

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

Fakulta technologie ochrany prostředí

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší



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

**Příloha habilitační práce
Separáty vybraných publikací**

Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D.

Praha, květen 2018

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. Skládkování 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 kotłów 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.

HYDROGEN PRODUCTION VIA WATER GAS SHIFT REACTION ON A NICKEL BASED CATALYST

Erlisa Baraj, Karel Cíahotný, Tomáš Hlinčík, Veronika Šnajdrová

*Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection,
University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6
e-mail: Erlisa.Baraj@vscht.cz*

In this paper the fundamentals of the water gas shift reaction (WGSR) were described. An overview of the most commonly used catalysts for industrial applications as well as catalysts that are being developed are discussed. The main focus of this work was to perform catalytic activity tests for the WGSR in a laboratory apparatus. The tested catalyst was a nickel-based catalyst. Tests were performed using feed gas consisting of 50 mole % carbon dioxide and the balance nitrogen. Catalytic tests proved that the selected nickel-based catalyst was active for the WGSR. However, it was observed that methanation side reaction also took place.

Keywords: WGS; catalyst; hydrogen; carbon monoxide; nickel

Received 7. 11. 2016, accepted 14. 12. 2016

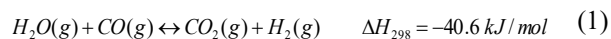
1. Introduction

The water gas shift reaction (WGSR) was discovered in 1780 by the Italian scientist Felice Fontana [1]. In the first published reports the process was described as a way of obtaining clean hydrogen from hydrogen containing gas contaminated with carbon monoxide and hydrocarbons. The gas mixture and excess steam were lead over pumice stone impregnated with nickel or cobalt at temperatures between 350 and 450 °C [2]. However, WGSR found its first industrial application only in 1913 as part of the Haber-Bosch process of ammonia manufacture. After several attempts to obtain clean H₂, including water electrolysis, it was soon realized that the most economically feasible process on such a large scale as ammonia production was the WGSR [3]. The process was perfected in 1915 by converting CO to CO₂ with steam over iron-chromium catalysts. Carbon dioxide was removed from the gas mixture via scrubbing [4].

Hydrogen demand is increasing and is expected to continue rising in its use as a fuel or as feedstock for the chemical and petrochemical industry. The most notable uses of hydrogen are ammonia production (and subsequent fertilizers production) and the processing of crude oil into fuels and high quality chemical products. Additionally, hydrogen is extensively used in metal and glass industry, electronic and food industry [5]. Nowadays hydrogen is becoming an interesting energy carrier as fuel and eventually as a possible substitute in the future to fossil fuels. Currently, can be observed increasing interest in the utilization of hydrogen for fuel cell applications. Moreover it is also anticipated that renewed interest in the Fischer-Tropsch technology will further enhance the demand for hydrogen. Therefore it is crucial to expand current hydrogen production capacity [6].

1.1. Fundamentals of the water gas shift reaction

The WGSR is a reversible exothermic reaction between carbon monoxide and water steam to from carbon dioxide and hydrogen, as depicted in Eq. (1) [7].



The WGS reaction is a catalytic, equilibrium controlled chemical reaction. Since WGSR proceeds without change in the number of moles, pressure does not affect equilibrium. However, up to the equilibrium moment total pressure can positively affect CO conversion since it increases the reaction rate [8].

Reaction equilibrium is mostly a function of temperature. Taking into consideration that WGSR is a mildly exothermic reaction, in order to increase H₂ production and reduce CO content the reaction should be conducted at lower temperatures. However, certain catalysts are not active at lower temperatures. Moreover, often to achieve the required reaction rate higher temperatures are required. Therefore, WGSR is conducted industrially in two stage catalytic converter. The first, high temperature (HT), stage operates at temperatures ranging from 320 to 450 °C. High temperatures favour fast CO conversion. The second stage, low temperature (LT), operates at temperatures ranging from 150 to 250 °C [8-11].

1.2. Catalysts for the water gas shift reaction

A variety of catalysts is capable to catalyze WGSR. The catalyst of choice can differ depending on reaction temperature. The WGSR is readily catalysed by both metal and metal oxides [11]. For industrial applications the WGSR catalysts are divided into two main classes: Fe-based and Cu-based used for HT and LT conversion, respectively [9].

The HT – WGSR is typically carried out using an iron oxide catalyst structurally promoted with chromium oxide. Typical catalyst used in industrial applications contain about 8 wt % Cr₂O₃ (chromia). The active phase of the catalyst is Fe₃O₄ (magnetite). The presence of chromia prolongs the catalysts effective lifetime by stabilizing the material and preventing sintering

[12, 13]. Except catalyst stabilization it is believed that chromia, to a lower extent than magnetite, can also catalyse the reaction [14].

The LT – WGSR enhances the process by allowing a higher CO conversion and yields in H₂ production. Industrially the catalyst used in this phase is a mixture of copper and zinc oxide. Quite often Al₂O₃ (alumina) serves as a support. The catalysts are unstable at high temperature conditions due to Cu sintering. Thus operation temperatures should not exceed 300 °C [15, 16].

Conventionally used catalysts have their advantages and disadvantages. For instance Fe-based catalysts have the advantage of being cheap and stable but the need of high temperatures is their major limitation. On the other hand, Cu-based catalysts have good activity at lower temperatures but are more susceptible to poisoning (due to the presence of sulphur and chlorine compounds) and operate in a limited temperature range due to sintering [6, 8]. Therefore research on catalysts that have higher activity at lower temperatures and improved stability is crucial. Various metals such as cobalt, molybdenum, gold, platinum, rhodium and palladium are being tested [17–22].

In recent years, Au and Pt-based catalysts have received extended attention since they show very high activity at low temperatures and potential stability in oxidizing atmospheres [9]. It is still difficult to establish which metal shows better catalytic activity since most available data are presented for very specific experimental conditions. Platinum based catalysts have received much attention and have been applied for single stage WGS reaction. The support plays an important role especially in single stage WGS. Some of the most commonly used supports for Pt-based catalysts are ceria and zirconia [21, 23]. However it has been pointed out that a well prepared and properly activated Au based catalyst can be at least as active as a Pt-based catalyst [24].

Except having good activity catalysts should also be financially feasible. Nickel is one of the most widely used metals as catalyst since it has a high surface area and is relatively cheap [25]. Taking into account costs and also the need to develop new catalysts that operate at intermediate temperatures nickel based catalysts have been receiving attention [26, 27]. Moreover in bimetallic catalysts the presence of nickel has positively affected catalyst activity in the temperature range 100 to 240 °C [28].

2. Experimental

2.1. Laboratory apparatus for catalytic activity measurements

A commercial nickel based catalyst was tested in a laboratory apparatus set up in UCT Prague designed to work at temperatures up to 500 °C, pressure up to 8 MPa. For WGSR catalyst testing a model gas mixture containing 50 mole % CO and 50 mole % N₂. The gas feed pressure ranging from 0.6 to 8 MPa was controlled via an electronic pressure regulator (Bronkhorst High-Tech B.V., Netherlands). Flow measurements and regulation

up to 10 l·min⁻¹ (100 kPa; 25 °C), were performed via a thermal mass flowmeter (Bronkhorst High-Tech B.V., Netherlands). Manometers were placed upstream and downstream a control needle valve. At all individual sections of the apparatus ball valves were situated that enabled rapid depressurization of the corresponding parts.

Gas feed preheating, in order to prepare for the WGSR, was carried out in a tubular preheater placed in an oven equipped with a temperature regulator CLARE 4.0 (Clasic CZ s.r.o., Czech Republic). The preheater was 80 cm long and had a diameter of 3.5 cm making for a total volume of 0.77 dm³. Distilled water, in order to obtain water vapour, was injected via a capillary in the preheater. The preheated gas mixture afterwards flowed to the WGSR reactor. The reactor was a 15 cm long tubular reactor, with a diameter of 3 cm, wall thickness of 4 mm making for a total volume of 106 ml. The reactor was wrapped with a heating wire and was situated inside two stainless steel protective tubes. One of the protective tubes was 18.5 cm long, had a diameter of 10.8 cm and wall thickness of 3 mm. The other protective tube was 18.5 cm long, had a diameter of 11.4 cm and wall thickness of 3 mm.

The produced gas was cooled in a pressure vessel of a total volume of 0.55 dm³ situated in a water bath F32ME (Julabo GmbH, Germany) set at -2 °C. Excess material condensed in the pressure vessel. In the final part of the apparatus, sampling of produced gas was performed. The scheme of laboratory apparatus is depicted in Fig. 1.

2.2. Catalytic activity measurement

In the reactor was placed 100 g of nickel based catalyst. Feed gas flow was set at approximately 8 l·min⁻¹ (100 kPa; 25 °C). During all experiments the whole apparatus was at pressure. Catalyst activity tests were performed for pressure 0.5, 2, 4 and 6 MPa. Initially the apparatus was heated at 470 °C using ultra clean N₂. Once the desired temperature was reached feed gas was switched to the model gas mixture consisting of 50 mole % CO and 50 mole % N₂. At this point apparatus pressure was regulated to the desired pressure (0.5, 2, 4 or 6 MPa). Once pressure was reached water was pumped into the preheater. Water flow was maintained constant at 3.5 l·min⁻¹. The WGSR took place at an initial temperature of 470 °C. Subsequently the reaction took place at gradually lower temperature until reaching 150 °C or zero CO conversion. Produced gas was sampled and analysed approximately every 20 °C. During every sampling interval, excess water condensate was pumped out from the pressure vessel.

2.3. Catalyst characterization

Elemental analysis was performed via X-ray fluorescence (XRF) on a Spectrometer ARL 9400 XP (Thermo Fischer Scientific Inc., USA). Data analysis via the software Winxrf, was carried out.

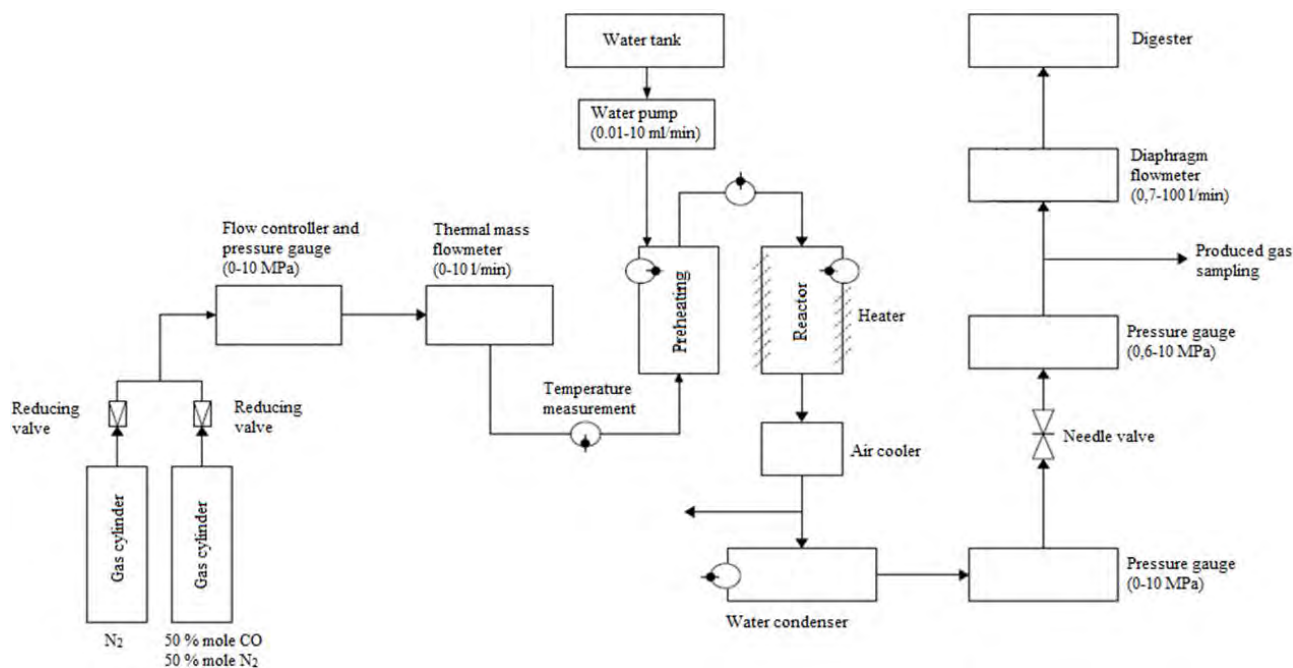


Fig. 1 Laboratory apparatus for the WGSR

Surface area and total pore volume were measured by N_2 adsorption and desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ using a COULTER SA3100 instrument (Beckman Coulter Inc. USA). Samples were degassed at 13 Pa and $150\text{ }^\circ\text{C}$. Surface area was determined based on BET (Brunauer–Emmett–Teller) isotherm measurement. Pore size distribution was calculated based on the BJH (Barrett–Joyner–Halenda) model.

2.4. Product analysis

Gaseous products were analysed via a gas chromatograph (GC) Agilent HP 6890 (Agilent Technologies, USA) coupled with a standard flame ionization detector (FID) and a standard thermal conductivity detector (TCD). The GC was fitted with two independent channels in order to make possible the analysis of both organic and inorganic gaseous products in the produced gas. The FID channel permitted the determination of the organic products while the TCD channel permitted the determination of the inorganic products. Since H_2 was one of the compounds of interest, He was chosen as mobile phase.

3. Results and discussions

3.1. Catalyst characterization

X-ray fluorescence

X-ray fluorescence analysis of the nickel based catalyst before tests showed that its major component was Ni. Catalyst support was SiO_2 . Nickel content in the catalyst was 74.07 wt % while SiO_2 content was 25.93 wt. %.

BET analysis and pore size distribution

Catalyst surface area based on BET analysis was $195.24\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Catalyst total pore volume was $0.3256\text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$. According to BET theory the adsorption isotherm was type II [29].

Gaseous product analysis

After GC-FID/TCD analysis of produced gas was established that the WGSR reaction took place in the presence of the nickel based catalyst. Thus the catalyst proved to be active for the WGSR under the described experimental conditions. However except hydrogen and carbon dioxide it was observed that a major component of the produced gas was methane at all applied pressures. The presence of methane indicated that the chosen nickel based catalyst had catalytic activity also for the methanation reaction. In Fig. 2 - Fig. 5 the produced gas compositions for each individual pressure are depicted.

The highest CO_2 content in produced gas, indicating the highest CO conversion rate, was 41.33 mole %. This CO_2 content was achieved under 4MPa pressure and temperature $433\text{ }^\circ\text{C}$ experimental conditions. However, the highest hydrogen content in the produced gas of 12.1 mole % was observed at 0.5 MPa pressure and temperature $485\text{ }^\circ\text{C}$. The highest methane content in the produced gas of over 12 mole % was observed at 4 MPa pressure and in the temperature range from 210 to $360\text{ }^\circ\text{C}$. Similar results were also observed for 6 MPa pressure in the temperature range from 260 to $360\text{ }^\circ\text{C}$.

From the acquired data it was confirmed that elevated pressure does not positively influence the WGSR.

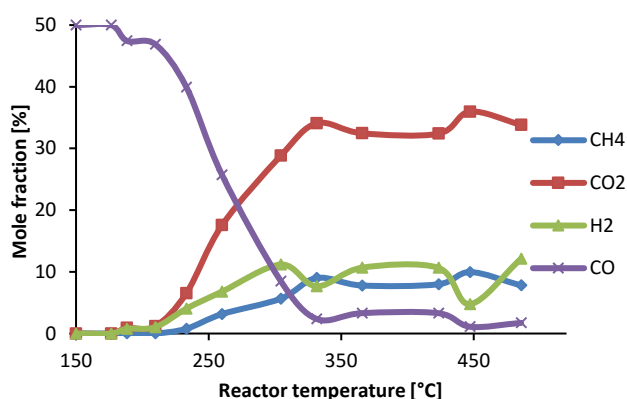


Fig. 2 Produced gas composition at pressure 0.5 MPa.

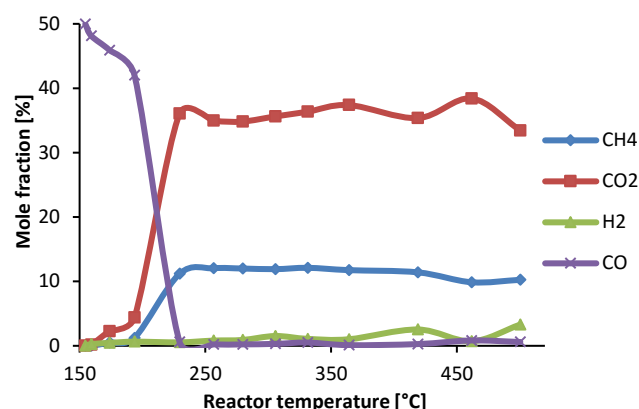


Fig. 5 Produced gas composition at pressure 6 MPa.

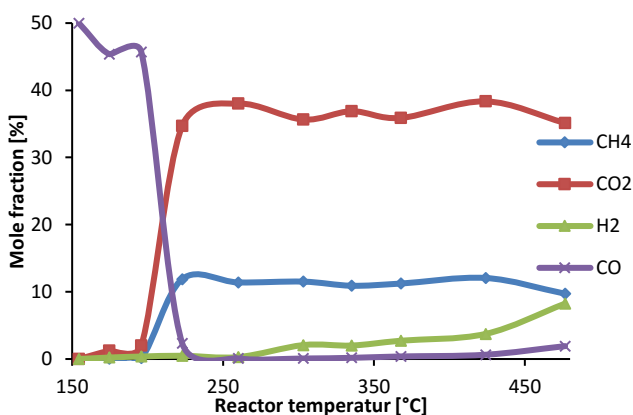


Fig. 3 Produced gas composition at pressure 2 MPa.

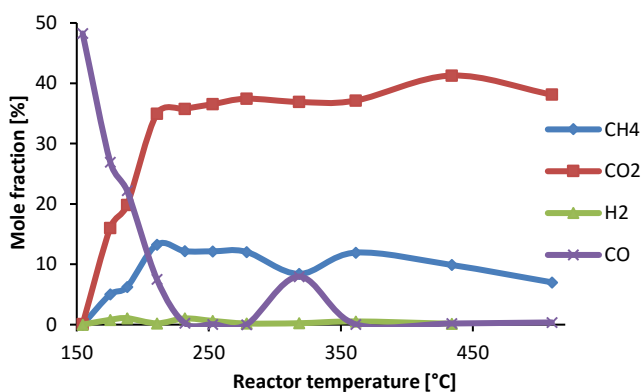


Fig. 4 Produced gas composition at pressure 4 MPa.

On the contrary low hydrogen content along with high methane content at elevated pressure indicated that higher pressure had a positive effect on the methanation reaction. The fact that produced gas composition at 4 and 6 MPa was quite similar indicates that after certain values pressure does no longer play a substantial role for neither WGSR nor methanation reaction.

4. Conclusions

The selected commercial nickel based catalyst proved to be active for the WGSR reaction under the applied laboratory experimental conditions. Experiments were performed using a model gas mixture consisting of 50 mole % CO and 50 mole % N₂. Tests were performed at 0.5, 2, 4 and 5 MPa pressure and in the temperature range 150 - 470 °C. During the course of the experiments it was observed that in the produced gas was also present methane indicating that the catalyst was active also for the methanation reaction.

The highest conversion rate of CO to CO₂ was 83 % and was reached at 4 MPa pressure and temperature 433 °C. The highest H₂ content of 12.1 mole % was at 0.5 MPa pressure and temperature 485 °C. The highest methane content in the produced gas of over 12 mole % was observed at 4 MPa pressure and in the temperature range from 210 to 360 °C. Similar results were also observed for 6 MPa pressure in the temperature range from 260 to 360 °C.

The acquired data indicated that the produced hydrogen via WGSR immediately reacts with either carbon monoxide or carbon dioxide to form methane. Taking into consideration that elevated pressure positively affects methanation it is only natural that the highest methane content in the produced gas was observed at pressure 4 and 6 MPa.

Acknowledgments

The present work was financially supported by TACR – Alfa Project TA04021005 “Nízkoemisní energetický systém se zachytem CO₂ před spalováním”.

5. References

1. Burns, D.T., G. Piccardi, and L. Sabbatini, Some people and places important in the history of analytical chemistry in Italy. *Microchimica Acta*, 2008. 160(1-2): p. 57-87.
2. Mond, L., Process of obtaining hydrogen gas. 1889, British Patent 12608.

3. Basile, A. and A. Iulianelli, *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. 2014: Elsevier Science.
4. Travis, A.S., et al., *Determinants in the Evolution of the European Chemical Industry, 1900–1939: New Technologies, Political Frameworks, Markets and Companies*. 2013: Springer Netherlands.
5. Ball, M., W. Weidorf, and U. Bünger, Hydrogen production, in *The Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges*, M. Ball and M. Wietschel, Editors. 2009, Cambridge University Press: New York, United States of America.
6. Chaubey, R., et al., A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. 23: p. 443-462.
7. Smirniotis, P. and K. Gunugunuri, *Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications*. 2015: Elsevier Science.
8. Newsome, D.S., *The Water-Gas Shift Reaction*. *Catalysis Reviews*, 1980. 21(2): p. 275-318.
9. Mendes, D., et al., The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010. 5(1): p. 111-137.
10. Chen, W.-H. and J.-G. Jheng, Characterization of water gas shift reaction in association with carbon dioxide sequestration. *Journal of Power Sources*, 2007. 172(1): p. 368-375.
11. Grenoble, D.C., M.M. Estadt, and D.F. Ollis, The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 1981. 67(1): p. 90-102.
12. Rhodes, C., et al., Promotion of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ high temperature water gas shift catalyst. *Catalysis Communications*, 2002. 3(8): p. 381-384.
13. Maroño, M., et al., Performance of Fe–Cr based WGS catalysts prepared by co-precipitation and oxiprecipitation methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(21): p. 8921-8928.
14. Martos, C., J. Dufour, and A. Ruiz, Synthesis of Fe_3O_4 -based catalysts for the high-temperature water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(10): p. 4475-4481.
15. Hossain, M.M. and S. Ahmed, Cu-based mixed metal oxide catalysts for WGS: Reduction kinetics and catalytic activity. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2013. 91(8): p. 1450-1458.
16. Twigg, M.V. and M.S. Spencer, Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 212(1–2): p. 161-174.
17. Mellor, J.R., R.G. Copperthwaite, and N.J. Coville, The selective influence of sulfur on the performance of novel cobalt-based water-gas shift catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1997. 164(1–2): p. 69-79.
18. Patt, J., et al., Molybdenum carbide catalysts for water–gas shift. *Catalysis Letters*, 2000. 65(4): p. 193-195.
19. Shido, T. and Y. Iwasawa, Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO_2 . *Journal of Catalysis*, 1993. 141(1): p. 71-81.
20. Luengnaruemitchai, A., S. Osuwan, and E. Gulari, Comparative studies of low-temperature water–gas shift reaction over Pt/CeO_2 , Au/CeO_2 , and $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ catalysts. *Catalysis Communications*, 2003. 4(5): p. 215-221.
21. Gonzalez Castaño, M., et al., Pt vs. Au in water–gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 2014. 314(0): p. 1-9.
22. Cornaglia, L., J. Múnera, and E. Lombardo, Recent advances in catalysts, palladium alloys and high temperature WGS membrane reactors: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(8): p. 3423-3437.
23. Jeong, D.-W., et al., H_2 production from a single stage water–gas shift reaction over Pt/CeO_2 , Pt/ZrO_2 , and $\text{Pt/Ce(1-x)Zr(x)O}_2$ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(11): p. 4502-4507.
24. Burch, R., Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. 8(47): p. 5483-5500.
25. Vance, C.K. and C.H. Bartholomew, Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel. *Applied Catalysis*, 1983. 7(2): p. 169-177.
26. Fuentes, E.M., et al., A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. *Catalysis Today*, 2011. 171(1): p. 290-296.
27. Santos, M.d.S., et al., Effect of aluminum content on the properties of lanthana-supported nickel catalysts to WGS, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, M.S. Fábio Bellot Noronha and S.-A. Eduardo Falabella, Editors. 2007, Elsevier. p. 493-498.
28. Venugopal, A., J. Aluha, and M.S. Scurrall, The Water-Gas Shift Reaction Over Au-Based, Bimetallic Catalysts. The Au-M (M=Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ru, Sn, Ti) on Iron(III) Oxide System. *Catalysis Letters*, 2003. 90(1): p. 1-6.
29. Sing, K.S.W., Analysis of physisorption isotherms . Determination of surface area and porosity, in *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications*, J.P. Fraissard and C.C. W., Editors. 1997, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands. p. 9-16.

REVIEW

Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation

Erlisa Baraj*, Stanislav Vagaský, Tomáš Hlinčík, Karel Ciahotný, Viktor Tekáč

*Department of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology,
Technická 5, 160 00, Prague, Czech Republic*

Received 7 April 2015; Revised 20 July 2015; Accepted 7 September 2015

Constant increase of carbon dioxide emissions from anthropogenic activities leads to the search of options for its recycling and utilization. Although recycled CO₂ utilization as a raw material for the production of chemicals and propellants can be challenging, it is the most sustainable way to mitigate its emissions. Among the most promising applications of CO₂ is its catalytic fixation with hydrogen via the methanation reaction to methane. CO₂ methanation, depending on the used catalyst and overall reaction conditions, can proceed through different mechanism or pathways. A literature review on the methanation reaction mechanism shows that CO₂ can be converted to methane either by direct methanation or through the formation of a CO intermediate. This article analyses the proposed reaction mechanisms of CO₂ methanation.

© 2015 Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences

Keywords: carbon dioxide, methanation, hydrogenation, catalysis, methane

Introduction

Carbon dioxide is the major greenhouse gas (GHG) arising from human activities and the concentration of atmospheric CO₂ has been continuously and considerably increasing since the industrial revolution (Canadell et al., 2007; Kočí et al., 2008). In Fig. 1, the estimated trend of CO₂ emissions since 1980 is depicted.

Increase of the CO₂ concentration is mainly attributed to the high consumption of carbon-based fuels for transport and electrical energy production. The use of biomass and biofuels is often considered as a way of achieving zero CO₂ emission, assuming that biomass growth removes as much CO₂ as it is emitted during its combustion (Gustavsson et al., 1995). However, using biomass and biofuels for energy supply will not result in zero CO₂ emission when land-use change is taken into account (Searchinger et al., 2008). Due to the fact that the world's transportation and energy demand is expected to continue increasing throughout the coming decades, stabilization of GHGs emissions, namely CO₂, is an important issue to be addressed. Another concern to deal with is that fossil fuels are

still indispensable for our global energy needs, considering that most of the world's energy comes from these sources. Fossil fuels have become the dominant energy source at the beginning of the twentieth century. Since then, no alternatives to crude oil, gas and coal have emerged to replace them as a universal source of energy and raw material for chemical industry (Song, 2006). It is expected that the world's energy supply will come mainly from oil, gas, coal and low-carbon sources by 2040 (International Energy Agency, 2014). In addition, a recent estimate suggests that by 2030, the global energy demand will increase by 53 % (Yu et al., 2008). However, resources of fossil fuels will not be constant over this period of time; for instance, the demand for natural gas increases with the highest rate among the fossil fuels, which makes the need for alternative energy sources crucial (International Energy Agency, 2014).

The first option to deal with CO₂ emissions is the carbon capture and sequestration (CCS) from stationary sources such as power plants. The captured and sequestered CO₂ can be then disposed of through long-term disposal such as deep ocean disposal, or for-est sequestration or storage in geological formations

*Corresponding author, e-mail: baraje@vscht.cz

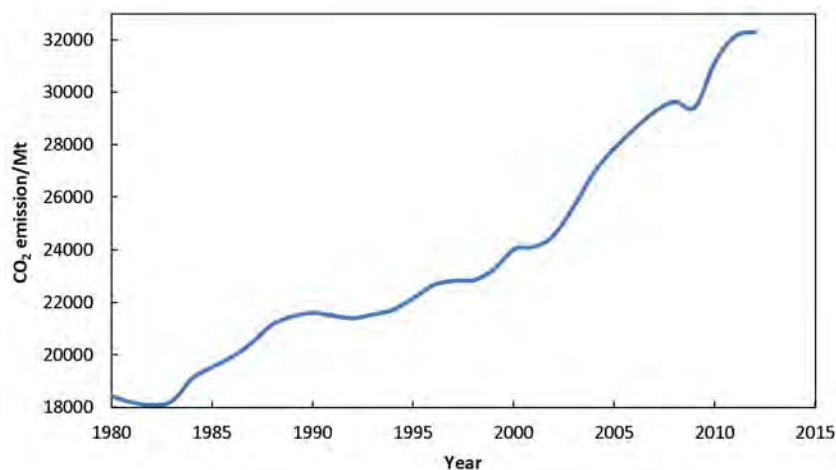
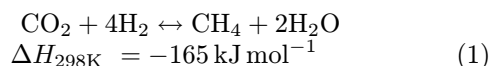


Fig. 1. Global CO₂ emissions from anthropogenic activity 1980–2012 (U.S. Energy Information Administration, 2015).

(Tilley, 1993; Yang et al., 2008; Herzog, 2011). Various CCS small scale units are currently on development and demonstration stages. It should be noted however that CCS will eventually involve large parasitic energy loads leading to the reduction of the energy output of power plants and consequently increasing the cost of electricity production (Hoekman et al., 2010).

The second option of reducing high atmospheric emissions of CO₂ is its recovery and recycling from stationary sources and evaluation of its potential use in the production of marketable products. Currently, CO₂ is mainly used for chemical and fertiliser manufacture (through urea synthesis), polycarbonates (for plastics), salicylic acid, beverage carbonation and food preservation (Altenbuchner et al., 2014; Watile et al., 2014). Worldwide consumption of CO₂ for these processes represents a very small fraction of CO₂ generated by fuel combustion (Edwards, 1995). It can be approximately estimated that only around 5–10 % of the total CO₂ emissions worldwide are used for fuel and chemical production (Centi & Perathoner, 2009).

Carbon dioxide is a nontoxic, non-flammable and abundant feedstock. For chemists, CO₂ is a very attractive C₁ building block in organic synthesis (Mills & Steffgen, 1974; Darensbourg et al., 1999; Sato et al., 2011). Recycled CO₂ as a carbon source for chemicals and fuels can be considered as a more sustainable feedstock. CO₂ is a stable molecule, being the most oxidized state of carbon. As a raw material it is in its lowest energy level and thus its conversion into other products as a single reactant is difficult. CO₂ reacts much easier when a co-reactant, such as H₂, is present. Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane, also known as the Sabatier reaction, reported by Sabatier and Senderens, is an important catalytic process (Sabatier & Senderens, 1902; Mills & Steffgen, 1974).



Methanation of CO₂ has a variety of applications the two most notable being the purification of synthesis gas for ammonia production and the production of synthetic natural gas (SNG). NASA (The National Aeronautics and Space Administration) is also exceptionally interested in the application of CO₂ methanation for on-site production of life support consumables and propellants from Martian atmosphere (Holladay et al., 2007; Hu et al., 2007). Additionally, speciality chemicals manufacturer Clariant has supplied a CO₂–SNG proprietary developed catalyst for an Audi's methanation unit in Werlte, Germany (World News, 2013). Considering the increasing fuel demand, and the specifically recent global increase of natural gas demand, methanation of recycled CO₂ available from CCS facilities for SNG production is a very attractive application.

Methanation conditions

Interaction between CO₂ and H₂ is of theoretical and practical interest because it involves stable molecules in chemical reactions aimed at the preparation of practically valuable compounds. Since the publication of the work of Sabatier and Senderens (1902) about catalytic methanation, it is well known that CO and CO₂ can both be reduced in the presence of H₂ over a catalyst as shown for CO₂ in Eq. (1). The Sabatier reaction is reversible and exothermic ($\Delta H_{298\text{K}} = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$). Even though the reaction is exothermic, some initial activation energy/heat is needed to start the reaction (Brooks et al., 2007).

A variety of metals on different supports can be used as methanation catalysts. The first metal tested as such a catalyst was nickel (Sabatier & Senderens, 1902). It is established that CO₂ adsorbs dissociatively on nickel at temperatures starting from 298 K and above, reaching its maximum adsorption near 473 K. At temperatures above 473 K, the rate of adsorption becomes comparable to the rate of desorption (Fal-

coner & Zagli, 1980). Nickel based catalysts have been widely used for methanation also due to their low costs. However, nickel catalysts can be deactivated due to nickel particles sintering (Wang et al., 1996) at high temperatures. In later tests, a variety of catalysts, such as copper, cobalt, ruthenium, rhodium, have been tested for methanation as well (Klissurski et al., 1992; Trovarelli et al., 1995; Takanabe et al., 2005; Sharma et al., 2011; Karelovic & Ruiz, 2012; Zamani et al., 2014). Attempting to enhance methanation, a wide range of metal supports such as SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zirconium oxides, cerium oxides, TiO_2 , MgO , zeolites have been tested (Ussa Aldana et al., 2013; Trovarelli et al., 1995; Jacquemin et al., 2010; Kim et al., 2010; Marwood et al., 1997; Eckle et al., 2011; Borgschulte et al., 2013; Westermann et al., 2015; Sharma et al., 2011).

Methanation of CO_2 has been tested using various catalysts at temperatures generally ranging from 423 K to 973 K (Peebles et al., 1983; Tsuji et al., 1994; Chang et al., 1997; Tada et al., 2012; Abelló et al., 2013; Aziz et al., 2014a; Tada et al., 2014). To optimize the process, tests have been performed even at lower initial reaction temperatures of 298–373 K for certain catalysts, e.g. ruthenium based ones (Solymosi et al., 1981a; Sharma et al., 2011). However, it is generally agreed that higher yields are achieved at temperatures of 443 K and above (Solymosi et al., 1981a), in some cases, maximum reaction rate and highest selectivity can be reached even at temperatures as high as 623–723 K (Abelló et al., 2013; Aziz et al., 2014a). Nevertheless, increasing the methanation temperature above 773 K results in the increased amount of CO due to the endothermic reverse water gas shift reaction (RWGS), Eq. (2) (Gao et al., 2012).

The $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ ratio strongly influences the final product. Low ratios tend to provide larger amounts of high molecular mass products while at higher ratios, more methane is produced. The ideal $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ mole ratio creating an atmosphere relevant for methanation, and leading to better selectivity and higher methane yield is generally agreed to be 3 : 1 up to 4 : 1 (Karn et al., 1965; Tsuji et al., 1996; Graça et al., 2014). When the reaction proceeds with H_2 and CO_2 in the ratio of 4 : 1, more than 95 % of the formed hydrocarbon is methane (Karn et al., 1965).

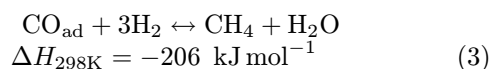
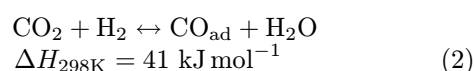
The main characteristics of CO_2 methanation have been summarized by Henderson and Worley (1985). CO_2 hydrogenation is more selective towards product formation than CO hydrogenation, methane usually being the only hydrocarbon product. Under similar conditions, activation energy of CO_2 hydrogenation is usually lower than that of CO hydrogenation. The rate of CH_4 formation from CO_2 is higher than that from CO. Carbon dioxide hydrogenation is thought to proceed via the dissociative adsorption of some forms of CO and then through the same pathway as CO hydrogenation.

Methanation reaction mechanism

Methanation is a catalytic reaction. Depending on the nature of the metal serving as the catalyst, either CO or CH_4 is the main product of the reaction (Lapidus et al., 2007). Methanation of CO_2 , Eq. (1), is a fairly simple reaction. However its mechanism is difficult to establish and some controversial opinions on the intermediates involved have been presented. The reaction pathways of CO_2 methanation are divided into two main categories. The first one proposes the conversion of CO_2 to CO via the reverse water gas shift reaction, and its subsequent reaction to methane through the same pathway as CO methanation (Peebles et al., 1983; Eckle et al., 2011; Borgschulte et al., 2013). The second pathway proposes direct CO_2 methanation (Mills & Steffgen, 1974; Sharma et al., 2011). Nowadays, it is generally accepted for most catalysts that in CO_2 methanation, CO is the main intermediate.

