

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240039**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432591**

(22) Data zgłoszenia: **16.01.2020**

(51) Int.Cl.

**C07C 1/02 (2006.01)**

**C07C 9/04 (2006.01)**

**B01J 29/064 (2006.01)**

**B01J 23/755 (2006.01)**

(54) **Sposób katalitycznej konwersji tlenu lub dwutlenku węgla do metanu  
oraz złoża katalityczne do realizacji tego sposobu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**19.07.2021 BUP 16/21**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**07.02.2022 WUP 06/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,  
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAROSŁAW POLAŃSKI, Katowice, PL**

**TOMASZ SIUDYGA, Bytom, PL**

**MACIEJ KAPKOWSKI, Przyrów, PL**

**PIOTR BARTCZAK, Dąbrowa Górnicza, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak**

**PL 240039 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej konwersji tlenku lub dwutlenku węgla do metanu, w połączeniu z sorpcją wody, w oparciu o nanocząstki fazy aktywnej (rutenu Ru, renu Re, palladu Pd) naniesione na ziarnach niklu (Ni). Wykazano, że taki układ reakcji może przebiegać z konwersją CO<sub>2</sub> lub CO do 100%, przy pełnej selektywności syntezy metanu w temperaturze tylko nieznacznie przekraczającej temperaturę wrzenia wody, to jest 130°C.

Węgiel jest kluczowym elementem ludzkiego życia i cywilizacji. W szczególności rosnące obawy dotyczące antropogenicznego wpływu na zmiany klimatu zwróciły uwagę twórców niniejszego wynalazku na delikatną równowagę środowiskową dwutlenku węgla. Z jednej strony produkcja CO<sub>2</sub> zagraża bezpieczeństwu dostaw energii, ze względu na potencjalną potrzebę znacznego obniżenia poziomu emisji spalin energetycznych. Z drugiej jednak strony dostępność CO<sub>2</sub> jest szansą na rozwój nowych przyjaznych dla środowiska, zrównoważonych technologii opartych na tym surowcu [Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, *Science* 355 (2017) 1–12]. W związku z tym CO<sub>2</sub> może być atrakcyjnym, odnawialnym, bezpiecznym i tanim składnikiem C<sub>1</sub> dla inżynierii paliwowej lub chemii organicznej. Jednak potencjał ten jest ograniczony przez wysoką stabilność termodynamiczną cząsteczki CO<sub>2</sub>, dlatego do ekonomicznie wydajnego przetwarzania CO<sub>2</sub> wymagana jest zarówno nowa chemia (nowe rozwiązania wybiegające poza utarte dotychczas schematy myślenia) jak i technologia. Metanizacja, proces, w którym CO<sub>2</sub> poddaje się reakcji z wodorem z wytworzeniem metanu i wody, stanowi modelowy przykład zagospodarowania nadwyżek tego surowca. W rzeczywistości metan jest ważnym produktem masowym, poszukiwanym w chemii i energetyce. Ponadto proces metanizacji został zasugerowany jako metoda magazynowania energii, w szczególności energii odnawialnej, w tak zwanej metodzie zamiany energii na gaz [M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy* 85 (2016) 1371–1390]. Wyjaśnia to, dlaczego pomimo kontrowersyjnej niekorzystnej ekonomii wyraźnie hamującej postęp technologiczny w tej dziedzinie, potencjał metanizacji CO<sub>2</sub> przyciąga wiele uwagi, zwłaszcza w dziedzinie katalizy środowiskowej. Procesy metanizacji stanowią złożone wieloetapowe procesy angażujące różne mechanizmy [B. Miao, S.S. Khine Ma, X. Wang, H. Su, S. H. Chan, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4048–4058]. Na przykład szczegółowe badanie metanizacji katalizowanej przez Ni [C. W. Hu, J. Yao, H. Q. Yang, Y. Chen, A. M. Tian, *J. Catal.*, 166 (1997) 1–7] ujawnia co najmniej sześć etapów tworzenia węgla i metanizacji węgla [S. J. Choe, H. J. Kang, S. J. Kim, S. B. Park, D. H. Park, D. S. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26 (2005) 1682–1688]. Warto zauważyć, że temperatura odgrywa rolę w mechanizmach reakcji, a następnie ich termodynamice i kinetyce. Odpowiednio, na podstawowym poziomie termodynamika metanizacji jest o wiele bardziej korzystna w niskich temperaturach, gdzie metanizacja dominuje nad odwrotnym procesem reakcji przesunięcia woda-gaz (WGS) [J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhongc, F. Su., *RSC Adv.*, 5 (2015) 22759–22776]. Odkryto różnorodne metale, na przykład Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, zwykle aktywne w 300–400°C, jako użyteczne katalizatory metanizacji [A. L. Kustov, A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Appl. Catal. A* 320 (2007) 98–104 oraz F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Kocsis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 77 (1981) 1003–1012 oraz A. Erdöhelyi, M. Pasztor, F. Solymosi, *J. Catal.* 98 (1986) 166–177 oraz Z. Zhang, A. Kladi, X. E. Verykios, *J. Catal.* 148 (1994) 737–747]. Z kolei inżynierię różnych katalizatorów na bazie tlenku metalu, a także mechanizmy ich aktywności, szczegółowo omówiono w ogólnodostępnym piśmiennictwie [J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y. F. Li, H. Wang, M. Ghossoub, K. T. Butler, A. Walsh, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4631–4644]. W szczególności opisano w nim znaczenie wad struktur tlenkowych. W praktyce najniższą temperaturę roboczą dla katalitycznej metanizacji odnotowano dla katalizatora Ru, a mianowicie układu Ru/TiO<sub>2</sub>, w którym nanocząstki Ru montowano na nośniku przy użyciu wielobocznej metody rozpylania baryłkowego (ang. polygonal barrel-sputtering method) z początkową temperaturą roboczą 160°C. Jednocześnie analogiczny katalizator Ru/TiO<sub>2</sub> wytworzony metodą mokrą wymagał wyższej o około 100°C temperatury reakcji, to jest około 260°C [T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 315–321]. Z kolei pasywowane tlenkiem nanocząstki Ru na nośnikach stanowiących SiO<sub>2</sub> lub Ni mogą być wydajnym katalizatorem metanizacji przy początkowej temperaturze reakcji około 150°C [J. Polański, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lełątko, *Appl. Catal.*, B 206 (2017) 16–23].

