

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246722 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434902**

(22) Data zgłoszenia: **2020.08.05**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.02.07 BUP 06/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.03 WUP 09/2025**

(51) MKP:

C10L 3/08 (2006.01)

H01M 8/0656 (2016.01)

C25B 1/042 (2021.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**TAURON INWESTYCJE SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Będzin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**RAFAŁ BERNAT, Warszawa, PL
JAKUB KUPECKI, Warszawa, PL
JAROSŁAW MIŁEWSKI, Podkowa Leśna, PL
WOJCIECH SMÓŁKA, Trzebinia, PL
JANUSZ ZDEB, Orzesze, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jerzy Lampart, Tąpkowice, PL

(54) Tytuł:

**Układ urządzeń do produkcji mieszaniny gazów zawierającej metan, parę wodną,
dwutlenek węgla i wodór**

PL 246722 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest połączenie trzech znanych technologii w jedną nieoczywistą instalację do produkcji mieszaniny gazów zawierających metan, wodór, parę wodną i dwutlenek węgla. Trzy łączone technologie to węglanowe ogniwa paliwowe (MCFC), stałotlenkowy elektrolizer parowy (SOEC) oraz reaktor Sabatiera (reaktor metanizacji). Kluczowym gazem wywarzanym w tej reakcji jest metan, który jest gazem łatwym do magazynowania i przechowywania oraz może być skutecznym sposobem magazynowania energii elektrycznej w gazie.

Jednym ze znanych sposobów uzyskiwania metanu jest jego wydobycie 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.

Z opisu patentowego CA 2767030 znany jest układ do 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 układ do 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 układ umożliwiający reakcję metanizacji 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.

W opisie patentowym US10283797B2 przedstawiono układ magazynowania energii, gdzie metan produkowany jest z wody i sadzy z wykorzystaniem energii elektrycznej.

W opisie patentowym US2018319660 przedstawiono układ do odzyskiwania tlenu w trakcie odległych misji kosmicznych. Składa się on, między innymi, ze sprężarki dwutlenku węgla, reaktora Sabatiera, w którym dwutlenek węgla reaguje z wodorem produkując metan i wodę, separatora wody.

Niedogodnością opisanych wyżej rozwiązań jest wysokie zużycie energii. Może to spowodować, że technologie te mogą być technicznie nieopłacalne. Może to spowodować ograniczenie stosowania powyższych rozwiązań na szeroką skalę.

Celem wynalazku było opracowanie układu do wytwarzania gazu syntetycznego zawierającego metan, wodór, dwutlenek węgla i parę wodną w sposób sprawny i wydajny. Znacząca jest tu możliwość zastosowania proponowanego rozwiązania na szeroką skalę przemysłową, w szczególności w przypadku wykorzystania dwutlenku węgla pochodzącego z konwencjonalnych elektrowni dużych mocy. Cel ten zrealizowano poprzez nieoczywisty dobór urządzeń znanych i połączenie ich w taki sposób, żeby ten cel spełniały.

Istotą wynalazku jest układ urządzeń do produkcji mieszaniny gazów zawierającej metan, parę wodną, dwutlenek węgla i wodór. We wspomnianym układzie sprężarka powietrza połączona jest z częścią zimną regeneracyjnego wymiennika ciepła, a następnie z komorą elektrod tlenowych stałotlenkowego elektrolizera połączonej z częścią gorącą regeneracyjnego wymiennika ciepła, która łączy się z częścią gorącą wymiennika ciepła połączonej z mieszalnikiem. Do mieszalnika dodawana jest mieszanina tlenu, dwutlenku węgla oraz azotu. Mieszalnik połączony jest z częścią zimną wymiennika ciepła, która łączy się z komorą katod węglanowego ogniwa paliwowego, która łączy się następnie ze stroną gorącą wymiennika ciepła, która połączona jest z kominem gazów wylotowych. Natomiast druga linia układu zawiera część zimną separatora wilgoci, który połączony jest z częścią zimną wytwornicy pary, która łączy się z częścią zimną wymiennika ciepła, która łączy się z częścią gorącą wytwornicy pary, a następnie z częścią gorącą separatora wilgoci, i kolejno z układem suszącym i reaktorem metanizacji, z którego otrzymuje się gaz syntezowy. Przy czym komora elektrod paliwowych stałotlenkowego elektrolizera parowego połączona jest z komorą anod węglanowego ogniwa paliwowego.

