

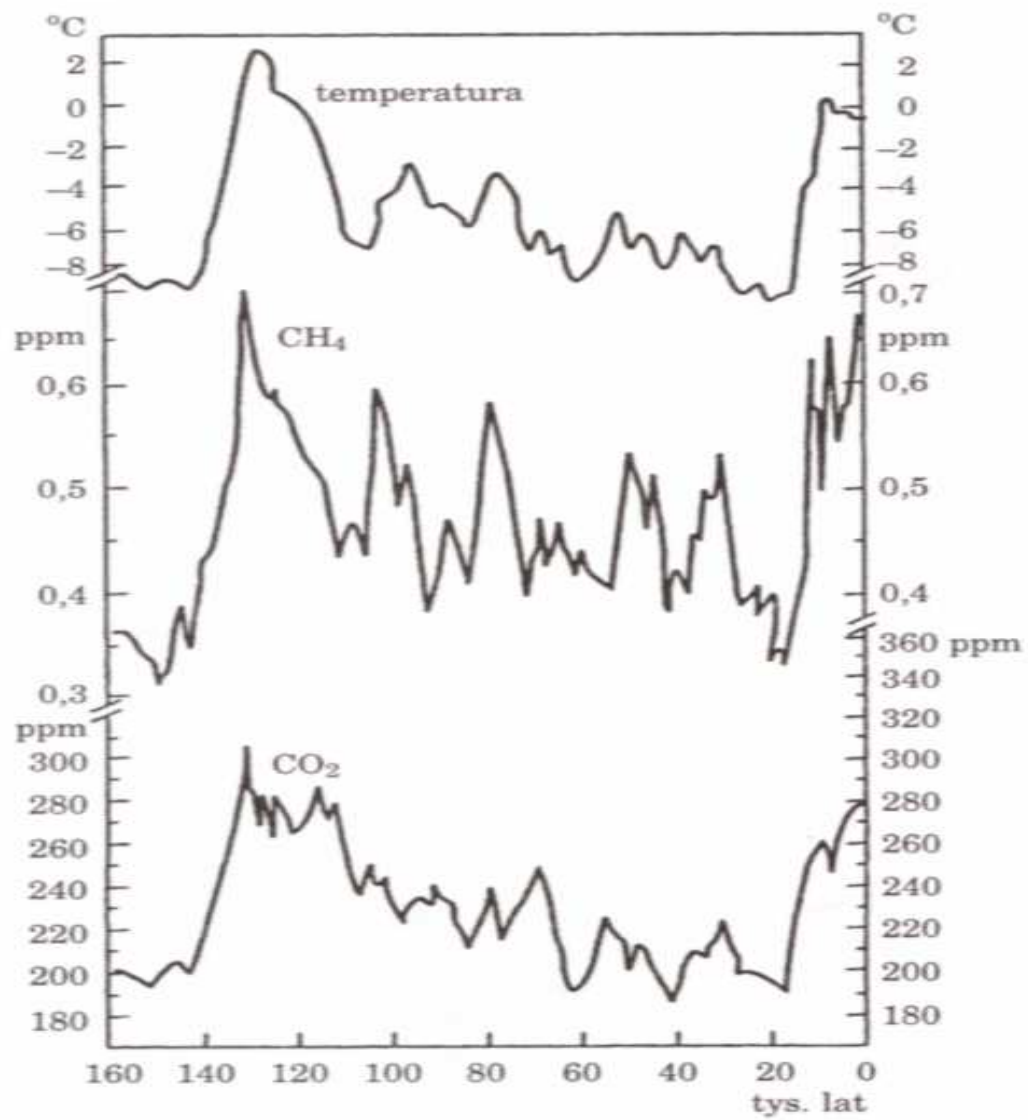
Sztuczna Fotosynteza CO₂ -pierwszy etap produkcji biopaliw

Dobiesław Nazimek

e-mail: dobieslaw.nazimek@poczta.umcs.lublin.pl

**Zakład Chemii Środowiskowej, Wydział
Chemii UMCS w Lublinie, 20-031 Lublin,
Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3**

Zmiany temperatury ...

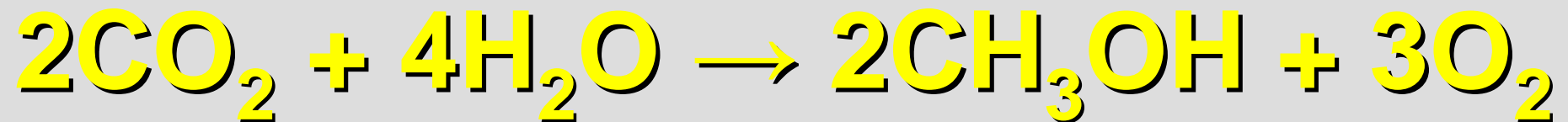


Co dalej z produktami spalania?

- 1 – CCS, czyli „sprzątanie pod dywan...”,
- 2 – sztuczna fotosynteza w kierunku CH_3OH ,
- 3 – a może algi.....,
- 4 – a może reakcja z wodorem...

Fotosynteza

Termodynamika procesu



Proces jest silnie endotermiczny

Z bilansu cieplnego reakcji wynika, że na wytworzenie 1kmola metanolu z CO_2 i H_2O potrzeba 586MJ energii, przy ciśnieniu 300 barów, $T = 873\text{K}$

$$K_p = [\text{CH}_3\text{OH}]^2 * [\text{O}_2]^3 / [\text{CO}_2]^2 * [\text{H}_2\text{O}]^4$$

Ale... O_2 słabo rozpuszcza się w wodzie,

więc proces jest nierównowagowy

termodynamicznie...

Energia

Czy sztuczna fotosynteza może być efektywnym, samodzielnym procesem bez dodatkowego wydatku energetycznego?

Energia

**Dostawiamy dodatkowe źródło
energii...**

Energia

Energia tworzenia metanolu z CO₂ oraz H₂O w 293K – 22,61 MJ/kg

gęstość – $d=0,7918 \text{ g/cm}^3$

W stosowanym pojedynczym fotoreaktorze godzinny odciek zawiera ok. 1,2 dm³ CH₃OH co stanowi 0,95016 kg. Mamy więc $22,61 \text{ [MJ/kg]} \cdot 0,95016 = 21,483 \text{ MJ/odciek}$ co daje zapotrzebowanie 5,517 kWh na odciek. Jest to zapotrzebowanie energetyczne procesu na odciek.

Z procesu MTG, z pozyskanego odcieku, mamy zwrot energii w ilości 12,4375 MJ na odciek co daje 3,4548 kWh (tą energię zwracamy do procesu sztucznej fotosyntezy). W sumie do procesu sztucznej fotosyntezy CO₂ zużywamy realnie $5,517 - 3,4548$ co daje jedynie 2,0622 kWh, zamiast 5,517 kWh.

