

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

Fakulta technologie ochrany prostředí

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší



Habilitační práce

**VÝROBA SYNTETICKÉHO ZEMNÍHO PLYNU
KATALYTICKOU HYDROGENACÍ OXIDU UHLÍČITÉHO**

Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D.

Praha, květen 2018

Prohlašuji, že jsem předloženou habilitační práci vypracoval samostatně a použil pramenů, které cituji v seznamu literatury.

V Praze dne

.....

Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D.

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu Ústavu plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší panu doc. Ing. Karlu Ciahotnému, CSc. za cenné rady při mé vědecko-výzkumné činnosti a podporu, kterou mi během mé práce na ústavu poskytoval. Za cenné rady při sepisování této práce bych rád poděkoval prof. Ing. Petru Buryanovi, DrSc.

Dále bych chtěl poděkovat zaměstnancům Ústavu plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, bez jejichž podpory a spolupráce bych nemohl dosáhnout výsledků mé vědecko-výzkumné činnosti.

Na závěr patří mé poděkování mým rodičům, kteří mě vychovali k úctě ke vzdělání a k poznání.

Souhrn

Předkládaná habilitační práce přináší stručný přehled nejdůležitějších výsledků vědecko-výzkumné činnosti uchazeče získaných při studiu problematiky výroby syntetického zemního plynu katalytickou hydrogenací oxidu uhličitého. Formou komentáře k vybraným odborným publikacím jsou prezentovány poznatky týkající se katalytické methanizace oxidu uhličitého, používaných katalyzátorů a jejich výroby. V další části práce jsou následně shrnuty poznatky z oblasti získávání surovin pro katalytickou methanizaci a technologie Power – to - Gas, která v současné době představuje moderní technologii pro výrobu syntetického zemního plynu z vodíku a oxidu uhličitého.

Seznam zkratek

BET	Stanovení měrného povrchu metodou BET (Brunauer, Emmett, Teller)
CCS	Zachycování a ukládání oxidu uhličitého (Carbon Capture and Storage)
CNG	Stlačený zemní plyn (Compressed Natural Gas)
OZE	Obnovitelné zdroje energie
PEM	Elektrolýza s polymerní proton-výměnou membránou (Proton Exchange Membrane)
PSA	Střídavá adsorpce při zvýšeném tlaku (Pressure Swing Adsorption)
PWA	Vodní tlaková vypírka (Pressure Water Absorption)
RWGS	Zpětná reakce vodního plynu (Reverse Water-Gas Shift)
SNG	Syntetický/náhradní zemní plyn (Synthetic/Substitute Natural Gas)
SOEC	Vysokoteplotní elektrolyzátor s pevnými oxidy (Solid Oxide Electrolyser Cell)
SOFC	Vysokoteplotní palivový článěk s pevnými oxidy (Solid Oxide Fuel Cell)
VHTR	Vysokoteplotní plynem chlazené reaktory (Very High Temperature Reactor)

Obsah

1	ÚVOD	1
2	KATALYTICKÁ METHANIZACE.....	3
2.1	MECHANISMUS KATALYTICKÉ METHANIZAČNÍ REAKCE OXIDU UHLIČITÉHO	4
2.1.1	<i>Mechanismus katalytické methanizace oxidu uhličitého přes meziprodukt oxid uhelnatý....</i>	5
2.1.2	<i>Mechanismus přímé katalytické methanizace oxidu uhličitého.....</i>	7
2.2	REAKČNÍ PODMÍNKY KATALYTICKÉ METHANIZACE	7
2.3	POUŽÍVANÉ NOSIČE KATALYZÁTORŮ.....	11
2.3.1	<i>Oxid křemičitý</i>	12
2.3.2	<i>Zeolity.....</i>	13
2.3.3	<i>Oxid hlinitý</i>	14
2.3.4	<i>Oxid zirkoničitý.....</i>	16
2.4	KATALYZÁTORY POUŽÍVANÉ PŘI KATALYTICKÉ METHANIZACI	17
2.4.1	<i>Ruthenium a rhodium</i>	17
2.4.2	<i>Kobalt</i>	17
2.4.3	<i>Molybden</i>	17
2.4.4	<i>Nikl</i>	18
2.4.4.1	<i>Příprava niklových katalyzátorů</i>	18
2.4.4.2	<i>Katalytická aktivita niklových katalyzátorů při methanizační reakci</i>	22
2.5	DEAKTIVACE KATALYZÁTORŮ	24
2.5.1	<i>Katalytické jedy</i>	24
2.5.2	<i>Zanášení povrchu katalyzátorů</i>	25
2.5.3	<i>Tepelná degradace.....</i>	26
3	SUROVINY PRO VÝROBU SYNTETICKÉHO ZEMNÍHO PLYNU	27
3.1	VODÍK	28
3.1.1	<i>Výroba vodíku elektrolýzou vody</i>	29
3.1.1.1	<i>Čištění vodíku vyrobeného elektrolýzou.....</i>	30
3.1.2	<i>Alternativní výroba vodíku</i>	34
3.1.2.1	<i>Výroba vodíku z anorganických odpadů</i>	36
3.2	OXID UHLIČITÝ.....	40
3.2.1	<i>Odsiřování spalin.....</i>	40
3.2.1.1	<i>Fluidní odsiřování spalin.....</i>	41
3.2.1.2	<i>Odsiřování spalin pomocí aktivního koku.....</i>	49
3.2.2	<i>Technologie zachytu oxidu uhličitého ze spalin.....</i>	51
3.2.2.1	<i>Vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého – karbonátová smyčka</i>	52
4	TECHNOLOGIE POWER – TO - GAS	56
5	ZÁVĚR.....	62
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63
7	SEZNAM SEPARÁTŮ VYBRANÝCH PUBLIKACÍ PŘÍKLÁDANÝCH K HABILITAČNÍ PRÁCI	69

1 Úvod

V současné době ve spotřebě plyných paliv jednoznačně dominuje zemní plyn dodávaný z Ruské federace plynovody Bratrství a Opal. Nicméně v posledních letech se objevují snahy o snížení této závislosti na dodávkách zemního plynu výhradně z Ruské federace zaváděním nových technologií, jako jsou např. bioplynové stanice (výroba biomethanu) nebo výroba syntetického zemního plynu. Součástí těchto snah o výrobu alternativních plyných paliv je i problematika související s ukládáním elektrické energie.

Elektrická energie vyrobená z obnovitelných zdrojů energie (OZE) tvoří přibližně 13 % (rok 2016) z celkové vyrobené elektrické energie v České republice. Nevýhodou tohoto zdroje elektrické energie je jeho nestálá výroba, která je velmi závislá na aktuálním stavu počasí. V případě kolísání výroby elektrické energie z těchto zdrojů dochází k tzv. fluktuaci injektovaného výkonu, zvláště v případě fotovoltaických a větrných elektráren. Tyto výkyvy mohou způsobit kolísání nebo změny napětí v elektrické síti a způsobit problémy při řízení elektrické přenosové soustavy. Běžně tedy dochází k tomu, že v případě nedostatečné výroby elektrické energie v důsledku zastavení dodávek z OZE musí být odběrové špičky vykrývány ze záložních zdrojů. Naopak v případě nadbytku výroby elektrické energie musejí být záložní zdroje odstavovány, jinak by mohlo dojít k přetížení přenosové soustavy (tzv. blackout). Z těchto důvodů se v posledních letech uvažuje o zařazení do elektrické sítě systémů akumulace, mezi které patří i výroba syntetického zemního plynu (technologie Power – to – Gas).

Výrobu syntetického zemního plynu katalytickou hydrogenací oxidu uhličitého lze chápat jako technologický proces, který se skládá z dílčích technologií. Nejdříve je nutné vyrobit vodík, např. pomocí elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie nebo pomocí jiných alternativních technologií. Dále získat oxid uhličitý bez obsahu sirných látek, např. ze spalín z fosilních zdrojů, cementáren, apod. Následnou technologií je výroba syntetického zemního plynu katalytickou hydrogenací. Při reakci dochází k tvorbě poměrně velkého množství vody, proto se provádí sušení syntetického zemního plynu pro následné využití.

Katalytická hydrogenace oxidu uhličitého je také známá jako Sabatierova reakce a byla původně navržena pro katalytickou methanizaci oxidu uhelnatého. Nicméně v posledních letech lze pozorovat technický rozvoj v této oblasti v důsledku získávání levného zdroje vodíku, v důsledku čehož se tento proces stává ekonomicky konkurenceschopný v porovnání s jinými procesy získávání methanu. Nejnovější odborné studie se věnují novým katalyzátorům a nosičům, které mají zajistit vyšší konverzi, dále lze pozorovat snahu o studium katalyzátorů, které by měly vyšší odolnost vůči sirným sloučeninám a přitom by mohly být používány za nižších teplot.

Předkládaná habilitační práce představuje komentovaný souhrn nejvýznamnějších publikačních výstupů mé vědecko – výzkumné práce, které zahrnují zejména problematiky:

- proces katalytické methanizace;
- výroby katalyzátorů pro proces katalytické methanizace;
- získávání vodíku alternativními způsoby;
- získávání oxidu uhličitého a jeho odsíření pro potřeby katalytické reakce;
- technologické procesy zachytu oxidu uhličitého technologií post – combustion (karbonátová smyčka);
- technologie Power – to – Gas.

Výsledky vědecko – výzkumných aktivit jsou průběžně zahrnovány do výuky odborných předmětů, které vyučuji. Zejména do předmětu vyučovaného ve 3. ročníku bakalářského studia - Základy zpracování a využití uhlí a plynu a předmětu vyučovaného v prvním ročníku magisterského studia - Plynárenství. Na řešení výše uvedených odborných témat se také podíleli a podílejí studenti v rámci svých semestrálních, bakalářských, diplomových a doktorských prací.

2 Katalytická methanizace

Katalytická methanizace, někdy také označována jako Sabatierova reakce je proces katalytické hydrogenace oxidu uhelnatého nebo uhlíčitého na methan a vodu. Tento proces je znám a vyvíjen již více než 100 let. První studie v této oblasti byla sepsána Paulem Sabatierem a Jean-Baptiste Sendersem v roce 1902. V této studii popsali katalytickou reakci mezi oxidem uhelnatým a vodíkem za vzniku methanu a vody za použití katalyzátoru na bázi niklu. Při svých pokusech používali směs oxidu uhelnatého s vodíkem ve stechiometrickém poměru 3:1, viz rovnice 1 [1, 2]



Následně prováděli experimenty se změnou tohoto poměru na 1:1 a zjistili, že při této reakci dochází ke vzniku oxidu uhlíčitého a methanu, viz rovnice 2



Katalytická hydrogenace oxidu uhelnatého začala probíhat v rozmezí teplot 190 – 200 °C. Nejrychleji reakce probíhala při teplotě 270 °C. V dalších experimentech prováděli katalytickou hydrogenaci oxidu uhlíčitého, viz rovnice 3



Při těchto experimentech byla zjištěna teplota vzniku methanu 230 °C a nejrychleji reakce probíhala při teplotě 360 °C. I v tomto případě používali katalyzátor na bázi niklu. [1, 2] Reakci uvedenou v rovnici 3 lze teoreticky rozdělit do dvou po sobě jdoucích reakcí. První z nich je endotermní zpětná reakce vodního plynu. Reakce je uvedena v následující rovnici



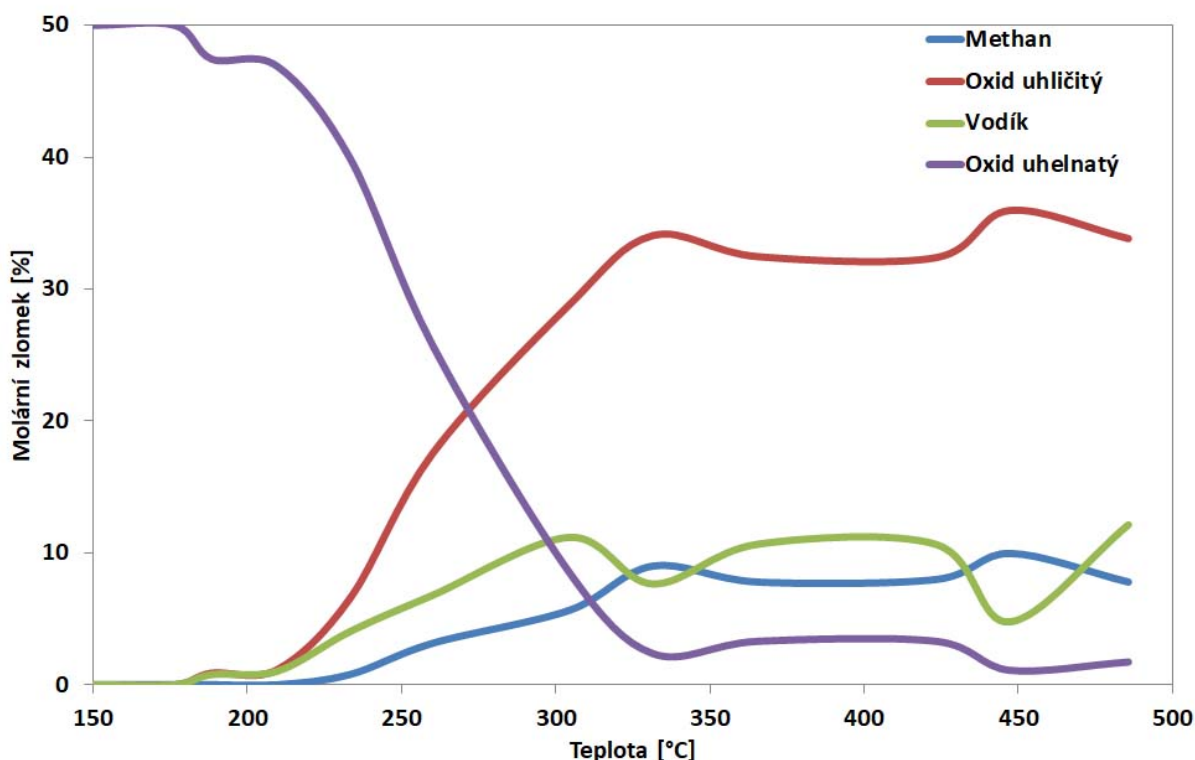
Molekula oxidu uhelnatého následně reaguje s dalšími třemi molekulami vodíku podle následující exotermní reakce [3, 4]



Methanizační reakce může probíhat jako vedlejší reakce, například při reakci vodního plynu probíhající na niklových katalyzátorech při velmi nízkých tlacích. Reakce vodního plynu je uvedena v následující rovnici



Na obrázku 1 lze sledovat probíhající methanizační reakci při přetlaku 0,5 MPa na niklovém katalyzátoru. Při experimentu byla použita modelová směs plynu tvořená oxidem uhelnatým (molární zlomek 0,5) a dusíkem (molární zlomek 0,5). Voda byla přidávána v malém přebytku stechiometrického poměru. [S1]



Obr. 1. Tvorba methanu při reakci vodního plynu na niklovém katalyzátoru [S1]

V následujícím výzkumech Fischera a Tropsche byly identifikovány další katalyticky aktivní prvky. Jednalo se o přechodné kovy s neobsazenými $3d$, $4d$ a $5d$ orbitaly: železo, kobalt, nikl, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platina. Dále také stříbro nebo molybden. [5 – 8]

Po objevení katalytické hydrogenace oxidu uhelnatého začala být tato reakce využívána v různých technologických procesech, např. při Haber-Boschově syntéze k odstranění malých množství (do max. molárního zlomku 0,0025) oxidu uhelnatého nebo uhličitého. Při tomto technologickém procesu se běžně používají katalyzátory na bázi niklu s hmotnostním zlomkem v rozmezí 0,20 – 0,35. Methanizační reakce byla využívána během ropné krize v 70. letech, kdy byl vyráběn syntetický zemní plyn ze syntézního plynu, který byl vyrobený zplyňováním hnědého uhlí. Methanizace oxidu uhličitého byla studována až v 80. letech minulého století v souvislosti s využitím koksárenského plynu. [9]

2.1 Mechanismus katalytické methanizační reakce oxidu uhličitého

Methanizační katalytická reakce probíhá na povrchu katalyzátoru, proto je její mechanismus zásadně ovlivněn konkrétním katalyzátorem. V současné době existují dvě různé teorie popisující mechanismus katalytické methanizace oxidu uhličitého. První teorie předpokládá přeměnu oxidu uhličitého na oxid uhelnatý a jeho následnou přeměnu methanizací

na methan. [10 – 12] Druhá teorie předpokládá přímou hydrogenaci oxidu uhličitého bez vzniku oxidu uhelnatého jako meziprojektu. [13]

2.1.1 Mechanismus katalytické methanizace oxidu uhličitého přes meziprojekt oxid uhelnatý

V případě postulátu mechanismu katalytické methanizace přes meziprojekt oxid uhelnatý dochází nejprve k adsorpci oxidu uhličitého na povrchu katalyzátoru a následně probíhá disociace na oxid uhelnatý podle rovnice



Na povrchu adsorbovaný oxid uhelnatý následně disociuje za vzniku uhlíku a kyslíku, podle rovnice [14]



V navazujících krocích jsou uhlík a karbenové meziprojektu hydrogenovány za vzniku methanu a vody podle následujících rovnic [S2]



Na základě semiempirického přístupu, který přibližně stanovuje molekulovou strukturu, síly vazeb, elektronové spektrum a aktivační energie s využitím ionizační potenciálů atomů byl navržen další mechanismus, který se skládá ze tří hlavních kroků: adsorpce oxidu uhličitého na povrchu katalyzátoru, tvorba uhlíku a následná hydrogenace uhlíku. Oxid uhličitý se nejprve adsorbuje na povrchu katalyzátoru a poté dochází k jeho disociaci na oxid uhelnatý (rovnice 6). Následně může docházet ke vzniku uhlíku disociací oxidu uhelnatého za vzniku atomárního kyslíku (rovnice 7) nebo za vzniku oxidu uhličitého (rovnice 16). Vzniklý uhlík může být hydrogenován (rovnice 8 – 12) za vzniku methanu. [15] Řídícím dějem je disociace oxidu uhelnatého podle rovnice:

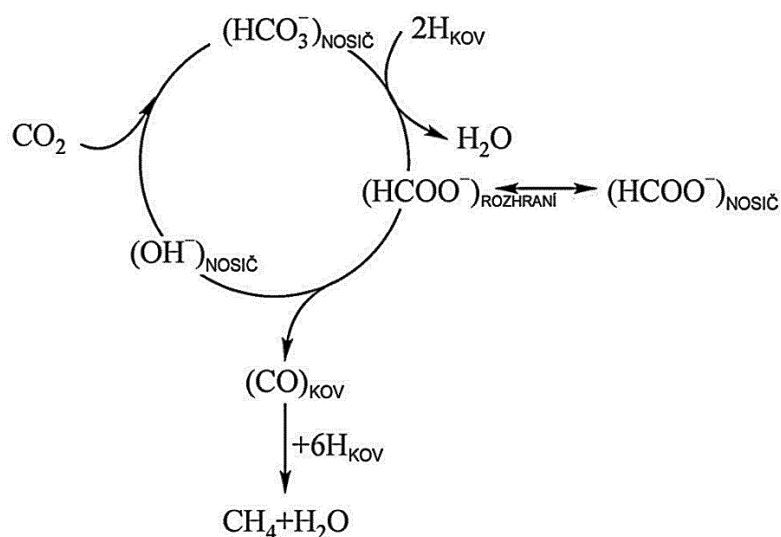


Vedle vzniku oxidu uhelnatého jako meziprojektu reakce byla objevena tvorba formiátového povrchového komplexu. [16, 17] Nejpravděpodobnější průběh methanizační reakce oxidu uhelnatého na methan je následný:



Symbol $[]$ označuje volné aktivní místo na povrchu katalyzátoru. Symboly v hranatých závorkách představují adsorbované molekuly. Reakce uvedená v rovnici 19 je velmi pomalá, i když se předpokládá, že je tato reakce iontová. Nejpravděpodobněji je pomalá rychlost reakce ovlivněna příliš velkou snahou udržet její iontovou charakteristiku. [18]

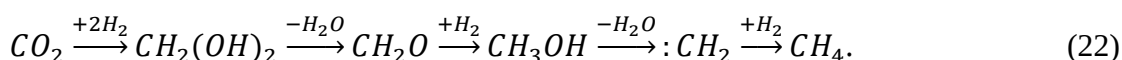
Další možností mechanismu katalytické methanizační reakce spojeném s meziprojektom oxidem uhelnatým a formiátovým komplexem je postup, kdy nejprve dochází k adsorpci oxidu uhličitého na povrch nosiče katalyzátoru. Následně dochází k reakci s hydroxylovým aniontem za vzniku uhličitánového aniontu. Uhličitánový aniont je následně redukován dvěma vodíkovými atomy, které jsou adsorbovány na povrchu kovu. Redukcí uhličitánového aniontu vzniká na rozhraní kovu a nosiče voda a formiát, který buď difunduje do nosiče jako vedlejší produkt nebo se rozkládá na hydroxylový anion a oxid uhelnatý. [10, 19, 20] Oxid uhelnatý je nakonec na povrchu kovu hydrogenován šesti atomy vodíku za vzniku methanu a vody. [S2] Schéma mechanismu je uvedeno na následujícím obrázku:



Obr. 2. Schéma mechanismu methanizace oxidu uhličitého [10]

2.1.2 Mechanismus přímé katalytické methanizace oxidu uhličitého

Další teorií mechanismu katalytické methanizace oxidu uhličitého je přímá katalytická hydrogenace. Při experimentech se směsí oxidu uhelnatého a vodíku docházelo k významněji menší tvorbě methanu než se směsí oxidu uhličitého a vodíku za stejných podmínek. Tedy pokud by během reakce nejdříve vznikal oxid uhelnatý, který by se následně hydrogenoval na methan, musel by katalyzátor katalyzovat i methanizaci oxidu uhelnatého bez přítomnosti oxidu uhličitého. [1] V důsledku toho tato teorie popírá tvorbu oxidu uhelnatého jako meziprojektu při methanizaci oxidu uhličitého. Reakce by následně mohla probíhat podle:



Před začátkem tvorby methanu z oxidu uhličitého předchází adsorpce obou složek reakce a vodík adsorbovaný na povrchu katalyzátoru reaguje s molekulami oxidu uhličitého v plynné fázi. Nejpravděpodobnější schéma tvorby methanu z oxidu uhličitého a vodíku je takové, ve kterém vzniká komplex, který odpovídá enolové formě formaldehydu. Ve schématu jsou analogické transformace jako při hydrogenaci oxidu uhelnatého, ale s tím rozdílem, že při snižování oxidu uhličitého se tyto změny neuskutečňují na povrchu katalyzátoru, ale v objemu plynu. [S2] Mechanismus procesu je popsán následujícími rovnicemi:

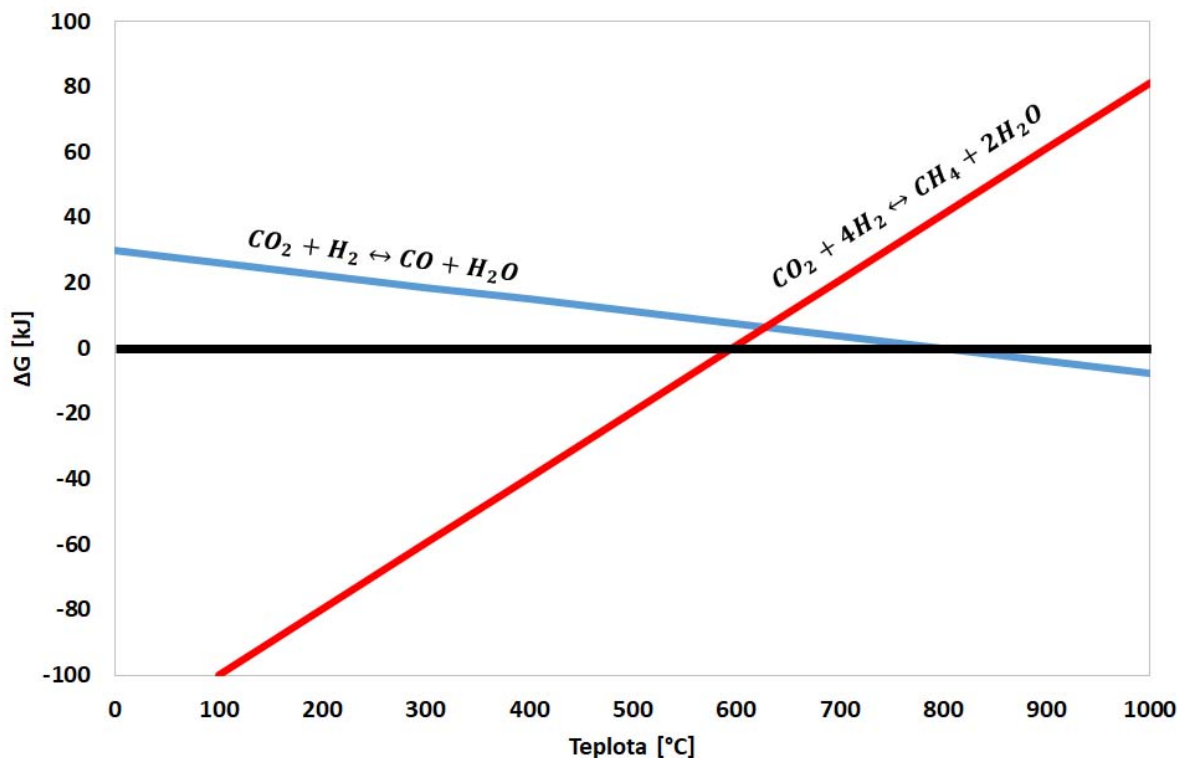


Podle schématu je proces iniciován aktivací pouze vodíkem na povrchu katalyzátoru, po kterém reakce probíhá v plynné fázi. I přesto je možné, že vodík a oxid uhličitý reagují na povrchu katalyzátoru s velmi nízkou koncentrací meziprojektů, tj. s velmi nízkou životností těchto sloučenin v adsorbovaném stavu. [18, 21]

2.2 Reakční podmínky katalytické methanizace

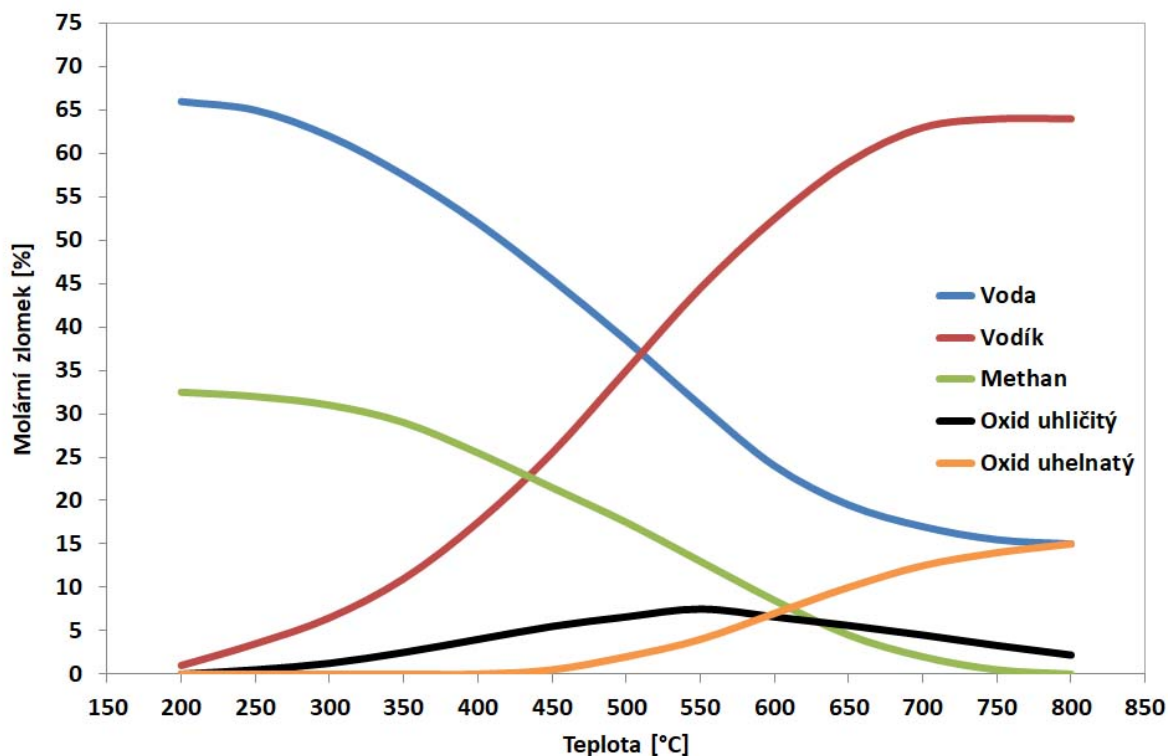
Katalytická methanizace oxidu uhličitého patří mezi exotermní reakce, která probíhá v rozmezí teplot 200 – 550 °C (teplota je závislá na použitém katalyzátoru). Pro přiblížení průběhu reakce lze využít termodynamický model, který využívá volnou Gibbsovu energii. Následující obrázek 3 zobrazuje závislost Gibbsovy energie na teplotě reakce. Katalytická reakce je v rovnováze v případě $\Delta G = 0$. Pro $\Delta G < 0$ je rovnováha posunuta směrem k produktům. V opačném případě je posunuta směrem k reaktantům. Z obrázku 3 je patrné,

