

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238451**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428477**

(51) Int.Cl.
C10L 3/08 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **31.12.2018**

(54) **Sposób integracji cieplnej syntezy gazu naturalnego z modułem usuwania CO₂**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.07.2020 BUP 15/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

23.08.2021 WUP 21/21

(73) Uprawniony z patentu:

**TAURON WYTWARZANIE SPÓŁKA AKCYJNA,
Jaworzno, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**LUCYNA WIĘCŁAW SOLNY, Chorzów, PL
ALEKSANDER KRÓTKI, Olza, PL
ADAM TATARCZUK, Zabrze, PL
ALEKSANDER SOBOLEWSKI, Zabrze, PL
ANDRZEJ WILK, Gliwice, PL
TOMASZ SPIETZ, Wojkowice, PL
TADEUSZ CHWOŁA, Zabrze, PL
MARCIN STEC, Gliwice, PL
KRZYSZTOF JASTRZĄB, Bytom, PL
SZYMON DOBRAS, Rodaki, PL
MARCIN LISZKA, Przyszowice, PL
TOMASZ MALIK, Chorzów, PL
JANUSZ ZDEB, Orzesze, PL
WOJCIECH SMÓŁKA, Trzebinia, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Janusz Tchórz

PL 238451 B1

Opis wynalazku

Przedmiot wynalazku

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu integracji cieplnej procesu magazynowania energii w postaci syntetycznego gazu naturalnego z procesem usuwania CO₂ metodą absorpcji chemicznej. Sposób według wynalazku przyczynia się do redukcji ilości energii cieplnej, potrzebnej do endotermicznego procesu regeneracji adsorbentu, stanowiącego integralną część procesu usuwania ditlenku węgla z gazów metodą chemicznej absorpcji, gdzie wydzielony ditlenek węgla wykorzystywany jest do zasilania procesu syntezy metanu, w procesie katalitycznej syntezy z ditlenku węgla i wodoru.

Dziedzina wynalazku

Wynalazek dotyczy technologii metanizacji produkującej syntetyczny metan z odseparowanego ze spalin ditlenku węgla metodami absorpcji chemicznej i z użyciem nadmiarowej energii odnawialnej (EOR). Metanizacja jest chemiczną reakcją, w której tlenek węgla i/lub ditlenek węgla jest konwertowany do metanu. Produkcja metanu poprzez reakcję Sabatiera jest dobrze znanym procesem przekształcania ditlenku węgla do przydatnych produktów chemicznych i została odkryta przez Paula Sabatiera i J. B. Sendersena w 1902 r. Jednakże wielkoskalowa produkcja metanu tą metodą nigdy nie została wdrożona na szeroką skalę ze względu na dobrą dostępność i niską cenę gazu ziemnego.

Reakcja Sabatiera jest reakcją wodoru z ditlenkiem węgla zachodzącą przy średniej wysokości temperaturach i ciśnieniu, w obecności metalicznych katalizatorów, prowadzącą do wytworzenia metanu i wody. Gaz produkowany w procesach metanizacji musi spełniać odpowiednie wymagania dla zastosowań w przypadku wykorzystania pojemności gazociągu do magazynowania CH₄ jego właściwości muszą być zbliżone do gazu ziemnego znajdującego się w sieci gazowej. Typowy gaz ziemny zawiera ponad 80% metanu. Pozostałe składniki stanowi etan, propan i butan, które podwyższają wartość opałową gazu w porównaniu do czystego metanu. Z drugiej strony w gazie ziemnym może znajdować się również azot i ditlenek węgla, które obniżają wartość opałową gazu.

Wyprodukowany metan w procesie syntezy katalitycznej może być w prosty sposób przetransportowany i używany w wielu instalacjach w zachodniej i centralnej Europie, jak również pozwala na pewną niezależność od importowanego gazu.

Technologia metanizacji zyskuje ponowne zainteresowanie w ostatnich latach ze względu na zmiany światowej polityki klimatyczno-energetycznej i konieczność opracowania efektywnych metod utylizacji ditlenku węgla oraz magazynowania nadmiarowej energii elektrycznej pochodzącej ze źródeł odnawialnych.

Ponieważ zapotrzebowanie na energię zmienia się w cyklu dobowym, magazynowanie energii umożliwia łatwiejsze i efektywniejsze wykorzystywanie niejednokrotnie nadwyżkowej, wyprodukowanej energii. Magazynowanie energii pomaga utrzymać produkcję energii na stałym poziomie, bez potrzeby dostosowywania jej do chwilowego zapotrzebowania. Z drugiej strony umożliwia również masowe wykorzystywanie odnawialnych źródeł energii, takich jak energia wiatru lub słoneczna, których dostępność ulega gwałtownym zmianom w ciągu doby. Bez akumulacji energii, źródła odnawialne muszą być wspomagane przez konwencjonalne elektrownie, które zaspokajają zapotrzebowanie, podczas zmniejszonej produkcji energii z OZE. Główną motywacją do podjęcia badań jest zatem magazynowanie energii, a konkretnie wciąż niedostateczna liczba jednostek magazynujących nadwyżkową energię, które to najczęściej są elektrowniami szczytowo-pompowymi. Elektrownie szczytowo-pompowe (wg raportu Electric Power Research Institute) w 2011 roku odpowiadały za 99% magazynowanej energii na świecie. Obecny rozmiar rynku magazynowania energii w centralno-wschodniej Europie jest szacowany na 57 GW_{el}, w 2020 r., w oparciu o przewidywaną zdolność przechowywania energii przez Navigant Research i aktualną pojemność magazynową elektrowni szczytowo-pompowych, opublikowaną w raporcie Eurelectric (<http://www.eurelectric.org>). Według prognozy firmy Navigant Research, w ciągu najbliższych kilku lat całkowita pojemność magazynowania energii powinna zanotować wzrost do ok. 84 GW_{el} (raport: "Energy Storage Trends and Opportunities in Emerging Market").

W związku z wciąż postępującymi zmianami klimatycznymi, jak również mając na uwadze obserwowany efekt cieplarniany związany z ciągle wzrastającą emisją ditlenku węgla (CO₂), istnieje nieustannie wzrastające zapotrzebowanie na stałe zmniejszanie emisji tego gazu. Ciągły wzrost emisji powoduje problem utylizacji ditlenku węgla, który z powodzeniem można „wychwycić” z gazów odlotowych procesów spalania paliw konwencjonalnych. Natomiast spośród metod ograniczenia emisji wymienia się metody powodujące: wzrost sprawności wytwarzania energii, zwiększenie produkcji energii odnawialnej i jądrowej, zastosowanie paliw jako medium magazynowania energii, zwiększenie produkcji biopaliw,

biosekwestracji, magazynowania i przetwarzania ditlenku węgla. Zastosowanie pojedynczej technologii utylizacji z pewnością nie doprowadzi do redukcji, bądź nawet stabilizacji emitowanej ilości CO₂, dlatego też główne wysiłki badań nad ograniczaniem emisji ditlenku węgla powinny skoncentrować się na znalezieniu jak największej ilości nowych sposobów jego utylizacji. Celem badań nad utylizacją CO₂ powinno być skuteczne ograniczenie emisji, przy jednoczesnym zachowaniu wskaźników ekonomicznych procesu.

Obecny rynek CO₂ prawdopodobnie rozwinie się wraz z nowymi zastosowaniami ditlenku węgla. Technologia CCU (Carbon Capture and Utilization) pozostaje rozwijającą się alternatywą, mającą istotny potencjał zachęcający do działań związanych z wychwytem CO₂.

Stan techniki

Pionierami w dziedzinie syntezy metanu byli Paul Sabatier i Jean-Baptiste Senderens, którzy w 1902 roku zaobserwowali możliwość otrzymania metanu poprzez syntezę z wodoru i tlenku węgla lub ditlenku węgla w obecności zredukowanego niklu (200–300°C) lub zredukowanego kobaltu (270–300°C). Innym kierunkiem wykorzystania tlenków węgla jako surowców w syntezie paliw jest reakcja Fischera-Tropscha (F-T), gdzie tlenek węgla wykorzystywany jest do produkcji paliw płynnych. Technologia ta miała szerokie zastosowanie w przemyśle do momentu pojawienia się taniej ropy naftowej w latach 50. ubiegłego wieku. Obecnie, ze względu na rosnące ceny ropy naftowej, obniżenie kosztów produkcji paliw przy zastosowaniu syntezy F-T oraz współczesne uwarunkowania dotyczące ochrony środowiska powodują ponowny wzrost zainteresowania tą technologią. Głównymi paliwami produkowanymi w wyniku bezpośredniej reakcji ditlenku węgla z wodorem są metan lub metanol.

