

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238574**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429848**

(22) Data zgłoszenia: **06.05.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 1/12 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

B01D 61/42 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania mieszaniny gazów zawierającej metan, parę wodną,
dwutlenek węgla i wodór**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
16.11.2020 BUP 24/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
06.09.2021 WUP 23/21

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**RAFAŁ BERNAT, Radom, PL
JAKUB KUPECKI, Warszawa, PL
JAROSŁAW MILEWSKI, Podkowa Leśna, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mirosława Ważyńska

PL 238574 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszaniny gazów zawierającej metan, parę wodną, dwutlenek węgla i wodór.

Jednym ze znanych sposobów uzyskiwania metanu jest jego wydobywanie z pokładów podziemnych lub podmorskich, w postaci gazu ziemnego. Sposób ten jest jednak ograniczony ze względu na skończoną ilość tego gazu – źródła, z których wydobywany jest gaz są nieodnawialne. Innym sposobem jest wytworzenie metanu w procesach biologicznych, z biomasy. Możliwe jest również wytwarzanie metanu w procesie zgazowania węgla kamiennego lub brunatnego, w procesie Fischera-Tropscha lub w reakcji Sabatiera.

Reakcja Sabatiera to reakcja, w wyniku której z dwutlenku węgla i wodoru otrzymuje się metan i wodę (Sabatier P., Senderens J.B.: Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 134, 689–691, 1902).



Reakcja Sabatiera jest postrzegana jako potencjalne rozwiązanie problemów związanych z magazynowaniem energii pochodzącej z nadmiaru produkcji energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych. Gromadzenie energii w dużych zespołach akumulatorów jest bardzo kosztowne. Nadmiar mocy generowanej w okresach sprzyjających warunków może być wykorzystywany do elektrolizy wody, a uzyskany wodór przetworzony w metan. Metan jest gazem prostszym do zmagazynowania niż wodór oraz istnieją liczne jego zastosowania, zarówno w energetyce, jak również w transporcie czy wielu procesach technologicznych. Energia zmagazynowana w gazie może zostać wykorzystana do zasilenia istniejących sieci gazowniczych, bądź ponownie przetworzona na energię elektryczną.

Reakcja Sabatiera przebiega w sposób optymalny w temperaturze około 300–400°C i wymaga zastosowania odpowiedniej powierzchni pełniącej funkcję katalizatora, zwykle wykonanego z rutenu lub niklu.

Z opisu patentowego CA 2767030 znany jest sposób przetwarzania dwutlenku węgla w paliwo do ponownego wykorzystania w procesie przemysłowym. Jednym z elementów układu dla tego sposobu jest reaktor Sabatiera, który pozwala zamienić przynajmniej część wodoru wyprodukowanego przez topiarkę plazmową na metan.

Z opisu patentowego US 2011/0054046 znany jest sposób produkcji paliw węglowodorowych wykorzystujący istniejące reakcje chemiczne. W sposobie tym wykorzystuje się m.in. reaktor Sabatiera produkujący metan oraz parę wodną, która musi zostać odseparowana w skraplaczu.

W opisie patentowym JP2005281198 przedstawiono sposób umożliwienia reakcji Sabatiera w reaktorze Sabatiera nawet w przypadku braku zewnętrznego źródła ciepła.

W opisie patentowym GB2553758A przedstawiono rozwiązanie dotyczące wysokosprawnej elektrowni. Jednym z jej elementów jest reaktor Sabatiera, który zamienia wodór wyprodukowany w procesie elektrolizy wody mającej miejsce dzięki energii ze źródeł odnawialnych oraz dwutlenek węgla z procesu spalania na metan oraz wodę. Woda ta musi zostać schłodzona w celu jej wykroplenia.

Niedogodnością opisanych wyżej rozwiązań jest ograniczenie ilości produkowanego metanu przez powstającą w procesie wodę. Zjawisko to może spowodować, że technologie te mogą być technicznie nieopłacalne. Istniejące rozwiązania tego problemu technicznego proponują wykorzystanie dodatkowych chłodziarek umożliwiających wykroplenie wody. Ta metoda wiąże się z dodatkowym wydatkiem energii oraz powoduje dalsze zmniejszanie wartości technicznej technologii.

