

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **241342**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429641**

(22) Data zgłoszenia: **16.04.2019**

(51) Int.Cl.

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania cienkiej warstwy katalizatora na wypełnieniach strukturalnych reaktorów do metanizacji CO₂**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.10.2020 BUP 22/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

12.09.2022 WUP 37/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JACEK TYCZKOWSKI, Łódź, PL

HANNA KIERZKOWSKA-PAWLAK, Łódź, PL

RYSZARD KAPICA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzech. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 241342 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cienkiej warstwy katalizatora na wypełnieniach strukturalnych reaktorów do metanizacji CO₂, zwłaszcza wypełnieniach, jak drobne siatki metaliczne, płytki o odpowiednio zaprojektowanych kształtach.

Szczególnie istotnym problemem w ostatnich czasach jest zagospodarowanie CO₂ poprzez jego konwersję w kierunku użytecznych produktów, takich jak na przykład metan (czasopisma RSC Advances, 2018, 8(14), s. 7651–7669 oraz Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81, s. 433–446). Wiele uwagi poświęca się poszukiwaniu odpowiednich katalizatorów tej konwersji oraz projektowaniu reaktorów dla tego procesu.

W reakcji metanizacji CO₂ najczęściej stosuje się katalizatory na bazie niklu, naniesione na tlenkowe nośniki, takie jak Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, CeO₂. Wadą katalizatorów niklowych, mimo niskich kosztów wytwarzania, jest ich niewielka odporność na zawęglanie i wysoką temperaturę, co prowadzi do dezaktywacji katalizatora.

Innymi stosowanymi metalami tworzącymi fazę aktywną katalizatorów w reakcji metanizacji są ruten, kobalt, żelazo, rod (czasopisma Green Chemistry, 2015, 17(5), s. 2647–2663 oraz Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(4), s. 553–565).

Z opisu zgłoszenia patentowego WO 2018054963 A1 jest znany sposób wytwarzania warstw zawierających nanokryształy kobaltu na nośniku ZnO metodą impregnacji w złożu fluidalnym nośnika.

Wymienione układy katalityczne wytwarzane były konwencjonalnymi metodami nanoszenia z rozтворów wodnych lub niewodnych (metody zol-żel, impregnacyjne oraz współstrącania), a następnie poddawane były procesowi kalcynacji i aktywacji (czasopismo Energy & Fuels, 2016, 30(11), s. 8815–8831). Żadna z tych metod nie jest jednak w stanie zapewnić uzyskania bardzo cienkich warstw katalitycznych na dowolnym podłożu.

Do procesu metanizacji CO₂ stosuje się różne konstrukcje reaktorów katalitycznych. Najbardziej znane są reaktory katalityczne ze złożem stałym lub fluidalnym, w których katalizator występuje w formie usypowej (na przykład czasopismo ChemBioEng Reviews, 2016, 3(6), s. 266–275).

Jednocześnie poszukuje się nowych rozwiązań, w których reakcję metanizacji CO₂ prowadzi w reaktorach strukturalnych, w których katalizator jest nałożony na wypełnienie strukturalne mające postać pian, drobnych siatek, elementów monolitycznych, bądź innych nieusypowych form, jak na przykład odpowiednio ukształtowanych krótkokanałowych płytek (na przykład czasopismo Fuel, 2016, 166, s. 276–296).

Znane są już sposoby wytwarzania warstw katalitycznych do metanizacji CO₂ na metalicznych monolitach i strukturach krótkokanałowych metodą mokrej impregnacji (czasopisma Catalysis Today, 2016, 273, s. 234–243; Journal of CO₂ Utilization, 2018, 24, s. 210–219), czy też na metalicznych pianach mokrą metodą trawienia chemicznego (czasopismo AIChE Journal, 2015, 61(12), s. 4323–4331).