že rovnováha je posunuta k tvorbě methanu z oxidu uhličitého a vodíku. Reakce probíhá až do teploty 600 °C. Tvorba oxidu uhelnatého z oxidu uhličitého je naopak zvýšena při teplotách nad 800 °C. [22]



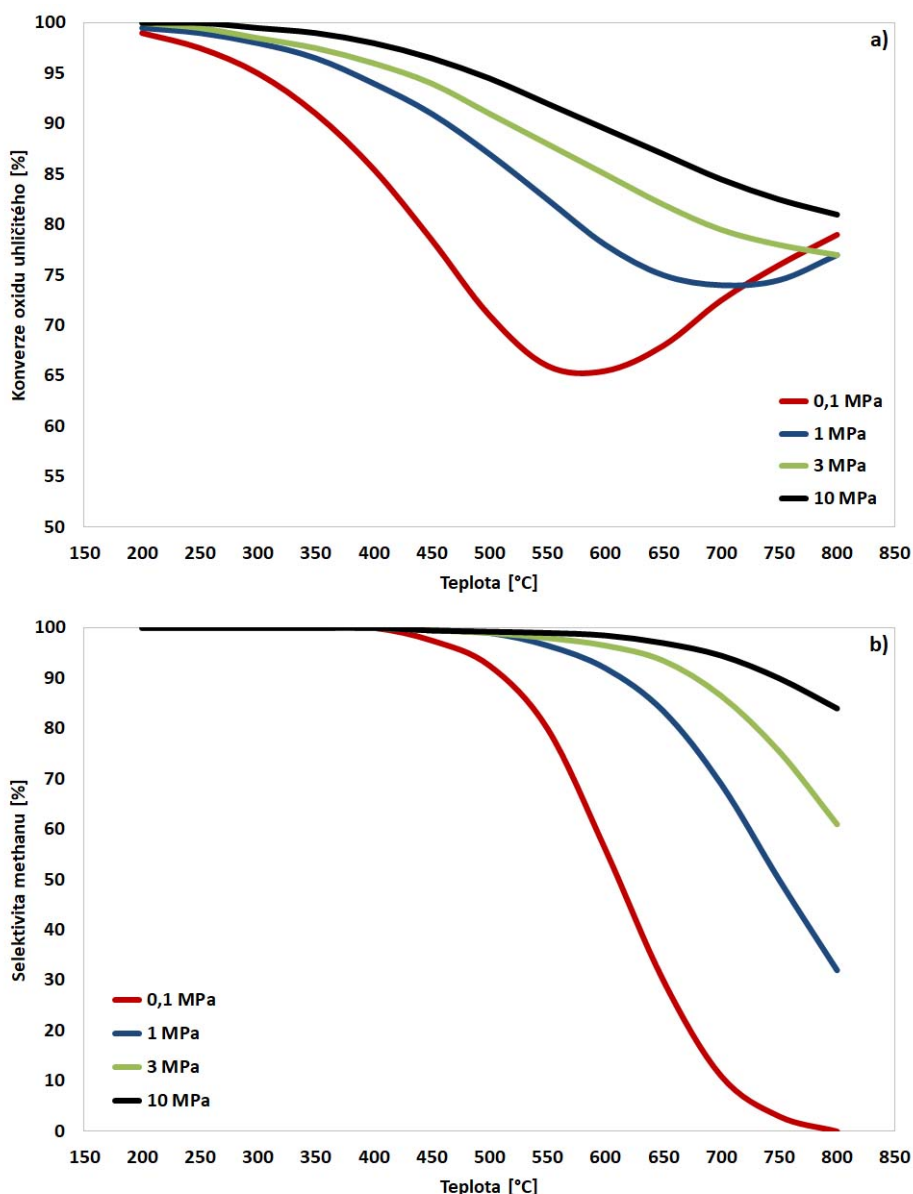
Obr. 3. Závislost Gibbsovy energie na teplotě reakce [22]

Na následujícím obrázku 4 jsou znázorněny molární zlomky produktů katalytické methanizace při atmosférickém tlaku a v rovnovážném stavu reakce. Vodík a oxid uhličitý jsou ve stechiometrickém poměru 1:4. Z obrázků je zřejmé, že methan a voda mají molární zlomek maximální v rozmezí teplot 200 – 250 °C. [S2] Naopak při teplotách nad 450 °C vzrůstá molární zlomek oxidu uhelnatého. To je způsobeno zpětnou reakcí vodního plynu. Dále vzrůstá molární zlomek nezreagovaného oxidu uhličitého a vodíku společně s poklesem methanu. Vzhledem k tomu, že methanizace je silně exotermní reakcí je zvyšování teploty pro reakci nepříznivé. Nicméně když teplota překročí přibližně 550 °C, molární zlomek oxidu uhličitého dosáhne svého maxima a následně se se vzrůstající teplotou snižuje. To je způsobeno zpětnou reakcí vodního plynu. [23, 24]



Obr. 4. Molární zlomky produktů katalytické methanizace v závislosti na teplotě [23]

Obrázek 5 zobrazuje vliv tlaku a teploty na katalytickou methanizaci oxidu uhličitého. Obrázek 5a) znázorňuje vliv na konverzi oxidu uhličitého. Z obrázku je zřejmé, že konverze oxidu uhličitého klesá se zvyšující se teplotou a zvyšuje se s tlakem při teplotách pod 600 °C. To je způsobeno tím, že katalytická methanizace oxidu uhličitého je exotermní reakce a dochází při reakci k redukci objemu. Pokud probíhá methanizace při atmosférickém tlaku dochází při teplotách nad 600 °C k postupnému zvýšení konverze oxidu uhličitého. To je způsobeno probíhající zpětnou reakcí vodního plynu, která probíhá převážně při teplotách nad 600 °C a během níž spotřebováván oxid uhličitý. [23, 25, 26]

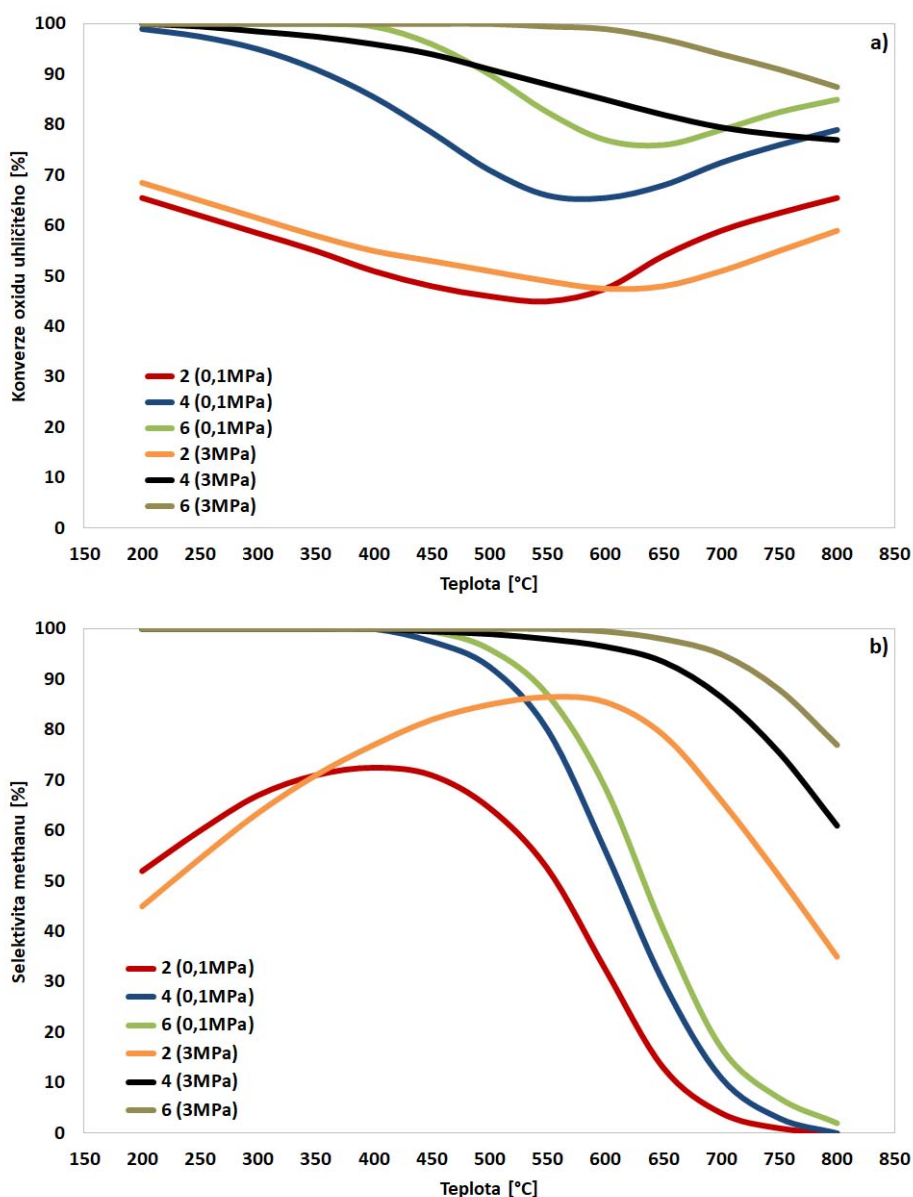


Obr. 5. Vliv teploty a tlaku na katalytickou methanizaci oxidu uhličitého: a) konverze oxidu uhličitého; b) selektivita methanu [23]

Obrázek 5 b) zobrazuje vliv selektivity methanu v závislosti na teplotě při různých tlakových hladinách. Z obrázku je patrné, že vyšší selektivitu methanu lze získat při tlaku vyšším než je atmosférický a při relativně nízké teplotě. Důvodem je částečná reakce oxidu uhličitého s vodíkem za vzniku uhlíku pomocí redukční reakce při vysoké teplotě. Vyšší selektivitu methanu lze docílit zvýšením tlaku.

Obrázek 6 popisuje vliv různých poměrů vodíku a oxidu uhličitého na katalytickou methanizaci. Z uvedených závislostí je patrné, že konverze oxidu uhličitého a selektivita methanu jsou výrazně ovlivněny poměrem vodíku a oxidu uhličitého. Vysoký poměr vede k vysoké konverzi oxidu uhličitého a selektivě methanu při jednotlivých tlakových hladinách. Pokud je poměr 2, může být dosaženo konverze oxidu uhličitého pouze v rozmezí 50 – 70 % a maximální selektivita methanu je 73 % a 88 %.[23, 27] Dále je třeba poznamenat,

že při poměru nižším než 4 dochází k zanášení povrchu uhlíkem a tedy i k postupnému snížení katalytické aktivity. [S2]



Obr. 6. Vliv různých poměrů vodíku a oxidu uhličitého na katalytickou methanizaci oxidu uhličitého: a) konverze oxidu uhličitého; b) selektivita methanu [23]

2.3 Používané nosiče katalyzátorů

Nosiče katalyzátorů jsou nejčastěji žáruvzdorné oxidy. Mezi tyto oxidy patří oxidy kovů, které mají vysoké teploty tání a zároveň jsou stabilní za podmínek panujících v katalytickém reaktoru. Použitelnost jednotlivých oxidů kovů pro teplotní podmínky katalytické reakce determinuje tzv. Tammannova teplota. Při překročení této teploty může docházet ke spékání materiálu nosiče. Tammannova teplota má hodnotu přibližně poloviny teploty tání. [28]

V následující tabulce 1 jsou uvedeny teploty tání a Tammannovy teploty vybraných nosičů katalyzátorů.

Tab. 1. Hodnoty teploty tání a Tammannovy teploty pro vybrané nosiče katalyzátorů [29, 30]

Nosiče katalyzátorů	Teplota tání [°C]	Tammannova teplota [°C]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2 054	886
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2 054	886
SiO_2	1 722	714
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	1 545	636
MgO	2 825	1 264
CaO	2 613	1 154
ZrO_2	2 710	1 221
Cr_2O_3	2 320	1 081
CeO_2	2 210	1 164
La_2O_3	2 304	1 021
$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	2 105	931

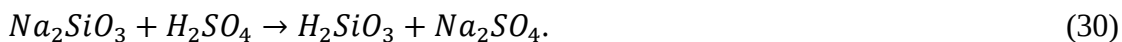
Některé oxidy kovů mají různé fázové modifikace, z nichž mohou být některé stabilní v širokém rozmezí teplot, zatímco jiné jsou nestabilní. Důležitým parametrem při určování vhodných katalytických nosičů je jejich struktura. Nosič by měl mít relativně velkou plochu povrchu a přístupnou porézní strukturu s poměrně velkými a pravidelně tvarovanými póry. Tento parametr je důležitý při nanášení katalyzátoru, protože velká plocha povrchu poskytuje vysokou katalytickou aktivitu. Pórovitá struktura nosiče je důležitá i pro probíhající katalytické reakce, protože molekuly musí mít přístup k aktivnímu katalytickému povrchu difúzí přes póry a produkt reakce musí být schopen difundovat z pórů. [31]

2.3.1 Oxid křemičitý

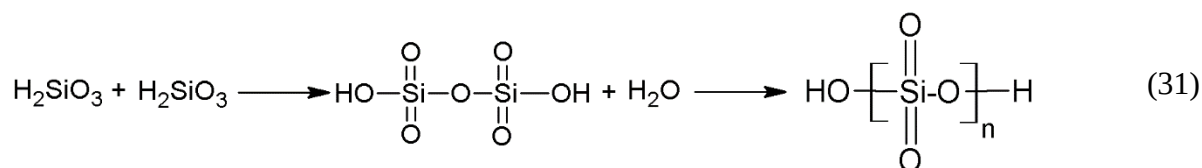
Oxid křemičitý, který se používá, jako nosič katalyzátorů je stejný jako desikanty (sušidla), protože mají velký vnitřní povrch a velké množství pórů. Vyrábí se rozpouštěním křemičitého písku v roztoku hydroxidu sodného:



Vzniklý křemičitan sodný následně reaguje s kyselinou sírovou, popř. chlorovodíkovou, za vzniku kyseliny křemičité a síranu sodného:



Vytvořená kyselina křemičitá se následně polymeruje za vzniku dlouhých silikátových řetězců mechanismem polymerního růstového řetězce zahrnujícím další kondenzační kroky:



Při tvorbě řetězců Si-O-Si kyseliny polykřemičité dochází k formování jemných částic. V dalším kroku z polykřemičité kyseliny kondenzuje množství silanových skupin. To vede k vytvoření molekul, které jsou až 600 krát větší než původní vytvořené částice. Solný roztok následně ztuhne na hydrogel, vysokopórovitou látku. Po vymytí síranu, resp. chloridu sodného, který se tvoří v průběhu reakce, je voda z pórů vytlačena vlivem tepla a následně se zbytková voda odstraňuje sušením. Hydrogel se poté stává aktivním silikagelem. Vlastnosti vyrobeného silikagelu jsou velmi závislé na konečném pH, teplotě sušení a kalcinaci. [32, 33]

Struktura pórů je velmi důležitá při určování vlastností katalyzátoru, oproti tomu stupeň dehydratace, popř. kalcinace, je podstatný pro určení jakým způsobem silikagel reaguje s kovovými sloučeninami při přípravě katalyzátoru.

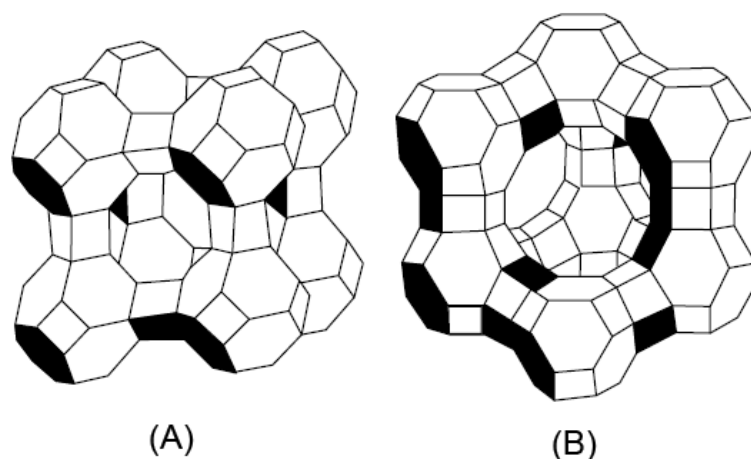
Výhodou využití oxidu křemičitého jako nosiče pro katalyzátory je to, že nepřechází při zvýšené teplotě do jiných fázových modifikací a proto je i zamezeno možné sintraci povrchu. Oxid křemičitý lze využít jako nosiče katalyzátorů do teploty 700 °C, to je dáno jeho Tammanovou teplotou. Nevýhodou je, že tento nosič není inertní pevnou látkou. Například při vyšších teplotách může reagovat s vodní parou za vzniku těkavého hydrosilikátu. Dále může reagovat s alkalickými kovy nebo kovy alkalických zemin za vzniku křemičitanů. Tyto křemičitany mohou následně vést k blokování pórů a následné deaktivaci povrchu katalyzátoru. [34]

2.3.2 Zeolity

Zeolity jsou krystalické mikroporézní hlinitokřemičitany s přesně definovanou strukturou. Jejich sumární vzorec je



kde x a y jsou celá čísla s hodnotou poměru y/x rovnou nebo větší než 1, n je valence kationtu M a z je počet molekul vody. Zeolity vykazují vysokou tepelnou stabilitu a tvarovou selektivitu. Aktivitu a selektivitu zeolitu lze měnit, např. iontovou výměnou nebo nahrazením skeletových atomů křemíku jinými atomy s podobnými vlastnostmi. [35] V současné době je známo 197 jejich typů. Zeolity mají přesně definovanou rigidní trojrozměrnou strukturu, která je sestavena z opakujících se tetraedrů SiO_4 a AlO_4 , které jsou navzájem propojené můstkovým atomem kyslíku. [36] Koncentrace hliníku v zeolitu se vyjadřuje jako poměr křemíku k hliníku a tento poměr nabývá hodnot od 1 do nekonečna. [S3] Poměr křemíku a hliníku určuje acidobazické vlastnosti a kapacitu iontové výměny. Mezi nejvýznamnější zeolity s nízkým poměrem křemíku a hliníku (< 10) patří zeolity A, X a Y, viz obrázek 7. [37 - 39]



Obr. 7. Struktury zeolitů: (A) Zeolity typu A, (B) Zeolit typů X a Y [40]

Limitujícím faktorem při využití zeolitů jako nosiče katalyzátorů jsou rozměry jejich kanálové struktury. Větší molekuly nemohou vstupovat do kanálové struktury, a tudíž nemohou reagovat na aktivních centrech lokalizovaných uvnitř pórů.

Při nízkoteplotní syntéze zeolitů mohou být použity různé hydroxidy alkalických kovů a suroviny obsahující oxid křemičitý a hlinitý. Syntéza zeolitů typu A, X a Y využívá systému $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. [41] V prvním kroku probíhá reakce mezi hydroxidem sodným, křemičitanem a hlinitanem sodným ve vodném roztoku při laboratorní teplotě za vzniku gelu. Gel vzniká kopolymerací křemičitanů a hlinitanů kondenzačním polymerizačním mechanismem. Gel následně krystalizuje v uzavřeném hydrotermálním systému při teplotách 25 – 175 °C. V některých případech se gel nechává krystalizovat při teplotách až 300 °C.

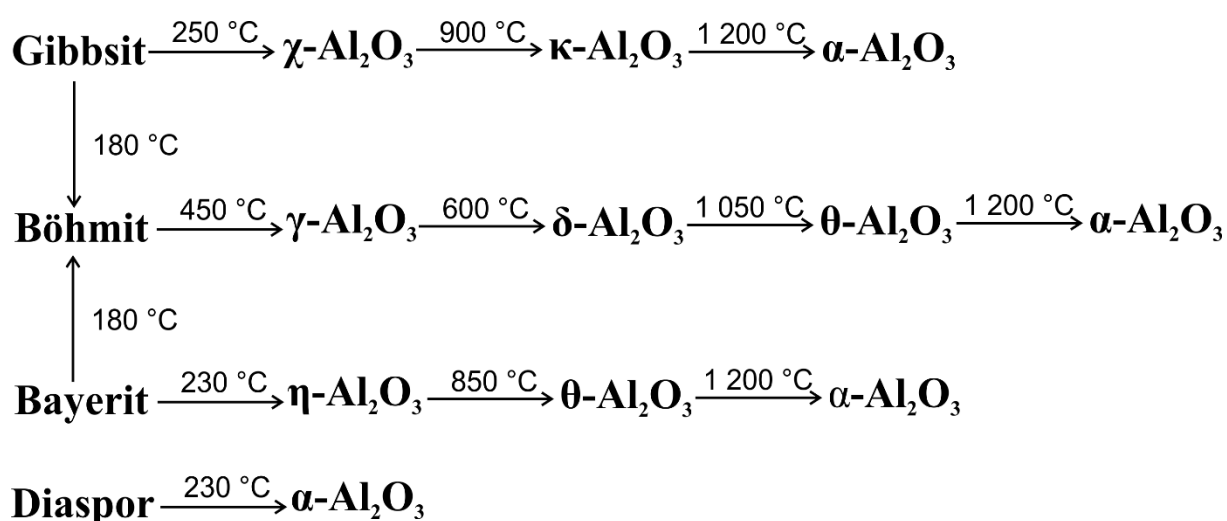
Doba krystalizace se pohybuje od několika hodin až do několika dnů. Vzhledem k tomu, že syntéza probíhá za zvýšených teplot, vznikají zeolitové krystaly procesem nukleace a potom následuje proces růstu krystalů. Fáze amorfního gelu se dále rozpouští, čímž doplňuje roztok o hlinitokřemičitany. Tento proces vede k transformaci amorfního gelu na krystalický zeolit. [42]

2.3.3 Oxid hlinitý

Oxid hlinitý (alumina) patří mezi nejčastěji používané nosiče katalyzátorů, protože je levný, lze ho snadno připravit a má poměrně velký specifický povrch. Má kyselý charakter, protože hliníkové ionty na sebe vážou OH^- ionty. V katalýze se nejčastěji využívá γ -alumina, která má kubickou krystalovou soustavu. Výroba nosiče se provádí stejně jako při výrobě kovového hliníku, tedy z přírodního bauxitu. Bauxit je směs gibbsitu, böhmitu a diasporu s nečistotami oxidu křemičitého, titaničitého a železitého. Tento minerál se zpracovává Bayerovým procesem, ve kterém je oxid hlinitý rozpuštěn v NaOH a oddělen od nečistot, které jsou přítomné v minerálu. Výsledný roztok hlinitanu sodného se následně sráží za vzniku hydroxidu hlinitého (bayerit), z něhož se následně vyrábí kalcinací oxid hlinitý.

Takto připravený oxid hlinitý může obsahovat stopové množství sodných iontů. Pro použití v katalytických procesech musí být oxid hlinitý velmi čistý, a proto se obvykle vyrábí z roztoku čistých dusičnanů. Při působení zásady (např. amoniaku) dochází k reakci s dusičnanem za vzniku sraženiny hydroxidů hliníku (gibbsit, bayerit nebo nordstrandit) nebo oxyhydroxidů (böhmit nebo diaspor). Hydroxidy nebo oxyhydroxidy se následně kalcinují, přičemž dochází k dehydrataci a tvorbě oxidu hlinitého. Podmínky sušení a kalcinace jsou rozhodující pro strukturu oxidu hlinitého. Teplota kalcinace má velmi významný vliv na měrný povrch vzniklého hydroxidu. [43, 44]

Při zvýšené teplotě přechází oxid hlinitý do různých modifikací. Schéma těchto tranzitních přechodů je zobrazeno na následujícím schématu:

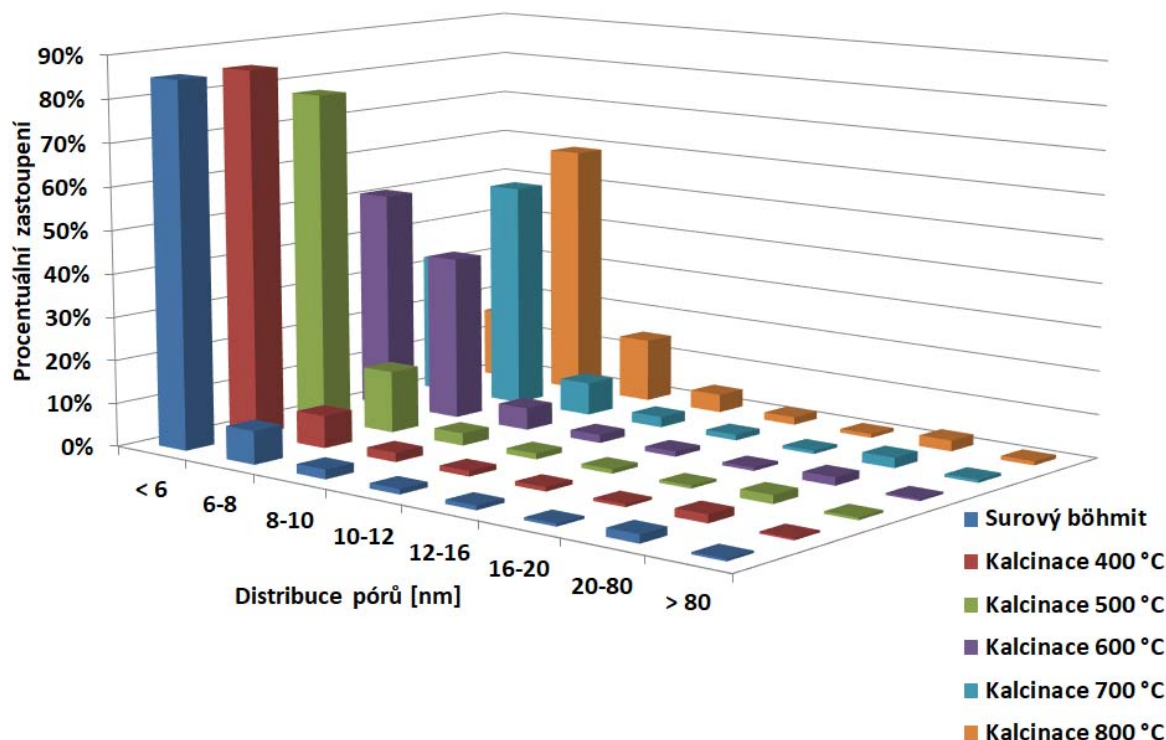


Obr. 8. Tranzitní přechody aluminu [30]

Při kalcinaci böhmitu dochází ke změně měrného povrchu, objemu pórů a k zásadní změně distribuce pórů. Tyto změny jsou uvedeny v tabulce 2 a na následném obrázku. Je patrné, že zvýšením kalcinační teploty se menší póry uzavírají a naopak se otevírají póry větší. Tento děj je v korelaci s měrným povrchem a objemem pórů, kdy dochází k jejich postupnému snižování.