Znane są stałotlenkowe elektrolizery parowe (*solid oxide electrolysis cell*, SOEC). Elektrolizery te pracują jako odwracalne ogniwa paliwowe, tzn. rozkładają wodę na wodór i tlen przy użyciu prądu elektrycznego. W tym urządzeniu proces elektrolizy zachodzi w wysokich temperaturach, tj. w zakresie od 750°C do 900°C. Jest to proces mniej energochłonny, niż produkcja wodoru w alkalicznych niskotemperaturowych elektrolizerach polimerowych, a więc koszt wytwarzania paliwa jest niższy.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania metanu w reakcji Sabatiera, z wysoką wydajnością. Cel ten zrealizowano proponując wykorzystanie kaskadowego układu naprzemiennie ustawionych reaktorów Sabatiera oraz stałotlenkowych elektrolizerów (SOEC) w celu bieżącej zamiany powstającej wody w wodór oraz zwiększania ilości wodoru po reaktorze Sabatiera.

Sposób wytwarzania mieszaniny gazów zawierającej metan, parę wodną, dwutlenek węgla i wodór, z wykorzystaniem reakcji Sabatiera, według wynalazku charakteryzuje się tym, że mieszaninę

dwutlenku węgla i wodoru poddaje się w reaktorze reakcji Sabatiera, po czym strumień wytworzonego gazu wprowadza się na elektrodę tlenową (anodę) stałotlenkowego elektrolizera, zaś na elektrodę paliwową (katodę) tego elektrolizera podaje się powietrze. Gazy wylotowe elektrody paliwowej elektrolizera poddaje się reakcji Sabatiera w kolejnym reaktorze, zaś gazy wylotowe elektrody tlenowej uwalnia się do atmosfery lub kieruje się je do innych celów. Strumień gazów wytworzonych w kolejnej reakcji Sabatiera wprowadza się na elektrodę tlenową kolejnego stałotlenkowego elektrolizera, zaś na elektrodę paliwową (katodę) tego elektrolizera podaje się powietrze. Sekwencję reakcji Sabatiera w reaktorze Sabatiera i elektrolizy w stałotlenkowym elektrolizerze powtarza się co najmniej dwa razy.

Korzystnie strumień gazu wejściowego do pierwszego reaktora Sabatiera zawiera mieszaninę wodoru i dwutlenku węgla w stosunku molowym od 4 do 6. Korzystnym jest również, gdy temperatura pracy reaktora Sabatiera nie przekracza 420°C . Temperatura ta wymaga zwiększenia wymiarów reaktora względem pracujących w wysokich temperaturach, ale zapewnia uzyskanie konwersji dwutlenku węgla na poziomie równym nawet 95% w warunkach atmosferycznych. Korzystnie jako katalizator w reakcji Sabatiera stosuje się nikiel lub ruten. Korzystnie do reaktorów Sabatiera wprowadza się dodatkowe strumienie dwutlenku węgla, umożliwiające bardziej efektywną konwersję CO_2 do metanu.

Korzystnie elektrolizę w stałotlenkowym elektrolizerze prowadzi się w temperaturze od 600 do 800°C . Korzystnie jako katalizator stałotlenkowego elektrolizera stosuje się nikiel, platynę lub ruten. Korzystnie elektrolitem w stałotlenkowym elektrolizerze jest tlenek cyrkonu stabilizowany domieszkami tlenku itru. Korzystnie do budowy elektrod stałotlenkowego (ceramicznego) elektrolizera stosowany jest nikiel, który jest jednocześnie katalizatorem reakcji zachodzących w Sabatierze. Wyżej przedstawione parametry są korzystne, jednak w procesie mogą być wykorzystane stałotlenkowe elektrolizery z elektrodami i elektrolitem znanymi specjalistom.

Korzystnie na każdy mol wody podawana jest do elektrolizera energia elektryczna w zakresie od 85 do 96 kWh.

Instalacja do wytwarzania mieszaniny gazów zawierającej metan, parę wodną, dwutlenek węgla i wodór, zawierająca reaktory do prowadzenia reakcji Sabatiera, według wynalazku składa się z kaskadowo, naprzemiennie umieszczonych układów reaktora Sabatiera oraz stałotlenkowych elektrolizerów.

Zgodnie z wynalazkiem do pierwszego z reaktorów Sabatiera w kaskadzie doprowadzane są substraty reakcji, tj. wodór i dwutlenek węgla i na wylocie z tego reaktora produktami są metan i woda oraz wodór i dwutlenek węgla, które nie zdążyły przereagować. Następnie mieszanina ta kierowana jest na katodę stałotlenkowego elektrolizera SOEC, do którego anody podawane jest powietrze. Efektem tych reakcji jest wzbogacenie o tlen gazów wylotowych anody, z równoczesnym wzbogaceniem gazów wylotowych katody o wodór i zubożeniem elektrody paliwowej o parę wodną. Gazy wylotowe anody uwalniane są do atmosfery lub kierowane do innych celów, natomiast gazy wylotowe katody kierowane są do kolejnej kaskady reaktor Sabatiera i stałotlenkowy elektrolizer SOEC jako substraty reakcji Sabatiera.

