

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234033**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418542**

(22) Data zgłoszenia: **02.09.2016**

(51) Int. Cl.

**B01J 19/08 (2006.01)**

**H05H 1/34 (2006.01)**

(54) **Reaktor plazmowo-katalityczny do prowadzenia reakcji chemicznych etanolu z wodą**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**12.03.2018 BUP 06/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.01.2020 WUP 01/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BOGDAN ULEJCZYK, Zabraniec, PL  
KRZYSZTOF KRAWCZYK, Warszawa, PL  
MICHAŁ MŁOTEK, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Joanna Bocheńska**

**PL 234033 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest reaktor plazmowo-katalityczny do prowadzenia reakcji chemicznych etanolu z wodą, zwłaszcza do realizacji procesów przemiany etanolu pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego do wodoru. W reaktorze plazma wytwarzana jest w wyładowaniu barierowym, a katalizatorem jest metaliczny kobalt.

Znany jest obecnie sposób generowania plazmy w wyładowaniach barierowych. Polega on na wytworzeniu plazmy w przestrzeni gazowej pomiędzy dwoma elektrodami, oddzielonymi, co najmniej jedną, przegrodą z materiału dielektrycznego. Bariera z materiału dielektrycznego służy do ograniczenia przepływu prądu i stabilizuje wyładowanie, uniemożliwiając powstawanie wyładowania łukowego. W przestrzeni gazowej, zwanej przestrzenią wyładowczą, wskutek różnicy potencjałów między elektrodami, zachodzi wyładowanie elektryczne. Wyładowanie to ma strukturę rozproszoną. Składa się ono z wielu, krótkotrwałych, bardzo drobnych kanalików plazmy (mikrowyładowań) rozproszonych po powierzchni ograniczających przestrzeń gazową. Elektroda może mieć powierzchnię gładką jak w patentach US 6811757 i US 6146599 albo powierzchnię żłobioną jak w patencie WO 02074435 oraz zgłoszeniu patentowym PL 400453.

Znany z patentów US 6741935 i WO 0049278 jest sposób umieszczenia katalizatora w reaktorze z wyładowaniem barierowym polegający na zasypaniu ziarnami katalizatora przestrzeni wyładowczej, tak by gaz przepływał między ziarnami katalizatora.

Etanol przetwarzany jest do innych produktów metodą parowego reformingu, utleniającego reformingu lub rozkładu. Procesy te można prowadzić w reaktorach katalitycznych lub plazmowych. Przetwarzanie etanolu prowadzone jest w wyładowaniu ślizgowym, mikrofalowym, barierowym oraz mikro-wiązce. Rozkład etanolu może być prowadzony w wyładowaniu ślizgowym jak w patencie CN 104528338 lub mikro-wiązce plazmy jak w patencie CN 104671202 lub wyładowaniu mikrofalowym zaproponowanym przez R. Rincon ze współpracownikami w czasopiśmie *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2014, 11445-11452. Utleniający reforming parowy etanolu prowadzony w wyładowaniu mikrofalowym zaproponowany został przez B. Hryciak ze współpracownikami w czasopiśmie *Open Chemistry*, 13, 2015, 317-324. W tym rozwiązaniu etanol wprowadzany jest do reaktora w strumieniu azotu i jest bardzo rozcieńczony. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 7,4 mol H<sub>2</sub>/kWh. Parowy reforming etanolu w wyładowaniu barierowym został opisany przez B. Sarmiento ze współpracownikami w czasopiśmie *Journal of Power Sources*, 129, 2007, 140-143. W badaniach tych stosunek molowy wody do etanolu wynosił 2:1 i reaktor był ogrzewany do 110°C piecem elektrycznym, dodatkowo do reaktora doprowadzany był dwutlenek węgla. Efektywność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 3,35 mol H<sub>2</sub>/kWh. Ch. Du ze współpracownikami w czasopiśmie *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2012, 8318-8329 zaproponował zastosowanie wyładowania ślizgowego w utleniającym reformingu parowym etanolu. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 166 mol H<sub>2</sub>/kWh. Natomiast R. Burlica ze współpracownikami w czasopiśmie *International Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 2010, 6342-6349 zaproponował zastosowanie wyładowania ślizgowego w procesie rozkładu etanolu w strumieniu argonu. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 6,5 mol H<sub>2</sub>/kWh. W reaktorach plazmowych poza wodorem powstawał metan, etan, eten i etyn.

