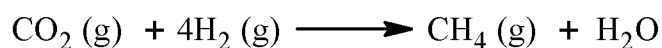


## Sposób prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla

Sposób prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla, w którym do reaktora wprowadza się katalizator niklowy o zawartości niklu w zakresie od 16% do 54% wagowo i aktywuje się katalizator powszechnie znanymi metodami, następnie do reaktora doprowadza się mieszaninę reagentów w fazie gazowej: dwutlenku węgla i wodoru z możliwą zawartością gazów inertnych w stężeniu nieprzekraczającym 30% objętościowo, wydzielającą się w trakcie reakcji wodę po skropleniu usuwa się z układu powszechnie znanymi metodami, a gazową mieszaninę poreakcyjną poddaje się analizie chromatograficznej. Sposób prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla według wynalazku może być wykorzystywany przede wszystkim przy tworzeniu nowych instalacji metanizacji dwutlenku węgla lub usprawnianiu już istniejących. Może być wykorzystywany przemysłowo przez podmioty produkujące duże ilości dwutlenku węgla, takie jak biogazownie lub elektrownie węglowe.

Proces metanizacji dwutlenku węgla polega na katalitycznym uwodornieniu dwutlenku węgla do metanu i jest znany od dawna jako reakcja Sabatiera:



Metanizacja dwutlenku węgla, w ramach technologii Power to Gas (PtG) jest jednym z najbardziej obiecujących obecnie procesów, rozwiązuje bowiem jednocześnie dwa ważne problemy środowiskowe - ogranicza emisję dwutlenku węgla, poprzez jego wykorzystanie w procesie uwodornienia do metanu i pomaga zrównoważyć fluktuacje energii elektrycznej pochodzącej z odnawialnych źródeł

(OZE), co z kolei ma znaczenie dla stabilności sieci elektrycznej. Wytworzony w tym procesie metan to gaz o szerokim spektrum zastosowań (m.in. syntetyczny gaz ziemny), a do jego dystrybucji i magazynowania można wykorzystać istniejącą już infrastrukturę gazu ziemnego, co znacznie ogranicza koszty inwestycyjne. Istotne jest również to, że taki sposób magazynowania energii (w postaci metanu) przez dłuższy okres jest łatwiejszy niż np. stosowanie konwencjonalnych akumulatorów jonowo-litowych, charakteryzujących się ograniczoną liczbę cykli ładowania, a także ryzykiem samorozładowania. Dodatkowym problemem akumulatorów jest konieczność stosowania metali ziem rzadkich i trudności z utylizacją wyeksploatowanych materiałów, z których jedynie część podlega recyklingowi.

Mała, jak na razie, efektywność ekonomiczna procesu metanizacji dwutlenku węgla jest przeszkodą w jego powszechnym zastosowaniu. W znanych rozwiązaniach instalacje metanizacji dwutlenku węgla są włączane i wyłączane kilkadziesiąt razy w ciągu miesiąca, co nie jest optymalnym sposobem prowadzenia procesu w reaktorze rurowym. Zgodnie z zasadami inżynierii reaktorów ten typ reaktora osiąga największą produktywność przy stacjonarnych warunkach pracy. Ponadto występują dodatkowo straty energii spowodowane m.in. koniecznością rozgrzania i wychłodzenia aparatury (typowa temperatura pracy układu katalitycznego to 300-400°C). Z wymienionych powodów należy dążyć do skrócenia czasu pracy reaktora w warunkach niestacjonarnych.

Rozwiązaniem problemu małej efektywności ekonomicznej procesu metanizacji dwutlenku węgla w technologii Power to Gas jest prowadzenie procesu w trybie pracy i w trybie gotowości, co pozwoli wyeliminować straty energii związane z wyłączaniem i ponownym uruchamianiem aparatury. Z opisu patentowego EP 3502317 B1 znany sposób pracy jednostki typu „Power-to-Gas” obejmującej wiele reaktorów elektrolizy wysokotemperaturowej (SOEC) lub koelektrolizy w trybie rozruchu lub w trybie gotowości, przy czym w tym znanym sposobie metan wytwarzany jest przy użyciu reaktora elektrolitycznego lub koelektrolitycznego z katodą wykonaną z materiału katalizującego reakcję

metanizacji.