Z opisu patentowego US4491564 (A) znany jest z kolei sposób wytwarzania warstw katalitycznych zawierających jako fazę aktywną nikiel Raney'a na metalowych siatkach lub perforowanych elementach metalowych wykonanych ze stopu niklu z Mo, Ti, Ru, Ta, poddanych uprzednio procesowi nanoszenia glinowego nośnika i kalcynacji. Grubość tak wytworzonych warstw (nośnik i faza aktywna) wynosiła powyżej 100 µm.

Opisane metody nie dają możliwości wytworzenia bardzo cienkich warstw katalitycznych. Otrzymane tymi metodami warstwy katalizatora miały grubość dużo powyżej 1 µm (na ogół grubość wynosiła kilkadziesiąt mikrometrów), co nie jest bez znaczenia dla geometrii wypełnienia.

Znane jest także zastosowanie zimnej plazmy do modyfikacji powierzchni katalizatorów wytwarzanych tradycyjnie na usypowych nośnikach, stosowanych do metanizacji CO₂ (czasopismo Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41, s. 96–101).

W opisie patentowym PL 217586 ujawniono sposób wytwarzania cienkiej warstwy materiału katalitycznego na podłożach z materiału przewodzącego prąd elektryczny, zwłaszcza na siatkach metalowych stosowanych jako wypełnienie reaktorów strukturalnych do usuwania szkodliwych lotnych związków chemicznych z gazów odlotowych, w drodze polimeryzacji plazmowej. Sposób ten polega na poddaniu podłoża, na którym ma być wytworzona warstwa, obróbce wstępnej w drodze kalcynacji w temperaturze 900–1000°C w czasie 24–48 godzin, następnie umieszczeniu podłoża w niskociśnieniowym reaktorze plazmowym na elektrodzie „gorącej” lub jako elektrodę „gorącą” tego reaktora i nakładaniu warstwy katalitycznej za pomocą niskociśnieniowej, nierównowagowej plazmy generowanej przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości akustycznej, korzystnie 20–40 kHz lub o częstotliwości radiowej korzystnie 13,56 MHz w gazie roboczym stanowiącym mieszaninę gazu inertnego i gazowego

nośnika tlenu, o przepływającym z szybkością co najmniej co najmniej $0,1 \text{ cm}^3/\text{minutę}$, w obecności pary prekursora podawanej z szybkością co najmniej $0,01 \text{ cm}^3/\text{minutę}$, w temperaturze od pokojowej do 200°C , przy całkowitym ciśnieniu początkowym mieszaniny reakcyjnej $8,0\text{--}20,0 \text{ Pa}$ oraz temperaturze elektrody „gorącej” od pokojowej do 350°C . Jako gaz inertyny stosuje się argon, hel lub azot, jako gazowy nośnik tlenu stosuje się tlen, ditlenek węgla lub ditlenek azotu, natomiast jako prekursory stosuje się pary związków metaloorganicznych metali, takich jak kobalt, miedź, nikiel, żelazo, tytan, wanad, chrom, cynk, platyna lub rod.

