

## **Reaktor do utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego pomieszczeń hodowlanych**

Przedmiotem wynalazku jest przepływowy reaktor katalityczny do utleniania metanu w mieszaninach o niskim stężeniu towarzyszący emisji gazów z pomieszczeń hodowlanych trzody chlewnej.

Ze względów bezpieczeństwa, stężenie metanu w powietrzu wentylacyjnym nie może przekraczać 0,75%, co powoduje, iż w praktyce, najczęściej jest on odprowadzany do atmosfery jako jeden z gazów cieplarnianych, powodujących globalne ocieplenie.

Mało rozpowszechnioną metodą oczyszczania powietrza wentylacyjnego z metanu, ale pochodzącego z kopalń jest jego spalanie przebiegające z udziałem katalizatorów. Proces taki, oprócz aspektów bezpieczeństwa i zmian klimatycznych, jest źródłem ciepła wydzielonego w egzotermicznej reakcji utleniania metanu, z potencjalną możliwością zagospodarowania wydzielanej energii. W przypadku pomieszczeń trzody chlewnej takie rozwiązania nie są znane.

W licznych publikacjach, m.in. - B. Kucharczyk, W. Tylus, „Utlenianie metanu na monolitycznych katalizatorach palladowych w instalacji wielkolaboratoryjnej”, *Przemysł Chemiczny* 90/5, 2011; M. Schmal, M. M. V. M. Souza, V.V. Alegre, M.A. Pereira do Silva, D.V. Cesar, C.A.C. Perez, *Catal. Today* 2006; N.M. Kinnunen, M. Suvanto, M.A. Moreno, A. Savimaki, T.A. Pakkanen, *Appl. Catal. A* 78, 2009; W. Lin, L. Lin, Y.X. Zhu, Y.C. Xie, K. Scheurell, E. Kemnitz, *Appl. Catal. B*, 57, 2005; R. Burch, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A* 124, 1995; P. Gelin, M. Primet, *Appl. Catal. B*, 39, 2002; D. Ciuparu, M.R. Lyubovsky, E. Altman, L.D. Pfefferle, A. Datye, *Catal. Rev.* 44, 2002; K. Eguchi, H. Arai, *Appl. Catal.* 222, 2001; H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Catal Today* 47, 1999; G.B. Hofland, Z.Li, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2006; Y. Guo, G. Lu, Z. Zhang, L. Jiang, X. Wang, S. Li, B. Zhang, *Catal. Today* 126, 2007; M.-F. LuO, Z.-Y. Pu, M. He, J. Jin, L.-Y. Jin, *J. Mol. Catal. A* 260, 2006, D. Roth, P. Gelin, A. Kaddouri, E. Garbowski, M. Primet, E. Tena, *Catal.*, 112 *Today* 2006, dowiedziono, że wysoką aktywność w utlenianiu metanu wykazują katalizatory palladowe, na nośnikach

monolitycznych, zarówno metalicznych jak i ceramicznych. Aktywność takich katalizatorów jest dość zróżnicowana i w dużej mierze zależy od rodzaju warstwy aktywnej, zastosowanego prekursora palladu, sposobu otrzymywania katalizatora i jego obróbki wstępnej, a także od warunków prowadzenia reakcji utleniania metanu. Mają one także, zróżnicowaną wytrzymałość mechaniczną i termiczną związaną z rodzajem nośnika, co wpływa na stopień przereagowania substratów, zróżnicowane przewodnictwo cieplne i pojemność cieplną wpływające na temperaturę i czas ich nagrzewania, a także możliwość lokalnego przegrzewania, w efekcie powodującą dezaktywację katalizatora.

Z najbardziej podstawowej literatury dotyczącej inżynierii chemicznej, a także bogatej literatury specjalistycznej, znane są reaktory ze stałym wypełnieniem ceramicznym lub katalizatorem do prowadzenia reakcji egzotermicznych – spalania, z wewnętrzną wymianą ciepła bezpośrednio w reaktorze.

Znane są urządzenia do katalitycznego, bezpłomieniowego spalania metanu ale z powietrza wentylacyjnego kopalń, to m. in. reaktory rewersyjne oraz przepływowe reaktory katalityczne o różnej budowie, połączone z wymiennikami ciepła.