W katalitycznych reaktorach do rozkładu etanolu stosowany jest katalizator Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> znany z patentu US 8236271. Do utleniającego reformingu parowego etanolu T. Mondal ze współpracownikami w czasopiśmie *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2015, 2529-2544 zaproponowali katalizator Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. W katalitycznych reaktorach do procesu reformingu parowego etanolu stosowane są katalizatory Ni/ZnO (patent US 8642004) i NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (patent US 7888283). W katalizatorach niklowych produktem ubocznym procesu jest aldehyd octowy. W literaturze znane są też inne katalizatory do parowego reformingu etanolu. H. Song ze współpracownikami w czasopiśmie *Catalysis Today*, 129, 2007, 346-354 zaproponował kilka katalizatorów Co/ZrO<sub>2</sub>, Co/TiO<sub>2</sub> oraz Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do przetwarzania etanolu w wodór. Najlepsze efekty uzyskano gdy stosowany był katalizator Co/ZrO<sub>2</sub> proces prowadzono przy stosunku molowym etanolu do wody wynoszącym 1 do 6 oraz obecności helu w stosunku molowym hel do etanolu wynoszącym 3:1. Zastosowanie tych katalizatorów powodowało, że nie powstawał aldehyd octowy, etan i eten. W temperaturze 400°C wydajność przemiany etanolu w wodór wynosiła 5%. Konieczność stosowania wysokiej temperatury powoduje duże zużycie energii na ogrzanie reagentów. Ogrzanie 1 mola etanolu i 6 moli wody do temperatury 400°C wymaga zużycia 0,12 kWh energii. W rezultacie wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosi 2,6 mol H<sub>2</sub>/kWh.

Przedmiotem wynalazku jest reaktor plazmowo-katalityczny do prowadzenia reakcji chemicznych etanolu z wodą, w którym plazma wytwarzana jest w wyładowaniu barierowym, a przestrzeń wyładowcza wypełniona jest częściowo katalizatorem kobaltowym. W reaktorze, według wynalazku, przez zastosowanie nieznanego dotychczas sposobu umieszczania katalizatora w strefie wyładowczej uzyskano możliwość wytwarzania z etanolu i wody wodoru w temperaturze 120°C z wysoką wydajnością energetyczną.

Reaktor plazmowo-katalityczny według wynalazku składa się z elektrody wysokonapięciowej umiejscowionej wewnątrz elektrody z uziemieniem. Elektroda wysokonapięciowa zamocowana jest wewnątrz elektrody z uziemieniem za pomocą izolatora z króćcem do wprowadzania reagentów i izolatora z króćcem do odprowadzania produktów. Pomiedzy elektrodami znajduje się przegroda z materiału dielektrycznego. Przegroda z materiału dielektrycznego przylega do wewnętrznej powierzchni uziemionej elektrody. Elektroda wysokonapięciowa połączona jest z obwodem zasilającym. Elektroda wysokonapięciowa jest żłobiona. Żłobienia wypełnione są w zakresie od  $\frac{1}{4}$  do  $\frac{3}{4}$  głębokości klejem ceramicznym, na którego powierzchni umieszczone są ziarna katalizatora kobaltowego o rozmiarze 0,3–4 mm. W takim rozwiązaniu plazma wytwarzana jest między powierzchnią elektrody, a warstwą dielektryka. Reagenty są wielokrotnie aktywowane w czasie przepływu przez plazmę i kontakcie z powierzchnią katalizatora. Elektroda wysokonapięciowa jest zasilana prądem sinusoidalnym lub impulsowym o częstotliwości w zakresie 0,5–70 kHz i mocy w zakresie 0,4–3 W.

Rozmiar, kształt i liczba żłobień dostosowana jest do rozmiarów geometrycznych elektrody wysokonapięciowej oraz rozmiarów ziaren katalizatora.

Reaktor może być zasilany prądem przemiennym lub impulsowym.

Elektroda wysokonapięciowa może mieć kształt o przekroju okrągłym lub eliptycznym.