Sposób wytwarzania cienkiej warstwy katalizatora na wypełnieniach strukturalnych reaktorów do metanizacji CO_2 , polegający na umieszczeniu tego wypełnienia, ewentualnie poddanego uprzednio termicznej obróbce wstępnej w temperaturze $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ w czasie do 48 godzin, w niskociśnieniowym reaktorze plazmowym, w którym nakłada się na to wypełnienie warstwę katalityczną za pomocą niskociśnieniowej, nierównowagowej plazmy generowanej przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości radiowej $13,56 \text{ MHz}$ w mieszaninie inertywnego gazu roboczego i par dikarbylocyklopentadienu kobaltu jako metaloorganicznego prekursora, z wykorzystaniem procesu kalcynacji, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że przed nałożeniem warstwy katalitycznej wypełnienie umieszczone w niskociśnieniowym reaktorze plazmowym poddaje się trawieniu za pomocą niskociśnieniowej, nierównowagowej plazmy generowanej w temperaturze pokojowej w wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości radiowej $13,56 \text{ MHz}$ w inertywnym gazie roboczym w postaci czystego argonu przepływającym z szybkością $0,5\text{--}2,0$ normalnych $\text{cm}^3/\text{minutę}$, przy ciśnieniu w komorze reaktora plazmowego $1,0\text{--}10,0 \text{ Pa}$, gęstości mocy wyładowania $600\text{--}1500 \text{ kW/m}^3$ w czasie $5\text{--}30$ minut. Nakładanie warstwy katalitycznej na wypełnienie prowadzi się natychmiast po zakończeniu jego trawienia, przy użyciu takiej samej plazmy, przy prędkości przepływu par kompleksu kobaltu $0,02\text{--}0,2$ normalnych $\text{cm}^3/\text{minutę}$ oraz przy prędkości przepływu gazu roboczego $0,5\text{--}2,0$ normalnych $\text{cm}^3/\text{minutę}$, przy ciśnieniu w komorze reaktora plazmowego $1,0\text{--}10,0 \text{ Pa}$, w czasie $15\text{--}120$ minut i przy gęstości mocy wyładowania $60\text{--}600 \text{ kW/m}^3$, po czym wypełnienie z nałożoną warstwą katalityczną, po wyjęciu z reaktora plazmowego, poddaje się kalcynacji w atmosferze gazu obojętnego bez dostępu tlenu i pary wodnej, w temperaturze $400\text{--}600^\circ\text{C}$ w czasie co najmniej 15 minut przy szybkości przepływu gazu obojętnego do $10 \text{ dm}^3/\text{minutę}$. Proces kalcynacji wypełnienia z naniesioną warstwą katalityczną prowadzi się korzystnie w argonie lub azocie o czystości nie mniejszej niż $99,999\%$.

Warstwy katalityczne nałożone na podłoża strukturalne charakteryzują się grubością nieprzekraczającą $1\text{--}2 \mu\text{m}$ i zbudowane są z tlenku kobaltu II (CoO) oraz matrycy węglowodorowej. Proces kalcynacji prowadzony w atmosferze gazu obojętnego bez obecności nawet śladowych ilości tlenu i pary wodnej powoduje przekształcenie matrycy węglowodorowej w matrycę grafitopodobną (węgiel sp^2) oraz ustabilizowanie struktury CoO , co zapewnia wysoką stałą aktywność katalityczną i jej stabilność w czasie procesu metanizacji CO_2 . Prowadzenie procesu kalcynacji w obecności tlenu i pary wodnej powoduje przekształcenie struktury tlenku kobaltu w spinel kobaltowy (CO_3O_4), który jest nieaktywny jako katalizator w procesie metanizacji CO_2 . Aby wytworzona warstwa katalityczna zawierająca CoO i węgiel grafitopodobny nie ulegała odwarstwianiu od podłoża i kruszeniu się, konieczne jest przeprowadzenie procesu plazmowego trawienia podłoża przed nakładaniem warstwy.

Proces wytwarzania cienkich warstw katalizatora sposobem według wynalazku nie powoduje żadnych zmian geometrii wypełnienia strukturalnego, co zapewnia dokładne zachowanie zaprojektowanej struktury wypełnienia z charakteryzującymi ją optymalnymi wartościami oporów przepływu oraz współczynnikami transportu masy i ciepła. Sposobem według wynalazku nakłada się warstwy katalityczne na podłoża strukturalne o dowolnej geometrii.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1a, 1b i 1c przedstawiają wykresy zależności konwersji CO_2 oraz selektywności wytwarzania metanu z mieszaniny CO_2 i H_2 przy zastosowaniu cienkiej warstwy katalizatora wytwarzanej sposobem według wynalazku, odpowiednio na siatce ze stali żaroodpornej (fig. 1a), na taśmie ze stali żaroodpornej (fig. 1b) oraz na drobnej siatce ze stali nierdzewnej (fig. 1c).