Sposób prowadzenia reakcji Sabatiera, konstrukcja reaktorów do prowadzenia reakcji Sabatiera, jak również konstrukcja i działanie elektrolizerów stałotlenkowych (SOEC) są dobrze znane specjalistom. Techniczne aspekty połączenia tych dwóch urządzeń nie będą generować problemów dla osób biegłych w tej dziedzinie.

Rozwiązanie według wynalazku umożliwia usprawnienie istniejących metod produkcji metanu z dwutlenku węgla i wodoru, dzięki wykorzystaniu specyficznych właściwości reaktora Sabatiera oraz stałotlenkowego elektrolizera. Stałotlenkowy elektrolizer umieszczony za reaktorem Sabatiera umożliwia reakcję wody powstałej w procesie Sabatiera na katodzie stałotlenkowego elektrolizera i elektrolizę jej na wodór oraz tlen. Tlen przedostaje się przez elektrolit do anody, natomiast na wylocie z katody znajduje się metan, zwiększona w wyniku elektrolizy ilość wodoru oraz dwutlenek węgla. Pozbawienie tego strumienia wody zdejmując ograniczenia zachodzenia reakcji wynikające z obecności pary wodnej w tym strumieniu, natomiast zwiększenie ilości wodoru pomaga w zachodzeniu reakcji Sabatiera. Rozwiązanie to umożliwia znaczne usprawnienie procesu produkcji metanu przy niewielkich nakładach technicznych. Rozwiązanie według wynalazku może być wykorzystane do produkcji gazu syntezowego o wysokiej zawartości metanu. Dodatkowym produktem procesu jest strumień powietrza wzbogaconego o tlen, który też może znaleźć techniczne zastosowanie.

Bliżej przedstawiony w przykładzie. Na rysunku przedstawiono schemat ideowy instalacji do produkcji metanu opartej o reaktor Sabatiera oraz stałotlenkowe elektrolizery (SOEC).