Na poziomie technicznym temperatura jest ważnym parametrem decydującym o potencjale wykorzystania ciepła egzotermicznego procesu metanizacji, a także pęknięcia lub spiekania katalizatora.

Reaktory do katalitycznej metanizacji zazwyczaj pracują w zakresie temperatur 200–550°C pod ciśnieniem w zakresie od 1–100 barów [M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy* 85 (2016) 1371–1390]. Dezaktywacja katalizatora obejmuje różnorodne procesy, w tym zatrucie, koksowanie i spiekanie, ogólnie intensyfikujące się wraz ze wzrostem temperatury procesu [M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy* 85 (2016) 1371–1390 oraz A.L. Roes, M.K. Patel, *J. Clean. Prod.* 19 (2011) 1659–1667]. Odkładanie depozytu węglowego może rozpocząć się w temperaturach tak niskich jak 200–450°C [J. Engbaek, O. Lytken, J. H. Nielsen, I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* 602 (2008) 733–743], na przykład specyficzne formy węgla powstałe na powierzchni Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturze około 220°C zostały zbadane przez McCarty i wsp., [J. G. McCarty and H. Wise, *J. Catal.* 1979, 57, 406–416]. Z kolei spiekanie metalu okazało się kolejną komplikacją powodującą dezaktywację katalizatora na bazie Ni, która może przebiegać w stosunkowo niskiej temperaturze 230°C. Procesy te mogą obejmować złożone mechanizmy, na przykład migrację karbonylków Ni [M. Agnelli, H. M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos, *J. Catal.* 175 (1998) 117–128].

Odpowiednio, skuteczny katalizator metanizacji pracujący w niskiej temperaturze ma kluczowe znaczenie dla zachowania korzystnej termodynamiki, a także minimalizacji dezaktywacji katalizatora. Niższe temperatury zapobiegają naprężeniom oraz spiekaniu się ziaren katalizatora z centrami aktywnymi. W obecnej praktyce przemysłowej katalizatory zaprojektowano do pracy w temperaturze poniżej 320°C, w której pojawiają się produkty uboczne reakcji odwrotnego przesunięcia woda-gaz (RWGS) [X. Xu, J. Moulijn, *Energy Fuels* 10 (1996) 305–325]. Wysoka porowatość i równomierne rozproszenie centrów aktywnych na nośniku o dużej powierzchni właściwej zostały wskazane wśród najbardziej kluczowych technicznych kwestii decydujących o udanej budowie katalizatorów niskotemperaturowych. W kontekście tych rozważań należy wspomnieć, że ostatnio przetestowano użycie szkieletu metalowo-organicznego o bardzo dużej powierzchni (2961 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) jako potencjalnego nośnika Ni. Selektywność CH<sub>4</sub> wynosiła 100%, a katalizator testowano w zakresie temperatur 200–300°C, podczas, gdy konwersja w temp 300°C osiągnęła około 75% [W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Maa, *Chem. Commun.* 51 (2015) 1728–1731]. Sorpcja wody, która towarzyszy produkcji metanu jako produkt uboczny reakcji CO<sub>2</sub> z H<sub>2</sub>, jest kolejną ideą usprawnienia reakcji. Opracowane układy katalityczne pozwoliły osiągnąć 100% konwersję w temperaturze 250–350°C w układach Ni/zeolit [A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, A. Züttel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9620–9625].