Przykład 1

Siatkę metalową dzianą z drutu o średnicy $0,11 \text{ mm}$ i liczbie oczek 24×20 na cal, wykonaną ze stali żaroodpornej typu FeCrAl , poddano wstępnej obróbce termicznej w piecu muflowym w temperaturze 900°C przez okres 48 godzin w atmosferze powietrza. Tak przygotowaną siatkę umieszczono w elektrodowym niskociśnieniowym reaktorze plazmowym i poddano ją trawieniu w plazmie generowanej

w temperaturze pokojowej w wyładowaniu RF 13,56 MHz w argonie przepływającym z szybkością 1,0 normalny $\text{cm}^3/\text{minutę}$, przy ciśnieniu 4,5 Pa, stosując gęstość mocy $640 \text{ kW}/\text{m}^3$ i czas obróbki równy 5 minut, po czym nakładano na siatkę, natychmiast po zakończeniu jej trawienia, warstwę katalityczną za pomocą plazmy generowanej w wyładowaniu RF 13,56 MHz w temperaturze pokojowej, w obecności mieszaniny par dikarbonylocyklopentadienu kobaltu ($\text{CpCo}(\text{CO})_2$) przepływających z szybkością 0,083 normalne $\text{cm}^3/\text{minutę}$ oraz czystego argonu przepływającego z szybkością 0,71 normalnych $\text{cm}^3/\text{minutę}$. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło około 4,0 Pa, natomiast zastosowana gęstość mocy wynosiła $380 \text{ kW}/\text{m}^3$. Proces nakładania prowadzono po 60 minut na każdej z dwóch stron siatki. Siatkę z nałożoną warstwą katalityczną poddano następnie kalcynacji w kwarcowym piecu rurowym przez okres 0,5 godziny w temperaturze 500°C w atmosferze argonu o czystości 99,999% przepływającego z szybkością około $1 \text{ dm}^3/\text{minutę}$. Działanie katalityczne tak przygotowanego wypełnienia strukturalnego (o geometrycznej powierzchni $A = 55 \text{ cm}^2$) testowano w reaktorze bezgradientowym, stosując następujące warunki procesu: $v_G = 25$ normalnych $\text{cm}^3/\text{minutę}$, $T = 400^\circ\text{C}$, $P = 1000 \text{ hPa}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4 \text{ mol/mol}$. Katalizator naniesiony na siatkę wykazał dużą aktywność oraz stabilność w reakcji tworzenia metanu (fig. 1a).

P r z y k ł a d 2

Taśmę metalową o grubości 0,2 mm, szerokości 0,8 cm i długości 5,6 cm, wykonaną ze stali żaroodpornej typu FeCrAl poddano wstępnej obróbce termicznej w piecu muflowym w temperaturze 900°C przez okres 48 godzin w atmosferze powietrza. Tak przygotowaną taśmę umieszczono w elektrodowym niskociśnieniowym reaktorze plazmowym i poddano ją trawieniu w plazmie generowanej w temperaturze pokojowej w wyładowaniu RF 13,56 MHz w argonie przepływającym z szybkością 1,0 normalny $\text{cm}^3/\text{minutę}$, przy ciśnieniu 4,5 Pa, stosując gęstość mocy $640 \text{ kW}/\text{m}^3$ i czas obróbki równy 5 minut, po czym nakładano na siatkę, natychmiast po zakończeniu jej trawienia, warstwę katalityczną za pomocą plazmy generowanej w wyładowaniu RF 13,56 MHz w temperaturze pokojowej, w obecności par $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ przepływających z szybkością 0,083 normalne $\text{cm}^3/\text{minutę}$ oraz czystego argonu przepływającego z szybkością 0,71 normalnych $\text{cm}^3/\text{minutę}$. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło około 4,0 Pa, natomiast zastosowana gęstość mocy wynosiła $380 \text{ kW}/\text{m}^3$. Proces nakładania prowadzono po 60 minut na każdej z dwóch stron taśmy. Następnie taśmę z nałożoną warstwą poddano kalcynacji w kwarcowym piecu rurowym przez okres 0,5 godziny w temperaturze 500°C w atmosferze argonu (o czystości 99,999%) przepływającego z szybkością około $1 \text{ dm}^3/\text{minutę}$. Taśmę uformowano w luźny rulon o zewnętrznej średnicy około 1,0 cm i wysokości 0,8 cm.

