras National Park Slovakia, ISBN 978-80-227-2923-9, pp 416-421.
4. J. Ryczkowski, T. Borowiecki, W. Gac, Catalysts for multicomponent gas reforming in gas heated reformer (GHR). Part II – determination of the catalytic properties (activity, resistance to coking), *9<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis*, 8-12 September 2008, Strbske pleso High Tatras National Park Slovakia, ISBN 978-80-227-2923-9, pp 422-427.
5. Publikacja do czasopisma *Karbo* – w przygotowaniu

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

1. T. Borowiecki, J. Ryczkowski, G. Giecko, Modification of steam reforming nickel based catalysts, *International Annual Meeting of International Group of Research (GDRI)*, Proceedings (P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, A. Krztoń, Eds.), 19-21 September Zakopane, ISBN 978-83-916351-3-1, oral presentation, pp 127-132.
2. T. Borowiecki, M. Pańczyk, J. Ryczkowski, A. Gołębiowski, K. Stołecki, Katalizatory reformingu gazu wieloskładnikowego dla reaktora ogrzewanego gazem procesowym (GHR), *VI Kongres Technologii Chemicznej*, Warszawa, 21-25.06.2009, komunikat



**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania:** II. 4

**2. Tytuł zadania:** Katalityczny reforming aerozoli smołowych zawartych w gazach surowych ze zgazowania i hydrozgazowania węgla

**3. Kierownik zadania:** dr inż. Andrzej Krztoń

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 04. 2007/04.2010

**5. Cel i zakres zadania:**

Celem badań jest opracowanie nowych, aktywnych i trwałych katalizatorów reformingu aerozoli smołowych zawartych w gazach surowych ze zgazowania i hydrozgazowania węgla, umożliwiających oczyszczenie gazu do syntezy. Opracowywane katalizatory powinny selektywnie przetwarzać aerozole smołowe w wodór i tlenek węgla, umożliwiając wzbogacenie gazu syntezowego w te składniki. Pierwszy etap projektu, przewidziany do realizacji w okresie 18 miesięcy obejmował: przygotowanie instalacji do badań katalizatorów w reakcji reformingu, synteza i charakterystyka katalizatorów, wstępne badania aktywności katalitycznej dla wybranych składników modelowych.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

Wykonano syntezy dwóch katalizatorów niklowych (1 i 10% m/m) i dwóch katalizatorów kobaltowych (1 i 10% m/m) osadzonych na CeZrO<sub>2</sub> (Ce/Zr = 0,62/0,38 at.). Katalizatory zostały poddane charakterystyce ze szczególnym naciskiem na analizę fazową metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Wszystkie zsyntezowane katalizatory poddano charakterystyce TPR (Temperature Programmed Reduction).

Na instalacji laboratoryjnej do badań katalitycznych dokonano charakterystyki otrzymanych katalizatorów reformingu za pomocą programowanej temperaturowo desorpcji (TPD) reagentów (toluen, para wodna...) oraz programowanej temperaturowo reakcji na powierzchni (TPSR). Toluen, jako składnik modelowy aerozoli smołowych, wykazuje dużą reaktywność w procesie reformingu parowego i w przypadku badanych katalizatorów obserwowano jego aktywowaną desorpcję przy udziale pary wodnej dla temperatury ok. 300°C. Towarzyszy temu proces tworzenia się CO<sub>2</sub>. Jednakże wywiązywanie się CO w procesie obserwowano dopiero w zakresie 500 °C, co związane jest z reformingiem parowym. Wykonane badania porównawcze dla otrzymanych katalizatorów wykazały wyższą aktywność tych, które zawierają większe ilości fazy metalicznej.

Testy katalityczne TPSR były prowadzone w mieszaninie gazowej zawierającej 1000 ppm C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, 1.7% H<sub>2</sub>O oraz Ar jako uzupełnienie. Dla katalizatora kobaltowego, do temperatury 550 °C obserwowano ciągłą konsumpcję toluenu. Od 350 do 415°C toluen jest częściowo utleniany do CO<sub>2</sub> natomiast od 550°C zaczyna być całkowicie utleniany do CO i CO<sub>2</sub>. Stężenie CO cały czas rośnie z temperaturą, podczas gdy zawartość CO<sub>2</sub> w gazie z reaktora zaczyna spadać od 750°C. W przypadku katalizatora niklowego również obserwuje się ciągłą konsumpcję toluenu jednak jego całkowite utlenianie zaczyna się już w 475°. Odnotowano ciągłą produkcję CO i szybki spadek stężenia CO<sub>2</sub>.