Kształt żłobień w elektrodzie wysokonapięciowej może być dowolny np. trapezowy, trójkątny, kołowy.

Reakcję przeprowadzać można w obecności gazów szlachetnych np. helu lub argonu.

Przedmiot wynalazku w postaci reaktora plazmowo-katalitycznego, z elektrodą okrągłą i żłobieńmi w kształcie trapezowym został przedstawiony w przekroju podłużnym na Fig. 1 i na Fig. 2 w przekroju poprzecznym.

Przedmiot wynalazku w postaci reaktora plazmowo-katalitycznego z elektrodą eliptyczną i żłobieńmi w kształcie kołowym, został przedstawiony w przekroju podłużnym na Fig. 3 i na Fig. 4 w przekroju poprzecznym.

Przedmiot wynalazku w postaci reaktora plazmowo-katalitycznego z elektrodą okrągłą i żłobieńmi w kształcie trójkątnym został przedstawiony w przekroju podłużnym na Fig. 5 i na Fig. 6 w przekroju poprzecznym.

**P r z y k ł a d I.** Reaktor, przedstawiony na Fig. 1 i Fig. 2, składał się z elektrody wysokonapięciowej **1** o przekroju okrągłym i o powierzchni żłobionej rowkami **2** o przekroju trapezowym. Rowki **2** wypełniono do połowy klejem ceramicznym **3** i umieszczono na jego powierzchni ziarna katalizatora kobaltowego **4** o rozmiarze 0,8–1,2 mm. Elektroda wysokonapięciowa **1** znajdowała się wewnątrz elektrody **5** z uziemieniem **6**. Elektroda wysokonapięciowa **1** zamocowana była wewnątrz elektrody **5** za pomocą izolatora z króćcem do wprowadzania reagentów **7** i izolatora z króćcem do odprowadzania produktów **8**. Pomiedzy elektrodami znajdowała się przegroda z materiału dielektrycznego **9**. Przegroda z materiału dielektrycznego **9** przylegała do wewnętrznej powierzchni elektrody **5**, która była uziemiona. Elektroda wysokonapięciowa **1** połączona była z obwodem zasilającym **10**.

Do reaktora wprowadzano 393 mmol/h etanolu i 793 mmol/h wody. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd sinusoidalny o częstotliwości 15 kHz i moc 2,9 W. Produkcja wodoru wynosiła 404 mmol/h, metanu 49 mmol/h, etanu 15 mmol/h i etenu 13 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 278,6 mol H<sub>2</sub>/kWh.

**P r z y k ł a d II.** Reakcję prowadzono w reaktorze opisanym w przykładzie I. Do reaktora wprowadzano 393 mmol/h etanolu i 406 mmol/h wody. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd sinusoidalny o częstotliwości 15 kHz i mocy 2,6 W. Produkcja wodoru wynosiła 349 mmol/h, metanu 54 mmol/h, etanu 17 mmol/h i etenu 14 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 268,5 mol H<sub>2</sub>/kWh.

**P r z y k ł a d III.** Reakcję prowadzono w reaktorze opisanym w przykładzie I. Do reaktora wprowadzano 392 mmol/h etanolu i 196 mmol/h wody. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd sinusoidalny o częstotliwości 15 kHz i mocy 3 W. Produkcja wodoru wynosiła 227 mmol/h, metanu

38 mmol/h, etanu 14 mmol/h i etenu 12 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 151,3 mol H<sub>2</sub>/kWh.

**P r z y k ł a d IV.** Reakcję prowadzono w reaktorze opisanym w przykładzie I. Do reaktora wprowadzano 101 mmol/h etanolu i 99 mmol/h wody. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd impulsowy o częstotliwości 0,5 kHz i mocy 0,4 W. Produkcja wodoru wynosiła 30 mmol/h, metanu 8 mmol/h, etanu 3 mmol/h i etenu 3 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 150 mol H<sub>2</sub>/kWh.

**P r z y k ł a d V.** Reakcję prowadzono w reaktorze opisanym w przykładzie I. Do reaktora wprowadzano 202 mmol/h etanolu i 201 mmol/h wody. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd sinusoidalny o częstotliwości 70 kHz i mocy 2,1 W. Produkcja wodoru wynosiła 111 mmol/h, metanu 14 mmol/h, etanu 8 mmol/h i etenu 6 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 100,9 mol H<sub>2</sub>/kWh.