Reakcja Sabatiera jest prostą reakcją wodoru z ditlenkiem węgla zachodzącą przy średniej wysokości temperaturach i ciśnieniach w obecności metalicznych katalizatorów prowadzącą do wytworzenia metanu i wody. Reakcję można opisać następującym równaniem:



Zasadniczo w procesach metanizacji zachodzą dodatkowo reakcje uwodornienia CO oraz odwrotna reakcja konwersji parowej tlenku węgla (reverse WGS), a także w pewnym stopniu również reakcja Boudouarda:



Reakcje uwodornienia zarówno tlenku węgla jak i ditlenku węgla są reakcjami silnie egzotermicznymi. W konsekwencji wysokie temperatury limitują stopień konwersji CO, a w szczególności CO₂. Temperatury poniżej 230°C (przy ciśnieniu 1 bar) lub 325°C (przy ciśnieniu 20 bar) są wymagane, aby osiągnąć ok. 98% stopień konwersji CO₂.

Jeżeli gaz produkowany w procesach metanizacji, będzie zasilać istniejący system sieci gazowej, musi spełniać odpowiednie wymagania – jego właściwości muszą być zbliżone do gazu ziemnego znajdującego się w sieci gazowej. Typowy gaz ziemny zawiera ponad 80% metanu. Pozostałe składniki stanowi etan, propan i butan, które podwyższają wartość opałową gazu w porównaniu do czystego metanu. Z drugiej strony w gazie ziemnym może się znajdować również azot i ditlenek węgla, które obniżają wartość opałową gazu.

Standardowy proces metanizacji na katalizatorze niklowym cechuje się selektywnością niemal 100%. Brak wyższych węglowodorów może skutkować niższą niż w przypadku gazu ziemnego wartością opałową SNG. Obecność składników inertnych bądź niestechiometryczna ilość H₂ lub CO₂ w reakcji, uniemożliwia osiągnięcie wysokich stężeń metanu w gazie. Z tego względu wymagania odnośnie reaktorów metanizacji są wysokie. W przypadku klasycznej syntezy z CO₂ i H₂ zawartości metanu w gazie po reakcyjnym są o kilka procent wyższe dla analogicznych stopni konwersji.

Proces metanizacji może przebiegać zarówno w biologicznych jak i katalitycznych reaktorach.

Reaktory katalitycznej metanizacji pracują typowo w temperaturach 200–550°C oraz przy ciśnieniach wahających się od 1–100 bar. Katalizatory stosowane w procesie metanizacji bazują na metalach VIII grupy pobocznej (np. Ru, Rh, Co, Fe, Ni) na różnych podłożach tlenkowych (Al₂O₃, TiO₂, CeO₂,

MgO, NiO-MgAl₂O₄, NiO-K₂O-MgAl₂O₄, SiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃-CaO, La₂O₃). Jednakże najczęściej stosowanym pozostaje katalizator nikłowy ze względu na relatywnie wysoką aktywność, dobrą selektywność w stosunku do CH₄ i niską cenę surowca. Konsekwencją stosowania katalizatora nikłowego jest jednak konieczność zapewnienia wysokiej czystości gazu zasilającego (w szczególności w przypadku obecności halogenków i związków siarki).

Reakcja metanizacji jest wysoko egzotermiczna. Przy całkowitej konwersji CO₂ około 2 MW ciepła muszą zostać odprowadzone na każdy m³ złoża katalizatora (dla porównania w przypadku syntezy metanolu wartość ta jest równa około 0,6 MW/m³). Z tego względu istotnym zagadnieniem w przypadku reaktorów metanizacji jest kwestia zapewnienia odpowiedniej kontroli temperatury w celu zapobiegania ograniczeniom termodynamicznym reakcji oraz spieczeniu złoża katalizatora.

Zostało opracowanych kilka koncepcji reaktorów spełniających te wymagania m.in. reaktory ze złożem stałym, reaktory fluidalne, reaktory trójfazowe oraz reaktory strukturalne.

Reaktory ze złożem stałym (fixed-bed reactors) składają się przeważnie z serii adiabatycznych reaktorów (od 2 do 5) z międzystopniowym chłodzeniem i często z recyrkulacją gazów. Ze względu na adiabatyczny tryb pracy katalizator musi być w stanie wytrzymać szeroki zakres temperatur (250–700°C). Głównym problemem tego rozwiązania jest koksowanie i spiekanie katalizatora.

W przypadku reaktorów ze złożem fluidalnym (fluidized-bed reactors) mieszanina cząstek stałych w stanie fluidalnym zapewnia niemal izotermiczne warunki, co ułatwia kontrolę procesu. Efektywny odbiór ciepła jest główną zaletą tej koncepcji, która umożliwia użycie pojedynczego, prostego konstrukcyjnie reaktora. Problemem wynikającym z zastosowania złoża fluidalnego jest ścieranie się zarówno katalizatora jak i elementów reaktora, co w konsekwencji może doprowadzić do dezaktywacji katalizatora. Dodatkowo reaktor fluidalny jest ograniczony prędkością przepływu gazu. Nie może być zbyt niska, aby zapewnić minimalne warunki zapewniające fluidyzację, ani zbyt wysoka by nie wywiewać cząstek katalizatora. Ewentualne tworzenie się pęcherzy gazu w złożu może skutkować niekompletną konwersją CO₂.

Inna koncepcja bazuje na reaktorach trójfazowych metanizacji. Generalnie trójfazowy reaktor zawieszinowy jest wypełniony zawiesiną składającą się z fazy ciekłej (olej grzewczy np. dibenzylotoluen), w której zawieszone są cząsteczki katalizatora na skutek przepływu gazu. Obecność ciekłej fazy o wysokiej pojemności cieplnej zapewnia efektywną i dokładną kontrolę cieplną procesu. Ciepło reakcji może być całkowicie odprowadzone z reaktora, dzięki czemu pracuje on w niemal izotermicznych warunkach. Głównymi problemami operacyjnymi są tu opory wnikania masy pomiędzy fazą ciekłą i gazową oraz dekompozycja i odparowywanie oleju.

Reaktory strukturalne zostały opracowane w celu usunięcia wad typowych dla adiabatycznych reaktorów ze złożem stałym. Ze względu na wewnętrzną monolitową metalową strukturę reaktory te cechują się zintensyfikowanym odprowadzaniem ciepła z wnętrza reaktora oraz niskimi oporami przepływu gazu przez złożo. Są to kompaktowe reaktory z bardzo wysokim współczynnikiem powierzchni/objętość. Wadą jest skomplikowany proces osadzania katalizatora na złożu metalicznym oraz trudności w wymianie zdezaktywowanego katalizatora.

Badania uwodornienia ditlenku węgla do metanu prowadzone były już od początku XX w. Jednakże ze względu na łatwo dostępny i tani gaz ziemny produkcja SNG na skalę przemysłową była ekonomicznie nieopłacalna. Sytuacja odwróciła się wraz z koniecznością poszukiwania sposobów na utylizację ditlenku węgla i magazynowanie nadmiarowej energii elektrycznej pochodzącej ze źródeł odnawialnych. W Europie uruchomionych bądź planowanych jest obecnie szereg instalacji doświadczalnych Power to Gas (PtG), zasilanych energią odnawialną, których produktem są paliwa gazowe np. wodór czy metan. Jedną z najważniejszych instalacji PtG jest instalacja pilotowa o mocy 6 MW_e zbudowana przez Audi w Werlte w Niemczech w 2013 r. W instalacji pilotowej Audi E-gas, do procesu metanizacji CO₂ wykorzystuje się wodór produkowany w procesie elektrolizy wody przy udziale energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych. Instalacja produkuje SNG tylko w momencie nadpodaży energii odnawialnej, stąd czas pracy jest dużo niższy niż w przypadku instalacji przemysłowych. W produkcji około 1000 ton SNG rocznie zużywane jest około 2800 ton CO₂.

W instalacji SNG (Syntetic lub Substitute Natural Gas), przedstawionej na fig. 1 ditlenek węgla **151** miesza się z wodorem **152**, pochodzącym z procesu elektrolizy. Dodatkowo, w procesie elektrolizy (nie przedstawiono na figurze), jako produkt uboczny otrzymywany będzie tlen. Tlen może być wykorzystywany do innych procesów przemysłowych, chemicznych itp. W instalacji SNG wstępnie przygotowana mieszanina gazowa **153** (głównie CO₂ i H₂) jest kierowana do podgrzewacza **102** gazu znajdującego się przed pierwszym stopniem reaktora metanizacji. Podgrzany gaz, jest następnie kierowany do

1-go stopnia reaktora metanizacji **104**, gdzie prowadzony będzie proces uwodornienia CO₂ na odpowiednio dobranym katalizatorze, prowadzący do wytworzenia metanu i wody. Gaz wychodzący z pierwszego stopnia reaktora metanizacji **104** jest następnie kierowany do kondensatora **105**, chłodzonego olejem termalnym **157** do odpowiedniej temperatury. Następnie mieszanina gazu oraz kondensat **158** jest kierowany do separatora **107** gdzie rozdziela się kondensat **159** od gazu **160**. Po ponownym podgrzaniu **108** kierowany do drugiego stopnia reaktora metanizacji, działającego w sposób identyczny jak pierwszy stopień. Po drugim stopniu reaktora metanizacji mieszanina gazowa zawierająca głównie metan i parę wodną jest kierowana do kondensatora **111** i separatora **113**, gdzie ponownie odseparowuje się wodę **166**. Po sekcji kondensacji gaz **167** jest dodatkowo osuszany **115**. Po osuszeniu otrzymuje się praktycznie czysty gaz SNG (Substitute Natural Gas) **169**, który może być kierowany do kompresora, w celu uzyskania gazu CNG (Compressed Natural Gas) umożliwiającego zasilanie pojazdów silnikowych.

