

Sposób pozyskiwania wodoru z gazów węglowodorowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób pozyskiwania wodoru z gazów węglowodorowych, który może być wykorzystywany w wielu dziedzinach techniki, między innymi w produkcji substancji chemicznych, procesach energetycznych i technologicznych oraz do magazynowania energii.

Obecnie wodór pozyskiwany jest w procesach elektrolizy roztworów wodnych, katalitycznym reformingu parowym węglowodorów, półspalaniu węglowodorów oraz zgazowaniu węgla kopalnych. Stosowane są również metody oparte na termokatalizie, zgazowaniu biomasy, fotoelektrolizie, biofotolizie, fotofermentacji i fermentacji beztlenowej.

Znane z istniejącego stanu techniki sposoby pozyskiwania wodoru opisano między innymi w pozycjach literaturowych: J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang: An overview of hydrogen production Technologies. *Catalysis today* 2009, 139,(4), s. 244-260; J. Surygała: Wodór jako paliwo, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2008; Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 31, Issue 2, February 2006, Pages 171-175.

Z amerykańskiego dokumentu patentowego nr US10283795B2 znana jest wieloetapowa metoda produkcji wodoru i energii elektrycznej w obecności katalizatorów z wykorzystaniem paliw ropopochodnych.

Z amerykańskiego dokumentu patentowego nr US8480768B2 znana jest metoda pozyskiwania wodoru z paliwa węglowego w generatorze gazu, przy zastosowaniu dodatkowych reagentów w postaci CaS oraz CaO.

Z polskiego zgłoszenia wynalazku P.373151 znany jest sposób otrzymywania mieszaniny gazów palnych z substancji stałych zawierających węglowodory, w którym wykorzystano ciekłe żelazo, do którego wprowadzana cyklicznie substancja stała zawierająca węglowodory o różnym składzie chemicznym ulega rozkładowi termicznemu na węgiel w postaci grafitu i gazy palne. Po przekroczeniu granicznej

wartości nasycenia roztworu metalicznego wydzielany węgiel w postaci grafitu gromadzi się na powierzchni ciekłego metalu. Po wyprowadzeniu rozgrzanego grafitu poza reaktor przepuszczano przez niego parę wodną, w wyniku czego powstawały gazy palne zawierające w znaczącym udziale wodór.

Znane metody pozyskiwania wodoru gazowego przydatnego do wykorzystania na skalę przemysłową – oprócz metody elektrolizy wody – są procesami wieloetapowymi przy stosowaniu dodatkowych substancji katalitycznych, a także odbywają się w warunkach jednoczesnego nadciśnienia i wysokich temperatur niezbędnych do przebiegu procesu. Większość z tych procesów wykorzystuje w sposób ciągły lub periodyczny energię elektryczną pozyskiwaną z zewnętrznych źródeł zasilania. Niezbędne są również instalacje do usuwania zanieczyszczeń.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu pozyskiwania wodoru z gazów węglowodorowych, który jest procesem funkcjonującym bez dostarczania ciepła do układu z zewnątrz. Nie wymaga również stosowania katalizatorów, ani korzystania z wysokich ciśnień, układów odpylających, czy absorbujących inne substancje szkodliwe dla produktu końcowego, jakim jest gazowy wodór.

Przedmiotem wynalazku jest sposób pozyskiwania wodoru z gazów węglowodorowych charakteryzujący się tym, że pozyskiwanie wodoru odbywa się poprzez termiczny rozkład gazu węglowodorowego w roztworze ciekłego żelaza z węglem, w którym węgiel z gazu węglowodorowego rozpuszcza się w żelazie, a uwolniony w procesie rozkładu wodór gazowy oraz gaz poreakcyjny powstały z reakcji węgla z substancją utleniającą są cyklicznie wyprowadzane poza reaktor. Sposób pozyskiwania wodoru gazowego z gazów węglowodorowych, np. metanu lub ich mieszanin polega na wykorzystaniu zdolności ograniczonego rozpuszczania się węgla w ciekłym żelazie, powyżej temperatury jego topnienia zależnej od stopnia nasycenia węglem, aż do osiągnięcia roztworu nasyconego. Faza pierwsza polega na wprowadzeniu do reaktora mieszanki gazów węglowodorowych lub gazu wodoronośnego np. metanu. W fazie tej węgiel, po rozpadzie termicznym substancji gazowej wprowadzonej do reaktora wypełnionego ciekłym roztworem