W publikacji H. Arai, M. Machida, Appl. Catal. A, 138, 1996 opisana jest technologia, w której do spalania małych stężeń metanu w powietrzu, zastosowano przepływowy reaktor adiabatyczny, w którym utlenianie metanu zachodzi na złożu 7 monolitów ceramicznych z rozkładem temperatur od 500 do 1260°C.

Znane z opisów patentowych CN102225321 i CN102218286 układy do utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, zawierają palnik startowy lub wstępny podgrzewacz powietrza wentylacyjnego, reaktor ze złożem katalitycznym i rurę doprowadzającą gorące powietrze do układu odbioru ciepła. Metan utleniany jest do dwutlenku węgla i pary wodnej, po czym jedna część gorącego gazu po utlenianiu wprowadzana jest do układu utylizacji, a druga do wstępnego podgrzewacza gazu, gdzie chłodzi się podgrzewając świeże powietrze wentylacyjne wprowadzane do reaktora.

Przy bardzo niskim stężeniu metanu w powietrzu wentylacyjnym kopalń stosuje się, jak wynika m.in. z publikacji „Assessment of the Worldwide Market

Potential for Oxidizing Coal Mine Ventilation Air Methane”, July 2003 - USEPA (2002) report 430-R-03-002, utlenianie w termicznych reaktorach rewersyjnych. W centralnej części reaktora znajdują się elementy grzejne, a na początku i końcu reaktora umieszczone są dwa złoża ceramiczne kumulujące ciepło. Proces spalania opiera się na cyklicznej wymianie ciepła pomiędzy gazem, a stałym ceramicznym wypełnieniem reaktora. Aby zapoczątkować proces spalania metanu, należy podgrzać środkową część reaktora do temperatury powyżej 1000°C. W centralnej części reaktora spala się metan, a rozgrzany strumień powietrza wentylacyjnego oddaje swoje ciepło w dolnej części złoża ceramicznego umieszczonego w reaktorze. Po osiągnięciu wymaganej temperatury kierunek przepływu gazów w reaktorze zostaje automatycznie odwrócony. Powietrze wentylacyjne wchodzi na nagrzane ciepłem reakcji dolne złożo ceramiczne, w centralnej części spala się metan i gaz oddaje ciepło w górnej warstwie ceramicznego złoża. Po kolejnym odwróceniu kierunku przepływu gazów rozpoczyna się drugi cykl pracy reaktora.

Ideę stosowaną w termicznych reaktorach rewersyjnych zastosowano także w reaktorze rewersyjnym z katalizatorem w środkowej części. W takim reaktorze wymagane jest wstępne podgrzanie mieszaniny gazów do temperatury zapłonu, która zainicjuje reakcję spalania, co powoduje wzrost temperatury dalszych partii katalizatora w złożu, zgodnie z kierunkiem przepływu gazów. Po odwróceniu kierunku przepływu gazu, reakcja będzie zachodzić już od wyższej temperatury. W konsekwencji w dłuższym okresie czasu reaktor osiąga temperaturę znacznie wyższą od początkowej z maksimum temperatur oscylującym wokół środka reaktora. W środkowej części złoża katalitycznego temperatura gazów jest stabilna i osiąga wartości 600-800°C. Tak wysoka temperatura jest korzystna przy odbiorze wydzielonego ciepła w wymiennikach ciepła instalowanych wewnątrz lub na zewnątrz reaktora.

Znany jest z publikacji S. Salomonson, R.E. Hayes, M. Poirier, H. Sapoundjiev, Catal. Today 83, 2003, katalityczny reaktor rewersyjny w kształcie litery U, w którym po obydwu stronach umieszczone są po 3 monolity ceramiczne wykonane z kordierytu i oddzielone pustymi przestrzeniami, tworzące sekcje zatrzymujące ciepło. Utlenianie metanu zachodzi na katalizatorze z tlenków metali

naniesionych na pierścienie Raschiga. Mieszaninę metanu z powietrzem wstępnie ogrzewa się elektrycznym kocem grzewczym, umieszczonym po jednej ze stron reaktora, do wartości 500°C. Podgrzany gaz przechodzi przez strefę obojętną i wchodzi na katalizator, gdzie zachodziło utlenianie metanu. Gaz przechodzi przez jedną stronę reaktora ogrzewając monolity ceramiczne. Następnie zmienia się kierunek przepływu gazu. Taki reaktor minimalizuje straty energii oddawanej do atmosfery i może pracować w temperaturze do 1000°C.