W opisie patentowym EP0044740A1 [W. J. Ball, D. G. Stewart, 1980] opisano katalizatory na bazie krzemianów zawierające jeden lub więcej metali stanowiących: kobalt, żelazo, mangan, nikiel, ruten, pallad, cynk, chrom i miedź w procesach wytwarzania lekkich węglowodorów C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> lub ich utlenionych pochodnych (metanol, etanol). Produkty wytwarza się poprzez przepuszczanie gazu syntezowego (CO:H<sub>2</sub> = 1:2 molowo) przez reaktor przepływowy w zakresie temperatur 150–450°C pod ciśnieniem 1–700 barów uzyskując konwersję CO w zakresie 4–22%.

W zagranicznej literaturze patentowej opisano również proces wzbogacania gazu syntezowego w wodór przez konwersję tlenku węgla i pary wodnej na katalizatorze zawierającym struktury spinelowe stanowiące głównie tlenki cynku i glinu oraz promotory (Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, pierwiastki ziem rzadkich i ich mieszaniny). Katalizatory testowano w zakresie temperatur 300–400°C w zakresie ciśnień 2,3–6,5 MPa, w którym gaz syntezowy ma stosunek molowy tlenu do węgla wynoszący 1,69 do 2,25. Skład suchego gazu wynosił około 15% CO, 10% CO<sub>2</sub>, 72% H<sub>2</sub> i 3% Ar. Stosunek molowy para/gaz (S/G) wynosił 0,07, co odpowiada stosunkowi molowemu tlen/węgiel (O/C) wynoszącemu 1,69. [N.C. Schiødt, WO201000387A1, 2008].

Ujawniono również rozwiązanie dotyczące katalizatorów oraz ich prekursorów do selektywnej konwersji tlenków węgla do metanu i/lub innych węglowodorów. Prekursory katalizatora obejmują jeden lub więcej tlenków ogniotrwałych wybranych z grupy składającej się z tlenków metali ziem rzadkich (Tb, Er, Pr, Sm, Y, Yb, La, Dy, Ce, Eu, Ho, Lu, Tm, Gd) i perowskitów zawierających metale ziem rzadkich, przy czym prekursor zawiera głównie nikiel lub kationy niklu lub inne metale (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pt, Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Al, Ga, In) wystarczające do uzyskania katalizatora przez redukcję prekursora, aby był w stanie przynajmniej częściowo zredukować tlenek węgla do produktu węglowodorowego. Ujawniono również sposoby wytwarzania takich katalizatorów i prekursorów katalizatorów, podobnie jak procesy konwersji tlenków węgla w metan i/lub inne węglowodory. Katalizatory testowano w zakresie temperatur 250–550°C pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskując w mieszaninie gazowej od 21 do 58% metanu [K.E. Henville, G.J. Millar, J. A. Alarco, WO200016901A1, 1998].

W opisie patentowym US2019151825A1 [H.Kim, B.K. Kim, H.W. Lee, J.H. Lee, J.W. Son, K.J. YOON, S J. CHOI, S.M. Choi, 2017] opisano również katalizator stanowiący metal/nośnik do konwersji dwutlenku węgla w metan. W rozwiązaniu tym metal stanowi pierwiastek z grupy metali przejściowych (Ni, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu i Zn) natomiast nośnik zawiera tlenek typu perowskitu (typ  $ABO_3$ ), na którym osadzono metal aktywny. Perowskit (typ  $ABO_3$ ) stanowi cyrkoniany bądź ceraty Ba, Sr lub ich kompozycje domieszkowane Y, Nd, Sm, Yt, In, Eu, Gd. Katalizator stanowiący metal/nośnik pozwala na przekształcenie dwutlenku węgla w metan poprzez zwiększenie aktywności katalitycznej w reakcji Sabatiera w wyniku sprzyjania tworzeniu się jonów wodorotlenkowych oraz mrówczanu, stanowiącego produkt przejściowy w konwersji dwutlenku węgla do metanu. W rozwiązaniu jako metal aktywny nie stosowano żadnych metali szlachetnych wymienionych z grupy: Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt i Au. Reakcją Sabatiera prowadzono w zakresie temperatur 300–600°C uzyskując stopień konwersji  $CO_2$  do metanu w zakresie 40–100%.