Istnieją liczne metody mające na celu ograniczanie emisji ditlenku węgla do atmosfery, w szczególności, metody absorpcji chemicznej, metoda adsorpcji zmiennotemperaturowej (ang. temperature swing adsorption, TSA), metoda adsorpcji zmiennociśnieniowej (ang. pressure swing adsorption, PSA), metoda destylacji kriogenicznej i metoda membranowa.

Najczęściej stosowanymi metodami usuwania CO₂ z gazów przemysłowych są metody absorpcji chemicznej. Jako absorbenty stosuje się roztwory amin, na przykład monoetanolaminy (MEA), dietanolaminy (DEA), diglikoloaminy (DGA), N-metyldietanolaminy (MDEA), 2-amino-2-metylopropanolu (AMP), lub piperazyny (PZ). Poza roztworami amin można stosować wodne roztwory amoniaku.

Metoda absorpcji CO₂ wykorzystująca absorbenty aminowe została opracowana do usuwania z gazu ziemnego składników kwaśnych, takich jak H₂S i CO₂. Następnie przystosowano ją do pozyskiwania ditlenku węgla ze spalin. Technologia absorpcji CO₂ pozwala na usunięcie około (75–96%) CO₂ i uzyskanie bardzo czystego strumienia CO₂ (>99% obj.).

Proces absorpcji i desorpcji CO₂ w metodzie aminowej może być prowadzony w zależności od parametrów oczyszczanego gazu oraz od przeznaczenia pozyskanego gazu w zakresie ciśnień od 0,15 bar(abs) do 6 bar(abs).

Jak zilustrowano na Fig. 2, układ procesowy usuwania ditlenku węgla za pomocą roztworów aminowych składa się zasadniczo z dwóch części – kolumny absorpcyjnej **201**, w której ditlenek węgla usuwany jest ze spalin oraz kolumny desorpcyjnej **204**, gdzie następuje desorpcja CO₂ i regeneracja absorbentu. Roztwory amin absorbują ditlenek węgla, tworząc związki chemiczne o nietrwałych wiązaniach. Proces absorpcji CO₂ przebiega w kolumnie absorpcyjnej **201**, do której od dołu wprowadzane są schłodzone gazy zawierające CO₂ **251**, a od góry ochłodzony wodny roztwór amin **252** o niskim stopniu nasycenia CO₂. Oczyszczone w kolumnie absorpcyjnej **201** gazy **253**, opuszczają kolumnę **201** z sekcji górnej. Nasycony ditlenkiem węgla absorbent opuszcza kolumnę **201** z sekcji dolnej i następnie podgrzewany jest w wymienniku ciepła **203** kierowany jest do kolumny desorpcyjnej **204**. W kolumnie desorpcyjnej **204** następuje termiczna desorpcja CO₂ (w temperaturze 110–130°C) z nasyconego roztworu **254**.

W trakcie pracy instalacji absorpcji aminowej w cyrkulującym roztworze akumulują się zanieczyszczenia zaabsorbowane ze spalin jak produkty degradacji adsorbenta. Wpływa to na zmianę właściwości roztworu absorpcyjnego to jest m.in.: gęstość, lepkość, zdolność (pojemność) absorpcyjną w stosunku do CO₂, jak również na wzrost podatności na pienienie się roztworu, jego korozyjność i gromadzenie się osadów w układzie (zarastanie aparatów). Dlatego też w przypadku instalacji aminowych opartych na MEA bardzo istotnym procesem jest tzw. reclaiming roztworu absorpcyjnego (brak polskiej nazwy tego procesu, z ang. reclaiming – odzyskiwanie, regenerowanie). Jedną z metod reclaimingu jest metoda destylacyjna (reclaiming termiczny) i tzw. "bleed and feed" (usuwanie pewnej części przepracowanego roztworu i uzupełnianie układu świeżym roztworem).

Zastosowanie reclaimingu termicznego pozwala usunąć wszystkie zidentyfikowane dotychczas zanieczyszczenia. Metoda ta polega ona na poddaniu części strumienia cyrkulującego roztworu destylacji. Aparat (nie zaznaczono na żadnej z figur), w którym realizowany jest proces reclaimingu ma bardzo często postać wyparki, w której zachodzi podgrzewanie i odparowanie roztworu. Opary powstające w tym aparacie są zawracane do kolumny desorpcyjnej, natomiast mniej lotne produkty degradacji absorbentu i zanieczyszczenia pozostają na dnie aparatu. Poprzez dodanie do reclaimera roztworu NaOH lub Na₂CO₃, MEA uwolniona w produktach degradacji może być uwolniona. Reclaiming zatem wymaga również dostarczenia wysokotemperaturowego ciepła o kilkukrotnie mniejszym strumieniu w porównaniu do wyparki **205**.

Desorpcja i zarazem regeneracja roztworu w kolumnie desorpcyjnej CO₂ **204** następuje przez dostarczanie ciepła do wyparki **205**, znajdującej się w części dolnej kolumny desorpcyjnej **204**. Gazowy CO₂ z niewielką ilością pary wodnej **255** jest wyprowadzany ze szczytu kolumny desorpcyjnej **204** przez skraplacz **208**, celem maksymalnego wykroplenia pary wodnej. Roztwór zregenerowany **252** przed zawróceniem do kolumny absorpcyjnej CO₂ **201** jest schładzany do temperatury 30–50°C, co najczęściej realizowane jest przez wymiennik ciepła **203** (w kontakcie z zimnym roztworem nasyconym) i chłodnicę **202**. Pozyskany ditlenek węgla (strumień **257**), może być wykorzystany w procesie syntezy katalitycznej metanu, tak jak przedstawia to Fig. 3.

W zintegrowanej instalacji CO₂-SNG (Fig. 3) ditlenek węgla pochodzący z istniejącej instalacji wychwytu CO₂, przed zmieszaniem z wodorem (przed wejściem do reaktora katalitycznego), jest sprężony i poddany procesowi głębokiego oczyszczania **302** (usuwanie nawet śladowych ilości SO_x i innych związków mogących stanowić trucizny dla katalizatora reaktora SNG).

Połączenie procesu wychwytu CO₂ i metanizacji oprócz integracji po stronie gazowej może być również zintegrowane od strony cieplnej.

Niektóre sposoby wytwarzania metanu z ditlenku węgla i wodoru oraz ich integracji cieplnej, prowadzące do ograniczania energochłonności całego układu CO₂-SNG opisano w literaturze przedmiotu, w tym, w szczególności, w licznych opisach patentowych.

Przykładowo, w opisie zgłoszeniowym **US 2013041051 A1** opisano metodę 2-stopniowej metody wytwarzania SNG z gazów zawierających ditlenek węgla i wodór, poprzez proces katalitycznej metanizacji. Proces wytwarzania gazu bogatego w metan jest prowadzony w co najmniej dwóch stopniach i sterowalny przez co najmniej jeden parametr.

W zgłoszeniu patentowym WO 2015055349 A1, z dnia 25.04.2015 opisano metodę usprawniającą działanie instalacji przemysłowych. Metoda ta polega na konwersji wychwyconego ditlenku węgla na inny produkt, taki jak syntetyczny gaz naturalny.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem sposób i instalację do magazynowania CO₂ pochodzącego z procesu przemysłowego, jako syntetycznego lub zastępczego gazu ziemnego, obejmuje:

- a) zakład przemysłowy wytwarzający CO₂, zawarty w gazach spalinowych; wspomniany zakład przemysłowy przeprowadzający proces przemysłowego spalania lub kalcynowania lub procesu metalurgicznego;
- b) jednostkę separacji CO₂ w celu oddzielenia mieszaniny gazowej zawierającej CO₂ z gazów spalinowych;
- c) jednostkę elektrolityczną do rozkładu wody metodą elektrolizy w celu wytworzenia H₂ i O₂;
- d) jednostkę metanizacji do przekształcania mieszaniny gazowej zawierającej CO₂ i H₂ (na drodze) reakcji w gaz bogaty w metan, który może być uznany za syntetyczny gaz ziemny. Niniejszy wynalazek zatem stanowi zintegrowany proces łączenia czterech etapów (spalanie i/lub kalcynacja cementu, rozdzielanie CO₂, elektroliza w celu wytworzenia H₂ i O₂, metanizacja) w sposób synergiczny, w celu rozwiązania obydwu wyżej opisanych problemów z większą wydajnością niż w przypadku urządzeń niezintegrowanych. Dodatkowo, że zastrzeżenie nr 3 zastrzega prawo do użycia całkowitego lub częściowego ciepła, pochodzącego z metanizacji, do regeneracji cieczy absorpcyjnych w procesie „wychwytu” CO₂.