Z polskiego opisu patentowego PL 55187 znany jest także katalityczny reaktor rewersyjny do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych z zanieczyszczeń organicznych i tlenku węgla. Reaktor ten ma dwie komory katalityczno-rekuperacyjne, umieszczone w oddzielnych obudowach. Wewnątrz obudów zamocowane są perforowane kosze zawierające katalizator, a poniżej koszy na poziomych perforowanych płytach ułożone są warstwy wypełnienia akumulującego ciepło.

Znany z opisu patentowego PL 146133, rewersyjny reaktor katalityczny do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych od zanieczyszczeń organicznych ma wewnątrz składające się z trzech perforowanych, pionowych cylindrów o różnych średnicach, przedzielonych w połowie płytą pionową na sześć półcylindrów, których wypełnienie stanowią katalizatory ceramiczne. Oczyszczanie gazów odbywa się na drodze przepuszczania strumienia gazu cyklicznie, dwukierunkowo przez złożę katalizatora.

W opisie patentowym PL 139373 przedstawiony jest reaktor do katalitycznego oczyszczania gazów przemysłowych, złożony z pierścieniowego naczynia reakcyjnego podzielonego pionowymi ściankami tworzącymi sektory robocze zawierające w górnej części złożę katalityczne, a w dolnej wypełnienie akumulujące energię elektryczną.

Znany jest z opisu PL 163570 reaktor do prowadzenia reakcji egzotermicznych ze stałym katalizatorem i wewnętrzną wymianą ciepła, posiada dwie przestrzenie pobierającą i oddającą ciepło, przedzielone przeponą i wypełniane

ziarnami katalizatora i substancji nieaktywnej o temperaturze odpowiedniej do zapłonu reakcji.

Z kolei, znany jest ze zgłoszenia patentowego P. 286002 reaktor katalityczny do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych, który wypełniony jest dwoma warstwami ceramicznych kształtek przedzielonych strefą grzewczą. Ceramiczne kształtki pokryte warstwą katalizatora, mają postać graniastosłupów prostych lub cylindrów z przelotowymi kanałami. Obudowa reaktora zakończona jest dyfuzorami, w których znajdują się kierownice zakończone króćcami, a do nich, za pomocą rurociągów, podłączony jest zawór umożliwiający cykliczną zmianę kierunku przepływu gazu przez reaktor.

Znane dotychczas rozwiązania nie znalazły zastosowania w przypadku utylizacji metanu z powietrza pochodzącego z hodowli zwierząt, z uwagi na zmieniające się i stosunkowo niskie jego stężenie.

Należy nadmienić, że w przypadku metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego pomieszczeń hodowlanych jego stężenie będzie dużo niższe, co skutkuje koniecznością stosowania katalizatorów o wysokim poziomie aktywności, a także odmiennym sposobem rozwiązania inżynierskiego w jego konstrukcji od ogólnie znanych.

Innym znanym m.in. z w/w publikacji jest katalityczny reaktor przepływowo-rewersyjny CERR, o podobnej zasadzie działania jak reaktor cieplny TFRR, w którym wprowadzono dodatkowo katalizator obniżający temperaturę utleniania metanu. Działanie katalitycznego reaktora rewersyjnego jak i TFRR ograniczone jest niską stabilnością pracy w warunkach zmiennej koncentracji metanu w powietrzu, a wręcz wymaga dostarczania dodatkowej ilości metanu z innego źródła, gdy energia wydzielana podczas reakcji jest zbyt niska i nie zapewnia temperatur auto-termicznego podtrzymania reakcji.

Ze zgłoszenia patentowego PL P.426127 znany jest sposób otrzymywania katalizatora palladowo-srebrowego stosowanego w reakcjach utleniania metanu. Do otrzymania katalizatora stosuje się nośnik glinowy uformowany z  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  w postaci pierścieni Raschiga, impregnowany metodą bezściekową wodnym