W kolejnym opisie patentowym US2017056861A1 [M. Landau, M. Herskowitz, R. Vidruk, 2013] ujawniono również katalizator stanowiący strukturę spinelową o wzorze  $[Le^{2+}(Le^{3+}yAl^{3+}_{1-y})_2O_4]$  z możliwością jej aplikacji w reakcji uwodorniania gazu zawierającego dwutlenek węgla. Przykładowo dla katalizatora  $Fe_2O_3$ -Fe-Al-O-spinel o zawartości do 40% fazy  $Fe_2O_3$  (hematyt) uzyskano około 52% konwersję  $CO_2$  do  $CH_4$  w temperaturze 300°C, ciśnieniu 10 atm. i stosunku  $H_2/CO_2 = 4$ .

Z polskiego opisu patentowego nr 220538 znany jest sposób otrzymywania niklowych katalizatorów metanizacji w procesie strącania metodą ciągłą, kalcynacji, redukcji i pasywacji. Charakteryzuje się tym, że jako surowiec wyjściowy stosuje się prekursor katalizatora zawierający w przeliczeniu na tlenki: więcej niż 75% wag. niklu, 10–20% wag. glinu, 1–5%, korzystnie 1,5–3,5% wag. ceru i/lub lantanu i nie więcej niż 0,5% korzystnie 0,1% wag. metali alkalicznych, o strukturze hydrotalkitowej, co najmniej w 70%, korzystnie powyżej 90%, który kalcynuje się. Następnie miesza się z aktywnym wodorotlenkiem glinu, a powstałą mieszaninę zawierającą 50–88% wodorotlenku glinu formuje w wytłoczki i suszy lub miesza z tlenkiem glinu i cementem glinowym, a powstałą mieszaninę zawierającą 10–80% tlenku glinu i 10–30% cementu glinowego formuje się w kulki metodą granulacji talerzowej, sezonuje w atmosferze pary wodnej i suszy.

Z polskiego opisu patentowego nr 220558 znany jest sposób otrzymywania niklowych katalizatorów metanizacji małych ilości tlenków węgla, promotorowanych dodatkiem ceru i/lub lantanu, charakteryzujących się tym, że jako surowiec wyjściowy stosuje się prekursor katalizatora zawierający, w przeliczeniu na tlenki, więcej niż 75% niklu, 10–20% glinu, 1–5% ceru i/lub lantanu i poniżej 0,5% metali alkalicznych, strukturze hydrotalkitowej powyżej 70%, korzystnie 90%, który miesza się z technicznym wodorotlenkiem glinu i kalcynuje się w temperaturze do 900°C w czasie do 10 s lub prekursor katalizatora kalcynuje się w temperaturach 350–450°C i miesza z aktywnym tlenkiem glinu, po czym mieszaninę proszku zawierającą 66–83% tlenku glinu formuje się w kulki metodą granulacji talerzowej, sezonuje w atmosferze pary wodnej i suszy otrzymując gotowy produkt.

Z polskiego opisu patentowego nr 207415 znany jest katalizator do konwersji tlenku węgla w zakresie temperatur 300–480°C, zawierający tlenki żelaza, chromu i miedzi, który charakteryzuje się tym, że składa się z tlenku żelaza w ilości od 50% do 82%, tlenku chromu w ilości od 5% do 10%, tlenku miedzi w ilości od 1% do 3% jako zasadniczych składników oraz tlenku glinu i/lub tlenku lantanu i/lub tlenku ceru i/lub tlenku kobaltu w ilości od 0,2% do 5% jako czynników poprawiających aktywność, niewrażliwość na długotrwałe działanie podwyższonej temperatury i wytrzymałość katalizatora.

Z polskiego opisu patentowego nr 206338 znany jest katalizator do konwersji tlenku węgla otrzymywany w procesie ciągłego wytrącania prekursora katalizatora w układzie cyrkulacyjnym, równocześnie dozując do cyrkulującej zawiesiny prekursora o temperaturze od 50 do 100°C i pH od 7 do 8,5, kwaśny roztwór azotanów miedzi i cynku o stężeniu 150–250 g/dm<sup>3</sup> i alkaliczny roztwór glinianu sodu lub potasu i ewentualnie węglanu sodu lub potasu o stężeniu 5–20 g Al/dm<sup>3</sup> i stosunku wagowym węglanu sodu lub potasu do wodorotlenku sodu lub potasu od 0 do 20. Wytrącanie prekursora prowadzi się przy burzliwym przepływie zawiesiny przy zachowaniu liczby Reynoldsa  $105 < Re < 106$  i stałym stosunku objętościowym strumienia cyrkulacyjnego do strumieni dozowanych w zakresie od 10 do 100. Wytrącony prekursor poddaje się starzeniu mieszając ewentualnie z grafitem pylistym w temperaturze 50–115°C przez okres co najmniej 1 h, po czym wielokrotnie filtruje i odmywa wodą, a ostatnią filtrację prowadzi się używając wody lub ewentualnie roztworu soli i/lub wodorotlenku cezu i/lub potasu. Prekursor po wysuszeniu granuluje się i formuje, po czym uformowany prekursor kalcynuje się otrzymując