Podjęto budowę wyspecjalizowanej instalacji laboratoryjnej do badań kinetyki i mechanizmów procesu reformingu. Instalacja obejmuje układ generacji gazów, reaktor katalityczny grzany oraz sprzężony on-line chromatograf gazowy z detekcją TCD i FID. Wykonano wstępne testy w stanie





ustalonym, dla wybranych katalizatorów, w celu określenia różnic w aktywności pomiędzy katalizatorami niklowymi i kobaltowymi. Testy katalityczne w warunkach ustalonych przeprowadzono w tej samej mieszaninie reakcyjnej, przy tym samym natężeniu przepływu oraz przy takim samym GHSV jak testy TPSR. Stwierdzono 100% konwersji toluenu do CO i CO<sub>2</sub> na katalizatorach Ni/CZ i Co(10)/CZ w 700° i powyżej 85% w 600°C. Wydajności CO i H<sub>2</sub> w zakresie od 900 do 600°C wynosiły powyżej 80%. Jedynie Co(1)/CZ wykazał słabą aktywność w procesie reformingu już w 700°C (22% konwersji, 12% wydajności CO i 32% wydajności H<sub>2</sub>). Na podstawie stosunków molowych H<sub>2</sub>/CO stwierdzono, że w zakresie wysokich temperatur (900-700°C) obok reakcji reformingu z parą wodną, reakcja mi pobocznymi są: odwrotna reakcja gazu wodnego (reverse WGS) i reakcja suchego reformingu. Poniżej 600°C obok reakcji reformingu zachodzi reakcja gazu wodnego WGS, której udział rośnie wraz ze spadkiem temperatury. Analiza termogravimetryczna katalizatorów, przeprowadzona po 34 godzinach testów katalitycznych na Ni(1)/CZ wykazała 1%-owy ubytek masy katalizatora w zakresie od 150 do 860°C w atmosferze powietrza, co wskazuje na praktycznie znikome osadzanie się depozytów węglowych.

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Realizowane badania, w celu opracowanie nowych katalizatorów reformingu aerozoli smołowych ze zgazowania i hydrozgazowania węgla, umożliwiającących oczyszczenie gazu do syntezy, nawiązują do najnowszych doniesień literaturowych w wymienionej tematyce. Przyjęta metodyka badań opiera się na doświadczeniach czołowych laboratoriów europejskich, z którymi wykonawcy mają kontakty (LRS Uniwersytetu P. i M. Curie w Paryżu, LMSPC Uniwersytet L. Pastera w Strasbourgu, Uniwersytet Teramo, Włochy, Uniwersytet Alicante i Instytut Badań Kosmicznych w Brazylii). Stąd wynika wysoki poziom naukowy i kopleksowość w realizacji badań. Nowatorstwo prowadzonych prac wynika z konieczności usunięcia niedogodności wynikających ze stosowania klasycznych katalizatorów reformingu, które między innymi łatwo ulegają dezaktywacji w wyniku odkładania się depozytów węglowych. Opracowywane katalizatory wykazują poza tym większą aktywność, w niższych temperaturach.

Oczekuje się, że w wyniku prowadzonych badań otrzymany zostanie zoptymalizowany katalizator reformingu węglowodorów, aktywny również w reakcji gazu wodnego (WGS) i częściowego spalania (POX), który umożliwi realizację nowoczesnych technologii w zakresie uzyskiwania czystej energii.

Możliwość wdrożenia i wykorzystania wyników prowadzonych badań w gospodarce są bardzo duże, tym bardziej, że realizacja zgazowania węgla z następczymi katalitycznymi reakcjami reformingu reakcji WGS prowadzi do czystego paliwa – wodoru, bez emisji dwutlenku węgla. Jest to najbardziej poszukiwana technologia energetyczna przyszłości.