Tab. 2. Změna měrného povrchu a objemu pórů při kalcinaci böhmitu [S4]

Böhmit	Měrný povrch [m ² /g]	Objem pórů [ml/g]
Surový böhmit	286,8	0,4337
Kalcinace 400 °C	284,7	0,4369
Kalcinace 500 °C	255,6	0,4501
Kalcinace 600 °C	224,7	0,4471
Kalcinace 700 °C	203,7	0,4466
Kalcinace 800 °C	177,5	0,4373



Obr. 9. Změna distribuce pórů při kalcinaci böhmitu [S4]

2.3.4 Oxid zirkoničitý

Oxid zirkoničitý je chemicky stabilní v oxidačním i redukčním prostředí (v porovnání s běžnými nosiči) a specificky reaguje s naneseným kovem. Ovlivňuje tak celkovou katalytickou aktivitu a selektivitu katalyzátoru. Nevýhodou je malý měrný povrch v porovnání např. s aluminou, ten je přibližně 175 m²/g při teplotě 300 °C. Ovšem se zvyšující se teplotou měrný povrch výrazně klesá. Při teplotě 600 °C se měrný povrch zmenší na 40 – 100 m²/g. [45]

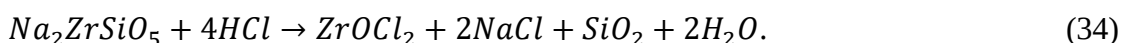
U oxidu zirkoničitého jsou známy tři základní modifikace. Jednoklonná struktura je stabilní do teploty 1 200 °C, tetragonální struktura je stabilní až do teplot 1 900 °C a krychlová za teplot nad 1 900°C. Kromě těchto modifikací, existuje ještě metastabilní tetragonální struktura, která je stabilní do teplot 650 °C. Stabilitu tetragonální a kubické modifikace lze zvýšit přidáním yttria nebo vápníku. [46]

Oxid zirkoničitý se vyrábí z minerálů Zirkonu nebo Baddeleyitu metodou alkalického nebo plasmové tavení, popř. redukcí uhlíkem. Proces průmyslové výroby oxidu zirkoničitého metodou alkalického tavení je následující [47]

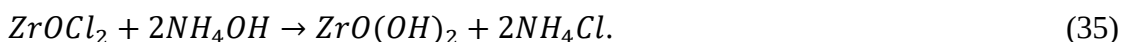
Tavení zirkonu s hydroxidem sodným nebo uhličitánem sodným



Reakcí s anorganickou kyselinou (např. s kyselinou chlorovodíkovou)



Neutralizací zirkoničité soli pomocí zásady



Následně se provádí kalcinace



2.4 Katalyzátory používané při katalytické methanizaci

Při methanizační reakci oxidu uhličitého a vodíku se používají kovy VIII. skupiny, molybden (skupina VI) a stříbro (skupina I). Od dvacátých let minulého století byly studovány vlastnosti těchto kovů do teplot 800 °C. Z výsledků měření byla zjištěna katalytická aktivita kovů v pořadí: ruthenium > iridium > rhodium > nikl > kobalt > osmium > platina > železo > molybden > palladium > stříbro. [1]

2.4.1 Ruthenium a rhodium

Ruthenium má nejvyšší katalytickou aktivitu ze všech kovů pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem. Nevýhodou katalyzátoru je jeho vysoká cena a citlivost na sirné látky, které katalyzátor deaktivují. Ruthenium je velmi často nanášeno na Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , MgAl_2O_4 , C nebo CeO_2 . Nejvyšší katalytické aktivity bylo dosaženo s naneseným hmotnostním zlomkem 0,03. Při reakci vykazuje tento katalyzátor vysokou selektivitu na methan do 300 °C při atmosférickém tlaku. Při vyšších tlacích se posouvá iniciační teplota reakce níže, nicméně se zvyšuje produkce vyšších uhlovodíků. [48, 49] Rhodium má stejně jako ruthenium velmi velkou katalytickou aktivitu. Nejvyšší produkce methanu je dosaženo při teplotách okolo 350 °C. [48]

2.4.2 Kobalt

Stejně jako ruthenium se kobalt velmi často nanáší na γ -aluminu, oxid křemičitý, titaničitý, ceričitý, apod. Aktivita kobaltových katalyzátorů při hydrogenaci oxidu uhličitého je v porovnání s niklovými katalyzátory vyšší. Nicméně selektivita k tvorbě methanu je nižší. [S5] Při methanizační reakci vzniká vedle methanu také oxid uhelnatý a malé množství vyšších uhlovodíků, jejichž tvorba je na niklových katalyzátorech zanedbatelná. [50, 51]

2.4.3 Molybden

Katalyzátory na bázi molybdeny vykazují velkou toleranci vůči sirným sloučeninám. Tyto katalyzátory se využívají při odsířování zemního plynu nebo ropných produktů. Mezi

jejich nevýhody v procesu katalytické methanizace patří jejich vysoká selektivita k tvorbě vyšších uhlovodíků. [S5] V některých případech se musí katalyzátor na bázi molybdenu, zvláště pokud je v oxidické formě, před aplikací nasířit sulfanem a převést na sulfidickou formu, aby se stal aktivní pro katalytické reakce:



Katalyzátory na bázi molybdenu vykazují nižší katalytickou aktivitu v porovnání s niklovými, kobaltovými, aj. katalyzátory. [52] Z toho důvodu se ve většině případů používají jako promotory s jinými kovy pro zvýšení tolerance k sirným látkám. Například při použití směsi molybdenu s kobaltem, kobalt způsobuje modifikaci struktury molybdenu a tím zlepšuje aktivitu celého katalyzátoru. Při katalytické methanizaci také podporuje tvorbu vyšších uhlovodíků a mají tedy nižší selektivitu vůči methanu. [53]

2.4.4 Nikl

Niklové katalyzátory jsou nejvíce používané katalyzátory při konverzi oxidu uhličitýho na methan a vodu. Nikl patří mezi nejaktivnější a nejselektivnější katalyzátory vůči methanu ze všech kovů. Během methanizace nedochází ke vzniku vyšších uhlovodíků a vzniká pouze velmi malé množství oxidu uhelnatého. V porovnání s jinými kovovými katalyzátory je poměrně levný. Jeho hlavní nevýhodou je jeho snadná deaktivace katalytickými jedy, hlavně sirnými látkami. Příčinou deaktivace je velmi silná a nevratná adsorpce sirných látek (např. sulfanu) na povrchu katalyzátoru. [S6] Obsah niklu v komerčních katalyzátorech se pohybuje v rozmezí hmotnostních zlomků 0,25 – 0,77. Nikl je obvykle nanášen na γ – alumině, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 nebo CeO_2 . [54, 55]

Dále se také používají směsné katalyzátory, např. nikl společně se vzácnými kovy jako jsou ruthenium, rhenium, paladium nebo platina. Tyto vzácné kovy zvyšují stabilitu a katalytickou aktivitu. Zároveň snižují zanášení povrchu katalyzátoru uhlíkem. Další směsné katalyzátory na bázi niklu jsou např. společně se železem, kobaltem nebo molybdenem. Směsné katalyzátory nikl – kobalt, popř. molybden mají vyšší resistenci vůči sirným nečistotám oproti čistému niklu. Při použití těchto katalyzátorů se ovšem snižuje konverze oxidu uhličitýho a selektivita methanu. Při reakci dochází kromě vzniku methanu i ke vzniku vyšších uhlovodíků. [S2]

2.4.4.1 Příprava niklových katalyzátorů

Podle způsobu výroby lze niklové katalyzátory rozdělovat s přihlédnutím ke zvláštnostem jejich přípravy a k jejich chemické povaze. Podle toho se rozlišují na srážené, nosičové, získané mechanickým smíšením složek, tavené, skeletové, organické koloidní a zeolitové.

Mezi nosičové katalyzátory patří katalyzátory, které jsou vyráběné impregnační metodou. Touto metodou se katalyzátory připravují nanášením aktivních složek na pórovitý základ

nosiče. Ten se obvykle impregnuje roztokem, který obsahuje aktivní složky katalyzátoru a sloučeniny, jež na aktivní složky přecházejí příslušným zpracováním katalyzátorové hmoty. Nejčastěji se používají soli, jejichž anionty lze snadno odstranit při tepelném zpracování katalyzátoru, jako jsou dusičnany, uhličitany, octany, sírany, aj. Při přípravě kovových katalyzátorů z nerozpustných solí na nosičích nejprve vznikají oxidy a ty se potom převádějí redukcí (např. vodíkem) na kov. [S5, S7]

Impregnace nosiče lze rozdělit na následující kroky:

1. evakuace plynu z pórů nosiče;
2. impregnace nosiče roztokem;
3. odstranění přebytečného roztoku;
4. sušení a následná kalcinace.

Homogennější a rychlejší impregnace se dosahuje odplyněním nosiče. Vzduch obsažený v pórech značně brzdí pronikání impregnačního roztoku k vnitřnímu povrchu nosiče. Odplynění nosiče v provozních podmínkách je však obtížné, a proto se od něj často upouští. Nicméně při impregnaci dosahuje kapilární tlak vysokých hodnot. Tlak par rozpouštědla snadno vytěsňuje vzduch z pórů. Dále také část vzduchu uniká z pórů v důsledku jeho rozpínání při zahřívání v impregnační lázni. [56, 57]

Impregnace je buď jednorázová nebo vícenásobná. Vícenásobná impregnace se provádí v případě, že nelze jednorázově nanést na povrch nosiče potřebné množství solí. Po každé impregnaci se soli převádějí tepelným procesem na nerozpustnou formu. Při určování počtu impregnací se některé nosiče se širokými póry vnášenými složkami sytí rychle. V těchto případech není účelné zvyšovat počet impregnací. Při použití nosičů s úzkými póry vede každá impregnace jen k malému zvýšení obsahu aktivních složek a k úplnému nasycení dochází teprve po dlouhé době. Dále může také docházet k ucpání pórů aktivní složkou, která se následně neúčastní katalýzy. Při používání koncentrovaných impregnačních roztoků se může ústí pórů ucpat solemi. [58, 59]

K zajištění rovnoměrné distribuce aktivní složky je třeba použít polydisperzní nosič s širokými transportními póry a s rozvinutým vnitřním povrchem. Aktivní složka se proto v každém konkrétním případě nanáší až do optimálního množství, které závisí na velikosti pórů. [60]

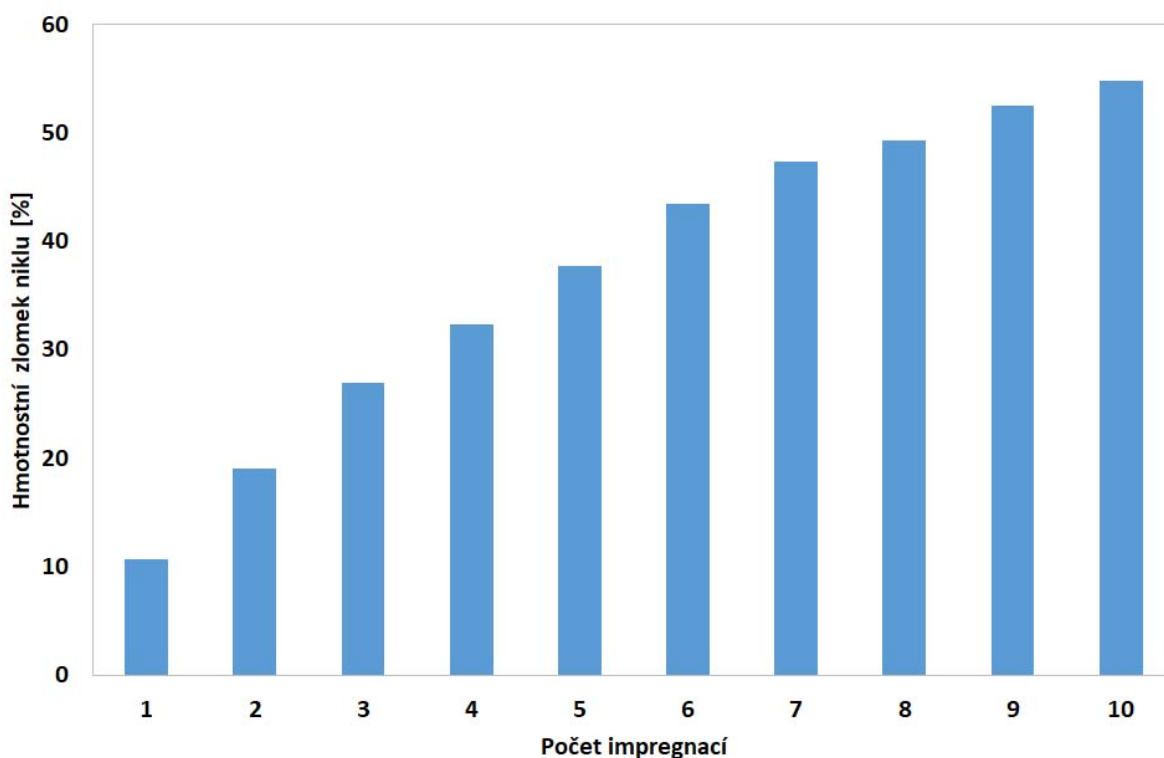
V případě přípravy niklových katalyzátorů se nejčastěji používá vodný roztok dusičnanu nikelnatého. Pro přípravu tohoto typu katalyzátoru je vhodné použití vícenásobnou impregnaci pro zvýšení obsahu niklu v katalyzátoru. Postup přípravy tohoto typu katalyzátoru je následující:

1. impregnace nosiče vodným roztokem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ při zvýšené teplotě v impregnační lázni;
2. odstranění impregnačního roztoku;
3. sušení katalyzátoru;
4. kalcinace – rozložení naneseného dusičnanu nikelnatého na oxid nikelnatý.

Rozklad dusičnanu nikelnatého probíhá podle:



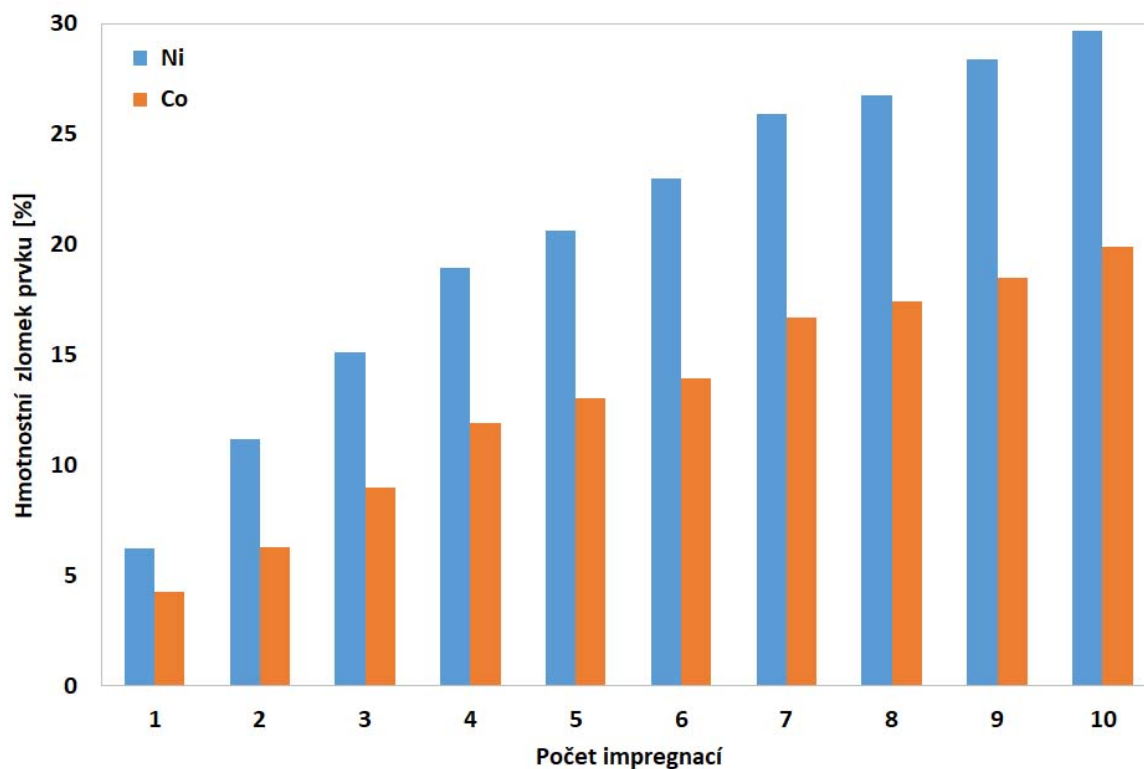
V případě vícenásobné impregnace se tento postup několikrát opakuje. Na obrázku 10 je zobrazen postupný nárůst obsahu niklu v katalyzátoru při vícenásobné impregnaci. V tomto případě byl zvolen vodný roztok s hmotnostním zlomkem dusičnanu nikelnatého 0,2. [S7]



Obr. 10. Závislost hmotnostního zlomku niklu na počtu impregnací [S4]

Směsné katalyzátory se od jednosložkových katalyzátorů liší tím, že se směsi na nosič nanášejí v souměřitelných množstvích a složky jsou pro danou reakci katalyticky aktivní. Důvodů proč jsou směsné katalyzátory aktivnější a mají lepší vlastnosti než jednosložkové katalyzátory je celá řada. Složky směsného katalyzátoru mohou během jeho přípravy mezi sebou reagovat za vzniku nové, aktivnější sloučeniny. Ke zvýšení aktivity katalyzátoru může dojít v důsledku tvorby tuhého roztoku složek nebo při vzniku slitiny. Zvýšenou aktivitu směsných katalyzátorů lze vysvětlovat i tím, že k reakci dochází na fázovém rozhraní a její průběh ovlivňují různé typy povrchů. [61 – 63]

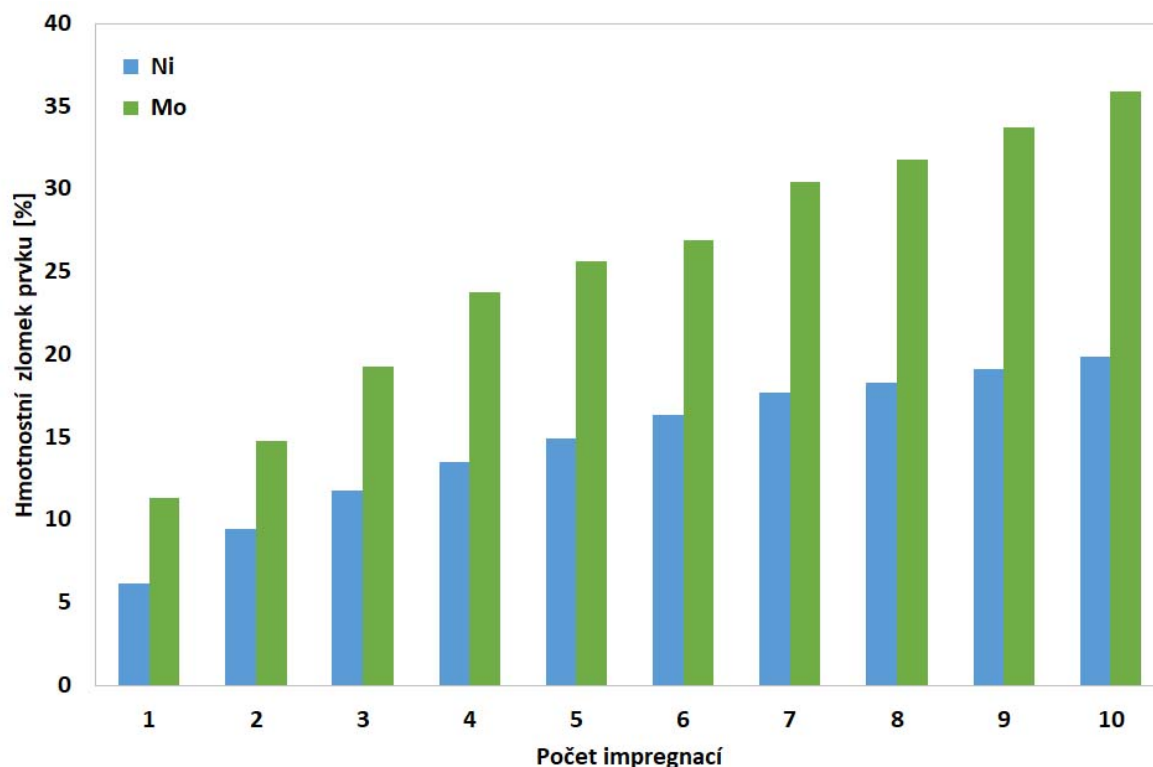
V případě použití niklových směsných katalyzátorů v procesu katalytické methanizace se používají různé kovy např. železo, platina, ruthenium, rhodium. Pokud jsou ve vstupní plynné surovině obsaženy sirné nečistoty lze využít niklové směsné katalyzátory s obsahem kobaltu nebo molybdenu. Tyto katalyzátory lze připravovat standardní impregnací například pomocí vodných roztoků dusičnanů. Postup přípravy směsných katalyzátorů Ni – Co je totožný s postupem popsáním u niklového katalyzátoru. Na obrázku 11 je zobrazena závislost hmotnostního zlomku niklu a kobaltu na počtu impregnací.



Obr. 11. Závislost hmotnostního zlomku niklu a kobaltu na počtu impregnací [S4]

Při přípravě nikl – molybdenových katalyzátorů lze použít tetrahydrát heptamolybdenan hexaamonný $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Tato látka je rozpustná ve vodě a pomocí vodných roztoků hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného lze provést impregnaci nosiče. V tomto případě musí být provedena impregnace v řádu minut, protože z vodného roztoku tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného se postupně uvolňuje amoniak a z roztoku se začne vylučovat pentahydrát dihydrogenhexamolybdenanu tetraamonného ve formě pevné látky. Tato látka je také známá jako polymolybdenan amonný a zamezuje nanesení katalyzátoru na bázi molybdenu na povrch nosiče. Na obrázku 12 je zobrazena závislost hmotnostního zlomku niklu a molybdenu na počtu impregnací. [S7]

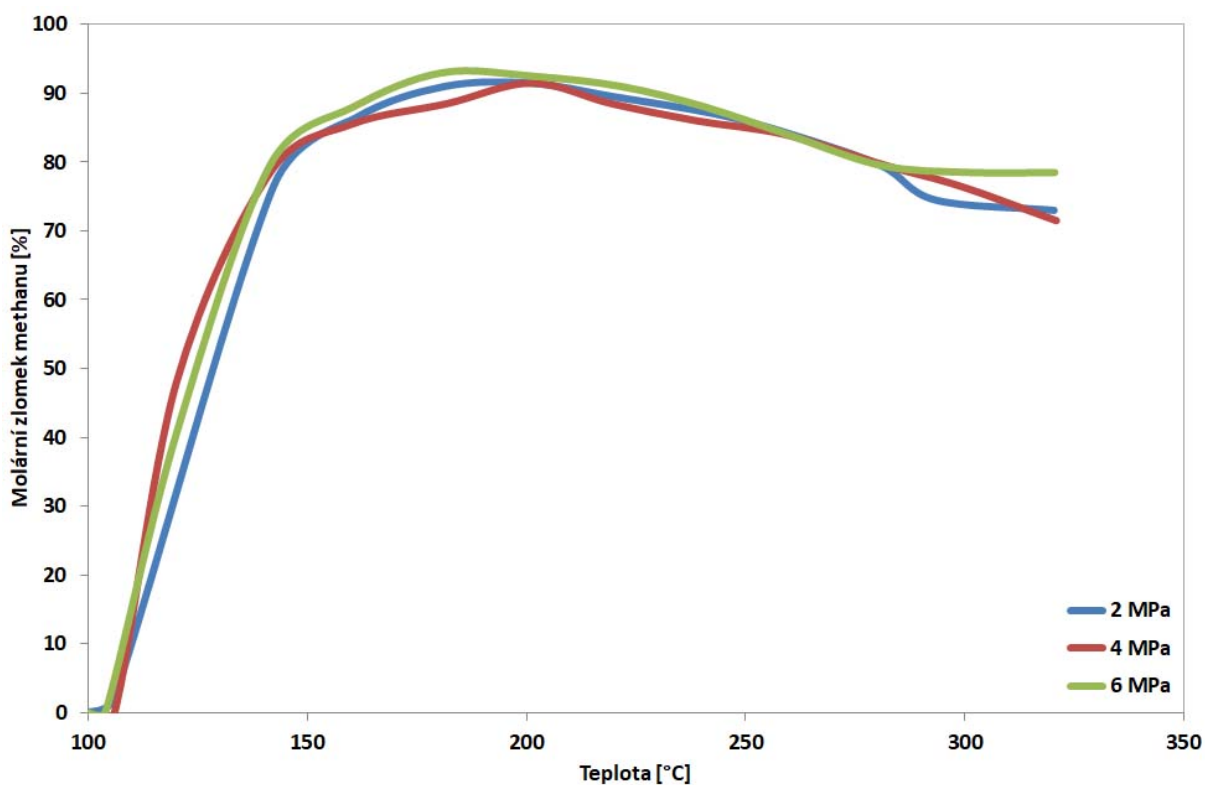
Důležitým faktorem, který ovlivňuje katalytickou aktivitu, je měrný povrch katalyzátoru. Ten se snižuje s počtem impregnací. V případě nanášení směsných katalyzátorů na bázi nikl – kobalt, popř. molybden lze pozorovat snížení hodnoty z přibližně $210 \text{ m}^2/\text{g}$ po jedné impregnaci na přibližně hodnotu $110 \text{ m}^2/\text{g}$ po 10 impregnacích.



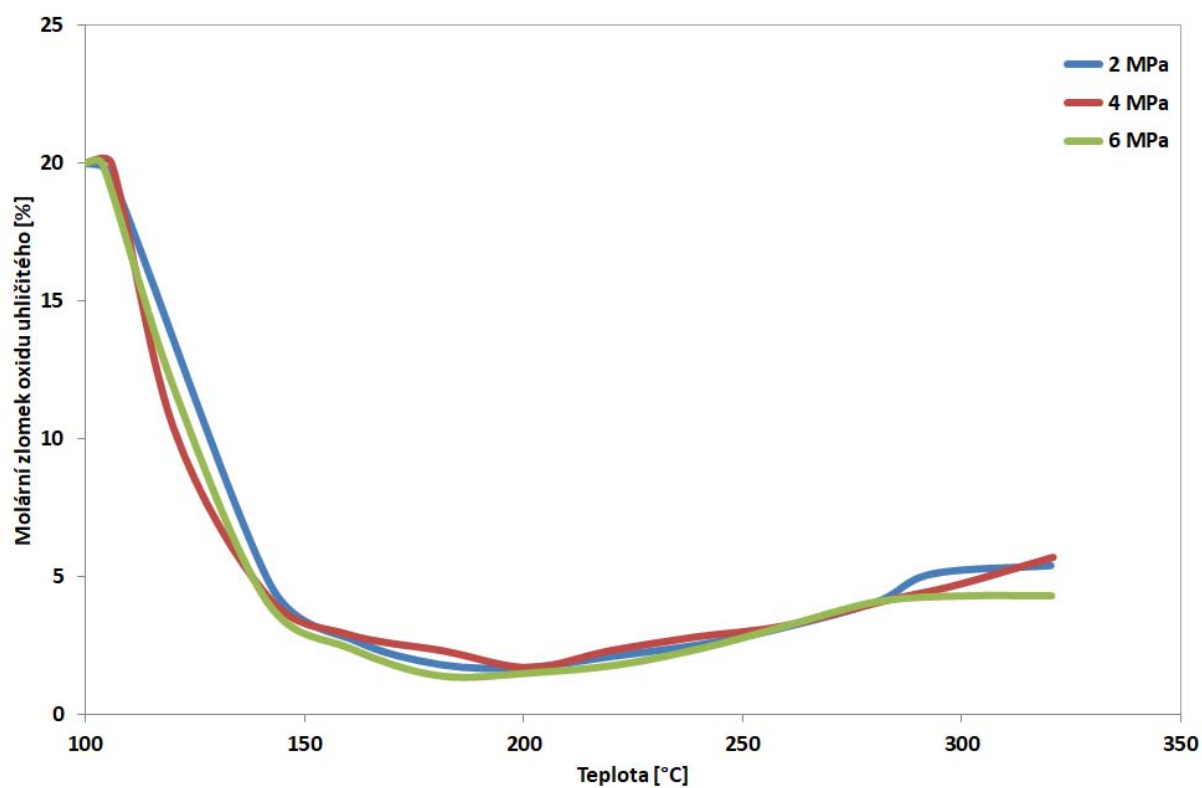
Obr. 12. Závislost hmotnostního zlomku niklu a molybdenu na počtu impregnací [S4]

2.4.4.2 Katalytická aktivita niklových katalyzátorů při methanizační reakci

Při katalytické methanizaci dochází ke vzniku methanu za poměrně nízkých teplot 200 - 250 °C. Při následném zvyšování teploty nad 450 °C se v plynném produktu reakce bude zvyšovat podíl oxidu uhelnatého, který vzniká zpětnou reakcí vodního plynu (RWGS reakcí). Konverze oxidu uhličitého je nejvyšší při teplotě přibližně 200 °C a klesá k minimální hodnotě při teplotě přibližně 600 °C. [S9] Při vyšší teplotě následně mírně stoupá, protože dochází ke konverzi oxidu uhličitého na oxid uhelnatý v důsledku probíhající zpětné reakce vodního plynu. [S1] Na obrázcích 13 a 14 jsou zobrazeny závislosti molárního zlomku methanu a oxidu uhličitého v závislosti na teplotě při různých tlacích. Při měření byl zvolen modelový plyn se složením, které odpovídalo stechiometrickému poměru oxidu uhličitého a vodíku 1:4. Při zvyšování tlaku se posouvá rovnováha ve prospěch menšího počtu molů v plynné fázi. Při katalytické methanizaci oxidu uhličitého vznikají sumárně z 5 molů reaktantů 3 moly produktů. Zvyšování tlaku tedy působí ve prospěch tvorby methanu. Konverze oxidu uhličitého, výtěžek methanu i selektivita methanu se s rostoucím tlakem zvyšují. [S7]



Obr. 13. Závislost molárního zlomku methanu na teplotě [S9]



Obr. 14. Závislost molárního zlomku oxidu uhličitého na teplotě [S9]

2.5 Deaktivace katalyzátorů

Při používání katalyzátorů dochází k jejich postupné degradaci, při které ztrácejí svoji katalytickou aktivitu i selektivitu. Příčiny této deaktivace mohou být různé:

- otrava katalyzátoru katalytickými jedy;
- zanášení povrchu katalyzátoru;
- tepelná degradace katalyzátoru, popř. uvolňování aktivních složek z povrchu katalyzátoru.