gotowy produkt lub rozdrabnia, tabletkuje i kalcynuje otrzymując gotowy produkt lub kalcynuje, rozdrabnia i tabletkuje otrzymując gotowy produkt, przy czym zawiera on 30–60% wagowych CuO, 10–30% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ewentualnie 0,3–2% wagowych Cs<sub>2</sub>O i/lub K<sub>2</sub>O i nie więcej niż 0,1% wagowych Na<sub>2</sub>O.

Z polskiego opisu patentowego nr 177557 znany jest katalizator do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla z parą wodną w postaci monolitycznego bloku złożonego z elektrochemicznie wytrawionych folii aluminiowych pokrytych warstwą katalitycznie aktywną. W skład warstwy katalitycznej wchodzi: 25–65% wagowych CuO, 22–45% wagowych ZnO i 13–30% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania katalizatora, który polega na tym, że mieszaninę współstrącanych tlenków miedzi, cynku i glinu rozdrabnia się do średnicy ziaren mniejszej niż 0,12 mm i rozpuszcza się w temperaturze 25–120°C w 25–80% w kwasie cytrynowym o stężeniu 0,6–0,8 g/ml. Otrzymany roztwór nanosi się na wytrawione folie aluminiowe przez impregnację lub powlekanie powierzchni nośnika znanymi sposobami. Folie aluminiowe po wysuszeniu zwijają się w monolit i wypala w temperaturze 400°C w ciągu 3 godzin.

Z polskiego opisu patentowego nr 206854 znany jest sposób otrzymywania katalizatora do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla polegający na przygotowaniu w temperaturze 55–90°C roztworu rozpuszczalnej soli żelaza(II) i rozpuszczalnej soli miedzi(II) oraz dichromianu(VI) sodu i wprowadzeniu go w temperaturze 55–90°C do roztworu wodorotlenku sodu przygotowanego w takiej ilości, aby końcowe pH mieszaniny mieściło się między 9 a 12. Powstały osad odfiltruje się, suszy i po dodaniu środka poślizgowego formuje w pożądaną kształtki katalizatora.

Znane rozwiązania w obszarze metanowania tlenków węgla prowadzi się w wysokich temperaturach, co wynika z niskiej aktywności stosowanych katalizatorów. Najczęściej proces prowadzi się w temperaturach powyżej 250°C, nawet do 600°C. Znane są badania prowadzone w temperaturze około 150°C, jednak osiągnięte są najczęściej niskie stopnie konwersji. Sposób prowadzenia reakcji w wysokiej temperaturze wpływa na ekonomikę procesu i wprowadza niedogodności związane z intensywnym ogrzewaniem złoża katalitycznego. W odróżnieniu od znanych rozwiązań niniejszy wynalazek pozwala znacząco ograniczyć te niedogodności poprzez prowadzenie reakcji w znacznie niższej temperaturze.

Znane sposoby katalitycznej metanizacji zazwyczaj prowadzone są w zakresie stosunkowo wysokich temperatur, co niekorzystnie wpływa na ekonomikę procesu. Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie złoża katalitycznego oraz sposobu katalitycznej konwersji tlenku lub dwutlenku węgla do metanu z wykorzystaniem tego złoża, które pozwolą na efektywną metanizację w/w tlenków w procesie niskotemperaturowym.

W rozwiązaniu według niniejszego wynalazku przedstawiono wyniki badań dotyczących niskotemperaturowego potencjału metanizacji tlenku lub dwutlenku węgla w połączeniu z sorpcją wody w oparciu o nanocząstki Re, Ru, Pd, pasywowane ich tlenkiem osadzone na ziarnach Ni. Wykazano, że ten układ reakcji może przebiegać z konwersją CO/CO<sub>2</sub> do 100% przy pełnej selektywności syntezy metanu w temperaturze tylko nieznacznie przekraczającej temperaturę wrzenia wody, to jest w temperaturze 130°C.