W sumie oczywiście zużywamy **ZAWSZE** 5,517 kWh.

Dodatkowo na rozdział metanolu od wody zużywa się 0,4 kWh.

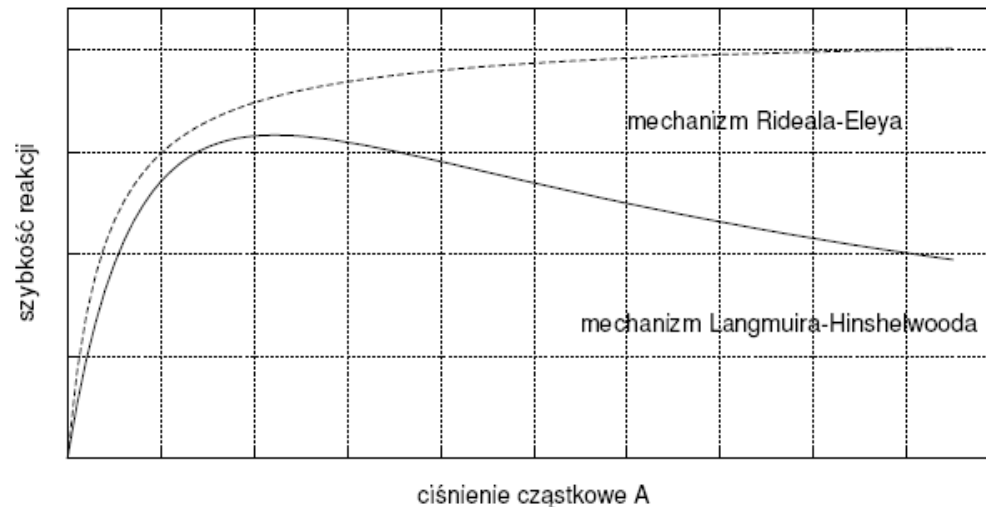
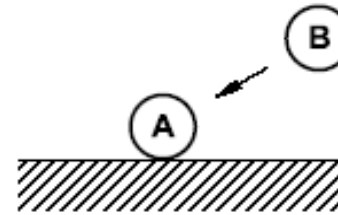
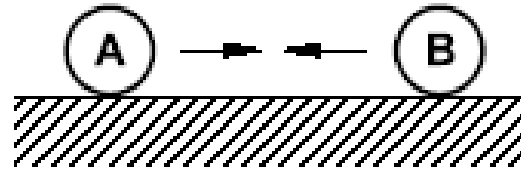
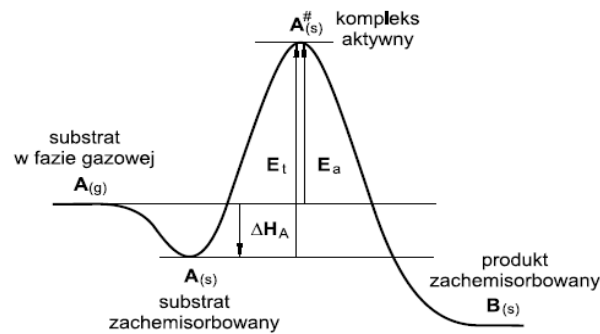
Wsadowe zapotrzebowanie na energię z uwzględnieniem procesu rozdziału metanolu od wody oraz procesu MTG wynosi = 2,4622 kWh

Całkowite zużycie energii w procesach = 5,917 kWh z czego 2,4622 kWh jest energią ciągle wprowadzaną.

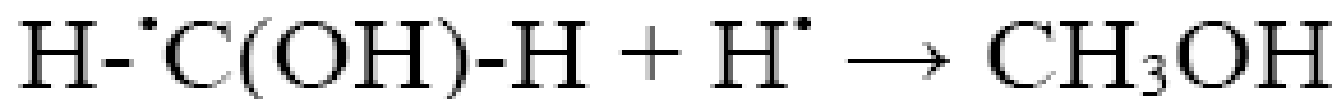
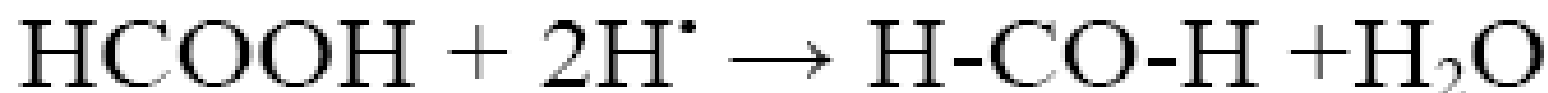
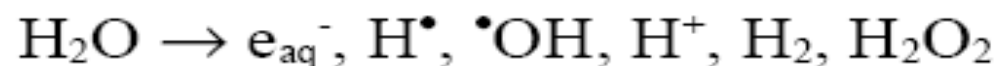
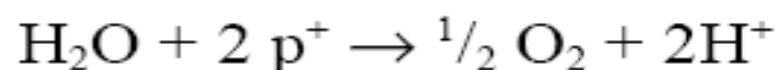
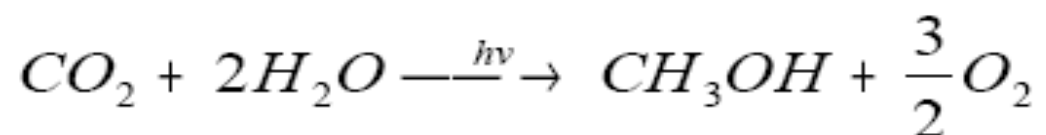
Co aktywować?