Z opisu patentowego EP 3322776 B1 znany jest sposób wytwarzania syntetycznego gazu, znamieny tym, że obejmuje etap elektrolizy wody w celu wytworzenia tlenu i wodoru, etap zasilania w dwutlenek węgla, etap wtłaczania wodoru pochodzącego z etapu elektrolizy do kanału zasilającego zasilanego w dwutlenek węgla pochodzący z etapu zasilania w dwutlenek węgla, przy czym ten dwutlenek węgla i ten wodór tworzą gaz syntezowy, etap reakcji metanizacji obejmujący: etap wprowadzania gazu syntezowego do reaktora izotermicznego do metanizacji przez kanał zasilający w gaz syntezowy i etap wyprowadzania syntetycznego gazu ziemnego, etap oddzielania wody obejmujący: etap wprowadzania syntetycznego gazu ziemnego i etap wyprowadzania odwodnionego syntetycznego gazu ziemnego, etap odprowadzania części odwodnionego syntetycznego gazu ziemnego na wyjściu z etapu oddzielania wody do kanału zasilającego w gaz syntezowy, tak aby do reaktora dostarczana była mieszanina odprowadzonego gazu syntezowego i odprowadzonego syntetycznego gazu ziemnego.

Z opisu patentowego EP 2751307 B1 znany jest samowystarczalny, zdecentralizowany system zaopatrzenia w energię dla sektora usług budowlanych, zawierający źródło energii elektrycznej, co najmniej jeden elektrolizer do wytwarzania wodoru i tlenu, co najmniej jeden reaktor chemiczny do katalitycznego przekształcania dwutlenku węgla oraz wodór wytwarzany za pomocą elektrolizy w długotrwanie przechowywany pierwszy związek chemiczny o wysokiej gęstości energii. System może pracować w różnych trybach działania w zależności od lokalnego zużycia energii oraz energii dostępnej w zdecentralizowanej sieci energetycznej.

W znanych w stanie techniki sposobach prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla nie ma rozwiązania gwarantującego wysoką efektywność energetyczną realizowanego procesu. Znany w stanie techniki sposób przedstawiony w opisie patentowym EP 2751307 B1 opisuje prowadzenie procesu w różnych trybach działania, jednak sposób ten dotyczy procesu

metanizacji prowadzonego w reaktorze elektrolitycznym. Ten typ reaktora nie jest do tej pory dobrze opracowany teoretycznie i wykorzystanie go wymaga indywidualnego podejścia do problemów projektowania i sterowania, co powiększa koszty, utrudnia prowadzenie procesu i nie pozwala na jego szerokie zastosowanie w przemyśle. Prowadzenie procesu w różnych trybach jest w tym wypadku ściśle powiązane z typem reaktora, w którym proces jest realizowany, a tryby pracy dotyczą ściśle typu reaktora (elektrolityczny) oraz odwracalności realizowanego procesu elektrolizy, nie dotyczą zmian w samym procesie metanizacji. W stanie techniki nie ma dokumentów, które pokazywałyby rozwiązanie problemu dotyczącego niskiej efektywności energetycznej procesu metanizacji dwutlenku węgla oraz umożliwiającego jego łatwe wdrożenie przemysłowe.

Sposób prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla, w którym do reaktora wprowadza się katalizator niklowy o zawartości niklu w zakresie od 16% do 54% wagowo i aktywuje się katalizator powszechnie znanymi metodami, następnie do reaktora doprowadza się mieszaninę reagentów w fazie gazowej: dwutlenku węgla i wodoru z możliwą zawartością gazów inertnych w stężeniu nieprzekraczającym 30% objętościowo, wydzielającą się w trakcie reakcji wodę po skropleniu usuwa się z układu powszechnie znanymi metodami, a gazową mieszaninę poreakcyjną poddaje się analizie chromatograficznej, według wynalazku charakteryzuje się tym, że proces prowadzi się w reaktorze rurowym w trybie gotowości albo w trybie pracy, przy czym w trybie gotowości stężenie dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów wynosi od 0% do 14% objętościowo, prędkość przepływu mieszaniny reagentów liczona na pusty reaktor w warunkach standardowych wynosi od 0,01 m/s do 0,016 m/s, temperatura robocza prowadzenia procesu wynosi od 200°C do 255°C, a w trybie pracy stężenie dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów wynosi od 14% do 20% objętościowo, prędkość przepływu mieszaniny reagentów liczona na pusty reaktor w warunkach standardowych wynosi od 0,016 m/s do 0,022 m/s, temperatura robocza prowadzenia procesu wynosi od 255°C do 310°C i w obydwu trybach ciśnienie