Otrava katalyzátoru a zanášení jeho povrchu se řadí mezi vratné procesy a katalyzátor lze v některých případech regenerovat. Tepelnou degradací povrchu katalyzátoru, popř. uvolňování aktivních složek z jeho povrchu řadíme mezi procesy nevratné.

Další degradací katalyzátoru může být i jeho mechanické poškození způsobené otěrem, rozdrčením, nebo popraskáním jeho povrchu. V důsledku toho může docházet k erozi aktivních složek z povrchu nosiče. [64, 65]

2.5.1 Katalytické jedy

Přítomnost některých látek v reakčním prostředí dokáže snížit nebo úplně potlačit aktivitu katalyzátorů. Takové látky se nazývají katalytické jedy a jejich účinek se nazývá otravou katalyzátorů. Typickými katalytickými jedy jsou sloučeniny síry (sulfan, sirouhlík, thiofen, merkaptany, aj.), kyanovodík, oxid uhelnatý, volné halogeny (I_2 , Cl_2 , Br_2), rtuť a její soli, sloučeniny fosforu, arsenu, olova, vodní pára aj. K otravě katalyzátoru dochází sorpcí jedu na jeho povrchu, což reagujícím molekulám znesnadní přístup k povrchu katalyzátoru. Protože sorpce může být vratná nebo nevratná, lze i otravu katalyzátoru považovat za vratnou nebo nevratnou. [66, 67]

Niklové katalyzátory jsou silně citlivé na sirné sloučeniny a chloridy. Katalytická toxicita sirných sloučenin je závislá na síle vazby při její chemisorpci a klesá s počtem volných elektronových párů na atomu síry:



Sulfan výrazně snižuje katalytickou aktivitu už při velmi nízkém množství v reakčním plynu. S rostoucí teplotou klesá adsorpční síla sirných látek, a proto jsou katalyzátory za zvýšených teplot méně náchylné k otravě. [68]

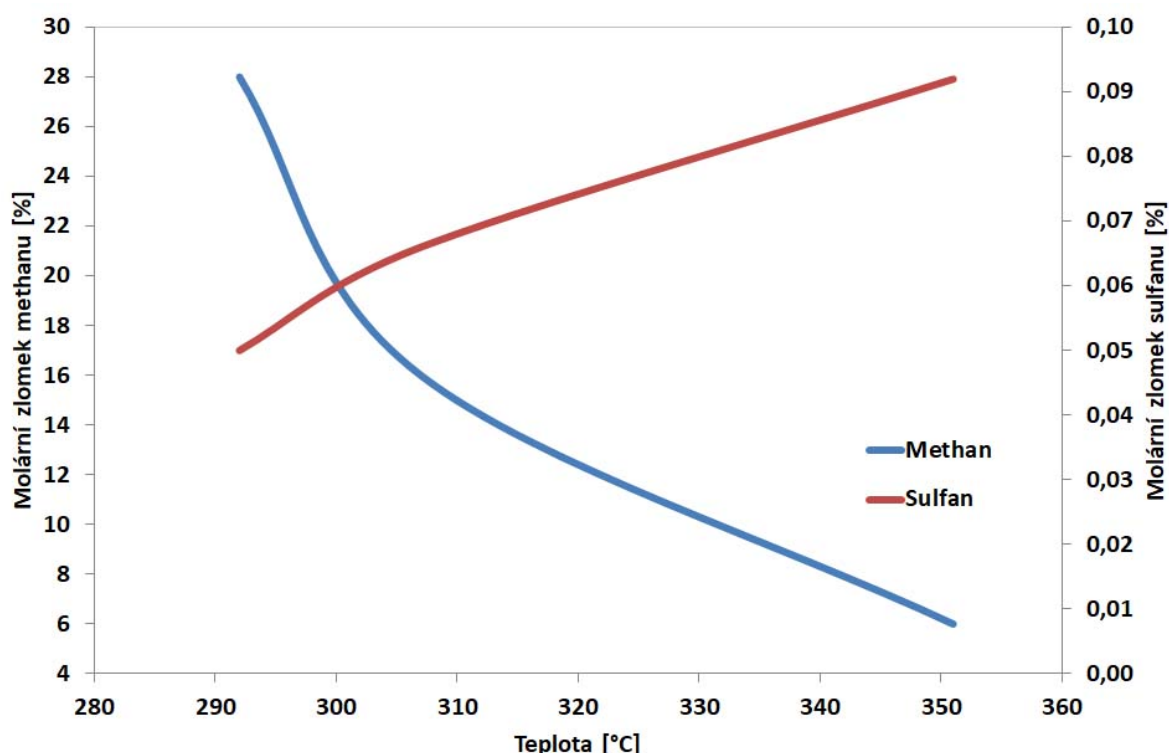
V současné době jsou známy i katalyzátory, které jsou méně náchylné k sirným látkám. Patří mezi ně zejména katalyzátory na bázi molybdenu nebo kobaltu. Katalyzátory na bázi molybdenu se zpravidla před použitím nasířují sulfanem v prostředí vodíku. Při nasíření sulfanem dochází k tvorbě příslušného sulfidu. [69 - 71]

V případě deaktivace katalyzátoru oxidem siřičitým dochází k jeho chemisorpci na povrchu katalyzátoru. [S8] V důsledku následného zahřátí katalyzátoru a přítomnosti vodíku

dochází k redukci naadsorbovaného oxidu siřičitého na katalyzátoru a vzniku sulfanu podle reakce:



Na následujících obrázcích je zobrazen výrazný pokles katalytické aktivity katalyzátoru při měření s modelovým plynem (80 % obj. vodíku a 20 % obj. oxidu uhličitého), který byl nejprve nasířen plynem simulující složení spalín (13 % obj. oxidu uhličitého, 7 % obj. kyslíku a 0,24 % obj. oxidu siřičitého). Z grafu je patrný pokles molárního zlomku methanu v produkovaném plynu a nárůst molárního zlomku sulfanu. Tento nárůst je popsán rovnicí 41. [S10]



Obr. 15. Závislost molárního zlomku methanu a sulfanu na teplotě po nasíření katalyzátoru [S10]

2.5.2 Zanášení povrchu katalyzátorů

Zanášení povrchu katalyzátorů je fyzikální (mechanické) ukládání částic z kapalně fáze na povrch katalyzátoru, které způsobuje zablokování aktivních center nebo ucpávání pórů. Zanášení povrchu je způsobeno uhlíkem nebo koksem, který se tvoří na povrchu katalyzátoru, obsahuje vždy určité množství vodíku a složením se blíží polykondenzovaným aromatickým uhlovodíkům. [S2] Vznik uhlíku nebo koksu je způsoben vedlejší reakcí klíčového katalytického děje. Usazující se uhlík nebo koks blokuje ústí pórů a zvyšuje odpor proti difúzi. To zpomaluje průběh hlavní reakce. Při blokování se zpravidla nemění ani aktivační energie

katalyzátoru, ani jeho selektivita, protože působení blokuující látky je vázáno na vyřazení jednotlivých částí aktivního povrchu. [72, 73]

Tvorba uhlíku je způsobena disproportionací oxidu uhelnatého, zatímco tvorba koksu je způsobena rozkladem uhlovodíků (při teplotách v rozmezí 500 – 600 °C) na povrchu katalyzátoru a skládá se z polymerizovaných těžkých uhlovodíků. [74]

V případě katalytické methanizace může docházet ke vzniku uhlíku tzv. Boudouardovou reakcí:



Další reakcí, při které dochází k tvorbě uhlíku na povrchu katalyzátoru, je tzv. Boschova reakce:



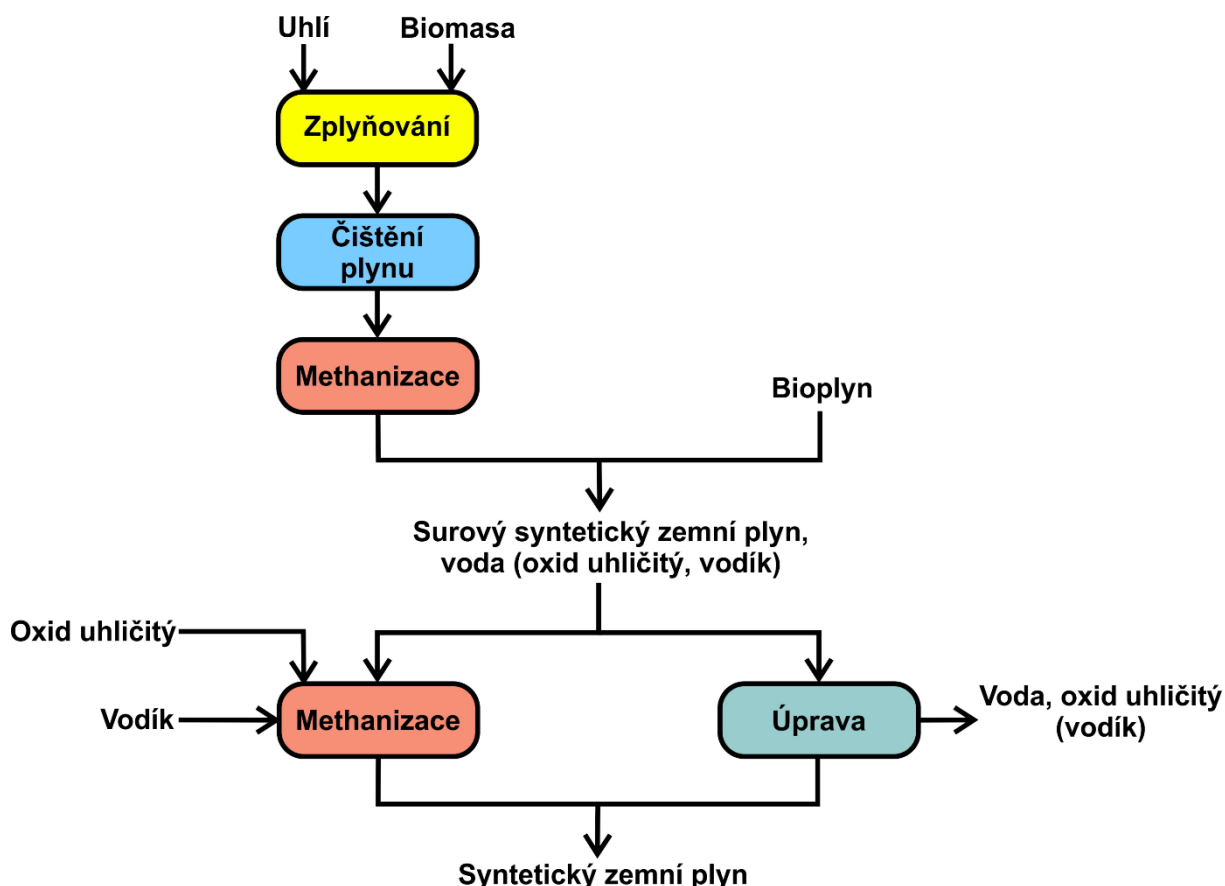
Zabránění vzniku uhlíku lze přidavkem vodní páry do reakční směsi nebo zvýšení poměru vodíku ve vstupní surovině, protože voda a vodík reagují s uhlíkem a brání tak tvorbě stabilního uhlíku. [75, 76]

2.5.3 Tepelná degradace

Při tepelné degradaci katalyzátoru dochází k nevratné ztrátě aktivního povrchu katalyzátoru. Může být způsobena buď růstem krystalitů katalytické fáze nebo spékáním povrchu. [S1] Tyto procesy se také označují jako slinování nebo sintrace povrchu katalyzátoru a jsou ovlivněny několika parametry - teplotou, složením reakčních plynů, katalyzátorem, nosičem a promotorem. Sintrace povrchu obvykle probíhá při vysokých reakčních teplotách (> 500 °C) a obecně se zrychluje v přítomnosti vodní páry. [77, 78]

3 Suroviny pro výrobu syntetického zemního plynu

Mezi základní suroviny pro výrobu syntetického zemního plynu patří uhlí, biomasa, oxid uhličitý a vodík, viz obrázek 16. V případě uhlí a biomasy lze vyrobit syntetický zemní plyn jejich zplyněním. Při zplynění dochází ke vzniku převážně oxidu uhelnatého a vodíku. Tyto produkty jsou následně vedeny do methanizačního reaktoru, ve kterém probíhá katalytická hydrogenace oxidu uhelnatého vodíkem za vzniku methanu (syntetického zemního plynu). [79]



Obr. 16. Různé postupy výroby syntetického zemního plynu [79]

Syntetický zemní plyn lze také vyrobit z biomasy pomocí procesu anaerobní digesce a následné úpravy vyrobeného surového plynu. V tomto procesu jsou pouze odstraněny nečistoty (hlavně oxid uhličitý a voda) pomocí vhodných separačních procesů:

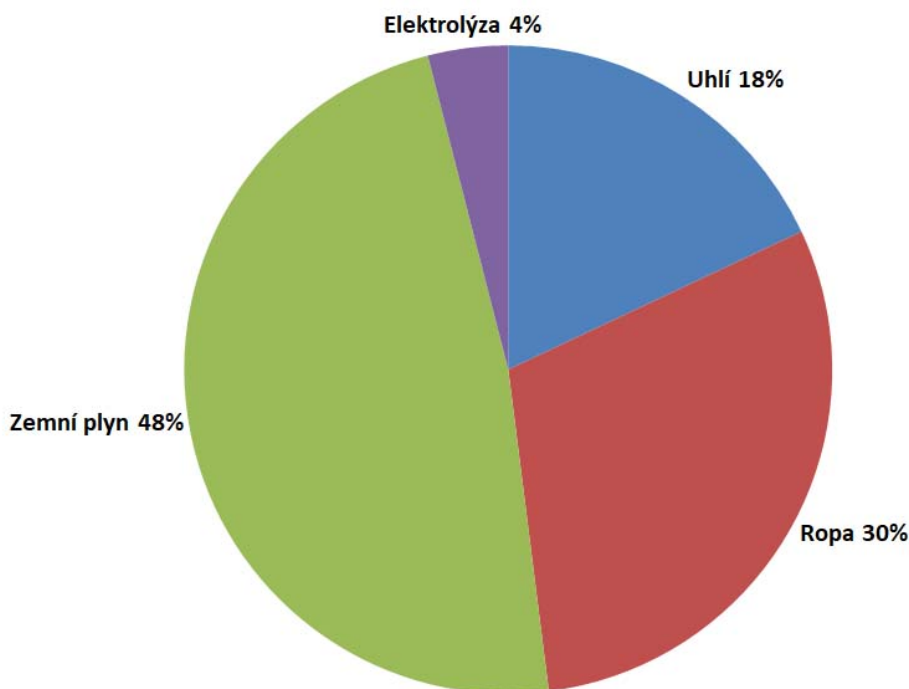
- střídavá adsorpce při zvýšeném tlaku (Pressure Swing Adsorption);
- vypírka tlakovou vodou (Pressure Water Absorption);
- aminová vypírka;
- membránová separace.

Tyto procesy umožňují odstranit nečistoty do výsledného molárního zlomku methanu v syntetickém zemním plynu v rozmezí 0,95 - 0,99. [80, 81]

V posledních letech se uvažuje o výrobě syntetického zemního plynu katalytickou methanizací, kde by vstupní suroviny tvořily vodík a oxid uhličitý. Z vyrobeného syntetického zemního plynu je třeba odstranit vodu, popř. zbytkové koncentrace vodíku a oxidu uhličitého. Vodík lze vyrábět např. elektrolýzou s využitím elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie (např. větrných nebo fotovoltaických elektráren). Oxid uhličitý lze získávat ze spalin fosilních elektráren. Tímto způsobem lze využít oxid uhličitý jako tzv. nosič chemické energie.

3.1 Vodík

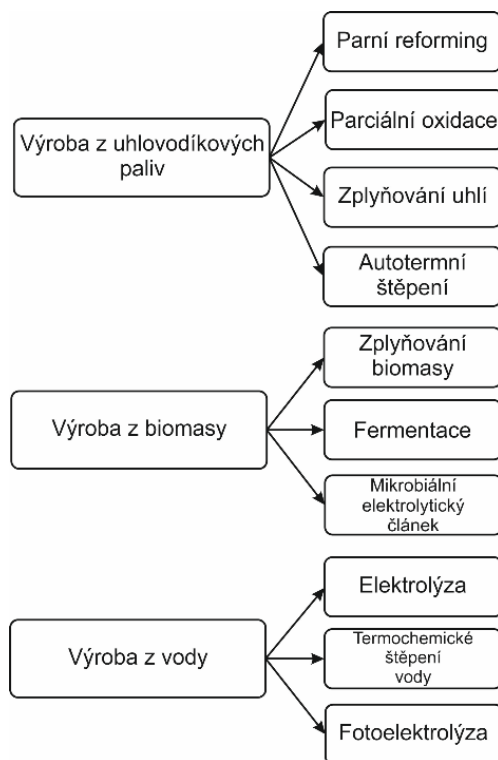
Vodík může být vyráběn z fosilních nebo z obnovitelných zdrojů. V současné době ve světě převládá výroba z fosilních zdrojů, konkrétně ze zemního plynu, viz obrázek 17.



Obr. 17. Struktura surovin pro výrobu vodíku [S11]

Téměř dvě třetiny vyrobeného vodíku se využívá pro chemickou výrobu amoniaku a methanolu, zbylou třetinu odebírá rafinérský průmysl. Očekává se, že podíl využití vodíku v rafinérském průmyslu vzroste v důsledku jeho využití při odstranění síry ze sirných sloučenin procesem hydrodesulfurizace a při konverzi těžkých podílů ropy na čisté destilovatelné frakce (např. procesem hydrokrakování). [S11] Malá část vodíku je následně využívána v dalších odvětvích průmyslu, např. metalurgickém, elektronickém, farmaceutickém a potravinářském. [82, 83]

Na následujícím obrázku jsou popsány základní technologie výroby vodíku. Rozdělení je uvedeno podle druhu suroviny, tedy uhlovodíková paliva, biomasa a voda.



Obr. 18. Technologie výroby vodíku [S11]

3.1.1 Výroba vodíku elektrolýzou vody

Elektrolýzou vody lze produkovat kyslík a plyný vodík. Elektrolýza patří mezi oxidačně – redukční reakce a probíhá podle následující rovnice:



Elektrolytický článek se skládá z elektrolytu a dvou elektrod (anoda a katoda), které jsou připojeny k napájení. Na záporně nabitě katodě probíhá redukční reakce a oxidační reakce probíhá na kladně nabitě anodě. Chemické reakce probíhající na elektrodách lze popsat následujícími rovnicemi:



Mezi elektrodami je umístěn elektrolyt a membrána. Elektrolyt umožňuje transport iontů a membrána má funkci izolátoru (odděluje od sebe vodík a kyslíkem).

Podle typu elektrolytu se elektrolýza vody rozděluje do tří základních kategorií:

- **Alkalická elektrolýza** – elektrolytem je vodný roztok ($w = 0,25 - 0,30$) hydroxidu draselného nebo sodného. Elektrody jsou vyrobené z železa a niklu. Provozní teplota elektrolýzérů je do 90 °C. Nevýhodou alkalické elektrolýzy je nízká účinnost výroby vodíku a omezená schopnost pracovat při proměnlivém výkonu.
- **PEM elektrolýza** – tato technologie využívá proton-výměnné membrány (Proton Exchange Membrane). Elektrody jsou vyrobené z platiny nebo iridia. Provozní teplota je v rozsahu 60 – 120 °C. Výhodou elektrolýzérů je výroba velmi čistého vodíku a možnost provozovat elektrolýzér až do 100 % svého nominálního výkonu. Nevýhodou je vysoká pořizovací cena. To je zejména dáno použitím elektrod na bázi platiny.
- **Vysokoteplotní elektrolýza** – patří mezi nejnovější technologie. Katoda je složena z kompozitního materiálu - cermetu, který je složen z kovu (niklu) a keramiky (oxidu zirkoničitého stabilizovaného oxidem yttritým). Nikl má vysokou elektrickou vodivost a funguje jako katalyzátor. Provozní teplota elektrolýzérů je 800 – 1 000 °C. Výhodou elektrolýzérů je možnost dodání potřebné energie ve formě tepla. U jiných typů elektrolýzérů je energie dodávána výhradně elektrickou energií. Nevýhodou je životnost materiálů elektrolýzérů. Výstupním produktem je směs vodní páry a vodíku, tudíž musí být za elektrolýzérem umístěna úprava výstupního plynu. [S12]

3.1.1.1 Čištění vodíku vyrobeného elektrolýzou

Při výrobě vodíku elektrolýzou vody jsou ve výstupním plynu převážně obsaženy - vodík, kyslík a vodní pára. Vodní páru a zejména kyslík je nutné před použitím v procesu katalytické methanizace odstranit. Vodní pára zvyšuje rychlost sintrace povrchu nosiče a může také způsobovat deaktivaci katalyzátoru v důsledku tvorby oxidické vrstvy. [84, 85] Kyslík se odstraňuje z bezpečnostních důvodů.

3.1.1.1.1 Sušení vodíku z elektrolýzy

Vyrobený vodík je obvykle nasycen vodní parou, jejíž množství závisí na teplotě a tlaku. Odstraňování vlhkosti lze obecně provádět různými způsoby:

- adsorpcí na pevných materiálech;
- absorpcí v hygroskopických roztocích;
- vymrazováním.

Absorpční procesy se v technologické praxi používají přednostně pro větší objemy sušeného plynu. Využívají různé hygroskopické roztoky, např. glycerin nebo glykoly. [S3]

V případě adsorpčního sušení je využíváno tuhých látek, které adsorbují vodní páru. Jsou to zejména:

- silikagel;
- aktivovaná alumina;
- aktivovaný bauxit;
- molekulová síta.

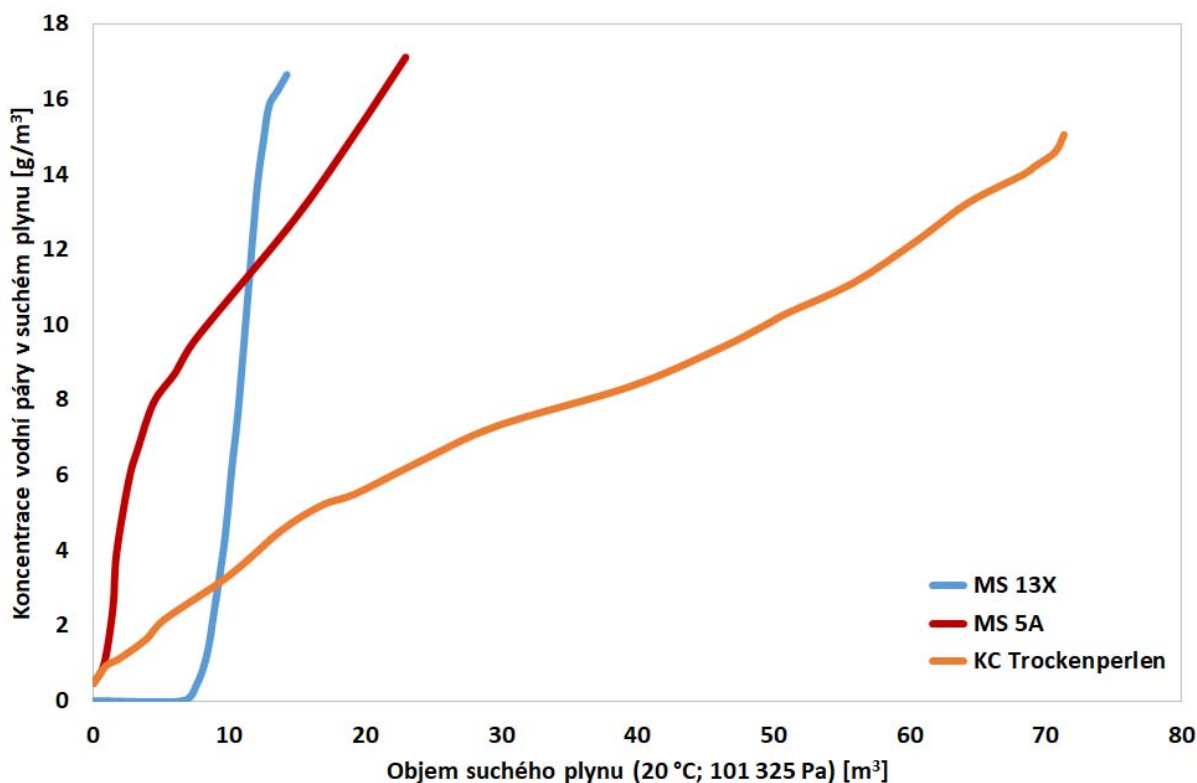
Hlavní vlastností adsorbentů je jejich adsorpční kapacita, která závisí na teplotě. Při vyšší teplotě se adsorpční kapacita snižuje. Toho se využívá při desorpci (regeneraci adsorbentu). Regenerace nasyceného adsorbentu se obecně provádí horkým plynem.

Adsorpční kapacity vybraných adsorbentů jsou uvedeny v tabulce 3. Rovnovážné adsorpční kapacity jsou uvedeny pro vodní páru při teplotě 20 °C za použití vzduchu jako nosného média a za normálního tlaku při různých vlhkostech plynu.

Tab. 3. Adsorpční izotermy vybraných adsorbentů pro vodu při 20 °C a 101 325 Pa [S3]

Relativní vlhkost	10 %	30 %	50 %	70 %	90 %
Adsorbent	Adsorpční kapacita pro vodní páru při 20 °C (hm. zlomek)				
Molekulové síto 5A	0,136	0,157	0,170	0,180	0,195
Molekulové síto 13X	0,057	0,102	0,129	0,149	0,203
Clinoptilolith	0,063	0,074	0,081	0,090	0,112
KC-Envisorb (B)+	0,039	0,090	0,173	0,360	0,671
KC-Trockenperlen	0,052	0,133	0,241	0,363	0,409
Baylith (4A)	0,181	0,190	0,198	0,203	0,215

Z tabulky 3 je zřejmé, že adsorbenty na bázi silikagelu vykazují při vyšších relativních vlhkostech plynu vyšší adsorpční kapacity pro vodní páru než syntetické zeolity. Nicméně kinetika adsorpce vody na silikagelech je v důsledku vodíkových můstků velmi pomalá. To vede k neúměrně dlouhým dobám procesu adsorpce, plochým průnikovým křivkám vodní páry a k rychle klesajícím účinnostem při sušení plynu v průběhu sycení. Porovnání průrazových křivek molekulových sít a adsorbentu na bázi silikagelu je zobrazeno na následujícím obrázku. [S3]



Obr. 19. Průrazové křivky vodní páry v suchém plynu pro vybrané adsorbenty [S3]

3.1.1.1.2 Odstranění kyslíku z vodíku

Přítomnost kyslíku ve vodíku může ovlivnit jeho bezpečnostní parametry. Horní a dolní mez výbušnosti vodíku ve vzduchu je 0,04 – 0,75 objemového zlomku. V případě kyslíku je toto rozmezí širší a to 0,04 – 0,95 objemového zlomku. Tyto horní a dolní meze výbušnosti jsou uváděny při teplotě 20 °C a tlaku 101 325 Pa. Při zvýšení tlaku a teploty se tyto meze významně rozšiřují. Dolní a horní mez výbušnosti vodíku v kyslíku při zvýšené teplotě lze vypočítat podle:

$$L_{d(t)} = L_{d(20)} - \frac{3,1401}{H_i}(t - 20), \quad (46)$$

$$L_{h(t)} = L_{h(20)} + \frac{3,1401}{H_i}(t - 20), \quad (47)$$

kde $L_{d(t)}$ a $L_{h(t)}$ jsou dolní, resp. horní mez výbušnosti při dané teplotě (obj. zlomek v % ; 101 325 Pa), $L_{d(20)}$ a $L_{h(20)}$ jsou dolní, resp. horní mez výbušnosti při teplotě 20 °C (obj. zlomek v %; 101 325 Pa). H_i je výhřevnost (kJ/mol), t je teplota (°C).