## 8. Wykaz publikacji

1. A. Łamacz, A. Krztoń, A. Musi, P. Da Costa; Reforming of model gasification tar compounds, Proceedings of 2<sup>nd</sup> Int. Annual Meeting, Catalysis for environment: Depollution, Renewable Energy and Clean Fuels, Zakopane, 10-13 September 2008, 7-12
2. A. Łamacz, A. Krztoń, A. Musi, P. Da Costa; Reforming of model gasification tar compounds, Conference Proceedings, XL Annual Polish Conf on Catalysis, Catalysis for Society, Kraków, May 2008, 157.
3. A. Łamacz, A. Krztoń, A. Musi, P. Da Costa; Reforming of model gasification tar compounds; Catalysis Letters, w druku (*on line* od 7.11.2008, DOI 10.1007/s10562-008-9712-1)

Należy podać autorów, tytuł publikacji, wydawnictwo - nazwa, tom, rok, strona

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

Wyniki prowadzonych badań zostały przedstawione na dwóch międzynarodowych konferencjach:

1. 2<sup>nd</sup> Int. Annual Meeting, Catalysis for environment: Depollution, Renewable Energy and Clean Fuels, Zakopane, 10-13 September 2008 (oral presentation);
2. XL Annual Polish Conf on Catalysis, Catalysis for Society, Kraków, May 2008 (poster).





**Informacja**  
**o realizacji zadania badawczego w ramach**  
**projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MEiN-2/2/2006**  
**pt.: „Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla”**

**1. Numer zadania: II.5**

**2. Tytuł zadania:** Symulacje komputerowe reaktorów membranowych w zastosowaniach do procesów otrzymywania gazów syntezowych i wodoru.

**3. Kierownik zadania:** Dr hab. inż. Krzysztof Gosiewski

**4. Termin rozpoczęcia/zakończenia zadania:** 20 kwietnia 2007 do 19 kwietnia 2010)

**5. Cel i zakres zadania:**

Głównym celem zadania jest opracowanie podstaw procesu konwersji CO w reaktorach membranowych poprzez symulacje na modelu matematycznym.

Celem zadania II.5.1 było sformułowanie założeń do modelu i opracowanie układu równań różniczkowych i algebraicznych opisujących model membranowego reaktora do katalitycznej konwersji CO parą wodną do H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>. Zadanie to ukończono w kwietniu 2008.

Celem następnego zadania II.5.2 było zakodowanie równań opisujących proces przebiegający w reaktorze membranowym służącym do konwersji tlenku węgla parą wodną (opracowanych w zadaniu II.5.1), do postaci programu komputerowego i sprawdzenie poprawności jego działania. Dlatego też celem drugiego etapu prac było przygotowanie narzędzia, które umożliwiłoby przeprowadzenie optymalizacji procesu w oparciu o poprawnie działający komputerowy model matematyczny. Z tego względu wykonany model matematyczny reaktora membranowego należało przetestować numerycznie na wstępnie wybranych przykładach obliczeniowych obejmujących podstawowe warianty pracy takiego reaktora.

Następne zadania obejmą więc optymalizację procesu, w oparciu o komputerowe symulacje wykorzystujące ten model, oraz sformułowanie wniosków do ewentualnej dalszej realizacji praktycznej koncepcji przetwórstwa gazu uzyskiwanego z gazyfikacji węgla, drogą konwersji CO w reaktorze membranowym.

**6. Opis wykonanych badań naukowych oraz uzyskanych wyników**

- przebieg badań naukowych oraz uzyskane wyniki:

W ramach zadania II.5.1 dokonano przeglądu literatury dotyczącej stosowanych modeli matematycznych reaktorów membranowych. W wyniku tego przeglądu zdecydowano jako podstawę dalszej pracy przyjąć model opisany w pracy (Kumar S., Shankar S, Shah P.R., Kumar S. ,2006. *A Comprehensive Model for Catalytic Membrane Reactor, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 4, Article A5, 1-25.*) wprowadzając do niego pewne istotne modyfikacje. W dostarczonym koordynatorowi projektu sprawozdaniu z tej części projektu opisano te modyfikacje oraz wyspecyfikowano komplet równań matematycznych opisujących model. Podano również wytyczne do przygotowania jego wersji komputerowej. Zadanie II.5.2 obejmowało implementację modelu matematycznego, opisanego opracowanymi wcześniej równaniami, do postaci programu komputerowego. Program wykonano w języku symulatora gPROMS, służącego do modelowania matematycznego aparatów i procesów inżynierii chemicznej. Zgodnie z ustaleniami Seminarium II obszaru badawczego projektu, które odbyło się w Puławach w dniu 11.03.2008, ze względu na słabą