**P r z y k ł a d VI.** Reakcję prowadzono w reaktorze opisanym w przykładzie I. Do reaktora wprowadzano 298 mmol/h etanolu i 299 mmol/h wody. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd impulsowy o częstotliwości 15 kHz i mocy 2,3 W. Produkcja wodoru wynosiła 208 mmol/h, metanu 27 mmol/h, etanu 11 mmol/h i etenu 9 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 180,9 mol H<sub>2</sub>/kWh.

**P r z y k ł a d VII.** Reaktor przedstawiony na Fig. 3 i Fig. 4, składał się z elektrody wysokonapięciowej **1** o przekroju eliptycznym i o powierzchni żłobionej rowkami **2** o przekroju kołowym. Rowki **2** wypełniono do jednej czwartej głębokości klejem ceramicznym **3** i umieszczono na jego powierzchni ziarna katalizatora kobaltowego **4** o rozmiarze 1,2–4 mm. Elektroda wysokonapięciowa **1** znajdowała się wewnątrz elektrody **5** z uziemieniem **6**. Elektroda wysokonapięciowa **1** zamocowana była wewnątrz elektrody **5** za pomocą izolatora z króćcem do wprowadzania reagentów **7** i izolatora z króćcem do odprowadzania produktów **8**. Pomiedzy elektrodami znajdowała się przegroda z materiału dielektrycznego **9**. Przegroda z materiału dielektrycznego **9** przylegała do wewnętrznej powierzchni elektrody **5**, która była uziemiona. Elektroda wysokonapięciowa **1** połączona była z obwodem zasilającym **10**.

Do reaktora wprowadzano 393 mmol/h etanolu i 406 mmol/h wody. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd sinusoidalny o częstotliwości 45 kHz i mocy 2,2 W. Produkcja wodoru wynosiła 259 mmol/h, metanu 38 mmol/h, etanu 14 mmol/h i etenu 11 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 235,5 mol H<sub>2</sub>/kWh.

**P r z y k ł a d VIII.** Reakcję prowadzono w reaktorze opisanym w przykładzie VII. Do reaktora wprowadzano 393 mmol/h etanolu, 406 mmol/h wody i 50 mmol/h helu. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd impulsowy o częstotliwości 70 kHz i mocy 1,8 W. Produkcja wodoru wynosiła 286 mmol/h, metanu 34 mmol/h, etanu 18 mmol/h i etenu 16 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 317,8 mol H<sub>2</sub>/kWh.

**P r z y k ł a d IX.** Reaktor, przedstawiony na Fig. 5 i Fig. 6, składał się z elektrody wysokonapięciowej **1** o przekroju okrągłym i o powierzchni żłobionej rowkami **2** o przekroju trójkątnym. Rowki **2** wypełniono do trzech czwartych głębokości klejem ceramicznym **3** i umieszczono na jego powierzchni ziarna katalizatora kobaltowego **4** o rozmiarze 0,3–0,8 mm. Elektroda wysokonapięciowa **1** znajdowała się wewnątrz elektrody **5** z uziemieniem **6**. Elektroda wysokonapięciowa **1** zamocowana była wewnątrz elektrody **5** za pomocą izolatora z króćcem do wprowadzania reagentów **7** i izolatora z króćcem do odprowadzania produktów **8**. Pomiedzy elektrodami znajdowała się przegroda z materiału dielektrycznego **9**. Przegroda z materiału dielektrycznego przylegała do wewnętrznej powierzchni elektrody **5**, która była uziemiona. Elektroda **1** połączona była z obwodem zasilającym **10**.