Elementem pozwalającym na produkcję gazu syntetycznego jest reaktor metanizacji, w którym zachodzi reakcja Sabatiera, ogniwo paliwowe MCFC do separacji dwutlenku węgla z mieszaniny gazów

zawierających dwutlenek węgla, tlen i azot, np. gazów wylotowych elektrowni oraz stałotlenkowy elektrolizer parowy SOEC służący do produkcji wodoru. Korzyścią takiego układu jest fakt, że zamiast zastosować klasyczny sposób separacji dwutlenku węgla za pomocą skruberów monoetanolaminowych (MEA), które wymagają znacznych nakładów energetycznych wynoszących 3.58 GJ/tonę CO₂ stosuje się węglanowe ogniwo paliwowe MCFC, którego ubocznym efektem pracy jest transport dwutlenku węgla od katody do anody, zasilane bezpośrednio wodorem produkowanym przez stałotlenkowy elektrolizer parowy. Ogniwo paliwowe w trakcie pracy produkuje prąd stały, który kierowany jest bezpośrednio do stałotlenkowego elektrolizera. Połączenie tych elementów wraz z urządzeniami pomocniczymi, takimi jak wymienniki ciepła, w jeden układ pozwala na wysokosprawną produkcję gazu syntezowego w jednym układzie.

Przedmiot wynalazku uwidocznił na przykładzie wykonania na rysunku, który przedstawia układ urządzeń do wytwarzania gazu syntezowego.

Elementem pozwalającym na produkcję gazu syntetycznego jest reaktor metanizacji 15, w którym zachodzi reakcja 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 niedogodne technicznie. Nadmiar mocy generowanej w okresach sprzyjających warunków może być wykorzystywany do elektrolizy wody, a uzyskany wodór przetworzony w metan. Metan jest gazem technicznie łatwiejszym 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 gazowych 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. Korzystnym jest, gdy temperatura reakcji nie przekracza 450°C. Drugim z kluczowych elementów jest stałotlenkowy elektrolizer parowy (solid oxide electrolysis cell, SOEC) składający się z elektrod tlenowych 8 i paliwowych 9. 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 600°C do 1 000°C. Jest to proces mniej energochłonny niż produkcja wodoru w niskotemperaturowych elektrolizerach polimerowych, alkalicznych. Elektrolizer ma za zadanie produkcję wodoru i jest zasilany prądem stałym. Jako katalizator stałotlenkowego elektrolizera stosuje się nikiel, platynę lub ruten.

Trzecim z kluczowych elementów wynalazku jest węglanowe ogniwo paliwowe. Węglanowe ogniwa paliwowe, MCFC (ang. Molten Carbonate Fuel Cells), to elektrochemiczne urządzenia, które pozwalają na wysokosprawną konwersję paliwa wodorowego do ciepła i energii elektrycznej. W trakcie ich pracy niezbędne jest dostarczanie dwutlenku węgla do katod 5 tych ogniw, efektem dodatkowym ich pracy jest transport dwutlenku węgla od katod 5 do wylotu komory anod węglanowego ogniwa paliwowego 6 w postaci jonu węglanowego przez elektrolit. W idealnych warunkach (w przypadku, gdy wszystkie substraty przereagowałyby), z katod 5 wyphywałby tlen, a z komory anod węglanowego ogniwa paliwowego 6 CO₂ i woda. Ta właściwość sprawia, że węglanowe ogniwa paliwowe mogą znaleźć zastosowanie w układach separacji dwutlenku węgla. Jego dodatkowym atutem jest produkcja podczas tego procesu energii elektrycznej w postaci prądu stałego oraz ciepła, jako katalizator węglanowego ogniwa paliwowego stosuje się nikiel, tlenek niklu, chrom, platynę lub ruten, a katalizatorem jest elektrolit w postaci soli węglanowej. Korzystnym jest, gdy temperatura pracy ogniwa MCFC mieści się w zakresie temperaturowym od 550 do 800°C.