Mechanizm i kinetyka procesu

$$r = F(T, C)$$

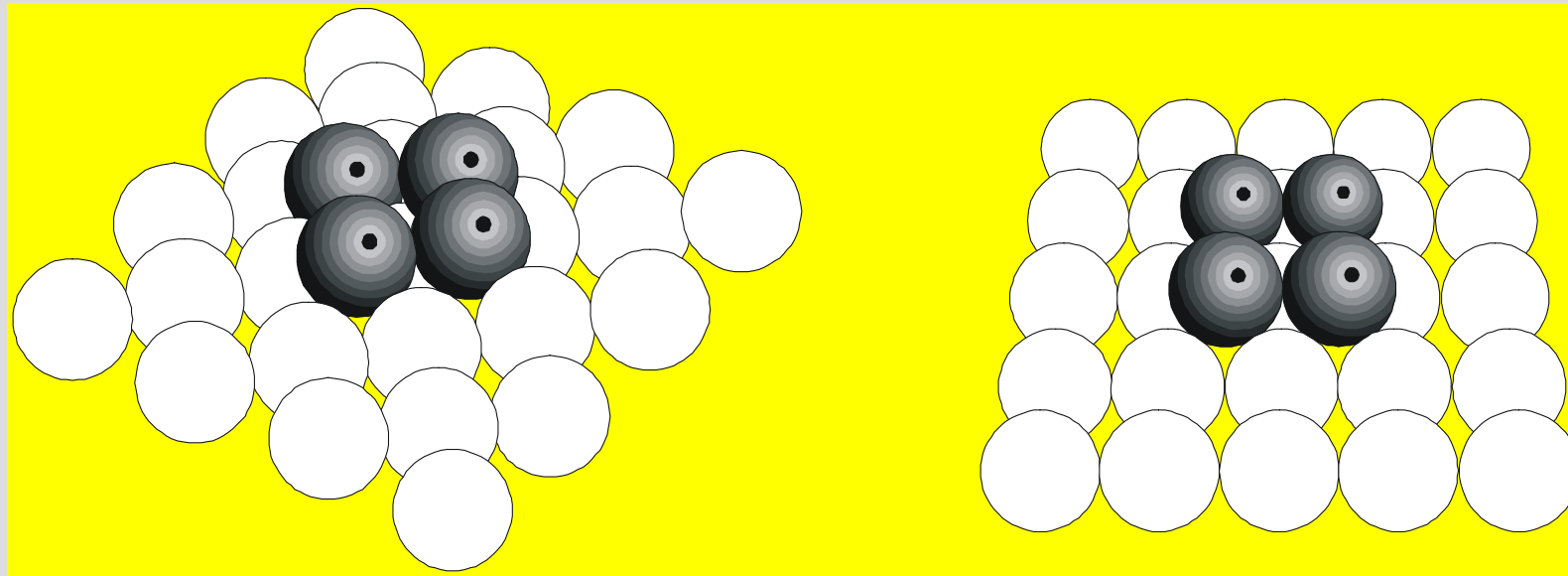


Mechanizm reakcji



Transport energii ... przez katalizator

Stosowana teoria – teoria centrów B_5



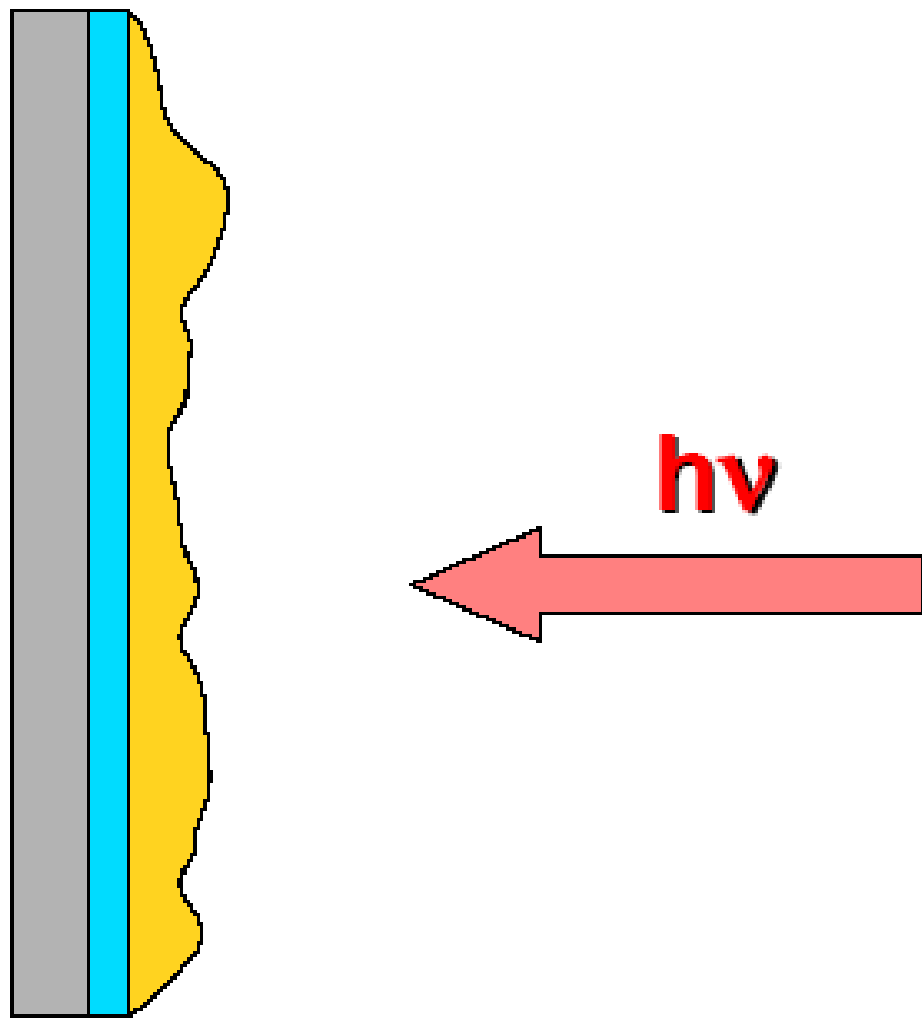
Centra B_5 na płaszczyznach (100) oraz (110) .