Działanie katalityczne tak przygotowanego wypełnienia strukturalnego (7 rulonów o łącznej geometrycznej powierzchni $A = 67 \text{ cm}^2$) testowano w reaktorze bezgradientowym, stosując następujące warunki procesu: $v_G = 25$ normalnych $\text{cm}^3/\text{minutę}$, $T = 400^\circ\text{C}$, $P = 1000 \text{ hPa}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4 \text{ mol/mol}$. Katalizator naniesiony na taśmę wykazał dużą aktywność oraz stabilność w czasie w reakcji tworzenia metanu (fig. 1b).

P r z y k ł a d 3

Siatkę metalową wykonaną z drutu o średnicy 0,025 mm i liczbie oczek 500×500 na cal, wykonaną ze stali nierdzewnej typu 304, bez żadnej wstępnej obróbki umieszczono w elektrodowym reaktorze plazmowym i poddano ją trawieniu w plazmie generowanej w temperaturze pokojowej w wyładowaniu RF 13,56 MHz w argonie przepływającym z szybkością 1 normalnego $\text{cm}^3/\text{minutę}$, przy ciśnieniu 4,5 Pa, stosując gęstość mocy $950 \text{ kW}/\text{m}^3$ i czas obróbki równy 15 minut, po czym nakładano na siatkę, natychmiast po zakończeniu jej trawienia, warstwę katalityczną przy użyciu plazmy generowanej w wyładowaniu RF 13,56 MHz w temperaturze pokojowej, w obecności mieszaniny par dikarbonylocyklopentadienu kobaltu ($\text{CpCo}(\text{CO})_2$) przepływających z szybkością 0,083 normalne $\text{cm}^3/\text{minutę}$ oraz czystego argonu przepływającego z szybkością 1 normalnego $\text{cm}^3/\text{minutę}$. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło około 4,8 Pa, natomiast zastosowana gęstość mocy wynosiła $380 \text{ kW}/\text{m}^3$. Proces nakładania prowadzono po 60 minut na każdej z dwóch stron siatki. Siatkę z nałożoną warstwą katalityczną poddano następnie kalcynacji w kwarcowym piecu rurowym przez okres 0,5 godziny w temperaturze 500°C w atmosferze argonu o czystości 99,999% przepływającego z szybkością około $1 \text{ dm}^3/\text{minutę}$.