Istotę wynalazku stanowi sposób katalitycznej konwersji tlenku lub dwutlenku węgla do metanu polegający na tym, że strumień gazu w postaci CO + H<sub>2</sub> w proporcjach od 0,5:3 do 2:3, korzystnie 1:3, lub strumień gazu w postaci CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> w proporcjach od 0,5:4 do 2:4, korzystnie 1:4, przepuszcza się z natężeniem przepływu w zakresie od 0,5 do 10 dm<sup>3</sup>/h, korzystnie 3 dm<sup>3</sup>/h, przez umieszczoną w reaktorze co najmniej jedną warstwę adsorpcyjną ze złożem katalitycznym mającym postać niklowego nośnika katalitycznego występującego w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170 μm, korzystnie 50 μm, na którym naniesiona jest faza aktywna w postaci nanocząstek metali przejściowych z grup 7–11 układu okresowego wybranych spośród: Re, Ru, Pd, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie poniżej 20 nm, najkorzystnie ≤ 10 nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,5% do 2% m/m, a proces prowadzi się w temperaturze od -20°C do 350°C, korzystnie w temperaturze powyżej 90°C, a po obniżeniu aktywności złoża katalitycznego, korzystnie przygotowuje się układ do kolejnego cyklu przeprowadzając proces jego regeneracji polegający na usunięciu zaadsorbowanych na katalizatorze pozostałości reakcji, zwłaszcza wody, poprzez przepuszczenie – w temperaturze powyżej 105°C, korzystnie powyżej 130°C – przez złożo katalityczne strumienia wodoru.

Korzystnie, warstwę adsorpcyjną katalizatora stanowią glinokrzemiany, w tym haloizyty oraz zeolity, zwłaszcza sита molekularne, najkorzystnie sита molekularne 4A.

Korzystnie, stosunek warstwy złoża katalitycznego do warstwy adsorpcyjnej mieści się w przedziale od 1 : 0,1 cz. wag. do 1 : 10 cz. wag., korzystnie 1 : 2 cz. wag.

Korzystnie, proces prowadzi się w sposób ciągły w układzie co najmniej dwóch połączonych ze sobą równolegle reaktorów wyposażonych w węzły usuwania ubocznych produktów reakcji w obrębie strefy reakcji, w taki sposób, że naprzemiennie, w czasie gdy w jednym reaktorze prowadzi się reakcję konwersji tlenku lub dwutlenku węgla do metanu to w drugim reaktorze prowadzi się równolegle proces regeneracji złoża katalitycznego, przy czym ciepło odzyskane w procesie regeneracji złoża wykorzystuje się do wstępnego podgrzewania strumienia reagentów w reaktorze znajdującym się w fazie wytwarzania metanu.

Istotę wynalazku stanowi również złożo katalityczne do katalitycznej konwersji tlenku lub dwutlenku węgla do metanu charakteryzujące się tym, że ma postać niklowego nośnika katalitycznego występującego w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170  $\mu\text{m}$ , korzystnie 50  $\mu\text{m}$ , na którym naniesiona jest faza aktywna w postaci nanocząstek metali przejściowych z grup 7–11 układu okresowego wybranych spośród: Re, Ru i Pd, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie poniżej 20 nm, najkorzystniej  $\leq 10$  nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,5% do 2% m/m.

Podstawowymi zaletami rozwiązania według wynalazku są:

- niska energochłonność procesu wynikająca z przebiegu reakcji w niskich temperaturach, w porównaniu do znanych rozwiązań w tej dziedzinie; prowadzenie procesu w takich warunkach znacząco zmniejsza również koszty inwestycyjne i bezpieczeństwo jego realizacji;
- w procesie konwersji według wynalazku wykorzystywana jest entalpia resztkowa gazów zawierających tlenek i dwutlenek węgla, co pozwala zredukować zużycie energii na etapie konwersji i regeneracji złoża katalitycznego;
- niskie koszty wytwarzania katalizatora, wynikające z niewielkiej zawartości metali aktywnych na powierzchni nośnika;
- łatwość regeneracji katalizatora bez konieczności usuwania złoża z reaktora; regeneracja realizowana może być w sposób automatyczny na podstawie osiąganych stopni konwersji mierzonych w gazach opuszczających reaktor katalityczny.

Przedmiot wynalazku przedstawiono na poniższych przykładach realizacji oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat układu uwzględniającego wykorzystanie dwufunkcyjnego katalizatora z warstwami sorpcyjnymi, umożliwiającego równoczesne prowadzenie reakcji metanizacji z sorpcją wody jak również regenerację katalizatora.