It should be noted that even in case of CO methanation, an agreement on the reaction kinetics and mechanism has not been met. Most of the studies listed in this work focus on CO_2 hydrogenation at $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ ratios close to 4 : 1, which is the ratio most often applied in syngas hydrogenation. Atmosphere with high excess of hydrogen, with the $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ ratio of up to 100 : 1, which is typical for selective methanation reactions, may react following different mechanisms than those described in this work.

According to the first proposed mechanism of CO_2 methanation through the main intermediate product CO, the Sabatier reaction (Eq. (1)) is a combination of the reverse water gas shift reaction (Eq. (2)) and CO methanation (Eq. (3)).



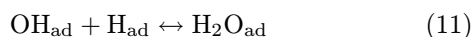
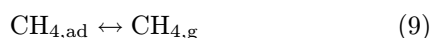
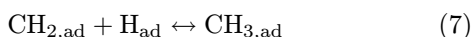
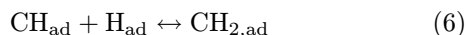
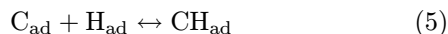
This means that after the CO_2 adsorption and dissociation on the catalyst surface, CO_2 methanation proceeds through the same route as CO methanation. It should be noted that water as a side product can have negative effect on the methanation reaction. Borgschulte et al. (2013) stated in their work on CO_2 methanation over nickel catalysts supported on zirconia that CO formed by the reverse water gas shift reaction is an important intermediate. However, water removal from the reaction centres is critical to increase the reaction yield of CH_4 and to minimize the release of CO as a side product.

In their work, Weatherbee and Bartholomew (1982) stated that the first step of CO_2 hydrogenation is dissociative adsorption to hydrogen atoms, CO_{ad} and oxygen atoms. Adsorbed CO can either dissociate to

carbon and oxygen atoms (Eq. (4)) or desorb.

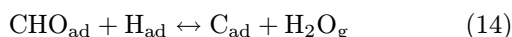


The next steps include the hydrogenation of adsorbed carbon and carbene intermediates to methane, Eqs. (5–9), and of atomic oxygen to water, Eqs. (10–12).



An important factor to be established when describing methanation is the rate-determining step. Based on the above described reaction mechanism, the carbene species hydrogenation to CH_2 was initially assumed as the rate-determining step (Klose & Baerns, 1984). However, this assumption was abandoned in later works and different pathways have been proposed. Generally, it is accepted that CO_{ad} is produced via the reverse water gas shift reaction (Eq. (2)) involving either a redox mechanism (Goguet et al., 2007) or the formation and decomposition of formate species (Yaccato et al., 2005). Alternatively, dissociative adsorption of CO_2 is also proposed (Eckle et al., 2011).

In their study on methanation on nickel catalysts, Coenen et al. (1986) proposed that the rate determining step can be either CO dissociation to surface carbon (Eq. (4)) or CHO dissociation. In case of CO dissociation, the reactions proceed according to Eqs. (5–9). CHO dissociation hypothesis introduces two new reactions: Eq. (13) and consequent CHO interaction with hydrogen (Eq. (14)).



Reaction temperatures, pressure, used catalyst and the particle size of the catalyst influence the methanation reaction mechanism. Taking this under consideration, dissociation of the CHO intermediate can be the rate-determining step for temperatures just below 850 K (Andersson et al., 2008).

Even when the CO_2 methanation occurs via CO formation, it does not necessarily mean that CO for-

mation should proceed through the reverse water gas shift reaction. Jacquemin et al. (2010) performed CO_2 methanation using a rhodium based catalyst, specifically rhodium supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). It was observed that the first step in CO_2 methanation is its dissociative adsorption (Eq. (15)) to form CO_{ad} and O_{ad} on the surface of the catalyst.



Formation of CO_{ad} on the surface of the catalyst was proven by in situ DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation) measurements. The present bands were associated with oxidized Rh which reacted rapidly with hydrogen to form methane. The most accepted pathway is CO_{ad} dissociation to C_{ad} according to Eq. (4). Oxidization of rhodium occurring during the reaction confirmed that CO_2 is dissociated on the surface of the catalyst and that the catalyst is oxidized by the O_{ad} species. In a related work, Beuls et al. (2014) performed CO_2 methanation using an $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst and DRIFT measurements. It was confirmed that CO_2 dissociation is responsible for the oxidation of Rh. Additionally, their results support the mechanism proposed by Jacquemin et al. (2010).

Reaction intermediates in CO_2 methanation were investigated in a different study using ruthenium supported on alumina ($\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) as catalysts (Eckle et al., 2011). The intermediates were investigated by steady state isotopic transient kinetic analysis coupled with DRIFT experiments. Due to the non-reducible support material of the Ru catalyst, the redox mechanism was excluded. Formate mechanism was considered as highly unlikely to be the dominant rate determining reaction in this case. The dominant formate mechanism would require a rapid decrease of the formate related bands after DRIFT analysis, which is in contrast with the experimental results. Instead, during DRIFT analysis the formate related bands grow, indicating that the decomposition of formate species is too slow compared to the CO_{ad} exchange rate. As a result it was proposed that on a Ru catalyst, CO_2 methanation proceeds via dissociative adsorption (Eq. (2)) forming CO_{ad} and O_{ad} , which is the rate determining reaction of the process. In a different study (Marwood et al., 1997), steady-state transient measurements coupled with IR spectroscopy were performed using ruthenium supported on titania (Ru/TiO_2) as the catalyst. A reaction mechanism (Fig. 2) was proposed, which involved the existence of CO_{ad} , a reaction intermediate in the pathway to methane. Formate was considered to be a side-product bound more strongly to the support. Hydrogenation of CO_{ad} present in a lumped form involved six adsorbed hydrogens was obviously not an elementary reaction; however, the hydrogenation steps could not be distinguished by IR spectroscopy. Additionally,

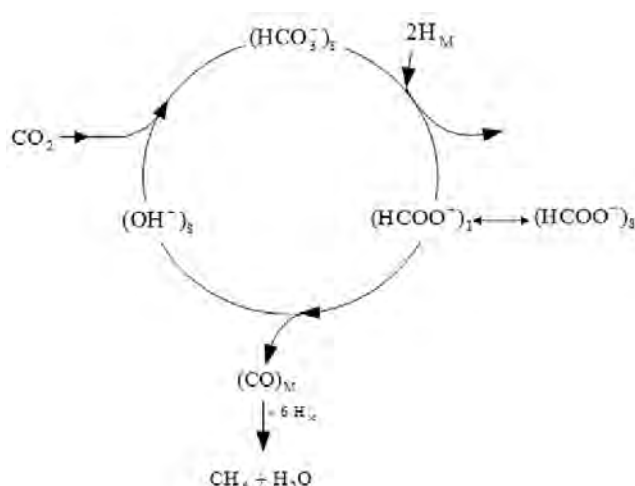


Fig. 2. Proposed mechanism of CO₂ methanation: S is the support; M is the metal; I is the metal support interface (Marwood et al., 1997).

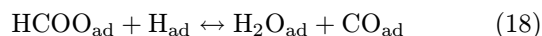
the existence of a pathway involving hydrogen carbonate was proposed for the formation of interfacial formate species since the experiments indicated that these species were formed on the support during the reaction and their transient response was consistent with the response of a CO precursor. Solymosi et al. (1981a, 1981b) similarly proposed that even though the formate ions are formed on the metal, they migrate rapidly to the support during the methanation reaction and therefore the formate bands correspond to those of a side-product adsorbed on the support. However, it was suggested that the presence of such bands is indicative of formate species adsorbed on the metal-support interface, which is regarded as the precursor of CO.

Catalyst behavior and as a result also the formed reaction intermediates vary depending not only on the type of the metal but also on the metal/support ratio. Westermann et al. (2015) studied the reaction mechanism of CO₂ methanation using nickel impregnated on ultra stable Y (USY) zeolite (Ni/USY) via IR *operando* measurements. It was observed that when USY was used in the absence of hydrogen, CO₂ does not adsorb. The amount of adsorbed CO₂ increased with the increasing nickel content. Carbonate species were not observed when using only USY, but appeared in the presence of Ni. Their presence was not attributed to the CO₂ dissociation but rather to the formation of formates adsorbed on the metal surface, i.e. Ni. However, carbonate species were considered to be only by-products with no participation in the methanation mechanism. It was concluded that the CO₂ methanation pathway does not proceed through carbonate formation but through formate dissociation on Ni, leading to the formation of adsorbed CO. Therefore, CO is considered to be the main intermediate and its dissocia-

tion is the rate determining step of CO₂ methanation.

It should be noted that not only the metal but also the support play an important role in the methanation reaction mechanism. Aziz et al. (2014b) carried out methanation over a variety of metals (including Ni, Cu, Rh and Ru) supported on mesostructured silica nanoparticles (MSN). The reaction products were measured employing in situ FTIR (Fourier Transform Infra Red) spectroscopy. In the absence of the support, metal activity towards methanation was very low. Likewise, support without metal doping showed almost no activity for the conversion of CO₂. As expected, when using metal based MSN catalysts, methanation occurred. According to the FTIR measurement results, CO₂ methanation was proposed to proceed through the formation of the CO intermediate: CO₂ and H₂ are adsorbed and dissociated on metal active sites forming CO_{ad}, O_{ad} and H_{ad}, and the formed species then migrate to the MSN surface, where CO_{ad} interacts with oxide surfaces of the support to form carbonyl species. In the presence of the H_{ad} atom, the carbonyl species form methane.

Regarding the second methanation mechanism, Schild et al. (1991) studied CO₂ methanation over an amorphous nickel/zirconia catalyst. Reportedly, no signs interconversion were observed between CO₂ and CO according to the reverse water gas shift reaction, even though the presence of CO was observed. However, the presence of intermediate formate species in case of CO₂ and H₂ feed was suggested, which is in accordance with the work of Barrault and Alouche (1990). The formation of formate species as the main reaction intermediate of CO₂ methanation proceeds according to Eqs. (16) and (17). The presence of CO is then justified by Eq. (18).



When performing methanation in an atmosphere consisting of CO and H₂, dissociative adsorption of CO is accepted as the reaction pathway. Moreover, it was reported that in the CO and H₂ atmosphere, large amounts of surface carbon are formed, whereas almost no surface carbon was observed in the CO₂ and H₂ atmosphere.

Pan et al. (2014a) studied CO₂ methanation on nickel supported on ceria and zirconia (Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂) by FTIR spectroscopic measurements. It was observed that the main reaction intermediates of methanation were formate species. These formate species were believed to be derived from the hydrogenation of carbonates formed on active sites of the support, which were a result of surface oxygen sites and surface

oxygen vacancies of Ce^{3+} , Ce^{4+} or Zr as well as hydroxyl surface sites of Ce^{4+} or Zr. Minor CO amounts were detected; however, CO was considered only as a by-product of the reaction and by no means as an intermediate. Detailed studies regarding the interaction of CO_2 with Ni(110) via high pressure TPR (Temperature Programmed Reactions) experiments were carried out by Ding et al. (2007) and Vesselli et al. (2008). CO_2 under ultra high vacuum conditions was both physisorbed and chemisorbed on the metal. It was initially proposed that with the increasing temperature, the physisorbed form readily desorbs while the chemisorbed form can either desorb or decompose into CO_{ad} and O_{ad} (Ding et al., 2007). Subsequently it was reported that CO_2 chemisorbed on Ni(110) is negatively charged and that it is mainly bonded via the carbon atom. The molecule binds to the surface with a resulting energy barrier for its hydrogenation smaller than the energy barrier for CO_2 desorption or that for dissociation into CO_{ad} and O_{ad} . The presence of H_{ad} leads to the formation of formate intermediates which subsequently react to provide methane (Vesselli et al., 2008).

In a different study, Sharma et al. (2011) studied CO_2 methanation performing steady-state measurements using Ru-doped ceria catalysts, specifically $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$. The catalyst was proven to be efficient for CO_2 methanation. In order to confirm if CO_2 hydrogenation leads to the CO intermediate, temperature programmed reactions of CO with H_2 were carried out using the same catalyst. It was assumed that if CO is an intermediate of CO_2 methanation using $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, then the catalyst should also methanate CO. It was observed that the catalyst showed almost no methanation activity when the gas fed was CO. Practically no methane was observed at temperatures in the range of 573–673 K and a very small amount of methane was observed at 773 K. It was concluded that CO_2 methanation using $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ does not proceed through the CO intermediate.

Ussa Aldana et al. (2013) studied CO_2 methanation via IR *operando* measurements comparing the activities of the classic nickel catalyst supported on silica (Ni/SiO₂) with nickel catalysts supported on ceria-zirconia (Ni/CZ). It was observed that when using the Ni/CZ catalyst, CO_2 was adsorbed on sites of medium basicity forming large amounts of carbonate species. As the reaction proceeded it was assumed that carbonate species were reduced into formate species since an increase in the amount of the later, which were initially not present, was observed. The intensity of bands attributed to the formate species increased up to 523 K before sharply decreasing, which corresponds with the beginning of methane formation. However, when using a Ni/SiO₂ catalyst, a lower amount of carbonate species was observed due to the weaker basicity of the support. Even though formate species were observed,

no evidence correlating their presence with the catalytic activity was found. Carbonyl species were detected indicating the dissociation of CO_2 on the metal surface. The overall performance of the Ni/CZ catalyst was better than that of the Ni/SiO₂ catalyst indicating that basic sites are very important for the CO_2 methanation. Higher activity of nickel catalyst supported on ceria and zirconia (Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂) related to the presence of medium basic sites in addition to oxygen vacancies was also confirmed by Pan et al. (2014b, 2014c).

Another important aspect of the methanation mechanism is the formation of surface carbon. Surface carbon is a reaction by-product and its formation is strongly influenced by the process parameters, i.e. pressure and temperature (Jürgensen et al., 2015). Therefore, evaluation of the contribution of the carbon-forming reaction to methanation is required.

In a study on methanation with nickel supported on alumina (Ni/ γ -Al₂O₃) catalysts at 553 K, a temperature suitable for the methanation reaction, the presence of surface carbon deposit was observed. Then, when an aliquot of hydrogen was pulsed over the catalyst, the amount of produced methane was almost exactly equal to the gram atoms of surface carbon deposited on the catalyst. At carbon concentrations lower than 2×10^{-4} mol g⁻¹ of the catalyst, nearly all carbon is converted to methane. However, at higher surface densities of deposited carbon, the total conversion decreases suggesting the presence of carbon also in a nonreactive form occupying some of the sites required for reactant adsorption (Wentrcek et al., 1976).

In order to avoid elevated carbon deposition and maintain high CH₄ selectivity, the H_2 : CO_2 ratio should not be lower than 4 : 1. Additionally, the presence of water, originating in either the reverse water gas shift reaction or added steam, seems to inhibit carbon formation not only during the CO_2 methanation but also during the CO methanation (Gao et al., 2012).

Conclusions

Methanation of recycled CO_2 available from CCS facilities for SNG production through the Sabatier reaction is a very attractive application. Considering that CO_2 has long been recognized as the major greenhouse gas arising from anthropogenic activity, a reduction of its emissions is a necessity. Carbon dioxide represents an attractive C₁ building block in organic synthesis, and recycled CO_2 from stationary sources as a carbon source for chemicals and fuels can be considered as a sustainable application of the resources. For methanation reaction, the ideal H_2 : CO_2 ratio is 4 : 1. Carbon dioxide methanation is a catalytic reaction and the structure of the catalyst and reaction conditions significantly influence the whole process.

The CO₂ methanation mechanism is not yet fully understood, with two possible pathways proposed. CO₂ methanation can proceed either through direct CO₂ reaction to methane or through the formation of CO as the main intermediate. In case of direct CO₂ methanation, the presence of formate species as the main reaction intermediates is suggested. Regarding the pathway where CO₂ reacts to be transformed into CO, it is generally agreed that the Sabatier process proceeds through the reverse water gas shift reaction forming CO_{ad} and H₂O. The adsorbed CO is subsequently hydrogenized through a series of reactions to methane. Alternatively, CO can be formed due to the dissociative adsorption of CO₂ on the catalyst. Besides CO, deposited surface carbon is another important by-product. The surface carbon formed at elevated carbon concentrations inhibits the methanation reaction since it occupies active sites of the catalyst surface.

References

- Abelló, S., Berrueto, C., & Montané, D. (2013). High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG). *Fuel*, 113, 598–609. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.06.012.
- Altenbuchner, P. T., Kissling, S., & Rieger, B. (2014). Carbon dioxide as C-1 block for the synthesis of polycarbonates. In B. M. Bhanage, & M. Arai (Eds.), *Transformation and utilization of carbon dioxide* (pp. 163–200). Berlin, Germany: Springer. DOI: 10.1007/978-3-642-44988-8_7.
- Andersson, M. P., Abild-Pedersen, F., Remedakis, I. N., Bligaard, T., Jones, G., Engbæk, J., Lytken, O., Hørch, S., Nielsen, J. H., Sehested, J., Røstrup-Nielsen, J. R., Nørskov, J. K., & Chorkendorff, I. (2008) Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-Induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*, 255, 6–19. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.12.016.
- Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Mukti, R. R., Taufiq-Yap, Y. H., & Sazegar, M. R. (2014a). Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B*, 147, 359–368. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.09.015.
- Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., & Sidik, S. M. (2014b). Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Applied Catalysis A*, 486, 115–122. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.08.022.
- Barrault, J., & Alouche, A. (1990). Isotopic exchange measurements of the rate of interconversion of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel supported on rare earth oxides. *Applied Catalysis*, 58, 255–267. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82294-0.
- Beuls, A., Swalus, C., Jacquemin, M., Heyen, G., Karelovic, A., & Ruiz, P. (2014). Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B*, 113–114, 2–10. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.02.033.
- Borgschulte, A., Galladant, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D., Arroyo, Y., Erni, R., Geerlings, H., & Züttel, A. (2013). Sorption enhanced CO₂ methanation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 9620–9625. DOI: 10.1039/c3cp51408k.
- Brooks, K. P., Hu, J. L., Zhu, H. Y., & Kee, R. J. (2007). Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, 62, 1161–1170. DOI: 10.1016/j.ces.2006.11.020.
- Canadell, J. G., Le Quere, C., Raupach, M. R., Field, C. B., Buitenhuis, E. T., Ciais, P., Conway, T. J., Gillett, N. P., Houghton, R. A., & Marland, G. (2007). Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity and efficiency of natural sinks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104, 18866–18870. DOI: 10.1073/pnas.0702737104.
- Centi, G., & Perathoner, S. (2009). Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 148, 191–205. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.075.
- Chang, F. W., Hsiao, T. J., Chung, S. W., & Lo, J. J. (1997). Nickel supported on rice husk ash – activity and selectivity in CO₂ methanation. *Applied Catalysis A*, 164, 225–236. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00173-7.
- Coenen, J. W. E., van Nesselrooy, P. F. M. T., de Croon, M. H. J. M., van Dooren, P. F. H. A., & van Meerten, R. Z. C. (1986). The dynamics of methanation of carbon monoxide on nickel catalysts. *Applied Catalysis*, 25, 1–8. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81215-4.
- Darensbourg, D. J., Holtcamp, M. W., Struck, G. E., Zimmer, M. S., Niezgoda, S. A., Rainey, P., Robertson, J. B., Draper, J. D., & Reibenspies, J. H. (1999). Catalytic activity of a series of Zn(II) phenoxides for the copolymerization of epoxides and carbon dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 107–116. DOI: 10.1021/ja9826284.
- Ding, X., de Rogatis, L., Vesselli, E., Baraldi, A., Comelli, G., Rosei, R., Savio, L., Vattuone, L., Rocca, M., Fornasiero, P., Ancilotto, F., Balderschi, A., & Peressi, M. (2007). Interaction of carbon dioxide with Ni(110): A combined experimental and theoretical study. *Physical Review B*, 76, 195425. DOI: 10.1103/physrevb.76.195425.
- Eckle, S., Anfang, H. G., & Behm, R. J. (2011). 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*, 115, 1361–1367. DOI: 10.1021/jp108106t.
- Edwards, J. H. (1995). Potential sources of CO₂ and the options for its large-scale utilisation now and in the future. *Catalysis Today*, 23, 59–66. DOI: 10.1016/0920-5861(94)00081-c.
- Falconer, J. L., & Zagli, A. E. (1980). Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. *Journal of Catalysis*, 62, 280–285. DOI: 10.1016/0021-9517(80)90456-x.
- Gao, J. J., Wang, Y. L., Ping, Y., Hu, D. C., Xu, G. W., Gu, F. N., & Su, F. B. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 2, 2358–2368. DOI: 10.1039/c2ra00632d.
- Goguet, A., Burch, R., Chen, Y., Hardacre, C., Hu, P., Joyner, R. W., Meunier, F. C., Mun, B. S., Thompson, A., & Tibiletti, D. (2007). Deactivation mechanism of a Au/CeZrO₄ catalyst during a low-temperature water gas shift reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 16927–16933. DOI: 10.1021/jp0743976.
- Graça, I., González, L. V., Bacariza, M. C., Fernandes, A., Henriques, C., Lopes, J. M., & Ribeiro, M. F. (2014). CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Applied Catalysis B*, 147, 101–110. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.010.
- Gustavsson, L., Börjesson, P., Johansson, B., & Sverinsson, P. (1995). Reducing CO₂ emissions by substituting biomass for fossil fuels. *Energy*, 20, 1097–1113. DOI: 10.1016/0360-5442(95)00065-o.
- Henderson, M. A., & Worley, S. D. (1985). An infrared study of the hydrogenation of carbon dioxide on supported rhodium catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 1417–1423. DOI: 10.1021/j100254a023.

- Herzog, H. J. (2011). Scaling up carbon dioxide capture and storage: From megatons to gigatons. *Energy Economics*, 33, 597–604. DOI: 10.1016/j.eneco.2010.11.004.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., & Purcell, R. (2010). CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 44–50. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.09.012.
- Holladay, J. D., Brooks, K. P., Wegen, R., Hu, J. L., Sanders, J., & Baird, S. (2007). Microreactor development for Martian in situ propellant production. *Catalysis Today*, 120, 35–44. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.07.019.
- Hu, J. L., Brooks, K. P., Holladay, J. D., Howe, D. T., & Simon, T. M. (2007). Catalyst development for microchannel reactors for martian in situ propellant production. *Catalysis Today*, 125, 103–110. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.01.067.
- International Energy Agency (2014). *World energy outlook 2014. Executive summary*. Retrieved March 2, 2015, from <http://www.iea.org/Textbase/npsum/WEO2014SUM.pdf>
- Jacquemin, M., Beuls, A., & Ruiz, P. (2010). Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today*, 157, 462–466. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.06.016.
- Jürgensen, L., Ehimen, E. A., Born, J., & Holm-Nielsen, J. B. (2015). Dynamic biogas upgrading based on the Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation. *Bioresource Technology*, 178, 323–329. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.069.
- Karelovic, A., & Ruiz, P. (2012). CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism. *Applied Catalysis B*, 113–114, 237–249. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.11.043.
- Karn, F. S., Shultz, J. F., & Anderson, R. B. (1965). Hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported ruthenium catalysts at moderate pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 4, 265–269. DOI: 10.1021/i360016a014.
- Kim, H. Y., Lee, H. M., & Park, J. N. (2010). Bifunctional mechanism of CO₂ methanation on Pd-MgO/SiO₂ catalyst: Independent roles of MgO and Pd on CO₂ methanation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 7128–7131. DOI: 10.1021/jp100938v.
- Klissurski, D., Uzunova, E., & Ivanov, K. (1992). Binary spinel cobaltites of nickel, copper and zinc as precursors of catalysts for carbon oxides methanation. *Catalysis Letters*, 15, 385–391. DOI: 10.1007/bf00769162.
- Klose, J., & Baerns, M. (1984). Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 85, 105–116. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90114-3.
- Kočí, K., Obalová, L., & Lacný, Z. (2008). Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts. *Chemical Papers*, 62, 1–9. DOI: 10.2478/s11696-007-0072-x.
- Lapidus, A. L., Gaiadai, N. A., Nekrasov, N. V., Tishkova, L. A., Agafonov, Y. A., & Myshenkova, T. N. (2007). The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts. *Petroleum Chemistry*, 47, 75–82. DOI: 10.1134/s0965544107020028.
- Marwood, M., Doepper, R., & Renken, A. (1997). In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions. The catalytic hydrogenation of CO₂. *Applied Catalysis A*, 151, 223–246. DOI: 10.1016/s0926-860x(96)00267-0.
- Mills, G. A., & Steffgen, F. W. (1974). Catalytic methanation. *Catalysis Reviews*, 8, 159–210. DOI: 10.1080/01614947408071860.
- Pan, Q. S., Peng, J. X., Wang, S., & Wang, S. D. (2014a). In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. *Catalysis Science & Technology*, 4, 502–509. DOI: 10.1039/c3cy00868a.
- Pan, Q. S., Peng, J. X., Sun, T. K., Gao, D. N., Wang, S., & Wang, S. D. (2014b). CO₂ methanation on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for the production of synthetic natural gas. *Fuel Processing Technology*, 123, 166–171. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.01.004.
- Pan, Q. S., Peng, J. X., Sun, T. J., Wang, S., & Wang, S. D. (2014c). Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites. *Catalysis Communications*, 45, 74–78. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.10.034.
- Peebles, D. E., Goodman, D. W., & White, J. M. (1983). Methanation of carbon dioxide on nickel(100) and the effects of surface modifiers. *The Journal of Physical Chemistry*, 87, 4378–4387. DOI: 10.1021/j100245a014.
- Sabatier, P., & Senderens, J. B. (1902). Nouvelles synthèses du méthane. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 134, 514–516. (in French)
- Sato, S., Arai, T., Morikawa, T., Uemura, K., Suzuki, T. M., Tanaka, H., & Kajino, T. (2011). Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 15240–15243. DOI: 10.1021/ja204881d.
- Schild, C., Wokaun, A., Koeppel, R. A., & Baiker, A. (1991). Carbon dioxide hydrogenation over nickel/zirconia catalysts from amorphous precursors: On the mechanism of methane formation. *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 6341–6346. DOI: 10.1021/j100169a049.
- Searchinger, T., Heimlich, R., Houghton, R. A., Dong, F. X., Elobeid, A., Fabiosa, J., Tokgoz, S., Hayes, D., & Yu, T. H. (2008). Use of U.S. croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science*, 319, 1238–1240. DOI: 10.1126/science.1151861.
- Sharma, S., Hu, Z. P., Zhang, P., McFarland, E. W., & Metiu, H. (2011). CO₂ methanation on Ru-doped ceria. *Journal of Catalysis*, 278, 297–309. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.12.015.
- Solymosi, F., Erdöhelyi, A., & Kocsis, M. (1981a). Methanation of CO₂ on supported Ru catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 77, 1003–1012. DOI: 10.1039/f19817701003.
- Solymosi, F., Erdöhelyi, A., & Bánsági, T. (1981b). Methanation of CO₂ on supported rhodium catalyst. *Journal of Catalysis*, 68, 371–382. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90106-8.
- Song, C. S. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115, 2–32. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.029.
- Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T., & Kikuchi, R. (2012). Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 5527–5531. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.122.
- Tada, S., Ochieng, O. J., Kikuchi, R., Haneda, T., & Kameyama, H. (2014). Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 10090–10100. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.133.
- Takanabe, K., Nagaoka, K., Nariai, K., & Aika, K. (2005). Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 232, 268–275. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.03.011.
- Tilley, J. (1993). IEA carbon dioxide disposal symposium Oxford, United Kingdom 29th–31st March 1993 IEA perspectives on global climate change issues. *Energy Conversion and Management*, 34, 711–718. DOI: 10.1016/0196-8904(93)90012-y.

- Trovarelli, A., Deleitenburg, C., Dolcetti, G., & Lorca, J. L. (1995). CO₂ Methanation under transient and steady-state conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-promoted Rh/SiO₂: The role of surface and bulk ceria. *Journal of Catalysis*, 151, 111–124. DOI: 10.1006/jcat.1995.1014.
- Tsuji, M., Kato, H., Kodama, T., Chang, S. G., Hesegawa, N., & Tamaura, Y. (1994). Methanation of CO₂ on H₂-reduced Ni(II)-or Co(II)-bearing ferrites at 200 °C. *Journal of Materials Science*, 29, 6227–6230. DOI: 10.1007/bf00354564.
- Tsuji, M., Kodama, T., Yochida, T., Kitayama, Y., & Tamaura, Y. (1996). Preparation and CO₂ methanation activity of an ultrafine Ni(II) ferrite catalyst. *Journal of Catalysis*, 164, 315–321. DOI: 10.1006/jcat.1996.0387.
- U.S. Energy Information Administration (2015). *International energy statistics*. Retrieved March 2, 2015, from <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=90&pid=44&aid=8&cid=ww,&syid=1980&eyid=2012&unit=MMTCD>
- Ussa Aldana, P. A., Ocampo, F., Kobl, K., Louis, B., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M., Bazin, P., Thomas, S., & Roger, A. C. (2013). Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*, 215, 201–207. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.02.019.
- Vesselli, E., De Rogatis, L., Ding, X. L., Baraldi, A., Savio, L., Vattuone, L., Rocca, M., Fornasiero, P., Peressi, M., Baldereschi, A., Rosei, R., & Comelli, G. (2008). Carbon dioxide hydrogenation on Ni(110). *Journal of the American Chemical Society*, 130, 11417–11422. DOI: 10.1021/ja802554g.
- Wang, S. B., Lu, G. Q. M., & Millar, G. J. (1996). Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy & Fuels*, 10, 896–904. DOI: 10.1021/ef950227t.
- Watile, R. A., Bhanage, B. M., Fujita, S. I., & Arai, M. (2014). Indirect utilization of carbon dioxide in organic synthesis for valuable chemicals. In B. M. Bhanage, & M. Arai (Eds.), *Transformation and utilization of carbon dioxide* (pp. 55–71). Berlin, Germany: Springer. DOI: 10.1007/978-3-642-44988-8_3.
- Weatherbee, G. D., & Bartholomew, C. H. (1982). Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis*, 77, 460–472. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90186-5.
- Wentrcek, P. R., Wood, B. J., & Wise, H. (1976). The role of surface carbon in catalytic methanation. *Journal of Catalysis*, 43, 363–366. DOI: 10.1016/0021-9517(76)90324-9.
- Westermann, A., Azambre, B., Bacariza, M. C., Graça, I., Ribeiro, M. F., Lopes, J. M., & Henriques, C. (2015). Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study. *Applied Catalysis B*, 174–175, 120–125. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.02.026.
- World News (2013). *Clariant supplies SNG catalyst for first commercial CO₂ methanation plant "Power-to-Gas"*. Retrieved July 8, 2015, from http://article.wn.com/view/2013/10/21/Clariant_Supplies_SNG_Catalyst_for_First_Commercial_CO2_Meth/#/related_news
- Yaccato, K., Carhart, R., Hagemeyer, A., Lesik, A., Strasser, P., Volpe, A. F., Turner, H., Weinberg, H., Grasselli, R. K., & Brooks, C. (2005). Competitive CO and CO₂ methanation over supported noble metal catalysts in high throughput scanning mass spectrometer. *Applied Catalysis A*, 296, 30–48. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.052.
- Yang, H. Q., Xu, Z. H., Fan, M. H., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 14–27. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)60002-9.
- Yu, K. M. K., Curcic, I., Gabriel, J., & Tsang, S. C. E. (2008). Recent advances in CO₂ capture and utilization. *ChemSusChem*, 1, 893–899. DOI: 10.1002/cssc.200800169.
- Zamani, A. H., Ali, R., & Bakar, W. A. W. A. (2014). The investigation of Ru/Mn/Cu–Al₂O₃ oxide catalysts for CO₂/H₂ methanation in natural gas. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 143–152. DOI: 10.1016/j.jtice.2013.04.009.

Adsorbents for the natural gas drying at CNG stations

Karel Ciahotný¹, Tomáš Hlinčík¹, Alice Vagenknechtová¹ and Ondřej Prokeš²

Humidity present in the natural gas causes problems by its compression at CNG filling stations. Therefore, the natural gas has to be dried before compression. For this reason, the water adsorption from the gas is mostly used as a suitable adsorbent. A device for drying compressed natural gas at high pressure is, therefore, an important part of the CNG filling station and affects the quality of produced CNG. For the correct operation of the drying equipment is decisive the selection of the suitable material for the adsorption of water vapor from the gas. As adsorbents for the removal of water from the gas, molecular sieves 4A, 5A, and 13X are primarily used. Molecular sieve 4A has a high sorption capacity for water vapor, which is, however, significantly reduced by co-adsorption of methane at high pressures. Other molecular sieves have not so high sorption capacity for water, but the influence of co-adsorption of methane at high pressures is by these adsorbents not so significant. The article is focused on selection of commercially available adsorbents having a high capacity for water steam and high efficiency of its removal from the gas. The results of laboratory tests of methane drying have been used in the selection of best adsorbent for natural gas drying at CNG stations.

Key words: adsorbent; natural gas; CNG station; drying; methane

1. Introduction

The natural gas drying technologies are applied in operational practice, especially after wet gas extraction from the underground storage or deposits before gas transportation in long-distance or gas distribution pipelines. For this purpose, so-called absorption drying technologies, applying as a drying agent glycols, mostly triethylene-glycol (TEG), are used in the operational practice. Furthermore, it is necessary to dry the natural gas also before its compression at high pressure to produce compressed natural gas (CNG). In these cases, there are typically a relatively small gas flow rates, which are dried at very low residual moisture content. The water condensation in the compressed gas after the gas compression to high pressure (up to 30 MPa) can so not occur. The technologies operating on the principle of the water adsorption on an appropriate adsorbent are used to this deep gas drying in operational practice. This article is focused on the testing of suitable adsorbents for deep natural gas drying in laboratory conditions and selection of the best adsorbent for operational practice.

2. Water content in natural gas

The higher water content in the natural gas causes various problem for a number of reasons; the most significant ones are corrosion and formation of hydrates. The main danger of higher water content in the gas is the possibility of water condensation due to the decreasing of gas temperature (Løkken, 2013). For example, when the wet gas is passing through the depressurizing station, due to a drop in temperature, the water may be separated from the gas in the liquid or solid phase and causes trouble in the regulator (freezing, erosion, etc.). For high-pressure gas pipelines, the possibility of hydrates formation as the consequence of water condensation is the main problem with high pressure and low temperature (Kim et. al., 2010; Carroll, 2014).

According to the order of the operator of the gas transportation system in the Czech Republic, the "dew point" is defined as the temperature in degrees Celsius at which water vapor contained in the gas at operating pressure begins to condense. The value of the dew point of water related to the pressure of 4 MPa shall not be higher than -7 °C. That is when the maximum water vapor concentration in the gas 104 mg/m³ is calculated under normal conditions (15 °C, 101.325 kPa) (Netusil and Ditl, 2011; TPG 902 02, 2006). Since 2012, there is a maximum dew point value of water in the natural gas -8 °C at the pressure of 7 MPa. The partial water vapor pressure at this dew point is 334 Pa. That is when converting to normal conditions (15 °C, 101.325 kPa) is the maximum water vapor concentration in the gas 68 mg/m³ (DVGW G 260: 2013-03, 2013; CBP 2005-001/02, 2008).

The water content in gas distribution systems in the Czech Republic should have a moisture content expressed as the dew point 2 °C below the temperature of the soil by the operating pressure (TPG 902 02, 2006).

¹ Assoc. Prof. MSc. Karel Ciahotný, CSc., MSc. Tomáš Hlinčík, Ph.D., MSc. Alice Vagenknechtová, Ph.D., Department of Gas, Coke and Air Protection, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28, Praha 6 – Dejvice, Czech Republic, Tomas.Hlincik@vscht.cz

² MSc. Ondřej Prokeš, Ph.D., MBA, NET4GAS, s.r.o., Na Hřebenech II 1718/8, 140 21, Praha 4 – Nusle, Czech Republic

3. Technologies used to the natural gas drying

For the natural gas drying, three different technologies are used in operational practice. The first one is the absorption of water vapor from the gas by using triethylene-glycol (TEG). The second technology is based on the adsorption of moisture at a suitable adsorbent; the last one works on the principle of water condensation from the gas cooled due to the Joule-Thomson's effect of its expansion. Methods differ in principle and suitability for using by individual specific cases (Mokhatab et. al, 2006).

