

# Ocena niepewności pomiaru przy wyznaczaniu aktywności katalizatorów parowej konwersji metanu z parą wodną w 4-kanalowym reaktorze typu Tiomkina

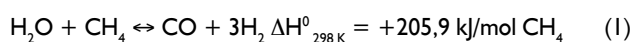
Kamila MICHALSKA, Janusz KRUK\* - Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Puławy

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 8, 426–431

## Wstęp

Parowy reforming gazu ziemnego jest obecnie najczęściej stosowanym procesem rozpoczynającym zasadniczy przerób gazu ziemnego do monotlenku węgla i wodoru, które stanowią substraty do wielu procesów syntezy podstawowych produktów niezbędnych dla funkcjonowania gospodarki. Proces prowadzony jest w reaktorach rurowych ogrzewanych gazem, wypełnionych odpowiednim katalizatorem.

Proces konwersji metanu z parą wodną przedstawiony równaniem (1) jest jednym z najpowszechniejszych procesów technologii chemicznej.



Jest to reakcja endotermiczna, której stała równowagi wyraźnie zależy od temperatury (Tab. 1) [1].

Tablica I

Dane termodynamiczne reakcji konwersji metanu z parą wodną wg [1]

Temp., °C	$\Delta H^0$ , kJ/mol	$\Delta G^0$ , kJ/mol	log(K)
725	224,6	-26,3	1.377
775	225,0	-38,9	1.938
825	225,3	-51,5	2.449
875	225,6	-64,1	2.916
925	225,7	-76,7	3.345
975	225,8	-89,3	3.739
1000	225,8	-95,6	3.925

Z praw termodynamiki wynika, że dla uzyskania wysokiego stopnia przereagowania korzystna jest wysoka temperatura, ale niskie ciśnienie. W praktyce temperatura procesu dochodzi do 850°C; ciśnienie zazwyczaj wynosi 2,5–3,5 MPa ze względu na konieczność stosowania aparatury w rozsądnych rozmiarach.

Szybkość reakcji można opisać równaniem kinetycznym:

$$r = \frac{C_{\text{CH}_4, \text{wlot}} - C_{\text{CH}_4, \text{wyot}}}{m_{\text{kat}}} \cdot V = k \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot \left( 1 - \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_p} \right) \quad (2)$$

gdzie:

$r_{\text{CH}_4}$  – szybkość reakcji parowej konwersji metanu

$C_{\text{CH}_4, \text{wlot/wyot}}$  – stężenie metanu w gazie na wlocie i wylocie z reaktora

$m_{\text{kat}}$  – masa katalizatora

$k$  – stała szybkości reakcji

$p_{\text{CH}_4}, p_{\text{CO}}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}$  – prężności składników w mieszaninie reakcyjnej

$K_p$  – stała równowagi reakcji konwersji metanu.

Równanie (2) jest wersją równań zaproponowanych przez Rostropa i Nielsena [1], wykorzystywaną w INS, dobrze opisującą przebieg procesów w warunkach przemysłowych (temp. w reaktorze 700 ÷ 850°C, ciśnienie 20 ÷ 35 bar). Aby zapewnić niezbędną szybkość procesu, konieczne jest stosowanie odpowiedniego katalizatora. Klasycznym katalizatorem stosowanym w procesie parowego reformingu jest katalizator niklowy naniesiony na tlenek glinu z domieszkami uformowany w pierścieniu. Katalizatory takie (G-0117, G-0117-7H, G-0117-7H/C, G-0117K-7H/C, G-0217-7H/C) są produkowane przez Instytut Nowych Syntez Chemicznych (INS Puławy) i powszechnie stosowane w przemysłowych instalacjach w kraju i za granicą.

Instytut dysponuje dużym zapleczem badawczym koniecznym dla utrzymania wysokiej jakości produkcji. Jednym z zasadniczych zadań jest ocena aktywności katalizatorów. Jak każdy pomiar, jest ona obarczona niepewnością, której wartość jest istotnym elementem wyniku. Zgodnie z zasadami, do jej wyznaczenia [2 ÷ 6] można wykorzystać procedury statystyczne: (metoda oceny typu **A**) – gdy dysponujemy dużą liczbą powtórzeń pomiaru; lub metodę typu **B** polegającą na wykorzystaniu wiedzy o zależnościach fizycznych i dokładności przyrządów pomiarowych, np. opierając się na równaniu (2). Jeżeli wartość wyznaczana  $W = W(x_1, x_2, \dots)$  jest funkcją  $i$  zmiennych, mierzonych  $x_1, x_2, \dots$ , wówczas niepewność pomiaru wartości  $W$  (tzw. niepewność złożoną) można oszacować jako:

$$\Delta W = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial W}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u_{x_i}^2} \quad (3)$$

gdzie:

$\Delta W$  – złożona niepewność standardowa wielkości wyznaczanej

$u_{x_i}$  – niepewność standardowa wyznaczania wielkości mierzonej bezpośrednio ( $u_{x_i}$  = niepewność graniczna /  $\sqrt{3}$ )

$\partial W / \partial x_i$  – pochodna cząstkowa funkcji opisującej zależność wielkości wyznaczanej  $W$  od wielkości  $x_i$  mierzonej bezpośrednio.

## Pomiar katalitycznych właściwości katalizatorów w reakcji parowego reformingu metanu

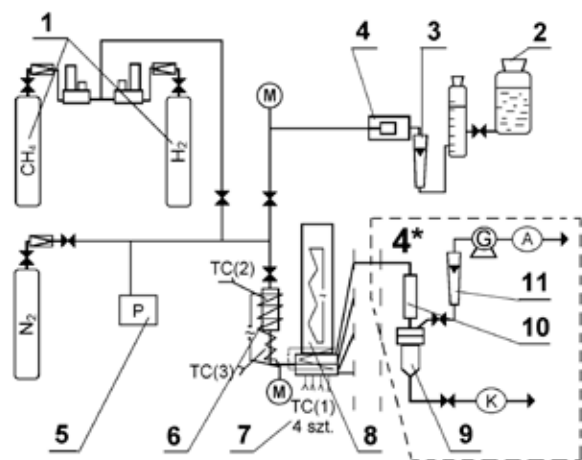
Instytut Nowych Syntez Chemicznych zajmuje się m.in. pomiarami szybkości reakcji konwersji metanu, które prowadzone są w aparaturze pracującej pod ciśnieniem 2,5 MPa (Rys. 1). Zasadniczym elementem aparatury jest 4-kanalowy reaktor różniczkowy typu Tiomkina, który jest szczególnym przypadkiem reaktora bezgradientowego [7], w którym prężności reagentów w środowisku reakcji są takie same jak na wylocie z reaktora, co pozwala na wykorzystanie ich wartości w równaniu kinetycznym (2) [8].

Do reaktora doprowadza się metan zmieszany z nadmiarem pary wodnej. Z gazów po opuszczeniu reaktora wykrapla się parę wodną, a w gazie suchym oznaczana jest zawartość metanu i tlenków węgla metodą chromatografii gazowej. Znajomość ilości doprowadzonej

Autor do korespondencji:

Dr hab. inż. Janusz KRUK, e-mail: janusz.kruk@ins.pulawy.pl

do instalacji wody, wielkości całego strumienia gazowego, stężeń metanu, tlenków węgla w gazie osuszonym na wylocie z reaktora pozwala na wyliczenie prężności składników mieszanki reagującej w reaktorze, niezbędnych do obliczenia stałej szybkości reakcji z równania (2).



Rys. 1. Aparatura do pomiaru aktywności katalizatorów konwersji metanu w 4-kanalowym reaktorze Tiomkina w temp. do 500°C, pod ciśnieniem do 2,5 MPa

1) butle z gazami, regulatorami ciśnienia i regulatorami strumienia gazu Brooks; 2) zbiornik z wodą; 3) przepływomierz wody; 4) pompka dozująca wodę; 4\*) blok pomiarowy; 5) pomiar i rejestracja ciśnienia; 6) wytwarzająca parę wodną; 7) termopary z układem regulującym i rejestrującym temperaturę; 8) 4-kanalowy reaktor badawczy; 9) separatory kondensatu; 10) chłodnice wodne; 11) przepływomierz gazu poreakcyjnego; TC – termopary; A – analiza; G – gazomierz; K – kondensat; M – manometr

### Metodyka oszacowania wielkości niepewności granicznej stałej szybkości reakcji konwersji metanu

W celu wyliczenia wielkości niepewności na podstawie równania (3), konieczne jest dysponowanie znajomością niepewności towarzyszących wielkościom bezpośrednio mierzonym w eksperymencie oraz ich wpływem na wynik końcowy.