Pierwszym elementem jednej z linii układu jest sprężarka powietrza 11, która połączona jest z częścią zimną regeneracyjnego wymiennika ciepła 10, a następnie z komorą elektrod tlenowych stałotlenkowego elektrolizera 8. Elektrolizer stałotlenkowy umożliwia rozdzielenie cząsteczek wody na wodór i tlen oraz transport tlenu poprzez jego elektrolit. Powoduje to wzbogacenie gazów wylotowych po stronie elektrod tlenowych 8 o tlen i produkcję gazów wylotowych zawierających powietrze z dodatkową zawartością cząstek tlenu. Następnie, komora elektrod tlenowych 8 połączona jest z częścią gorącą regeneracyjnego wymiennika ciepła 10, która łączy się z częścią gorącą wymiennika ciepła 12. Część

gorąca wymiennika ciepła 12 połączona jest z mieszalnikiem 3, do którego dodawana jest mieszanina tlenu, dwutlenku węgla oraz azotu. Mieszalnik 3 połączony jest z częścią zimną wymiennika ciepła 4, która łączy się z komorą katod węglanowego ogniwa paliwowego 5. Komora katod węglanowego ogniwa paliwowego 5 łączy się następnie ze stroną gorącą wymiennika ciepła 4, która połączona jest z kominem gazów wylotowych.

Druga linia układu zaczyna się od części zimnej separatora wilgoci 13, który połączony jest z częścią zimną wytwornicy pary 7, która łączy się z częścią zimną wymiennika ciepła 12, który połączony jest następnie z komorą elektrod paliwowych stałotlenkowego elektrolizera parowego 9. Komora elektrod paliwowych stałotlenkowego elektrolizera parowego 9 połączona jest z komorą anod węglanowego ogniwa paliwowego 6, która łączy się z częścią gorącą wytwornicy pary 7, a następnie z częścią gorącą separatora wilgoci 13, i kolejno z układem suszącym i reaktorem metanizacji 15, z którego otrzymuje się gaz syntezowy.

Proces przebiega w takim sposób, że do elektrolizera dostarczana jest para wodna z generatora pary 7. Para kierowana jest na wymiennik, w którym odzyskuje ciepło od gazów wylotowych elektrod tlenowych stałotlenkowego elektrolizera 12. Następnie, para kierowana jest do elektrolizera na jego elektrody paliwowe 9, w których w procesach elektrochemicznych rozdzielana jest na wodór i tlen. Do stałotlenkowego elektrolizera dostarczane jest również podgrzane powietrze ze sprężarki 11, które kierowane jest do regeneracyjnego wymiennika ciepła 10, a następnie na elektrody tlenowe stałotlenkowego elektrolizera 8. Elektrolizer stałotlenkowy umożliwia rozdzielanie cząsteczek wody na wodór i tlen oraz transport tlenu poprzez jego elektrolit. Powoduje to wzbogacenie gazów wylotowych po stronie elektrod tlenowych 8 o tlen i produkcję gazów wylotowych zawierających powietrze z dodatkową zawartością cząstek tlenu. Gazy te kierowane są do wymiennika, znajdującego się w węźle przygotowania sprężonego powietrza 10. Po stronie paliwowej stałotlenkowego elektrolizera 9 wypływa para wodna, która nie zdążyła przereagować oraz wodór, który pozostał w wyniku redukcji wody na elektrodach paliwowych stałotlenkowego elektrolizera 9. Para wodna i wodór kierowane są do anod ogniwa paliwowego 6.