For the small and medium flows of natural gas promote in the operational practice the adsorption drying technology for its simplicity, high efficiency and minimum demands on the service. Polar inorganic materials are used as the adsorbent, mostly on the basis of zeolite molecular sieves, which reach a high adsorption capacity for water even at low concentrations of water vapor in the gas and allow a high degree of the gas drying (Farag et. al., 2011).

Both systems are enforced into operational practices without regeneration of water saturated adsorbent, so systems with integrated regeneration of water saturated adsorbent directly in the adsorption equipment. Gas drying systems with regeneration of the adsorbent typically use more adsorbers connected parallel, where one of the adsorber is being used to dry the gas and the other is regenerated by heating to a high temperature and subsequently cooled after desorption of water captured in the adsorbent. Systems without regeneration of water saturated adsorbent are usually used only for drying of small flows of gas, where the frequent exchange of water saturated adsorbent is not necessary.

4. Adsorbents used for natural gas drying and their significant properties

Polar adsorbent on the basis of inorganic compounds are used to the water adsorption of natural gas. The most important characteristics of adsorption materials are adsorbent polarity, its specific surface size, pore size distribution and the adsorption pore volume.

The adsorbent polarity is characterized by its ability to preferential adsorption of polar or non-polar substances. Polar substances are adsorbed better on the polar adsorbents and non-polar substances on the non-polar ones. The adsorption of polar substances on the non-polar and non-polar substances on polar adsorbents typically occurs after exceeding their relative pressure of 0.5 in the environs of adsorbent. As relative pressure, there is meant the actual partial pressure of the substance in relation to the pressure of their saturated vapor at the given temperature (Kohl and Nielsen, 1997).

The specific surface of adsorbents shall mean the total surface of the pores, which are located inside the adsorption material. A porous system for some highly developed adsorbents is so that the total specific surface can reach more than 1 500 m²/g adsorbent (Kast, 1981).

The adsorption of water and other substances from natural gas occurs in the smallest pores, so-called submicro- and the micro-pores. Only in the case of the so-called capillary condensation, also mezo-pores are filled. Capillary condensation of water occurs only at higher concentrations of water vapor in a gas in more than 30 % of rel. humidity (relative vapor pressure higher than 0.3). Macro-pores have a function only as the transport pores to the internal porous system.

In addition to the internal surface, the pore adsorption volume of the material is another important property of adsorption, i.e., the volume which is filled with adsorbed substances in the case of full saturation of adsorbent until the steady state.

The most widely used industrially produced types of adsorption materials used for gas drying include (Kast, 1988):

- γ -alumina,
- silica gel,
- natural and synthetic zeolites.

Alumina is made of more than up to 85 % of Al₂O₃; the rest represent various mineral ingredients. For its strongly hydrophilic character, it is suitable mainly for adsorption of polar compounds from gaseous mixtures and as a carrier of catalysts. The most stable form of aluminum oxide is α -Al₂O₃, called corundum. Corundum is mechanically strong, but has a low porosity and a specific surface. Active alumina is γ -Al₂O₃, which is produced by calcination of aluminum hydroxide monohydrate or trihydrate. The pore volume and surface area depends on the crystalline modification, on the amount of water and the content of alkali and alkaline earth metals. The porosity of γ -Al₂O₃ is between 50 and 70 %, and its specific surface reaches values of 120 to 150 m²/g.

Silica gel is adsorbent based on silica, which can be in different degrees of hydration. By weight, silica gel is 95 % made up of SiO₂ and the remaining 5 % are other oxides. Because of having a hydrophilic character, it is also used for gas drying.

The size of the inner surface of the silica gel reaches up to 700 m²/g; the pores in the structure are represented by micro- pores in the dimension of 1-1.5 nm and mezo- pores in diameter up to 5 nm.

By repeated desorption of water, when silica gel is long-term exposed to temperatures above the 200 °C, irreversible reduction of its adsorption capacity occurs. This phenomenon constitutes a major disadvantage for the industrial use of silica gel. Several tests of silica gel in industrial facilities have shown that in the course of long-term using, the reduction of its adsorption capacity occurs, which is doubled at the beginning and in some cases tripled in comparison with molecular sieves. The adsorption capacity of the silica is also significantly reduced by the presence of hydrogen sulfide in the dried gas.

Zeolites consist of natural or synthetic aluminosilicates. Other cations are found in its porous system. Zeolites usually have strongly hydrophilic character caused by electrostatic forces of their crystallographic structures. Given the exact defined structure of input holes in the porous system, zeolites are used as the molecular sieves for separation, cleaning and drying of gaseous mixtures and as the catalysts.

Exactly defined, the size of the channel structure differentiates zeolites from amorphous micro porous materials, such as activated carbon or γ -alumina, as they always have a wide pore size distribution. According to the ratio of the Si/Al zeolites can be divided into two basic groups:

- Zeolite with a low ratio of Si/Al (< 10).
- Zeolite with high ratio of Si/Al (> 10).

Zeolites with a low ratio of Si/Al show far higher hydrophilicity than zeolites with high ratio Si/Al. It is obvious that with the increasing share of AlO_4 tetraeder in the zeolite structure also his hydrophilicity increases.

The maximum permitted content of AlO_4 tetraeder in the zeolite is equal to 50 % mol. Zeolite with this content of AlO_4 has a molar ratio Si/Al = 1 and is known as the zeolite X. This zeolite type possesses a totally regular alternation of SiO_4 and AlO_4 tetraeders. Such zeolites have the greatest polarity and therefore are best suited for the adsorption of water vapor (Yang, 2003; Rybár et. al., 2015).

4.1 Expression of the adsorption capacities of adsorbents using basic adsorption equations

Adsorption capacities of adsorbents for different adsorbed substances are most commonly expressed using the so-called adsorption isotherm. The isotherm represents the dependency of the quantity of the adsorbed substance on its concentration (part. pressure) in the adsorbent environs at a given temperature. Many adsorption theories are used to describe this process. From the basic equation of adsorption, the Dubinin theory is the most used, which is as the only one of the fundamental theories that allow affecting the influence of temperature on the adsorption capacity (temperature is given in this equation as a variable parameter).

This adsorption theory was originally developed by Dubinin and Raduschkevich (Dubinin, 1967; Dubinin 1989) for adsorption on charcoal, it was later modified on other adsorption materials. The basis of Dubinin adsorption theory constitutes a potential theory developed by Polanyi. Polanyi theory assumes adsorption in layers that cause the creation of potential field on the adsorbent surface. Dubinin founded his theory on the assumption that not the surface size is the decisive parameter for adsorption adsorbent, but the size of the adsorbent pore volume. During the adsorption occurs towards filling of the adsorbent pore volume. Dubinin derived the known form of adsorption equation that has the following form for subcritical adsorpt temperatures:

$$X_m = \frac{w_0}{v} \exp \left[- \frac{RT}{\beta E_0} \ln \frac{p_s}{p} \right]^n, \quad (1)$$

and then after the merger of constants $(2,303 \cdot R/E_0)^n$ to constant (B):

$$X_m = \frac{w_0}{v} \exp \left[- B \left(\frac{T}{\beta} \log \frac{p_s}{p} \right)^n \right], \quad (2)$$

where X_m is the amount of substance adsorbed in the adsorbent pores (mmol/g), w_0 is the volume of adsorption pore (cm^3/g), v is the molar volume of adsorpt at the adsorption temperature (cm^3/mmol), B is the adsorbent specific constant, T is the adsorption temperature (K), p is the pressure of adsorptive (N/m^2), p_s is the pressure of the saturated adsorptive vapor at the temperature T (N/m^2).

In order to be able to compare the behavior of various adsorptives, we select one of them as the standard and the affinity coefficient $\beta = E/E_0$ (E_0 is the energy of a standard adsorptive) is used for comparison. The adsorptive is adsorbed more strongly for the values of $\beta > 1$, and fainter than the standard adsorptive for the values of $\beta < 1$.

Dubinin exponent n varies in the range of 1 to 3, while for activated carbon the best results are achieved by applying the coefficient of equal or close to 2 and for zeolithic adsorbent by applying the coefficient equal to or close to the 3.

From the equation, it is clear that the volume of the adsorption pores is crucial to the adsorption capacity of each adsorbent. Complete filling occurs only when such adsorptive pressure around the adsorbent is achieved,

which is equal to the pressure of his saturated vapor at the given temperature. The form of adsorption isotherm is significantly influenced by the size of the exponent n . As already mentioned, this exponent reached values of 3 on zeolites, resulting in a graphic representation of the adsorption isotherm to the rapid increase in the area of low pressure, and subsequently in the field higher pressures only to very slow growth at the maximum value. In practical applications by water adsorption in zeolites, it is therefore already achieved high ads. capacity at low gas humidity, which is no else too increase by the following increasing of gas humidity.

If the simultaneous adsorption of more substances occurs, the adsorbed substances share together the adsorption space (adsorption pore volume), which leads to a reduction of adsorption capacity, compared to the state where they are adsorbed in the adsorbent both separately. In the course of adsorbent loading by multicomponent adsorption (e.g., two-component) in flow adsorber, there is the state where the zone is created into the adsorber in the space closest to the entry flow of media, in which both substances in a specific ratio are adsorbed. In this zone, a gradual decrease in the concentration of the better-adsorbed component occurs almost to zero, and then flows just worse adsorbed component, which is captured in the next (second) adsorption zone. When the concentration of this component declines to the zero value, the zone of non-saturated adsorbent begins. All zones are moved during the adsorption in the direction of fluid flow to the end of the adsorption bed. The movement of the first zone in which both components are adsorbed causes a gradual crowding of the part of worse adsorbed second component of the second zone (in which only worse adsorbed component is captured), which occurs in the second zone, to a gradual concentration growth of this component in the moving "concentration wave". After a certain time, the second zone will arrive at the end of the adsorption bed, and worse adsorbed component starts to penetrate into the cleaned gas. Because of the concentration growth of this component, its concentration in the gas at a certain time reach much higher values than at the entrance to the adsorber. After a certain time, also the first zone arrives at the end of the adsorption bed and also better-adsorbed component starts to penetrate into the cleaned gas. After a certain time, the concentration of both components at the output of the adsorption bed shall be relevant to their input concentrations.

This behavior of adsorbents in multicomponent systems can be very dangerous because it leads to the concentration growth and the consequent worse adsorbed components crowd in much higher concentrations than are their concentration on the adsorber entry. This phenomenon is in operational practice, manifested both in the adsorption from gaseous phase and adsorption from liquid phase (Dubinin and Kadlec, 1987; Dubinin and Plavnik, 1968; Dubinin, 1979).

4.2 Adsorption capacity of commercially available adsorbents for water

Several research articles bring the information concerning the adsorption capacity of different commercially available adsorbents for water estimated in various ways by atmospheric or elevated pressure. From the results, it is possible to estimate the impact of possible co-adsorption of other components of the gas under different conditions. Some of the published data also indicate the length of the adsorption zone (part of the adsorption bed, where adsorption of water occurs at some time), which provides information about the use of adsorbent and its possible saturation with water until steady state at the moment of penetration of water vapor into the dried gas (growing of water vapor concentrations in the dried gas). Some of the published data, however, indicate only the maximum adsorption capacity obtained in saturation of the entire volume of the adsorbent until the steady state and say nothing about the kinetics of adsorption.

The results of tests of various commercially available adsorbents for gas drying transferred from (Staf, 2001) are listed in Table 1. The testing was performed using N₂ adsorption and desorption by 77 K.

Tab. 1. Properties of the adsorbents tested in the air drying.

Specification of the adsorbent	BET-surface [m ² /g]	the ads. pore volume [ml/g]
molecular sieve 5A (Tamis)	449	0.264
molecular sieve 13X (Tamis)	328	0.267
Clinoptilolith (Nižný Hrabovec)	24	0.074
KC-Envisorb (B) + (Engelhard)	725	0.804
KC-Trockenperlen (Engelhard)	596	0.401
Baylith (Bayer Leverkusen)	-*	-*

* not estimated

Using measurements in the laboratory conditions (Staf, 2001), the adsorption capacities of selected adsorbents for water vapor were estimated. The testing was performed using the method of air flow as the carrier

gas at different temperatures. The sorption capacities were estimated at selected samples of adsorbents after their water vapor saturation up to a steady state by different gas humidity.

The results of these measurements are listed in Table 2 and represents equilibrium adsorption capacities for water at the temperature of 20 °C, using air as the carrier gas at a normal pressure at various gas humidity.

Tab. 2. The adsorption isotherms of tested adsorbents for water at 20 °C.

rel. gas humidity:	10 % rel.	30 % rel.	50 % rel.	70 % rel.	90 % rel.
adsorbent	adsorption capacity for water vapor at 20 °C [% mass.]				
molecular sieve 5A	13.6	15.7	17.0	18.0	19.5
molecular sieve 13X	5.7	10.2	12.9	14.9	20.3
Clinoptilolith	6.3	7.4	8.1	9.0	11.2
KC-Envisorb (B) +	3.9	9.0	17.3	36	67.1
KC-Trockenperlen	5.2	13.3	24.1	36.3	40.9
Baylith (4A)	18.1	19.0	19.8	20.3	21.5

Molecular sieve adsorbents 5 A, 13X and Baylith belongs to the group of synthetic zeolites and Clinoptilolith to the group of natural zeolites. Clinoptilolith sample used for the test was mined in the quarry Nižný Hrabovec in Eastern Slovakia. Adsorbent KC-Envisorb B + is combined adsorbent containing activated carbon and silica gel as the adsorbent. KC-Trockenperlen is adsorbent based on silica gel. The adsorbent based on silica gel may exhibit higher ads. capacity for water vapor at higher relative gas humidity, than synthetic zeolites. However, the kinetics of water adsorption on the silica gel is very slow, due to the creation of hydrogen bridges, leading to unreasonably long, flat breakthrough curves of water vapor and quickly declining efficiency of gas drying during the loading of the adsorbent with water vapor (Ciahotny et. al., 2014). The comparison of breakthrough curves for water vapor measured using the adsorbents molecular sieves 5A and 13X and silica gel KC Trockenperlen WS is given in Fig. 1.

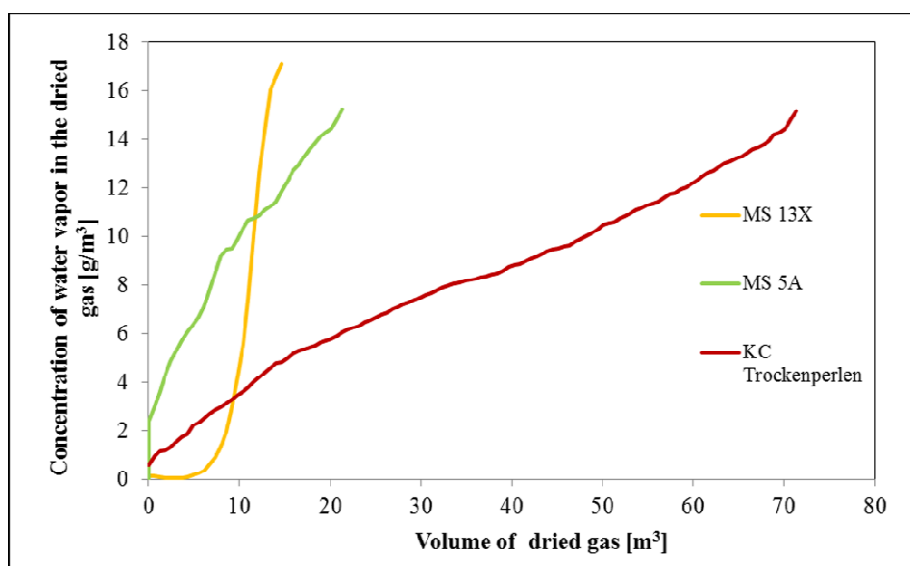


Fig. 1. Breakthrough curves for water vapor measured at selected adsorbents [20].

From the measured breakthrough curves shown in Fig. 2, it is apparent that the shortest adsorption zone for water vapor and the highest efficiency of the drying possess the molecular sieve 13X. Conversely, silica gel KC Trockenperlen shows slow kinetics of water vapor sorption and a very long adsorption zone, the result of which is the insufficient efficiency of the gas drying.

The adsorption capacities for water estimated in (Ciahotny et. al., 2014) using methane as the carrier gas (pressure 4 MPa, dew point +17 °C) amount to 15.6 % by mass by molecular sieve 5A, 19.5 % by mass by molecular sieve 13X and 41.1 % by mass by KC Trockenperlen.

Similar adsorptions capacities for water at Baylith and Clinoptilolith were estimated in (Preis, 1998). The measurements were carried out by 25 °C and using methane as the carrier gas. By the gas pressure of

0.2 MPa and part. pressure of water steam 2 400 Pa reached the ads. capacity by Clinoptilolith 10 % by mass and 22 % by mass by Baylith. By the elevated gas pressure of 4 MPa and the same part pressure of water steam dropped the adsorption capacity for water by Clinoptilolith to 7 % by mass and by Baylith to 14 % by mass.

Adsorption capacities of selected adsorbents for water listed in Table 2 were used to calculate the adsorption isotherm for water at a temperature of 20 °C. The equation (2) in its linearized form was applied to the calculation:

$$\log X_m = -0.434B \left(\frac{T}{\beta}\right)^n \left(\log \frac{p_s}{p}\right)^n + \log \frac{w_0}{v} \quad (3)$$

The value of “n” was chosen as 1 because the measured adsorption capacities compared in dependency to the water steam pressure using a linearized form of the Dubinin equation showed the best linearity using this value. From the shape of the lines obtained for each adsorbent values w_0 were calculated, which are, together with the parameters of the individual lines, listed for all adsorbents in Table 3.

Tab. 3. Parameters of linearized forms of adsorption isotherms for each adsorbent.

Specification of the adsorbent	straight slope [-]	calculated ads. pore volume [ml/g]
molecular sieve 5A (Tamis)	-0.177	0.192
molecular sieve 13X (Tamis)	-0.4893	0.178
Clinoptilolith (Nižný Hrabovec)	-0.1847	0.096
KC-Envisorb (B) + (Engelhard)	-1.1493	0.556
KC-Trockenperlen WS (Engelhard)	-0.9393	0.449
Baylith (Bayer Leverkusen)	-0.1265	0.217

Calculated forms of adsorption isotherm are illustrated in Fig. 2.

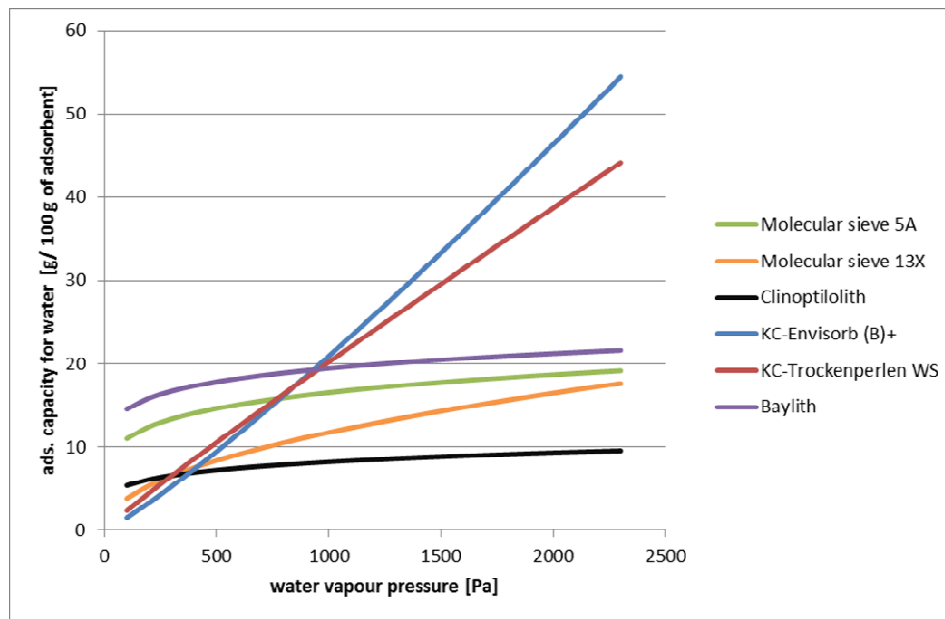


Fig. 2. Calculated forms of ads. isotherms for water.

The adsorbents Baylith and molecular sieve 5 A seems to be the adsorbents having the best adsorptions capacity for water by the natural gas drying containing appropriated humidity corresponding to the water steam pressure of 334 Pa in the gas (max. dewpoint of -7 °C by 7 MPa).

5. Conclusion

Adsorption drying technologies are always used for the drying of natural gas at CNG station. This technology reaches the desired degree of gas drying without any problems if the correct adsorption material is used for water vapor from the dried gas. It is appropriate to use first of all molecular sieves 4A, 5A or 13X as

the adsorbents. Adsorbents with smaller pore sizes (4A, 5A) in comparison with the molecular sieve 13X have slower kinetics sorption of water molecules, but higher total adsorption capacity for water vapor. By the adsorbent Baylit (4A), the adsorption capacity for water vapor is in the ranges from 18 to 22 % (by mass) according to the relevant humidity of gas. Increasing gas pressure of 0.2 MPa to 4 MPa, leads, however, to a significant decrease of the adsorption capacity for water vapor to 14 % due to the co-adsorption of methane.

The adsorption capacity of molecular sieves 5A for water vapor varies in the range from 13 to 20 % (by mass) according to the moisture in dried gas. Decrease in the adsorption capacity of water under the influence of methane co-adsorption for elevated pressure is by molecular sieve 5A not as high as by molecular sieves 4A.

Adsorption capacity for water vapor for molecular sieves 13X ranges from 6 to 20 % (by mass) and is more dependent on the moisture of dried gas, than in the case of adsorbents 4A and 5A. The adsorbent 13X have referred to another molecular sieve the highest rate of sorption velocity of water molecules. Their application is very suitable in particular for the gas drying containing high amount of water vapor.

From the point of view of the drying equipment concept, systems without regeneration of saturated adsorbent and also systems with integrated adsorbent regeneration directly in the dryer are used. Systems without integrated adsorbent regeneration are easier, cheaper and less demanding for the service and maintenance. They are used where there are considered small flow rates of gas by low gas moisture. Conversely, systems with integrated regeneration of adsorbent have to be used everywhere where large amounts of dried gas containing a higher amount of water vapor are considered. These systems are often used for natural gas drying after its extracting from the deposit or gas extracted from the underground gas storage. Compared to systems working on the principle of absorption of water vapor are advantageous, because simultaneously with water vapor are from the gas removed also higher hydrocarbons, which cause often problems by long distance transport of natural gas in transit pipelines. Drying systems based on adsorption are used eg. for natural gas drying extracted from the deposit Sosnogorsk (Russia) or gas drying extracted from the Uhřetvun underground gas storage in the Czech Republic.

References

- Caroll, J. J.: Natural gas hydrates: A guide for engineers. *Gulf Professional Publishing*, ISBN 978-0128000748, pp. 23-560, 2014.
- CBP 2005-001/02: Harmonisation of Natural Gas Quality. EASEE-gas: Paris, 2008.
- Ciahotný, K., Vagenknechtová, A., Netušil, M., Ditl, P., Prokopová, O.: Adsorption drying of natural gas under high pressure, *Oil Gas European Magazine*, vol. 40, iss. 2, pp.91-95, 2014.
- Dubinín, M. M.: Adsorption in micropores. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 23, iss. 4, pp. 487-499, 1967, doi: 10.1016/0021-9797(67)90195-6.
- Dubinín, M. M.: Absorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. *Carbon*, vol. 17, iss. 6, pp.505-506, 1979, doi:10.1016/0008-6223(79)90041-1.
- Dubinín, M. M.: Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon*, vol. 27, iss. 3, pp.457-467, 1989, doi:10.1016/0008-6223(89)90078-X.
- Dubinín, M. M., Kadlec, O.: Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents. *Carbon*, vol. 25, iss. 3, pp.321-324, 1987, doi:10.1016/0008-6223(87)90001-7.
- Dubinín, M. M., Plavnik G. M.: Microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon* 1968, vol. 6, iss. 2, pp.183-192, 1968, doi:10.1016/0008-6223(68)90302-3.
- DVGW G 260:2013-03 Gasbeschaffenheit. DVGW: Bonn, 2013.
- Farag, A. A. F., Ezzat, M. M., Amer, H., Nashed, W. N.: Natural gas dehydration by desiccant materials. *Alexandria Engineering Journal*, vol. 50, iss. 4, pp.431-439, 2011, doi: 10.1016/j.aej.2011.01.020.
- Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase — Grundlagen und Verfahren. *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 53, issue 3, pp.160-172, 1981, doi: 10.1002/cite.330530304.
- Kim, N. J., Lee, J. H., Cho, Y. S., Chun, W.: Formation enhancement of methane hydrate for natural gas transport and storage. *Energy*, vol. 35, iss. 6, pp.2717-2722, 2010, doi: 10.1016/j.energy.2009.07.020.
- Kohl, A. L., Nielsen, R.: Gas Purification. *Gulf Professional Publishing: Houston*, ISBN 978-0884152200 1997, pp. 1022-1135, 1997.
- Løkken, T. V.: Water vapor measurements in natural gas in the presence of ethylene glycol. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 12, pp.13-21, 2013, doi: 10.1016/j.jngse.2013.01.002.
- Mokhtab, S., Poe, W. A., Speight, J. G.: Handbook of Natural Gas Transmission & Processing, 1st ed.. *Gulf Professional Publishing: Burlington*, 2006, ISBN 978-0750677769, pp.323-361.
- Netušil, M., Ditl, P.: Comparison of three methods for natural gas dehydration. *Journal of natural gas chemistry*, vol. 20, iss. 5, pp.471-476, 2011, doi:10.1016/S1003-9953(10)60218-6.

- Preis, R.: Adsorptive Gastrocknung unter Druc. *Diploma Thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1998.*
- Rybár, P., Drebenstedt, C., Molokáč, M., Hvizdák, L., Štrba, L.: Storage of liquid hydrogen in natural zeolite. *Acta Montanistica Slovaca, vol. 20, pp. 242-250, 2015.*
- Staf., M.: Sušení plynu adsorpčními postupy. *Diploma thesis, University of chemistry and technology Prague, 2011.*
- TPG 902 02: Jakost a zkoušení plyných paliv s vysokým obsahem metanu. Říčany u Prahy: Gas s.r.o., 2006.
- Yang, R. T.: Adsorbents: Fundamentals and Applications, *Wiley-Interscience, ISBN 978-0471297413, pp. 158-187, 2003.*

SYNTEZA KATALYZÁTORŮ PRO METHANIZAČNÍ REAKCI

Veronika Šnajdrová, Tomáš Hlinčík, Lenka Jílková, Veronika Vrbová, Karel Ciahotný

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
 e-mail: snajdrov@vscht.cz

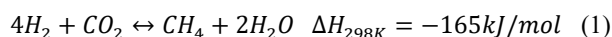
Príspevek se zaměřuje na syntézu a charakterizaci vybraných katalyzátorů vhodných pro methanizaci oxidu uhličitého vodíkem. Jako nosič všech studovaných katalyzátorů byl použit boehmit kalcinovaný při teplotě 500 °C. Na tento nosič byly posléze nanášeny následující katalyzátory: Ni, Ni-Co a Ni-Mo. V první části se článek zabývá detailním popisem syntézy a vlastností nosiče katalyzátorů. V druhé části jsou uvedeny postupy přípravy jednotlivých katalyzátorů včetně jejich následné charakterizace. V závislosti na počtu impregnací jsou sledovány tyto parametry: zastoupení aktivního prvku/prvků, BET povrch katalyzátoru a celkový objem pórů.

Klíčová slova: methanizace; nikl; katalyzátor; syntéza

Došlo: 23. 10. 2017, přijato: 4. 12. 2017

1. Úvod

Katalytická hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem na methan je známa více než 100 let a je často označována jako Sabatierova reakce, která je popsána následující rovnicí:



Tato reakce je reversibilní a exotermní. Ovšem pro zahájení reakce je zapotřebí dodání počáteční aktivní energie [1].

Mezi důležité parametry pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem, patří volba vhodného nosiče, katalyzátoru a molárního poměru $H_2:CO_2$. O volbě nosiče a katalyzátoru bude pojednáno v následující kapitole. Dalším důležitým faktorem pro methanizační reakci je molární poměr $H_2:CO_2$. Poměr $H_2:CO_2$ silně ovlivňuje složení konečného produktu. Nízké poměry mají tendenci poskytovat větší množství produktů s vysokou molekulovou hmotností, zatímco vyšší poměr vede k vyšší produkci methanu. Optimálním poměrem pro lepší selektivitu a vyšší produkci methanu je 4:1, při kterém vzniká více než 95 % methanu [2].

2. Katalyzátory pro methanizační reakci

Pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého na methan lze použít různé katalyzátory. Sabatier se Senderensem použili jako první katalyzátor pro methanizační reakci katalyzátor na bázi niklu [3]. Zjistili, že se oxid uhličitý na nikl adsorbuje disociačně při teplotě 175 °C. Při teplotách nad 175 °C se rychlost adsorpce stává srovnatelnou s rychlostí desorpce [4]. Pro methanizační reakci se široce používají katalyzátory na bázi niklu díky jejich ceně a selektivitě na methan. Dalšími nejčastěji používanými katalyzátory jsou měď, kobalt, ruthenium či rhodium [5]. Methanizace oxidu uhličitého probíhá při

teplotách v rozmezí 125 – 675 °C dle typu použitého katalyzátoru. Obecně platí, že při teplotách 145 °C a vyšších je dosaženo vyšších výtěžků, přičemž v některých případech dosahuje maximální rychlosti reakce a nejvyšší selektivitě i při teplotách až 325 – 425 °C [6]. Nicméně zvýšená teplota nad 475 °C vede ke zvýšení množství oxidu uhelnatého v důsledku endotermní reakce RWGS (Reverse Water Gas Shift reaction), která je popsána rovnicí (2) [7].



Mezi nejaktivnější katalyzátory patří nikl, ruthenium nebo rhodium. Nikl patří mezi nejselektivnější katalyzátory na methan. Při methanizaci za použití katalyzátorů na bázi niklu nevznikají téměř žádné vyšší uhlovodíky a jen velmi malé množství oxidu uhelnatého. Jeho katalytická aktivita je velmi vysoká, ačkoli ušlechtilé kovy (Rh, Ru) jsou aktivnější, ale kvůli jejich vysokým cenám nejsou široce používány. Katalyzátory na bázi niklu jsou často nanášeny na nosičích jako je $\gamma-Al_2O_3$ nebo SiO_2 . Hlavní nevýhodou katalyzátorů na bázi niklu je jejich velká náchylnost k deaktivaci, která může být způsobena sirnými sloučeninami. Sirné sloučeniny jsou katalytickým jedem pro většinu katalyzátorů, nicméně nikl je na deaktivaci těmito látkami zvláště citlivý [8]. Dalším katalyzátorem používaným pro methanizaci je kobalt. Katalyzátory na bázi kobaltu nejsou tak selektivní jako nikl. Kobalt hraje důležitou roli v procesu nízkoteplotní syntézy Fischer-Tropsch. Kobalt stejně jako nikl je nejčastěji nanášen na $\gamma-Al_2O_3$ nebo SiO_2 [9].

Katalyzátory na bázi molybdenu se díky své vysoké toleranci vůči sirným sloučeninám používají v procesech, kde se vyskytují tyto látky, hlavně pak sirovočíslo [10, 11]. Proto se hojně využívají při odsířování zemního plynu nebo ropných produktů. Katalyzátory na bázi molybdenu mají nízkou aktivitu ve srovnání s katalyzátory na bázi niklu, kobaltu, ruthenia či na bázi železa. Další nevýhodou je vyšší selektivita k tvorbě vyšších uhlovodíků.

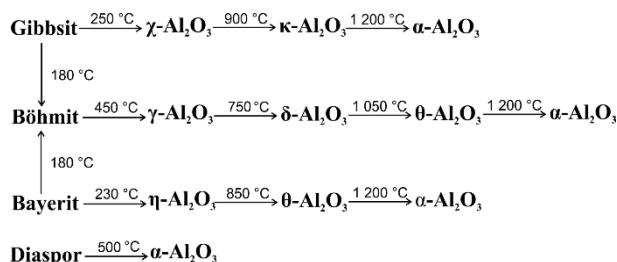
Součástí katalyzátoru je ve většině případů i nosič, na který se nanáší aktivní (katalytická) látka. Nosiče se vyznačují vysokým specifickým povrchem. Je důležité, aby tyto materiály měly dostatečně vysokou teplotu tání a Tammanovu teplotu, proto se nejčastěji používají záruvzdorné oxidy. Tammanova teplota je teplota, při které je dosaženo dostatečné energie, aby se mohly částice pevného materiálu dostatečně pohybovat a reagovat. Po překročení Tammanovy teploty se částice začnou pohybovat v krystalových mřížkách a dochází tím ke zvýšení reaktivity materiálu. V tabulce 1 jsou nejčastěji používané nosiče pro methanizaci [12, 13].

Tab. 1 Teploty tání a Tammanovy teploty pro vybrané nosiče [12, 13]

Tab. 1 Melting points and Tamman temperatures for selected carriers [12, 13]

Nosič	Bod tání [°C]	Tammanova teplota [°C]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2 318	1 159
SiO_2	1 973	987
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 818	909
TiO_2	2 128	1 064
ZrO_2	2 988	1 497
CeO_2	2 873	1 437

Nosiče zajišťují stabilitu celého systému katalyzátor-nosič i celkovou aktivitu systému. Nejčastěji používanými nosiči pro methanizační reakci jsou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 a CeO_2 . Alumina je často využívána z důvodu její poměrně nízké ceny, lze ji snadno připravit a má velký specifický povrch. V katalýze se nejčastěji využívá její krystalová forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Přípravuje se z přírodního bauxitu Bayerovým procesem. Během výroby přechází oxid hlinitý do různých modifikací. Na obrázku 1 je zobrazeno schéma tranzitních přechodů oxidu hlinitého [12,14].



Obr. 1 Modifikace aluminu při různých teplotách [12,14]

Fig. 1 Modification of alumina at different temperatures [12, 14]

3. Experimentální část

3.1. Příprava nosiče

Jako nosič katalyzátorů byl použit boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$, který má tvar peletky o rozměrech 6 x 4 mm.

Boehmit má specifický povrch přibližně $280\text{ m}^2/\text{g}$ a celkový objem pórů je $0,43\text{ ml/g}$. Na póry menší než 6 nm připadá 85 % z celkového objemu adsorbovaných pórů. Nosič byl vypalován v muflové peci po dobu 4 hodin při $500\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě přechází boehmit na $\gamma\text{-aluminu}$.

3.2. Syntéza katalyzátoru

Katalyzátory (niklový katalyzátor a směsné katalyzátory) byly připraveny vícenásobnou impregnací.

3.2.1 Syntéza niklového katalyzátoru

Pro impregnaci niklového katalyzátoru byl připraven vodný roztok $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s hmotnostním zlomkem 0.2. Roztok o objemu 250 ml byl zahříván při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$ za stálého míchání rychlostí 400 ot/min. Po dosažení požadované teploty bylo do roztoku přidáno 150 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tato směs byla za stálého míchání rychlostí 350 ot/min udržována při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 90 minut. Následně byl roztok zfiltrován přes Büchnerovu nálevku. Na Büchnerově nálevce se zachytily peletky $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, na nichž byl nanesen hexahydrát dusičnanu nikelnatého. Zachycené peletky byly umístěny do sušárny, kde byly ponechány při teplotě $105\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 6 hodin. Vysušené peletky byly následně vloženy do muflové pece. Teplotní program kalcinace byl nastaven na $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Konečná teplota byla nastavena na $500\text{ }^\circ\text{C}$ a tato teplota byla udržována po dobu 4 hodin. Při této teplotě došlo k termickému rozkladu hexahydrátu dusičnanu nikelnatého na oxid nikelnatý. Celý tento postup impregnace byl desetkrát opakován.