Katalizator - dane fizykochemiczne

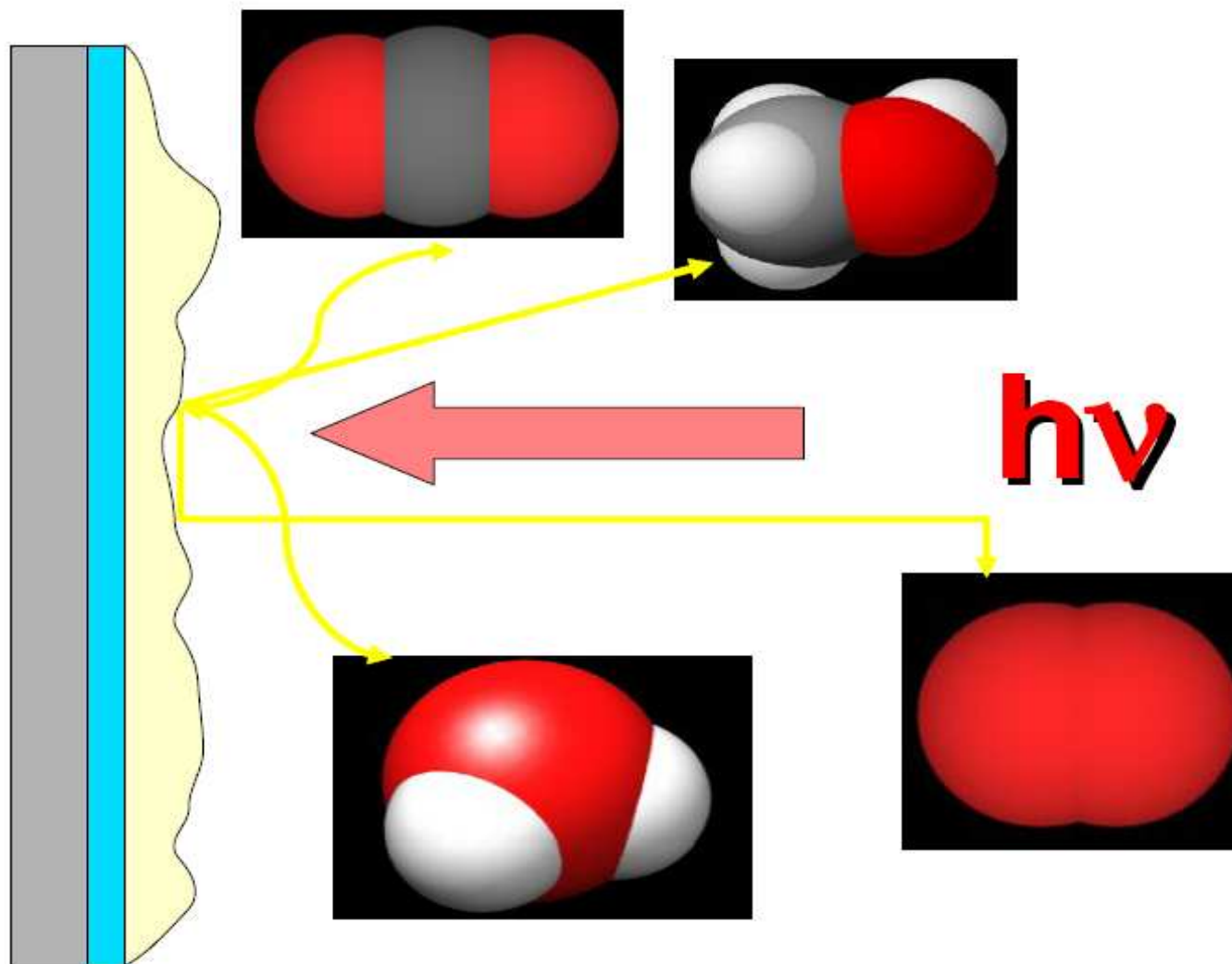
(preparatyka metodą DIM z zastosowaniem EDTA)

Podstawa układu	Pierwsza warstwa	Warstwa pośrednia	Czynnik podstawowy	Aktywator (promotor)	Modyfikator	Czynnik wiążący
Al (99,98%)	Al ₂ O ₃	TiO	TiO ₂	Ru	WO ₃	Krzemian sodu
Stężenie lub grubość	200 μm	250 μm	78,3 % wag.	0,7 % wag.	11% wag.	10% wag.
Struktura			anataz	heksagonalna	regularna	
Wielkość kryształitów	8-10 nm	8-10 nm	4-7 nm	3,5 nm	8 nm	