W trakcie pracy węglanowych ogniw paliwowych MCFC niezbędne jest dostarczanie dwutlenku węgla do katod 5 tych ogniw, efektem dodatkowym ich pracy jest transport dwutlenku węgla do wylotu anod 6 w postaci jonu węglanowego przez elektrolit. W idealnych warunkach (w przypadku, gdy wszystkie substraty przereagowałyby), z katod 5 wypływałby tlen, a z anod 6 CO_2 i woda. Ta właściwość sprawia, że węglanowe ogniwa paliwowe mogą znaleźć zastosowanie w układach separacji dwutlenku węgla. Jego dodatkowym atutem jest produkcja podczas tego procesu energii elektrycznej w postaci prądu stałego oraz ciepła. Do katod ogniwa paliwowego 5 poprzez mieszalnik 3 oraz regeneracyjny wymiennik ciepła 4 dostarczana jest mieszanina dwutlenku węgla, tlenu i azotu oraz gazy wylotowe elektrod tlenowych stałotlenkowego elektrolizera 8. W katodach ogniwa paliwowego 5 następuje reakcja elektrochemiczna i w efekcie jej zubożenie mieszanki o dwutlenek węgla i tlen. Jon węglanowy przepływa przez elektrolit w kierunku anod 6. Mieszanina gazów wylotowych z komory anod ogniwa paliwowego 6 kierowana jest do wymiennika 4, gdzie oddaje ciepło, a następnie usuwana z układu. Mieszanina wodoru i pary wodnej pochodząca z elektrod paliwowych stałotlenkowego elektrolizera 9 kierowana jest bezpośrednio do komory anod węglanowego ogniwa paliwowego 6. Następuje tu reakcja utlenienia wodoru z tlenem, który oddziela się od jonu węglanowego przetransportowanego przez elektrolit. Następnie gazy wylotowe zawierające dwutlenek węgla, parę wodną oraz nieprzereagowany wodór kierowane są do wytwornicy pary 7 w celu odzyskania ich ciepła. Następnie mieszanina dwutlenku węgla, pary wodnej oraz wodoru jest kierowana do separatora wilgoci 13, układu suszącego 14 i reaktora metanizacji 15, w którym następuje produkcja gazu syntetycznego.

Zastrzeżenie patentowe

1. Układ urządzeń do produkcji mieszaniny gazów zawierającej metan, parę wodną, dwutlenek węgla i wodór, **znamienny tym**, że zawiera sprężarkę powietrza (11), która połączona jest z częścią zimną regeneracyjnego wymiennika ciepła (10), a następnie z komorą elektrod tlenowych stałotlenkowego elektrolizera (8) połączonej z częścią gorącą regeneracyjnego wymiennika ciepła (10), która łączy się z częścią gorącą wymiennika ciepła (12) połączonej z mieszalnikiem (3), do którego dodawana jest mieszanina tlenu, dwutlenku węgla oraz azotu, który to mieszalnik (3) połączony jest z częścią zimną wymiennika ciepła (4), która łączy się

z komorą katod węglanowego ogniwa paliwowego (5), która łączy się następnie ze stroną gorącą wymiennika ciepła (4), która połączona jest z kominem gazów wylotowych oraz zawiera część zimną separatora wilgoci (13), który połączony jest z częścią zimną wytwornicy pary (7), która łączy się z częścią zimną wymiennika ciepła (12), która łączy się z częścią gorącą wytwornicy pary (7), a następnie z częścią gorącą separatora wilgoci (13), i kolejno z układem suszącym i reaktorem metanizacji (15), z którego otrzymuje się gaz syntezowy, przy czym komora elektrod paliwowych stałotlenkowego elektrolizera parowego (9) połączona jest z komorą anod węglanowego ogniwa paliwowego (6).

Rysunek