3.2.2 Syntéza směsného katalyzátoru Ni-Co

Pro impregnaci směsného katalyzátoru na bázi nikl-kobaltu byly připraveny vodné roztoky $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s hmotnostními zlomky 0.2. Tyto vodné roztoky byly smíchány v poměru 1:1 a 500 ml směsného roztoku bylo následně ohříváno při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$ za stálého míchání rychlostí 400 ot/min. Poté bylo do roztoku přidáno 150 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a směs byla míchána rychlostí 350 ot/min po dobu 90 minut při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$. Následně byl roztok zfiltrován a peletky s nosičem a katalyzátorem byly vloženy do sušárny, kde byly ponechány při teplotě $105\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 6 hodin. Vysušené peletky byly vloženy do muflové pece a byly kalcinovány při teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin. V průběhu kalcinace došlo k termickému rozkladu hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a kobaltnatého na oxid nikelnatý a kobaltnatý.

3.2.3 Syntéza směsného katalyzátoru Ni-Mo

Pro impregnaci směsného katalyzátoru na bázi nikl-molybdenu byly připraveny vodné roztoky $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ s hmotnostními zlomky 0,2. Vodné roztoky byly smíchány a 500 ml výsledného směsného roztoku byl použit pro impregnaci. Do tohoto roztoku byl přidán nosič. Doba zdržení byla v tomto případě pouze 10 minut. Tento rychlý postup impregnace byl z důvodu stability tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného. Z této látky se po určité době

začne uvolňovat amoniak v důsledku jejího rozkladu. Následně dochází k vyloučení sraženiny pentahydrátu dihydrogenhexamolybdenanu tetraamonného. Tato sloučenina zamezuje důkladnému nanesení katalyzátoru na bázi molybdenu na povrch nosiče z důvodu ucpání jeho pórů. Po rychlé impregnaci byl roztok zfiltrován přes Büchnerovu nálevku a následně byl nosič s katalyzátorem vložen do sušárny na teplotu 105 °C po dobu 6 hodin. Poté byly vysušené peletky vloženy do muflové pece, kde byl nastaven teplotní profil 10 °C/min do maximální teploty 500 °C, která byla držena 6 hodin. Při termickém rozkladu došlo k oxidaci tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného a hexahydrátu dusičnanu nikelnatého na jejich oxidy.

3.3. Charakteristika katalyzátoru

U všech připravených katalyzátorů byla provedena elementární analýza, dále byl stanoven specifický povrch a celkový objem pórů. Elementární analýza byla provedena pomocí rentgenové fluorescence (XRF) na spektrometru ARL 9400 XP (Thermo Fischer Scientific Inc., USA). Analýza dat byla provedena pomocí softwaru Winxrf. Specifický povrch a celkový objem pórů byl stanoven pomocí analyzátoru Coulter SA3100 (Beckman Coulter Inc., USA). Analýza specifického povrchu probíhala při adsorpci dusíku při 77 K. Všechny vzorky byly před vlastním měřením odplyněny přes noc při 13 Pa a 150 °C. Pro měření BET izoterem byl použit BJH (Barett, Joyner, Halenda) model.

4. Výsledky a diskuze

4.1. Charakteristika nosiče

Pro methanizační reakci bylo důležité identifikovat, který nosič vykazuje nejlepší parametry pro nanášení katalyzátorů na bázi niklu. Pro náš výzkum jsme zvolili přírodní boehmit, který byl postupně vypalován na různé teploty. Při jednotlivých teplotách byl nosič podroben XRF analýze a BET analýze. Dále u jednotlivých typů nosičů byl zjištěn i celkový objem pórů a jejich distribuce.

4.1.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Boehmit byl analyzován pomocí rentgenové fluorescence po jednotlivých teplotách vypalování. V tabulce 2 je zobrazeno složení vypáleného boehmitu. V tabulce je dále patrné, že při teplotě výpalu na 500 °C a vyšší přechází boehmit na požadovanou formu γ -Al₂O₃. γ -Al₂O₃ existuje i při teplotách nad 600 °C, a to z důvodu její vysoké stability krystalů.

Tab. 2 Složení vypáleného boehmitu

Tab. 2 Composition of calcined boehmit

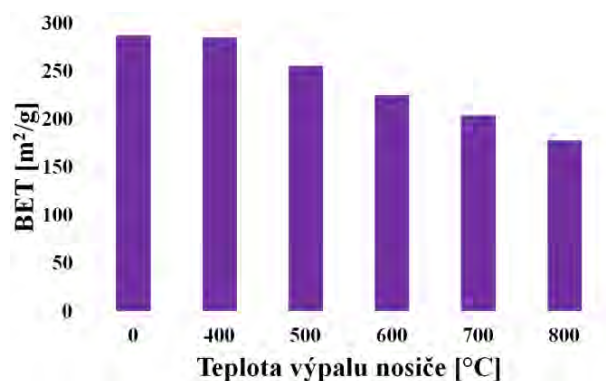
Složka	Boehmit	Hmotnostní zlomek [%]				
		400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
γ -Al ₂ O ₃	55	83	100	100	100	100
AlO(OH)	45	17	0	0	0	0

Krystaly jsou stabilní do teploty okolo 800 °C. Po překročení této teploty přechází γ -Al₂O₃ na modifikaci δ -Al₂O₃.

4.1.2 Analýza specifického povrchu

Po analýze pomocí rentgenové fluorescence byly vzorky předloženy na analýzu specifického povrchu (BET). Touto analýzou byly zjištěny specifické povrchy jednotlivých vzorků a jejich celkový objem pórů. Bylo připraveno 6 vzorků s označením NOSIČ_0 až NOSIČ_5. NOSIČ_0 byl surový nevypálený boehmit. NOSIČ_1 je boehmit vypálený na 400 °C, NOSIČ_2 na 500 °C, NOSIČ_3 na 600 °C, NOSIČ_4 na 700 °C a NOSIČ_5 byl vypálený na 800 °C. Na obrázku 2 je znázorněn specifický povrch jednotlivých vzorků a na obrázku 3 je znázorněn celkový objem pórů jednotlivých vzorků.

Z obrázků 2 a 3 je patrné, že vzorek s označením NOSIČ_2 vykazuje nejvyšší objem pórů a zároveň má velký specifický povrch při teplotě 500 °C, tedy při teplotě, kdy oxid hlinitý již plně změnil modifikaci na γ -Al₂O₃. Specifický povrch vzorku s označením NOSIČ_2 je 255,55 m²/g a celkový objem pórů je 0.54 ml/g.



Obr. 2 Specifický povrch vzorků

Fig. 2 Specific surface area of the samples



Obr. 3 Celkový objem pórů vzorků

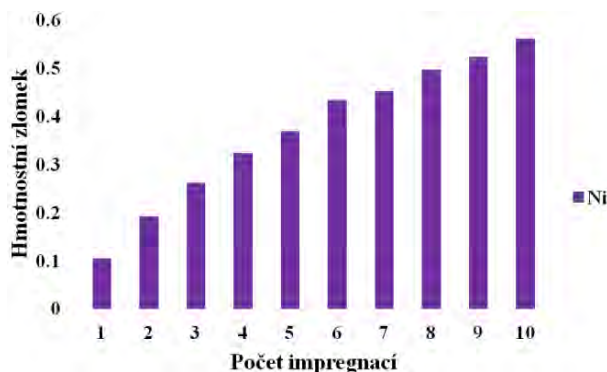
Fig. 3 Total pore volume of the samples

4.2. Charakteristika katalyzátoru na bázi niklu

4.2.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) byla provedena po každé impregnaci. Analýzy prokázaly, že

hlavní složkou je nikl a že je aktivní látka nanesena na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bylo provedeno 10 impregnací a závislost hmotnostního zlomku niklu na počtu impregnací je zobrazena na obrázku 4. Z grafické závislosti je patrný postupný nárůst niklu. Po první impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0,1, po páté impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0,37 a po desáté impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0,56.



Obr. 4 Závislost hmotnostního zlomku niklu na počtu impregnací

Fig. 4 The dependence of the weight fraction of nickel on the number of impregnations

4.2.2 Analýza specifického povrchu

U vzorků po první, třetí, páté, osmé a desáté impregnaci byla provedena analýza specifického povrchu - BET. Závislost specifického povrchu na počtu impregnací je znázorněna na obrázku 5 a závislost celkového objemu pórů na počtu impregnací je znázorněna na obrázku 6. Z grafických závislostí je patrný jak postupný pokles specifického povrchu, tak i celkového objemu pórů. Po první impregnaci byl specifický povrch $233,45 \text{ m}^2/\text{g}$ a celkový objem pórů $0,41 \text{ ml/g}$. Po desáté impregnaci klesl specifický povrch na hodnotu $103,31 \text{ m}^2/\text{g}$ a celkový objem pórů klesl o polovinu na hodnotu $0,23 \text{ ml/g}$. Postupný pokles specifického povrchu i celkového objemu pórů je způsoben postupným zaplňováním pórů nosiče niklem. Tento fakt potvrzuje postupný nárůst obsahu niklu, který byl analyzován pomocí XRF analýzy a je zobrazen na obrázku 4.



Obr. 5 Závislost specifického povrchu na počtu impregnací

Fig. 5 The dependence of the specific surface area on the number of impregnations



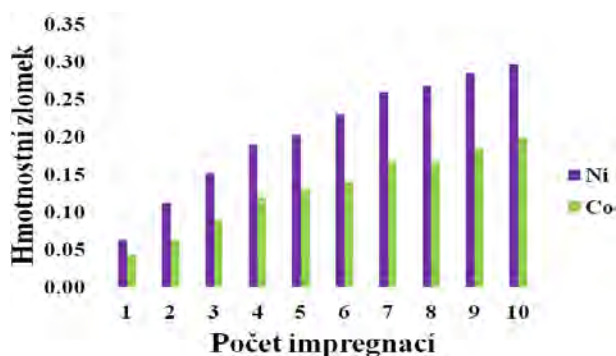
Obr. 6 Závislost celkového objemu pórů na počtu impregnací

Fig. 6 The dependence of the total pore volume on the number of impregnations

4.3. Charakteristika směsného katalyzátoru Ni-Co

4.3.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Impregnace směsného katalyzátoru Ni-Co byla provedena také 10 krát. Závislost hmotnostního zlomku niklu a kobaltu na počtu impregnací je zobrazena na obrázku 7. Z grafické závislosti je patrný nárůst niklu i kobaltu. Po první impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0,06 a hmotnostní zlomek kobaltu byl 0,04. Po desáté impregnaci byla hodnota hmotnostního zlomku niklu 0,3 a kobaltu 0,2.



Obr. 7 Závislost hmotnostního zlomku Ni a Co na počtu impregnací

Fig. 7 The dependence of the weight fraction of Ni and Co on the number of impregnations

4.3.2 Analýza specifického povrchu

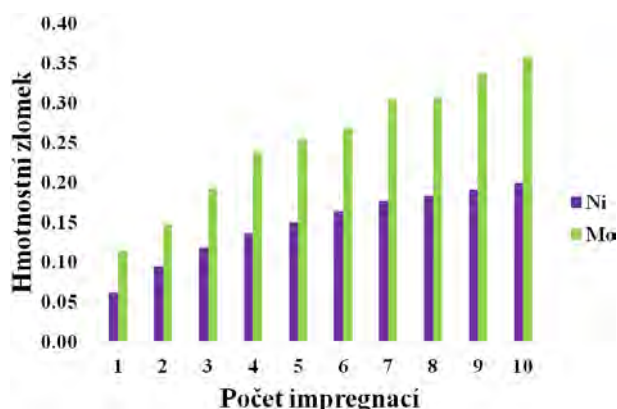
BET analýza provedena u směsného katalyzátoru Ni-Co prokázala, že specifický povrch po jedné impregnaci je $245,20 \text{ m}^2/\text{g}$ a celkový objem pórů je $0,41 \text{ ml/g}$.

4.4. Charakteristika směsného katalyzátoru Ni-Mo

4.4.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Impregnace směsného katalyzátoru Ni-Mo byla provedena 10-krát. Závislost hmotnostního zlomku niklu a molybdenu na počtu impregnací je zobrazena na obrázku 8. Z grafické závislosti je patrný nárůst niklu i molybdenu. Po první impregnaci byl hmotnostní zlomek

niklu 0,06 a hmotnostní zlomek molybdenu 0,11. Po desáté impregnaci byla hodnota hmotnostního zlomku niklu 0,2 a molybdenu 0,36.



Obr. 8 Závislost hmotnostního zlomku Ni a Mo na počtu impregnací

Fig. 8 The dependence of the weight fraction of Ni and Mo on the number impregnations

4.4.2 Analýza specifického povrchu

U směsného katalyzátoru Ni-Mo byla provedena BET analýza, kde specifický povrch tohoto katalyzátoru byl 249,21 m²/g a celkový objem pórů byl 0,41 ml/g.

5. Závěr

Pro methanizační reakci byl jako nosič vybrán přírodní boehmit a jako katalyzátory byly vybrány katalyzátory na bázi niklu. Přírodní boehmit byl v laboratoři vypalován na různé teploty, kde se následnými analýzami zjistilo, že nejvhodnější teplota výpalu je 500 °C. Při této teplotě dochází ke změně modifikace na námi požadovanou γ -Al₂O₃ a zároveň takto vypálený nosič vykazuje velký specifický povrch a objem pórů. Takto připravený nosič byl použit pro syntézu jednotlivých katalyzátorů.

V laboratoři byly syntetizovány a následně charakterizovány tři typy katalyzátorů, konkrétně se jednalo o niklový katalyzátor a o směsné katalyzátory Ni-Co a Ni-Mo. Syntéza katalyzátorů byla ve všech případech provedena vícenásobnou impregnací. Při charakterizaci katalyzátorů bylo zjištěno, že vícenásobná impregnace má pozitivní vliv na zastoupení jednotlivých prvků v katalyzátorech (Ni, Co, Mo). Nicméně během vícenásobné impregnaci dochází k výraznému snížení specifického povrchu a objemu pórů. Tato změna ve vlastnostech katalyzátorů může mít vliv na jejich následnou katalytickou aktivitu.

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou IGA VŠCHT (A2_FTOP_2017_027) a TAČR (projekt TH02020767 Methanizace bioplynu). Autoři příspěvku děkují IGA VŠCHT a TAČR za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.

Literatura

- Brooks K.P., Hu J., Zhu H., Kee R.J.: Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactor; *Chemical Engineering Science* 62, 2007, 1161-1170.
- Tsuji M., Kodama T., Yochida T., Kitayama Y., Tamaura Y.: Preparation and CO₂ methanation activity of an ultrafine Ni (II) Ferrite Catalyst; *Journal of Catalysis* 164, 1966, 315-321.
- Sabatier P., Senderens J.B.: Nouvelles synthèses du méthane; *Comptes Rendus Hébdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* 134, 1902, 514-516.
- Falconer J.L., Zağli A.E.: Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst; *Journal of Catalysis* 62, 1980, 280-285.
- 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* 45, 2014, 143-152.
- Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S., Mukti R.R., Taufiq-Yap Y.H., Sazegar M.R.: Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation; *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 2014, 359-368.
- Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Xu G., Gu F., Su F.: A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas; *RSC Advances* 2, 2012, 2358-2368.
- Vance C.K., Bartholomew C.H.: Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel; *Applied Catalysis* 7(2), 1983, 169-177.
- 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; *Applied Catalysis A: General*, 1997, 223-246.
- Hou P.Y., Wise H.: Kinetic studies with a sulfur-tolerant methanation catalyst; *Journal of Catalysis* 93, 1985, 409-416.
- Aksoylu A.E., Isli A.: Interaction between nickel and molybdenum in Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts: Effect of impregnation strategy; *Applied Catalysis A: General* 183, 1999, 357-364.
- Ross J.R.H.: *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and applications*; Elsevier, 2012.
- Richardson J.T.: *Principles of Catalyst Development*; Plenum Press, 1989.
- Trueba M., Trassati S.P.: γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects; *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 3393-3403.

Summary

Veronika Šnajdrová, Tomáš Hlinčík, Lenka Jílková, Veronika Vrbová, Karel Cíahotný

The synthesis of the catalysts for the methanation reaction

The paper focuses on the synthesis and characterization selected catalysts suitable for methanation of carbon dioxide with hydrogen. As a carrier of all the catalysts studied, a boehmite which was calcined at 500 °C was used. On this carrier were subsequently applied following catalysts: Ni, Ni-Co and Ni-Mo. The first part deals with a detailed description of the synthesis and characterization of the catalysts support. The second part describes the procedures for the preparation of individual catalysts, including their subsequent characteristics. Depending on the number of impregnations, the following parameters are observed: representation of the active element/elements, the specific surface area of the catalyst and total pore volume. All catalysts were prepared by impregnation method. Impregnation for all catalysts was performed 10 times. Multiple impregnation has a positive effect on the representation of the active element in the catalysts. This is caused by the specific surface area is decreasing, as is attributed to the increasing content of the active elements in the catalysts.

A comparison of catalyst activity for methanation reaction

V. Šnajdrová, T. Hlinčík, K. Cíahotný

Department of gaseous and solid fuels and air protection, University of Chemistry and Technology Prague

ABSTRACT:

The catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methane, has been known for more than a hundred years. Its importance has increased significantly in recent years particularly for the production of synthetic natural gas (SNG) in order to utilize excess electricity from renewable energy sources (e.g. wind, water or solar power). Excess electricity generated could be used for the electrolytic production of hydrogen. The produced hydrogen would then react with carbon dioxide obtained from flue gases of fossil fuel power plants. In this paper a comparison of the activity of nickel, cobalt and molybdenum based catalysts is presented. The catalysts were prepared by co-precipitation method and were supported on γ -alumina, which here acts support. In the laboratory apparatus the catalysts were tested at different pressures (2, 4 and 6 MPa). The relation between catalyst activity and deactivation was also tested.

1 INTRODUCTION

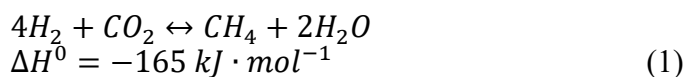
In recent year efforts to reduce carbon dioxide emissions into the atmosphere (due to climate change) while reducing dependence on the fossil fuels, whose supplies are limited, have led to an increasing interest on the further development of renewable energy sources. Due to the constant increase of carbon dioxide emissions from anthropogenic possibilities for its recycling and utilization are being explored. One of the possible approaches to the issue of carbon dioxide emissions from stationary sources such as power plants is Carbon Capture and Storage (CCS) and its subsequent use as feedstock. The recycled carbon dioxide is considered a sustainable raw material for chemicals and fuels production. The conversion of carbon dioxide as the only reactant is very difficult. However, in the presence of hydrogen reacts easily. An important process is the catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methane, which is known as Sabatier reaction [1].

In recent years carbon dioxide methanation has been incorporated on the concept Power-to-Gas. The concept Power-to-Gas connects the power grid to a pipeline network so that it converts excess electrical energy to chemical through a two-stage process. In the first stage, hydrogen production by water electrolysis takes place. In the second stage hydrogen conversion with external sources of carbon dioxide

to methane via the Sabatier reaction takes place. The produced methane is referred to as synthetic natural gas (SNG) and its biggest advantage is the unlimited applicability in gas infrastructure [2]. Methanation of carbon dioxide has besides energy recovery also great potential in astronautic. The National Aeronautics and Space Administration (NASA) is currently developing a device for recycling the atmosphere on board or in the construction of a station. This equipment should recycle carbon dioxide and produce from it again hydrogen [3].

2 THEORY OF METHANATION

Catalytic hydrogenation of carbon dioxide with hydrogen to methane is known for more than a hundred years as the Sabatier reaction, which is shown in equation (1). The first experiments were conducted with a nickel catalyst. The reaction started at temperatures ranging from 190 – 230 °C [4].



The methanation reaction is reversible, which means that at different reaction rates occur simultaneously direct and reverse reaction. If the reaction rates are the same, the reaction is in equilibrium i.e. is in a

state, where in the system are present reactants and products, but their quantity does not change. The reaction enthalpy is negative and therefore the reaction is exothermic (when it takes place heat is released). According to the Le Chatelier principle an increase in temperature causes an equilibrium shift in the direction of the reactants. The methanation efficiency is influenced by the molar ratio of $\text{H}_2:\text{CO}_2$. In order to achieve the highest yields and the best selectivity for methane formation the ideal molar ratio of 4:1, which is the same as the stoichiometric ratio of reaction [5].

3 METHANATION CATALYSTS

Catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methane was from its discovery gradually examined using different catalysts. Among the most active catalysts are, nickel, ruthenium or rhodium. Nickel is the most selective of all catalysts to methane. Methanation using a nickel based catalyst forms almost no higher hydrocarbons and only very small quantities of carbon monoxide. Its catalytic activity is very high, although noble metals (Rh, Ru) are more active, but due to their high cost, are not widely used. Nickel catalysts, is most often supported in supports such as $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or SiO_2 . The main disadvantage of nickel based catalysts is that they are very susceptible to deactivation due to sulfur compounds. Sulfur is a catalyst poison for most catalysts, however, nickel is particularly susceptible to deactivation [6].

Another catalyst used in Sabatier works is cobalt. Cobalt based catalysts are not as selective to methane. The most important application is in the low temperature Fischer-Tropsch synthesis. Cobalt, like nickel, is supported mostly on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 [7]. A molybdenum based catalysts is most used in process, where there are sulfur compounds. It is due to the high tolerance of cobalt based catalyst to sulfur

compounds. Therefore are mainly used in desulfurization of natural gas or petroleum products. Molybdenum based catalysts have low activity as compared to nickel, cobalt, ruthenium or iron based catalysts. Another disadvantages, is higher selectivity to higher hydrocarbons formation. However is should be noted that molybdenum based catalyst have very high tolerance to sulfur compounds, mainly hydrogen sulfide, which is a well-known catalytic poison [8].

4 EXPERIMENTAL

4.1 Laboratory apparatus for catalytic activity measurements

The methanation activity of various catalyst for a feed gas consisting of carbon dioxide and hydrocarbon was tested in laboratory apparatus set up in UCT Prague. The apparatus was designed to the reaction at various temperatures up to 500 °C and various pressures up to 8 MPa. Laboratory apparatus scheme configuration is depicted in Figure 1.

The apparatus was connected to two cylinders. The first cylinder contains pure nitrogen, which served as the inert gas flowing through the apparatus during the heating and purging. The second cylinder contains a gas cylinder mixture consisting of 80 mole % H_2 and 20 mole % CO_2 . The pressure of gas exiting the cylinder was reduced with a reducing valve located on the cylinder. The pressure inside the apparatus was controlled to the desired value by the electronic controller in the range of 0,6 – 8 MPa. Gas flow was measured by thermal mass flowmeter in the range 0 – 10 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ (100 kPa, 25 °C).

The reaction mixture before entering the reactor was preheated in the preheater tube, which was placed inside a furnace. The furnace temperature was controlled. After preheating, the reaction mixture was conducted in the methanation reactor. The height of

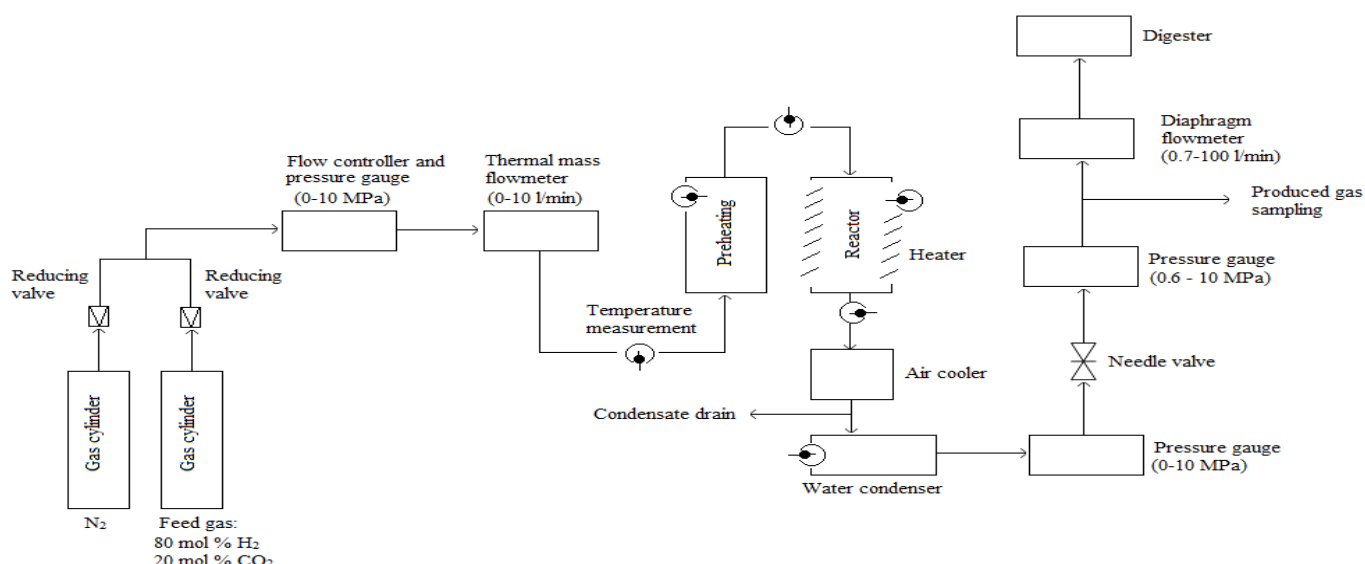


Figure 1. Laboratory apparatus for CO_2 and H_2 methanation

the reactor is 15 cm, an inner diameter of 3 cm and a wall thickness of 4 mm making for a total volume of 106 ml. Inside the reactor was placed the activated catalyst. The reactor is externally protected by two stainless steel tubes, into which is inserted a programmable heater.

The gas mixture subsequently flowed via the air cooler into the condenser where water condensation took place. Water is a methanation byproduct. From the condenser via a capillary equipped with a ball valve condensate could be collected.

The gas flow through the apparatus was adjusted with the help of a needle valve, which was placed at the end of the apparatus. The gas volume exiting the apparatus was measured with a diaphragm gasmeter. At the end trait leading to a gas meter was placed an additional capillary which was used for produced gas sampling. Samples of the produced gas, were sampled in sampling bags and analyzed via Sewerin and GC-FID/TCD.

4.2 Preparation of catalysts

The catalysts were prepared by co-precipitation method.

250 ml of 20 wt. % solution of nickel nitrate and 250 ml of 20 wt. % solution of cobalt nitrate (ammonium molybdate) were prepared. Both solutions were mixed and heated to 70 °C and after reaching the desired temperature 100 g γ -Al₂O₃ were added. This mixture was kept at 70 °C for 90 minutes. Next, the solution was filtered and dried at 105 °C. The dried catalyst was calcined at 500 °C for 4 hours.

4.3 Catalytic activity measurement

In the reactor was places 50 g of nickel-cobalt (nickel-molybdenum) catalyst. Subsequently using a hydrogen flow the catalyst was reduced in its active form. Reduction of the catalyst was carried out for 3 hours using hydrogen at a pressure of 0,5 MPa and flow rate of 4,7 l.min⁻¹ (100 kPa, 25 °C) at 500 °C. After reduction the apparatus was purged with nitrogen. After purging the apparatus was warmed up to 120 °C using N₂. Once the required temperature was reached the model gas mixture (80 mole % H₂ and 20 mole % CO₂), at a flow rate of 6,5 l.min⁻¹ was turned on. Experiments took place at pressure of 2, 4 or 6 MPa overpressure. Samples of the product gas were taken and analyzed at intervals of 20 °C. When produced gas was sampled also water condensate was collected.

4.4 Catalyst characterization

Elemental analysis was performed via X ray fluorescence. Surface area and total pore volume were measured by N₂ adsorption and desorption isotherms at - 196 °C. Samples were degassed at 13 Pa and

150 °C overnight. The model BJH was used for BET isotherm measurement. Both XRF and BET surface are measurements were performed on the clean catalyst, on the catalyst after measurements with the model gas mixture containing only CO₂ and H₂. After measurement, was carried out elementary analysis of the catalyst.

4.5 Products analysis

Gaseous product were analyzed via a gas chromatograph (GC) coupled with a standard flame ionization detector (FID) and a standard thermal conductivity detector (TCD). The GC was fitted with these two independent channels in order to make possible the analysis of both organic and inorganic gaseous products in the produced gas.

The FID channel permitted the determination of the organic products while the TCD channel permitted the determination of the inorganic products.

5 RESULTS AND DISCUSSION

5.1 Catalyst characterization before measurement

X-ray fluorescence analysis of the nickel-cobalt catalyst showed that its major components were 5,45 wt. % NiO, 3,58 wt. % Co₃O₄ and 82,0 wt. % Al₂O₃. The analysis of the nickel-molybdenum catalyst showed that its major components were 2,85 wt. % NiO, 7,21 wt. % MoO₃ and 79,44 wt. % Al₂O₃.

BET analysis of nickel – cobalt catalyst before catalytic tests was 245,2 m²/g and total pore volume were 0,4109 ml/g. BET analysis of nickel-molybdenum catalyst was 234,25 m²/g and total pore volume were 0,4079 ml/g.

5.2 Catalyst characterization after measurement

X-ray fluorescence analysis of the nickel-cobalt catalyst after experimental tests showed that its major components were 5,24 wt. % NiO, 3,29 wt. % Co₃O₄ and 87,82 wt. % Al₂O₃. While nickel-molybdenum catalyst showed that its major components were 2,71 wt. % NiO, 7,45 wt. % MoO₃ and 82,0 wt. % Al₂O₃. BET analysis of nickel – cobalt catalyst before catalytic tests was 245,2 m²/g and total pore volume were 0,4109 ml/g. BET analysis of nickel-molybdenum catalyst was 204,68 m²/g and total pore volume were 0,4048 ml/g.

Elementary analysis after measurement of the nickel-molybdenum catalyst shown an elementary composition of 0,34 wt. % C, 0,58 wt. % H₂, 0 wt. % N₂, 0,10 wt. % S₂ and 98,98 wt. % O₂.

5.3 Product analysis

5.3.1 Products when using nickel-cobalt catalyst

In Figure 2 the composition of the produced gas depending on the reaction temperature when using the model gas mixture containing 20 mole % CO₂ and 80 mole % H₂ at pressures 2, 2 (after reduction with hydrogen) and 6 MPa analysed via GC-FID/TCD, are depicted.

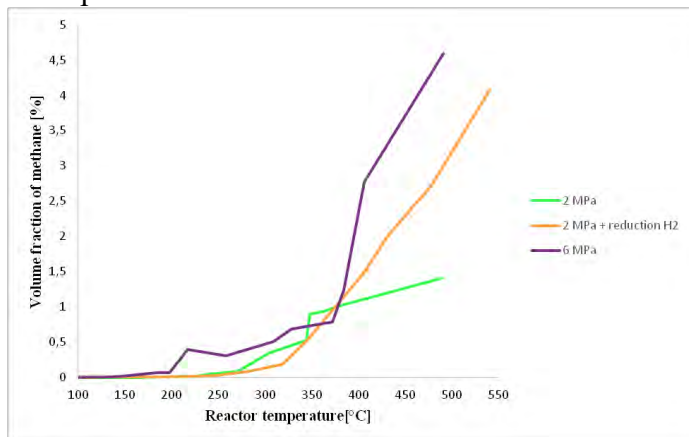


Figure 2. Methane content in the produced gas at different pressures for feed gas

The highest methane conversion rate of 1,4 % was reached at 487 °C at pressure 2 MPa, at pressure 2 MPa after reduction with hydrogen 4,1 % was reached at 471 °C. The highest methane conversion was at pressure 6 MPa, when 4,6 % was reached at 468 °C.

5.3.2 Products when using nickel-molybdenum catalyst

In Figure 3 the composition of the produced gas depending on the reaction temperature when using the model gas mixture containing 20 mole % CO₂ and 80 mole % H₂ at pressures 2, 4 and 6 MPa analysed via GC-FID/TCD, are depicted.

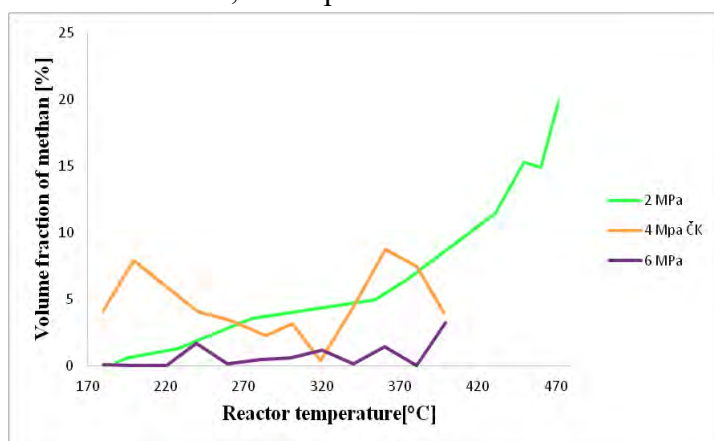


Figure 3. Methane content in the produced gas at different pressure for feed gas

The highest methane conversion rate of 19,88 % was reached at 471,9 °C at pressure 2 MPa, at pressure 4 MPa 8,72 % was reached at 360,9 °C and at pressure 6 MPa 3,22 % was reached at 399,6 °C.

Carbon dioxide and hydrogen methanation on nickel-cobalt and nickel-molybdenum catalysts under laboratory conditions were performed. The gas feed consisted of 80 mol % H₂ and 20 mole % CO₂. The reaction was carried out at 2, 4 and 6 MPa overpressure, and temperature ranging from 100 °C to 500 °C.

While testing nickel-cobalt catalyst has been found that reduction of the catalyst with hydrogen has a significant effect on the conversion of methane. When comparing the results at pressures (2 MPa) with and without reduction was observed an increased conversion from 1,4 to 4,1 mole % after catalyst reduction. The highest methane conversion rate producing 4,6 mole % was reached at 468 °C at pressure 6 MPa. Comparing, pressures 2 and 6 MPa shows that indeed increasing pressure promotes greater product formation.

When testing nickel-molybdenum catalyst, the catalyst have been reduced with hydrogen prior to the reaction. At pressure 2 MPa achieved the largest conversion of methane 19,88 mole % was reached at 471,9 °C. In test at pressures of 4 and 6 MPa there was a sharp drop in the conversion of methane to 8,72 mole % and 3,22 mole %, respectively. After completion of the tests at 4 and 6 MPa by elementary analysis was found the formation 0,34 % of carbon present in the catalyst. From the result it is evident that during the reaction there surface carbon formation took place clogging the catalyst and as a result causing rapid decrease of catalyst activity.

The results showed despite the low activity of both nickel-cobalt and nickel-molybdenum catalysts they are active in the methanation reaction. In future works the issue of low catalyst activity will be further examined as well as carbon deposit in the catalyst surface.

7 REFERENCES

- [1] Mills, G.A. and F.W. Steffgen, Catalytic Methanation. Catalysis Reviews, 1974. 8 (1): p. 159-210.
- [2] Šnajdrová, V.; Baraj, E. and Hlinčík, T, Power-to-Gas. Plyn/Gas, 2016. 2: p. 35-40.
- [3] Moore, C.L, Technology development for human exploration of Mars. Acta Astronautica, 2010. 67: p. 1170-1175.
- [4] Sabatier, P.S., J. B., New synthesis of methane. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, 1902. 134: p. 514-516.
- [5] Tsuji, M., et al., Preparation and CO₂ Methanation Activity of an Ultrafine Ni(II) Ferrite Catalyst. Journal of Catalysis, 1996. 164(2): p. 315-321.

- [6] Vance, C.K. and C.H. Bartholomew, Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel. *Applied Catalysis*, 1983. 7(2): p. 169-177.
- [7] 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. *Applied Catalysis A: General*, 1997. 151: p. 223-246.
- [8] Tada, S.; Shimizu, T., Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(7): p. 5527-5531.