W trakcie pomiaru mierzy się następujące wielkości:

1.  $C_{CH_4 \text{ wylot}}, CO, CO_2$  – stężenie metanu (na wylocie), monotlenku węgla i ditlenku węgla, %. Znajomość stężeń: metanu na wylocie oraz tlenków węgla umożliwia obliczenie ilości przereagowanego metanu (ditlenek węgla pojawia się w wyniku ubocznej reakcji konwersji części powstałego monotlenku węgla z parą wodną). Gazy opuszczające każdy kanał, po wykropleniu pary wodnej, poddawane są analizie chromatograficznej (chromatograf SRI 310 wyposażony w metanizer i detektor płomieniowo-jonizacyjny FID). Niepewność graniczna oznaczeń:  $CO - 0,08\%_{\text{bzwzgl.}}$ ,  $CH_4 - 0,4\%_{\text{bzwzgl.}}$ ,  $CO_2 - 0,2\%_{\text{bzwzgl.}}$
2.  $V$  – przepływ mieszaniny reakcyjnej (gazu suchego),  $dm^3/h$ , który wyznaczany jest przez pomiar czasu  $\tau$ , s przepływu gazu przez biuretę o objętości  $25 \text{ cm}^3$  (metoda pęcherzykowa) – na ogół jest to ok. 18 s.

$$V [dm^3 \cdot h^{-1}] = \frac{V_{\text{biurety}} [cm^3]}{\tau [s]} \cdot \frac{0,001}{3600} = \frac{V_{\text{biurety}} [cm^3]}{\tau [s]} \cdot 3,6 \quad (4)$$

W związku z tym graniczna niepewność pomiaru szybkości objętościowej opisana będzie następującym wzorem:

$$\Delta V = \left( \left| \frac{\partial V}{\partial V_b} \right| \Delta V_b + \left| \frac{\partial V}{\partial \tau} \right| \Delta \tau \right) \cdot 3,6 = \left( \frac{1}{\tau} \cdot \Delta V_b + \frac{V_b}{\tau^2} \cdot \Delta \tau \right) \cdot 3,6 \quad (5)$$

Wartość niepewności odczytu ( $\Delta V_b$ ) biurety przyjęto  $0,1 \text{ cm}^3$  (zakładając, że z taką dokładnością oko wychwytuje przekroczenie

działki biurety przez błonkę pęcherzyka), zaś niepewność ( $\Delta \tau$ ) pomiaru czasu  $0,1 \text{ s}$ . Wobec tego graniczna niepewność pomiaru szybkości objętościowej przepływu została oszacowana dla czasu 18 s następująco:

$$\Delta V = [1/18 \cdot 0,1 + 25/(18)^2 \cdot 0,1] \cdot 3,6 = 0,0133, dm^3/h \quad (5)$$

3.  $m_{\text{kat}}$  – masa katalizatora, g; graniczna niepewność pomiaru wynosi  $0,5 \text{ mg}$
4.  $t_o$  – temperatura otoczenia (do przeliczenia szybkości objętościowej), °C; z niepewnością graniczną  $0,5^\circ C$
5.  $p_a$  – ciśnienie atmosferyczne (do przeliczenia szybkości objętościowej), mmHg; niepewność odczytu ciśnienia z barometru  $0,5 \text{ mmHg}$
6.  $p_r$  – ciśnienie procesu, MPa; niepewność odczytu wynosi  $0,04 \text{ MPa}$  (zakres manometru  $4 \text{ MPa}$ , klasa 1%)
7.  $t_r$  – temperatura złoża katalicznego w reaktorze, °C; (termopara z miernikiem EMT 100-K), dokładność przyrządu:  $\pm 0,15\%$  zakresu  $\pm 1$  cyfra, co przy zakresie  $-100 \div 1200^\circ C$  oznacza wartość niepewności granicznej  $2,95^\circ C$  (po zaokrągleniu przyjęto  $3^\circ C$ )
8. Do reaktora podawany jest też strumień pary wodnej,  $400 \text{ g/h}$  mierzony jako objętość wykroplonej wody w cylindrze miarowym z podziałką co  $5 \text{ cm}^3$ , czas (ok. 1 godziny) mierzono stoperem, a następnie dzielono uzyskane wielkości. Niepewność graniczną pomiaru objętości przyjęto  $2,5 \text{ cm}^3$  (masa =  $2,5 \text{ g}$ ), zaś pomiaru czasu  $1 \text{ s} = 1/3600 \text{ h}$ . Wobec tego niepewność pomiaru strumienia pary wodnej można wyznaczyć korzystając z poniższego równania:

$$\Delta s = \left| \frac{\partial s}{\partial V} \right| \Delta V + \left| \frac{\partial s}{\partial \tau} \right| \Delta \tau = \frac{1}{\tau} \Delta V + \frac{V}{\tau^2} \Delta \tau = 1 \cdot 2,5 + \frac{400}{1} \cdot \frac{1}{3600} \approx 2,5 \text{ g/h} \quad (6)$$