Działanie katalityczne tak przygotowanego wypełnienia strukturalnego (o geometrycznej powierzchni $A = 40 \text{ cm}^2$) testowano w reaktorze bezgradientowym, stosując następujące warunki procesu: $v_G = 25$ normalnych $\text{cm}^3/\text{minutę}$, $T = 400^\circ\text{C}$, $P = 1000 \text{ hPa}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4 \text{ mol/mol}$. Katalizator naniesiony na siatkę wykazał bardzo dużą aktywność oraz stabilność w czasie w reakcji tworzenia metanu (fig. 1c).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cienkiej warstwy katalizatora na wypełnieniach strukturalnych reaktorów do metanizacji CO₂, polegający na umieszczeniu tego wypełnienia, ewentualnie poddanego uprzednio termicznej obróbce wstępnej w temperaturze 900–1000°C w czasie do 48 godzin, w niskociśnieniowym reaktorze plazmowym, w którym nakłada się na to wypełnienie warstwę katalityczną za pomocą niskociśnieniowej, nierównowagowej plazmy generowanej przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości radiowej 13,56 MHz w mieszaninie inertnego gazu roboczego i par dikarboxylocyklopentadienu kobaltu jako metaloorganicznego prekursora, z wykorzystaniem procesu kalcynacji, **znamienny tym**, że przed nałożeniem warstwy katalitycznej wypełnienie umieszczone w niskociśnieniowym reaktorze plazmowym poddaje się trawieniu za pomocą niskociśnieniowej, nierównowagowej plazmy generowanej w temperaturze pokojowej w wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości radiowej 13,56 MHz w inertnym gazie roboczym w postaci czystego argonu przepływającym z szybkością 0,5–2,0 normalnych cm³/minutę, przy ciśnieniu w komorze reaktora plazmowego 1,0–10,0 Pa, gęstości mocy wyładowania 600–1500 kW/m³ w czasie 5–30 minut, po czym natychmiast po zakończeniu trawienia wypełnienia nakłada się na to wypełnienie warstwę katalityczną przy użyciu takiej samej plazmy, przy prędkości przepływu par kompleksu kobaltu 0,02–0,2 normalnych cm³/minutę oraz przy prędkości przepływu gazu roboczego 0,5–2,0 normalnych cm³/minutę, przy ciśnieniu w komorze reaktora plazmowego 1,0–10,0 Pa, w czasie 15–120 minut i przy gęstości mocy wyładowania 60–600 kW/m³, po czym wypełnienie z nałożoną warstwą katalityczną po wyjęciu z reaktora plazmowego poddaje się kalcynacji w atmosferze gazu obojętnego bez dostępu tlenu i pary wodnej, w temperaturze 400–600°C w czasie co najmniej 15 minut przy szybkości przepływu gazu obojętnego do 10 dm³/minutę.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces kalcynacji wypełnienia z naniesioną warstwą katalityczną prowadzi się korzystnie w argonie lub azocie o czystości nie mniejszej niż 99,999%.