Problem techniczny

W/w wymieniona technologia magazynowania energii elektrycznej w postaci syntetycznego gazu naturalnego, produkowanego z odseparowanego, z gazów, ditlenku węgla posiada istotną wadę w postaci wysokiej energochłonności procesu usuwania ditlenku węgla z gazów metodami absorpcji chemicznej.

Rozwiązanie

Nieoczekiwanie twórcy niniejszego wynalazku stwierdzili, że wykorzystanie ciepła odpadowego, przeznaczonego do układu i/lub układów chłodzenia instalacji produkcji syntetycznego gazu ziemnego, do połączonej z nim drogą gazową układu separacji CO₂ zmniejsza, w zauważalnym stopniu, nakłady energetyczne w tej drugiej instalacji, przez co możliwe jest zwiększenie efektywności produkcji syntetycznego metanu. Zwiększenie produkcji metanu z nadmiarowych, odnawialnych źródeł energii, pozwala na zwiększenie wydajności procesu magazynowania tej energii.

Ujawnienie istoty wynalazku

Twórcy niniejszego wynalazku opracowali rozwiązania, pozwalające na częściową i/lub całkowitą integrację cieplną instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ i katalitycznej produkcji SNG, co zapewni obniżenie nakładów energetycznych na proces usuwania CO₂, a więc wpłynie na ogólny koszt wyprodukowania jednostki gazu w postaci SNG. Dodatkowym atutem rozwiązania jest zagospodarowanie „wychwyconego” ditlenku węgla z gazów procesowych.

W najogólniejszym aspekcie wynalazku, sposób integracji instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ z instalacją katalitycznej produkcji SNG na potrzeby magazynowania energii obejmuje sposób integracji cieplnej jednostki oddzielającej CO₂ (instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂) z jednostką metanizacji wraz z jednostką elektrolityczną do rozkładu wody metodą elektrolizy w celu wytworzenia H₂ i O₂, a wykorzystującą nadmiarową, odnawialną energię elektryczną (katalityczną instalacją magazynowania energii w postaci SNG), w którym to ciepło z chłodzenia katalitycznego reaktora syntezy metanu instalacji SNG wykorzystywane jest jako medium grzewcze:

- w procesie regeneracji absorbentu w zabudowanym w wymienniku przed wejściem do kolumny desorpcyjnej,
- w wyparce kolumny desorpcyjnej,
- w zabudowanych w kolumnie desorpcyjnej wymiennikach ciepła-rekuperatorach,
- absorbentu nasyconego, wpływającego do górnej części kolumny desorpcyjnej, przy użyciu wspólnego obiegu cieplnego w sposób bezpośredni lub pośredni.

Zwięzły opis rysunków

Wynalazek zostanie omówiony w odniesieniu do załączonych figur rysunku, gdzie:

- Fig. 1 przedstawia uproszczony schemat blokowy instalacji produkcji syntetycznego gazu ziemnego;
- Fig. 2 przedstawia uproszczony schemat blokowy instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂;
- Fig. 3 przedstawia koncepcję magazynowania energii w postaci metanu z użyciem instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂;
- Fig. 4 przedstawia istotę wynalazku poprzez integrację cieplną instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ i reaktorem syntezy katalitycznej SNG z użyciem obiegu medium grzewczego;
- Fig. 5 przedstawia istotę wynalazku poprzez integrację cieplną instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ i reaktorem syntezy katalitycznej SNG z użyciem obiegu parowego;
- Fig. 6 przedstawia istotę wynalazku poprzez integrację cieplną instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ i reaktorem syntezy katalitycznej SNG z użyciem obiegu czynnika grzewczego oraz z wstępnym podgrzaniem gazu wlotowego do reaktora;
- Fig. 7 przedstawia istotę wynalazku poprzez integrację cieplną instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ i reaktorem syntezy katalitycznej SNG z użyciem obiegu parowego oraz z wstępnym podgrzaniem gazu wlotowego do reaktora poprzez czynnik grzewczy;
- Fig. 8 przedstawia istotę wynalazku poprzez integrację cieplną instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ i reaktorem syntezy katalitycznej SNG z użyciem obiegu czynnika grzewczego oraz z 2-stopniowym podgrzaniem gazu wlotowego do reaktora;
- Fig. 9 przedstawia istotę wynalazku poprzez integrację cieplną instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ i reaktorem syntezy katalitycznej SNG z użyciem obiegu parowego oraz z 2-stopniowym podgrzaniem gazu wlotowego do reaktora poprzez czynnik grzewczy.

Spis oznaczeń na figurach

Numer	Opis
101	Mieszalnik statyczny gazów
102, 108, 116, 203	Wymiennik ciepła/Chłodnica
103, 105, 109, 111, 117, 202, 206	Chłodnica
104, 110	Reaktor katalitycznej syntezy metanu
106, 112	Chłodnica wentylatorowa
107, 113	Separator ciecz-gaz
114	Kolektor cieczy
115	Układ osuszania i sprężania
201	Kolumna absorpcyjna CO ₂
204	Kolumna desorpcyjna CO ₂
205	Wyparka
302	Układ osuszania CO ₂
303	Adsorber/układ adsorberów SO ₂
304	Układ sprężania CO ₂
305	Wytwornica pary

Część doświadczalna

Niniejszy wynalazek stanie się bardziej zrozumiały dla specjalisty po zapoznaniu się z przykładami wykonania. Mają one znaczenie jedynie ilustracyjne i nie mają służyć do ograniczania zakresu wynalazku w jakikolwiek zrozumiały sposób.

Przykład 1

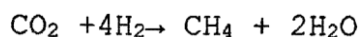
Gaz procesowy lub spaliny **251** o parametrach: zawartość CO₂ 4 – 32% obj., korzystnie 14% obj., temperatura 20–50°C, ciśnienie 0,9–2 bar, przepływ 49–50 kg/h, kierowany jest do kolumny wstępnego oczyszczenia (nie pokazano na Fig. 3). W kolumnie tej następuje schłodzenie gazu i oczyszczenie z tlenków siarki do poziomu < 3 ppm SO₂. Następnie oczyszczony gaz kierowany jest do kolumny absorpcyjnej CO₂ **201**, pracującej pod ciśnieniem 10–106 kPa(abs), gdzie kontaktuje się w przeciwnym kierunku z zregenerowanym roztworem absorbentu **252**, jakim jest 30% wag. roztwór wodny etanoloaminy, o temperaturze 30–50°C, dzięki czemu zawartość CO₂ w gazie procesowym **253** spada do 1,0–5% obj. CO₂. Roztwór absorpcyjny CO₂ zawiera 30% wag. monoetanoloaminę oraz wodę.

Nasycony ditlenkiem węgla absorbent **254** (0,4–0,6 mol CO₂/mol aminy) opuszczający kolumnę absorpcji przepompowywany jest do kolumny desorpcyjnej **204**, pracującej pod ciśnieniem 125–149 kPa(abs). Po drodze roztwór nasycony **254** podgrzewany jest w wymienniku ciepła **203** (gdzie wymieniane jest ciepło pomiędzy roztworem zregenerowanym **252**, a nasyconym **254**). Strumień **259** jest podgrzewany do 105–130°C, z wykorzystaniem wyparki **205**, zasilanej olejem termalnym, typu Downtherm HT, o temperaturze 270–350°C, pochodzącego z I stopnia instalacji magazynowania energii w postaci SNG **157**, w wyniku czego następuje regeneracja absorbentu (0,2–0,4 mol CO₂/mol aminy). Następnie mieszanina par roztworu (strumień **258**) kierowana jest do kolumny **204**, gdzie następuje uwolnienie CO₂. Średnia energia niezbędna do regeneracji absorbentu wynosi 3,4–3,7 MJ/kg CO₂. Strumień ciepła do regeneracji absorbentu zatem wynosi od 8,7–9,10 kW. Uwolniony strumień CO₂, zawierający od 94–99% obj. CO₂ i 1–6% obj. wilgoci, jest schładzany w chłodnicy końcowej **206**. Ochłodzenie gazu powoduje wykroplenie wody, która zbiera się w zbiorniku kondensatu (nie pokazano na rysunkach),

z którego następnie kondensat przepompowywany jest do kolumny desorpcyjnej **204** CO₂ (strumień **257**).

Zregenerowany gorący roztwór absorbentu z kolumny regeneracyjnej **252** przepompowywany jest w kierunku kolumny absorpcyjnej CO₂ **201**, gdzie po drodze wymienia ciepło w wymienniku **203** z roztworem nasyconym **254**, a następnie schładzany jest do temperatury 30–50°C za pomocą chłodnicy przeponowej **202**. Roztwór zregenerowany **252** wprowadzany jest do kolumny absorpcyjnej CO₂ **201** w stosunku cieczy do gazu (L/G) od 4–8 kg/kg.

