RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **213418**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **388580**

(51) Int.Cl.
C10J 3/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **21.07.2009**

(54) **Zastosowanie reduktorów ditlenku węgla do wytwarzania gazu syntezowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
31.01.2011 BUP 03/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2013 WUP 02/13

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA, Zabrze, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ MIANOWSKI, Gliwice, PL
MAREK ŚCIĄŻKO, Katowice, PL
ANDRZEJ KOSZOREK, Gliwice, PL
TOMASZ CHMIELNIAK, Gliwice, PL
JÓZEF POPOWICZ, Gliwice, PL
IZABELA BARANIEC, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 213418 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie reduktorów ditlenku węgla do wytwarzana gazu syntezowego, czyli gazowej mieszaniny złożonej z wodoru, tlenku węgla względnie też zawierającej ditlenek węgla. Jako reduktory należy rozumieć wszelkie stałe nośniki pierwiastka C, zdolne do reagowania w myśl reakcji Boudouarda, o której powstało już wiele książek a interesujące i praktyczne dane pochodzą już z 1902 roku (J. Zawidzki, Chemik Polski, nr 21(1902) 487-491):

$$C + CO_2 = 2\ CO \qquad (1)$$

Reakcja ta jest odwracalna i endotermiczna, standardowa jej entalpia wynosi ΔH(298) = +172,4 kJ/mol. Zgodnie z właściwościami termodynamicznymi produkt reakcji, tlenek węgla przy oziębianiu dysproporcjonuje, tworząc ponownie ditlenek węgla i produkt stały o budowie amorficznej dalekiego zasięgu i o pewnym uporządkowaniu bliskiego zasięgu, a więc zbliżonej do sadzy. Lecz powstający produkt stały w odwracalnej reakcji (1) w warunkach gwałtownie obniżanej temperatury od poziomu około 1000°C do temperatury otoczenia, niweczy oczekiwany efekt redukcji ditlenku węgla, gdyż ponownie odtwarza się on w tej reakcji, dodatkowo tworząc stałe depozyty węglowe (w rodzaju sadzy) w całej linii temperatur niższych od temperatury reakcji. Dlatego też reakcja (1) winna być realizowana w ten sposób, aby jedyny gazowy produkt reakcji był wykorzystany w dalszych syntezach bez radykalnego obniżania temperatury.

Według różnych źródeł temperatura inwersji reakcji (1) wynosi 969-979 K (696-706°C), a dla najbardziej termodynamicznie trwałej odmiany alotropowej - heksagonalnego grafitu 973,9 K (700,9°C).

Ze względu na reakcyjność, która determinowana jest jakością substratów - stosowanych głównie jako węgle kamienne i brunatne, karbonizaty, koks a także biomasa, czyli dla różnych nośników pierwiastka C oraz kinetyką heterofazowej reakcji (1), proces prowadzi się w wysokich temperaturach 900-1200°C a często też przy podwyższonym ciśnieniu. Wymagania te powodują, że produkt reakcji - tlenek węgla wykazuje się też wysoką temperaturą.

Fakt ten również powoduje, że tlenek węgla o tak wysokiej temperaturze, nie jest atrakcyjnym substratem dla innych celów, jeżeli nie ma możliwości wykorzystania go w miejscu wytwarzania.

W wyniku powszechnego i masowego przeciwdziałania powstawaniu w świecie ditlenku węgla, któremu to przypisuje się powstawanie efektu cieplarnianego (tzw. gaz cieplarniany - GHG) coraz większego znaczenia nabierają technologie wytwarzające w skali wysokotonażowej produkty z ditlenku węgla.