Rysunki

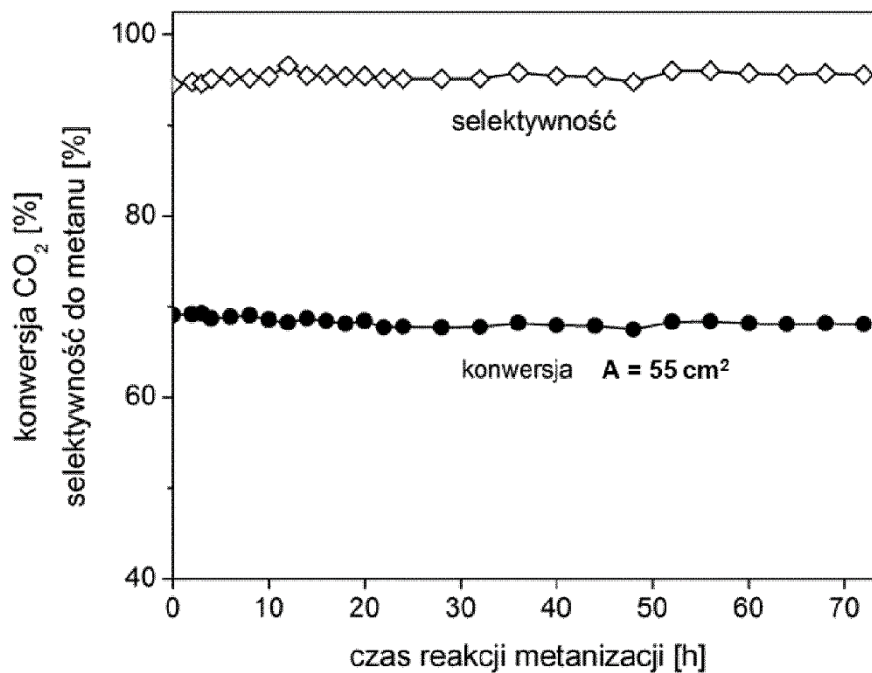


fig. 1a

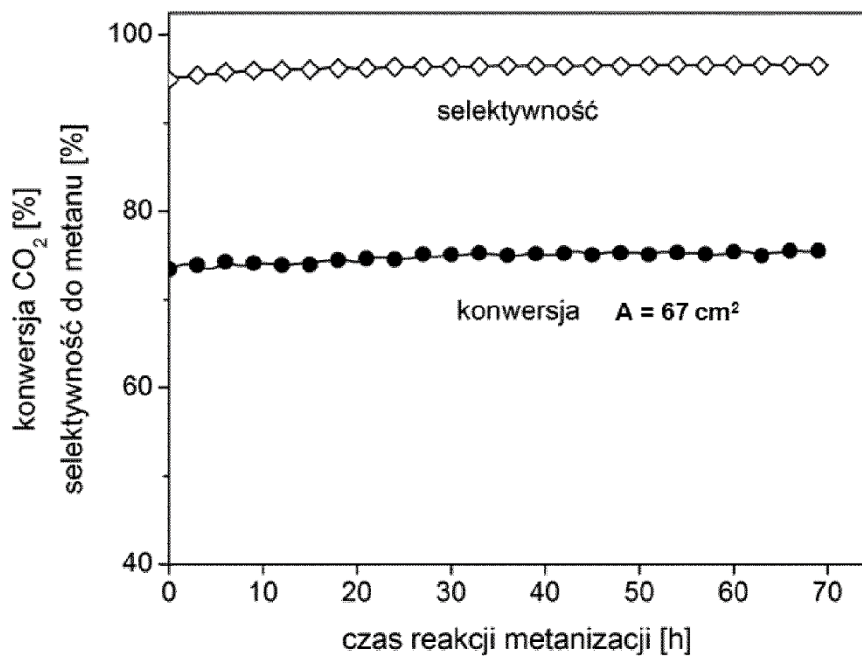


fig. 1b

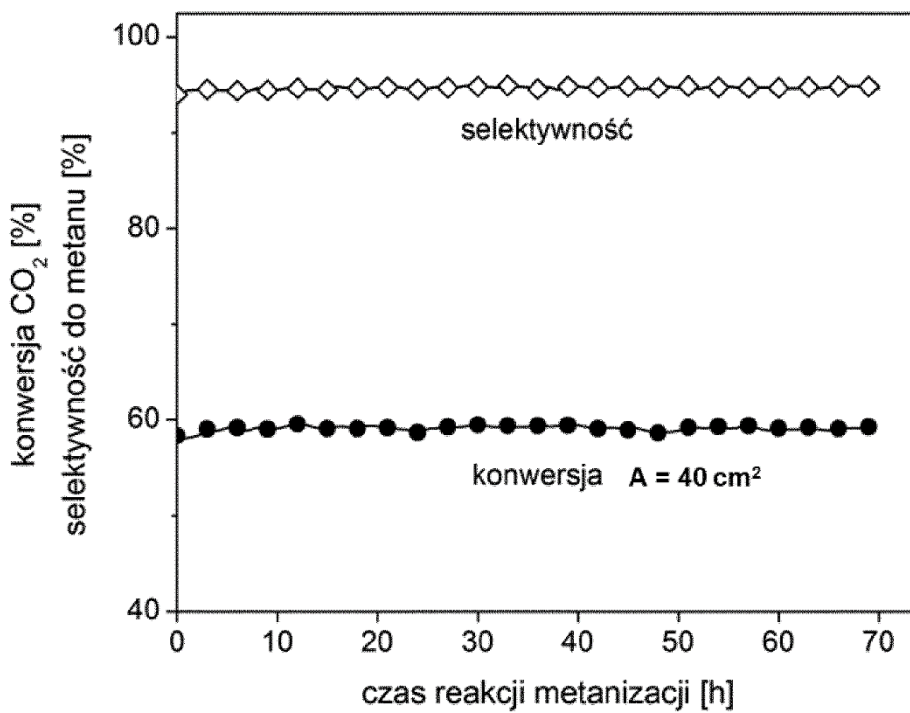


fig. 1c