Pilot unit of carbon dioxide methanation using nickel-based catalysts

Veronika Šnajdrová¹ · Tomáš Hlinčík¹ · Karel Cíahotný¹ · Lukáš Polák²

Received: 19 December 2017 / Accepted: 20 March 2018
© Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences 2018

Abstract

The catalytic hydrogenation of carbon dioxide is known for over 100 years. In recent years, the importance of this reaction has significantly increased due to synthetic natural gas production (SNG). Synthetic natural gas is produced from renewable energy sources (such as wind, hydro or solar power). Excess electric energy can be used for the production of hydrogen via electrolysis. This work focuses on the synthesis and characterization of a laboratory prepared nickel-based catalyst. This catalytic activity is compared to that of a commercial nickel-based catalyst. This manuscript also describes the methanation pilot unit where the catalytic tests took place. Energy is supplied to the pilot unit from a small photovoltaic power plant. Catalytic tests were performed at different pressures and temperatures.

Keywords Carbon dioxide · Hydrogen · Methanation · Nickel · Catalyst

Introduction

During the past decades, efforts to reduce carbon dioxide emissions into the air are being made. As a result, an increasing interest in the use of renewable energy sources can be observed. Taking into account the continuously increasing carbon dioxide emissions from anthropogenic activities, the possibility of its recyculation and utilization is being investigated. One option is carbon dioxide capture and storage (CCS) and its subsequent use as a raw material for the production of chemicals and fuels (Darensbourg et al. 1998; Sato et al. 2011). Among the various processes of great potential is the catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methane, known as the Sabatier reaction (Mills and Steffgen 1974; Sabatier and Senderens 1902).

In recent years, the potential use of catalytic hydrogenation has been implemented in the concept power to gas. Energy production from renewable sources is difficult to predict since it is heavily dependent on the actual weather conditions. Therefore, energy production from renewable

sources is unstable. Fluctuations in energy production can lead to deficiency or overproduction of electricity (Sterner 2009). The transformation of excess electrical energy from renewable sources to chemical energy is known as the concept power to gas. The concept power to gas connects the power grid to the gas pipeline network by concerting redundant electrical energy into chemical energy via a two-stage process. During the first stage, hydrogen production from water electrolysis, using excess electrical energy from renewable sources, takes place. The produced hydrogen can be directly stored in pressure cylinders or injected into the existing natural gas grid. Alternatively, hydrogen can be used in a combustion system to reproduce electric energy. The second stage here is a conversion of hydrogen, with carbon dioxide from external source, into methane via the Sabatier reaction (Šnajdrová et al. 2016). Methane produced from this process is known as synthetic natural gas (SNG). The main advantage of SNG lies in its unlimited utilization within the existing natural gas system due to very similar chemical and physical properties to natural gas (Civan 2004). The first unit of synthetic methane production from carbon dioxide for transportation was built in Werlte, Germany (2013) (Green Car Congress 2013). Considering increasing natural gas demand, the concept power to gas is a very attractive SNG production technology (International Energy Agency 2014; Yu et al. 2008).

Astronautics is another field where methanation reaction can be applied. The National Aeronautics and Space

✉ Veronika Šnajdrová
veronika.snajdrova@vscht.cz

¹ Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

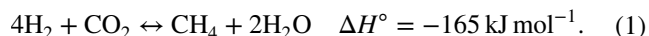
² Department of Hydrogen Technologies, ÚJV Řež, a.s., Hlavní 130, 250 68 Husinec-Řež, Czech Republic

Administration (NASA) is developing technologies that enable the recycling of cabin air or during the construction of new space stations. This technological process should recycle carbon dioxide and produce hydrogen (Moore 2010).

Theoretical

Methanation reaction

In 1902, French chemist Paul Sabatier first described the process of synthetic methane production from carbon dioxide and hydrogen. The reaction is described in Eq. (1) and is referred to as either methanation or Sabatier reaction. The first experimental tests were performed over a nickel-based catalyst. Methane production started at temperatures around 230 °C (Sabatier and Senderens 1902):



Methanation is a reversible process, hence product and reactant concentration depend on reaction rates. At reaction equilibrium both reactant and products are present, but their content does not change (Brooks et al. 2007). Methanation reaction enthalpy is negative, thus the reaction is exothermic. Even though the reaction is exothermic it is necessary to input some initial activation energy into the system (Atkins and Julio 2006).

Methanation has been tested in the temperature range 150–700 °C depending on the used catalyst (Tada et al. 2012). Overall it can be stated that higher CH₄ yield can be achieved at temperatures above 170 °C (Solymosi et al. 1981). However, in some cases maximum reaction rate and selectivity towards CH₄ formation can be reached in the temperature range 350–450 °C (Aziz et al. 2014). At temperatures above 500 °C, an increase in CO content can be observed due to the endothermic reverse water gas shift reaction (RWGSR), described in Eq. (2) (Gao et al. 2012):



Except temperature, pressure also plays an important role in the methanation reaction. Increasing temperature positively influences methane formation, i.e. CO₂ conversion. Therefore, CH₄ yield and selectivity increase with increasing pressure (Schaaf et al. 2014; Saheldelfar and Takht 2015).

Moreover, another factor that strongly influences methanation is the H₂/CO₂ molar ratio. The H₂/CO₂ molar ratio highly influences the final products, conversion and selectivity. A molar ratio of H₂/CO₂ < 2 can cause surface carbon formation. Carbon deposition on catalysts surface leads to catalytic deactivation (Jasquemin et al. 2010). Additionally a low H₂/CO₂ molar ratio leads to the formation of products with higher molecular weight. On the contrary high H₂/CO₂ molar ratio leads to a greater methane production. For

a better CO₂ conversion, CH₄ yield and selectivity, it is suitable to run the methanation reaction at a H₂/CO₂ molar ratio from 3:1 to 4:1. It should be noted that 4:1 is the stoichiometric reaction ratio (Tsuji et al. 1996; Graça et al. 2014).

Methanation catalysts

Since its discovery, hydrogenation of carbon dioxide to methane has been tested over various catalysts. Among the most active catalysts are group VIII. B metals, such as nickel, ruthenium and rhodium. However due to the high cost of ruthenium and rhodium, the most commonly used methanation catalyst is nickel (Wang and Gang 2011; Aziz et al. 2015; Zheng et al. 2016). Methanation reaction over nickel-based catalysts does not produce any higher hydrocarbons and produces only small quantities of carbon dioxide. The main advantages of nickel are high catalytic activity, high specific surface area and low cost (Vance and Bartholomew 1983). Nickel is often impregnated on supports. The most common supports are γ-Al₂O₃ and SiO₂. The advantages of these supports are high specific surface area and low cost (Falconer and Zagli 1980; Garbarino et al. 2014). The high specific surface area of the support increases reaction area and promotes CO₂ conversion and CH₄ selectivity compared to unsupported nickel-based catalysts (Ananikov 2015). The main disadvantage of nickel-based catalysts is their high susceptibility to the presence of sulphur compounds. Sulphur compounds act as catalytic poison causing the deactivation of nickel-based catalysts. Deactivation occurs due to the strong irreversible adsorption of hydrogen sulphide on the catalyst surface causing the formation of catalytically inactive sulphides (Bartholomew 2001).

The catalytic activity of cobalt-based catalysts has been attested since the work of Sabatier. Cobalt-based catalysts are commonly used for the low temperature Fischer–Tropsch synthesis (Sabatier and Senderens 1902; Dry 2002). As with nickel-based catalysts, cobalt-based catalysts are supported on γ-Al₂O₃ and SiO₂. Cobalt-based catalysts have lower selectivity towards methane formation compared to nickel-based catalysts. Moreover, it has been observed that when using cobalt-based catalysts surface carbon deposition is more significant (Schlesinger et al. 1956). Surface carbon deposition on catalyst active sites causes its deactivation since it prevents the adsorption of reactants on catalyst surface (Wentreck et al. 1976).

Molybdenum-based catalysts have a high tolerance to sulphur compounds. Therefore, they are more commonly used in processes where sulphur compounds are present (Hou and Wise 1985; Buerkhardt and Busch 2013). The main disadvantage of molybdenum-based catalysts is lower catalytic activity compared to nickel-, cobalt-, rhodium- and ruthenium-based catalysts. Another disadvantage is the relatively high selectivity to higher hydrocarbons instead

of selectivity towards methane formation (Lin et al. 2012). Molybdenum is often added to other catalyst as a promoter to obtain a catalyst with better tolerance to the presence of sulphur compounds (Aksoylu et al. 1999). Depending on the support used, molybdenum catalysts exhibit the highest methanation reaction activity at temperatures around 450 °C (Wang et al. 2015).

Catalyst supports ensure system stability and overall catalytic activity. The most commonly used support of catalysts for the methanation reaction are Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 . Aluminium oxide possesses the advantages of low cost and high specific surface area. Silicon dioxide also has high specific surface area and can be used in processes that work at temperatures as high as 700 °C. Titanium dioxide has three different modifications and is commonly used at temperatures up to 550 °C. At temperatures above 550 °C, the modification from anatase to rutile takes place, leading to a substantial decrease of specific surface area (Ross 2012). Zirconium dioxide is another suitable support since it increases catalyst activity and selectivity (Yamaguchi 1994; Chen et al. 2016). Other possible supports include zeolites, foams and nanofibers (Gao et al. 2015; Vannice 1976; Wang et al. 2016).

Experimental

Apparatus for catalytic activity measurements

A nickel-based catalyst was tested in the pilot unit setup in ÚJV Řež a.s. The pilot unit was constructed to work at temperatures up to 350 °C and pressure 1.5 MPa. Catalytic tests were performed using hydrogen produced from a small photovoltaic power station. The photovoltaic power station had a maximum installed capacity of 7 kWp. The electricity produced by the photovoltaic power station was supplied to an electrolysis unit. The most important components of the hydrogen storage system were the PEM electrolyzer HOGEN S40 (ProtonOnsite, Wallingford), with a maximum hydrogen production capacity of $1.05 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (0 °C, 0.1 MPa), and the hydrogen container with storage capacity up to 10 kg of hydrogen. Hydrogen was produced via direct electrolysis at an operating pressure of 1.5 MPa. The other reactant, carbon dioxide, was fed to the system from a cylinder connected to the pilot unit via a mass flow meter. The final reaction gas mixture used for the methanation catalytic activity tests had a composition of 20 mol% CO_2 and 80 mol% H_2 . Reaction gas mixture composition corresponded to the H_2/CO_2 stoichiometric reaction ratio.

Synthetic oil Marlotherm SH (SASOL, South Africa) was used for external heating and cooling of gas in the methanation reactor. The synthetic oil circulated in an external circuit with a heating capacity of 1.5 kW. A centrifugal oil

pump was used for oil circulation. The synthetic oil was contained in the external tube of a tubular reactor. The reactor internal diameter was 43 mm, reaction area height 500 mm and volume 0.7 l. Reactor temperature profile during the course of the methanation reaction was monitored via four thermocouples placed into the reactor. Feed gas flow was upstream. Gas was produced co-currently with external cooling by the synthetic oil. Subsequently, produced gas sampling was performed to determine gas composition. In Fig. 1 the scheme of the pilot unit is depicted. Due to safety concerns the whole unit was equipped with hydrogen and methane leakage sensors. The leakage sensors were connected to an automatic control system that could perform immediate shutdown in case of gas leakage.

Catalytic activity measurement

Inside the reactor 250 g of nickel-based catalyst was placed. Prior to the catalytic tests catalyst reduction in hydrogen steam set at a flow rate of approximately 5 l min^{-1} was performed. Catalyst reduction was performed for 24 h at temperature 250 °C and pressure 0.5 MPa. Afterwards feed gas was switched to the reaction gases consisting of 20 mol% CO_2 and 80 mol% H_2 . Hydrogen flow was set at 4 l min^{-1} and carbon dioxide flow was set at 1 l min^{-1} . The temperature of the reaction gas mixture when fed to the reactor was 100 °C. Reaction temperature was gradually increased by 20 °C every 30 min until reaching the final temperature of 280 °C. Produced gas exiting the pilot unit was immediately analysed. Condensed water was drained into a container. Once the catalytic test ended total water volume produced during the methanation reaction was determined.

Catalyst preparation

Catalyst preparation and characterization was performed at University of Chemistry and Technology Prague. The catalyst was synthesized using multiple impregnations. Boehmite was used as support in the shape of $6 \times 4 \text{ mm}$ pellets. The support was calcined for 4 h at 500 °C. During calcination at this temperature the natural boehmite was transformed into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Trueba and Trassati 2005; Šnajdrová et al. 2017). The calcined boehmite was then used as support for the nickel-based catalyst. For catalyst synthesis a 1 l of 20% wt solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was prepared. The solution was heated at 70 °C with continuous mixing at a speed of 400 rpm. Once the temperature had stabilized 250 g of support was immersed into the solution. The support was left in the heated solution and kept at a constant temperature of 70 °C for 90 min with continuous mixing at a speed of 350 rpm. Subsequently the catalyst was filtered and dried for 6 h at 105 °C. Finally the dried catalyst was calcined for 4 h at 500 °C. During calcination thermal decomposition

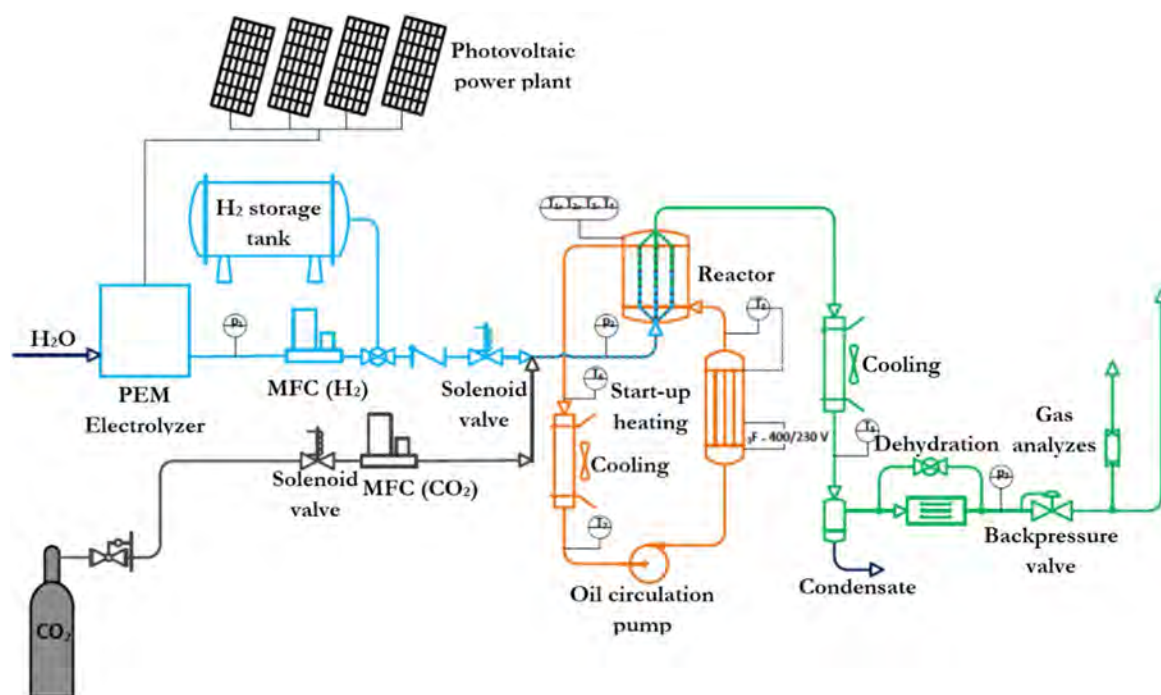


Fig. 1 Pilot unit for the production of hydrogen and methane

of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to NiO took place. This impregnation procedure was repeated 10 times.

Catalyst characterization

All catalysts elemental composition, specific surface area and total pore volume were determined before the catalytic test. Elemental composition was determined via X-ray fluorescence (XRF) using a Spectrometer ARL 9400 XP (Thermo Fisher Scientific Inc., USA). Data analysis was processed via the software Winxrf. Specific surface area and total pore volume were determined via the analyser COULTER SA3100 (Backman Coulter Inc., USA). Specific surface area was determined by the adsorption of nitrogen at -196°C . The catalyst was previously degassed overnight at pressure 13 Pa and temperature 150°C . The isotherms for the determination of specific surface area were evaluated based on the BET (Brunauer–Emmet–Teller) model.

Products analysis

Produced gas was analysed during the course of the catalytic tests via the analyser Multitec 540 (Hermann Sewerin GmbH, Germany). The analyser was equipped with infrared and electrochemical sensors. The infrared sensor made possible the determination of methane and carbon dioxide volume fraction in the range 0–100 vol%. The electrochemical

sensor made it possible to determine oxygen molar fraction in the range 0–25 vol%.

Results and discussion

Catalyst characterization

X-ray fluorescence

Both the commercial catalyst and laboratory prepared catalyst were analysed via XRF analysis. Based on XRF analysis the major component of the commercial catalyst was nickel and as support was $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The elemental composition of the commercial catalyst was 67.92 wt% of Ni and 31.49 wt% of Al. Elemental analysis of the laboratory prepared catalyst showed that Ni in the form of NiO was the major active metal and support was $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. XRF analysis of the laboratory prepared catalyst was performed after each impregnation. After the first impregnation the catalyst contained 10.45 wt% Ni and after the tenth impregnation Ni content increased to 56.13 wt%. In Fig. 2 the gradual increase of nickel content after each impregnation is depicted.

BET analysis

The commercial catalyst and the laboratory prepared catalyst were both subjected to BET analysis. The specific

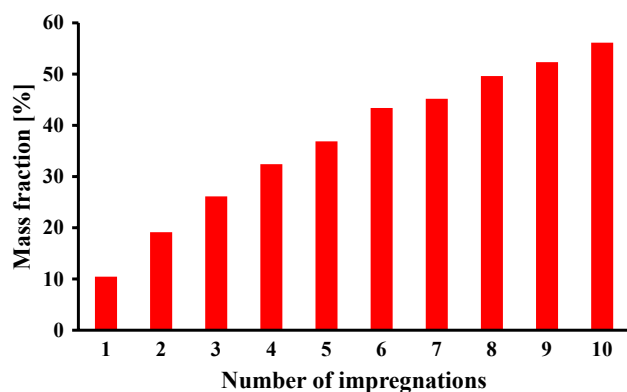


Fig. 2 Dependence of the mass fraction of nickel on the number of impregnations

surface area and total pore volume of the commercial catalyst were $135.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and 0.38 ml g^{-1} , respectively. BET analysis of the laboratory prepared catalyst was performed every other impregnation. After the first impregnation, specific surface area and total pore volume were $233.45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and 0.41 ml g^{-1} , respectively. After the tenth impregnation specific surface area and total pore volume decreased to $103.31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and 0.23 ml g^{-1} , respectively. In Fig. 3, the dependence of specific surface area and total pore volume on the number of impregnations is depicted. In the results depicted in Fig. 3 a gradual decrease of specific surface area and total pore volume can be observed. The decrease in both specific surface area and total pore volume is caused by the gradual filling of support pores with nickel, which is in accordance with the results from XRF analysis depicted in Fig. 2. Based on BET adsorption theory both catalysts have type II isotherms (Sing 1997).

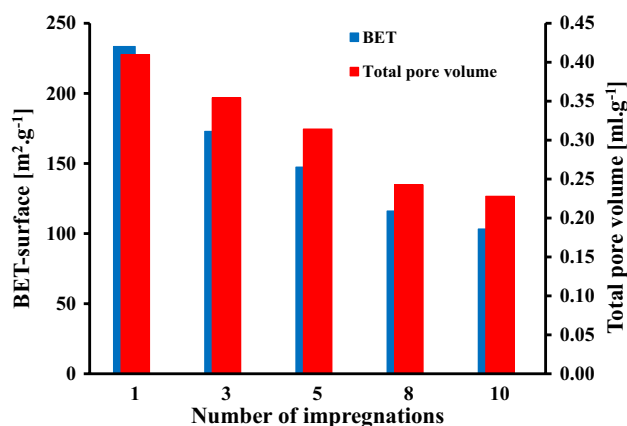


Fig. 3 Dependence of the specific surface area and total pore volume of the laboratory prepared catalyst on the number of impregnations

Produced gas analysis

Methanation products when using gas mixture containing CO_2 and H_2 at different pressures over nickel-based catalyst

The catalytic activity of the laboratory prepared catalyst was tested at pressures 0.5 and 1 MPa. The composition of produced gas analysed via the analyser Multitec 540 is depicted in Fig. 4. The highest CO_2 conversion of 98.1% was reached at pressure 0.5 MPa and temperature 249°C . In the same experimental conditions the highest methane content of 92 mol% was also reached. The acquired result was in agreement with the Le Chatelier's principle that states that with increasing pressure reaction equilibrium shifts in favour of a smaller number of moles in the gas phase (Sing 1997). Increasing pressure positively influences methane formation and as result CO_2 conversion.

In a subsequent step, the influence of total feed gas mixture volume on the catalytic activity of the laboratory prepared catalyst was tested. The catalytic activity tests were performed for pressures 0.5 and 1 MPa. The dependence of methane content and CO_2 conversion on the feed volume to which the catalyst was subjected at 0.5 and 1 MPa, are depicted in Figs. 5 and 6, respectively. From the acquired results no substantial decrease on catalytic activity with increasing feed volume was observed. Therefore, the results depicted in Figs. 5 and 6 confirm the high activity of the laboratory prepared nickel-based catalyst.

Products when using gas mixture containing CO_2 and H_2 with a commercial catalyst

The influence of total feed gas mixture volume on the catalytic activity of the commercial nickel-based catalyst was tested. The catalytic activity tests were performed for

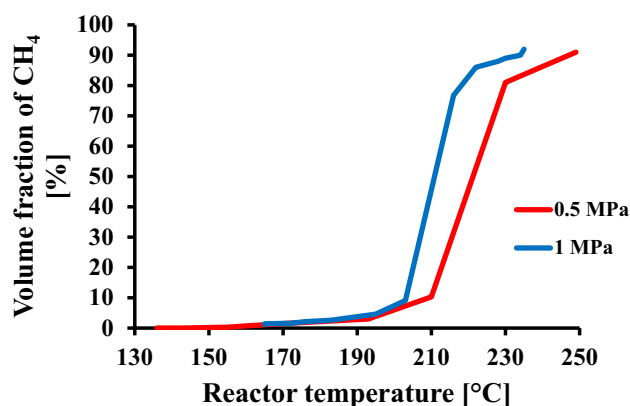


Fig. 4 Dependence of the volume fraction of methane on the reactor temperature at pressure 0.5 and 1 MPa of the laboratory prepared nickel-based catalyst

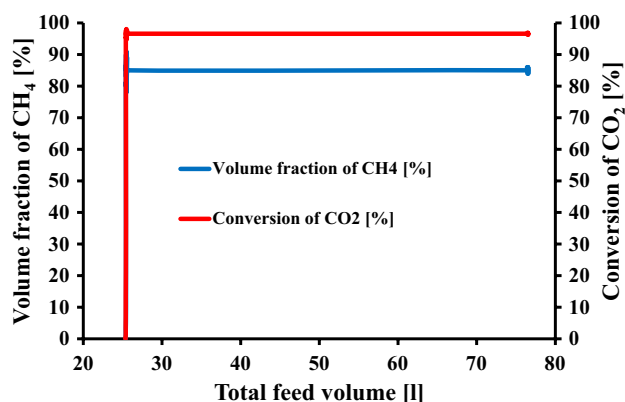


Fig. 5 Dependence of the volume fraction of methane and conversion of carbon dioxide on the total feed volume the reactor at pressure 0.5 MPa of the laboratory prepared nickel-based catalyst

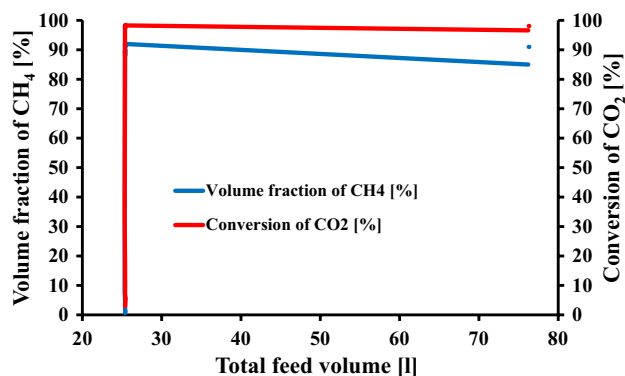


Fig. 6 Dependence of the volume fraction of methane and conversion of carbon dioxide on the total feed volume the reactor at pressure 1 MPa of the laboratory prepared nickel-based catalyst

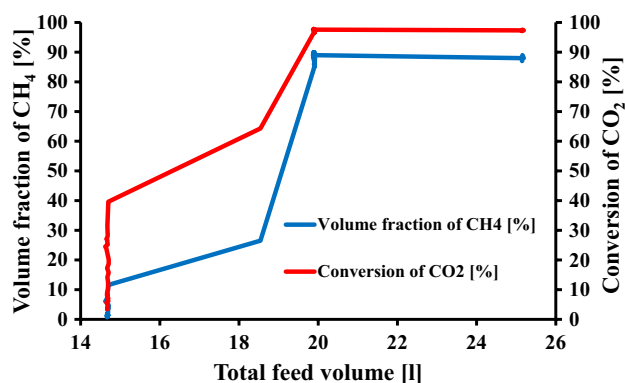


Fig. 7 Dependence of the volume fraction of methane and conversion of carbon dioxide on the total feed volume the reactor at pressure 0.5 MPa

pressures 0.5 MPa. In Fig. 7, the dependence of methane content and carbon dioxide conversion on the feed volume to which the catalyst was subjected at 0.5 and 1 MPa is depicted. The highest CO_2 conversion of 97.59% was reached.

Conclusions

Catalytic test of the hydrogenation of carbon dioxide to form methane on a pilot unit was performed. A commercial nickel-based catalyst and a laboratory prepared nickel-based catalyst were subject to catalytic tests. Feed gas reaction mixture contained 20 mol% CO_2 and 80 mol% H_2 . Hydrogen was produced via direct electrolysis. The electric energy supplied to the electrolysis unit was produced from a small photovoltaic power station. Carbon dioxide was inserted to the system from a cylinder. The methanation catalytic tests were performed at pressures 0.5 and 1 MPa in the temperature range 130–260 °C.

The laboratory prepared catalyst was tested at pressures 0.5 and 1 MPa. At pressure 0.5 MPa and temperature 249 °C 98.1% CO_2 conversion was achieved. At pressure 1 MPa and temperature 235 °C 98.3% CO_2 conversion was achieved. Moreover, the influence of total feed gas volume on the catalytic activity of the laboratory prepared catalyst at pressures 0.5 and 1 MPa was tested. The experimental results demonstrated that the catalyst has high methanation activity during the whole course of the catalytic tests. On a consecutive step, the influence of total feed gas volume on the catalytic activity of the commercial nickel-based catalyst at 0.5 MPa was tested. The highest CO_2 conversion of 97.6% was reached at reached at temperature 257 °C.

Based on the results acquired from the catalytic tests performed in the pilot unit, it is obvious that the activity of the laboratory prepared nickel-based catalyst is comparable to the commercial nickel-based catalyst.

Acknowledgements The presented work was financially supported by TACR-Epsilon Project TH02020767 and IGA VSCHT Project A2_FTOP_2017_027.


References

- Aksoylu AE, Isli A, Zi Onsan (1999) Interaction between nickel and molybdenum in Ni–Mo/ Al_2O_3 catalysts: effect of impregnation strategy. *Appl Catal A Gen* 183:357–364. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00075-7)
- Ananikov VP (2015) Nickel: the “Spirited Horse” of transition metal catalysis. *ACS Catal* 5:1964–1971. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00072>
- Atkins P, Julio P (2006) *Atkin’s physical chemistry*, 8th edn. Freeman WH and Company, Oxford, pp 210–211

- Aziz MAA, Jalil AA, Triwagyo S, Mukti RR, Taufiq-Yap YH, Sazegar MR (2014) Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Appl Catal B Environ* 147:359–368. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.015>
- Aziz MAA, Jalil AA, Triwagyo S, Ahmed A (2015) CO₂ methanation over heterogeneous catalyst recent progress and future prospect. *Green Chem* 17:2647–2663. <https://doi.org/10.1039/C5GC00119F>
- Bartholomew CH (2001) Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl Catal A Gen* 212:17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
- Brooks KP, Hu L, Zhu H, Kee RJ (2007) Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chem Eng Sci* 62:1161–1170. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.020>
- Buerkhardt M, Busch G (2013) Methanation of hydrogen and carbon dioxide. *Appl Energy* 111:74–79. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.080>
- Chen M, Guo Z, Zheng J, Jing F, Chu W (2016) CO₂ selective hydrogenation to synthetic natural gas (SNG) over four nano-sized Ni/ZrO₂ samples: ZrO₂ crystalline phase and treatment impact. *J Energy Chem* 25:1070–1077. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.11.008>
- Civan F (2004) Natural gas transportation and storage. Elsevier, Amsterdam, pp 273–282
- Darensbourg DJ, Holtcamp MW, Struck GE, Zimmer MS, Niezgoda SA, Rainey P, Robertson JB, Draper JD, Reibenspies JH (1998) Catalytic activity of a series of Zn (II) phenoxides for the copolymerization of epoxides and carbon dioxide. *J Am Chem Soc* 121:107–116. <https://doi.org/10.1021/ja9826284>
- Dry ME (2002) The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catal Today* 71:227–241. [https://doi.org/10.1016/S09250-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S09250-5861(01)00453-9)
- Falconer JL, Zagli AE (1980) Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. *J Catal* 62:280–285. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90456-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90456-X)
- Gao J, Wang Y, Ping Y, Hu D, Xu G, Gu F, Su F (2012) A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv* 2:2358–2368. <https://doi.org/10.1039/C2RA00632D>
- Gao J, Liu Q, Gu F, Liu B, Zhong Z, Su F (2015) Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv* 5:22759–22776. <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>
- Garbarino G, Riani P, Magistri L, Busca G (2014) A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure. *Int J Hydrog Energy* 39:11557–11565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.111>
- Graça I, Gonz  les LV, Bacariza MC, Frenandes A, Henriques C, Lopes JM, Riberio MF (2014) CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Appl Catal B Environ* 147:101–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.010>
- Green Car Congress (2013) Audi opens power-to-gas facility in Werlte/Emsland; e-gas from water, green electricity and CO₂. Retrieved October 3, 2016 from <http://www.greencarcongress.com/2013/06/audi-20130625.html>
- Hou PY, Wise H (1985) Kinetic studies with a sulphur-tolerant methanation catalyst. *J Catal* 93:409–416. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90188-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90188-5)
- International Energy Agency (2014) World Energy Outlook 2014. Executive summary. Retrieved October 2, 2016 from <http://www.iea.org/Textbase/npsum/WEO2014SUM.pdf>
- Jasquemin M, Beuls A, Ruiz P (2010) Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: insight on the reaction mechanism. *Appl Catal* 157:462–466. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.06.016>
- Lin C, Wang H, Li Z, Wang B, Ma X, Qin S, Sun Q (2012) Effect of a promotore on the methanation activity of Mo-based sulphur-resistant catalyst. *Front Chem Sci Eng* 7:88–94. <https://doi.org/10.1007/s11705-013-301-1>
- Mills GA, Steffgen FW (1974) Catalytic methanation. *Catal Rev* 8:159–210. <https://doi.org/10.1080/01614947408071860>
- Moore CL (2010) Technology development for human exploration of Mars. *Acta Astronaut* 67:1170–1175. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2010/06.031>
- Ross JRH (2012) Heterogenous catalysis: fundamentals and applications. Elsevier, Amsterdam, pp 65–96
- Sabatier P, Senderens JB (1902) New synthesis of methane. *Compt Rend* 134:514–516
- Saheldelfar S, Takht RM (2015) Carbon dioxide utilization for methane production: a thermodynamic analysis. *J Pet Sci Eng* 134:14–22. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.015>
- Sato S, Arai T, Morikawa T, Uemura K, Suzuki TM, Tanaka H, Kajino T (2011) Selective CO₂ conversion to formate conjugated with H₂O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts. *J Am Chem Soc* 133:15240–15243. <https://doi.org/10.1021/ja204881d>
- Schaaf T, Gr  ning J, Schuster MR, Rothenfluh T, Orth A (2014) Methanation of CO₂-storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy Sustain Soc* 4:1–14. <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>
- Schlesinger MD, Demeter JJ, Greyson M (1956) Catalyst for producing methane from hydrogen and carbon monoxide. *Ind Eng Chem Res* 48:68–70. <https://doi.org/10.1021/ie50553a022>
- Sing KSW (1997) Physical adsorption: experimental, theory and applications. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 9–16
-   najdrov   V, Hlin   k T, Baraj E (2016) Power-to-gas. *Gas* 2:35–40
-   najdrov   V, Hlin   k T, Jílková L, Vrbová V, Ciahotn   K (2017) Syntéza katalyz  tor   pro methaniza  n   reakci. *Paliva* 4:99–104
- Solymosi F, Erdöhelyi A, Kocis M (1981) Methanation of CO₂ on supported Ru catalysts. *J Chem Soc* 77:1003–1012. <https://doi.org/10.1039/F19817701003>
- Sterner M (2009) Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems: limiting global warming by transforming energy systems. Kassel University Press, Kassel
- Tada S, Schimizu T, Kameyama H, Haneda T, Kikuchi R (2012) Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *Int J Hydrog Energy* 37:5527–5531. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>
- Trueba M, Trassati SP (2005)   -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *Eur J Inorg Chem* 17:3393–3403. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>
- Tsuji M, Kodama T, Yoshida T, Kitayama Y, Tamaura Y (1996) Preparation and CO₂ methanation activity of an ultrafine Ni (II) ferrite catalyst. *J Catal* 164:315–321. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0387>
- Vance CK, Bartholomew CH (1983) Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel. *Appl Catal* 7:169–177. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80005-0](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80005-0)
- Vannice MA (1976) The catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen. *Catal Rev* 14:153–191. <https://doi.org/10.1080/03602457608073410>
- Wang W, Gang J (2011) Methanation of carbon dioxide: an overview. *Front Chem Sci Eng* 5:2–10. <https://doi.org/10.1007/s11705-010-0528-3>
- Wang BW, Yao YQ, Liu SH, Hu ZY, Li ZH, Ma XB (2015) Effects of MoO₃ loading and calcination temperature on the catalytic performance of MoO₃/CeO₂ toward sulfur-resistant methanation. *Fuel Sci Technol* 138:263–270. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.009>
- Wang W, Chu W, Wang N, Yang W, Jiang CH (2016) Mesoporous nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes for

- carbon dioxide methanation. *Int J Hydrog Energy* 41:967–975. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.133>
- Wentreck PR, Wood BJ, Wise H (1976) The role of surface carbon in catalytic methanation. *J Catal* 43:363–366. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90324-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90324-9)
- Yamaguchi T (1994) Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support. *Catal Today* 20:199–214. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0)
- Yu KMK, Curcic I, Gabriel J, Tsang SCE (2008) Recent advances in CO_2 capture and utilization. *Chem Sus Chem* 1:893–899. <https://doi.org/10.1002/CSSC.200800169>
- Zheng J, Wang Ch, Chu W, Zhou Y, Köhler K (2016) CO_2 methanation over supported $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: mechanistic studies by in situ infrared spectroscopy. *ChemistrySelect* 1:3197–3203. <https://doi.org/10.1002/slct.201600651>

UŽITNÝ VZOR

(19) ČESKÁ REPUBLIKA  ÚŘAD PRŮMYSLVÉHO VLASTNICTVÍ	(21) Číslo přihlášky: 2016-32695 (22) Přihlášeno: 10.08.2016 (47) Zapsáno: 31.01.2017	(11) Číslo dokumentu: 30 298 (13) Druh dokumentu: U1 (51) Int. Cl.: B01J 23/755 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01) B01J 23/28 (2006.01)
(73) Majitel: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6, CZ (72) Původce: Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D., Stráž pod Ralskem, CZ Ing. Erlisa Baraj, Praha 4, CZ Ing. Veronika Šnajdrová, Žacléř, CZ doc. Ing. Karel Ciahotný, CSc., Praha 8 - Dolní Chabry, CZ Ing. Viktor Tekáč, Ph.D., Praha 8, CZ		
(54) Název užitého vzoru: Katalyzátor pro metanizaci vodíku		

CZ 30298 U1

Katalyzátor pro metanizaci vodíkuOblast techniky

Technické řešení se týká katalyzátorů na bázi oxidů kovů ve formě pelet.