Meze výbušnosti v závislosti na absolutním tlaku lze vypočítat pro dolní, resp. horní mez výbušnosti podle vztahů:

$$L_{d(p)} = L_d - 0,71(\log P + 1), \quad (48)$$

$$L_{h(p)} = L_h + 20,6(\log P + 1), \quad (49)$$

kde $L_{d(p)}$ a $L_{h(p)}$ jsou dolní, resp. horná mez výbušnosti při daném absolutním tlaku (obj. zlomek v %), P je absolutní tlak (MPa). [S13]

Výpočet charakterizující současně vliv teploty a absolutního tlaku na dolní, resp. horní mez výbušnosti lze odvodit kombinací rovnic (46) a (47), resp. (48) a (49) [S14]:

$$L_{d(t,p)} = L_{d(20)} - 0,71(\log P + 1) - \frac{3,1401}{H_i}(t - 20), \quad (50)$$

$$L_{h(t)} = L_{h(20)} + 20,6(\log P + 1) + \frac{3,1401}{H_i}(t - 20). \quad (51)$$

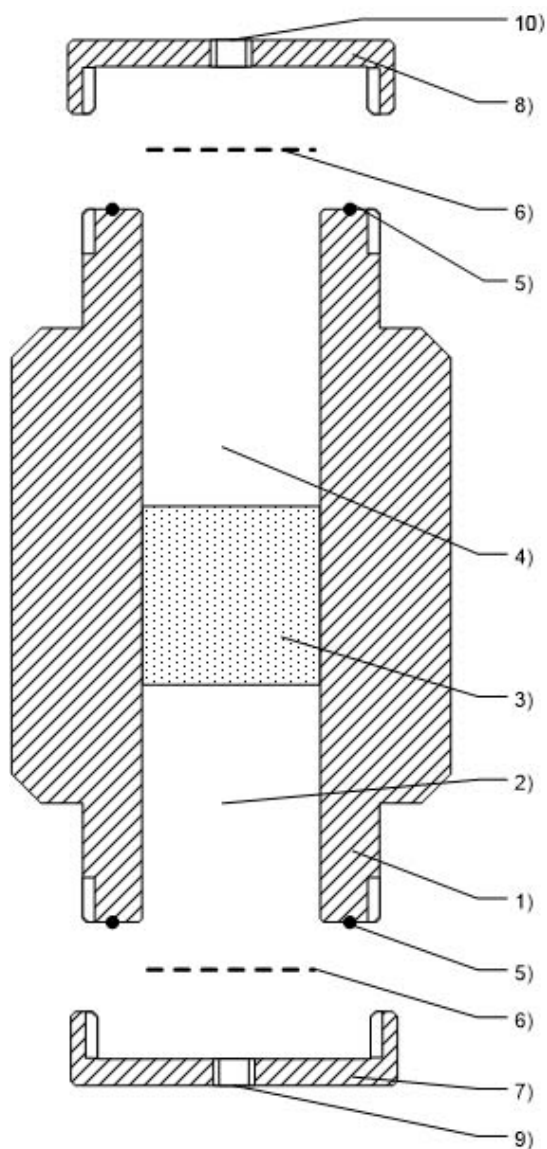
K odstranění kyslíku z vodíku se využívají různé technologie pracující zejména na principu kinetické separace – adsorpce s využitím uhlíkatých molekulových sít nebo zeolitů. Další možností je využití katalyzátoru na bázi platiny nebo paladia. Katalytické spalování kyslíku probíhá za velmi nízkého tlaku a za vyšší teploty (až 400 °C) v tzv. deoxo reaktorech. [S11] Reakce probíhá podle:



Kyslík lze také odstraňovat z vodíku pomocí materiálu na bázi mědi. Vlivem exotermní reakce kyslíku s mědí vzniká oxid měďnatý, který v prostředí vodíku reaguje s vodíkem za vzniku vody. Při této reakci dochází k regeneraci mědi, která může s kyslíkem následně opět reagovat. [S15] Reakce probíhají podle:



V některých průmyslových aplikacích se používají kombinované adsorbéry, které současně odstraňují vodní páru a nízké koncentrace kyslíku z vodíku. Příklad takového zařízení je tří zónový adsorbér. V první zóně adsorbéru je umístěna náplň sušidla s vysokou sorpční kapacitou, např. silikagel, molekulové síto, apod., který zajišťuje snížení obsahu vlhkosti v proudu vodíku. V druhé zóně je umístěn materiál na bázi mědi o vhodném měrném povrchu a porositě. V této zóně dochází k reakci kyslíku s mědí za vzniku oxidu měďnatého. Ten se následně redukuje vodíkem na měď za vzniku vody. Ve třetí zóně je umístěna adsorbent pro snížení zbytkové vlhkosti ve vodíku. V důsledku probíhajících exotermních reakcí, viz rovnice 54 a 55, je třeba adsorbér dochlazovat. [S16] Schéma zařízení je zobrazeno na následujícím obrázku.



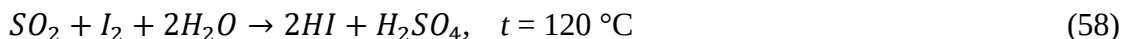
Obr. 20. Schéma kombinovaného adsorbéru [S16]

- 1) adsorbér s chlazením; 2) první zóna; 3) druhá zóna; 4) třetí zóna; 5) těsnění;
6) sítko; 7) spodní víko se závitovým spojem; 8) horní víko se závitovým spojem;
9) vstup vodíku do adsorbéru; 10) výstup vodíku z adsorbéru

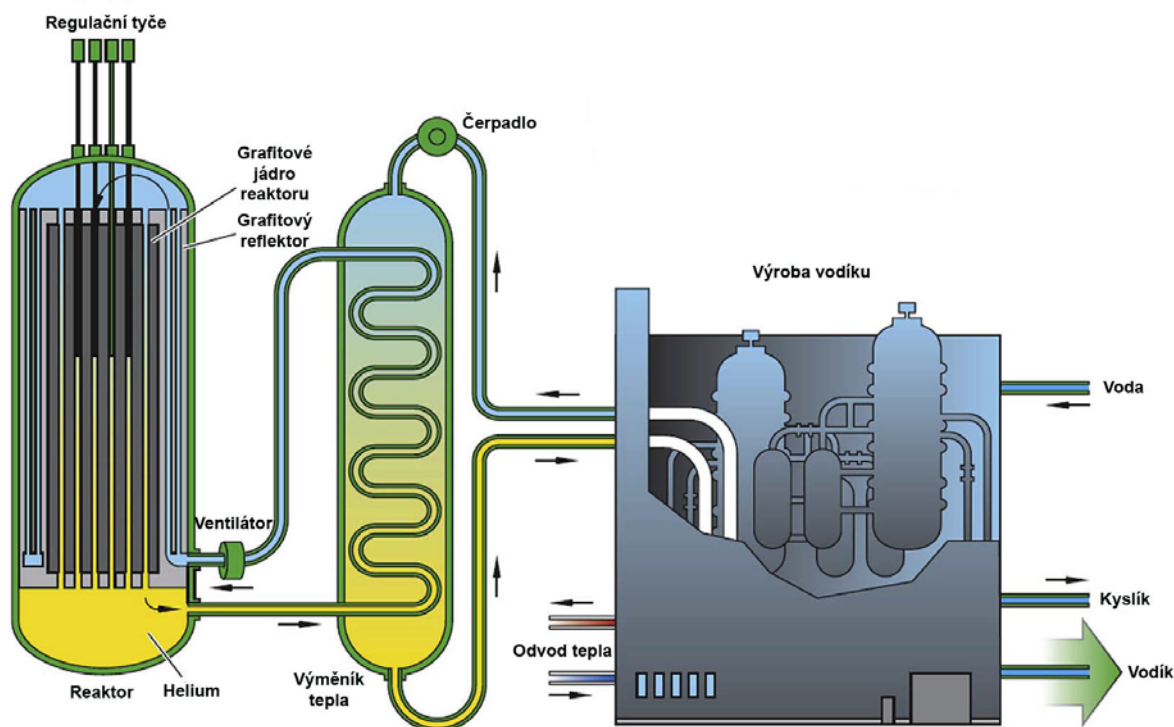
3.1.2 Alternativní výroba vodíku

Alternativní výrobou vodíku se rozumí technologie, které by se mohly v budoucnu začít využívat. Mezi tyto technologie patří například výroba vodíku s využitím jaderné energie nebo výroba vodíků z odpadů obsahujících hliník. Výroba vodíku s využitím jaderné energie zahrnuje vysokoteplotní elektrolýzu, která je založena na reverzní reakci, která probíhá ve vysokoteplotních palivových článcích (SOFC). Další technologií je využití termochemického siřičito-jódového cyklu. V tomto cyklu je vstupní surovinou voda a teplo. Nejprve dochází k rozkladu kyseliny sírové na oxid siřičitý, který následně reaguje s jodem za

vzniku kyseliny jodovodíkové (Bunsenova reakce). [S17] Posledním krokem je rozklad kyseliny jodovodíkové na jód a vodík. [86]



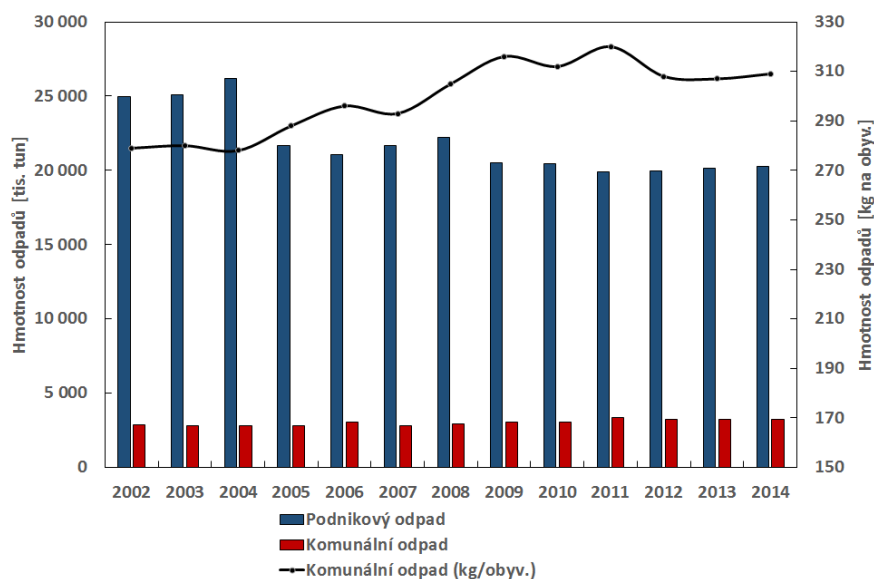
S nástupem čtvrté generace jaderných reaktorů by bylo možné využít vyrobené teplo v procesech vysokoteplotní elektrolýzy nebo v termochemických cyklech štěpení vody. Mezi tyto jaderné reaktory patří například (velmi) vysokoteplotní reaktor - VHTR (Very – High Temperature Reactor). Tyto reaktory využívají jako moderátor neutronů grafit a helium jako chladicí médium. Teplota chladiva na výstupu z aktivní zóny by měla dosahovat až 1 000 °C. Při takto vysokých teplotách může být chladicí médium využité nejen k výrobě elektrické energie, ale také přímo v technologických procesech – kogeneračních nebo trigeneračních. Uvažuje se o spojení kogenerace s plynem chlazenými reaktory pro pokročilé způsoby výroby vodíku např. se siřičito-jódovým cyklu nebo s elektrolýzou probíhající za vysoké teploty, viz obrázek 21. [S17]



Obr. 21. Schéma velmi vysokoteplotního reaktoru (VHTR) [S17]

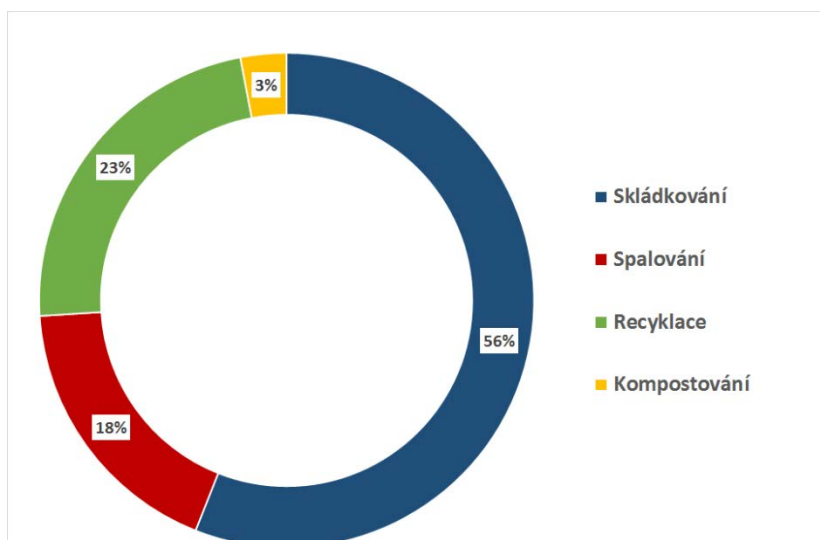
3.1.2.1 Výroba vodíku z anorganických odpadů

Při ukládání biologicky rozložitelných odpadů na skládky dochází k tvorbě bioplynu, který může obsahovat metan s objemovým zlomkem až 0,75 a oxid uhličitý s objemovým zlomkem až 0,25. Obě tyto látky patří mezi skleníkové plyny a v následujících letech by se hmotnost deponovaného biologicky rozložitelného odpadu měla výrazně snižovat. [S18] Vývoj produkce odpadů v České republice je uveden na obrázku 22.



Obr. 22. Vývoj produkce odpadů v České republice v letech 2002 - 2014 [S19]

Na následujícím obrázku je uvedeno porovnání jednotlivých způsobů nakládání s odpady.



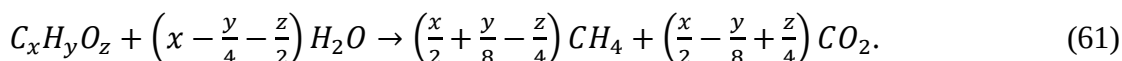
Obr. 23. Způsoby nakládání s odpady v roce 2014 [S19]

Za biologicky rozložitelný komunální lze považovat ten, který je schopen rozkladu mikroorganismy za anaerobních, či aerobních podmínek. Týká se to odpadů z potravinářských výrob, zbytků ze zpracování masa a ryb, odpadů z kuchyní a restaurací, z prodeje potravin, zahradních odpadů, papírových obalů, bavlněných materiálů, komunálních odpadů, atd. Výraznou dominantou komunálních odpadů jsou materiály obsahující hliník. [S19]

Ke zjištění možného množství vznikajících skládkových nebo reaktorových bioplynů z biologicky rozložitelných odpadů se aplikuje celá řada modelů odvozených z teoretických a prakticky poznatků. Pro skládkové procesy, s cílem vyhodnotit časový vývoj skládkových plynů, lze např. použít obecnou stechiometrickou rovnici, která byla vypracována pro organické látky o sumárním vzorci $C_xH_yO_z$. Při sestavení této rovnice byla uvažována úplná oxidace organické látky podle [87, 88]:



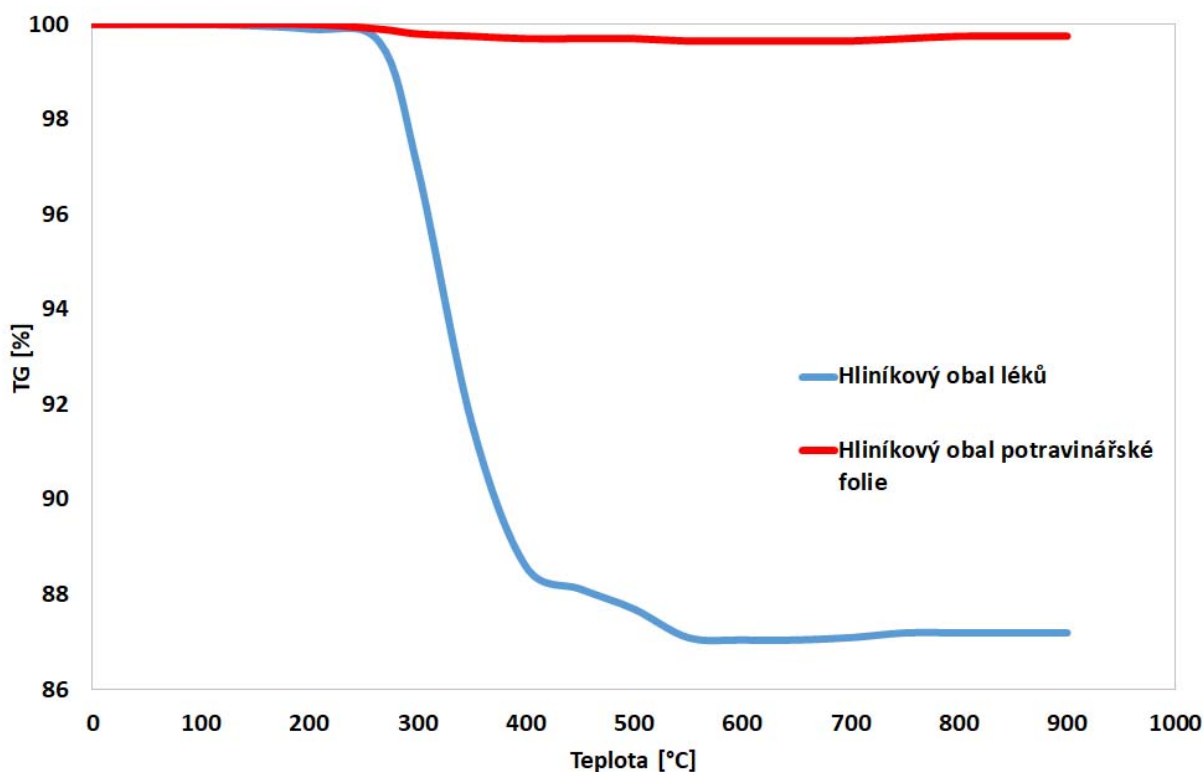
Na základě předchozí rovnice byla sestavená obecná stechiometrická rovnice vzniku methanu:



Tuto rovnici je však možné využít i k obecnému posouzení vzniku množství skleníkových plynů při skládování odpadních biomateriálů. Transformaci anorganicky vázaných komponent ve skládkách na methan tyto vztahy nezahrnují. K jeho vzniku z anorganických komunálních odpadů obsahujících hliník lze dospět následující úvahou.

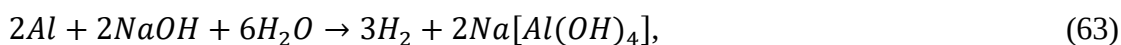
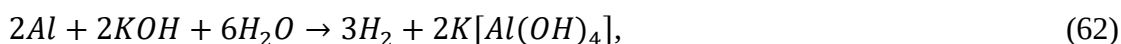
Při spalování tuhých alternativních paliv, komunálních odpadů nebo jejich spalování s uhlím nebo biomasou v topeništích vznikají různé tuhé vedlejší energetické produkty (popely, popílky, škvára). Teplotní podmínky v těchto topeništích, ale nepostačí k dokonalé oxidaci hliníkových kompozitů až na oxid hlinitý. Hliník zde přechází pouze do různých tuhých produktů zejména ve formě kovového hliníku, z malé části na Al_4C_3 , resp. do různých slinů. [S18]

Dokladuje to průběh termogravimetrických křivek různých obalových materiálů – hliníkový obal léků a hliníková potravinářská folie, viz obrázek 24. Při ohřevu těchto materiálů až na teploty do 900 °C je podíl nedestruované substance velmi vysoký. Jak je z obrázku patrné, u hliníkové potravinářské fólie (vzorek 2) prakticky nedošlo k hmotnostnímu úbytku. U hliníkového obalu z léků (1) došlo k úbytku přibližně 13 hm. % odpovídající pravděpodobně pouze destrukci použitých barev a plastu. [S18]



Obr. 24. Termogravimetrie odpadních obalů [S18]

Vedlejší energetické produkty ze spolu-spalování tuhých komunálních odpadů s uhlím nebo biomasou jsou sledovány pouze z hlediska oxidů, obsah kovového hliníku se nesleduje. Při skládkování těchto vedlejších energetických produktů se uplatňují ve skládkových tělesech za přítomnosti vody reakce sloučenin kovů, které mají alkalický charakter. [S18] Ze solí alkalických kovů slabých kyselin a jejich oxidů obsažených v popelech zde vznikají hydroxidy, které dále reagují s hliníkem za vzniku vodíku a rozpustných hydroxokomplexů a to dle reakcí [89, 90]:



přičemž hydroxokomplexy se dále rozkládají za vzniku hydroxidů, které mohou znova reagovat s hliníkem:

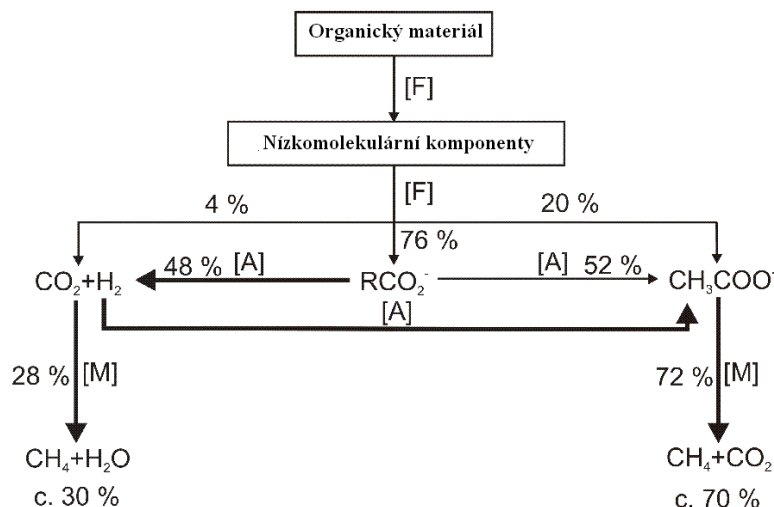


Vznikající vodík podle reakcí (62) - (64) poté může vstupovat do biosyntetického procesu uvedeného na obrázku 25, jehož výsledkem je biomethan dle reakce:



Obdobný reakční mechanismus se může uplatňovat i při skládkování obalových odpadních komponent, které nebyly předem termicky destruovány. V této souvislosti je třeba

zdůraznit, že zejména draslík je přirozenou součástí biomasy a je i základní součástí mnohých hnojiv (dusík, fosfor, draslík).



Obr. 25. Zjednodušené schéma mikrobiální tvorby bioplynu [S18]
 [F] – Fermentace; [A] – Acetogeneze; [M] – Methanogeneze

To, že vývin vodíku při reakci popele či popílku z komunálního odpadu a z obalů obsahujících hliník nebo přímo z obalů ukládaných na různé typy skládek s alkalicky reagující vodou není pouze teorie, ale skutečně k němu dochází, lze experimentálně prokázat. [S19]

Objem vodíku vznikajícího z vybraných obalů, které jsou běžnou součástí komunálních odpadů, je uveden v tabulce 4.

Tab. 4. Objem vznikajícího vodíku z odpadů obsahujících hliník [S18, S20]

Obal	Objem vodíku z 1 g obalu [l]*
Obal z másla	0,33
Obal polévky	0,15
Obal čokolády	1,19
Obal kávy	0,75
Obal uzávěru alkoholického nápoje	0,77
Obal víčka od jogurtu	0,71
Obal krému	0,79
Obal spreje	1,14
Obal mléka	0,06
Obal léků	0,16
Obal čokoládových bonbónů	0,97
Průměr	0,64

*Laboratorní podmínky

Z údajů uvedených v tabulce 4 vyplývá, že průměrně z jednoho kilogramu sledovaných materiálů komunálních odpadů vznikne ve skládkovém tělese přibližně 0,6 m³ vodíku.

Současně dochází k podobným efektům rovněž při smíchání vedlejších energetických produktů ze spalování uhlí z fluidních kotlů o výkonu 50 – 200 MW používajících k odsíření spalin vápenec s odpadními produkty obsahujícími hliník.

Prostřednictvím rentgenové fluorescenční analýzy lze prokázat, že za termodynamických podmínek panujících při spalování v různých stacionárních zdrojích odpadů obsahujících hliník vzhledem k jejich vlastnostem se vytváří v malých množstvích i karbid. [S18] Proto při navazujícím skládkování popílku z tuhých alternativních paliv, resp. komunálních odpadů obsahujících hliník lze očekávat i vznik methanu dle reakce [89]:



3.2 Oxid uhličitý

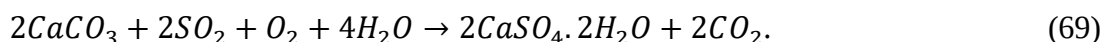
Oxid uhličitý je vedle vodíku jednou z hlavních surovin pro výrobu methanu katalytickou methanizací. Lze ho ve velkém množství získávat ze spalin po spalování fosilních paliv, zejména uhlí. Nicméně spaliny z tohoto zdroje obsahují látky, které působí negativně na proces katalytické methanizace. Jedná se zejména o pevné částice, oxid siřičitý a vodní páru. Z tohoto důvodu je nutné ze spalin nejprve odstranit pevné částice (např. v elektrofiltru) a následně spaliny odsířit. Oxid uhličitý z takto upravených spalin lze použít pro methanizaci nebo ho lze zachytit pomocí technologie CCS (Carbon Capture and Storage) – postcombustion. Při tomto zachytu se ze spalin také odstraní zbylé množství oxidu siřičitého, vodní pára a dusík. Následně je možné takto upravený oxid uhličitý ze spalin použít v procesu Power – to – Gas.

3.2.1 Odsiřování spalin

Odsiřování spalin zahrnuje celou řadu metod spočívajících na různých chemických nebo fyzikálních principech. Mezi technologicky využívané metody při odsiřování spalin patří zejména:

Mokrý vápencová metoda

Metoda je založena na vypírání oxidu siřičitého vodní suspenzí vápna nebo vápence. Reakce procesu probíhá [91]:



Polosuchá vápenná metoda odsiřování spalin

Při použití této metody se vstřikuje vodní suspenze vápna do reaktoru. V reaktoru dochází k adiabatickému odpaření vody ze suspenze a ochlazení spalin. Reakce procesu je



Dále dochází v důsledku oxidace siřičitanu vápenatého k tvorbě síranu vápenatého [92, 93]:



Suchý způsob odsiřování spalin vápencem

Tato metoda je založena na odsiřování spalin vápencem při vysokých teplotách, při kterých probíhá heterogenní reakce mezi tuhou a plynnou fází. Proces lze aplikovat pro odsiřování spalin z klasických práškových kotlů nebo z fluidních kotlů. [94]

3.2.1.1 Fluidní odsiřování spalin

Tato technologie je založena na dávkování jemně rozemletého vápence do spalin kotlů nebo na přidávání mletého vápence do uhlí (před mlýny) nebo je zajišťován samostatným vstupem do ohniště. Při procesu probíhají reakce:

- Kalcinace vápence při teplotách nad 850 °C



- Následně nastává reakce mezi oxidem vápenatým a oxidem siřičitým, která probíhá při teplotách 600 – 1 100 °C



- Dále navazuje při teplotách nad 600 °C disproportionační reakce



Sulfid vápenatý se dále oxiduje na síran vápenatý. Injektáž vápence do teplot vyšších než 1 050 °C není vhodná s ohledem na deaktivaci vzniklého kalcinátu (tzv. přepálení) v důsledku změny porézní struktury. [95]

Reakce mezi oxidem vápenatým a oxidem siřičitým představuje heterogenní reakci tuhá látka – plyn. Počáteční stádium reakce lze vyjádřit jako reakci 1. řádu, tj. úměrnou koncentraci oxidu siřičitého. V případě použití vápence ve fluidních kotlích lze dosáhnout vyšší doby zdržení ve fluidní vrstvě a tím i vyššího proreagování kalcinátu než v případě kotlů na práškové uhlí. Při této zvýšené době styku a při dodržení optimální teploty sulfatace 800 – 850 °C se uplatňuje také difúze oxidu siřičitého přes vrstvu síranu vápenatého v pórech kalcinátu. [S21] Sulfatace kalcinátu je i částečně podporována charakterem fluidního procesu, při němž dochází k částečnému otěru povrchu částic vzniklého síranu vápenatého a tím i k urychlení difúze oxidu siřičitého k volnému oxidu vápenatého ve středu zrn. Protože hmotnostní tok částic mnohonásobně převyšuje hmotnost spalin, teplota v kotli se prakticky nemění. Teplosměnné plochy jsou přizpůsobeny tak, aby udržely teplotu ve vrstvě 810 – 870 °C. Rozměr částic dle dosud teoreticky preferovaných poznatků by neměly překročit 600 µm při střední velikosti 150 – 200 µm. [S22]

Výhodou této technologie odsíření jsou nízké náklady na strojní zařízení, které se skládá ze sila na vápenec, dopravníků a z dávkovače, popř. mlýna. Nevýhodou procesu je nízké využití oxidu vápenatého (vysoká spotřeba vápence). Ve vznikajících produktech spalování způsobuje zadržený volný oxid vápenatý při jejich skladování a manipulaci nemalé problémy zejména v přítomnosti vlhkosti kdy dochází k exotermní reakci:



Nesnadná je i volba vhodných vápenců. Některé vápence kalcinací v přítomnosti popele uhlí vytvářejí reaktanty, které negativně ovlivňují povrch kalcinací vzniklého oxidu vápenatého ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, atd.). [S24] Jílovité složky uhlí a nečistoty vápenců tvoří s kalcinátem při teplotách typických pro fluidní kotle krystalické sloučeniny, které jsou příčinou ztíženého přístupu oxidu siřičitého k povrchu částice kalcinací vzniklého oxidu vápenatého. Kalcinací vznikající částice oxidu vápenatého z vápence následně zachycují oxid siřičitý velmi nedostatečně a jsou ve formě tzv. volného oxidu vápenatého deponované na skládkách. [S23]

Na následujícím příkladu lze demonstrovat, že nelze za účelem optimálního odsíření porovnávat obsah spalitelné síry v hnědém uhlí a obsah vápníku nebo oxidu vápenatého ve vápencích a provádět následné výpočty stechiometrického množství vápence přidávaného do fluidních kotlů.