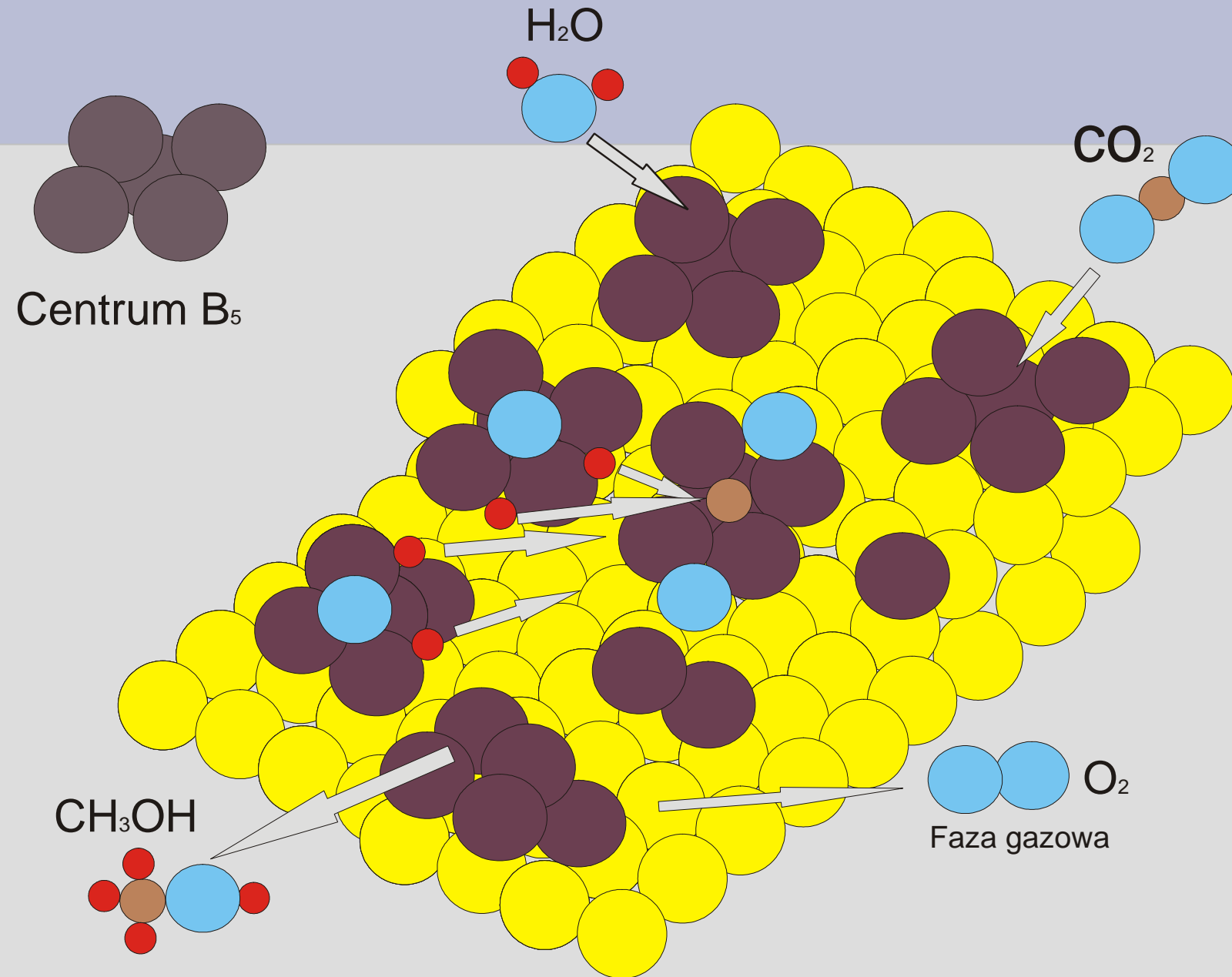
I etap – aktywacja i akumulacja energii



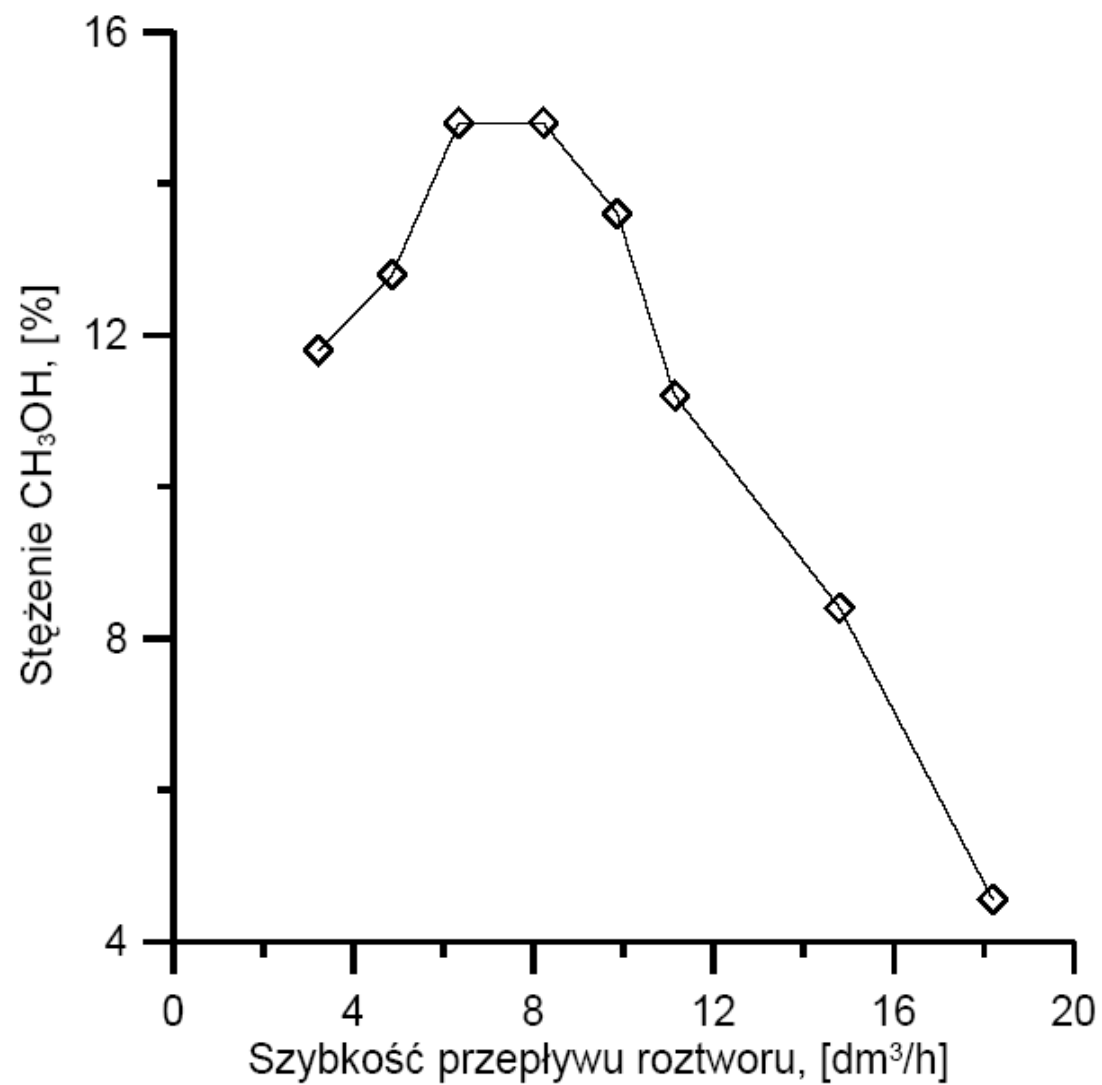
II etap – reakcja i aktywacja cząsteczek



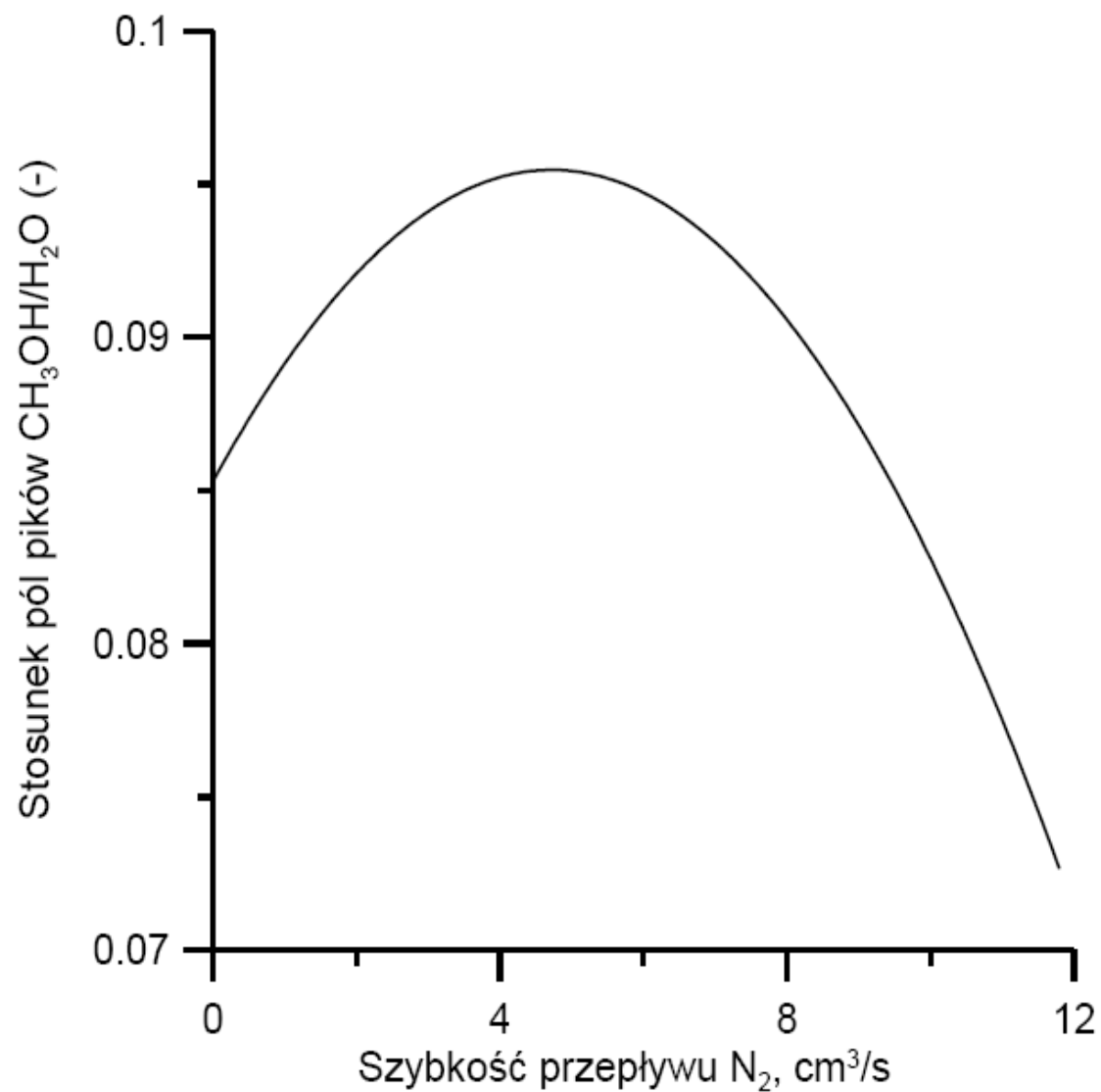
Mechanizm reakcji powierzchniowych...