Przykład

Instalacja do produkcji metanu oparta na reaktorze Sabatiera oraz stałotlenkowych elektrolizerach (SOEC) składa się z kaskadowo, naprzemiennie umieszczonych układów reaktora Sabatiera 1 oraz stałotlenkowych elektrolizerów (2). Reaktor Sabatiera (1) to reaktor ze stałym złożem katalizatora niklowego, pracujący w niskich temperaturach utrzymujących się na poziomie 300°C. Temperatura ta powoduje niższy niż pożądany poziom konwersji dwutlenku węgla. Do reaktora podawane są gazy wlotowe zawierające wodór oraz dwutlenek węgla w stosunku molowym równym 5,5. W reaktorze przereagowuje z wodorem 85% zawartości dwutlenku węgla. Wagi proporcji gazów wylotowych wynoszą 0,15 dla CO₂; 2,1 dla H₂; 1,7 dla H₂O; 0,85 dla CH₄. Gazy wylotowe kierowane są do elektrody paliwowej stałotlenkowego elektrolizera 2. Jest to elektrolizer pracujący w wysokich temperaturach wynoszących od 600 do 800°C. Katalizatorem stałotlenkowego elektrolizera 2 jest nikiel. Elektrolitem jest tlenek cyrkonu stabilizowany domieszkami tlenku itru. Pojedyncze ogniwo elektrolizera pracuje na napięciu równym 1,6 V. Do pojedynczego ogniwa po stronie elektrody tlenowej elektrolizera (2) podawane jest powietrze w zakresie umożliwiającym regulację temperatury jego pracy oraz wychwycenie wydzielającego się na elektrodzie tlenowej tlenu i wyprowadzenie go poza elektrolizer. Na każdy mol wody podawana jest do elektrolizera energia elektryczna równa 85,8 kWh. Praca elektrolizera w takich warunkach umożliwia elektrolizę 60% wody otrzymanej w wyniku reakcji w reaktorze Sabatiera. Wagi proporcji gazów wylotowych z pierwszej kaskady reaktora Sabatiera oraz stałotlenkowego elektrolizera wynoszą: 0,15 dla CO₂; 2,78 dla H₂; 0,68 dla H₂O oraz 0,85 dla CH₄. Następnie gazy kierowane są na drugą kaskadę reaktor Sabatiera 1 – SOE 2. Reakcja przebiega analogicznie jak w pierwszej kaskadzie z tą różnicą, że ze względu na zwiększony poziom H₂ w stosunku do CO₂ poziom konwersji dwutlenku węgla będzie niższy i równy 70%. Na wylocie z reaktora Sabatiera otrzymujemy gazy w proporcjach: 0,05 dla CO₂; 2,36 dla H₂; 0,89 dla H₂O oraz 0,96 dla CH₄, a na wylocie z kaskady 0,05 dla CO₂; 2,72 dla H₂; 0,36 dla H₂O oraz 0,96 dla CH₄. Następnie gazy są kierowane na reaktor Sabatiera 1 umożliwiając konwersję 35% dwutlenku węgla. Otrzymane wagi proporcji to 0,03 dla CO₂; 2,65 dla H₂; 0,39 dla H₂O oraz 0,97 dla CH₄. Para wodna w otrzymanym gazie zostaje wykoplona i otrzymuje się paliwo o wysokiej zawartości metanu i wodoru. Istnieje również możliwość uzupełnienia instalacji o dodatkowe strumienie dwutlenku węgla wchodzące do reaktorów Sabatiera umożliwiające bardziej efektywną konwersję CO₂ do metanu. Dla innych warunków wskazane jest zoptymalizowanie ilości kaskad, w celu otrzymania możliwie efektywnego procesu zapewniającego pożądane parametry gazów wylotowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszaniny gazów zawierającej metan, parę wodną, dwutlenek węgla i wodór, z wykorzystaniem reakcji Sabatiera, **znamienny tym**, że mieszaninę dwutlenku węgla i wodoru poddaje się w reaktorze reakcji Sabatiera, po czym strumień wytworzonego gazu wprowadza się na elektrodę tlenową stałotlenkowego elektrolizera, zaś na elektrodę paliwową tego elektrolizera podaje się powietrze, gazy wylotowe elektrody paliwowej elektrolizera poddaje się reakcji Sabatiera w kolejnym reaktorze, zaś gazy wylotowe elektrody tlenowej uwalnia się do atmosfery lub kieruje się je do innych celów, po czym strumień gazów wytworzonych w kolejnej reakcji Sabatiera wprowadza się na elektrodę tlenową kolejnego stałotlenkowego elektrolizera, zaś na elektrodę paliwową tego elektrolizera podaje się powietrze, przy czym sekwencję reakcji Sabatiera w reaktorze Sabatiera i elektrolizy w stałotlenkowym elektrolizerze powtarza się co najmniej dwa razy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień gazu wejściowego do pierwszego reaktora Sabatiera zawiera mieszaninę wodoru i dwutlenku węgla w stosunku molowym od 4 do 6.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperatura pracy reaktora Sabatiera nie przekracza 420°C.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator w reakcji Sabatiera stosuje się nikiel lub ruten.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do reaktorów Sabatiera wprowadza się dodatkowe strumienie dwutlenku węgla.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolizę w stałotlenkowym elektrolizerze prowadzi się w temperaturze od 600 do 800°C.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stałotlenkowego elektrolizera stosuje się nikiel, platynę lub ruten.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolitem w stałotlenkowym elektrolizerze jest tlenek cyrkonu stabilizowany domieszkami tlenku itru.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na każdy mol wody podawana jest do elektrolizera energia elektryczna w zakresie od 85 do 96 kWh.

Rysunek

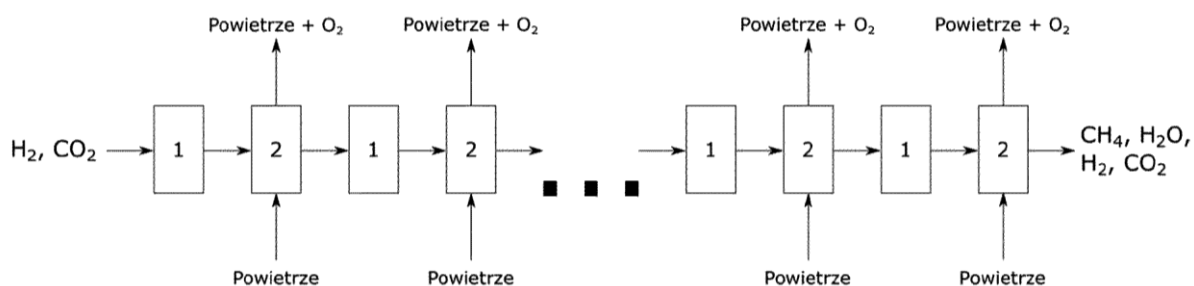


Fig. 1