robocze wynosi od 0,15 MPa do 0,25 MPa, a przejście z trybu gotowości do trybu pracy inicjuje się skokowym zwiększeniem stężenia dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów, zwiększeniem prędkości przepływu i dostarczeniem dodatkowej energii cieplnej, przy czym przejście z trybu pracy do trybu gotowości inicjuje się skokowym zmniejszeniem stężenia dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów i zmniejszeniem prędkości przepływu, przy czym okres trwania trybu pracy lub gotowości uzależnia się od dostępności i ceny energii elektrycznej, gdzie przy niskiej dostępności lub wysokiej cenie energii proces prowadzi się w trybie gotowości, a przy dużej dostępności lub niskiej cenie energii proces prowadzi się w trybie pracy.

Korzystnie proces prowadzi się w reaktorze rurowym wykonanym ze szkła kwarcowego.

Inne korzyści są uzyskiwane, jeżeli proces prowadzi się w reaktorze rurowym wykonanym ze stali nierdzewnej.

Dalsze korzyści są uzyskiwane, jeżeli przy przejściu z trybu gotowości do trybu pracy, dodatkową energię cieplną dostarcza się za pomocą grzałek elektrycznych.

Korzystnie przy przejściu z trybu pracy do trybu gotowości stężenie dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów redukuje się do 0% objętościowo na czas do 30 min, a następnie zwiększa się do wartości większej niż 1%.

Inne korzyści są uzyskiwane, jeżeli w trybie pracy stężenie dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów wynosi od 14% do 19%.

Dalsze korzyści są uzyskiwane, jeżeli zużycie energii elektrycznej podczas trwania procesu monitoruje się za pomocą miernika w odstępach czasowych wynoszących od 1s do 300s.

Korzystnie proces prowadzi się równocześnie w co najmniej dwóch reaktorach połączonych w baterię.

Inne korzyści są uzyskiwane, jeżeli do reaktora doprowadza się dwutlenek węgla wstępnie oczyszczony.

Dalsze korzyści są uzyskiwane, jeżeli do reaktora doprowadza się

bezpośrednio dwutlenek węgla pochodzący z innych procesów przemysłowych.

Korzystnie ciśnienie robocze w trybie gotowości wynosi od 0,15 MPa do 0,20 MPa, a w trybie pracy od 0,20 MPa do 0,25 MPa.

Inne korzyści są uzyskiwane, jeżeli ciśnienie robocze ma tę samą wartość w trybie pracy oraz w trybie gotowości.

Realizacja sposobu prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla według wynalazku pozwala na usprawnienie energetyczne procesu poprzez obniżenie zużycia energii elektrycznej i umożliwia jego łatwą komercjalizację dzięki zastosowaniu reaktora rurowego. Taki sposób prowadzenia procesu pozwala na redukcję zużycia energii potrzebnej do ogrzania strumienia gazu i aparatury do 70%, w stosunku do zużycia tej energii w procesie, w którym aparatura jest okresowo włączana i wyłączana. Dzięki analizie chromatograficznej realizowanej w trzecim etapie procesu możliwe jest określenie stopnia przereagowania dwutlenku węgla i całkowitego wpływu środowiskowego realizowanego procesu.