Do reaktora wprowadzano 393 mmol/h etanolu, 406 mmol/h wody i 50 mmol/h argonu. Do elektrody wysokonapięciowej **1** doprowadzano prąd impulsowy o częstotliwości 35 kHz i mocy 1,2 W. Produkcja wodoru wynosiła 237 mmol/h, metanu 41 mmol/h, etanu 14 mmol/h i etenu 13 mmol/h. Wydajność energetyczna wytwarzania wodoru wynosiła 395 mol H<sub>2</sub>/kWh.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że stosując reaktory plazmowe według wynalazku można skutecznie przeprowadzić reakcje etanolu z wodą, zwłaszcza wytwarzać wodór z wysoką wydajnością energetyczną.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Reaktor plazmowo-katalityczny według wynalazku składający się z połączonych za pomocą izolatorów z króćcami – elektrody z uziemieniem oraz umiejscowionej wewnątrz niej połączonej z obwodem zasilającym elektrody wysokonapięciowej oraz umiejscowionej pomiędzy elektrodami przegrody z materiału dielektrycznego przylegającej do wewnętrznej powierzchni uziemionej elektrody, **znamienny tym**, że elektroda wysokonapięciowa (1) posiada żłobienia (2) wypełnione od  $\frac{1}{4}$  do  $\frac{3}{4}$  głębokości klejem ceramicznym (3), na którego powierzchni umieszczone są ziarna katalizatora kobaltowego (4) o rozmiarze 0,3–4 mm a elektroda wysokonapięciowa (1) jest zasilana prądem o częstotliwości w zakresie 0,5–70 kHz i mocy w zakresie 0,4–3 W.
2. Reaktor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zasilany jest prądem przemiennym lub impulsowym.
3. Reaktor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozmiar, kształt i liczba żłobień (2) dostosowana jest do rozmiarów geometrycznych elektrody wysokonapięciowej (1) oraz rozmiarów ziaren katalizatora ceramicznego (4).
4. Reaktor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektroda wysokonapięciowa (1) w przekroju ma okrągły kształt.
5. Reaktor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektroda wysokonapięciowa (1) w przekroju ma eliptyczny kształt.
6. Reaktor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żłobienia (2) w elektrodzie wysokonapięciowej (1) mają kształt trapezowy.
7. Reaktor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żłobienia (2) w elektrodzie wysokonapięciowej (1) mają kształt trójkątny.
8. Reaktor według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żłobienia (2) w elektrodzie wysokonapięciowej (1) mają kształt kołowy.