Pro testování byly zvoleny čtyři vzorky hnědého uhlí odebraného přímo u kolesových rypadel v hnědouhelném lomu Jiří, viz tabulka:

Tab. 5. Označení vzorků hnědého uhlí [S22]

Označení vzorku	Charakteristika vzorku
1	Kontakt s podložím
2	Východní strana lomu
3	Kontakt s proplástkou
4	Západní strana lomu

V následující tabulce je uvedeno elementární složení vzorků (vysušených na teplotu 105 °C) a jejich technologické parametry.

Tab. 6. Elementární složení a vlastnosti hnědého uhlí - hmotn. zlomek [%] [S22]

		Vzorek hnědého uhlí			
		1	2	3	4
Prvek	N ^d	0,61	0,47	0,75	0,57
	C ^d	43,97	43,11	58,02	60,94
	H ^d	3,95	3,99	4,88	6,03
	S _{sp} ^d	4,82	1,63	0,70	0,99
Parametr	Voda ^p	35,82	39,00	19,25	36,25
	Popel ^d	20,78	34,72	20,53	23,15
	Prchavá hořlavina ^d	35,37	36,43	50,61	40,49

d – v suchém vzorku uhlí; p – v původním vzorku uhlí; sp – spalitelná síra v uhlí

Pro posouzení chemisorpčních aktivit je nutné smíchat vzorky hnědého uhlí s vápenci. V tomto případě byly použity vápence Štramberské a Čertovy schody. Tuto směs je následně nutné kalcinována při teplotě 850 °C.

Chemické složení vápenců je uvedeno v následujících tabulkách (jsou uvedeny pouze nejvíce zastoupené oxidy). Z důvodu různého chemického složení pro jednotlivé rozmezí frakcí, je uvedeno i zastoupení oxidů pro jednotlivá rozmezí frakcí.

Tab. 7. Chemické složení jednotlivých frakcí vápence Čertovy schody - hmotn. zlomek [%] [S22]

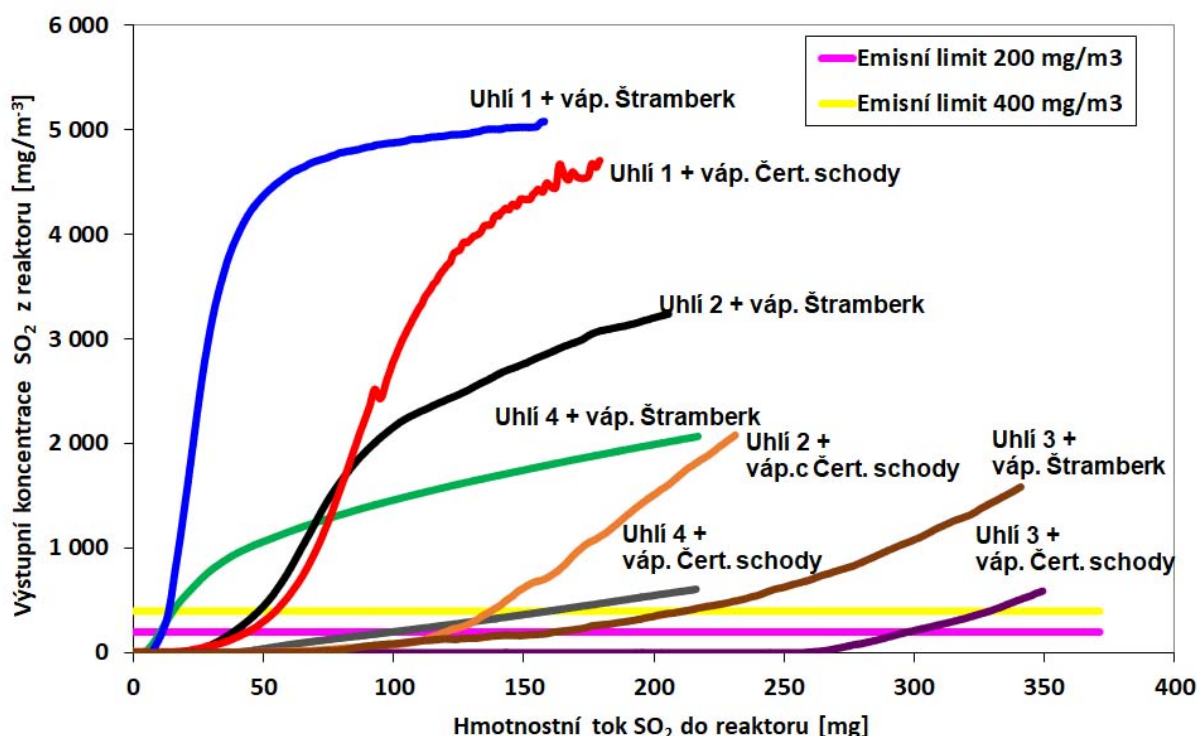
	Velikost částic [mm]				
Oxid	<0,04	0,04 - 0,056	0,056 - 0,07	0,07 - 0,1	0,1 - 0,2
SiO ₂	6,03	4,34	5,02	5,80	4,93
CaO	89,04	91,78	90,45	89,28	91,10
Fe ₂ O ₃	0,91	0,65	0,81	0,72	0,52

Tab. 8. Chemické složení jednotlivých frakcí vápence Štramberské - hmotn. zlomek [%] [S22]

	Velikost částic [mm]				
Oxid	<0,04	0,04 - 0,056	0,056 - 0,07	0,07 - 0,1	0,1 - 0,2
SiO ₂	2,49	2,30	2,11	1,73	1,68
CaO	95,04	95,25	95,63	96,29	96,43
Fe ₂ O ₃	0,30	0,25	0,23	0,18	0,15

Z uvedených tabulek je zřejmé, že oxid vápenatý je nejvíce zastoupen ve vápenci z lomu Štramberské. Dále je zřejmé, že ve frakcích s nejmenším průměrem částic je nejvyšší obsah balastních oxidů, tzn., že by měly být v aplikovaných vápencích částice menší než < 0,04 mm v maximální míře odděleny a to nejen z hlediska jejich obsahu, ale i vzhledem k tomu, že tyto oxidy reagují s CaO za vzniku látek, které nereagují s SO₂. Zejména se to týká SiO₂, který je ve vápenci obsažen ve formě tvrdých, nedrtitelných částic, které se při mletí ze zrn vápenců vylomují.

Na následujícím obrázku jsou uvedeny hodnoty volných dynamických sorpčních kapacit při použití modelového plynu spalin pro vzorky kalcinátů obou vápenců získaných při 850 °C za přítomnosti vzorků hnědého uhlí těžného v lomu Jiří. Pro vyhodnocení reaktivit vápenců lze z grafu sledovat překročení koncentrace oxidu siřičitého na výstupu z experimentálního reaktoru 200 mg.m⁻³ a 400 mg.m⁻³. Tyto koncentrace odpovídají legislativním požadavkům pro emise oxidu siřičitého ve spalínách pro fluidní kotle v České republice. [96]



Obr. 26. Porovnání relativních dynamických sorpčních kapacit pro jednotlivé vzorky hnědého uhlí a vápenců [S22]

Testování vápenců se vzorky hnědého uhlí ukázaly, že množství zachyceného oxidu siřičitého kalcinátem vápenců se významně mění s charakterem uhlí. To vysvětluje často pozorované, dosud plně neobjasněné skutečnosti, k nimž dochází při odsiřování spalin fluidních kotlů, kdy stupeň odsíření se mění při jinak stejném množství přidávaného vápence nebo kdy je nutno k požadovanému stupni odsíření spalin dávkovat vyšší množství vápence, byť má spalované uhlí nižší obsah spalitelné síry.

Z uvedeného grafu vyplývá, že větší odsiřovací kapacitu vykázal vápenec z lokality Čertovy schody, a to i přesto, že ve všech sledovaných frakcích síťového rozboru měl menší obsah oxidu vápenatého. Kalcinát vápence Čertovy schody (vztažen na jednu tunu) je schopen proti kalcinátu vápence ze Štramberska zachytit při sledování emisního limitu 400 mg SO₂/m³ od cca 14 do 48 kg SO₂ více. Při sledování emisního limitu 200 mg SO₂/m³ se navýšené hodnoty pohybují od cca 11 do 35 kg SO₂. [S22]

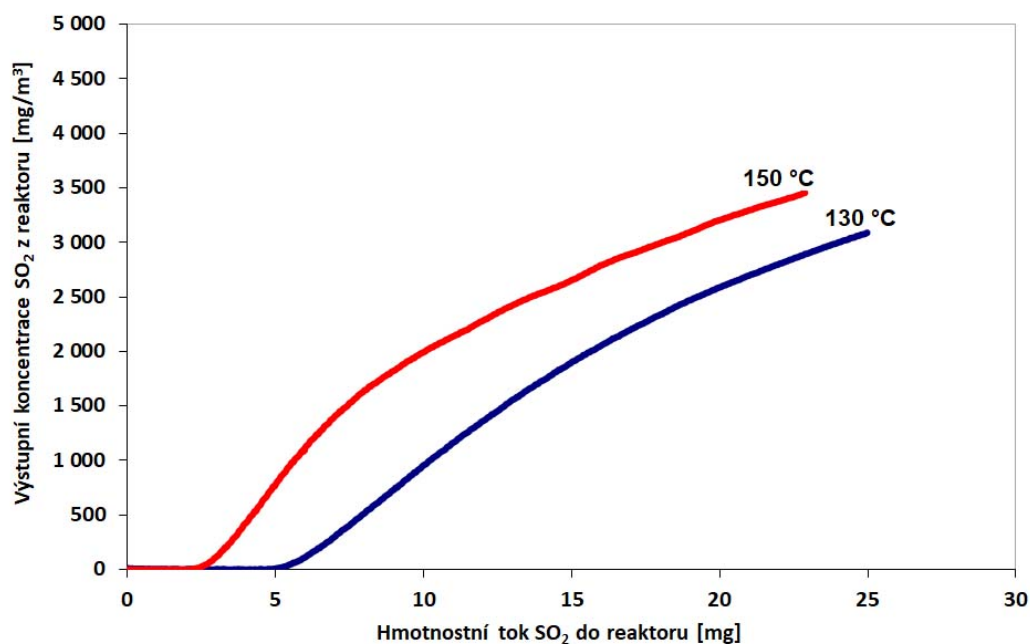
Mezi další možnosti odsiřování spalin z fluidního kotle patří tzv. aktivovaný oxid vápenatý. Tento sorbent se vyrábí aktivací nehašeného vápna transformující oxid vápenatý na hydroxid a uhličitán vápenatý. Aktivace je prováděna za zvýšené teploty vodní parou, resp. spalinami. Při aplikaci vodní páry dochází k podstatnému nárůstu reakčního povrchu adsorbentu i s významným nárůstem objemu. Totéž se týká i aktivace prostřednictvím spalin obsahující vedle vodní páry i oxid uhličitý. Významnou součástí probíhajících reakcí je i hydratace vzniklých silikátů, alginátů, feritů, slinků atd. vytvářející porézní struktury, kde v mezivrstvách jsou ionty Ca^{2+} a H_2O . Jsou zde vytvářeny i vnitřní a vnější hydráty oxidu vápenatého a oxidu křemičitého. [S21]

Tyto odsiřovací prostředky lze využít pro odsiřování fluidních kotlů jejich zafukování do proudu spalin před rukávové filtry. Rozmezí teplot je s ohledem na provozní, materiálové a konstrukční podmínky 130 – 150 °C. Dále lze tyto prostředky dávkovat do spalin před absorbéry polosuchých odsiřovacích metod. V následujícím příkladu jsou uvedeny dva druhy sorbentů Sorbacal SP a Sorbacal H90. Jejich charakteristika a porovnání s vápencem z lomu Čertovy schody je uvedena v následující tabulce.

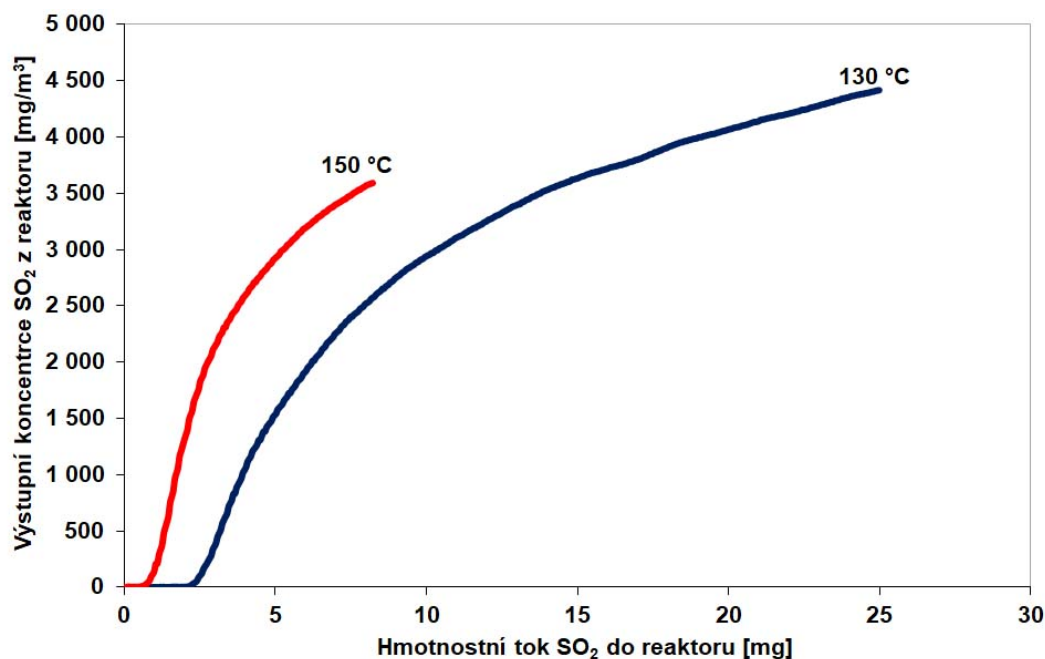
Tab. 9. Charakteristika vzorků sorbentů – hmotn. zlomek [%] [S21]

Složka	Sorbacal SP	Sorbacal H 90	Vápenec
CaCO_3	6,43	2,20	98,98
MgCO_3	-	-	0,86
Ca(OH)_2	92,96	97,20	-
CaO (celkem)	73,50	74,81	55,43

Na následujících obrázcích jsou porovnány dynamické sorpční kapacity obou sledovaných sorbentů při teplotách 130 °C a 150 °C. Při měření byl použitý modelový plyn simulující složení spalin (6 770 mg/m³ SO₂; objemový zlomek CO₂ 13 % a O₂ 7 %) s objemovým průtokem 30 l/h (20 °C; 101 325 Pa) při navážce 2 g sorbentu.



Obr. 27. Průrazové křivky sorbacalu SP [S21]



Obr. 28. Průrazové křivky Sorbacalu H90 [S21]

V obrázcích jsou zvolené teploty 130 a 150 °C vzhledem k technickým a termodynamickým podmínkám odlučovacího zařízení kotle spalujícího hnědé uhlí, do jehož spalin je možné sorbent zafukovat s cílem snížení emisí SO₂ při respektování zejména rosného bodu spalin a souvisejících korozí, resp. rozptylových podmínek kouřové vlečky. Ze sledovaných aktivovaných produktů připravovaných z nehaseného vápna v oblasti teplot

130 až 150 °C jako aktivnější se ukázal Sorbacal SP, tzn. sorbent, který obsahoval větší podíl uhličitanu a menší podíl hydroxidu.

I přesto, že se v dnešní době k suchému odsíření spalin z kotlů spalujících fosilní paliva využívají zejména vápence, lze pro odsíření využít i vedlejší produkty ze zpracování různých organických materiálů obsahující vápník. Mezi ně patří například technický lanolin separovaný z ovčí vlny při jejím čištění. Tento materiál je běžně využíván v malotonážních výrobcích např. v kosmetickém průmyslu, jako energetická surovina, surovina pro výrobu bioplynu, atd. Vlastnosti vyráběného technického lanolinu jsou uvedeny v následující tabulce. Z uvedených dat vyplývá, že obsah vody je v lanolinu velmi nízký a je srovnatelný s obsahem vody v hnědém uhlí používaném při spalování v energetických zdrojích. Obsah popela je v odpadním lanolinu vyšší, než je u běžně používaného hnědého uhlí o desítky procent. Spalné teplo lanolinu je srovnatelné se spalným teplem lignitu. Obsah balastních oxidů, které jsou schopné snižovat desulfurizační aktivitu oxidu vápenatého při reakci s oxidem siřičitým je velmi malý. [S23]

Tab. 10. Parametry odpadního lanolinu [S23]

Parametr	Obsah	Jednotka
Obsah vody	9,80	[% hm. zlomek]
Obsah popela	57,76	[% hm. zlomek]
Elementární analýza		
C	13,03	[% hm. zlomek]
H	3,26	[% hm. zlomek]
N	-	
S_{spal}	-	
Spalné teplo	6,90	[MJ/kg]
Výhřevnost	5,80	[MJ/kg]

Důležitým parametrem pro posouzení odsířovací kapacity je obsah oxidu vápenatého. V následující tabulce je uveden obsah oxidu vápenatého v porovnání s vápencem z lomu Čertovy schody.

Tab. 11. Obsah oxidu vápenatého ve vzorcích – hmotn. zlomek [%] [S23]

Vzorek	Obsah CaCO ₃	Obsah CaO v původním vzorku
Technický lanolin	-	50,67
Vápenec Čertovy schody	97,72	54,72

Pro porovnání sorpčních vlastností bylo v tomto případě použito hnědé uhlí z lomu Bílina o průměrném obsahu vody 22 % hm a popele 15 % hm. Dále byl hmotnostní zlomek uhlíku 48,4 %. Hmotnostní zlomek spalitelné síry činil 1,1 %. Po spálení hnědého uhlí bylo zjištěno, že v popelu převažuje obsah křemíku a hliníku. Oxidy těchto prvků společně s oxidem

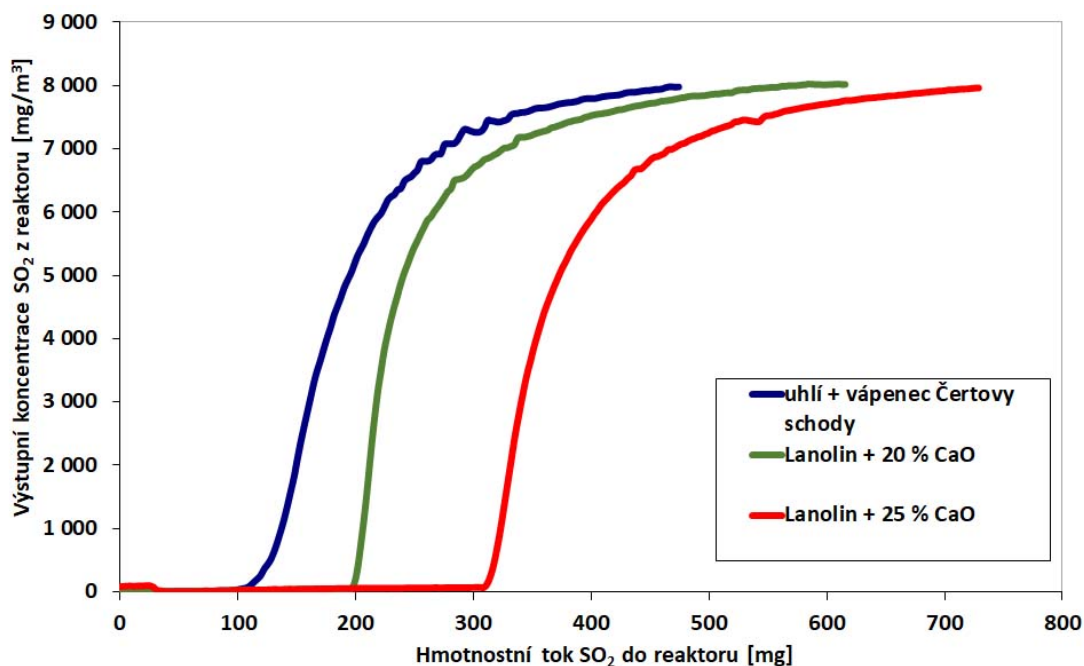
železitým se však mohou negativně uplatňovat při procesu odsiřování. Při reakci s oxidem vápenatým vznikají reaktanty, které snižují povrch kalcinátu a dochází k tzv. „vyslepování“ povrchu kalcinací vznikajících částic CaO. [S23]

Technický lanolin lze využít v kombinaci s vápencem jako jeho částečnou náhradu. V následující tabulce jsou uvedeny parametry směsi odpadního lanolinu s vápencem z lomu Čertovy schody.

Tab. 12. Parametry směsi odpadního lanolinu - hmotn. zlomek [%] [S23]

Složení vzorku	Kalcinát		Původní vzorek	
	Obsah Ca	Obsah CaO	Obsah Ca	Obsah CaO
Odpadní lanolin + 20 % CaO	46,0	64,4	27,4	38,4
Odpadní lanolin + 25 % CaO	45,7	64,0	25,0	34,9

Na následujícím obrázku jsou porovnány dynamické sorpční kapacity obou sledovaných směsí při použití modelového plynu simulující složení spalin. Průtok plynu byl 0,06 m³/h s koncentrací oxidu siřičitého 8 340 mg/m³ (25 °C; 101325 Pa).



Obr. 29. Porovnání adsorpce oxidu siřičitého [S23]

Z výsledků uvedených v obrázku 29 je zřejmé, že náhrada vápence je možná a přidavek prostředku nenaruší reaktivitu kalcinátu vápenců. Taktéž významný nežádoucí možný vliv reakční aktivity CaO z prostředku z lanolinu popelovinami, resp. popelem uhlí Bílina nebyl prokázán.

Obsah CaO v kalcinátu z technického lanolinu je prakticky na úrovni vápence Čertovy schody. Tento parametr lze z hlediska procesu odsíření považovat za velmi pozitivní. Za pozitivní lze považovat i obsah hořlaviny ve zkoušeném prostředí, který lze považovat z hlediska spotřeby tepla na kalcinaci a zahřátí anorganického podílu technického lanolinu na reakční desulfurační teplotu minimálně za autotermní. [S23]

3.2.1.2 Odsiřování spalín pomocí aktivního koksu

Technologie čištění spalín pomocí aktivovaného koksu je v současné době používána v mnohých elektrárnách. Ve srovnání s jinými technologiemi odsíření spalín má vyšší účinnost, možnost současného odstraňování oxidů dusíku, těžkých kovů a nižší provozní náklady. Aktivní koks lze použít v regenerativních i neregenerativních procesech. [97]

Odsiřování lze popsat dvěma mechanismy:

1. Oxid siřičitý se adsorbuje v porézní struktuře aktivního koksu a následně je oxidován kyslíkem na oxid sírový za katalytického působení uhlíku. Ten společně s adsorbovanou vodní párou reaguje na kyselinu sírovou. Regenerace aktivního koksu se provádí ohřevem na teplotu nad 500 °C. Při tom dochází k rozkladu kyseliny sírové na oxid siřičitý. Plyn z regenerace se dále využívá na výrobu kyseliny sírové. Reakce probíhají podle následujících rovnic:



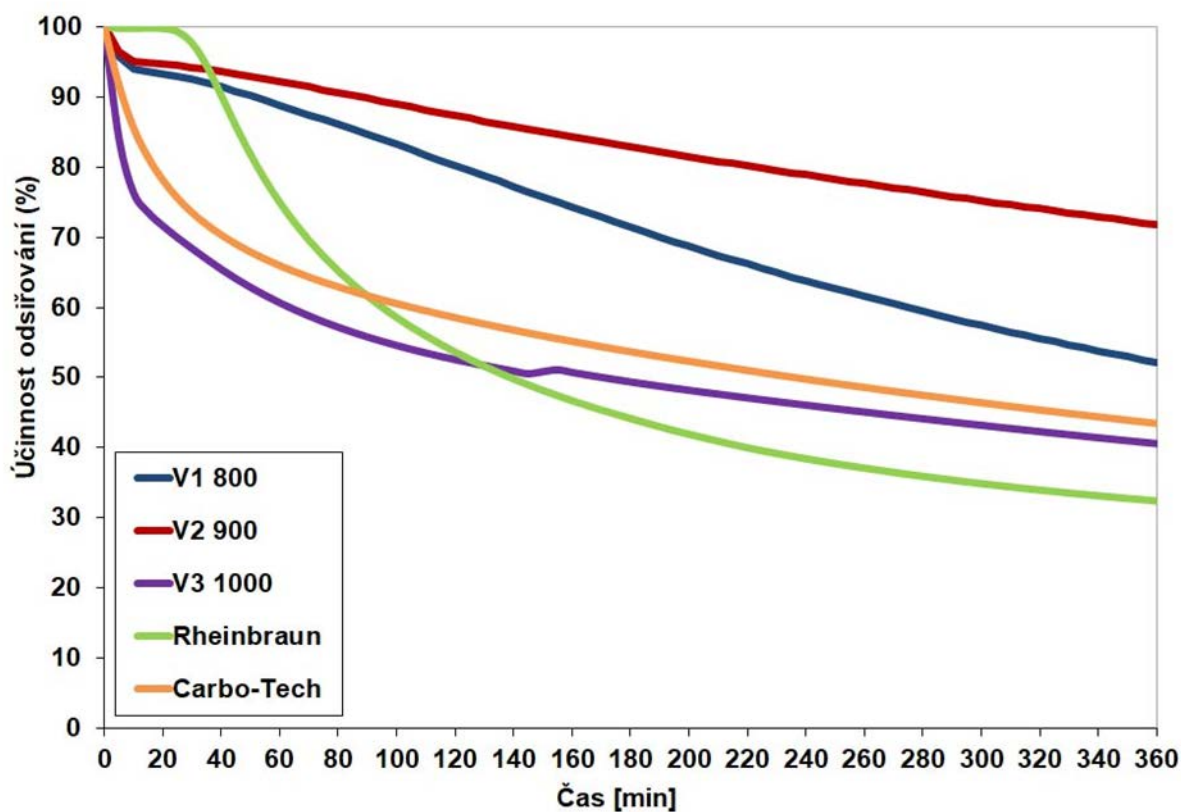
2. Mechanismus probíhá podle rovnic (76 - 79). Přičemž v průběhu redukce kyseliny sírové uhlíkem dochází vlivem alkálií zachycených v porézní struktuře aktivního koksu ke vzniku síranů. Ty jsou stabilní, a proto není možné provádět regeneraci při zvýšené teplotě. Použitý aktivní koks je v těchto případech likvidován spalováním. [98, 99]

Aktivní koks lze vyrábět i z odpadních uhelných kalů, které vznikají při úpravě (flotace) uhlí. Takto vyrobený aktivní koks má porovnatelné parametry (měrný povrch, distribuce a objem pórů) s komerčně vyráběným aktivním koksem (např. Rheinbraum, Carbo - Tech). Ovšem odsiřovací vlastnosti jsou u takto vyrobeného aktivního koksu mnohem vyšší. V následující tabulce jsou uvedeny základní charakteristiky vzorků aktivního koksu, které byly aktivované vodní parou při teplotách 800, 900 a 1 000 °C a vzorky komerčně vyráběného aktivního koksu od společností Rheinbraum a Carbo - Tech. [S25]

Tab. 13. Základní charakteristika vzorků aktivního uhlí [S25]

Vzorek	BET povrch [m ² /g]	Objem pórů [cm ³ /g]	Zápalná teplota [°C]
V1 800	147	0,077	422
V2 900	250	0,129	420
V3 1 000	441	0,245	430
Rheinbraun	263	0,191	378
Carbo - Tech	13	0,01	401

Na obrázku 30 jsou porovnány účinnosti odsiřování vybraných vzorků aktivního uhlí při použití modelového plynu simulující složení spalín (objemový zlomek SO₂ 0,26 %). Z obrázku je patrná vyšší účinnost odsiřovacího procesu pro vzorky aktivního koksů vyrobeného z uhelných kalů aktivovaných vodní párou při teplotách 800, 900 a 1 000 °C v porovnání s komerčně vyráběnými vzorky.