Ditlenek węgla (strumień **257**) po dalszym ochłodzeniu i wytropieniu pozostałej ilości wody **302** oraz odsiarczeniu do poziomu <3 ppm SO₂ w adsorberach i/lub baterii adsorberów **303** kierowany jest do układu sprężania **304**, do ciśnień rzędu 4–8 bar(abs). Ditlenek węgla po sprężeniu **151** wprowadza się do mieszalnika **101**, gdzie miesza się go w stosunku stechiometrycznym 1:4, z wodorem **152**, zgodnie z reakcją:



Strumień mieszaniny ditlenku węgla z wodorem **153** po podgrzaniu do temperatury 275–350°C trafia do katalitycznego reaktora syntezy metanu **104** zasylanego katalizatorem na bazie tlenku glinu i niklu lub tlenku niklu, gdzie pod ciśnieniem 4–18 bar(abs) i w zakresie temperatur 280–350°C następuje reakcja katalityczna syntezy z wytworzeniem metanu i wody. Wytworzone ciepło reakcji w trakcie syntezy w reaktorze, a odebrane poprzez olejowy układ chłodzący, w ilości 9,2–9,6 kW zużywane jest do wyparki kolumny destylacyjnej układu separacji CO₂ **205**). Pozostała ilość ciepła z układu olejowego chłodzenia reaktora **104** odbierana jest za pomocą chłodnicy **103**. Powstała w reaktorze mieszanina pary, metanu, ditlenku węgla i wodoru **156** zostaje następnie schłodzona do temperatury 90–160°C w chłodnicy **105**, co powoduje wykroplenie się kondensatu w postaci wody **159** w skraplaczu **107**. Pozostała mieszanina gazowa **160** przesyłana jest do II stopnia reaktora. II stopień reaktora działa na podobnej zasadzie jak I-szy stopień. Gaz **160** podgrzewany jest wtórnie w podgrzewaczu gazu **108** ciepłem reakcji egzotermicznej z obiegu olejowego chłodzenia reaktora **110**. Część ciepła obiegu II stopnia reaktora w tym przypadku jest zużywana na podgrzanie gazu wlotowego **161** do reaktora, pozostała część chłodzona jest za pomocą chłodnicy **109**. Reakcje syntezy w reaktorze **110** prowadzi się przy użyciu katalizatora na bazie tlenku glinu i niklu lub tlenku niklu, pod ciśnieniem 4–18 bar(abs) i w zakresie temperatur 280–350°C. Powstała mieszanina pary, metanu, ditlenku węgla i wodoru **163** tutaj zostaje schłodzona, do temperatury ok. 30–40°C w chłodnicy **111**, i tak jak poprzednio wykrapla się kondensat w postaci wody **166** w skraplaczu **113**. Otrzymany metan **167** kieruje się od układów przygotowania i sprężenia **115**, a wytworzony produkt **169** do zbiorników lub sieci gazowej. Stopień konwersji ditlenku węgla w instalacji SNG wynosi od 80–90%.

Przykład 2

Ten sam proces usuwania CO₂ i ten sam proces magazynowania energii w postaci SNG, jak w przykładzie 1, lecz wykorzystujące parę wodną jako medium pośredniczące w wymianie ciepła pomiędzy nimi.

W procesie usuwania CO₂ (Fig. 5) roztwór nasycony jest podgrzewany do 105–130°C, z wykorzystaniem wyparki **205**, zasilanej parą wodną, o natężeniu przepływu pary na poziomie 15,5–16,2 kg/h i parametrach: temperatura 135°C, ciśnienie 3,1 bar(abs). Para wodna pochodzi z wytwornicy pary **305**, ogrzewanej olejem termalnym, typu Downtherm HT, o temperaturze 270–350°C, dostarczany z I stopnia instalacji magazynowania energii w postaci SNG **157**. W wyniku ogrzewania wyparki **205** strumienia roztworu nasyconego absorbentu **259** następuje regeneracja absorbentu (0,2–0,4 mol CO₂/mol aminy. Zaletą zastosowania jako medium pośredniczącego pary wodnej jest zmniejszenie gabarytów wyparki **205**, w stosunku do tej, przedstawionej w przykładzie 1. Następnie mieszanina par roztworu (strumień **258**) kierowana jest do kolumny **204**, gdzie następuje uwolnienie CO₂. Średnia energia niezbędna do regeneracji absorbentu wynosi 3,4–3,7 MJ/kg CO₂. Strumień ciepła do regeneracji CO₂ wynosi od 8,7–9,10 kW. Pozostały proces jest prowadzony tak jak w przykładzie 1.

Omówione powyżej przykłady realizacji zamieszczono jedynie w celach ilustracyjnych i nie mają one na celu ograniczania zakresu wynalazku zdefiniowanego w załączonych zastrzeżeniach patentowych. Dla specjalisty w dziedzinie, oczywiste będą liczne modyfikacje ujawnionych niniejszym realizacji wynalazku mieszczące się w duchu wynalazku i objęte załączonymi zastrzeżeniami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób integracji cieplnej syntezy gazu naturalnego z modułem usuwania CO₂ w instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂ z jednostką metanizacji wraz z jednostką elektrolityczną do rozkładu wody metodą elektrolizy w celu wytworzenia H₂ i O₂, a wykorzystującą nadmiarową, odnawialną energię elektryczną i katalityczną instalację magazynowania energii w postaci SNG, **znamienny tym**, że strumień ciepła z chłodzenia katalitycznego reaktora syntezy SNG wykorzystywany jest w całości lub części do podgrzewania wyparki (204) kolumny desorpcyjnej CO₂ (205) instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂, przy użyciu wspólnego obiegu cieplnego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień ciepła z chłodzenia katalitycznego reaktora syntezy SNG w całości lub w części wykorzystywany jest jako źródło ciepła w wymienniku ciepła zainstalowanym wewnątrz kolumny desorpcyjnej CO₂ instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień ciepła z chłodzenia katalitycznego reaktora syntezy SNG w całości lub w części wykorzystywany jest do podgrzewania strumienia roztworu nasyconego CO₂ (254) w wymienniku ciepła zainstalowanym na zewnątrz kolumny desorpcyjnej CO₂ instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień ciepła z chłodzenia katalitycznego reaktora syntezy SNG w całości lub w części wykorzystywany jest do reclaimingu roztworu absorpcyjnego w instalacji absorpcyjnego usuwania CO₂, korzystnie, gdy jako roztwór absorpcyjny wykorzystuje się roztwór aminowy.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień ciepła z chłodzenia katalitycznego reaktora syntezy SNG w całości lub w części wykorzystywany jest do podgrzewania gazu oczyszczonego opuszczającego instalację absorpcyjnego usuwania CO₂, korzystnie, gdy jako roztwór absorpcyjny wykorzystuje się roztwór amoniaku.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień ciepła z chłodzenia katalitycznego reaktora syntezy SNG w całości lub w części wykorzystywany jest w procesie ograniczenia emisji niebezpiecznych związków z gazem oczyszczonym opuszczającym instalację absorpcyjnego usuwania CO₂, korzystnie, gdy jako roztwór absorpcyjny wykorzystuje się roztwór amoniaku.
7. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że strumień ciepła z chłodzenia katalitycznego reaktora katalitycznego instalacji SNG (104) wykorzystywany jest do podgrzewania wyparki kolumny desorpcyjnej CO₂ (205), przy użyciu wspólnego obiegu oleju termalnego.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciepło z chłodzenia reaktora katalitycznego instalacji SNG (104) wykorzystywane jest do podgrzewania wyparki kolumny desorpcyjnej CO₂ (205), przy użyciu wspólnego obiegu czynnika korzystnie w postaci gliceryny.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oprócz obiegu czynnika wprowadza się dodatkowy parowy wraz z wytwornicą pary (305).
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obieg czynnika chłodzącego reaktor katalityczny SNG (104) przed podgrzaniem wyparki kolumny desorpcyjnej CO₂ (205) kieruje się do podgrzania gazu wlotowego do reaktora (104).
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obieg czynnika chłodzącego reaktor katalityczny SNG (104) przed podgrzaniem wyparki kolumny desorpcyjnej CO₂ (205) kieruje się do podgrzania gazu wlotowego do reaktora (104) poprzez wymiennik (102).
12. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że obieg czynnika chłodzącego reaktor katalityczny SNG 104 przed podgrzaniem obiegu parowego zasilającego w parę wyparkę kolumny desorpcyjnej CO₂ (205) kieruje się do podgrzania gazu wlotowego do reaktora (104) poprzez wymiennik (102).
13. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że dodatkowo przed podgrzaniem gazu wlotowego do reaktora (104), wymiennik (102) podgrzewa się ciepłem odpadowym z kondensacji gazu wylotowego z reaktora przez wymiennik (105) i poprzez wymiennik (116).
14. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że dodatkowo przed podgrzaniem gazu wlotowego do reaktora (104), wymiennik (102) podgrzewa się ciepłem odpadowym z kondensacji gazu wylotowego z reaktora przez wymiennik (105) i poprzez wymiennik (116).