Dzięki wykorzystaniu grzałek elektrycznych do dostarczenia dodatkowej energii cieplnej do procesu bezwładność temperaturowa procesu jest obniżana i umożliwia szybkie osiągnięcie zadanej temperatury prowadzenia procesu. Dzięki redukcji stężenia dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów do 0% stabilność pracy układu ulega poprawie, a czas osiągnięcia trybu gotowości jest skrócony. Dopuszczalna zawartość gazów inertnych w mieszaninie reagentów, jak również możliwość dostarczania do mieszaniny dwutlenku węgla wstępnie oczyszczonego lub pochodzącego z innych procesów przemysłowych, zwiększa uniwersalność zastosowań przemysłowych, w których sposób według wynalazku może być wykorzystywany. Dzięki utrzymaniu stężenia dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów w zakresie od 14% do 19% unika się wystąpienia reakcji rozpadu metanu, a tym samym unika się ograniczenia termodynamicznego. Dzięki prowadzeniu procesu równocześnie w co najmniej dwóch reaktorach połączonych w baterię zwiększa się stopień produktywności całego procesu. Dzięki zachowaniu tej samej wartości ciśnienia roboczego w trybie pracy i trybie

gotowości wzrasta efektywność energetyczna prowadzonego procesu.

Sposób prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla według wynalazku został przedstawiony w przykładzie realizacji. Do reaktora rurowego ze szkła kwarcowego i o średnicy wewnętrznej 10 mm wprowadza się 0,4136 g katalizatora niklowego o zawartości substancji czynnej wynoszącej 50% wagi i aktywuje się katalizator w temperaturze 450°C przez 3 godziny w atmosferze czystego wodoru, a następnie obniża temperaturę do temperatury roboczej wynoszącej 225°C. Następnie do reaktora doprowadza się reagenty w fazie gazowej: oczyszczony dwutlenek węgla i wodór.

Warunki prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla w trybie gotowości: stężenie dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów wynosi 10% objętościowo, prędkość przepływu mieszaniny reagentów liczona na pusty reaktor w warunkach standardowych wynosi 0,01 m/s, ciśnienie robocze wynosi 0,15 MPa. Wydzielającą się w trakcie reakcji wodę, po skropleniu, usuwa się z układu za pomocą zaworu iglicowego, a gazową mieszaninę poreakcyjną poddaje się analizie chromatograficznej w celu określenia stopnia przereagowania dwutlenku węgla. Stopień przereagowania dwutlenku węgla wynosi 81%.

Ze względu na pojawienie się dostępności dużej ilości energii elektrycznej w niskiej cenie realizuje się algorytm przejścia do trybu pracy: przy niezmiennym ciśnieniu skokowo zmienia się stężenie dwutlenku węgla do 17% objętościowo i prędkość przepływu mieszaniny reagentów liczoną na pusty reaktor w warunkach standardowych do 0,022 m/s, co skutkuje podniesieniem temperatury w układzie do około 240°C. Układ dogrzewa się grzałką pieca o mocy 500W, wykorzystując 7% mocy (35 W), do temperatury 310°C. Czas dojścia do trybu pracy w tych warunkach wynosi 100 minut.

Warunki prowadzenia procesu metanizacji dwutlenku węgla w trybie pracy: stężenie dwutlenku węgla w mieszaninie reagentów wynosi 17% objętościowo, prędkość przepływu mieszaniny reagentów liczona na pusty reaktor w warunkach standardowych wynosi 0,022 m/s, ciśnienie robocze w układzie

wynosi 0,15 MPa, temperatura robocza wynosi 310°C. Wydzielającą się w trakcie reakcji wodę, po skropleniu, usuwa się z układu za pomocą zaworu iglicowego, a gazową mieszaninę poreakcyjną poddaje się analizie chromatograficznej w celu określenia stopnia przereagowania dwutlenku węgla. Stopień przereagowania dwutlenku węgla wynosi 98%.

Ze względu na ograniczoną dostępność energii elektrycznej oraz jej wysoką cenę realizuje się algorytm przejścia do trybu gotowości: przy niezmiennym ciśnieniu skokowo obniża się stężenie dwutlenku węgla do 0% objętościowo na czas 15 minut i obniża się prędkość przepływu mieszaniny reagentów liczoną na pusty reaktor w warunkach standardowych do 0,01 m/s, a także wyłącza grzałkę pieca, co skutkuje obniżeniem temperatury w układzie do 225°C w ciągu 15 minut. Następnie zwiększa się stężenie dwutlenku węgla do 10% objętościowo i włącza grzałkę pieca o mocy 500W, wykorzystując 5% mocy (25 W). Stabilizacja warunków następuje w czasie 16 minut. Całkowity czas dojścia do trybu gotowości wynosi w tych warunkach 31 minut.