W grupie możliwości, w której - obok ditlenku węgla - stosuje się wodór ujmują reakcje (2) do (7), po stronie prawej podano entalpie standardowe reakcji ΔH(298), znak (+) - oznacza efekt endotermiczny, znak (-) - efekt egzotermiczny:

$CO_2 + 3\ H_2 = CH_3OH + H_2O$	-49,4 kJ/mol	(2)
$2\ CO_2 + 6\ H_2 = CH_3OCH_3 + 3\ H_2O$	-112,2 kJ/mol	(3)
$CO_2 + 4\ H_2 = CH_4 + 2\ H_2O$	-164,1 kJ/mol	(4)
$CO_2 + H_2 = HCOOH$	+16,7 kJ/mol	(5)
$CO_2 + 2\ H_2 = C + H_2O$	-14,6 kJ/mol	(6)
$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$	+42,3 kJ/mol	(7)

Z układu reakcji (2) do (7) wynika, że w zależności od warunków początkowych, czyli składu stechiometrycznego lub innego z substratów i sposobu realizacji procesu wynikającego z warunków termodynamicznych, co przekłada się głównie na efekty energetyczne tych reakcji, spodziewać się można całej grupy różnych produktów ubocznych, jakie powstają np. w reakcjach (6) lub (7). Ich rozdzielanie będzie procesem dosyć skomplikowanym i wymagającym dodatkowej energii, której towarzyszyć będzie ponownie powstający ditlenek węgla. Najbardziej wartościowe reakcje (2), (3) oraz (4) wymagają dużej ilości wodoru, na 1 mol ditlenku węgla niezbędne są 3 do 4 mole wodoru. Technologie zgazowania węgla nowoczesną technologią POX wskazują, że powstawaniu 1 mola wodoru towarzyszy generowanie co najmniej 1 mola ditlenku węgla, a jeżeli przyjmujemy pozyskanie wodoru na drodze elektrochemicznej z wody, a prąd wytwarzany jest w klasycznej elektrowni węglowej to ilość ta wzrasta do powyżej 5 moli ditlenku węgla. Aby przeciwstawić się temu niekorzystnemu bilansowi ditlenku węgla, ubywania i jednoczesnego jego powstawania stosuje się reduktory ditlenku węgla.

Proponuje się zastosowanie reduktorów ditlenku węgla do tlenku węgla lub mieszaniny tlenku węgla z nieprzereagowanym ditlenkiem węgla do wytwarzania gazu syntezowego dla procesu otrzy-

mywania metanolu i/lub paliw płynnych za pomocą syntezy Fischera-Tropscha względnie dla celów energetycznych lub ogniw paliwowych.

Jako reduktory stosuje się nośniki pierwiastka C o wysokiej reaktywności takie jak: węgiel kamienny, brunatny, karbonizaty, koks, zwłaszcza koks wysokoreakcyjny, biomasa, w tym drewno, rośliny energetyczne, pozostałości rolnicze, osady ściekowe, mieszaniny bogate w celulozę, hemicelulozę, ligninę względnie kompozycje złożone z wymienionych komponentów. Korzystnie jest by reduktory nie będące produktami popirolitycznymi, poddać pirolizie na zasadach ogólnie znanych, a następnie stosować je w procesie redukcji. Z kolei produkty ciekłe z pirolizy poddaje się uszlachetnianiu w procesach wodorowych lub z udziałem cieczy wodoronorowych, korzystnie metanolu.

Przykłady stosowania wynalazku

P r z y k ł a d I

Skonstruowano stanowisko badawcze złożone z pieca oporowego, reaktora ciśnieniowego, systemu doprowadzenia ditlenku węgla i stosownej aparatury regulacji i pomiarowej. Reakcję Boudouarda (1) prowadzono w aparaturze termiczno-ciśnieniowej dla karbonizatu o masie 6 g. Karbonizat ten otrzymano z węgla kamiennego, energetycznego o właściwościach: W^a = 4,3%, A^d = 8,9% i V^{daf} = 38,7% w procesie koksowania (pirolizy) 300 g próbki, ogrzewając wsad w czasie 200 minut do temperatury 1000°C i utrzymując w tej temperaturze jeszcze przez 30 min. Uzyskano produkt stały - reduktor o właściwościach: W^a = 1,2%, A^d = 13,8%, V^{daf} = 1,3%. Następnie zastosowano jako czynnik utleniający 99,9% CO_2 dla przepływu 22 g/godz w czasie 47 minut. Testy przeprowadzono w temperaturach 800 - 850 - 900°C i przy ciśnieniach 0,1-1,52-2,5 MPa otrzymując macierz doświadczalną typu [temperatura x ciśnienie] dla 9 pomiarów (3x3). Badania wykazały, że w tym przypadku ciśnienie nie ma wpływu na efekt redukcji ditlenku węgla. Podwyższając temperaturę do 1100°C i przy ciśnieniu atmosferycznym, otrzymano gaz syntezowy o składzie (w ułamkach molowych):