Wyniki badań



Wyniki badań – próba eliminacji O₂...



Przykładowe wyniki badań...

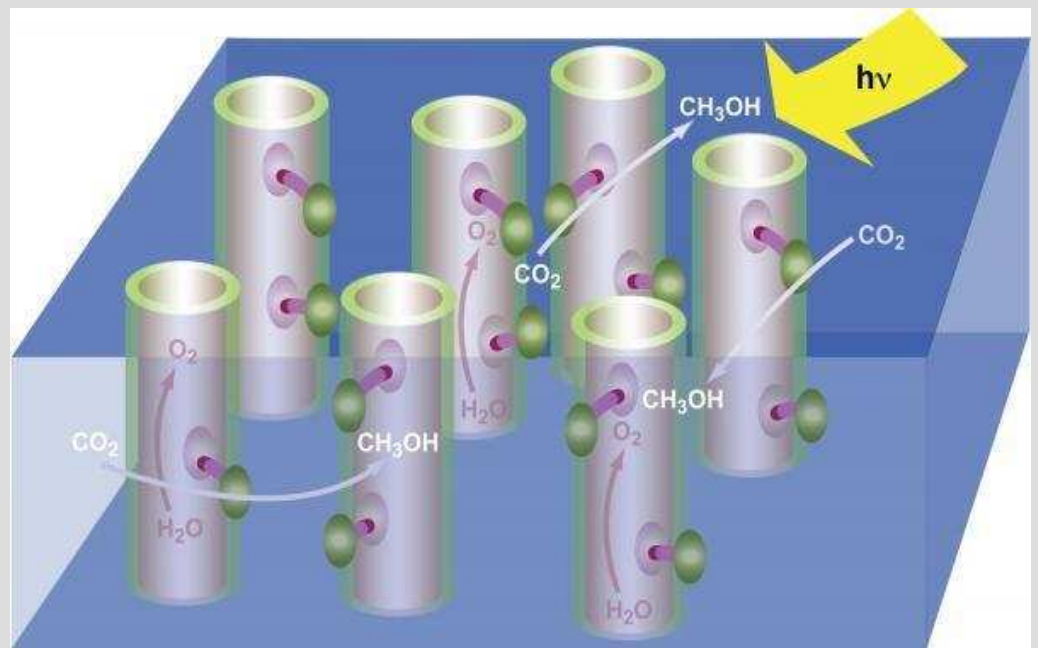
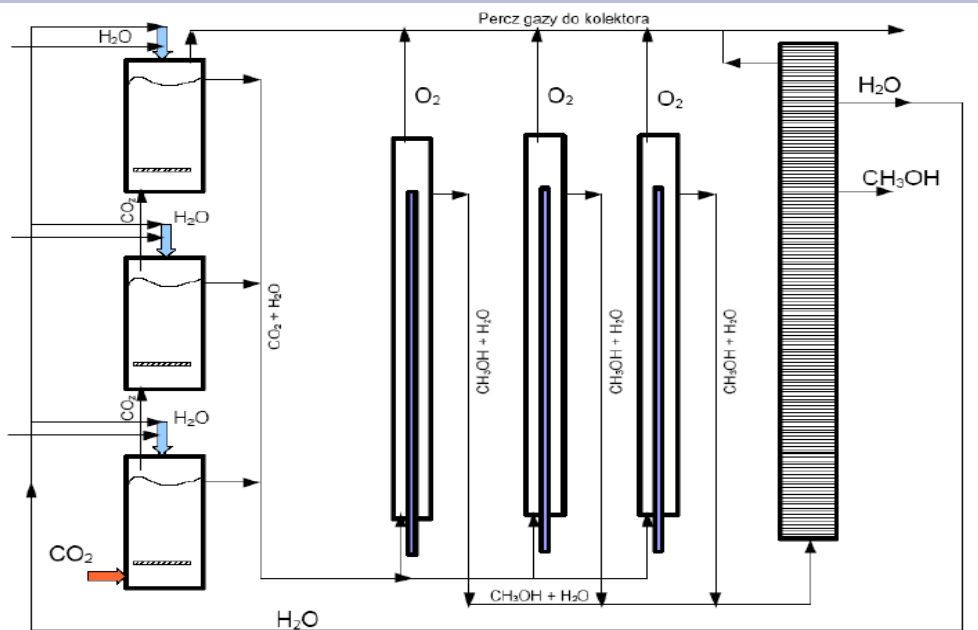
Tabela 1. Zestaw produktów po procesie sztucznej fotosyntezy na katalizatorze naściennym.

Metanol, % obj.	Mrówczan metylu, % obj.	Kwas mrówkowy, % obj.	Liczba estrowa	Liczba kwasowa	pH odcieku
14,86	0,39	0,2	3,68	3,1	2,8

Tabela 2. Konwersja CO₂ oraz selektywność procesu na katalizatorze naściennym.

Konwersja CO₂, %	Selektywność w kierunku CH₃OH, %	Selektywność w kierunku CHOOCH₃, %	Selektywność w kierunku CHOOH, %
96,78	96,18	2,52	1,3

Instalacje badawcze



Co dalej z metanolem ?

MTG (Methanol To Gasoline)

Istota metody MTG (MOBIL) oraz innych procesów bazujących na tym pomysłu polega na pominięciu w technologii syntezy benzyny etapu bezpośredniej reakcji z CO lub CO₂ oraz H₂. Zamiast tego, proponuje się przejście poprzez metanol. Tak więc równania syntezy upraszczają się, gdyż mamy do czynienia już z produktem pośrednim. Kluczem syntezy jest katalizator oparty na zeolicie ZSM-5. Dzisiaj znanych jest szereg katalizatorów aktywniejszych od swego pierwowzoru opartych również o matrycę glinokrzemianową. Jednak w przypadku syntezy MTG istnieje możliwość występowania w procesie wody, jako produktu ubocznego. Reakcję syntezy mieszaniny węglowodorów stanowiących benzynę syntetyczną można zapisać ogólnym równaniem:



Wartość n oraz x występująca w równaniu jest uzależniona od temperatury i ciśnienia w układzie oraz katalizatora użytego w procesie. Powstająca w reakcji woda jest niekorzystna, gdyż katalizatory zeolitowe są wrażliwe na jej obecność.