roztworem soli azotanu palladu. Impregnację roztworem soli azotanu palladu prowadzi się czterokrotnie, wprowadzając do nośnika pallad w ilości od 0,20 do 0,22% wagowo, a następnie impregnuje się go roztworem amoniaku srebra. Stosunek wagowy wprowadzonego do nośnika srebra do wprowadzonego palladu zawiera się w zakresie od 1:90 do 1:110. Roztwór amoniaku srebra otrzymuje się rozpuszczając na gorąco  $\text{Ag}_2\text{O}$  w wodzie destylowanej z dodatkiem 25% roztworu wody amoniakalnej w ilości od 10 do 13% całkowitej objętości roztworu i do zaniku osadu, i tak przygotowany roztwór wprowadza się na powierzchnię kalcynowanego katalizatora palladowego, tak, że na 100 jednostek masowych nośnika przypada 100 jednostek masowych wodnego roztworu amoniaku srebra. Impregnację roztworem soli srebra w postaci amoniaku srebra wykonuje się trzykrotnie, do wniesienia całkowitej ilości roztworu.

Celem wynalazku było skonstruowanie reaktora do utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego pochodzącego z wentylacji pomieszczeń hodowlanych, o zmiennej jego zawartości w strumieniu powietrza wentylacyjnego, ograniczonego względami bezpieczeństwa a także dobrostanem zwierząt, w zakresie od 0,1 do 0,75% obj., dużej odporności termicznej katalizatora i jak najniższych kosztach eksploatacji.

Cel ten osiągnięto konstruując przepływowy reaktor z dwoma różnymi złożami katalizatorów, o odpowiednio dobranej aktywności katalitycznej i odpowiednim ich usytuowaniu względem przepływu gazów reakcyjnych, rozdzielonych grzałkami. Odpowiednie usytuowanie grzałki zapewnia inicjację procesu utleniania metanu w stosunkowo niskiej temperaturze, a także autotermiczną pracę reaktora poprzez dogrzewanie do czasu przywrócenia właściwych parametrów pracy, w sytuacji małego przepływu strumienia powietrza wentylacyjnego lub niskiej zawartości w nim metanu.

Istota reaktora do utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego gazów hodowlanych, wykonanego jako cylindryczny zbiornik wyposażony w czujniki temperatur i system włączania grzałki, z ułożonym poziomo w jego wnętrzu katalizatorem palladowym, polega na tym, że od strony wlotu powietrza usytuowana jest grzałka elektryczna z sekcją pierwszego złoża katalizatora palladowego na

nośniku ceramicznym, a u wyjścia do wymiennika ciepła usytuowana jest sekcja drugiego złoża katalizatora palladowego na nośniku ceramicznym, przy czym aktywność katalityczna katalizatora palladowego sekcji drugiego złoża jest co najmniej dwukrotnie wyższa niż katalizatora palladowego sekcji pierwszego złoża i ponadto wysokość sekcji pierwszego złoża katalizatora palladowego zawiera się w granicach od 20 do 40% średnicy wewnętrznej cylindrycznego zbiornika, a wysokość sekcji drugiego złoża katalizatora palladowego zawiera się w granicach od 100 do 140% średnicy wewnętrznej cylindrycznego zbiornika.

Korzystnie, katalizator palladowy drugiego złoża jest dotowany promotorem.

Korzystnie, katalizator palladowy drugiego złoża jest katalizatorem palladowo-srebrowym.

Kolejność ułożenia poszczególnych katalizatorów wynika z ich wzrastającej aktywności katalitycznej i jest zgodna z kierunkiem przepływu gazów reakcyjnych, przy jednocześnie zwiększającej się pojemności cieplnej i malejącym przewodnictwie cieplnym. Szczególnie przydatny w proponowanym rozwiązaniu, jako katalizator zastosowany w drugim złożu, o aktywności katalitycznej co najmniej dwukrotnie wyższej od katalizatora zastosowanego w pierwszym złożu jest dotowany promotorem katalizator palladowo-srebrowy. Zaproponowane wysokości sekcji poszczególnych złoż katalizatorów zapewniają właściwe gradienty temperatur w przepływającym powietrzu. Taka konstrukcja reaktora, umożliwia całkowite przereagowanie metanu przy zminimalizowanych nakładach energii z zewnątrz, minimalizuje też straty ciepła oddawane do atmosfery, umożliwiając autotermiczną pracę reaktora w zakresie przepływów powietrza wentylacyjnego 500-3000 m<sup>3</sup>/h i zawartości metanu od 0,2 do 0,75 % obj. Proces prowadzony w reaktorze według wynalazku, oprócz aspektów bezpieczeństwa i zmian klimatycznych, jest źródłem ciepła wydzielonego w egzotermicznej reakcji utleniania metanu, pozwalającego na dalsze jego zagospodarowanie.