tlenek węgla 0,88
ditlenek węgla 0,12

Gaz o takim składzie jest pełnowartościowym komponentem gazu syntezowego.

P r z y k ł a d II

W laboratoryjnym reaktorze, typowym dla badania procesów heterofazowych typu (1) w skali 5-15 g próbki, przy ciśnieniu atmosferycznym prowadzono proces redukcji ditlenku węgla dla wybranych reduktorów umieszczonych w tablicy 1. Zastosowano przepływ ditlenku węgla 3 cm^3/s i temperatury do 600 do 1100°C. Czas procesu wynikał z szybkości ogrzewania do zakładanych temperatur i wyniósł 7-10 min., następnie utrzymywano w danej temperaturze jeszcze przez 30 min. Według tablicy 1, wszystkie reduktory spełniają oczekiwane funkcje reduktorów, prowadząc do powstawania komponentów gazu syntezowego.

W przypadku 5 - słoma z pszenicy, powstała mieszanina o dominującej przewadze tlenku i ditlenku węgla, która może być wykorzystana w syntezach opartych o równanie (2), tj. wytwarzania metanolu z gazu syntezowego o dużym udziale ditlenku węgla, czyli mieszaniny gazu syntezowego o składzie: CO, CO_2 i H_2.

T a b l i c a 1: Zestawienie składów chemicznych gazów po procesie redukcji CO_2 przy pomocy wybranych reduktorów, temperatura procesu 1100°C

Lp.	reduktor	udział gazów, % v/v					
		H_2	CO	CO_2	CH_4	suma C_2	N_2
1.	węgiel kamienny	8,3	74,7	7,5	0,1	ślady	4,3
2.	węgiel brunatny	10,3	66,4	11,3	0,1	0	2,9
3.	łupiny z orzecha włoskiego	8,7	82,5	3,1	1,1	0,2	0,3
4.	słoma z rzepaku	2,8	79,8	4,2	0,3	ślady	2,1
5.	słoma z pszenicy	7,8	47,1	40,8	2,6	0,3	0,4

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie reduktorów ditlenku węgla do tlenku węgla lub mieszaniny tlenku węgla z nieprzereagowanym ditlenkiem węgla do wytwarzania gazu syntezowego w procesie otrzymywania metanolu i/lub paliw płynnych za pomocą syntezy Fischera-Tropscha względnie dla celów energetycznych lub ogniw paliwowych.

2. Zastosowanie reduktorów według zastrz. 1, **znamienne tym**, że jako reduktory stosuje się nośniki pierwiastka C o wysokiej reaktywności takie jak: węgiel kamienny, brunatny, karbonizaty, koks, zwłaszcza koks wysokoreakcyjny, biomasa, w tym drewno, rośliny energetyczne, pozostałości rolnicze, osady ściekowe, mieszaniny bogate w celulozę, hemicelulozę, ligninę względnie kompozycje złożone z wymienionych komponentów.

3. Zastosowanie reduktorów według zastrz. 2, **znamienne tym**, że reduktory nie będące produktami popirolitycznymi, poddaje się pirolizie a następnie stosuje się je w procesie redukcji.

4. Zastosowanie reduktorów według zastrz. 3, **znamienne tym**, że produkty ciekłe z pirolizy poddaje się uszlachetnianiu w procesach wodorowych lub z udziałem cieczy wodoronorowych, korzystnie metanolu.

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)