Dosavadní stav techniky

- 5 Katalyzátory používané v současné době pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem na methan a vodu (metanizaci) jsou založené na bázi kovů, jejichž aktivita klesá v řadě: Ru>Ni>Co>Os>Pt>Fe>Mo>Pd>Ag. Z těchto kovů se nejvíce používá ruthenium, nikl a železo. Teplota, při které probíhá methanizační reakce, se pohybuje v rozmezí od 190 °C do 800 °C v závislosti na použitém katalyzátoru.
- 10 V současné době je snaha o využití methanizační reakce v technologickém procesu „Power-to-Gas“ (výrobě syntetického zemního plynu). Součástí tohoto technologického procesu je výroba vodíku z přebytků elektrické energie vyrobené z obnovitelných zdrojů energie pomocí elektrolýzy. Oxid uhličitý, který je potřebný pro tuto reakci, by mohl být získáván ze spalín elektráren spalující fosilní paliva. Využití oxidu uhličitého z tohoto zdroje způsobuje problémy při jeho
- 15 využití v katalytickém procesu, neboť oxid siřičitý, který je rovněž obsažen ve spalínách a částečně přechází do získávaného oxidu uhličitého, působí na katalyzátory jako katalytický jed.

Cílem technického řešení je navrhnout směsný katalyzátor, který by měl vysokou katalytickou aktivitu, vyšší odolnost vůči sirným látkám, nízkou cenu a jednoduchou výrobu.

Podstata technického řešení

- 20 Cíle technického řešení se dosáhne pomocí směsných katalyzátorů na bázi oxidů kovů nikl-kobalt nebo nikl-molybden ve formě pelet, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 5 až 10 % hmotnostních niklu a 5 až 15 % hmotnostních kobaltu, respektive molybdenu nanesených na povrchu porézního nosiče, např. γ -alumině. Kobalt a/nebo molybden zvyšují odolnost celkového katalyzátoru vůči sirným látkám a tím prodlužují životnost katalyzátoru v procesu katalytické hydroge-
- 25 nace oxidu uhličitého (metanizace). Nosič γ -alumina svým velkým měrným povrchem umožňuje nanesení velkého množství katalyzátoru na svém povrchu.

Objasnění výkresu

Na přiloženém výkresu je na obr. 1 fotografie pelet katalyzátoru na bázi nikl-kobalt podle technického řešení, a na obr. 2 je fotografie pelet katalyzátoru na bázi nikl-molybden.

30 Příklady uskutečnění technického řešení

Směsné katalyzátory na bázi oxidů kovů na bázi nikl-kobalt nebo nikl-molybden ve formě pelet požadovaného tvaru a/nebo velikostí obsahující 5 až 10 % hmotnostních niklu a 5 až 15 % hmotnostních kobaltu, respektive molybdenu nanesené na povrchu porézního nosiče lze připravit podle níže uvedených příkladů.

35 Příklad 1

Jako nosič katalyzátoru byl použit boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$ mající tvar pelet o rozměrech 6 x 4 mm s celkovou povrchovou plochou 200 až 250 m^2/g a objemem pórů 0,5 ml/g, přičemž nejméně 85 % pórů má velikost pod 6 nm, který byl v muflové peci vypálen na teplotu 500 °C (minimálně po dobu čtyř hodin). Při této teplotě boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$ přechází na γ -aluminu Al_2O_3 .

- 40 Pro impregnaci byly připraveny 20% hmotnostní vodné roztoky hexahydrátu dusičnanu nikelnatého $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a hexahydrátu kobaltnatého $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tyto vodné roztoky byly smíchány a 300 ml vzniklého roztoku bylo následně ohříváno až na teplotu 80 °C za stálého míchání. Následně bylo k roztoku nasypáno 150 g γ -aluminy. Tato směs byla za stálého míchání udržována při teplotě 80 °C po dobu čtyř hodin. Následně byl roztok s nosičem přefiltrován a zachycené pelety nosiče a katalyzátoru byly vloženy do muflové pece a kalcinovány při teplotě 500 °C
- 45

po dobu šesti hodin. Při kalcinaci docházelo k vytváření oxidů kovů na povrchu porézního nosiče. Tímto způsobem impregnace lze dosáhnout až 10 % hmotnostních niklu a až 15 % hmotnostních kobaltu.

Příklad 2

- 5 V tomto příkladu byl použit boehmit vypálený v muflové peci při 500 °C (minimálně po dobu čtyř hodin) mající tvar pelet o rozměrech 6 x 4 mm s celkovou povrchovou plochou 200 až 250 m²/g a objemem pórů 0,5 ml/g, přičemž nejméně 85 % pórů mají velikost pod 6 nm.

Pro impregnaci byly připraveny 20% hmotn. vodné roztoky hexahydrátu dusičnanu nikelnatého $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vodné
10 roztoky byly smíchány a 300 ml vzniklého roztoku bylo použito pro následnou impregnaci. Do tohoto roztoku byl přidán nosič. Doba zdržení nosiče v roztoku byla maximálně deset minut. Impregnace nosiče tedy musí probíhat relativně rychle. Je to z důvodu stability tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného. Z 20% hmotn. roztoku této látky se stáním na vzduchu nebo zahřátím začne uvolňovat amoniak a vylučovat sloučenina ve formě pevné látky - pentahydrátu
15 dihydrogenhexamolybdenan tetraamonného $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{Mo}_6\text{O}_{21}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Tato látka je také známá jako polymolybdenan amonný a zamezuje nanesení katalyzátoru na bázi molybdenu na povrch nosiče. Následně byl vodný roztok s nosičem zfiltrován. Pelety byly následně vloženy do muflové pece, kde probíhala kalcinace při teplotě 500 °C po dobu šesti hodin. Při kalcinaci docházelo k vytváření oxidů kovů na povrchu porézního nosiče. Tímto způsobem impregnace lze
20 dosáhnout až 10 % hmotnostních niklu a až 15 % hmotnostních molybdenu.

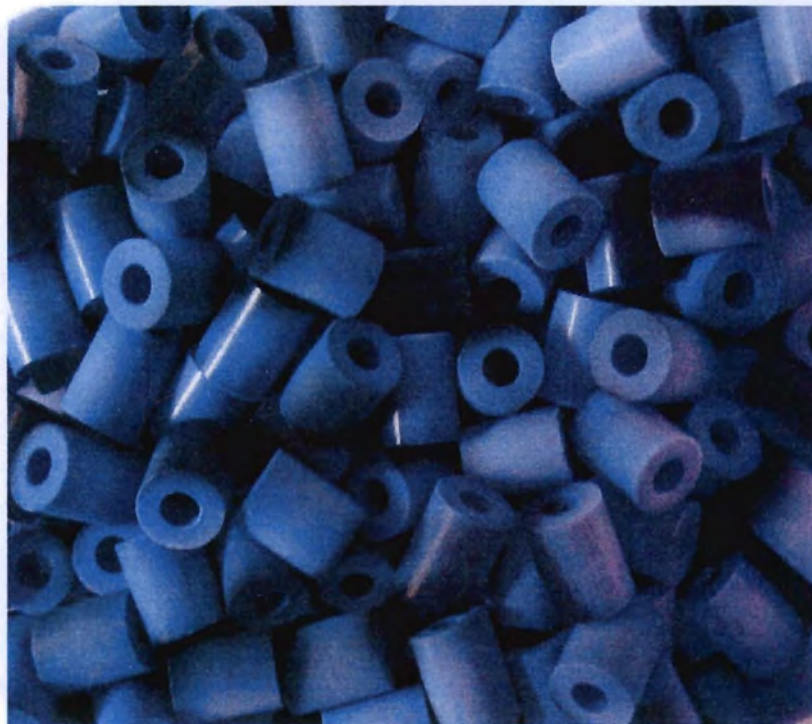
Průmyslová využitelnost

Katalyzátory na bázi nikl-kobalt a/nebo nikl-molybden podle technického řešení je možné použít pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého pro výrobu methanu nebo vody. Tyto katalyzátory zajišťují vyšší odolnost vůči sirným sloučeninám, například v případě využití oxidu uhličitého ze
25 spalin. V procesu metanizace lze využít široké rozmezí teplot z důvodu využití kombinaci katalytických prvků, které mají aktivitu při nízkých a vysokých teplotách, přičemž v celém rozmezí teplot je konverze na methan vysoká.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Katalyzátor pro metanizaci vodíku na bázi oxidů kovů ve formě pelet, **v y z n a ě u j í c í**
30 **s e t í m**, že obsahuje 5 až 10 % hmotnostních niklu a 10 až 15 % hmotnostních kobaltu a/nebo molybdenu, vyjádřeno jako kov.
2. Katalyzátor podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že jako nosič se použije γ -alumina.

1 výkres



Obr. 1



Obr. 2

Konec dokumentu

THE INFLUENCE OF SULPHUR DIOXIDE ON THE METHANATION ACTIVITY OF NICKEL BASED CATALYST

E. BARAJ, V. ŠNAJDROVÁ, T. HLINČIK, K. CIAHOTNÝ

1. INTRODUCTION

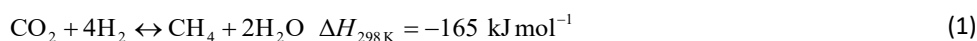
Constant increase of carbon dioxide emissions from anthropogenic activities leads to the search of options for its recycling and utilization. A possible approach to the issue of CO₂ emissions from stationary sources such as power plants is carbon capture and sequestration (CCS) and its subsequent use as a feedstock material. Carbon dioxide is a nontoxic, non-flammable and abundant feedstock. For chemists, CO₂ is a very attractive C₁ building block in organic synthesis [1-3]. Recycled CO₂ as a carbon source for chemicals and fuels can be considered a sustainable feedstock. As a raw material it is in its lowest energy level and thus its conversion into other products as a single reactant is difficult. CO₂ reacts much easier when a co-reactant, such as H₂, is present. A very important catalytic process is the catalytic hydrogenation of CO₂ to methane, also known as the Sabatier reaction[1, 4].

Methanation of CO₂ has a variety of applications the two most notable being the purification of synthesis gas for ammonia production and the production of synthetic natural gas (SNG). NASA (The National Aeronautics and Space Administration) is also exceptionally interested in the application of CO₂ methanation for on-site production of life support consumables and propellants from Martian atmosphere [5]. Considering the increasing global fuel and energy demand, and the specifically recent global increase of natural gas demand [6, 7], methanation of CO₂ for SNG production is a very attractive application.

Methanation of CO₂, particularly when using as feedstock flue gas from power plants, faces a key issue since sulfur dioxide in the Czech Republic (depending on the power and fuel used in the power plant) should not exceed levels of 35 – 1700 mg/m³ (0.00124 to 0.0603 vol. %) [8]. Limit on sulfur content is not only an environmental issues but it can be a limitation during methanation since sulfur in the feed-gas acts as catalytic poison [9]. Given that the utilization of flue gas as feedstock for methanation can be a considered a sustainable use of resources this work is focused on the effect of SO₂ on the catalytic performance of a nickel based catalyst.

2. THEORY OF METHANATION

Catalytic methanation of CO and CO₂ to methane is an important catalytic process reported in 1902 by Sabatier and Sendersen. In eq (1) the reduction of CO₂ in the presence of H₂ is shown. Reportedly the reaction started at temperatures ranging from 190-230 °C and started to run smoothly at temperatures above 250°C [4].



The methanation reaction is reversible and exothermic ($\Delta H_{298\text{ K}} = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$). Even though the reaction is exothermic, some initial activation energy/heat is needed to start the reaction [11]. Given that a variety of metals and supports can be used as methanation catalysts the reaction temperatures vary. However it is established that CO₂ adsorbs dissociatively on nickel at temperatures from 25 °C and above [12]. Depending on the used catalyst methanation can be carried out at temperatures ranging from 100 to 450 °C [13-15].

Except reaction temperatures another factor that strongly influences methanation is H₂ to CO₂ ratio. Low ratio gives larger amount of high molecular mass products while when using a higher ratio more methane is produced. For better selectivity and higher methane yield is generally preferred to carry out the reaction at a H₂:CO₂ ratio of 3:1 up to 4:1 [16, 17].

3. METHANATION CATALYSTS

In the original work of Sabatier and Sendersen was tested the hydrogenation of both CO and CO₂ over nickel at 250 °C. form. As a methanation catalyst nickel is preeminent; the metal is relatively cheap, it is very active having a high surface area and it is very selective to methane formation. Nickel is still one of the most widely used metals even though usually in supported form to prevent sintering. In addition the support can significantly influence the morphology of the active phase, its adsorption and its activity/selectivity, especially in well dispersed systems [18]. Among the most widely used support materials for nickel based catalysts are gamma-alumina (γ -Al₂O₃) and silica (SiO₂) [12, 15, 19]. It should be noted that reportedly regardless of the support nickel has an increase on both CO₂ hydrogenation activity and CH₄ selectivity compared to unsupported nickel [18].

Cobalt, after nickel was the second successfully tested metal catalyst. Cobalt based catalysts have demonstrated good catalytic activity but always inferior to nickel based catalyst. Additionally the deposition of larger amounts of carbon on catalyst surface compared to when using nickel catalysts has been observed [20]. Deposition of surface carbon causes catalyst activity deactivation since it occupies some of the active sites required for reactant adsorption [21].

Certain noble metals such as ruthenium have been recognized even at the early stages of methanation as very active catalysts. However, initially the high cost of these materials mitigated against its wide use. Regardless of the high cost noble metals can compete with cheaper catalyst with qualities such as long catalytic life and high selectivity[1]. Among the most tested noble metals are ruthenium and rhodium based catalysts [22-25]. Ruthenium and its alloys show the highest activity, followed by rhodium. Platinum and palladium show considerably lower methanation activity [26].

The main drawback of almost all methanation catalysts including nickel based catalysts is that they are easily poisoned by sulfur compounds [9]. The only exception is molybdenum, which however reportedly forms at best only moderately active catalysts [27]. It is therefore important to investigate whether SO₂ in the concentration range present in flue gas from power plants deleterious for the activity of methanation catalysts.

4. LABORATORY SETUP FOR METHANATION CATALYST TESTING

Catalysts test in a laboratory apparatus set up in UCT Prague designed to work at temperatures up to 500 °C and pressure up to 8 MPa, are carried out. The gas feed pressure ranging from 0.6 to 8 MPa and flow up to 10 l/min, is regulated as needed. The manometers are placed before and after a control needle valve. At all individual sections of the apparatus are situated ball valves that enable rapid depressurization of the corresponding parts.

Gas flow is regulated by a needle valve, which is placed at the end of the gas flow train. Gas pressure regulation is carried out with a Bronkhorst pressure regulator. The gas feed is maintained at an overpressure of 2 MPa. Flow measurements are made via a Bronkhorst thermal mass flow meter, set to work at flows in the range of 0-10 l/min. Gas feed preheating, in order to prepare for the methanation reaction, is carried out in a tubular preheater placed in an oven. After being preheated the gas feed goes to a tubular reactor where methanation reaction takes place.

Gas produced from the methanation reactor is further cooled to condense out the water generated during the methanation reaction. The produced gas is cooled in a pressure vessel. In the final step, is determined the final concentration of methane, carbon dioxide and hydrogen sulphide, via GC-FID/TCD and GC-SCD. Laboratory apparatus scheme configuration is depicted in figure 1.

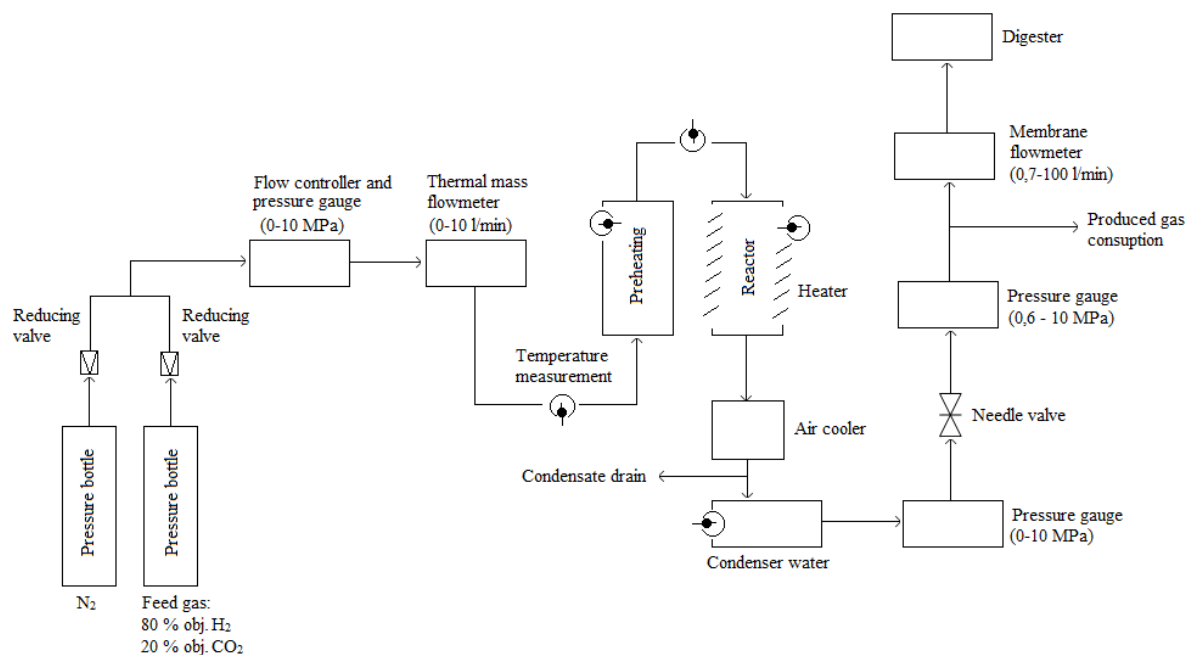


Figure 1. Laboratory apparatus for CO₂ and H₂ methanation

In order to test the methanation activity of the catalysts test using a cylinder gas mixture consisting of 80 vol. % H₂ and 20 vol. % CO₂ gas feed on a commercially available nickel based catalyst, are performed. Catalyst composition was determined via X-ray fluorescence (XRF) analysis. Total catalyst quantity in the reactor was 100 g. Gas feed flow is set at 8 l/min and the whole apparatus is under 2 MPa overpressure. Methanation at an initial temperature of 320 °C and subsequently at gradually lower temperatures until reaching 110 °C, was carried out. Produced gas samples are sampled and subsequently analysed every (approximately) 20°C. Afterwards tests under the same operating conditions but with gas feed containing SO₂ were carried out. The gas feed containing SO₂ had the following composition: 20 vol. % CO₂, 0.05 vol. % SO₂ the rest H₂. The gas feed was chosen to be similar to flue gas from power stations before desulfurization. XRF analysis of the catalyst after sulfonating was performed.

5. RESULTS AND DISCUSSION

X-ray fluorescence analysis of the nickel based catalyst showed that its major components were 63.5 wt. % NiO and 20 % SiO₂ and no sulphur content. Methane and carbon dioxide concentrations in the gas produced during methanation of the gas feed 80 vol. % H₂ and 20 vol. % CO₂ on the nickel based catalysts are depicted in Fig 2.

S8 (4)

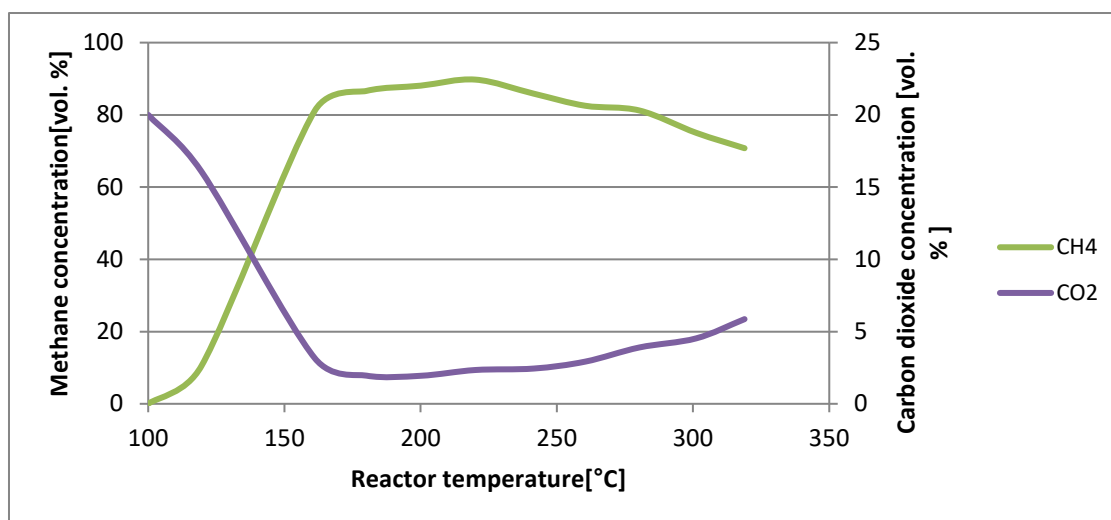
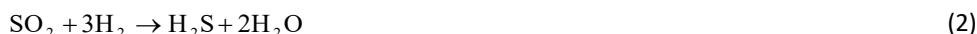


Figure 2 Methane and carbon dioxide content in the produced gas at different reaction temperatures for feed gas 20 % CO₂ and 80 % H₂.

Under similar reaction conditions the same analysis when using the model mixture of flue gases was performed. . As it can be observed the methanation rates strongly decreases reaching very quickly catalyst deactivation and therefore zero methane production. In this case the measurement continued until it was confirmed that CH₄ levels were indeed zero i.e. until 200 °C. Except methane and carbon dioxide in the produced gas hydrogen sulphide content was as well determined. Hydrogen sulphide was present in the produced gas since SO₂ in the presence of H₂ reacts to form it. In equation (2) the reaction is depicted.



In Fig. 3 the methane and carbon dioxide content are depicted. In Fig. 4 H₂S concentration in the temperature range 200 to 320 °C is depicted.

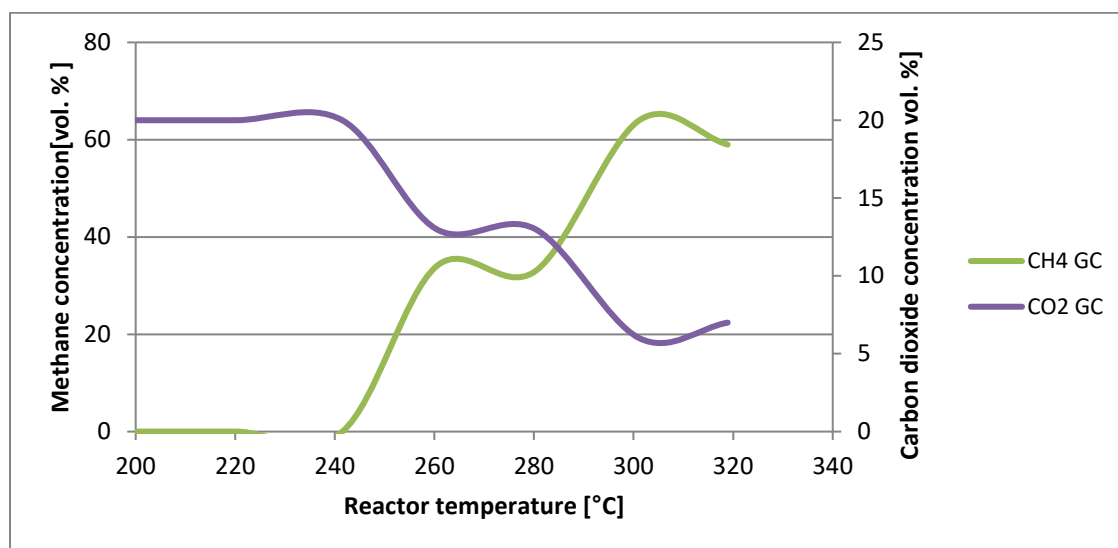


Figure 3 Methane and carbon dioxide content in the produced gas at different reaction temperatures for feed gas 20 vol. % CO₂, 0.05 vol. % SO₂ the rest H₂.

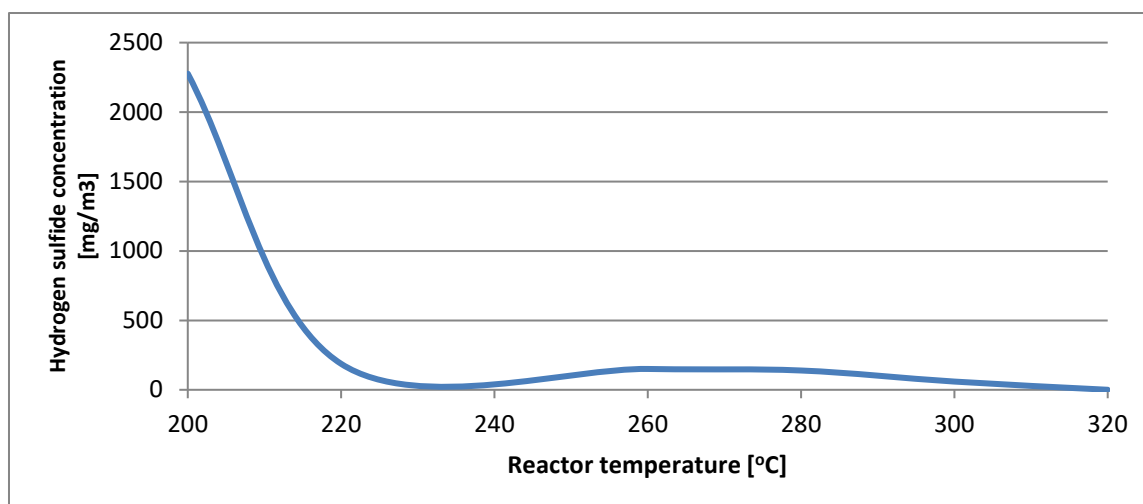


Figure 4 Hydrogen sulphide content in the produced gas

After measurements with feed gas containing SO_2 XRF analysis of the catalyst was again carried out. It was observed a substantial increase of the sulphur content reaching 15.5 wt.%.

6. Conclusions

Carbon dioxide and hydrogen methanation on a nickel based catalyst under laboratory conditions were performed. The gas feed consisted of 80 vol. % H_2 and 20 vol. % CO_2 . The reaction was carried out at 2 MPa overpressure, and temperature ranging from 110 °C to 320 °C. The highest CO_2 conversion rate producing 90 vol. % CH_4 was reached at 220 °C. A notable decrease on catalytic activity was observed when using flue gas model mixture consisting of 20 vol. % CO_2 , 0.05 vol. % SO_2 the rest H_2 . The highest methane content in the produced gas was 64 vol. % at 300 °C. Afterward a rapid decrease on CH_4 formation was observed reaching zero conversion at 240 °C. Hydrogen sulphide in the produce gas increased during the experiment reaching its maximum of 2277 mg/m^3 at 200 °C.

REFERENCES

1. Mills, G.A. and F.W. Steffgen, *Catalytic Methanation*. Catalysis Reviews, 1974. **8**(1): p. 159-210.
2. Darensbourg, D.J., et al., *Catalytic Activity of a Series of Zn(II) Phenoxides for the Copolymerization of Epoxides and Carbon Dioxide*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **121**(1): p. 107-116.
3. Sato, S., et al., *Selective CO_2 Conversion to Formate Conjugated with H_2O Oxidation Utilizing Semiconductor/Complex Hybrid Photocatalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(39): p. 15240-15243.
4. Sabatier, P.S., J. B., *New synthesis of methane*. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, 1902. **134**: p. 514-516.
5. Holladay, J.D., et al., *Microreactor development for Martian in situ propellant production*. Catalysis Today, 2007. **120**(1): p. 35-44.
6. International Energy Agency (2014). *World Energy Outlook 2014*. 2014.
7. Yu, K.M.K., et al., *Recent Advances in CO_2 Capture and Utilization*. ChemSusChem, 2008. **1**(11): p. 893-899.
8. vyhlaska 4185/2012.
9. Hou, P.Y. and H. Wise, *Kinetic studies with a sulfur-tolerant methanation catalyst*. Journal of Catalysis, 1985. **93**(2): p. 409-416.
10. Müller, K., et al., *Sabatier based CO_2 -methanation of Flue Gas Emitted by Conventional Power Plants*. Energy Procedia, 2013. **40**: p. 240-248.

11. Brooks, K.P., et al., *Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(4): p. 1161-1170.
12. Falconer, J.L. and A.E. Zağlı, *Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst*. Journal of Catalysis, 1980. **62**(2): p. 280-285.
13. Sharma, S., et al., *CO₂ methanation on Ru-doped ceria*. Journal of Catalysis, 2011. **278**(2): p. 297-309.
14. Abelló, S., C. Berruenco, and D. Montané, *High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG)*. Fuel, 2013. **113**: p. 598-609.
15. Aziz, M.A.A., et al., *Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **147**: p. 359-368.
16. Tsuji, M., et al., *Preparation and CO₂ Methanation Activity of an Ultrafine Ni(II) Ferrite Catalyst*. Journal of Catalysis, 1996. **164**(2): p. 315-321.
17. Graça, I., et al., *CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **147**: p. 101-110.
18. Vance, C.K. and C.H. Bartholomew, *Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel*. Applied Catalysis, 1983. **7**(2): p. 169-177.
19. Garbarino, G., et al., *A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(22): p. 11557-11565.
20. Schlesinger, M.D., J.J. Demeter, and M. Greyson, *Catalyst for Producing Methane from Hydrogen and Carbon Monoxide*. Industrial & Engineering Chemistry, 1956. **48**(1): p. 68-70.
21. Wentrcek, P.R., B.J. Wood, and H. Wise, *The role of surface carbon in catalytic methanation*. Journal of Catalysis, 1976. **43**(1–3): p. 363-366.
22. Tada, S., et al., *Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(19): p. 10090-10100.
23. Zamani, A.H., R. Ali, and W.A.W.A. Bakar, *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**(1): p. 143-152.
24. Karelovic, A. and P. Ruiz, *CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **113-114**: p. 237-249.
25. Trovarelli, A., et al., *CO₂ Methanation Under Transient and Steady-State Conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-Promoted Rh/SiO₂: The Role of Surface and Bulk Ceria*. Journal of Catalysis, 1995. **151**(1): p. 111-124.
26. McKee, D.W., *Interaction of hydrogen and carbon monoxide on platinum group metals*. Journal of Catalysis, 1967. **8**(3): p. 240-249.
27. Saito, M. and R.B. Anderson, *The Activity of Several Molybdenum Compounds for the Methanation of CO₂*. Journal of Catalysis, 1981. **67**: p. 296-302.

KATALYTICKÁ METHANIZACE BIOPLYNU S POUŽITÍM NIKLOVÉHO KATALYZÁTORU

Tomáš Hlinčík, Daniel Tenkrát, Veronika Šnajdrová, Erlisa Baraj

*Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Tomas.Hlincik@vscht.cz*

Katalytická methanizace bioplynu představuje alternativní technologický postup k současnosti používaným metodám tzv. upgradingu bioplynu na biomethan. Nespornou výhodou tohoto postupu je především neporovnatelné zvýšení produkce biomethanu oproti stávajícím technologiím. Článek popisuje katalytickou methanizaci oxidu uhličitého a vodíku na methan a vodu, dále laboratorní testování dvou modelových plynů na niklovém katalyzátoru. První modelový plyn byl zvolen jako porovnávací, obsahoval stechiometrické složení oxidu uhličitého a vodíku (1:4). Druhý modelový plyn obsahoval oxid uhličitý, vodík a methan. Toto složení simulovalo bioplyn doplněný vodíkem, tak aby poměr oxidu uhličitého a vodíku odpovídal stechiometrickému poměru 1:4. K testování byla sestavena laboratorní aparatura, na které probíhalo testování při přetlaku až 6 MPa a teplotách až 320 °C. Bylo zjištěno, že katalyzátor na bázi niklu umožňuje produkci methanu s molárním zlomkem více než 0,9 při teplotách v rozmezí 200 – 220 °C. Nejvyššího molárního zlomku methanu v produkovaném plynu bylo dosaženo při použití modelového bioplynu s vodíkem, kde hodnota molárního zlomku methanu v produkovaném plynu byla až 0,98 při přetlaku 6 MPa.

Klíčová slova: methanizace, bioplyn, nikl, katalyzátor

Došlo 17. 8. 2017 přijato 19. 9. 2017

1. Úvod

Proces katalytické methanizace oxidu uhličitého na methan a vodu nabývá v posledních letech na významu a je mu přisuzována i potenciálně významná role v budoucích energetických systémech, zejména pak v souvislosti s výrobou syntetického zemního plynu (SNG) za využití oxidu uhličitého z antropogenních zdrojů. Technologické procesy výroby methanu, označované jako Power-to-Gas (PtG), jsou založeny na využití přebytků elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie (OZE) (zejména větrných, fotovoltaických, ale i vodních elektráren) pro výrobu SNG a jeho následné skladování, přepravu a distribuci klasickou plynárenskou soustavou.

Celý systém je navržený tak, že přebytečná elektrická energie z OZE se v prvním kroku využije k elektrolytické výrobě vodíku za použití alkalických, PEM nebo SOFC elektrolyzérů [1]. Pro methanizační reakci by se potřebný oxid uhličitý získával ze spalín elektráren na fosilní paliva.

Dalším potenciálním a neméně zajímavým zdrojem oxidu uhličitého je bioplyn. V surovém bioplynu se běžně objemový zlomek oxidu uhličitého pohybuje okolo 0,4, zbytek je tvořen methanem a dále nečistotami jako jsou sulfan, vodní pára nebo stopová množství kyslíku.

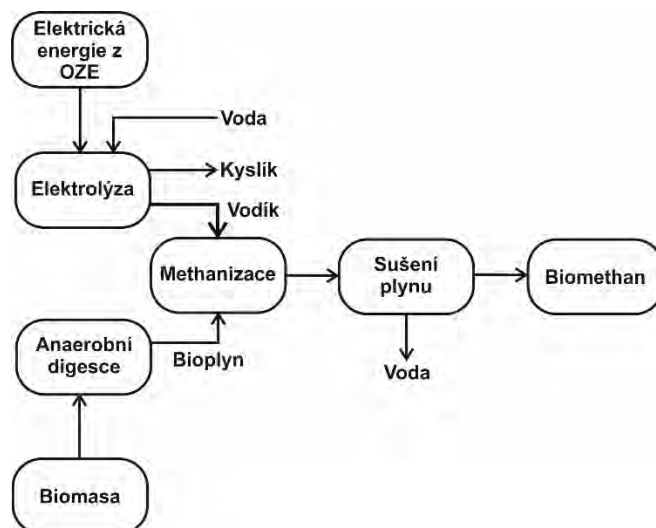
Bioplyn je v rámci Evropy stále častěji využíván pro výrobu biomethanu, tedy bioplynu upraveného na kvalitu zemního plynu [2]. Podle Evropské bioplynové asociace (EBA) bylo na konci roku 2016 v Evropě v provozu 459 biomethanových stanic s roční produkcí

větší než $1 \cdot 10^9$ m³ biomethanu [3, 4]. Ve všech současných biomethanových stanicích je oxid uhličitý při výrobě biomethanu odstraňován pro zvýšení spalného tepla za použití absorpčních PSA metod, tlakové vodní vypírky, chemické vypírky roztokem MEA (monoethanolamin) nebo membránové separace. Takto upravený biomethan lze následně vtlačet do plynovodní sítě, využívat pro pohon motorových vozidel, apod.

Alternativním přístupem k použití výše zmíněných technologií je využití katalytické methanizace bioplynu, označované jako Power-to-Biomethan (PtB). Při tomto způsobu zpracování bioplynu není oxid uhličitý z bioplynu odstraňován, ale k produkovanému plynu je přidáván ve vhodném poměru vodík vyrobený elektrolyzou vody za použití elektrické energie z OZE. Tento přístup nejen že eliminuje nakládání s odpadním CO₂, ale může teoreticky až zdvojnásobit stávající produkci biomethanu.