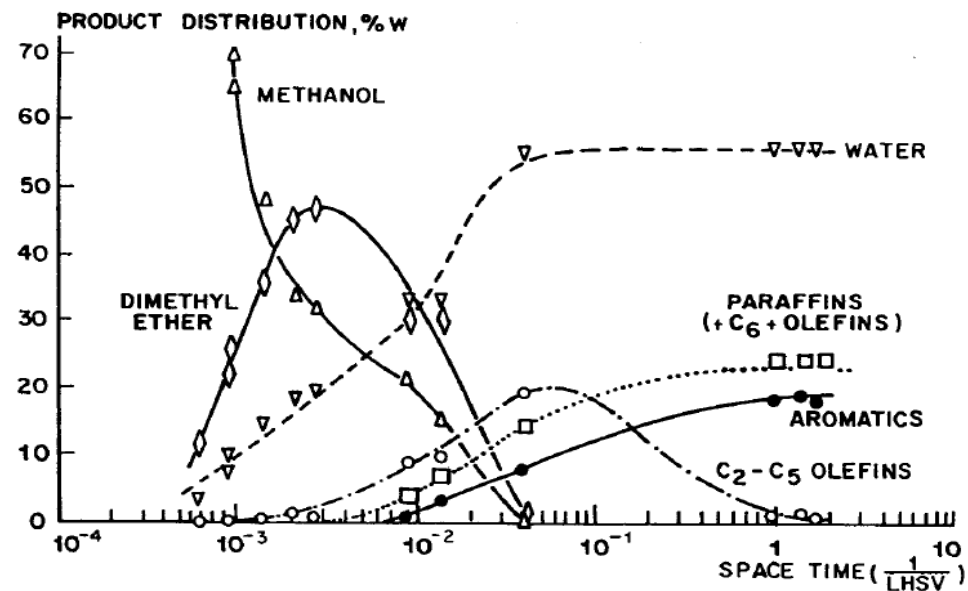
Parametry syntezy to $T = 723\text{K}$ oraz 200 bar .

Instalacja MTG w Nowej Zelandii



Co dalej z metanolem?

MTG (Methanol to Gasoline)



Energia aktywacji kJ/mol	Selektywność reakcji w %					
	ETBE i inne etery	izo-węglowodory	Parafiny	SNG	CO, CO ₂	Inne w tym frakcje barwnikowe
287,9	37,7	22,6	14,3	2,2	5,3	25,4

Nowe rozwiązanie – ETG_(Ethanol To Gasoline) - zespolecie procesów MTG oraz ETG

Korzyści wynikające ze zmiany surowca to:

- niski koszt surowca,**
- odnawialny surowiec,**
- niższe ciśnienie robocze w trakcie procesu sprzęgania.**

Problemy, które mogą powstać ze zmiany surowca to:

- obecność względnie dużych stężeń pary wodnej,**
- niska aktywność znanych i stosowanych katalizatorów typu ZSM-5,**
- komplikacje technologiczne, głównie w węźle odwadniania,**
- możliwość powstawania względnie dużego depozytu węglowego.**

Katalizator – klucz do syntezy MTG oraz ETG

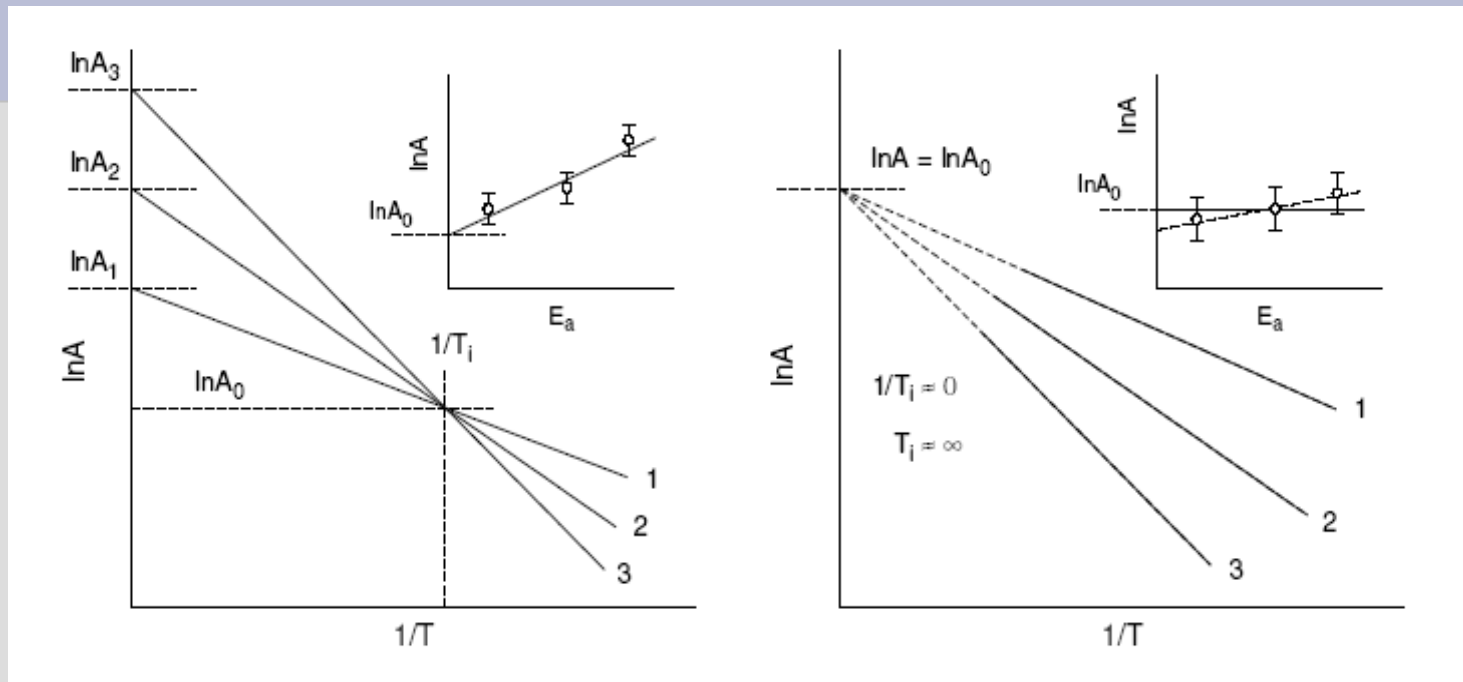
Pożądane cechy nowego katalizatora to:

- duża odporność na parę wodną,
- wysoka ogólna aktywność i dobra selektywność do eterów oraz izo-węglowodorów, lecz również możliwość syntezy aromatów oraz parafin,
- wysoka odporność na zawęglanie poprzez wykorzystanie obecności pary wodnej w procesie do zgazowania depozytu węglowego,
- możliwie niskie koszty wytwarzania,
- trwała w czasie wysoka aktywność i selektywność w procesie kontaktowym.