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień powrotny czynnika z wyparki kolumny destylacyjnej CO₂ (205) przed chłodnicą (103) kierowany jest do podgrzania strumienia gazu wlotowego do reaktora katalitycznego II stopnia instalacji SNG (110), a po oddaniu części ciepła z powrotem przepływa przez chodnicę (103) i wpływa do reaktora I stopnia instalacji SNG.
16. Sposób według zastrz. 1–10, **znamienny tym**, że absorpcja jest absorpcją fizyczną.
17. Sposób według zastrz. 1–10, **znamienny tym**, że absorpcja jest absorpcją chemiczną.
18. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że w instalacji absorpcji CO₂ używane są roztwory aminowe.
19. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że w instalacji absorpcji CO₂ używane są roztwory amoniakalne.
20. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że w instalacji absorpcji CO₂, jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodne roztwory zawierające aminy, korzystnie w stężeniu 1% do 50%.
21. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że w instalacji absorpcji CO₂ jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodne roztwory zawierające amoniak, korzystnie w stężeniu 1% do 20%.
22. Sposób według zastrz. 11–16, **znamienny tym**, że roztwór cieczy absorpcyjnej nasycony CO₂ kieruje się do kolumny desorpcyjnej, ogrzewa się, po czym regeneruje się ciecz absorpcyjną.
23. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że w instalacji absorpcji CO₂ jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodne roztwory zawierające związki aminokwasów albo produkty reakcji z aminokwasami takie jak glicynian potasu.
24. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że w instalacji absorpcji CO₂ jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodne lub bezwodne roztwory wieloskładnikowe
25. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że roztwory wieloskładnikowe stanowią mieszaniny soli nieorganicznych/amin, cieczy jonowych/amin, soli nieorganicznych/związków aminokwasów czy też soli nieorganicznych/produktów reakcji z aminokwasami, takich jak glicynian potasu.
26. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako ciecz absorpcyjną stosuje się wodne lub bezwodne roztwory zawierające sole węglanowe potasowe, takie jak K₂CO₃, w ilości 20–40%, korzystnie 30% oraz 2–10% aminy o wysokiej stałej szybkości reakcji z ditlenkiem węgla, ewentualnie w kombinacji z innymi solami nieorganicznymi aktywującymi reakcję CO₂ do karbaminianu.
27. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że absorpcję CO₂ prowadzi się pod ciśnieniem w zakresie 0,1–6 bar(a).
28. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że absorpcję CO₂ prowadzi się w temperaturze w zakresie 20–50°C.
29. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że wodny roztwór absorbentu zawiera:
aminę pierwszorzędową z wykluczeniem MEA w ilości 15–40% wag., korzystnie 20–30% z dodatkiem
2–10% wag. aminy o wysokiej stałej szybkości reakcji z ditlenkiem węgla o stałej szybkości reakcji większej lub równej 4500 dm³/mol.s w temperaturze 25°C, i/lub
aminę trzeciorzędową w ilości 15–40%, korzystnie 20–30% wag., z dodatkiem
2–10% wag. aminy o wysokiej stałej szybkości reakcji z ditlenkiem węgla o stałej szybkości reakcji większej lub równej 4500 dm³/mol.s w temperaturze 25°C.

Rysunki

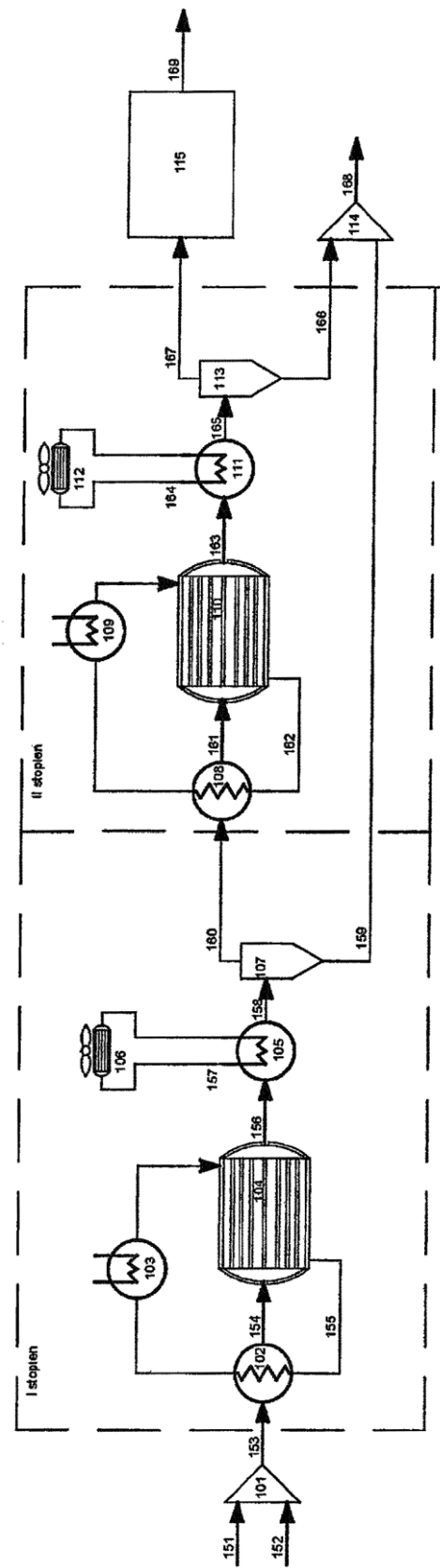
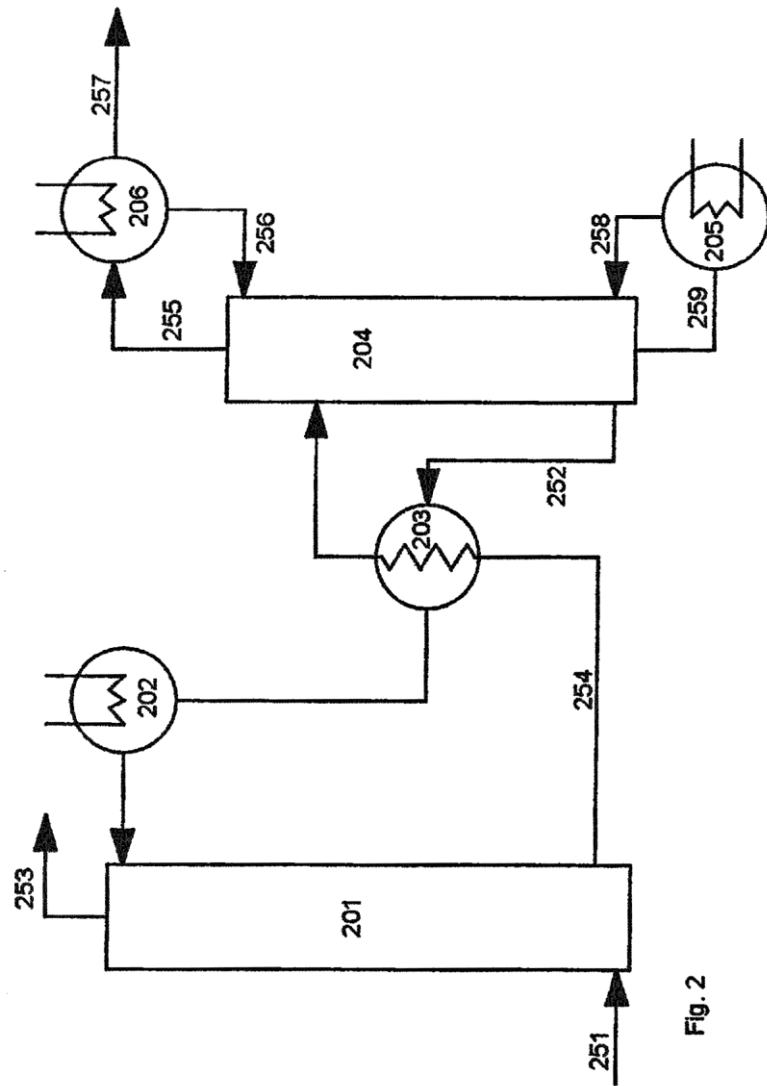