selektywność membran do separacji CO<sub>2</sub> w wyższych temperaturach, postanowiono uwzględnić w modelu jedynie przypadek separacji H<sub>2</sub> z przestrzeni reakcyjnej. Podczas kodowania programu układ równań modelu przygotowany w zadaniu II 5.1 rozszerzono, dodając zależność opisującą wpływ temperatury na permeację membran palladowych do separacji wodoru. Model wykonano dla konfiguracji reaktora typu „rura w rurze”, w której obie przestrzenie reaktora oddziela rura jako membrana porowata z nałożoną warstwą zawierającą Pd.

Model testowano na przykładach współprądowej i przeciwprądowej pracy reaktora przy różnych parametrach wlotowych gazu do przestrzeni reakcyjnej (rura) i przestrzeni permeatu (płaszcz). W testach założono, że reakcja konwersji przebiega na przemysłowym katalizatorze Fe-Cr-Cu o symbolu TZC-3/1 którego parametry kinetyczne opisano w publikacji (Gołębiowski, A., Stolecki, K., 1998. *Kinetyka wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla. Chemik, 3: p. 72-73.*). Symulacje testowe prowadzono dla składu gazu po gazyfikacji węgla metodą firmy Shell.

Uzyskano dobrą stabilność numeryczną modelu komputerowego dla reaktora współprądowego w szerokim zakresie parametrów wejściowych i przy ciśnieniach w strefie reakcji (w rurze) do 2 MPa. Stabilność numeryczna modelu reaktora przeciwprądowego jest gorsza i wymaga bardziej starannego doboru parametrów numerycznych całkowania równań różniczkowych. Przy wyższych ciśnieniach w strefie reakcji stabilność numeryczna w obu wariantach (współprąd i przeciwprąd) pogarsza się. Są to jednak problemy numeryczne, które można pokonać w konkretnych wariantach symulacyjnych przez odpowiednie dobieranie parametrów numerycznych symulatora.

#### - poprawność przyjętej metodyki i narzędzi badawczych:

W opracowaniu równań modelu wykorzystano dostępną aktualnie światową literaturę tego tematu. Do komputerowej implementacji zastosowano nowoczesne narzędzie symulacyjne w postaci symulatora gPROMS, umożliwiającego korzystanie z profesjonalnych baz danych fizykochemicznych oraz profesjonalnych metod numerycznych. Zastosowanie tego narzędzia pozwoliło uniknąć błędów pojawiających się często w modelach matematycznych budowanych „od zera” przez programistę.

## 7. Osiągnięcia naukowe i zastosowania praktyczne

Poziom naukowy przeprowadzonych prac można uznać za dobry. Wykonane dotychczas zadania są etapem przejściowym do wstępnej optymalizacji procesu konwersji CO w reaktorze membranowym. Na tym etapie prac jest więc zbyt wcześnie, by można było mówić o skutkach praktycznych i efektach ekonomicznych wykonanej dotychczas pracy.

## 8. Wykaz publikacji

Rozdział 5.2.5 Monografii: CZYSTA ENERGIA, PRODUKTY CHEMICZNE I PALIWA Z WĘGLA – OCENA POTENCJAŁU ROZWOJOWEGO. Tytuł rozdziału: „Reaktory membranowe dla procesów otrzymywania gazów syntezowych i wodoru”. Wydawca: Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla – Zabrze 2008, s. 227 – 234.

## 9. Inne formy upowszechnienia wyników

W roku 2009 przewiduje się publikację uzyskanych wyników symulacji dla konkretnych przykładów związanych z przetwórstwem gazu po gazyfikacji węgla, w wybranym piśmie z tzw. listy filadelfijskiej, oraz zaprezentowanie tych wyników na konferencji: *9th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors* (lipiec 2009; Lyon - Francja).