Do wyznaczania niepewności złożonej wyznaczania stałej szybkości reakcji można wykorzystać równanie różniczkowe (3) w odniesieniu do równania (2). Jednak w praktyce obliczenia prowadzi się wieloetapowo korzystając z arkusza MS EXCEL™. W związku z tym pochodne cząstkowe w równaniu (3) obliczono numerycznie przez wyznaczenie wartości pochodnych  $\delta k / \delta x_i$  w punkcie pomiaru  $x_i$  wg wzoru (7), gdzie  $x_i$  to parametry mierzone, a  $\Delta x_i$  wprowadzone do rachunkowej procedury obliczeń stałej szybkości reakcji niewielkie odchylenie parametru mierzonego:

$$\frac{\partial k}{\partial x_i} = \frac{k_{x_1, x_2, \dots, x_i + \Delta x_i} - k_{x_1, x_2, \dots, x_i - \Delta x_i}}{2 \Delta x_i} \quad (7)$$

### Wyniki

Na podstawie równania (7) oszacowano składowe niepewności graniczne wyznaczania stałej szybkości reakcji  $k$  katalizatora w reakcji parowego reformingu metanu wynikające z niepewności pomiaru parametrów mierzonych. Wyniki (po przeliczeniu niepewności granicznych na standardowe) zamieszczono w Tabelcy 2 w wierszach sygnowanych jako  $\Delta k$ . W przedostatniej kolumnie przedstawiono bezwzględną niepewność złożoną stałej  $k$  wg równania (2); w ostatniej kolumnie podano niepewność względną.

Z Tabelcy 2 wynika, że największy wkład w niepewność wyniku końcowego ma niepewność pomiaru stężenia ditlenku węgla (ponad połowa niepewności sumarycznej) i – co trochę zaskakuje – dokładność manometru pokazującego ciśnienie w reaktorze. Duża niepewność graniczna pomiaru stężenia monotlenku węgla w stosunku do wartości pomiaru ( $\Delta C_{CO} = 0,08\%_{\text{bzwzgl.}}$  wobec  $C_{CO} = 0,02$  i  $0,1\%_{\text{bzwzgl.}}$ ) nie ma tak dużego wpływu na dokładność pomiaru, jak niepewność pomiaru stężenia  $CO_2$ ; z tego względu, że na wartość wyniku wymienione wielkości wpływają sumarycznie, a wpływ znacznie większej wartości  $CO_2$  jest dominujący.

Przykładowy zestaw bezpośrednich danych z pomiaru aktywności katalizatora konwersji metanu (pomiar 1 i 2), oraz wartości składowych niepewności standardowych wyznaczania stałej aktywności związanych z ich pomiarem ( $\Delta k$ )

i =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
x (zmienna)	m, g	tr, °C	P, MPa	H <sub>2</sub> O, g/h	V <sub>gaz</sub> , dm <sup>3</sup> /h	Skład gazu suchego, % CO   CH <sub>4</sub>   CO <sub>2</sub>			p atm mm Hg	t otocz °C	k, Ndm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /g·h·MPa	niepewność względna
pomiar 1.	0,396	403	2,48	400	39,5	0,02	87,68	1,96	753	28	6,73	
$\Delta k_{(xi)}$	8,5E-03		6,3E-02	1,4E-02	5,4E-04	9,7E-02	3,5E-03	2,4E-01	1,1E-03	2,7E-03	0,27	4,0%
pomiar 2.	0,396	454	2,45	400	39,3	0,1	75,26	4,67	753	26	10,13	
$\Delta k_{(xi)}$	7,4E-03		9,5E-02	1,1E-02	1,4E-03	3,5E-02	1,0E-02	2,9E-01	2,7E-03	6,8E-03	0,31	3,0%

m – masa katalizatora, tr – temperatura reakcji, P – ciśnienie w reaktorze, H<sub>2</sub>O – strumień pary wodnej, V gaz – objętość mieszaniny gazowej podawanej do reaktora, p atm – ciśnienie atmosferyczne, t otocz. – temperatura otoczenia, k – stała szybkości reakcji,  $\Delta k_{(xi)}$  – niepewność standardowa wyznaczania stałej szybkości konwersji wynikająca z niepewności pomiaru zmiennej (i),  $\Delta k_{(xi)} = |\delta k \delta x_i| \cdot \Delta x_i / \sqrt{3}$ ,  $\Delta x_i$  – niepewność graniczna pomiaru zmiennej (i)