Zeolity....



Kryterium Exnera



$$T_i = NhcR^{-1}(\nu^2 - \omega^2)\omega^{-1} \times \{\pm\pi/2 - \text{arctg}(0.5\nu\omega(\nu^2 - \omega^2)^{-1})\}^{-1}$$

$$T_i = Nhc/(2R) \cdot \nu \approx 0.715 \cdot \nu$$

Katalizatory - dane fizykochemiczne (preparatyka metodą DIM z zastosowaniem EDTA)

Energie aktywacji dla katalizatorów ferrierytowych podpieranych Cu.

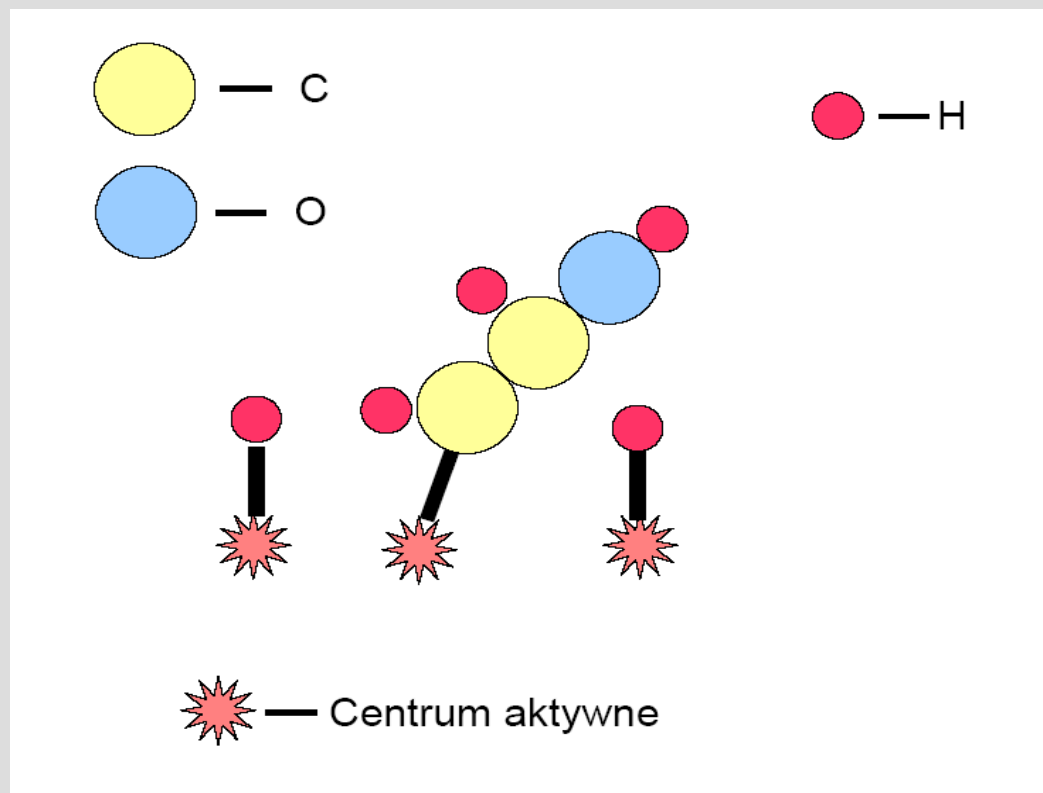
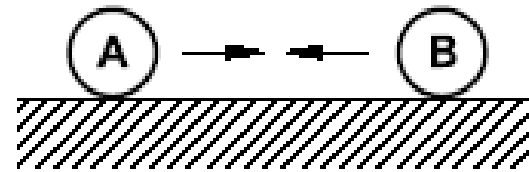
Katalizator	E_{oz} (kJ/mol)	ΔE (kJ/mol)
FE-0	128,3	$\pm 21,2$
FE-1	154,5	$\pm 4,8$
FE-2	176,5	$\pm 11,1$
FE-3	275,7	$\pm 25,2$
FE-4	309,6	$\pm 41,2$
FE-5	312,7	$\pm 46,1$
FE-6	298,5	$\pm 20,3$

Katalizatory - dane fizykochemiczne (preparatyka metodą DIM z zastosowaniem EDTA)

Właściwości fizykochemiczne badanych katalizatorów ferrieryt-Cu

Katalizator	Zawartość Cu, % wagowy	Zawartość, ilość moli		Stosunek molowy SiO ₂ /Al ₂ O ₃
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	
Ferr-0	0,000	1,13	0,11	10,35
Ferr-1	0,026	1,13	0,11	10,35
Ferr-2	0,052	1,13	0,11	10,35
Ferr-3	0,108	1,13	0,11	10,35
Ferr-4	0,218	1,13	0,11	10,35
Ferr-5	0,446	1,13	0,11	10,35
Ferr-6	0,928	1,13	0,11	10,35

Kinetyka i mechanizm



Wyniki badań

Tabela 2. Zmiany selektywności reakcji sprzęgania etanolu przy X=80% i T=653K, p=10 bar (Patent P-384999) .

Energia aktywacji kJ/mol	Selektywność reakcji w %				
	ETBE i inne etery	izo- węglowodory	SNG	CO, CO₂	Inne w tym frakcje barwnik owe
270,1	48,9	32,8	10,8	2,2	5,3

Wyniki badań

Tabela 3. Zmiany selektywności reakcji sprzęgania etanolu przy X=80% i T=693K, p=14,4 bara (Patent P-384999).

Energia aktywacji kJ/mol	Selektywność reakcji w %					
	ETBE i inne etery	izo- węglowod ory	Parafiny	SNG	CO, CO₂	Inne w tym frakcje barwnik owe
287,9	37,7	22,6	14,3	2,2	5,3	25,4

Produkty finalne

Możliwe produkty finalne to:

- benzyna nawet do 108 LOB ($Q = 44,8 \text{ MJ/kg}$),
- ON 56 liczby cetanowej,
- SNG (ok. 95% CH_4),
- frakcje aromatyczne i barwnikowe.

Skład ilościowy produktów uzależniony jest od:

- rodzaju alkoholu (surowca – metanol, etanol, butanol),
- temperatury prowadzenia procesu,
- ciśnienia w instalacji syntezy.

Czekając na pytania...



Dziękuję za uwagę