Fig. 1



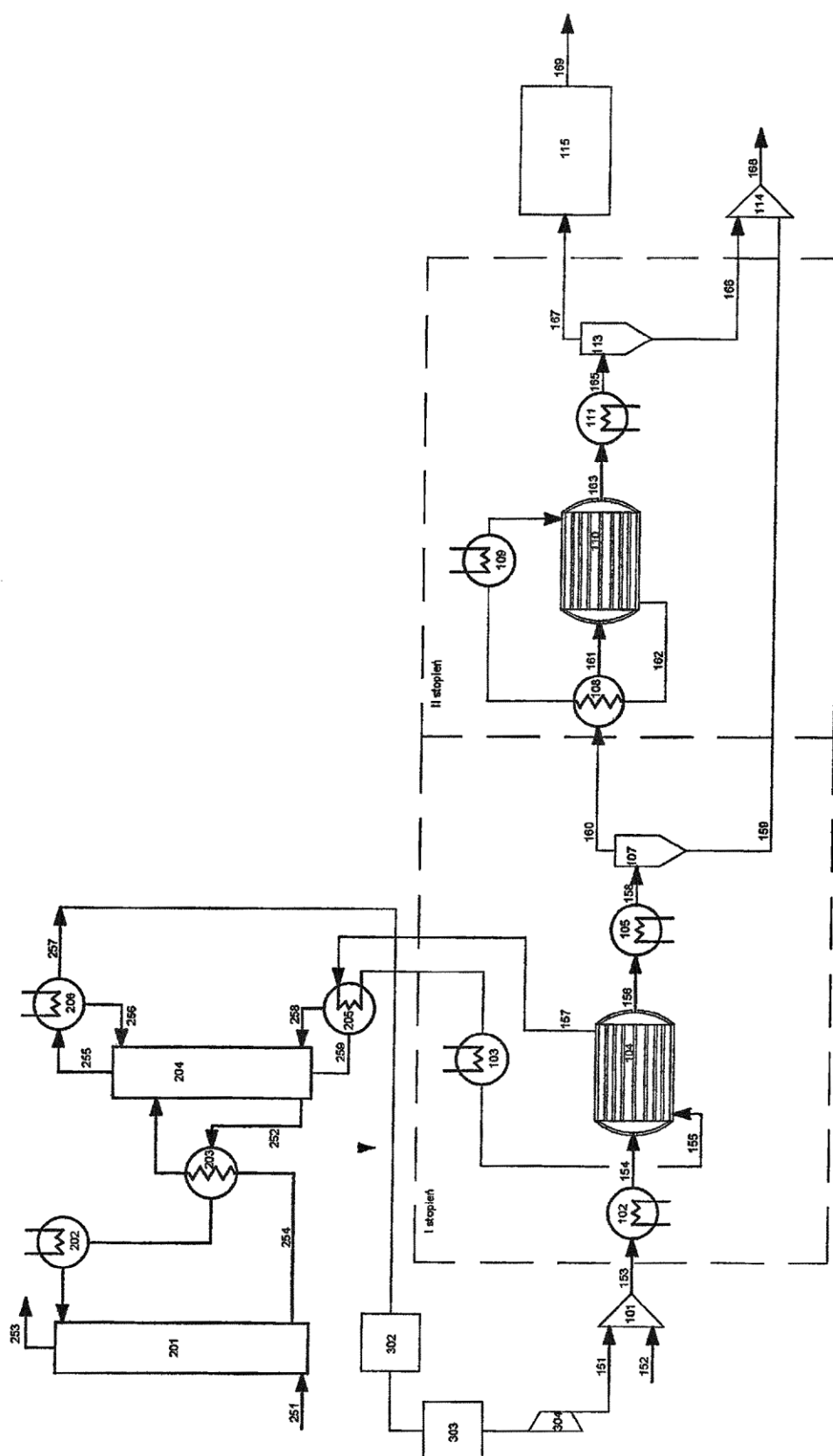


Fig. 4

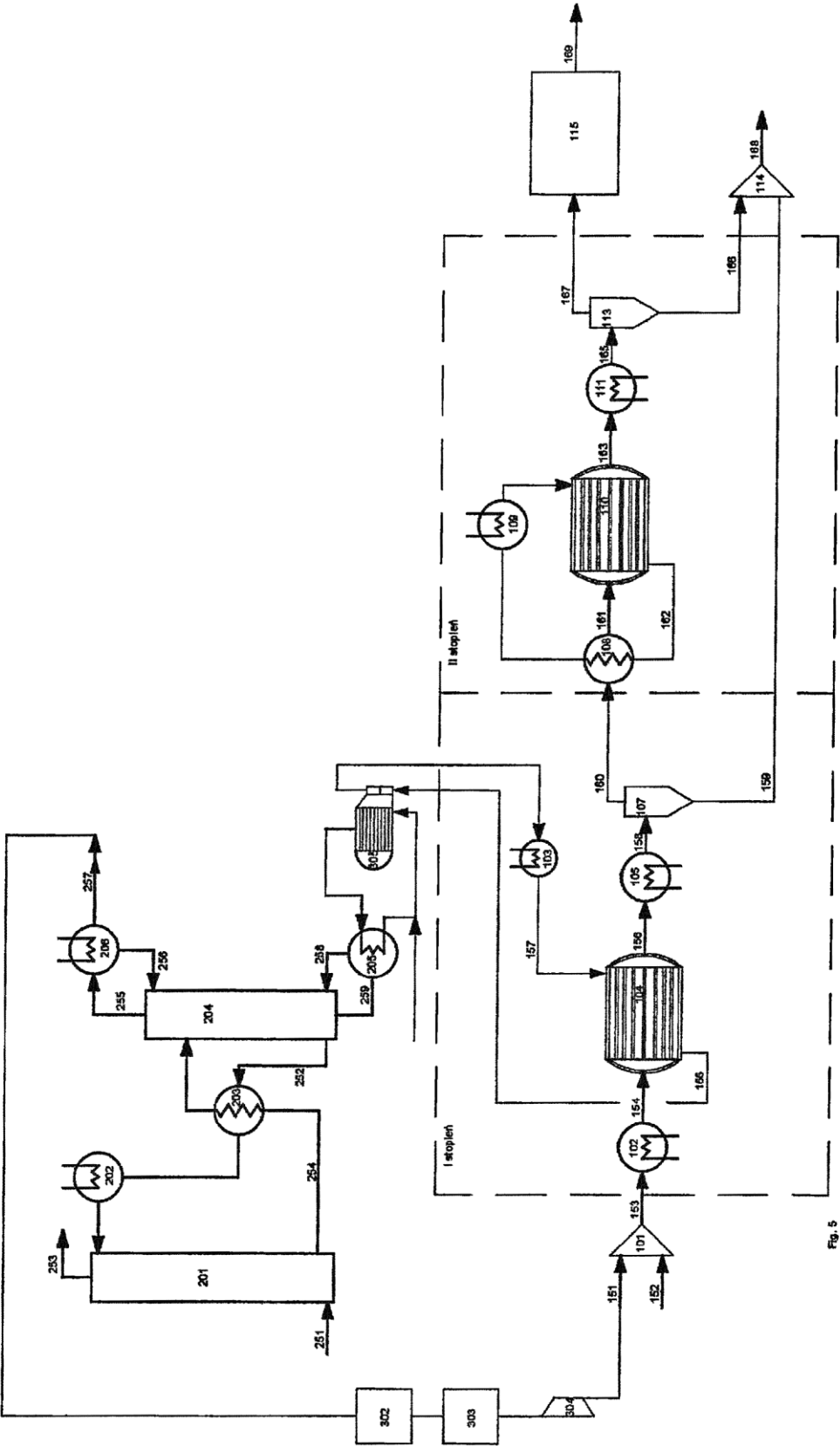


Fig. 5