Schéma této technologie je zobrazeno na obrázku 1. Určitou překážku představují u bioplynu vyrobeného z biomasy anaerobní digestce obsahy proměnlivých koncentrací sulfanu a dalších minoritních sirných sloučenin, fluktuující v závislosti na typu použitého substrátu [5, 6]. Sulfan je třeba před katalytickou reakcí odstranit, protože působí jako katalytický jed a mohl by katalyzátor deaktivovat.

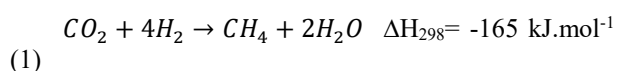
Bioplyn, zbavený sirných sloučenin, je veden do methanizačního reaktoru, ve kterém probíhá katalytická methanizace oxidu uhličitého za použití vodíku na methan a vodu. Za katalytickým rektorem je následně potřeba vyrobený biomethan vysušit, protože během reakce dochází k tvorbě vodní páry.



Obr. 1 Schéma technologie katalytické methanizace bioplynu
Fig. 1 Scheme of biogas catalytic methanation technology

2. Katalytická methanizace

Proces katalytické přeměny oxidu uhličitého nebo oxidu uhelnatého vodíkem na methan a vodu bývá nazýván jako methanizace nebo Sabatierova reakce a je vyjádřen rovnicí 1.



Ačkoliv je methanizace oxidu uhličitého relativně jednoduchá reakce, je popis jejího mechanismu poměrně složitý. Reakce probíhá na povrchu katalyzátoru, takže reakční mechanismus je výrazně ovlivněn konkrétním katalyzátorem. Existují rozdílné názory na to, jaké meziprodukty se během tvorby methanu objevují. Zjednodušeně lze možné mechanismy rozdělit na dva základní typy.

První představa předpokládá přeměnu CO_2 na CO a následnou methanizaci CO [7 – 10]. Druhou možností je přímá hydrogenace CO_2 bez vzniku CO jako meziprojektu [11]. V současnosti se u většiny používaných katalyzátorů předpokládá mechanismus, při němž vzniká CO [12].

Paul Sabatier byl za výzkum hydrogenace organických sloučenin roku 1912 oceněn Nobelovou cenou. Své experimenty prováděl s plynou směsí vodíku a oxidu uhličitého v poměru 2:1 a 4:1, kde byl jako katalyzátor použit nikl. Methan začal vznikat při teplotě kolem 230 °C. V následujících 20 letech byly prováděny experimenty s niklovým katalyzátorem pro různé složení vstupní směsi a byly také zkoumány výhody γ -aluminu jako nosiče katalyzátoru. V pracích Fischera a Tropsche pak byly jako katalyzátory vyzkoušeny další dostupné kovy, jejichž aktivita klesala v tomto pořadí: Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag. Z uvedených kovů pak byly nejvíce využívány Ru, Ni, Co, Fe a Mo [13].

Mezi nejaktivnější katalyzátory katalytické methanizace patří kovy VIII. B skupiny jako jsou nikl, ruthenium nebo rhenium. Ruthenium je pro methanizaci nejaktivnější, ale v porovnání s niklem je velmi drahé, a proto byl častěji používán nikl [14]. Katalyzátory na bázi niklu jsou využívány díky jejich vynikajícím vlastnostem spolu s relativně nízkou cenou v porovnání se vzácnými kovy. Nikl je ze všech těchto katalyzátorů nejselektivnější vůči methanu, během procesu methanizace nevznikají žádné vyšší uhlovodíky a jen velmi malé množství oxidu uhelnatého. Jeho katalytická aktivita je velmi vysoká, ačkoliv vzácné kovy jsou aktivnější [15, 16].

Nevýhodou niklových katalyzátorů je, že velmi snadno podléhají deaktivaci způsobené sirnými látkami. Obecně je síra katalytickým jadem pro většinu katalyzátorů, ale nikl je k deaktivaci sírou obzvláště náchylný. Příčinou deaktivace je velmi silná a nevratná adsorpce sulfanu na povrchu katalyzátoru [17].

3. Experimentální část

3.1. Laboratorní aparatura

Pro testování katalytické methanizace byla sestavena laboratorní aparatura, která umožňuje testování do maximální teploty 500 °C a maximálního tlaku 8 MPa. Pro testování katalyzátoru na bázi niklu byly použity modelové směsi plynů.

První modelová směs obsahovala složení, které odpovídalo stechiometrickému poměru oxidu uhličitého a vodíku (1:4). Tato modelová směs byla použita pro získání základního souboru dat sloužícího pro porovnání konverze ve srovnání s modelovým bioplynem.

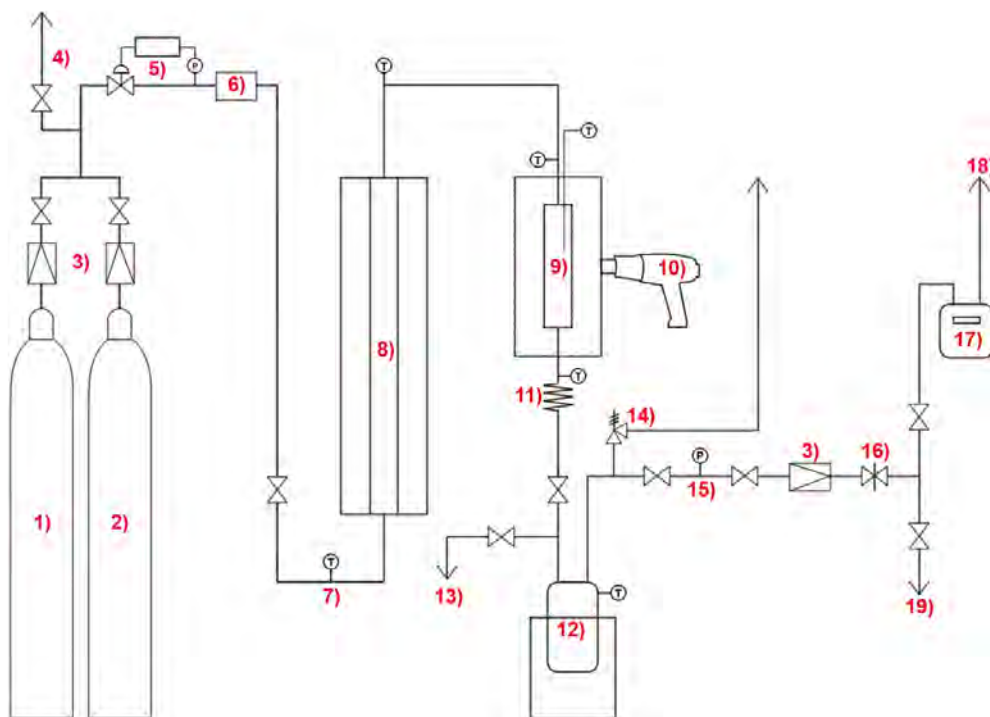
Druhá modelová směs simulovala složení bioplynu a navíc obsahovala vodík v takovém množství, aby poměr vodíku a oxidu uhličitého odpovídal stechiometrickému poměru.

kému poměru 4:1. Modelová směs plynů obsahovala molární zlomek oxidu uhličitého 0,145, methanu 0,29 a vodíku 0,565.

K laboratorní aparatuře byl kromě modelového plynu připojen dusík a vodík. Dusík sloužil k proplachu a inertizaci laboratorní aparatury po ukončení měření.

Vodík byl používán pro redukci oxidu niklu na aktivní nikl.

Laboratorní aparatura byla sestavena ze stavebních prvků od firmy Swagelok z oceli třídy 316. Schéma aparatury je zobrazeno na obrázku 2.



Obr. 2 Schéma laboratorní aparatury [18]

Fig. 2 Scheme of laboratory apparatus [18]

1) Tlaková láhev s dusíkem/vodíkem; 2) tlaková láhev s modelovým plynem; 3) redukční ventily; 4) ventil pro odtlačování aparatury; 5) regulátor tlaku; 6) tepelně hmotnostní průtokoměr; 7) teplotní čidlo; 8) předehřev reakční směsi; 9) reaktor; 10) programovatelná horkovzdušná pistole; 11) vzdušný chladič; 12) kondenzátor; 13) vypouštění kondenzátu; 14) pojistný ventil; 15) manometr (0 – 10 MPa); 16) jehlový ventil; 17) membránový plynoměr; 18) výstup plynné směsi; 19) odběr vzorku.

1) Gas cylinders N_2/H_2 ; 2) testing gas cylinder; 3) pressure regulating valve; 4) pressure relief valve; 5) pressure control valve; 6) mass flow meter; 7) thermometer; 8) pre-heater; 9) tubular reactor; 10) programmable hot air gun; 11) air-cooler; 12) condenser; 13) condenser drainage; 14) safety pressure relief valve; 15) pressure gauge (0 – 10 MPa); 16) needle valve; 17) diaphragm gas meter; 18) gas outlet; 19) gas sampling point.

Tlak plynu vystupujícího z tlakové láhve byl snížen redukčním ventilem a konečný přetlak uvnitř aparatury byl následně ve druhém stupni regulován na požadovanou hodnotu elektronickým regulátorem tlaku EL - PRES od firmy Bronkhorst High-Tech B. V. v rozsahu 0,6 až 8 MPa. Průtok plynu byl měřen tepelně hmotnostním průtokoměrem EL - FLOW od firmy Bronkhorst High-Tech B. V. v rozsahu 0 - 10 l·min⁻¹ (101 325 Pa, 0 °C).

Reakční směs byla před vstupem do reaktoru předehřívána v trubkovém předehříváči, který byl umístěn v peci. Teplota pece byla regulována regulátorem teploty CLARE 4.0. Trubkový předehříváč má průměr 3,5 cm a je dlouhý 80 cm, jeho objem je 0,77 dm³ a byl vyplněn korundovými peletami pro zvýšení teplosměnné plochy

a urychlení přestupu tepla. Z předehřevu byla reakční směs vedena do methanizačního reaktoru s pevným ložem, viz obrázek 3. Výška reaktoru je 15 cm, vnitřní průměr 3 cm a tloušťka stěny 4 mm. Jeho objem je 106 ml. Vrstva katalyzátoru uvnitř reaktoru byla umístěna na roštu tvořeném nerezovým sítím. Reaktor je zvenčí chráněn dvěma nerezovými trubkami o průměru 10,8 a 11,4 cm, jejich výška je 18,5 cm a tloušťka stěny 3 mm. Ochranný plášť byl opatřen vstupem pro osazení programovatelné horkovzdušné pistole Steinel HL 2010E, plnicí funkci regulace teploty reaktoru (ohřevu/chlazení) v teplotním rozsahu 50 – 630 °C v krocích po 10 °C.



Obr. 3 Trubkový methanizační reaktor

Fig. 3 Tubular methanation reactor

Plynná směs vystupovala z reaktoru přes vzdušný chladič do kondenzátoru, kde byla zachytávána voda, která je produktem methanizační reakce. Kondenzátor je tvořen tlakovou nádobou o objemu 0,55 m³, která je umístěna v termostatu s vodní lázní F 32-ME od firmy Jumbo. Teplota lázně v průběhu experimentů byla nastavena na - 1 °C. Kondenzátor je opatřen kapilárou s kulovým ventilem sloužící k odběru kondenzátu v průběhu měření.

Průtok plynu vystupujícího z aparatury byl měřen membránovým plynoměrem Premagas BK G4. Paralelně ke koncové trati vedoucí k plynoměru byla vedena kapilára zakončená kulovým ventilem, která sloužila k odběru vzorků plynné směsi. Vzorky produkovaného plynu byly v průběhu experimentů odebírány do vzorkovacích vaků a následně analyzovány analyzátozem Multitec 540 od firmy Sewerin. Teploty byly v průběhu experimentu měřeny teplotními čidly umístěnými před předehřevem, za předehřevem, před reaktorem, uvnitř reaktoru, vně reaktoru, za reaktorem a na kondenzátoru.

3.2. Vlastnosti niklového katalyzátoru

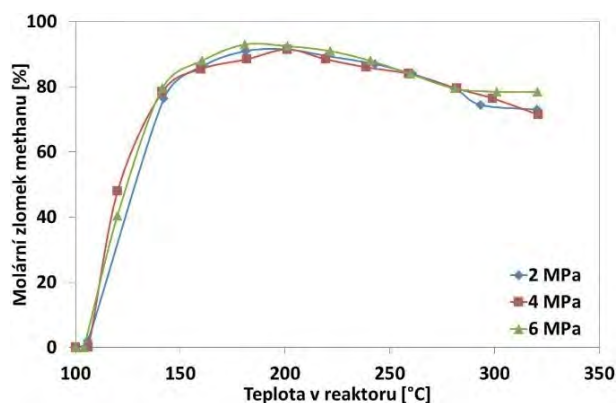
Do laboratorní aparatury bylo při každém měření vloženo 50 g niklového katalyzátoru naneseného na SiO₂. U niklového katalyzátoru byla provedena analýza prvkového složení a měrného povrchu. Prvková analýza byla provedena metodou rentgenové fluorescenční spektroskopie. Z výsledků této analýzy vyplývá, že niklový katalyzátor obsahuje nikl o hmotnostním zlomku 0,741. Měření měrného povrchu bylo provedeno na přístroji Coulter SA 3100 od firmy Beckman Coulter. Tímto přístrojem byl změřen celkový objem pórů katalyzátoru 0,3256 ml.g⁻¹. Měrný povrch katalyzátoru byl změřen a vypočten metodou BET a jeho hodnota byla 195 m².g⁻¹.

4. Výsledky a diskuse

Testování katalytické aktivity katalyzátoru na bázi niklu bylo prováděno pro dva modelové plyny. V prvním případě byl zvolen modelový plyn, který obsahoval stechiometrické množství oxidu uhličitého a vodíku. V druhém případě byl zvolen modelový plyn, který obsahoval methan, oxid uhličitý a vodík v takových poměrech, které odpovídaly složení bioplynu a zároveň byl zachován požadovaný stechiometrický poměr oxidu uhličitého a vodíku. Měření bylo pokaždé prováděno pro tři tlakové hladiny – 2, 4 a 6 MPa.

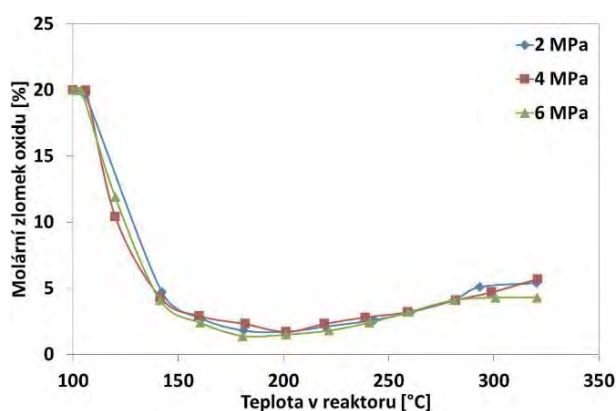
Do reaktoru bylo vždy naváženo 50 g katalyzátoru a před samotným měřením katalytické aktivity byl katalyzátor redukován čistým vodíkem z oxidu nikelnatého na nikl při teplotě přibližně 300 °C. Po této redukci bylo

prováděno měření aktivity niklové katalyzátoru v rozmezí teplot 100 – 350 °C. Nejprve bylo provedeno měření katalytické aktivity s modelovým plynem, který obsahoval molární zlomek oxidu uhličitého 0,2 a molární zlomek vodíku 0,8. Výsledky měření jsou uvedeny na obrázcích 4 a 5.

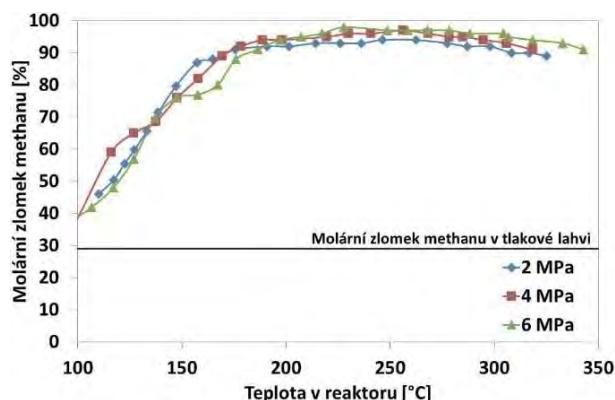
Obr. 4 Molární zlomek methanu v závislosti na teplotě v reaktoru při použití modelového plynu CO₂:H₂ (1:4)Fig. 4 Molar fraction of methane dependence on reactor temperature using model gas CO₂:H₂ (1:4)

Katalytická methanizace je exotermní reakce, proto bylo třeba methanizační reaktor během měření chladit. Po nastartování reakce bylo zapnuto chlazení a celý proces následně probíhal autotermně. Při rozběhnutí reakce také došlo ke snížení průtoku plynu vlivem probíhající katalytické reakce, která způsobila snížení objemu plynu uvnitř laboratorní aparatury.

Z výsledků laboratorního měření katalytické aktivity zobrazených na obrázcích 4 a 5 pro modelový plyn s poměrem oxidu uhličitého a vodíku 1:4 vyplývá, že maximální konverze oxidu uhličitého na methan se nacházela v rozmezí teplot 180 – 200 °C. Při teplotě pod 150 °C došlo k rapidnímu snížení konverze oxidu uhličitého a tedy i snížení molárního zlomku methanu ve vystupujícím plynu z laboratorní aparatury.

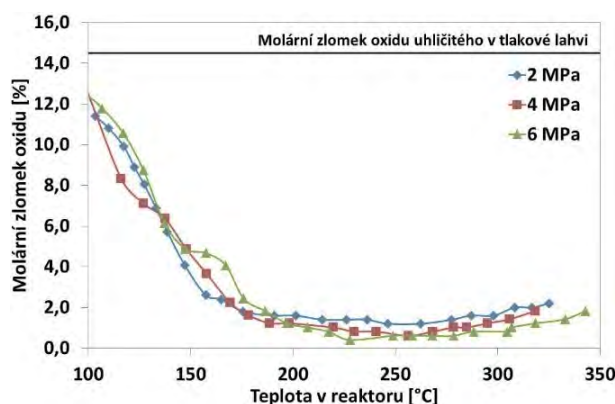
Obr. 5 Molární zlomek oxidu uhličitého v závislosti na teplotě v reaktoru při použití modelového plynu CO₂:H₂ (1:4)Fig. 5 Molar fraction of carbon dioxide dependence on reactor temperature using model gas CO₂:H₂ (1:4)

Dále bylo provedeno měření katalytické aktivity katalyzátoru na bázi niklu s modelovým plynem, který simuloval složení bioplynu. Výsledky laboratorního měření jsou uvedeny na obrázcích 6 a 7. Z výsledků měření vyplývá, že maximální konverze oxidu uhličitého na methan se nacházela v rozmezí teplot 200 – 250 °C. Pod teplotou přibližně 150 °C docházelo k výraznému snížení konverze oxidu uhličitého. Na obrázcích je také zvýrazněn obsah methanu a oxidu uhličitého v tlakové láhvi připojené k laboratorní aparatuře.



Obr. 6 Molární zlomek methanu v závislosti na teplotě v reaktoru při použití modelového bioplynu

Fig. 6 Molar fraction of methane dependence on reactor temperature using model biogas mixture



Obr. 7 Molární zlomek oxidu uhličitého v závislosti na teplotě v reaktoru při použití modelového bioplynu

Fig. 7 Molar fraction of carbon dioxide dependence on reactor temperature using model biogas mixture

5. Závěr

Na laboratorní aparatuře byl testován katalyzátor na bázi niklu. Pro měření byly použity dva modelové plyny. První modelový plyn obsahoval oxid uhličitý a vodík ve stechiometrickém poměru 1:4. Druhý modelový plyn simuloval složení bioplynu. Pro měření byly zvoleny tlakové hladiny 2, 4 a 6 MPa. Tyto tlakové hladiny byly zvoleny z důvodu posouzení katalytické aktivity niklového katalyzátoru v závislosti na přetlaku. Měření

katalytické aktivity bylo prováděno v rozmezí teplot 100 až 330 °C.

Při testování modelového plynu, který svým složením vycházel ze stechiometrického poměru, bylo dosaženo nejvyššího molárního zlomku methanu 0,93, 0,92 a 0,91 při přetlaku 6, 4 a 2 MPa v teplotním okně 180 až 200 °C.

V případě použití modelového bioplynu bylo dosaženo nejvyššího molárního zlomku methanu v produkovaném plynu 0,98, 0,97 a 0,94 při přetlácích 6, 4 a 2 MPa v teplotním okně 200 až 250 °C. K významnému snížení katalytické aktivity došlo při teplotách nižších než 150 °C.

Z výsledků měření bylo prokázáno, že katalytická methanizace bioplynu umožňuje přeměnit efektivně oxid uhličitý ve směsi na methan. Při použití katalyzátoru na bázi niklu je možné pomocí methanizace vyrobit z bioplynu syntetický zemní plyn s molárním zlomkem methanu až 0,98. Množství methanu je tedy velmi podobné obsahu methanu v zemním plynu, který se přepravuje přes území České republiky.

Bioplyn vyrobený anaerobní fermentací (digescí) obsahuje kromě oxidu uhličitého a methanu také v různých koncentracích sulfan. V tomto příspěvku byl použit modelový bioplyn, který danou plynnou nečistotu neobsahuje. Proto bude další výzkum v této oblasti směřován na testování katalyzátorů, které vykazují rezistenci vůči nízkým koncentracím zmiňované látky.

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou TAČR (projekt TH02020767 Methanizace bioplynu). Autoři příspěvku děkují TAČR za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.

Literatura

- Götz, M.; a kol. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* **2016**, 85, 1371–1390.
- Stambaský, J. Biogas & Biomethane in Europe. http://www.crpa.it/media/documents/crpa_www/Convegno/015/20150630_ex-poinre_biogas_RE/biogas_biometano_europa_Stambasky_30_06_2015.pdf (staženo 10. 8. , 2017).
- EBA Statistical Report of the European Biogas Association. <http://european-biogas.eu/2016/12/21/eba-launches-6th-edition-of-the-statistical-report-of-the-european-biogas-association/> (staženo 10. 8. 2017).
- Vrbová, V.; Cíahotný, K.; Vagenknechtová, A. Úprava bioplynu na biomethan. *Paliva* **2013**, 5 (4), 130–135.
- Straka, F.; a kol. *Bioplyn*; Gas s.r.o.: Praha, 2006.
- Veselá, K.; Cíahotný, K.; Procházková, A.; Vrbová, V. Úprava bioplynu na biomethan. *Odstraňování sulfanu z bioplynu* **2010**, 2 (1), 21–25.
- 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. *Applied Catalysis A: General* **1997**, 151, 223-246.

8. Choe, S. J.; Kang, H. J.; Kim, S. J.; Park, S. B.; Park, D. H.; Huh, D. S. Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface ASED-MO Study. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2005**, 26, 1682-1688.
9. Schild, C.; Wokaun, A.; Baiker, A. On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: A diffuse reflectance FTIR study Part I. Identification of surface species and methanation reactions on palladium/zirconia catalysts. *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, 663, 223-242.
10. Jacquemin, M.; Beuls, A.; Ruiz, P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today* **2010**, 157, 462-466.
11. Sharma, S.; Hu, Z.; Zhang, P.; McFarland, E. W.; Metiu, H. CO₂ methanation on Ru-doped ceria. *Journal of Catalysis* **2011**, 278, 297-309.
12. Wei, W.; Jinlong, G. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2010**, 5, 2-10.
13. Mills, G. A.; Steffgen, F. W. Catalytic Methanation. *Catalysis Reviews* **1974**, 8, 159-210.
14. Aziz, M. A. A.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Ahmad, A. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts recent progress and future prospects. *Green Chemistry* **2015**, 17, 2647-2663.
15. Falconer, J. L.; Zagli, E. Adsorption and Methanation of Carbon Dioxide on a Nickel/Silica Catalyst *Journal of Catalysis* **1980**, 62, 280-285.
16. Ananikov, V. P. Nickel: The "Spirited Horse" of Transition Metal Catalysis. *ACS Catalysis* **2015**, 5, 1964-1971.
17. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 212, 17-60.
18. Votava, J. Katalytická hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem na methan. Diplomová práce, VŠCHT v Praze, 2016.

Summary

Tomáš Hlinčík, Daniel Tenkrát, Veronika Šnajdrová, Erlisa Baraj

Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6

Catalytic Methanization of Biogas using Nickel Catalyst

Catalytic methanation of Biogas represents an alternative route to the currently used methods of Biogas upgrading to Biomethane. One of the most significant benefit of such approach is the incomparable increase in the overall yield of Biomethane produced from Biogas. The paper describes the basics of catalytic methanation of carbon dioxide and hydrogen to form methane and water. The main topic is the comparison of catalytic methanation of two model gas mixtures using a nickel based catalyst. The first gas mixture which comprises of stoichiometric (1:4) ratio of carbon dioxide and hydrogen served as a reference gas. The second gas mixture with its composition simulated Biogas with the addition of hydrogen to obtain the stoichiometric ratio of carbon dioxide and hydrogen. Both gas mixtures were tested in laboratory apparatus using fixed bed reactor under pressure up to 6 MPa and temperatures up to 320 °C. It was proved that methanation using nickel based catalyst produces gas with methane mole fraction of more than 0,9 in temperature range from 200 to 220 °C. The highest methane yield was achieved using the Biogas/hydrogen mixture under the pressure of 6 MPa where the molar fraction of methane in the produced gas reached 0,98.

PŘEMĚNA VODÍKU A OXIDU UHLIČITÉHO NA METHAN

Tomáš Hlinčík, Karel Ciahotný, Viktor Tekáč, Stanislav Vagaský a Erlisa Baraj

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Tomas.Hlincik@vscht.cz

Článek popisuje teoretické základy katalytické hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem na methan a dále pak laboratorní experimenty provedené v této oblasti s cílem posouzení schopnosti katalyzátoru na bázi niklu katalyzovat účinně tuto hydrogenační reakci a s cílem posouzení citlivosti daného katalyzátoru na sloučeniny síry, které mohou být přítomny v reagující směsi plynů. K danému účelu byla sestavena laboratorní tlaková aparatura, na které probíhaly testy niklového katalyzátoru k methanizaci vodíku a oxidu uhličitého za různých experimentálních podmínek. Následně byl katalyzátor deaktivován pomocí SO_2 a použit k opakovanému testování methanizační reakce za stejných podmínek. Bylo zjištěno, že katalyzátor po deaktivaci SO_2 má podstatně nižší katalytickou aktivitu pro methanizační reakci, avšak je schopen postupně regenerace v prostředí vodíku. Sirné sloučeniny zachycené na katalyzátoru se postupně uvolňují do produkovaného plynu.

Klíčová slova: methanizace, vodík, oxid uhličitý, sirné sloučeniny, deaktivace

Došlo 26. 1. 2015, přijato 24. 2. 2015

1. Úvod

Proces katalytické přeměny vodíku a oxidu uhličitého na methan byl objeven před více než 100 lety Sabatierem [1]. Jeho velký technický rozvoj však nastal až v poslední době, kdy jsou k dispozici levné zdroje vodíku a ekonomicky se proces stává konkurenceschopným jiným procesům získávání methanu.

Relativně levným zdrojem vodíku je např. vodík vyrobený z přebytků el. energie v distribučních sítích elektrolýzou vody. Tyto přebytky el. energie jsou způsobeny kolísáním výkonu obnovitelných zdrojů, zejména fotovoltaických a větrných elektráren.

Protože pro použití vodíku jako paliva není v současné době vybudována dostatečná infrastruktura, nabízí se zde možnost přeměny vyrobeného vodíku na methan jeho reakcí s oxidem uhličitým a použití methanu v distribučních sítích zemního plynu, nebo jako stlačený zemní plyn pro pohon motorových vozidel.

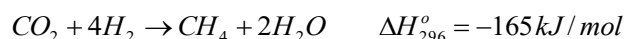
První významná technologie pracující na tomto principu v Evropě je v provozu od r. 2013 ve Werlte (Německo) [2]. Zařízení bylo zrealizováno s podporou firmy Audi, která nabízí vyrobený methan jako palivo pro pohon svých automobilů Audi e-gas. Elektrolýzery v závodě ve Werlte mají max. příkon 6 MW; roční produkce methanu je asi 1000 t (1 400 000 Nm³); pro výrobu tohoto množství methanu se spotřebuje až 2800 t CO_2 . Počítá se s tím, že výhledově se bude používat CO_2 získaný ze spalín fosilních paliv.

V ÚJV Řež je k dispozici tlakový elektrolýzér vody umožňující výrobu vodíku o tlaku až 1,6 MPa. Elektrolýzér je napájen elektrinou vyrobenou ve fotovoltaických článcích. Vyrobený vodík by bylo možné mimo jiné využít také k přeměně na methan s využitím Sabatierovy reakce. Tato problematika je zkoumána v rámci grantového projektu TAČR TA04021669 Methanizace vodíku a oxidu uhličitého, jehož řešitelem je Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT

Praha a spoluřešitelem ÚJV Řež. Cílem projektu je doplnit tlakový elektrolýzér v ÚJV Řež o methanizační jednotku schopnou z vodíku vyrobeného elektrolýzou vody za zvýšeného tlaku produkovat methan.

2. Teoretické základy methanizace vodíku

Historie methanizace vodíku se odvíjí od roku 1900, kdy francouzský chemik Paul Sabatier začal zkoumat reakci vodíku s oxidem uhličitým nebo oxidem uhelnatým za použití různých katalyzátorů. Při prvních experimentálních pokusech byl oxid uhličitý v přítomnosti vodíku úspěšně přeměněn na methan za použití katalyzátoru na bázi niklu. Reakce probíhá podle následující rovnice:



I přesto, že je reakce exotermní, je potřebná určitá počáteční aktivační energie k zahájení reakce. Za ideální poměr $\text{H}_2:\text{CO}_2$ pro dosažení co nejvyšší konverze reagujících složek na methan je všeobecně považován poměr CO_2 a H_2 1:4, což odpovídá stechiometrii dané reakce [3, 4].

Methanizace je vysoce exotermní reakce spojená se zmenšováním objemu, z čehož vyplývá, že největší výtěžky jsou dosaženy při nižších teplotách a vysokých tlacích. Například abychom dosáhli výtěžek methanu nad 98 %, reakce musí probíhat při tlaku nejméně 2 MPa a teplotě pod 300 °C [5, 6].

2.1. Katalyzátory používané pro methanizaci vodíku

V pracích Sabatiera a Senderensa bylo zjištěno, že nikl a kobalt jsou velmi účinné methanizační katalyzátory [1]. Později byly zkoumány také jiné kovy, jako například železo, molybden, wolfram, ruthenium [7-10]. Nikl je jako katalyzátor methanizace vynikající, je relativně levný, velmi aktivní, má velký povrch a především

má největší selektivitu vůči methanu. Avšak jeho hlavní nevýhodou je jeho citlivost na sirné sloučeniny, které působí jako katalytický jed. Sirné sloučeniny jsou však katalytickým jedem skoro pro všechny katalyzátory s výjimkou molybdenu, který ale obvykle vykazuje jenom průměrnou katalytickou aktivitu při methanizaci vodíku.

Při použití kobaltu jako katalyzátoru bylo pozorováno usazování většího množství uhlíku na povrchu katalyzátoru, než při použití niklu [11, 12]. Usazování velkého množství uhlíku na povrchu katalyzátoru způsobuje deaktivaci katalyzátoru.

Ruthenium bylo v počátečních fázích studie methanizace považováno za velmi aktivní katalyzátor, ale vysoká cena tohoto materiálu zpočátku bránila jeho širokému využití [7]. Vzhledem k jeho vysoké ceně bylo ruthenium vždy testováno nanesené na nosiči a nikdy jako čistý kov. Ruthenium je považováno za nejúčinnější ušlechtilý kov pro syntézu CH_4 .

Rhodium je další kov, který se používá pro methanizaci CO a CO_2 [12]. Bylo pozorováno, že za podobných reakčních podmínek selektivita vůči CH_4 při methanizaci CO_2 je téměř 100 %, zatímco při methanizaci CO je nižší, pouze kolem 90 %.

Bylo zjištěno, že methanizace CO_2 v přítomnosti katalyzátoru $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ je možná i při nízkých teplotách. Katalyzátor se však nejdříve musí redukovat při vysokých teplotách. Při použití neredukovaného katalyzátoru, bez ohledu na koncentraci Rh , nebyla pozorována žádná tvorba methanu [13 - 15].

Dále bylo pozorováno, že platina a palladium nejsou aktivní katalyzátory při methanizaci CO a CO_2 . Aktivita ušlechtilých kovů při methanizaci vodíku klesá v pořadí $\text{Ru} \gg \text{Rh} > \text{Pt}, \text{Pd}$ [16, 17].

3. Experimentální část

3.1. Laboratorní aparatura pro testování katalyzátorů na methanizaci vodíku

Pro testování methanizace vodíku a oxidu uhličitého s použitím různých katalyzátorů byla na VŠCHT Praha sestavena pokusná laboratorní aparatura umožňující sledování průběhu dané reakce vodíku a oxidu uhličitého za různých experimentálních podmínek (teplota, tlak, katalyzátor, doba zdržení směsi v reaktoru).

Aparatura je navržena pro teploty do 500 °C a tlaky až do 8 MPa. Ke stavbě exponovaných částí aparatury byly použity výhradně stavební prvky Swagelok. Zařízení je postaveno v eloxované hliníkové konzole, jednotlivé prvky aparatury jsou spojeny 6 mm nerezovou kapilárou Swagelok.

Pro testování katalyzátorů byla použita modelová směs plynů připravená v tlakové lahvi (80 % obj. vodíku a 20 % obj. CO_2). Tlak modelového plynu v tlakové lahvi je 15 MPa. Modelový plyn z tlakové lahve je regulován na požadované hodnoty průtoku a tlaku (průtok až 10 l/min při daném tlaku plynu; tlak 0,6 – 8 MPa). Kontrolní měření tlaku na různých místech aparatury se provádí dvěma manometry měřícími v rozsahu

0 - 10 MPa a 0 – 1 MPa, které jsou umístěny před a za regulačním jehlovým ventilem. V jednotlivých úsecích experimentálního zařízení jsou umístěny bezpečnostní kulové ventily pro rychlé odtlačování příslušných částí aparatury. Průtok plynu v laboratorní aparatuře je nastaven pomocí jehlového ventilu umístěného na konci celé tratě proudícího plynu. Měření objemového průtoku plynu vystupujícího z aparatury je kontrolováno pomocí membránového plynoměru typu G4 od firmy Actaris. Jednotlivé regulační a měřicí prvky zařízení jsou ovládány digitální programovatelnou a napájecí jednotkou, která je připojena přes rozhraní RS 232 do počítače.

Regulace tlaku plynu je prováděna pomocí regulátoru od firmy Bronkhorst. Rozsah regulátoru byl navržen na přetlak 0,6 – 8 MPa, přičemž tlak plynu vstupujícího do regulátoru je navržen na přetlak 10 MPa. Tento tlak je nastaven na membránovém regulátoru tlaku plynu umístěném na tlakové lahvi obsahující modelovou směs plynů.

Měření průtoku plynu laboratorní aparaturou je realizováno pomocí teplotně hmotnostního průtokoměru od firmy Bronkhorst. Průtokoměr přepočítává naměřený hmotnostní průtok plynu na objemový průtok plynu. Je navržen na průtoky plynu 0 – 10 l/min při provozních podmínkách.

Předehřev plynu pro methanizaci je prováděn v trubkovém předehříváči umístěném v peci s regulátorem teploty CLARE 4.0. Trubkový předehříváč má délku 80 cm a průměr 3,5 cm, jeho objem je 0,77 dm³. Uvnitř trubkového předehříváče jsou umístěny skleněné kuličky z důvodu zvýšení teplosměnné plochy a tím i rychlosti přestupu tepla do plynu. Pec, která zajišťuje ohřev proudícího plynu, je schopna vyhřát vnitřní prostor předehříváče až na teplotu 1 000 °C.