#### **Przykład 1**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Ru o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 10 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 50  $\mu\text{m}$ , zachowując proporcje 1% Ru/Ni. Katalizator ułożono w formie dwóch warstw po 100 mg, a każda z nich ułożona jest na warstwie adsorpcyjnej (sita molekularne 4A) pochłaniającej parę wodną, w ilości po 200 mg każda warstwa adsorpcyjna. Reaktor przepływowy zasilano strumieniem gazów  $\text{CO}+\text{H}_2$  w stosunku objętościowym 1:3 ze stałym natężeniem przepływu 2  $\text{dm}^3/\text{h}$ .

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą przepływowego analizatora gazów. Prowadząc proces w temperaturze 100°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO na poziomie 27,1%. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie konwersji przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 135°C w czasie 1 godziny.

#### **Przykład 2**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem katalizatora umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Ru o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 10 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 50  $\mu\text{m}$  (zachowując proporcje 1% Ru/Ni). Katalizator ułożono w formie pięciu warstw po 40 mg, a każda z nich ułożona jest na warstwie adsorpcyjnej (sita molekularne 4A) pochłaniającej parę wodną, w ilości po 80 mg każda warstwa adsorpcyjna. Reaktor przepływowy zasilano strumieniem gazów  $\text{CO}_2+\text{H}_2$  w stosunku objętościowym 1:4 ze stałym natężeniem przepływu 2  $\text{dm}^3/\text{h}$ . W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą przepływowego analizatora gazów. Prowadząc proces w temperaturze 135°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji  $\text{CO}_2$  na poziomie 97,9%. Po wysyceniu warstwy adsorpcyjnej

obserwowano spadek konwersji CO<sub>2</sub> i przy poziomie konwersji 70% przeprowadzono proces regeneracji katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 135°C w czasie 1 godziny.

#### **Przykład 3**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem katalizatora umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie około 8 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 5 μm (zachowując proporcje 1,5% Pd/Ni). Katalizator ułożono w formie trzech warstw po 66,7 mg, a każda z nich ułożona jest na warstwie adsorpcyjnej (zeolit typ ZSM-5) pochłaniającej parę wodną, w ilości po 133,4 mg każda warstwa adsorpcyjną. Reaktor przepływowy zasilano strumieniem gazów CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> w stosunku objętościowym 1:4 ze stałym natężeniem przepływu 3 dm<sup>3</sup>/h.

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą przepływowego analizatora gazów. Prowadząc proces w temperaturze 197°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO<sub>2</sub> na poziomie 34,4%. W trakcie 12-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie konwersji przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 142°C w czasie 1 godziny.

#### **Przykład 4**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem katalizatora umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie około 5 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 150 μm (zachowując proporcje 0,8% Re/Ni). Katalizator ułożono w formie czterech warstw po 50 mg, a każda z nich ułożona jest na warstwie adsorpcyjnej (haloizyt) pochłaniającej parę wodną, w ilości po 100 mg każda warstwa adsorpcyjną. Reaktor przepływowy zasilano strumieniem gazów CO+H<sub>2</sub> w stosunku objętościowym 1:3 ze stałym natężeniem przepływu 3 dm<sup>3</sup>/h.

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą przepływowego analizatora gazów. Prowadząc proces w temperaturze 229°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO na poziomie 72,0%. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie konwersji przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 133°C w czasie 1 godziny.

#### **Przykład 5**

W reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm ze stałym złożem umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Ru o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, głównie 10 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 50 μm, zachowując proporcje 1% Ru/Ni. Katalizator ułożono w formie trzech warstw po 66,7 mg, a każda z nich ułożona jest na warstwie adsorpcyjnej (sita molekularne 4A) pochłaniającej parę wodną, w ilości po 133,4 mg każda warstwa adsorpcyjną. Reaktor przepływowy zasilano strumieniem gazów CO+H<sub>2</sub> w stosunku objętościowym 1:3 ze stałym natężeniem przepływu 1,5 dm<sup>3</sup>/h.

W wypływającym z reaktora strumieniu gazów analizowano zawartość metanu za pomocą przepływowego analizatora gazów. Prowadząc proces w temperaturze -7°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji CO na poziomie 1,2%. W trakcie 10-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora. Po zakończonym procesie konwersji przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 135°C w czasie 1 godziny.