Obr. 30. Odsiřování spalín pro vybrané vzorky aktivního koksů [S25]

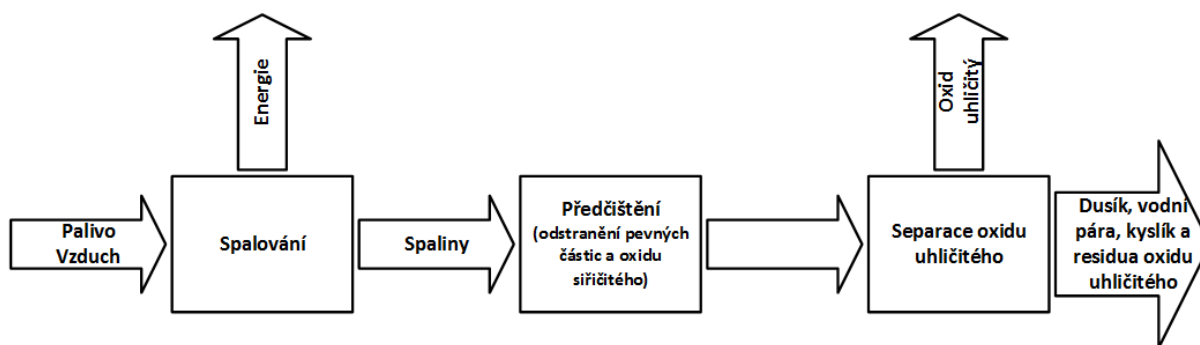
3.2.2 Technologie záchytu oxidu uhličitého ze spalin

Přestože výzkum záchytu oxidu uhličitého ve světě probíhá již řadu let a některé vyvinuté technologie byly již v průmyslových provozech uplatněny, pro potřeby energetických výroben běžných výkonů se zatím nepodařilo technicky a současně ekonomicky přijatelným způsobem technologie záchytu oxidu uhličitého zvládnout.

Z hlediska strategie přístupu k záchytu oxidu uhličitého jsou světovým energetickým výzkumem sledovány tři principiálně rozdílné přístupy:

1. záchyt oxidu uhličitého ze spalin po spalování paliva v běžných spalovacích zařízeních - "post - combustion" metody a technologie;
2. záchyt oxidu uhličitého z plynu před spalovacím procesem - "pre - combustion" metody a technologie;
3. spalování čistým kyslíkem - "oxy - combustion", příp. "oxyfuel" metody a technologie. [100]

Záchyt oxidu uhličitého ze spalin po spalování paliva – post - combustion patří mezi technologie využívaných při jeho zachycování a ukládání (CCS). Blokové schéma této technologie je uvedeno na obrázku 31. Po spálení paliva (uhlí, zemní plyn nebo biomasa) společně se vzduchem jsou spaliny vedeny do technologie předčištění. Zde jsou ze spalin odstraněny pevné částice (např. v elektrofiltru). Následně jsou spaliny odsířeny (odstranění oxidu siřičitého). Po tomto předčištění je aplikována jedna z technologií záchytu oxidu uhličitého a separovaný oxid uhličitý je dále využíván. [101]



Obr. 31. Schéma záchytu oxidu uhličitého po spalování paliva – Post - combustion [102]

Mezi hlavní výhody technologie post - combustion patří:

- použitelnost technologie i pro jiné účely (např. separace oxidu uhličitého ze zemního plynu);
- možnost inovací stávajícího zařízení na výrobu energie;
- zlepšování technologie a tím snižování nákladů.

Mezi hlavní nevýhody patří:

- energetická náročnost;
- vysoké výrobní náklady;
- nízký parciální tlak ve spalínách, které obsahují i jiné plyny, např. kyslík, vodní páru, dusík.

Procesy využitelné pro zachyt CO_2 ze spalín po spalování lze podle jejich fyzikální a chemické podstaty dělit do několika kategorií:

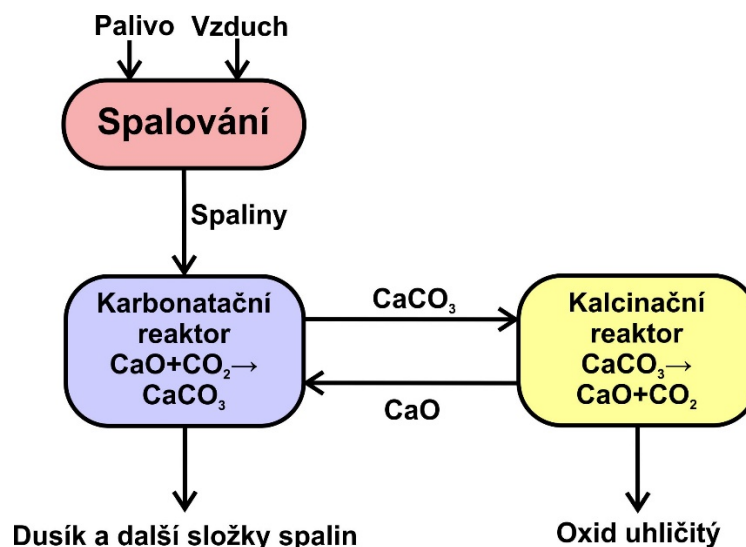
- absorpční procesy (vypírání kapalným absorbentem);
- adsorpční procesy (adsorpce na povrch pevné látky, adsorpce/vypírání pomocí iontových kapalin);
- fyzikální separace, zahrnující membránovou separaci, kryogenní separaci, případně hybridní řešení (kombinovaná fyzikálně chemická řešení);
- alternativní koncepce zahrnující chemické a karbonátové smyčky;
- nově vyvíjené metody (biologický zachyt apod.). [103, 104]

3.2.2.1 Vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého – karbonátová smyčka

Princip je založen v chemické reakci plynného oxidu uhličitého za zvýšené teploty s oxidem (např. vápenatým) za vzniku uhličitanu. V karbonátové smyčce jsou dvě základní zařízení – adsorbér a desorbér. V adsorbéru, který se označuje jako karbonatační reaktor, probíhá karbonatace při teplotách 650 – 700 °C. V desorbéru, který se označuje jako kalcinační reaktor, probíhá kalcinace při teplotách 900 – 950 °C. Karbonatace sorbentu je exotermická reakce. Kalcinace je endotermická a teplo může být dodáváno následujícími způsoby:

- oxyfuel (spalování kyslíkem) spalováním paliva v kalcinačním reaktoru;
- spalínami z externího oxyfuel kotle;
- vnořeným tepelným výměníkem propojeným s jiným zdrojem tepla.

Jednou z přednostně uvažovaných možností využití vysokoteplotní karbonátové smyčky v průmyslovém měřítku je její zařazení jako post - combustion procesu odstraňování oxidu uhličitého ze spalín z kotlů spalujících fosilní paliva. Na obrázku 32 je schéma procesu karbonátové smyčky. [S26]



Obr. 32. Schéma procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky [S27]

Důležitým parametrem pro proces karbonátové smyčky jsou vlastnosti použitého sorbentu:

- vysoká sorpční kapacita;
- selektivní sorpce oxidu uhličitýho s odolností vůči kontaminaci ostatními složkami spalín;
- schopnost sorbovat oxid uhličitý v širokém rozmezí jeho parciálních tlaků;
- dobrá kinetika procesu sorpce i regenerace;
- schopnost energeticky nenáročné úplné regenerace změnou teploty nebo tlaku;
- schopnost sorbovat oxid uhličitý za vysoké teploty;
- minimální pokles sorpční kapacity při multicyklické realizaci sorpce a regenerace;
- dostatečná mechanická pevnost a oteřuvzdornost. [S27]

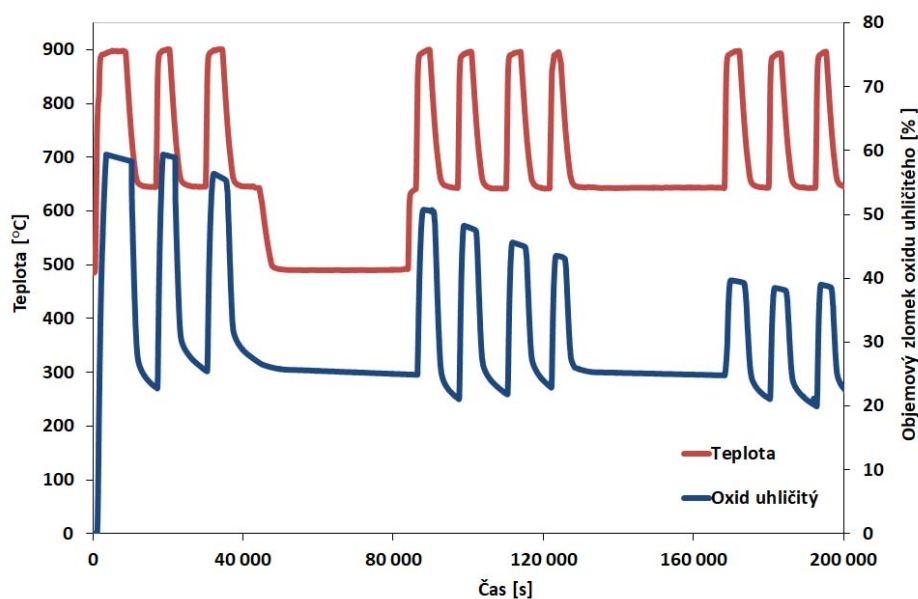
Dosud známé sorbenty stále vykazují řadu problémů, které brání jejich efektivnímu nasazení do průmyslových technologií. Existují řady studií, které zkoumají, jak tyto problémy odstranit, ovšem všechny tyto operace zvyšují finanční náklady sorbentů nebo mění jejich chemické modifikace. Proto je stále snaha o používání přírodních sorbentů (např. vápenců), které sice vykazují pokles sorpční kapacity v důsledku cyklického používání, ale jejich velkou předností je snadná dostupnost a nízké pořizovací náklady.

Mezi preferované přírodní sorbenty používané pro vysokoteplotní karbonátovou smyčku patří vápence. Na území České republiky se vyskytuje poměrně velké množství vápenců rozdílných vlastností, které jsou důležité pro jejich použití v procesu karbonátové smyčky. V následující tabulce jsou uvedeny některé z nich spolu s jejich vlastnostmi.

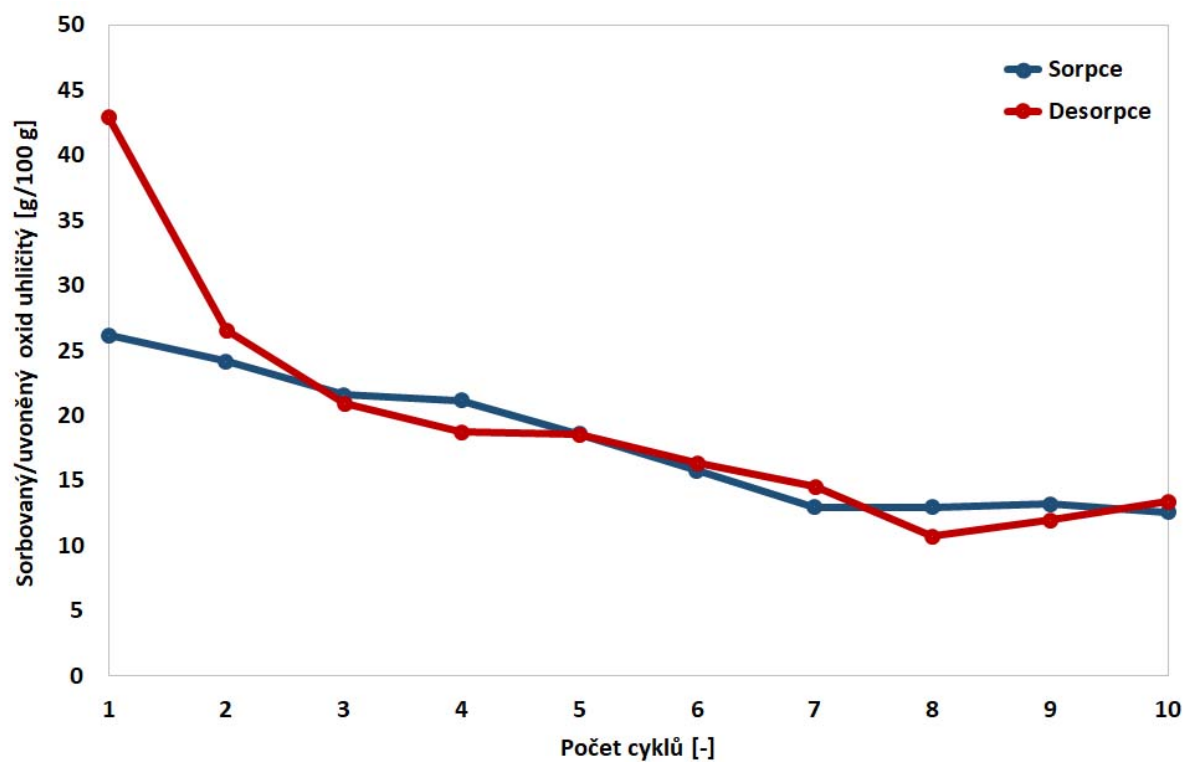
Tab. 14. Základní vlastnosti vybraných vzorků vápenců [S26, S27]

Lom	CaCO ₃ [% hm. zlomek]	MgCO ₃ [% hm. zlomek]	Teoretická kapacita pro CO ₂ [g/100g]	Zdánlivá hustota [g/cm ³]	Měrný povrch [m ² /g]	Měrný povrch po kalcinaci [m ² /g]
Hvízd'alka	63,32	3,58	32,35	2,77	3,27	1,62
Na špičce	78,28	3,31	36,15	2,74	3,24	2,43
Branžovy	98,22	0,93	43,67	2,72	0,26	3,37
Úpohlavy	74,43	1,71	33,62	2,51	14,53	2,63
Tetín	96,58	1,59	43,29	2,85	0,45	3,44
Holý vrch	84,24	3,64	38,94	2,79	1,04	1,40
Mořina	91,47	4,39	42,51	2,73	1,39	2,41
Čertovy schody	98,86	0,75	43,86	2,80	0,11	8,20
Štramberk	96,47	1,19	43,04	2,64	0,39	3,49
Vitošov	98,02	0,64	43,44	2,82	0,34	5,74
Hejná	82,64	12,49	42,86	2,77	0,12	4,92

Testování sorpčních kapacit vápenců lze na pilotních zařízeních, ve kterých lze provádět cyklické experimentální měření procesu karbonatace a kalcinace s modelovým plynem s molárním zlomkem oxidu uhličitého v rozmezí 0,12 – 0,14. Během cyklického používání vápence dochází ke změnám jeho struktury a tím i ke snížení jeho sorpční kapacity, viz obrázky 33, 34. V průmyslové praxi se část sorbentu mezi jednotlivými režimy karbonatace/kalcinace obměňuje. Tento proces se provádí i z důvodu reakce oxidu vápenatého se zbytkovým oxidem siřičitým ve spalínách, kdy vzniká teplotně stabilní siřičitan vápenatý, popř. síran vápenatý v přítomnosti kyslíku. [S28]



Obr. 33. Závislost objemového zlomku oxidu uhličitého na teplotě během procesu kalcinace/karbonatace vápence z lomu Čertovy schody [S26]



Obr. 34. Změny sorpční kapacity při cyklizaci [S28]

4 Technologie Power – to - Gas

Technologie Power - to – Gas patří mezi technologie, které umožňují akumulaci elektrické energie ve formě energie chemické. Potřeba ukládání elektrické energie souvisí s rozvojem obnovitelných zdrojů energie (OZE), mezi které řadíme zejména fotovoltaické, vodní nebo větrné elektrárny. Tyto zdroje mají velkou nevýhodu v nestabilní výrobě elektrické energie, která závisí na aktuálním stavu počasí. Tento problém způsobuje obtíže při řízení elektrické soustavy, neboť poměr mezi spotřebou a výrobou elektrické energie musí být neustále v rovnováze. V případech, kdy je nedostatečná výroba elektrické energie z OZE, je nutné najíždět záložní zdroje. Naopak v případech, kdy je nadbytečná výroba elektrické energie je nutné tyto zdroje odstavovat z důvodu možného přetížení elektrické přenosové soustavy.

Z tohoto důvodu je v posledních letech řešena problematika akumulace elektrické energie. Mezi tyto technologie patří:

- **Přečerpávací vodní elektrárny** – technologie využívá dvou zásobníků vody, které jsou umístěné v různých nadmořských výškách. Při nadbytečné výrobě elektrické energie je elektrická energie ukládána přečerpáváním vody ze spodního zásobníku vody do horního. Naopak při nedostatku elektrické energie je voda vypouštěna přes turbínu do spodního zásobníku.
- **Stlačený vzduch** – technologie je založena na využití stlačeného vzduchu (CAES – Compressed Air Energy Storage). Při akumulaci elektrické energie je vzduch pomocí kompresu vtlačěn do zásobníku. Při nedostatku elektrické energie je vzduch expandován na turbíně a je vyráběna elektrická energie.
- **Elektrochemické články** – tento proces je založen na ukládání elektrické energie ve formě chemické energie. Při nabíjení a vybíjení probíhají v článku oxidačně – redukční reakce.
- **Setrvačníky** – technologie je založena na přeměně elektrické energie na kinetickou. Při ukládání elektrické energie je setrvačnick zrychlován elektrickým motorem. Elektrická energie je následně získávána z generátoru, který je poháněn setrvačnickem.
- **Superkondenzátory** – tento proces je založena na podobném principu jako v případě elektrochemických článků, nicméně elektrická energie je uložena v elektrostatickém poli mezi dvěma elektrodami kondenzátoru.
- **Supravodivé indukční akumulátory** – technologie je založena na principu ukládání elektrické energie v magnetickém poli, které je vytvořeno stejnosměrným proudem v supravodivé cívce, ponořené do kapalného helia. [S29]

Účinnosti jednotlivých systémů ukládání elektrické energie je uvedeno v následující tabulce.

Tab. 15. Účinnost systémů ukládání a zpětného získání elektrické energie [S29]

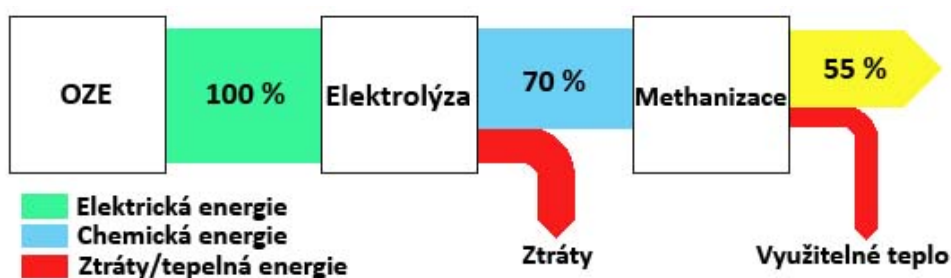
System	Účinnost [%]
Přečerpávací vodní elektrárny	50 - 85
Stlačený vzduch	27 - 70
Elektrochemické články	75 - 95
Setrvačníky	90 - 95
Supravodivé indukční akumulátory	95
Superkondenzátory	95
Power – to – Gas (vodík)	20 – 35
Power - to - Gas (methan)	15 – 20

Účinnost přeměny elektrické energie na chemickou energii v rámci technologie Power - to – Gas lze vyjádřit rovnicí:

$$\eta = \frac{n_{CH_4} \cdot H_{iCH_4}}{\frac{n_{H_2} \cdot H_{iH_2}}{\eta_{el}}} = \frac{1 \cdot 802,3}{\frac{4 \cdot 241}{0,7}} = 58,3\%, \quad (81)$$

kde n_{CH_4} je počet molů methanu [-], n_{H_2} je počet molů vodíku [-], η_{el} je účinnost elektrolýzy vody [-], H_{iCH_4} je výhřevnost methanu (20 °C; 101 325 Pa) [kJ/mol], H_{iH_2} je výhřevnost vodíku (20 °C; 101 325 Pa) [kJ/mol]. Výpočet je proveden za předpokladu 70 % elektrické účinnosti elektrolýzy a 100 % konverze oxidu uhličitého.

Účinnost technologie lze popsat i Sankyeho diagramem, viz obrázek 35. Předpokladem je 70% účinnost výroby vodíku pomocí alkalické nebo PEM elektrolýzy při přetlaku 2,5 MPa. Dále methanizační reaktor pracující při přetlaku 2 MPa s účinností 78 % (maximální chemická účinnost). Součástí je i předpoklad, že oxid uhličitý je již stlačen na přetlak 2 MPa pro následnou methanizační reakci (to způsobuje ztrátu celkové účinnosti 2 %). [105]



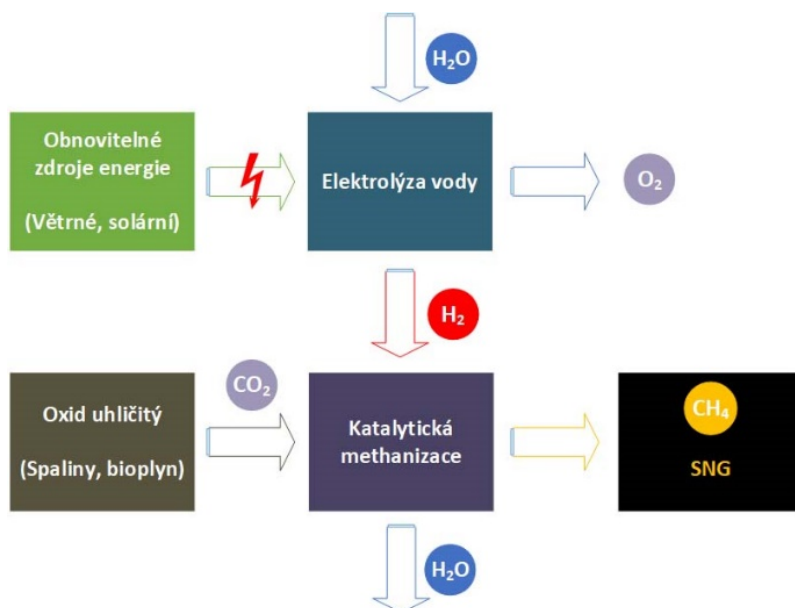
Obr. 35. Účinnost přeměny elektrické energie v technologii Power – to – Gas [105]

Účinnost procesu lze zvýšit využitím tepla, které vzniká během procesu methanizace nebo při chlazení produkčního plynu vystupujícího z methanizačního reaktoru. Toto teplo může být například využito pro výrobu páry pro následnou výrobu elektrické energie. Dále je možné vyrobenou páru využít jako surovinu pro vysokoteplotní elektrolýzu (SOEC). Z elektrolýzy vody vzniká poměrně velké množství kyslíku (přibližně 8 kg kyslíku/1 kg vodíku). V případě

celého methanizačního procesu je to přibližně 2 m^3 kyslíku/ 1 m^3 methanu. Doposud neexistuje efektivní využití takového množství kyslíku, nicméně kyslík lze využít např. pro odstranění sulfanu z bioplynu při anaerobní fermentaci, při tavení skla, při zplyňovacích procesech, při procesu oxyfuel, atd.

Technologie Power – to – Gas probíhá ve dvou fázích, viz obrázek 36. V první fázi probíhá výroba vodíku např. z přebytků elektrické energie z OZE. V této fázi může být vodík konečným produktem a může být využitý pro akumulaci elektrické energie, tato technologie se označuje Power – to – Hydrogen. Také může být vodík smíchán s methanem, tato směs se označuje jako hythane. Dále může být vodík použit pro pohon motorových vozidel. [S30]

V první fázi také probíhá získávání oxidu uhličitého např. ze spalin fosilních elektráren. Oxid uhličitý lze využít jako tzv. nosič energie. Nutná je ovšem separace oxidu uhličitého ze spalin bez obsahu siřných látek, neboť výroba syntetického zemního plynu probíhá převážně katalytickým reformingem a např. oxid siřčitý působí na katalyzátor jako katalytický jed. Oxid uhličitý jako vstupní surovina pro technologii výroby syntetického zemního plynu lze získat i pomocí technologií CCS (Carbon Capture and Storage), kde jsou z něho již odstraněny nečistoty, které mohou negativně působit na technologickou výrobu syntetického zemního plynu.



Obr. 36. Schéma technologie Power – to – Gas [S12]

V druhé fázi technologie Power – to – Gas probíhá katalytická methanizace. Při tomto procesu dochází ke katalytické hydrogenaci oxidu uhličitého na metan a vodu. Takto vyrobený plyn se označuje jako syntetický zemní nebo náhradní plyn (SNG – Synthetic/Substitute Natural Gas). SNG může být po jeho kompresi vtláčen do distribuční nebo přepravní soustavy, popř. podzemních zásobníků plynu. Při vtláčení do plynárenské soustavy je potřeba takto vyrobený plyn vysušit a upravit koncentraci vodíku, tak aby plyn splňoval požadavky na kvalitu podle řádu provozovatele distribuční/přepravní soustavy, popř. TPG 902 02 (změna 2), viz tabulky 16 a 17. Dále je možné vyrobený SNG využít pro pohon motorových vozidel jako CNG (Compressed Natural Gas).