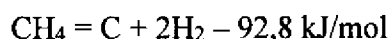
żelaza o niskiej zawartości węgla ulega rozpuszczeniu w nim, aż do osiągnięcia zaplanowanego stopnia nasycenia roztworu. Uwolniony w procesie rozkładu termicznego gazowy wodór wyprowadzany jest na zewnątrz reaktora. Po zakończeniu fazy pierwszej następuje realizacja fazy drugiej celem odwęglania roztworu. W czasie trwania tej fazy następuje wypalenie węgla zawartego w tym roztworze za pomocą wprowadzanej z zewnątrz substancji utleniającej. Jako substancję utleniającą stosuje się powietrze atmosferyczne, tlen gazowy, powietrze wzbogacone tlenem, a także parę wodną i mieszaniny tych gazów utleniających. Możliwe jest również stosowanie innych substancji utleniających. Po odwęglaniu ciekłego roztworu żelazo – węgiel proces może być kontynuowany ponownie poprzez kolejne powtarzanie faz pierwszej i drugiej.

Zaletą rozwiązania jest cykliczność i wielokrotność procesu nawęglania i odwęglania tej samej masy ciekłego roztworu żelaza. Proces może przebiegać bez potrzeby stosowania innych substancji wspomagających, a także bez ograniczeń w zakresie wielkości, kształtu i pojemności reaktora oraz ich ilości mogących stanowić urządzenie do pozyskiwania wodoru z gazów węglowodorowych.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania jest uwidoczniony na rysunku, na którym fig.1 przedstawia reaktor do pozyskiwania wodoru z metanu.

Przykład

Sposób pozyskiwania wodoru H_2 z gazów węglowodorowych prowadzony jest w reaktorze R1 (2) o pojemności 50Mg pracującym cyklicznie w dwóch kolejnych fazach w każdym cyklu. Do reaktora (2) wypełnionego ciekłym roztworem żelazo-węgiel Fe-C (3) o niskiej zawartości węgla nagrzanym do temperatury $1550^{\circ}C$ w pierwszej fazie kanałem dolnym (1) reaktora wprowadzany jest metan CH_4 w ilości 6100 m^3 . W tej temperaturze w przestrzeni roboczej reaktora następuje rozpad metanu według reakcji:



W procesie tej reakcji pochłaniane ciepło z ciekłego roztworu żelazo – węgiel Fe-C (3) powoduje jego stopniowe schładzanie. W wyniku rozpadu metanu, uwolniony gazowy wodór H_2 kanałem górnym (4) reaktora wyprowadzany

jest poza reaktor do dalszego wykorzystania, a węgiel pierwiastkowy C z reakcji rozpadu metanu CH_4 ulega rozpuszczeniu w roztworze żelazo – węgiel Fe-C zwiększając poziom jego nasycenia. Odebranie ciepła z układu reakcyjnego w wyniku reakcji rozkładu termicznego metanu CH_4 powoduje schłodzenie masy roztworu Fe-C od temperatury powyżej temperatury topnienia żelaza o wysokim stopniu czystości do temperatury, w której roztwór Fe-C zachowuje stan płynny w warunkach bliskich stanowi nasycenia tego roztworu. Po zakończeniu fazy pierwszej cyklu reaktor jest przestawiany do pracy w fazie drugiej cyklu. W drugiej fazie kanałem dolnym (6) do reaktora wprowadzany jest tlen O_2 w ilości 6100 m^3 przy temperaturze kąpieli metalowej 1250°C , który reagując z węglem C zawartym w ciekłym roztworze Fe-C tworzy mieszaninę gazową tlenków węgla, którą wyprowadza się kanałem górnym (5) na zewnątrz poza reaktor do dalszego wykorzystania. Utlenienie węgla pierwiastkowego generuje ciepło w ilości $107,7 \text{ GJ}$, które przekracza ilość energii potrzebną do ponownego nagrzania kąpieli metalowej do temperatury 1550°C określonej dla fazy pierwszej cyklu. Nadmiarowa część ciepła w ilości $82,3 \text{ GJ}$, po pokryciu strat do otoczenia może być odzyskana w instalacji odzysku ciepła towarzyszącej instalacji pozyskiwania wodoru H_2 . Tym samym po zakończeniu procesu odwęglania roztwór Fe-C ulega zubożeniu o składnik węglowy i reaktor może być przestawiony do pracy w fazie pierwszej kolejnego cyklu pracy.

Dyrektor
Sieć Badawcza Łukasiewicz –
Instytut Metalurgii Żelaza
dr hab. inż. Adam Zieliński

Sieć Badawcza Łukasiewicz –
Instytut Metalurgii Żelaza
im. S. Staszica

ul. K. Miarki 12-14, 44-100 Gliwice
NIP: 631 269 18 91, KRS: 0000846236
Tel.: 48 32 234 52 05

RZECZNIK PATENTOWY

mgr inż. Ewa Kurkowska
nr wpisu 3481