### Podsumowanie

Z danych przedstawionych w Tablicy 2 wynika, że pomiary aktywności katalizatorów konwersji metanu w INS dokonywane są ze względną niepewnością standardową ok. 4–7%. Zaskakująco duży okazuje się błąd związany z pomiarem ciśnienia w reaktorze. Zamiana manometru klasy 1% na dokładniejszy może istotnie poprawić dokładność pomiarów. Nie jest zaskakujący duży udział niepewności pomiaru składu gazów w niepewności oceny aktywności, ale dominująca jest niepewność pomiaru koncentracji ditlenku węgla w gazie na wylocie z reaktora.

### Literatura

- Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani: *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Copyright © 2010 by American Institute of Chemical Engineers. s. 24.
- Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik, Główny Urząd Miar, Warszawa 1999.
- Hyk W., Stojek Z.: *Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym*. Wyd. Chemii UW, Warszawa 2010.
- Kubiaczyk A.: *Określanie niepewności pomiarów* (poradnik do Laboratorium Fizyki). PW, Warszawa 2013; [http://www.if.pw.edu.pl/~labfiz1/p/cmsimple-2\\_4/1instrukcje\\_pdf/ONP%20-%20poradnik.pdf](http://www.if.pw.edu.pl/~labfiz1/p/cmsimple-2_4/1instrukcje_pdf/ONP%20-%20poradnik.pdf) (sierpień 2015).
- Burnus P.: *Analiza błędów i niepewności wyników pomiarowych*. AGH, Kraków 2010; [http://www.kmet.agh.edu.pl/wp-content/uploads/dyd\\_eit/cw\\_02\\_teorii.pdf](http://www.kmet.agh.edu.pl/wp-content/uploads/dyd_eit/cw_02_teorii.pdf) (sierpień 2015).
- Taylor J.R.: *Wstęp do analizy błędów pomiarowych*. PWN, Warszawa 1999, s. 99, 179.

- Gołębiowski A., Stolecki K.: *Differential Reaktor für kinetische untersuchungen Reaktionen*. Chemische Technik 1977, **29**, 8, 454.
- Gołębiowski A., Stolecki K., Hryniewicz I.: *Metoda pomiarów aktywności katalizatorów konwersji metanu w 4-kanalowym reaktorze typu Tiomkina*. Chemik 1998, **51**, 1, 14.

(Otrzymano – 01.06.2016 r.)

\*Dr Janusz KRUK ukończył studia na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (1974); pracę doktorską pt. „Model równowagi chemicznej i fazowej w układzie Ca-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O” obronił na Politechnice Wrocławskiej (2004). Pracuje jako adiunkt w Instytucie Nawozów Sztucznych w Zakładzie Katalizatorów.

e-mail: janusz.kruk@ins.pulawy.pl ; tel. 81 473 14 47

Dr Kamila MICHALSKA ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii-Curie- Skłodowskiej w Lublinie (2006). W 2008 r. ukończyła podyplomowe studium na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. W 2015 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii UMCS. Od 2006 r. pracuje w Instytucie Nowych Syntezy Chemicznych Puławy na stanowisku specjalisty naukowo-badawczego w Zakładzie Katalizatorów w Laboratorium Wysokich Ciśnień, gdzie zajmuje się badaniem katalitycznych właściwości katalizatorów. Specjalność: kataliza stosowana.

## Aktualności z firm

### News from the Companies

Dokończenie ze strony 425

#### PLAST-BOX zwiększył zysk o 55%

Spółka Plast-Box, jeden z najnowocześniejszych producentów opakowań z tworzyw sztucznych, opublikowała niezauważone, wstępne wyniki skonsolidowane za pierwsze półrocze 2016 r.

Narastająco, po sześciu miesiącach grupa kapitałowa Plast-Box SA zanotowała 76,3 mln PLN przychodów, co oznacza wzrost

rok do roku o 4,3%. EBITDA wypracowana w tym czasie wynosi 11,3 mln PLN – wzrost o 1,1%. W ciągu półrocza 2016 r. grupa Plast-Box osiągnęła zysk netto wartości niemal 5,5 mln PLN. Przekłada się to na wzrost w porównaniu do roku ubiegłego o 55,2%. Marża EBITA wyniosła 14,8%, a marża zysku netto 7,2%. (kk)

(<http://www.opakowania.plast-box.com/>, 21.07.2016)

Dokończenie na stronie 444