Tab. 16. Kvalitativní požadavky na přírodní zemní plyny a biomethan podle TPG 902 02 [106]

Parametr	Jednotka	Hodnota			
		Přepravní soustava	Přepravní soustava - biomethan	Distribuční soustava	Distribuční soustava - biomethan
Obsah methanu	% mol.	min. 85	min. 95	min. 85	min. 95
Obsah vody (T_{rb})	°C	max. -7 °C při provozním tlaku 4 MPa			
Obsah uhlovodíků (T_{uh})	°C	max. 0 °C při provozním tlaku	max. 0 °C při provozním tlaku	nejvýše 2 °C pod teplotou zeminy při provozním tlaku	max. 0 °C při provozním tlaku
Obsah ethanu	% mol.	max. 7	max. 3	max. 7	max. 3
Obsah propanu	% mol.	max. 3	max. 3	max. 4	max. 3
Obsah sumy butanů	% mol.	max. 2	max. 1	max. 4	max. 1
Obsah sumy pentanů a vyšších uhlovodíků	% mol.	max. 5	max. 0,5	max. 3,5	max. 0,5
Obsah kyslíku	% mol.	max. 0,02	max. 0,02	max. 0,5	max. 0,5
Obsah oxidu uhličitého	% mol.	max. 3	max. 3	max. 5	max. 5
Obsah dusíku	% mol.	max. 5	max. 2	max. 10	max. 2
Obsah vodíku	% mol.	-	max. 0,01	-	max. 0,1
Obsah inertů (N_2+CO_2)	% mol.	max. 8	-	max. 10	-
Celkový obsah síry (bez odorantů)	mg.m ⁻³	max. 30			
Obsah merkaptanové síry (bez odorantů)	mg.m ⁻³	max. 5	-	max. 5	-
Obsah sulfanu (bez odorantů)	mg.m ⁻³	max. 6	max. 5	max. 6	max. 5
Obsah amoniaku	mg.m ⁻³	-	max. 3	-	max. 3
Obsah halogenů	mg.m ⁻³	-	max. 1,5	-	max. 1,5
Obsah organických sloučenin křemíku	mg.m ⁻³	-	max. 5	-	max. 5
Mlha, prach, kondenzáty	-	nepřítomny	-	nepřítomny	-
Velikost pevných částic/prach, rez	μm	-	max. 3	-	max. 3
Škodlivé živé mikroorganismy	-	-	nepřítomny	-	nepřítomny
Vybrané těkavé aromatické uhlovodíky - benzen, xylén, toluen, ethylbenzen	mg.m ⁻³	-	max. 10	-	max. 10

Tab. 17. Požadavky na charakteristické veličiny spalování [106]

Veličina	Jednotka	Rozsah
Wobbeho číslo	kWh.m ⁻³	12,7 - 14,5
	MJ.m ⁻³	45,7 - 52,2
Spalné teplo	kWh.m ⁻³	9,4 - 11,8
	MJ.m ⁻³	33,8 - 42,5
Výhřevnost	kWh.m ⁻³	8,4 - 10,6
	MJ.m ⁻³	30,4 - 38,4
Relativní hustota	-	0,56 - 0,7

*Teplota 15 °C; 101 325 Pa a referenční hodnota spalování 15 °C

V případě vtláčení syntetického zemního plynu do potrubní soustavy se zemním plynem může mít obsažený vodík v SNG různé vlivy na plynárenskou infrastrukturu nebo na následné využití plynu. Tyto vlivy jsou popsány v následujících bodech:

- *Vliv na vlastnosti plynu.* Wobbeho číslo a spalné teplo. S rostoucím množstvím vodíku v zemním plynu se snižuje Wobbeho číslo i spalné teplo. Maximální možný objemový zlomek vodíku v plynu je přibližně 15 %. Při tomto množství nedochází k zásadní změně hodnoty Wobbeho čísla.
- *Vliv na plynárenské zařízení.* Zejména na těsnění a měřicí systémy. Obsah vodíku nemá zásadní vliv na ocelové a plastové potrubí, nicméně může mít vliv na těsnění (difúze) nebo měřicí systémy.
- *Vliv na dopravní kapacitu.* Spalné teplo (MJ/m³) vodíku je třikrát nižší než methanu. Z toho vyplývá, že při stejném objemovém průtoku vodíku dojde k trojnásobnému snížení energetického toku. Deset procent vodíku v zemním plynu vede ke snížení přepravní kapacity o 5 – 6 %. Nicméně je třeba poznamenat, že plné dopravní kapacity plynovodů jsou využívány jen několik dní v roce. Pro přepravu stejného energetického množství musí být proto přepravován vyšší objem plynu. To vede k vyšším tlakovým ztrátám a následně k vyššímu výkonu kompresorů v kompresních stanicích. Rovněž může směs methanu s vodíkem u již instalovaných kompresorů způsobovat provozní problémy.
- *Vliv na spotřebu u konečných zákazníků.* Spotřebiče na zemní plyn v domácnostech a u maloodběratelů mohou zpravidla spalovat zemní plyn s příměsí vodíku až do objemového zlomku 15 %. V případě vyššího množství je třeba nahradit hořáky ve spotřebičích z důvodu vyšších spalovacích rychlostí. V případě spalování zemního plynu s příměsí vodíku na plynových turbínách většina výrobců omezuje objemový zlomek vodíku na 1 – 2 %, nicméně laboratorní testování prokázalo možnost spalování s objemovým zlomkem vodíku, až do 14 %. Podobné hodnoty platí i pro plynové motory.
- *Vliv na automobily využívající CNG.* Se zvyšujícím se množstvím vodíku v zemním plynu se snižuje methanové číslo. Deset procent vodíku v zemním plynu vede ke snížení methanového čísla o hodnoty v rozmezí 5 – 7. Nicméně zatím neexistuje dostatek

experimentálních měření pro posouzení dlouhodobého vlivu obsahu vodíku v zemním plynu na ocelové zásobníky u automobilů nebo čerpacích stanic.

- *Vliv na podzemní zásobníky.* V této oblasti probíhá intenzivní výzkum, který se hlavně soustřeďuje na ložiskové podzemní zásobníky (přírodní ložiska zemního plynu a ropy). Výzkum je zaměřen na mikrobiologické reakce v zásobníku, promíchávání plynu a na obecné dopady na geochemické podmínky. [107]

5 Závěr

Habilitační práce je zaměřena na problematiku výroby syntetického zemního plynu katalytickou hydrogenací oxidu uhličitého Sabatierovou reakcí. Tato reakce je známa více než 100 let. Průmyslového uplatnění při výrobě syntetického zemního plynu se však dočkala až nyní, a to v souvislosti s využitím přebytků elektrické energie k výrobě vodíku. Technologie výroby syntetického zemního plynu se označuje Power – to – Gas. Poprvé byla vyvíjena ve Spolkové republice Německo na výzkumných a pilotních jednotkách ve Frankfurtu nad Mohanem nebo ve Wertle. Lze očekávat, že podobný vývoj této technologie nastane v brzké budoucnosti i v České republice, kdy při výrobě syntetického zemního plynu bude převládat katalytická methanizace, tedy hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem na methan a vodu.

Výzkum prováděný v této oblasti v posledních letech na našem pracovišti prokázal vysokou účinnost katalytické reakce vodíku a oxidu uhličitého na methan s použitím niklových katalyzátorů. Tyto katalyzátory jsou velmi aktivní již při nízkých teplotách, vykazují však vysokou citlivost na sloučeniny síry. Proto jsou vyvíjeny a testovány katalyzátory na bázi jiných kovů (například molybdenu nebo kobaltu), které mají nižší katalytickou aktivitu, avšak i nižší citlivost na sloučeniny síry. Předpokládá se, že oxid uhličitý používaný k výrobě syntetického zemního plynu bude pocházet především z fosilních paliv a bude tedy obsahovat oxidy síry.

Pro implementaci technologie Power – to – gas do průmyslové praxe bude potřeba zejména vyřešit problematiku získávání vodíku z přebytků elektrické energie vyráběné z obnovitelných zdrojů energie, tak aby byly zvolené technologie ekonomicky konkurenceschopné. Také bude potřeba vyřešit problematiku získávání oxidu uhličitého ze spalin fosilních zdrojů, tedy problém odstranění oxidu siřičitého na velmi nízké koncentrace a následnou návaznost na technologii Power – to – Gas.

Dále bude nutné studium problematiky katalytické methanizace oxidu uhličitého vodíkem. V současné době se stále testují nové typy katalyzátorů, nosičů a technologických postupů, které vykazují vyšší účinnost konverze na methan. Z pohledu zvyšování celkové účinnosti technologie je zajímavý výzkum v oblasti katalytické methanizace za velmi nízkých přetlaků. Součástí výzkumu katalytické methanizace bude i výzkum vlivu zbytkového oxidu siřičitého v separovaném oxidu uhličitém ze spalin na katalytickou aktivitu katalyzátorů a následné testování katalyzátoru s vyšší odolností vůči sirným sloučeninám.

Pro možnost vtlačení syntetického zemního plynu do plynárenské potrubní soustavy bude třeba upravit legislativu v ČR. V současných technických předpisech nejsou řešeny požadavky na kvalitativní parametry pro jeho vtlačení do přepravní ani distribuční plynárenské soustavy. Zde lze ovšem očekávat poměrně přísný postoj k obsahu vodíku v syntetickém zemním plynu. Tento předpoklad vychází z vyhlášky č. 459/2012 Sb. Ministerstva průmyslu a obchodu, která v případě bioplynu povoluje maximální molární zlomek vodíku v biomethanu 0,01 pro přepravní soustavu a 0,1 pro distribuční soustavu. Proto bude potřeba v blízké budoucnosti studovat problematiku separace vodíku ze syntetického zemního plynu.

Tyto problematiky budou i nadále naplňovat mé vědecko-výzkumné činnosti na Ústavu plynů a pevných paliv a ochrany ovzduší.

6 Seznam použité literatury

1. Mills, G. A.; Steffgen, F. W. Catalytic methanation. *Catalysis Reviews* **1974**, *8*, 159–210.
2. Sabatier, P.; Senders, J. B. Nouvelles synthèses du méthane. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **1902**, *134*, 514–516.
3. Eckle, S.; Anfang, H. G.; Behm, R. J. Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO₂ over supported Ru catalysts in H₂-rich reformat gases. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 1361–1367.
4. Borgschulte, A.; a kol. Sorption enhanced CO₂ methanation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 9620–9625.
5. Takanabe, K.; a kol. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.* **2005**, *232*, 268–275.
6. Sharma, S.; a kol. CO₂ methanation on Ru-doped ceria. *J. Catal.* **2011**, *278*, 297–309.
7. Karelavic, A.; Ruiz, P. CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism. *Appl. Catal., B* **2012**, *113*, 237–249.
8. Zamani, A. H.; Ali, R.; Bakar, W. A. The investigation of Ru/Mn/Cu–Al₂O₃ oxide catalysts for CO₂/H₂ methanation in natural gas. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2014**, *45*, 143–152.
9. Rönsch, S.; a kol. Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel* **2016**, *166*, 276–296.
10. Marwood, M.; Doepper, R.; Renken, A. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Appl. Catal., A* **1997**, *151*, 223–246.
11. Choe, S. J.; a kol. Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface ASED-MO Study. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1682–1688.
12. Jacquemin, M.; Beuls, A.; Ruiz, P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catal. Today* **2010**, *157*, 462–466.
13. Wei, W.; Jinlong, G. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2010**, *5*, 2–10.
14. Weatherbee, G. G.; Bartholomew, C. H. Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals: VII. Kinetics and Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Nickel. *J. Catal.* **1982**, *77*, 460–472.
15. Watwe, R. M.; a kol. Theoretical Studies of Stability and Reactivity of CH_x Species on Ni(111). *J. Catal.* **2000**, *189*, 16–30.
16. Solymosi, F.; Erdöhelyi, A.; Kocis, M. Methanation of CO₂ on supported Ru catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, *77*, 1003–1012.
17. Solymosi, F.; Erdöhelyi, A.; Bánsági, T. Methanation of CO₂ on supported rhodium catalyst. *J. Catal.* **1981**, *68*, 371–382.

18. Vlasenko, V. M.; Yuzefovich, G. E. Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Oxides of Carbon to Methane. *Russian Chemical Reviews* **1969**, 38, 728–739.
19. Aziz, M. A. A.; a kol. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Appl. Catal., B* **2014**, 147, 359–368.
20. Aziz, M. A. A.; a kol. Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Appl. Catal., A* **2014**, 468, 115–122.
21. Park, J. N.; McFarland, E. W. A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. *J. Catal.* **2009**, 266, 92–97.
22. Schaaf, T.; a kol. Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society* **2014**, 4, 1–14.
23. Gao, J.; a kol. A thermodynamics analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances* **2012**, 2, 2358–2368.
24. Abe, T.; a kol. CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2, 315–321.
25. Du, G.; et al. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalyst: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction. *J. Catal.* **2007**, 249, 370–379.
26. Beuls, A.; a kol. Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal., B* **2012**, 113–114, 2–10.
27. Sahebdehfar, S.; Ravanchi, M. T. Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2015**, 134, 14–22.
28. Moulijn, J. A.; Diepen, A. E.; Kapteijn, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?. *Appl. Catal., A* **2001**, 212, 3–16.
29. Haynes, W. M.; a kol., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, 2014.
30. Ross, J. R. H. *Heterogenous Catalyst: Fundamentals and Applications*; Elsevier: Oxford, 2012.
31. Knozinger, J. *Preparation of Solid Catalysts*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
32. Moulijn, J. A., Ed. *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*; Elsevier: Amsterdam, 2012.
33. Pietrikova, A.; Búgel, M.; Buršák, M. Spôsob výroby silikagelu zo serpentinitu. *Acta Metallurgica Slovaca* **2005**, 11, 152–160.
34. Joshi, S. S., Ranade, V. V., Eds. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*; Elsevier: Amsterdam, 2016.
35. Karge, H. G., Weitkamp, J., Eds. *Molecular Sieves Science and Technology*; Springer: Berlin, 1998.
36. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., Eds. *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Marcel Dekker: New York, 2005.
37. Mayerova, J. Heterogenní katalyzátory pro acylační reakce. *Chem. Listy* **2006**, 100, 790–797.

38. Kato, M.; Nishido, H. Simulation of ^{29}Si MAS NMR spectra and modeling of aluminum ordering in the zeolites with PHI type framework. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *61*, 261–271.
39. Corma, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298–312.
40. Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2003.
41. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*; Wiley: New York, 1974.
42. Kouwenhoven, H. W.; Kroes, B. Preparation of zeolitic catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 497–529.
43. Maciver, D. S.; Tobin, H. H.; Barth, R. T. Catalytic Aluminas I. Surface Chemistry of Eta and Gamma Alumina. *J. Catal.* **1963**, *2*, 485–497.
44. Parida, K. M.; Amaresh, C. P.; Das, J.; Sahu, N. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma - alumina by control precipitation method. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 244–248.
45. Mercera, P. D. L.; a kol. Zirkonia as a Support for catalyst: Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air. *Applied Catalysis* **1990**, *57*, 127–148.
46. Yamaguchi, T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support. *Catal. Today* **1994**, *20*, 199–218.
47. Liu, J.; a kol. Controlling the formation of $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ in alkali fusion process for zirconium oxychloride production. *Advanced Powder Technology* **2016**, *27*, 1–8.
48. Betta, R. A. D.; Piken, A. G.; Shelef, M. Heterogenous Methanation: Stead-State Rate of CO Hydrogenation on Supported Ruthenium, Nickel and Rhenium. *J. Catal.* **1975**, *40*, 173–183.
49. Kowalczyk, Z.; a kol. Supported ruthenium catalyst for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H_2 ratios. *Appl. Catal., A* **2008**, *342*, 35–39.
50. Le, T. A.; Kim, M. S.; Lee, S. H.; Park, E. D. CO and CO_2 Methanation Over Supported Cobalt Catalysts. *Top. Catal.* **2017**, 1–7.
51. Palmer, R. L.; Vroom, D. A. Mass-Spectrometric Measurements of Enhanced Methanation Activity over Cobalt and Nickel Foils. *J. Catal.* **1977**, *50*, 244–251.
52. Saito, M.; Anderson, R. B. The Activity of Several Molybdenum Compounds for the Methanation of CO_2 . *J. Catal.* **1981**, *67*, 296–302.
53. Li, Z.; a kol. Kinetics of sulfur-resistant methanation over supported molybdenum-based catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2016**, *68*, 239–245.
54. Lu, H.; a kol. Mesoporous zirconia-modified clays supported nickel catalysts for CO and CO_2 methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (33), 18894–18907.
55. Schmal, M. *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*; Springer: Rio de Janeiro, 2016.
56. Regalbuto, J., Ed. *Catalyst Preparation Science and Engineering*; CRC Press: Boca Raton, 2007.
57. Qui, S.; a kol. A simple method to prepare highly active and dispersed Ni/MCM-41 catalyst by co-impregnation. *Catalysis Communications* **2013**, *42*, 73–76.

58. Richardson, J. T.; Twigg, M. V. Reduction of impregnated NiO/ α -Al₂O₃ Association of Al³⁺ ions with NiO. *Applied General A: General* **1998**, 167, 57–64.
59. Wang, X.; Zhao, B.; Jiang, D.; Xie, Y. Monolayer dispersion of MoO₃, NiO and their precursors on γ -Al₂O₃. *Applied General A: General* **1999**, 188, 201–209.
60. Farrag, M. Monodisperse and polydisperse platinum nanoclusters supported over TiO₂ anatase as catalysts for catalytic oxidation of styrene. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2016**, 413, 67–76.
61. Xu, J.; a kol. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34 (16), 6646–6654.
62. Takanabe, K.; Nagaoka, K.; Nariai, K.; Aika, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.* **2005**, 232 (2), 268–275.
63. Chen, L.; Zhu, Q.; Wu, R. Effect of Co–Ni ratio on the activity and stability of Co–Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy-CO₂ reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36 (3), 2128–2136.
64. Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2015.
65. Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
66. Oudar, J., Wise, H., Eds. *Deactivation and Poisoning of Catalysts*; Marcel Dekker: New York, 1985.
67. Butt, J. B.; Petersen, E. E. *Activation, Deactivation, and Poisoning of Catalysts*; Academic Press: California, 1988.
68. Feng, J.; a kol. Effect of sulfurecarbon interaction on sulfur poisoning of Ni/Al₂O₃ catalysts for hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 6727–6737.
69. Liu, L.; Wang, Y.; Fu, W. Highly selective detection of sulfide through poisoning silver nanoparticle catalysts. *Sens. Actuators, B* **2017**, 247, 414–420.
70. Liu, Z.; Wu, D.; Xing, Y.; Guo, X.; Fang, S. Effect of in-situ sulfur poisoning on zinc-containing spinel-supported cobalt CO hydrogenation catalyst. *Appl. Catal., A* **2016**, 514, 164–172.
71. Gremminger, A.; a kol. Sulfur poisoning and regeneration of bimetallic Pd–Pt methane oxidation catalysts. *Appl. Catal., B* **2017**, 218, 833–843.
72. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal., A* **2001**, 212, 17–60.
73. Forzatti, P.; Leitti, L. Catalyst deactivation. *Catal. Today* **1999**, 52, 165–181.
74. Bartholomew, C. H. Carbon deposition in steam reforming and methanation. *Catalysis Reviews* **1982**, 24 (1), 67–112.
75. Trimm, D. L. The formation and removal of coke from nickel catalyst. *Catalyst Reviews* **1999**, 52, 165–181.
76. Nielsen, R. J.; Trimm, D. L. Mechanism of carbon formation on nickel-containing catalysts. *J. Catal.* **1977**, 48, 155–165.

77. Nielsen, R. J.; Pedersen, K.; Sehested, J. High temperature methanation Sintering and structure sensitivity. *Appl. Catal., A* **2007**, *330*, 134–138.
78. Nguyen, T. T. M.; Wissing, L.; Skjøth-Rasmussen, M. S. High temperature methanation: Catalyst considerations. *Catal. Today* **2007**, *330*, 134–138.
79. Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A., Eds. *Synthetic natural gas from coal, dry biomass, and power-to-gas applications*; Wiley: Hoboken, 2016.
80. Miltner, M.; Makaruk, A.; Harasek, M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *161*, 1329–1337.
81. Zhou, K.; Chaemchuen, S.; Verpoort, F. Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *79*, 1414–1441.
82. Palmová, I.; Schöngut, J. Perspektivy výroby a využití vodíku. *Chem. Listy* **2004**, *98*, 205–210.
83. Veras, T. S.; a kol. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 2018–2033.
84. Aziz, M. A. A.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Saad, M. W. A. CO₂ methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies. *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 757–764.
85. Bai, X.; Wang, S.; Sun, T.; Wang, S. The sintering of Ni/Al₂O₃ methanation catalyst for substitute natural gas production. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis* **2014**, *112*, 437–451.
86. Gupta, R. B., Ed. *Hydrogen fuel: Production, transport and storage*; CRC Press: Boca Raton, 2009.
87. Stegmann, R.; Franzius, V.; Ham, R. K. Deponiegasnutzung in den U.S.A.—Eindrücke und Erfahrungen einer Informationsreise. *Müll und Abfall* **1982**, *1*, 13–22.
88. Symons, G. E.; Buswell, A. M. The Methane Fermentation of Carbohydrates. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *5* (55), 2028–2036.
89. Etter, T.; a kol. Aluminium carbide formation in interpenetrating graphite/aluminium composites. *Mater. Sci. Eng., A* **2007**, *448*, 1–6.
90. David, E.; Kopac, J. Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *30*, 501–509.
91. Cordoba, P. Partitioning and speciation of selenium in wet limestone flue gas desulphurisation systems: A review. *Fuel* **2017**, *202*, 184–195.
92. Zheng, Y.; Kiil, S.; Johnson, J. E.; Zhong, Q. Use of spray dry absorption product in wet flue gas desulphurisation plants: pilot-scale experiments. *Fuel* **2002**, *81*, 1899–1905.
93. Nygaard, H. G.; a kol. Full-scale measurements of SO₂ gas phase concentrations and slurry compositions in a wet flue gas desulphurisation spray absorber. *Fuel* **2004**, *83*, 1151–1164.
94. Galos, K. A.; Smakowski, T. S.; Szlugaj, J. Flue-gas desulphurisation products from Polish coal-fired power-plants. *Applied Energy* **2003**, *75*, 257–265.

95. Suyadal, Y.; Erol, M.; Oguz, H. Deactivation model for dry desulphurization of simulated flue gas with calcined limestone in a fluidized-bed reactor. *Fuel* **2005**, *84*, 1705–1712.
96. Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. 415/2012 Sb.
97. Jia, L. Y.; et al. New routes for complete regeneration of coked zeolite. *Appl. Catal., B* **2017**, *219*, 82–91.
98. Richter, E.; Knoblauch, K.; Jüntgen, H. Mechanisms and kinetics of SO₂ adsorption and NO_x reduction on active coke. *Gas Separation & Purification* **1987**, *1*, 35–43.
99. Jastrzab, K. Properties of activated cokes used for flue gas treatment in industrial waste incineration plants. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *101*, 16–22.
100. Gibbins, J.; Chalmers, H. Carbon capture and storage. *Energy Policy* **2008**, *36*, 4317–4322.
101. Goto, K.; Yogo, K.; Higashii, T. A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture. *Applied Energy* **2013**, *111*, 710–720.
102. Lecomte, F.; Broutin, P.; Lebas, E. *CO₂ Capture: Technologies to reduce greenhouse gas emissions*; Editions Technips: Paris, 2010.
103. Wang, M.; a kol. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89*, 1609–1624.
104. Yang, H.; a kol. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* **2008**, *20*, 14–47.
105. Götz, M.; a kol. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* **2016**, *85*, 1371–1390.
106. TPG 902 02 (Změna 2). *Jakost a zkoušení plynných paliv s vysokým obsahem metanu*. Praha: Český plynárenský svaz, 2015.
107. Lehner, M.; Tichler, R.; Steinmüller, H.; Koppe, M. *Power-to-Gas: Technology and business models*; Springer: Dordrecht, 2014.

7 Seznam separátů vybraných publikací přikládaných k habilitační práci

- S1. Baraj E., Ciahotný K., Hlinčík T., Šnajdrová V. Hydrogen production via water gas shift reaction on a nickel based catalyst. *Paliva* **2016**, 8 (4), 138-142.
- S2. Baraj, E., Vagaský, S., Hlinčík, T., Ciahotný, K., Tekáč, V. Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation. *Chem. Pap.* **2016**, 70 (4), 395–403.
- S3. Ciahotný K., Hlinčík T., Vagenknechtová A., Prokeš O. Adsorbents for the natural gas drying at CNG stations. *Acta Montanistica Slovaca* **2016**, 21 (4), 306 - 313.
- S4. Šnajdrová V., Hlinčík T., Jílková L., Vrbová V., Ciahotný K. Syntéza katalyzátorů pro methanizační reakci. *Paliva* **2017**, 9 (4), 99-104.
- S5. Šnajdrová V., Hlinčík T., Ciahotný K. A comparsion of catalyst aktivty for methanation reaction, *Environmental Technology and Innovations*, Ho Chi Minh City, 23. – 25. November 2016, str. 177 - 180.
- S6. Šnajdrová V., Hlinčík T., Ciahotný K., Polák L.: Pilot unit of carbon dioxide methanation using nickel-based catalyst, *Chem. Pap.* Přijato k publikování 20. 3. 2018.
- S7. Hlinčík T., Baraj E., Šnajdrová V., Ciahotný K., Tekáč V. Katalyzátor pro methanizaci vodíku, užitný vzor, U1 30 298, leden 31, 2017.
- S8. Baraj E., Šnajdrová V., Hlinčík T., Ciahotný K. The influence of sulphur dioxide on the methanation activity of a nickel based catalyst, *The IIER International Conference*, Brusel, 28. November 2015, str. 11 - 14.
- S9. Hlinčík T., Tenkrát D., Šnajdrová V., Baraj E. Katalytická methanizace bioplynu s použitím niklového katalyzátoru. *Paliva* **2017**, 9 (3), 95-98.
- S10. Hlinčík T., Ciahotný K., Tekáč V., Vagaský S., Baraj E. Přeměna vodíku a oxidu uhličitého na methan. *Paliva* **2015**, 7 (1), 7-12.
- S11. Hadrava, J., Vokatý, R., Hlincik, T., Tenkrat, D. Porovnání kvality vodíku z různých technologií výroby. *Paliva* **2013**, 5 (3), 79–83.
- S12. Šnajdrová V., Baraj E., Hlinčík T. Power – to – Gas. *Plyn* **2016**, 96 (2), 35-40.
- S13. Buryan, P., Hlinčík, T., Crha, P. Meze výbušnosti při vyprazdňování potrubí hořlavých látek plynnými směsmi. *Plyn* **2014**, 94 (3), 63–67.
- S14. Hlinčík T., Buryan P., Buryan Š. Prediction of flammability limits for gases from the decontamination evaporation-condensation proces of oil sludge. *Arabian Journal for Science and Engineering* **2018**, 43 (5), 2481-2489.
- S15. Hlinčík, T., Tenkrát, D. Materiál pro odstraňování zbytkové koncentrace kyslíku z vodíku, užitný vzor U1 27067, červen 16, 2014.
- S16. Tenkrát, D., Hlinčík T. Pasivní kombinovaný adsorbér pro čištění vodíku z elektrolýzy vody, patent, B6 305 917, 23. března, 2016.
- S17. Berka J., Hlinčík T., Víden I., Hudský T., Vít J. The design and utilization of a high-temperature helium loop and other facilities for the study of advanced gas-cooled reactors in the Czech Republic. *Progress in Nuclear Energy* **2015**, 85, 156-163.

- S18. Buryan, P., Hlincik, T. A new theory of the creation of biomethane from aluminium-containing inorganic wastes. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **2016**, 18 (2), 258–262.
- S19. Buryan, P., Hlinčík, T. Skládání uzávěrů alkoholických nápojů a tvorba skleníkových plynů. *Chem. Listy* **2016**, 110 (10), 703–707.
- S20. Buryan P., Hlinčík T. The landfilling of municipal solid waste materials containing aluminium and greenhouse gas emissions, *International Conference Air Protection 2016*, Štrbské Pleso, 21. -23. listopadu 2016, 62 - 71.
- S21. Hlincik T., Buryan P. Desulfurization of boiler flue gas by means of activated calcium oxide. *Fuel Processing Technology* **2013**, 111, 62-67.
- S22. Hlincik T., Buryan P. Evaluation of limestones for the purposes of desulphurisation during the fluid combustion of brown coal. *Fuel* **2013**, 104, 208-215.
- S23. Hlincik T., Buryan P. Use of technical lanoline from adjustment of sheep wool in desulfurization of fluidized-bed combustors. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 1475-1479.
- S24. Buryan P., Donát P., Hlinčík T. Odsiarczanie kotłůw fluidalnych, *Popioły z energetyki*, Zakopane, 21. – 24. října 2009, 115-125.
- S25. Prokeš O., Ciahotný K., Hlinčík T., Heschel W. Flue gas desulphurization and denitrification using activated coke. *Paliva* **2015**, 7 (1), 13-20.
- S26. Ciahotný K., Staf M., Hlinčík T., Vrbová V., Jílková L., Randáková S. Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva* **2015**, 7 (4), 84-90.
- S27. Staf M., Ciahotný K., Hlinčík T. Evaluation of natural limestones quarried in the Czech Republic in terms of their use in carbonate looping. *Acta Montanistica Slovaca* **2017**, 22 (2), 161-171.
- S28. Staf M., Ciahotný K., Tekáč V., Hlinčík T., Baraj E., Purkarová E., Miklová B. Janák M., Podzemná V. Continuous testing of carbonate loop in the fluidized bed unit with closed circulation. *Paliva* **2017**, 9 (2), 67-76.
- S29. Šnajdrová V., Hlinčík T., Ciahotný K. Účinnost různých systémů ukládání elektrické energie z obnovitelných zdrojů. *Paliva* **2017**, 9 (2), 60-66.
- S30. Šnajdrová V. Hlinčík T., Ciahotný K. Use of electricity from renewable energy sources for the production of synthetic natural gas, *ternational Forum-Contest of Young Researchers “Topical Issues of Rational Use of Natural Resources*, Saint Petersburg, 20. – 22. May 2016, 81-83.