### **Zastrzeżenia patentowe**

1. Sposób katalitycznej konwersji tlenku lub dwutlenku węgla do metanu **znamienny tym**, że strumień gazu w postaci CO + H<sub>2</sub> w proporcjach od 0,5:3 do 2:3, korzystnie 1:3, lub strumień gazu w postaci CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> w proporcjach od 0,5:4 do 2:4, korzystnie 1:4, przepuszcza się z natężeniem przepływu w zakresie od 0,5 do 10 dm<sup>3</sup>/h, korzystnie 3 dm<sup>3</sup>/h, przez umieszczoną w reaktorze co najmniej jedną warstwę adsorpcyjną ze złożem katalitycznym mającym postać niklowego nośnika katalitycznego występującego w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze

od 2 do 170  $\mu\text{m}$ , korzystnie 50  $\mu\text{m}$ , na którym naniesiona jest faza aktywna w postaci nanocząstek metali przejściowych z grup 7–11 układu okresowego wybranych spośród: Re, Ru, Pd, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie poniżej 20 nm, najkorzystniej  $\leq 10$  nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,5% do 2% m/m, a proces prowadzi się w temperaturze od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $350^{\circ}\text{C}$ , korzystnie w temperaturze powyżej  $90^{\circ}\text{C}$ , a po obniżeniu aktywności złoża katalitycznego, korzystnie przygotowuje się układ do kolejnego cyklu przeprowadzając proces jego regeneracji polegający na usunięciu zaadsorbowanych na katalizatorze pozostałości reakcji, zwłaszcza wody, poprzez przepuszczenie – w temperaturze powyżej  $105^{\circ}\text{C}$ , korzystnie powyżej  $130^{\circ}\text{C}$  – przez złożo katalityczne strumienia wodoru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę adsorpcyjną katalizatora stanowią gli-nokrzemiany, w tym haloizyty oraz zeolity, zwłaszcza sита molekularne, najkorzystniej sита molekularne 4A.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek warstwy złoża katalitycznego do warstwy adsorpcyjnej mieści się w przedziale od 1 : 0,1 cz. wag. do 1 : 10 cz. wag., korzystnie 1 : 2 cz. wag.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w sposób ciągły w układzie co najmniej dwóch połączonych ze sobą równolegle reaktorów wyposażonych w węzły usuwania ubocznych produktów reakcji w obrębie strefy reakcji, w taki sposób, że naprzemiennie, w czasie gdy w jednym reaktorze prowadzi się reakcję konwersji tlenku lub dwutlenku węgla do metanu to w drugim reaktorze prowadzi się równolegle proces regeneracji złoża katalitycznego, przy czym ciepło odzyskane w procesie regeneracji złoża wykorzystuje się do wstępnego podgrzewania strumienia reagentów w reaktorze znajdującym się w fazie wytwarzania metanu.
5. Złożo katalityczne do katalitycznej konwersji tlenku lub dwutlenku węgla do metanu **znamiennie tym**, że ma postać niklowego nośnika katalitycznego występującego w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170  $\mu\text{m}$ , korzystnie 50  $\mu\text{m}$ , na którym naniesiona jest faza aktywna w postaci nanocząstek metali przejściowych z grup 7–11 układu okresowego wybranych spośród: Re, Ru i Pd, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie poniżej 20 nm, najkorzystniej  $\leq 10$  nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,5% do 2% m/m.

Rysunek

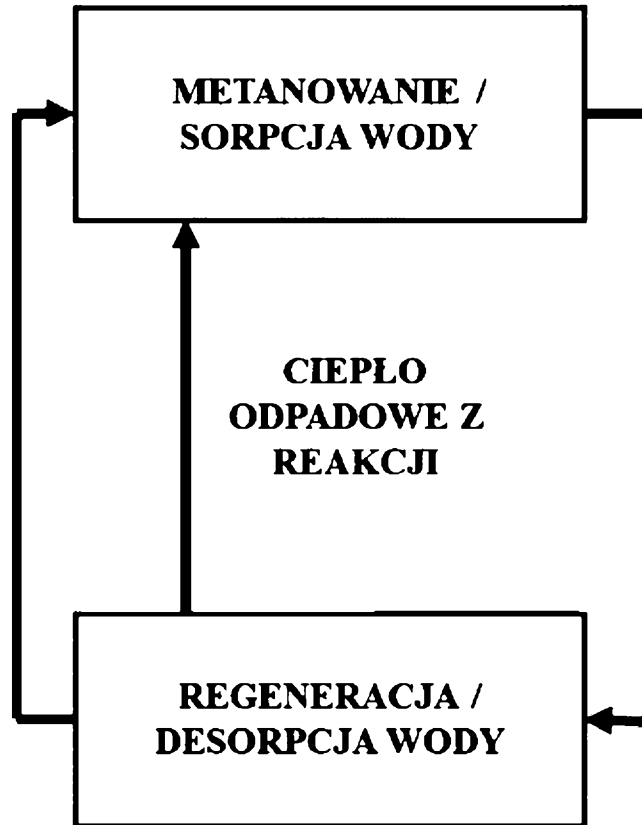


Fig. 1