## Rysunki

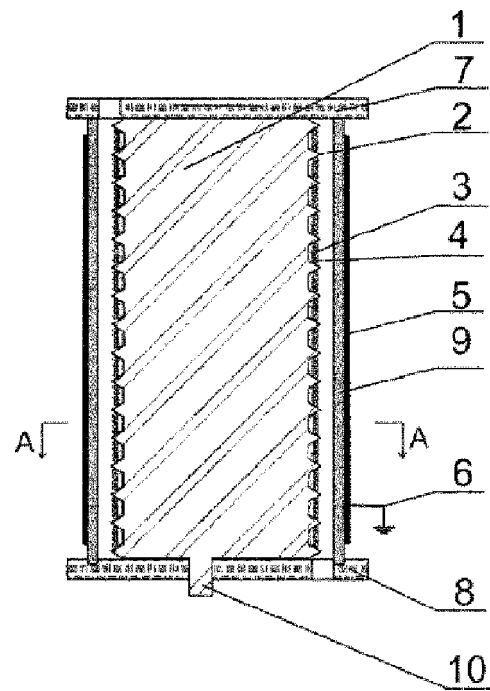


Fig. 1

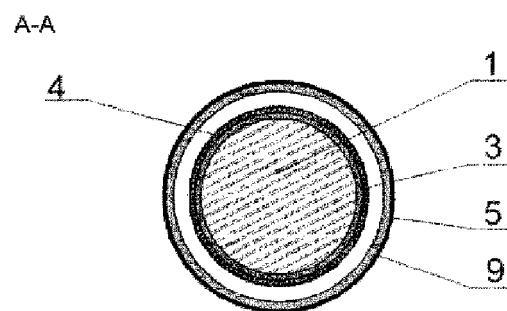


Fig. 2

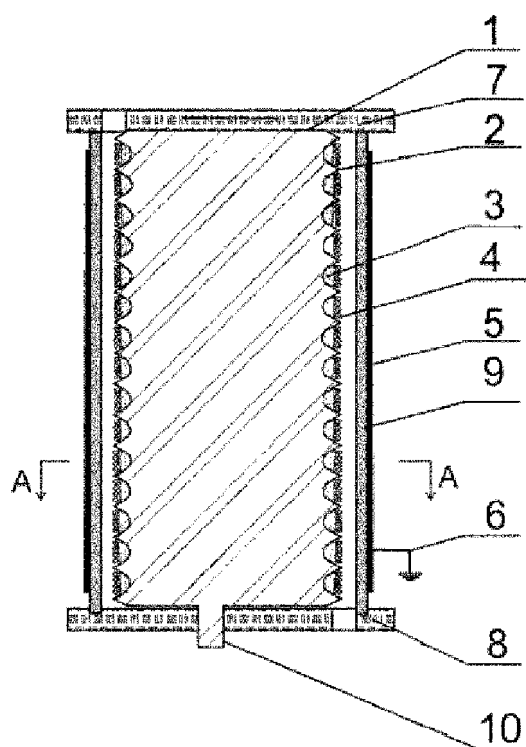


Fig. 3

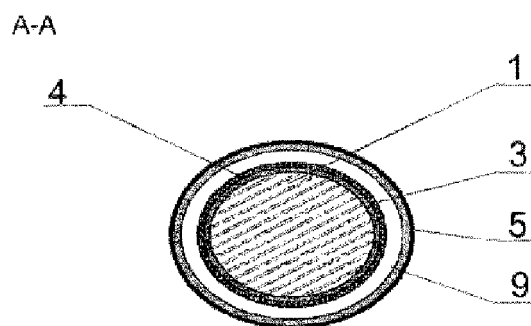


Fig. 4

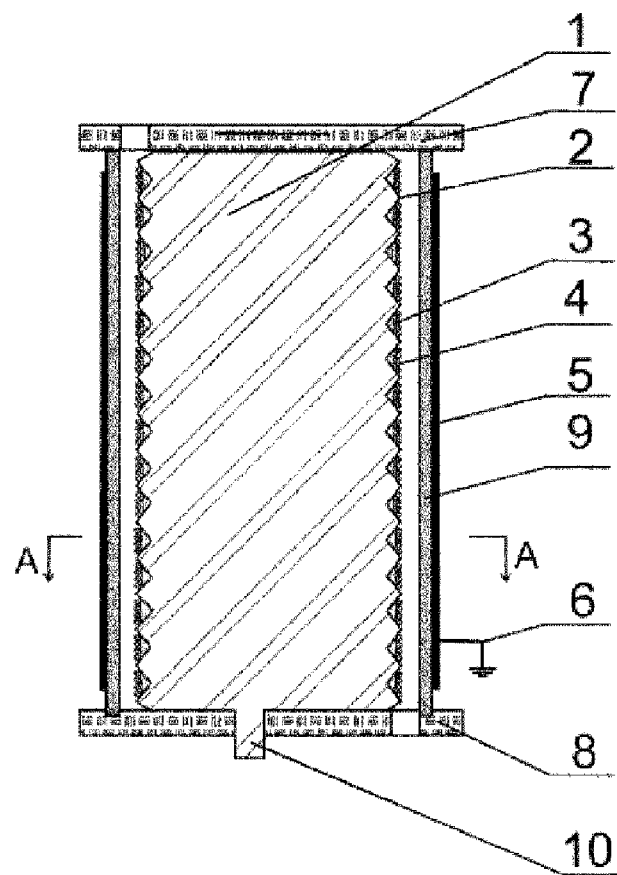


Fig. 5

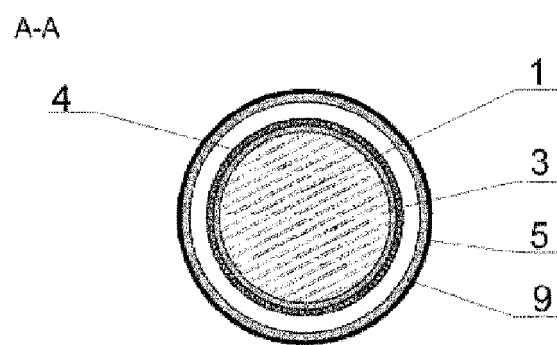


Fig. 6