Reaktor według obecnego wynalazku został szczegółowo przedstawiony w przykładowym wykonaniu na rysunku ilustrującym jego schematyczną budowę.

Reaktor do utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego gazów hodowlanych, wykonany jest jako cylindryczny zbiornik 1 wyposażony w czujniki

temperatur 2 i system włączania grzałki, nie pokazany na rysunku. Wewnątrz cylindrycznego zbiornika 1 ułożone są poziomo złoża katalizatorów palladowych na nośnikach ceramicznych. Od strony wlotu 3 powietrza usytuowana jest grzałka elektryczna 4 z sekcją 5 pierwszego złoża katalizatora palladowego. Ponad sekcją 5 znajduje się sekcja 6 reaktora, stanowiąca bufor cieplny reaktora. Powyżej sekcji 6, u wyjścia 7 do wymiennika ciepła, nie pokazanego na rysunku, usytuowana jest sekcja 8 drugiego złoża katalizatora palladowego. Aktywność katalityczna katalizatora palladowego drugiego złoża jest dwukrotnie wyższa niż katalizatora palladowego pierwszego złoża. Katalizator palladowy drugiego złoża w sekcji 8 jest dotowany promotorem i stanowi go katalizator palladowo-srebrowy. Zastosowano katalizator opisany w zgłoszeniu patentowym PL P.426127. Wysokość sekcji 5 pierwszego złoża katalizatora palladowego wynosi 25% średnicy wewnętrznej cylindrycznego zbiornika 1, a wysokość sekcji 8 drugiego złoża katalizatora palladowego wynosi 140% średnicy wewnętrznej cylindrycznego zbiornika 1.

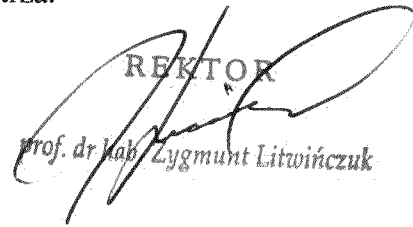
Kolejność ułożenia grzałki 4 i sekcji 5 i 8 z katalizatorami o właściwościach opisanych wyżej, powoduje, iż w momencie rozruchu reaktora, włączana jest grzałka elektryczna 4, powodując nagrzewanie katalizatora palladowego pierwszego złoża sekcji 5 do temperatury inicjującej reakcję spalania metanu. Jest to stosunkowo najniższa temperatura w całym reaktorze, wynosząca ok. 320-330<sup>0</sup>C, przy przepływie powietrza 1000 m<sup>3</sup>/h i zawartości metanu 0,2% obj.. Temperatura konieczna do wstępnego podgrzania powietrza z metanem jest tym wyższa im niższe jest stężenie metanu w gazie. W sekcji 5 pierwszego złoża katalizatora palladowego następuje rozpoczęcie spalania metanu w ilości ok. 8% całego przereagowania. Sekcja 6 reaktora stanowi bufor cieplny reaktora, który akumuluje entalpię procesu w gazach reakcyjnych.


Energia cieplna wydzielona w trakcie spalania metanu, transportowana jest dalej wraz ze strumieniem przepływającego powietrza i rozgrzewa drugie złożo katalizatora palladowego w sekcji 8 do temperatury jego aktywności, wynoszącej ok. 380-600<sup>0</sup>C. Tu następuje całkowite, katalityczne utlenianie metanu.

W końcowej fazie, gorące powietrze wychodzące ze zbiornika 1 reaktora wykorzystywane może być na zewnętrznych wymiennikach, w dwu odmiennych

celach, pierwszy wymiennik może podgrzewać gazy do temperatury zapłonu metanu i zapoczątkowania reakcji, drugi - z niskotemperaturowych gazów może odzyskiwać pozostałą wynoszoną energię.

Ilość ciepła wytwarzanego w egzotermicznej reakcji spalania metanu, uzależniona jest od zmiennych, stosunkowo niewielkich jego ilości w powietrzu wentylacyjnym pomieszczeń hodowlanych i przepływu tego powietrza.

REKTOR  
  
prof. dr hab. Zygmunt Litwińczuk

  
mgr inż. Magdalena Tarala  
RZECZNIK PATENTOWY  
Nr 3268