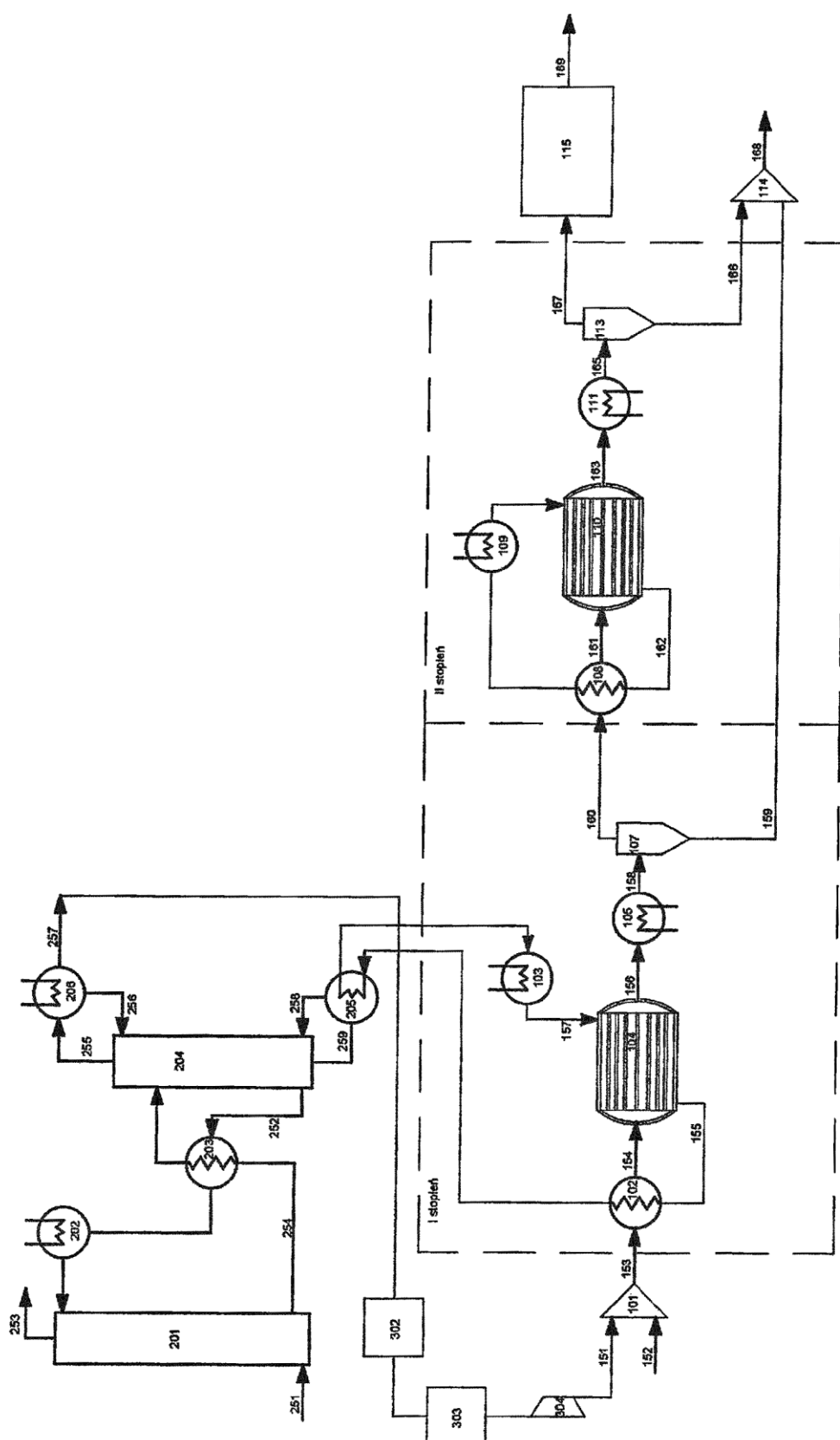


Fig. 8

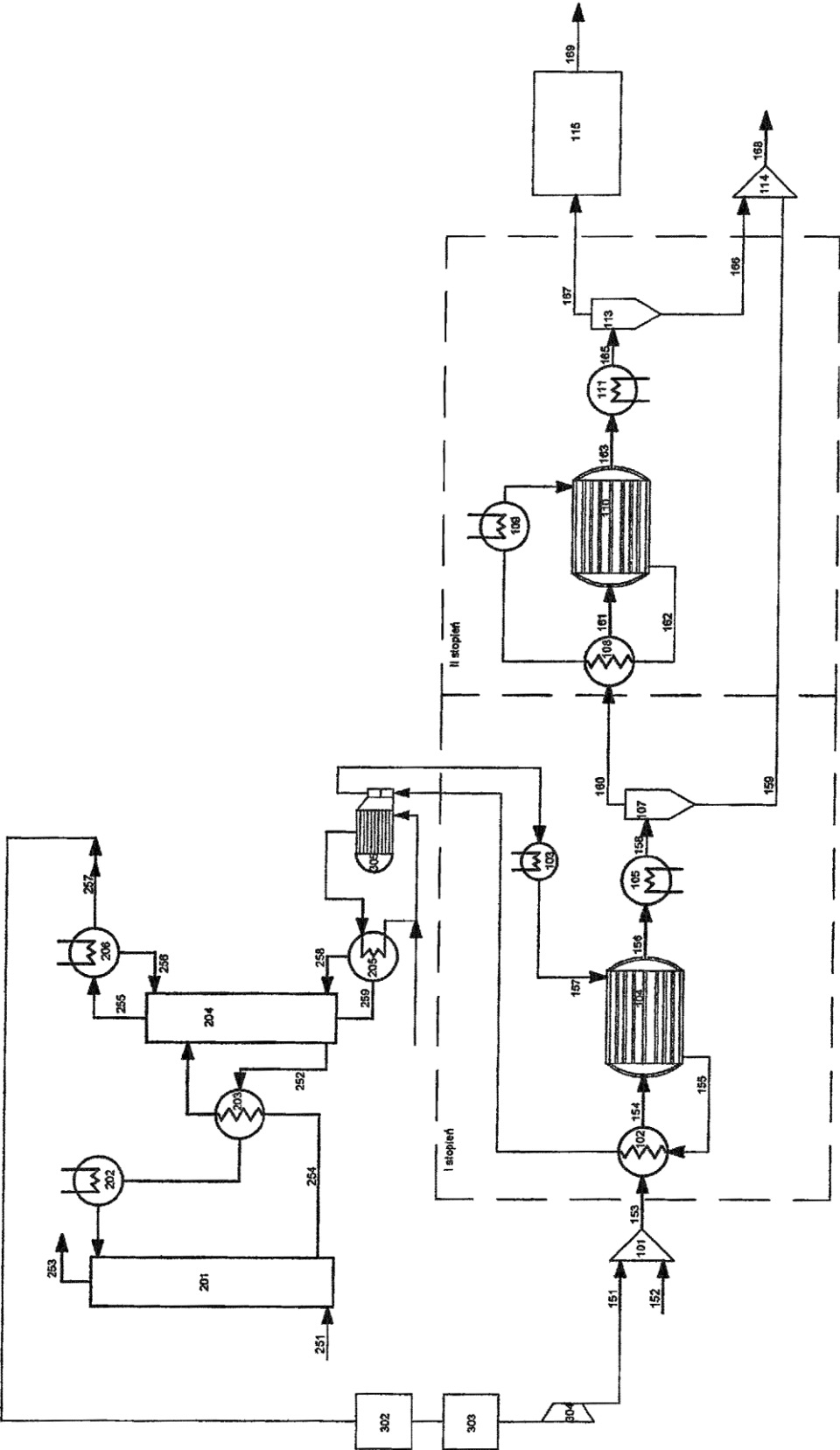


Fig. 7

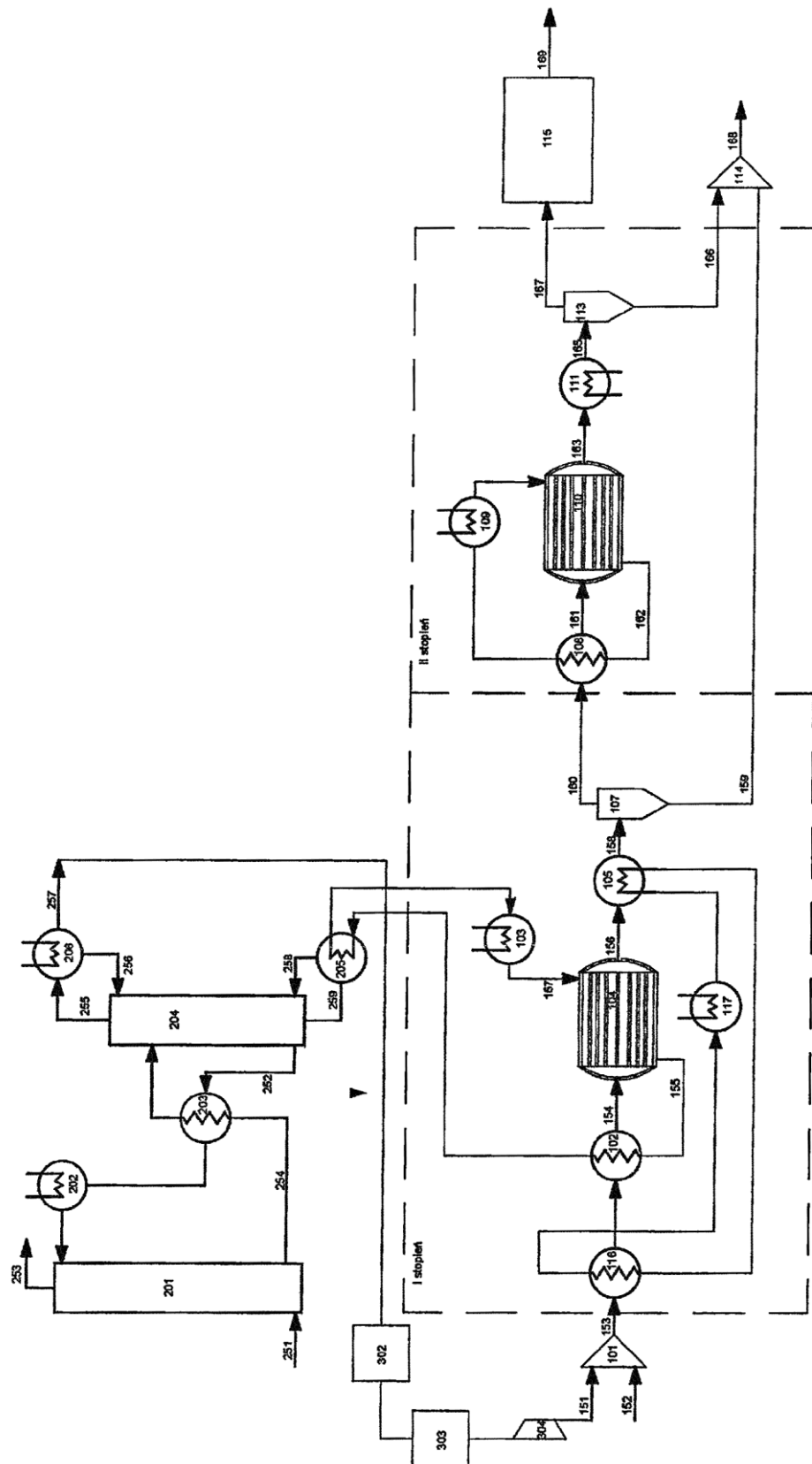


Fig. 8