Samotná methanizační reakce probíhá v trubkovém reaktoru, který má délku 15 cm a průměr 3 cm. Tloušťka stěny reaktoru je 4 mm, objem reaktoru je 106 ml. Tento reaktor je opatřen dvěma ochrannými trubkami z nerezové oceli. První trubka o průměru 10,8 cm, délce 18,5 cm a tloušťce stěny 3 mm, druhá trubka o průměru 11,4 cm, délce 18,5 cm a tloušťce stěny 3 mm. Do těchto ochranných trubek je zasunut konec horkovzdušné pistole zajišťující ohřev reaktoru před naběhnutím methanizační reakce. V ochranných trubkách byly vytvořeny tři otvory o průměru 3 cm v horní části a tři otvory o stejném průměru v dolní části pro zajištění dostatečného proudění horkého vzduchu z horkovzdušné pistole a zajištění možnosti chlazení reaktoru po spuštění exotermní methanizační reakce.

Pomocí horkovzdušné pistole se zajišťuje tepelná energie potřebná pro vyhřátí methanizačního reaktoru na reakční teplotu potřebnou pro rozběhnutí methanizační reakce. Horkovzdušná pistole Steinel, typ HL 2010 E umožňuje nepřímý ohřev reaktoru proudem horkého vzduchu s teplotou regulovatelnou v krocích po 10 °C. Minimální teplota vzduchu je 50 °C, maximální pak 600 °C. Toto zařízení má také funkci chlazení v případě, že by bylo potřeba reaktor ochlazovat z důvodu

vývinu velkého množství tepla z probíhající exotermní methanizační reakce.

Chlazení plynu za reaktorem je realizováno v tlakové chladicí nádobě umístěné v termostatu. Tlaková nádoba od firmy Protos je dimenzována na tlak 8 MPa, objem tlakové nádoby je 0,55 dm³. Do tlakové nádoby je zasunuta trubka o průměru 6 mm, která dosahuje do poloviny výšky nádoby.

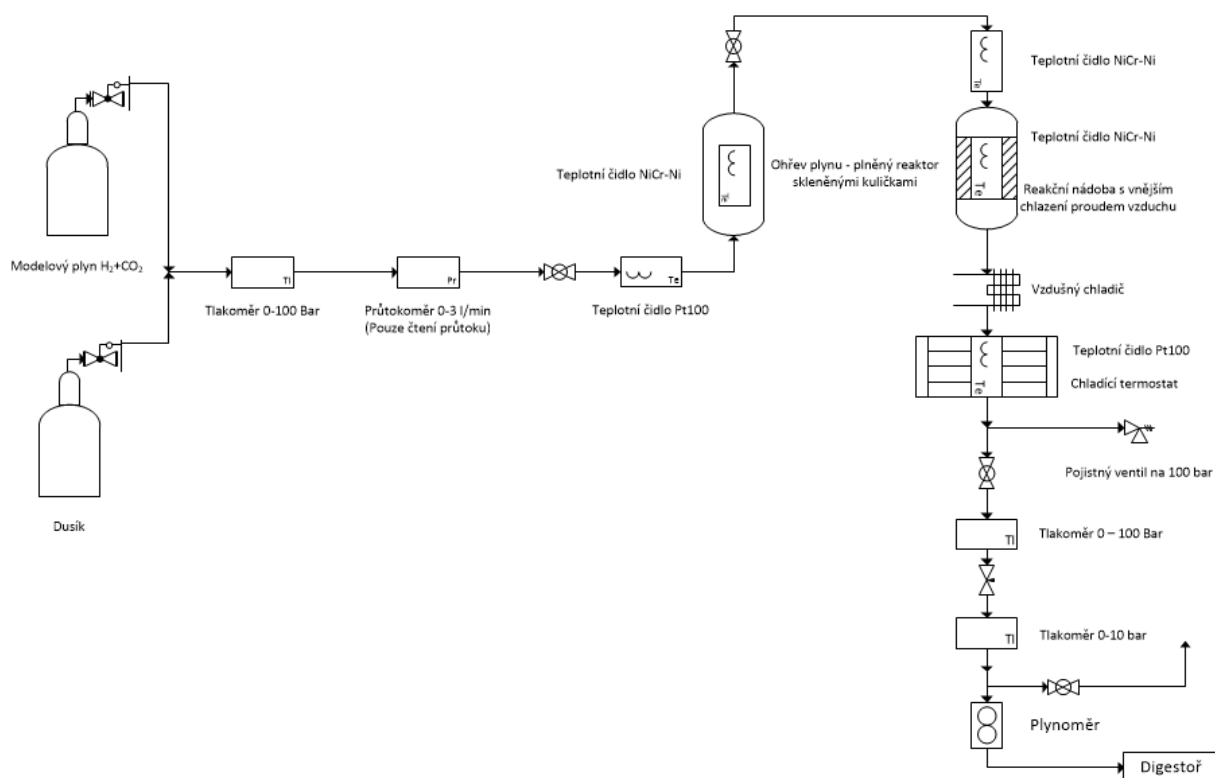
Tlaková nádoba je umístěna v termostatu F 32-ME od firmy Julabo. Termostat je schopen pracovat v teplotním rozmezí od -32 do 200 °C. Při laboratorním měření jsou teploty chladicí kapaliny v termostatu

nastavovány na teploty pod 0 °C, tak aby docházelo k účinnému vylučování vody z plynné fáze.

Kontrolní měření průtoku plynu vystupujícího z aparatury je realizováno pomocí membránového plynoměru typ G4 od firmy Actaris.

Pro analýzu plynu vystupujícího z methanizačního reaktoru byl použit analyzátor Multitec 540 od firmy Sewerin, který je vybaven infračervenými a elektrochemickými senzory. Tento analyzátor měří koncentrace několika složek plynů najednou (methan, CO₂, kyslík, sulfan).

Aparatura je schématicky znázorněna na obr. 1.



Obr. 1 Schéma pokusné laboratorní aparatury pro testování methanizace vodíku a oxidu uhličitého

Fig. 1 Diagram of experimental setup for testing methanation of hydrogen with carbon monoxide

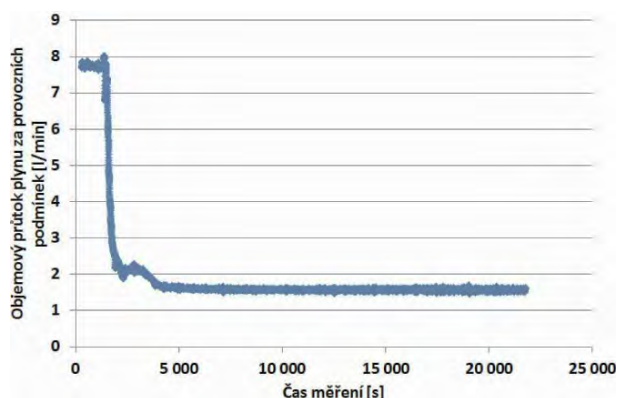
3.2. Postup měření

Na základě literární rešerše byl k testům methanizace vybrán katalyzátor na bázi niklu. Pro měření byl použit katalyzátor v tabletách o průměru a délce 5 x 5 mm. Do reaktoru bylo vloženo 134,4 g katalyzátoru. Průtok modelové směsi plynů (80 % obj. vodíku a 20 % obj. oxidu uhličitého) byl nastaven na hodnotu 8 l/min. Přetlak v experimentální aparatuře byl nastaven na 2 MPa. Teploty byly nastaveny na hodnoty 360 °C, 280 °C a 256 °C.

Methanizační reakce je reakcí exotermní, proto se počítalo s tím, že bude potřeba celý reaktor chladit. Po rozběhnutí reakce se reaktor zahřál a po vypnutí přívodu teplého vzduchu z horkovzdušné pistole probíhal celý proces autotermně (nebylo potřeba dodávat dodatečné

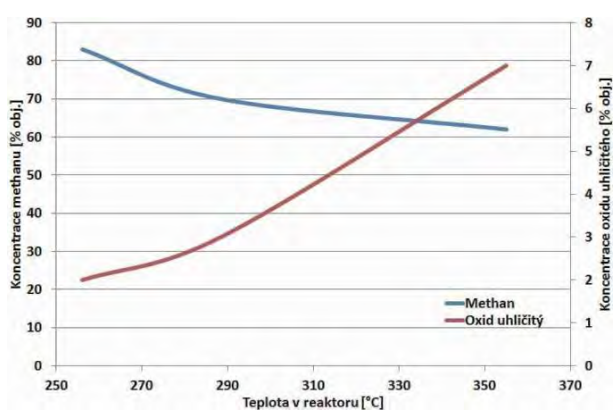
teplot vnějším zdrojem a ani žádné teplo odvádět nuceným chlazením). Při náběhu reakce také došlo vlivem probíhající reakce k významnému snížení průtoku plynu na výstupu z reaktoru na hodnotu cca 1,5 l/min. To lze vysvětlit snížením objemu v důsledku probíhající methanizační reakce, při které vznikala voda, která se z plynu odlučovala v kondenzátoru umístěném v termostatu. Změna průtoku plynu během pokusu je zobrazena na obrázku 2.

Průběh methanizační reakce byl sledován pomocí analyzátoru Multitec 540. Výsledky analýz jsou zobrazeny na obrázku 3. V grafu je zobrazena závislost koncentrace methanu a CO₂ v produkovaném plynu na teplotě v reaktoru.



Obr. 2 Průtok plynu vystupujícího z reaktoru před a po naběhnutí methanizační reakce

Fig. 2 Reactor off-gas flow rate before and after methanation startup



Obr. 3 Složení plynu vystupujícího z reaktoru při různých reakčních teplotách

Fig. 3 Reactor off-gas composition at different reaction temperatures

Další laboratorní experimenty byly prováděny na katalyzátoru, který byl před samotným testováním vystaven působení plynné směsi obsahující SO_2 při teplotě 250 °C. Poté byla měřena jeho reakční aktivita v experimentální aparatuře.

Postup nasíření katalyzátoru

Katalyzátor na bázi niklu byl vložen do trubkového reaktoru, který byl poté umístěn do pece vyhřáté na 250 °C. Následně byl do trubkového reaktoru přiveden modelový plyn, který měl složení podobné složení spalin z tepelných elektráren: 13 % obj. oxidu uhličitého, 7 % obj. kyslíku, 0,24 % obj. oxidu siřičitého, zbytek tvořil dusík. Průtok plynné směsi trubkovým reaktorem byl 255 l/h. Celkový objem modelového plynu, který byl použit k nasíření katalyzátoru, činil 1,0838 m³ (za tlaku 101325 Pa a teploty 25 °C). Nasířený katalyzátor byl podroben stanovení obsahu síry, které bylo provedeno pomocí elementárního analyzátoru Flash elementar analyser 1112. Výsledky stanovení obsahu síry ve vzorcích nasířeného katalyzátoru jsou uvedeny v tabul-

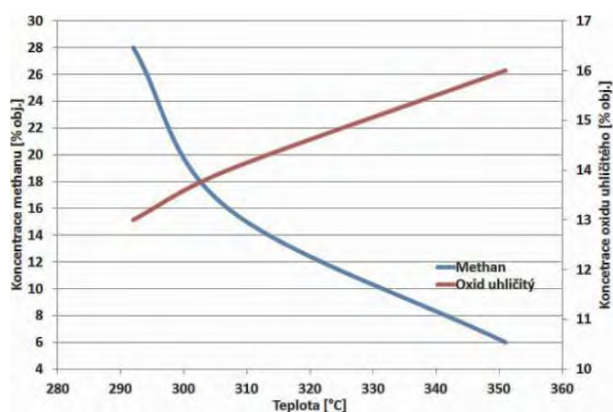
ce 1. Z tabulky je zřejmé, že po nasíření vzrostl obsah síry ve vzorku katalyzátoru na 1,2 % hm. Po nasíření katalyzátoru došlo ke snížení aktivní plochy katalyzátoru (stanovené metodou BET) ze 189 m²/g na 98 m²/g.

Tab. 1 Obsah síry, dusíku, uhlíku a vodíku ve vzorcích nasířeného katalyzátoru

Tab 1 Content of sulfur, nitrogen, carbon, and hydrogen in SO_2 pretreated catalyst from different parts of catalyst bed

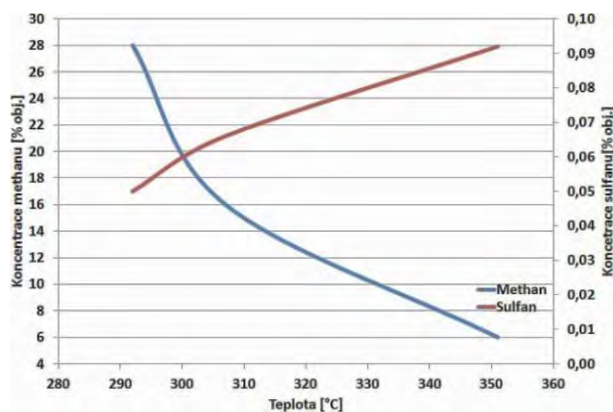
Označení vzorku	N	C	H	S
z konce reaktoru	0,00	3,25	0,54	1,158
ze středu reaktoru	0,00	3,37	0,47	1,236
ze začátku reaktoru	0,00	3,00	0,68	1,239

Vzorek katalyzátoru po nasíření o stejné hmotnosti jako při měření bez nasíření (134,4 g) byl vložen do reaktoru a testován za stejných podmínek, jako při pokusech před nasířením. Výsledky měření jsou zobrazeny na obrázcích 4 a 5.



Obr. 4 Složení plynu vystupujícího z reaktoru při různých reakčních teplotách a použití katalyzátoru po nasíření

Fig. 4 Reactor off-gas composition at different reaction temperatures after catalyst pretreatment with SO_2



Obr. 5 Obsah sulfanu v plynu z reaktoru při různých reakčních teplotách a použití katalyzátoru po nasíření

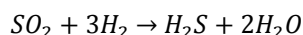
Fig. 5 Concentration of hydrogen sulfide in reactor off-

gas at different reaction temperatures after catalyst pre-treatment with

4. Výsledky a diskuse

Sestavená laboratorní aparatura pro testování katalyzátorů pro methanizaci vodíku a oxidu uhličitého prokázala dobrou funkčnost za složitých experimentálních podmínek (vysoké teploty a tlaky). Při testování katalyzátoru na bázi niklu byla potvrzena vysoká katalytická aktivita tohoto katalyzátoru. Při teplotě katalytického reaktoru 255 °C bylo dosaženo nejvyšší koncentrace methanu v plynu vystupujícím z reaktoru 83 % obj.; při zvyšování teploty katalytického reaktoru docházelo k poklesu koncentrace methanu v plynu za reaktorem; nejnižší koncentrace methanu 62 % obj. bylo dosaženo při nejvyšší teplotě katalytického reaktoru (355 °C). V případě oxidu uhličitého je změna konverze s teplotou obdobná, tzn. nejvyšší koncentrace oxidu uhličitého byla naměřena při teplotě 355 °C (7 % obj.) a nejnižší při teplotě 255 °C (2 % obj.). Koncentrace CO₂ v plynné směsi vstupující do methanizačního reaktoru činila při všech pokusech 20 % obj. Tedy konverze oxidu uhličitého byla při nejnižší měřené teplotě katalytického reaktoru (255 °C) 90 %. Tyto výsledky korespondují s údaji uváděnými v odborné literatuře, které jsou typické pro exothermní reakce.

Při testování nasířeného katalyzátoru (1,2 % síry) za stejných podmínek byl pozorován významný pokles katalytické aktivity nasířeného katalyzátoru (pokles konverze oxidu uhličitého a vodíku na methan). To lze vysvětlit adsorpcí oxidu siřičitého během procesu nasíření na povrchu katalyzátoru a tím snížení reakční plochy katalyzátoru. Během pokusu s nasířeným katalyzátorem byly naměřeny vysoké koncentrace sulfanu v plynu vystupujícím z reaktoru. V důsledku zahřátí katalyzátoru došlo k redukci nasorbovaného oxidu siřičitého na katalyzátoru reakcí s vodíkem za vzniku sulfanu podle následující rovnice:



Při teplotě katalytického reaktoru 255 °C činila konverze CO₂ při použití nasířeného katalyzátoru pouze 25 %, při teplotě 355 °C byla koncentrace CO₂ v plynu za katalytickým reaktorem dokonce 26 % obj., což je hodnota vyšší, než koncentrace CO₂ v plynu vstupujícím do katal. reaktoru (20 % obj.). Z toho je zřejmé, že v případě nasířeného reaktoru dochází k významné spotřebě vodíku v katal. reaktoru a tím k nárůstu koncentrace CO₂ v plynu za reaktorem.

Z dosažených výsledků je zřejmé, že oxid siřičitý významným způsobem snižuje katalytickou aktivitu niklového katalyzátoru. Pro ověření a lepší zdokumentování tohoto negativního jevu budou další experimentální testy prováděny s modelovou směsí plynů, která bude kromě vodíku a CO₂ obsahovat také určitý podíl SO₂ (do 1 %). Tato směs bude lépe modelovat případ, kdy jako CO₂ pro methanizaci bude používán CO₂ za-

chycený ze spalin fosilních paliv. Tento CO₂ bude téměř vždy znečištěn přítomným SO₂.

5. Závěr

V laboratorních podmínkách byl testován katalyzátor na bázi niklu pro methanizaci vodíku a oxidu uhličitého. Testy probíhaly s použitím modelové směsi plynů obsahující 20 % obj. CO₂ a 80 % obj. H₂ při tlaku plynu 2,0 MPa a teplotách katalytického reaktoru pohybujících se v rozmezí od 255 °C do 355 °C.

Nejvyšší konverze oxidu uhličitého na methan 90 % bylo dosaženo při nejnižší teplotě katalytického reaktoru 255 °C. Při zvýšení teploty katal. reaktoru na 355 °C došlo k poklesu konverze CO₂ na methan na cca 70 %.

Významné snížení katalytické aktivity katalyzátoru bylo pozorováno po jeho nasíření s použitím směsi plynů obsahující SO₂. Při nasíření katalyzátoru došlo ke zvýšení obsahu síry v katalyzátoru na 1,2 %.

Při testování nasířeného katalyzátoru byl pozorován významný pokles jeho katalytické aktivity (snížení konverze CO₂ při teplotě 255 °C na 25 % z původních 90 % před nasířením katalyzátoru). Současně však byly zaznamenány vysoké koncentrace sulfanu v plynu za reaktorem, což potvrzuje snahu katalyzátoru o regeneraci a postupné odstranění siřných sloučenin z povrchu katalyzátoru.

Proto bude další testování katalyzátoru na bázi niklu prováděno s plynnou směsí obsahující kromě CO₂ a H₂ také určitý podíl SO₂, aby bylo možné lépe popsat mechanismus deaktivace katalyzátoru.

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou TAČR (projekt TA04021669 Methanizace vodíku a oxidu uhličitého). Autoři příspěvku děkují TAČR za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.

6. Literatura

1. Sabatier, P.S., J. B., New synthesis of methane. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, 1902. 134: p. 514-516.
2. <http://www.greencarcongress.com/2013/06/audi-20130625.html> (staženo 10. 1. 2015)
3. Karn, F.S., J.F. Shultz, and R.B. Anderson, Hydrogenation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Supported Ruthenium Catalysts at Moderate Pressures. I&EC Product Research and Development, 1965. 4(4): p. 265-269.
4. Brooks, K.P., et al., Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. Chemical Engineering Science, 2007. 62(4): p. 1161-1170.
5. Hoekman, S.K., et al., CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. 4(1): p. 44-50.

6. Centi, G. and S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 2009. 148(3–4): p. 191-205.
7. Eckle, S., H.-G. Anfäng, and R.J.r. Behm, Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases†. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 115(4): p. 1361-1367.
8. Andersson, M.P., et al., Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*, 2008. 255(1): p. 6-19.
9. Schlereth, D. and O. Hinrichsen, A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014. 92(4): p. 702-712.
10. Akpan, E., et al., Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new – catalyst in a packed bed tubular reactor. *Chemical Engineering Science*, 2007. 62(15): p. 4012-4024.
11. Pennline, H.W., R.R. Schehl, and W.P. Haynes, Operation of a Tube Wall Methanation Reactor. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1979. 18(1): p. 156-162.
12. Mills, G.A. and F.W. Steffgen, Catalytic Methanation. *Catalysis Reviews*, 2006. 8(1): p. 159-210.
13. Peebles, D.E., D.W. Goodman, and J.M. White, Methanation of carbon dioxide on nickel(100) and the effects of surface modifiers. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983. 87(22): p. 4378-4387.
14. Cratty, L.E. and W.W. Russell, Nickel, Copper and Some of their Alloys as Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide¹. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. 80(4): p. 767-773.
15. Falconer, J.L. and A.E. Zągli, Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. *Journal of Catalysis*, 1980. 62(2): p. 280-285.
16. Aziz, M.A.A., et al., Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 147: p. 359-368.
17. Abelló, S., C. Berrueto, and D. Montané, High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG). *Fuel*, 2013. 113: p. 598-609.

Summary

Tomáš Hlinčík, Karel Ciahotný, Viktor Tekáč, Stanislav Vagaský and Erlisa Baraj
University of Chemistry and Technology, Prague

The conversion of hydrogen and carbon dioxide to methane

In this work the theoretical foundations of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide with hydrogen to methane, are described. Additionally the laboratory experiments carried out aiming to assess the ability of nickel-based catalyst to catalyse hydrogenation reaction as well as to assess the sensitivity of the catalyst to sulphur compounds that may be present in the reaction gas mixture, are reported. A laboratory apparatus, which was used to test nickel based catalyst for the methanation of hydrogen and carbon dioxide under different experimental conditions, was constructed. The catalyst was then deactivated using SO₂ containing gas and subsequently tested in the apparatus under the same reaction conditions applied for the catalyst before deactivation. After deactivation a substantial decrease on catalytic activity for the methanation reaction, was observed. However, the catalyst can gradually regenerate in a hydrogen atmosphere. The created sulphur compounds are then gradually released along with the produced gas.

POROVNÁNÍ KVALITY VODÍKU Z RŮZNÝCH TECHNOLOGIÍ VÝROBY

Jan Hadrava, Roman Vokatý, Tomáš Hlinčík, Daniel Tenkrát

VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí,
Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany prostředí, Technická 5, 166 28, Praha 6
email: hadravaa@vscht.cz

Článek je zaměřen na konvenční způsoby výroby vodíku reformingem fosilních surovin a také na alternativní metody produkce vodíku, které jsou v současné době ve stádiu výzkumu. Současná výroba vodíku využívá převážně procesu konverze fosilních paliv vodní parou. Důvodem je vysoký podíl CO z počátečního kroku vysokoteplotní konverze. Dle použité technologie je třeba většinu paliv pro výrobu vodíku odsířit, což se projeví vyšší cenou konečného produktu. Paliva zpracovávaná parním reformováním produkují 70-80 % obj. vodíku. Parciální oxidací se získá pouze 35-45 % obj. vodíku v plynu.

Klíčová slova: vodík, parní reforming, elektrolýza

Došlo 27. 6. 2013, přijato 9. 9. 2013

1. Úvod

1.1. Výroba vodíku

Pro výrobu vodíku v průmyslovém měřítku jsou hlavním zdrojem uhlovodíky. Největší zásobou vodíku najdeme ale v mořích a oceánech v podobě vody. V případě použití vodíku jako paliva, je konečným produktem vodní pára. Potom můžeme cyklus srovnávat s uhlíkovým cyklem (CO_2 – biomasa – CO_2) a vodu považovat za neomezený zdroj vodíku.

V současnosti je celosvětově vyráběno ročně přibližně 50 milionů tun vodíku s každoročním nárůstem okolo 10 %. Produkce je z 96 % pokrývána procesy konverze fosilních paliv. Zbývá 4 % připadají na proces elektrolýzy vody (obr. 1). Tepelné, termochemické, biochemické a fotochemické procesy pro výrobu vodíku zatím nebyly významně uplatněny v průmyslových aplikacích a zůstávají předmětem vědeckých studií. [1,2]



Obr. 1 Aktuální suroviny pro výrobu vodíku [1]

Alternativní výroba vodíku by se mohla zefektivnit nástupem takzvané čtvrté generace jaderných reaktorů. Jedná se především o tzv. VHTR (very-high-

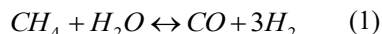
temperature reactor). Ty využívají grafit jako moderátor neutronů a helium nebo taveninu solí jako chladicí médium. Tyto reaktory pracují při teplotách okolo 1000 °C a právě vyrobené teplo by se dalo využít při procesu vysokoteplotní elektrolýzy či v termochemických cyklech štěpení vody (více v kap. 1.4.2).

1.2. Výroba z uhlovodíkových paliv

1.2.1. Parní reforming

Endotermické parní reformování uhlovodíků, nejčastěji zemního plynu, nevyžaduje kyslík, má nižší provozní teplotu než parciální oxidace (POX) a autotermní štěpení (ATR), a produkuje reformát s vysokým poměrem H_2/CO (1). Nicméně vykazuje nejvyšší emise CO_2 ze všech tří procesů. Parním reformováním se dosahuje poměrně vysoké termické účinnosti až 85 % (vztaheno na výhřevnost použité suroviny).

Reakční produkty o teplotě cca 750 °C jsou vedeny přes kotel na výrobu páry a tepelný výměník, kde jsou ochlazovány na cca 360 °C, dále do konvertorů, kde jsou reakcí CO (2) s další vodní párou převedeny na CO_2 . Produktem je plynná směs s vysokým obsahem vodíku.



Jako výchozí suroviny jsou využívány nejčastěji zemní plyn, alternativou je použití propanu. Obě suroviny musí být před zpracováním odsířeny, protože síra působí jako katalytický jed.

Vodík získaný parním reformingem je primárně využíván k syntéze amoniaku procesem Haber-Bosch a následně výrobě hnojiv. Druhé majoritní uplatnění vodíku se nalézá v petrochemickém průmyslu při rafinaci paliv (hydrogenace, hydrokrakování, strukturní přeměna uhlovodíků). Zbývající malé množství je využíváno v jiných průmyslových odvětvích, jako je metalurgie, potravinářství nebo farmaceutický průmysl.

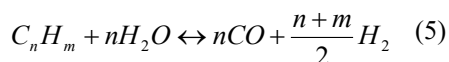
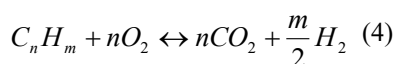
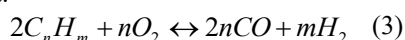
Plynné nečistoty při výrobě vodíku v podobě CO , CO_2 , NO , NH_3 jsou odstraňovány v závislosti na

konečném použití vodíku. Běžně se jedná o vypírací procesy či konverze plynu. Má-li být produktem vysoce čistý vodík, je nezbytné použít účinné adsorpční technologie [3].

1.2.2. Parciální oxidace uhlovodíků

Parciální oxidace konvertuje uhlovodíky na vodík částečnou oxidací (nekatalytickým spalováním) uhlovodíků s kyslíkem. Teplo je poskytováno, tzv. "řízeným spalováním". Zařízení pro parciální oxidaci uhlovodíků vyžadují vysoké investiční náklady a jsou zpravidla realizovány pro spotřeby vodíku resp. syntézního plynu od 50 000 m³/h a výše.

Surovina (obecně C_nH_m) je zplyňována kyslíkem a vodní parou při teplotách 1300 až 1500 °C a tlacích 3 až 8 MPa.



Zplyňování kyslíkem je vysoce exotermní. Zplyňování vodní parou vede ke vzniku většího množství vodíku než při zplyňování kyslíkem a dále je touto endotermní reakcí snižována teplota reakčních produktů na požadovanou hodnotu cca 1350 °C.

Typickou výchozí surovinou je těžký ropný zbytek, zejména s výhodnějším poměrem H:C, protože množství vznikajícího vodíku je závislé na výši obsahu vodíku v surovině. Jako surový produkt vzniká syntézní plyn, který je po vyčištění přiváděn do reaktoru, v němž dochází ke konverzi oxidu uhelnatého a vodní páry na vodík a oxid uhlíčitý.

Využití vodíku z parciální oxidace uhlovodíků je opět především v petrochemii a rafinériích.

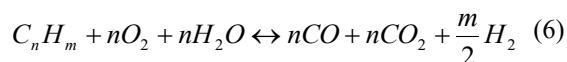
Parciální oxidací různých surovin se vždy tvoří plynná směs obsahující CO, CO₂, H₂O, H₂, N₂, CH₄ a ze sirných sloučenin H₂S a COS. Jako vedlejší produkt vznikají saze, které jsou nežádoucím produktem. Z vyrobeného surového plynu je odstraněn kyanovodík a sulfan, následně probíhá konverze oxidu uhelnatého na oxid uhlíčitý, ten je z plynu odstraněn např. etanolaminem. Zbytky CO a CO₂ jsou následně methanizovány stejným způsobem jako při výrobě vodíku parním reformováním. Místo vypírky CO₂ a metanizačního reaktoru lze pro odstranění CO₂ a zbytků CO použít jednotku PSA [3].

1.2.3. Zplyňování uhlí

Vodík lze získat i z uhlí redukcí vodní páry uhlíkem. Jedná se o analogii parciální oxidace uhlovodíkových frakcí. Základem zplyňování je reakce uhlí s kyslíkem a vodní parou. Proces probíhá při vysokých teplotách a zvýšeném tlaku.

Je-li teplota při zplyňování vyšší než 1300 °C, tak produktem je syntézní plyn s nízkým obsahem methanu a dalších uhlovodíků. Chemická rovnováha je při těchto teplotách nakloněna ve prospěch vodíku a oxidu

uhelnatého. Reformováním v dalším kroku je obvykle výtěžek vodíku ještě zvyšován.



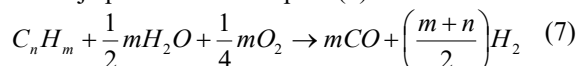
Nejvyššího výtěžku vodíku v primárním zplyňovacím kroku se dosahuje zplyněním práškového hnědého uhlí s ideálním poměrem uhlíku a vodíku. V černém uhlí je kvůli vysokému prouhelnění obsah vodíku nižší. Provozní teploty se liší dle zplyňovací technologie a pohybuje se od 600 °C do 1200 °C se zvýšeným tlakem 2 MPa.

Zplyňování uhlí v minulosti sloužilo především jako zdroj syntézního plynu pro plynové turbíny či jako palivo pro tepelně náročné procesy. S nástupem spalovacích motorů se získaný syntézní plyn začal používat k výrobě kapalných paliv procesem Fischer-Tropsch. V některých zemích se jedná o jedinou možnost k získání kapalných uhlovodíkových paliv. S rostoucí spotřebou vodíku se syntézní plyn reformoval na vodík. Vodní konverze plynu a vypírací procesy umožňují získat vodík o čistotě až 95 %. Zplyňováním uhlí se ročně vyrobí okolo 10 mil. tun vodíku. Zplyňování uhlí má pozitivní dopad na ochranu ovzduší, neboť navzdory vstupní surovině s vysokým obsahem síry je díky odsiřovacím procesům možno získat plyn s minimálním obsahem sirných komponent.

Síraté složky v plynu (H₂S, COS, atd.) včetně CO a CO₂ jsou nejčastěji odstraňovány vypíracím procesem pomocí podchlazeného metanolu [1].

1.2.4. Autotermní štěpení

Autotermní reforming (ATR) je proces, při kterém je vlivem parciální oxidace paliva vyráběno teplo k endotermním reformním reakcím téhož paliva. Do procesu je přiváděna vodní pára (7).



Předehřátá uhlovodíková surovina a kyslík jsou smíchány s malým množstvím vodní páry u vstupu do reaktoru. Částečné spalování probíhá v horní zóně a vyšší uhlovodíky jsou kvantitativně převedeny na CO₂ a H₂. Metan, vodík a CO jsou částečně převedeny se zbývajícím kyslíkem. Rovnováha mezi parním reformingem a vodní konverzí probíhá v katalytické části parního reformingu. Niklový katalyzátor je na Mg-Al nosiči v pevném loži katalytické části reaktoru.

Vhodnou surovinou je plyn bohatý na methan. Ten společně s kyslíkem je před vstupem do reaktoru v rekuperátoru ohřát na 200 – 600 °C. Provozní tlak obvykle nepřesahuje 7 MPa kvůli konstrukčním možnostem. Naopak při tlacích pod 2 MPa se tvoří saze, které je nutné odstraňovat.

Hlavním produktem autotermního štěpení je syntézní plyn, který nachází uplatnění především jako topné medium či zdroj pro syntézu kapalných paliv. Selektivní výrobu vodíku ze syntézního plynu umožňuje řízená vodní konverze plynu a následné dočištění, kde dominuje vypírka plynu v podchlazeném methanolu.

Vyšších čistot vodíku lze dosáhnout následnou methanizací plynu se stopovým množstvím CO nebo PSA technologiemi [3].

1.3. Výroba z biomasy

1.3.1. Zplyňování biomasy

Zplyňování alternativních paliv umožňuje transformovat málo hodnotné palivo na plynou formu, která je použitelná pro další energetické účely. Procesní teplota se liší dle použitého zplyňovacího generátoru a pohybuje se od 800 °C do 1200 °C. Vstupující surovina ovlivňuje složení produkovaného plynu obsahující především CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O, N₂, dehtové látky, sloučeniny síry a chlor. Biomasa je zplyňována kyslíkem a vodní parou. Ojedinele je zplyňovací médium obohaceno o CO₂. Po ochlazení plynu vykondenzují výše vroucí složky. Plyn je dále dočišťován vypíracími nebo adsorpčními procesy (Rectisol, PSA). Vodík vyrobený z biomasy dosahuje čistoty až 95 % [1].

1.3.2. Tmavá fermentace

Jedná se o fermentační konverzi organického substrátu na biovodík, jež je způsobena rozmanitou skupinou bakterií, využívající multienzymové systémy podobnou anaerobní přeměně [4].

Ideální surovinou je potravinářský odpad s vysokým obsahem sacharidů (škrob, celulóza). Průběh fermentace je ovlivněn hodnotou pH a použitými anaerobními mikroorganismy. Produktem fermentace je vodík a CO₂. V menší míře fermentační plyn obsahuje i sulfan a methan. Výtěžek vodíku je řízen i dobou zdržení reakčních produktů ve fermentoru [4].

1.3.3. Mikrobiální elektrolytický článek

Články využívají elektrochemické hydrogenace k rozkladu biologického materiálu na vodík. Do procesu vstupuje surovina a elektrická energie a vystupuje čistý vodík. Mikrobiální článek je sestaven ze dvou elektrod umístěných v anaerobním prostředí, na které je přiváděno slabé elektrické napětí. Na anodě dochází vlivem mikroorganismů k rozkladu organického materiálu. Při tomto procesu vznikají protony, elektrony a oxid uhličitý. Protony procházejí membránou ke katodě, kde se slučují s elektrony a kyslíkem za vzniku vody. Proces pracuje s přijatelnou energetickou účinností produkující vodík o čistotě až 99,5 %. Velkou výhodou technologie je v použití široké škály biologického odpadního materiálu [1].

1.4. Výroba z vody

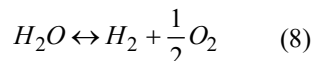
1.4.1. Elektrolyza

Elektrolytické štěpení vody představuje snadnou výrobu vodíku. Jedná se o konverzi elektrické energie na energii chemickou ve formě vodíku a vedlejšího produktu kyslíku. Nejrozšířenější elektrolytická metoda je na alkalické bázi. Ale nejvíce se rozvíjející je elektrolyza s výměnou protonů přes

membránu (PEMFC) a elektrolyza s pevnými oxidy (SOEC). SOEC mají nejvyšší elektrickou účinnost, ale kvůli vysoké korozi, netěsnostem, tepelným ztrátám a migraci chromu je nejméně vyvinutou technologií. Elektrolyza s výměnou protonů (PEMFC) je účinnější než alkalická elektrolyza, navíc nehrozí koroze jako v případě SOEC. Jednotky PEMFC sou ale dražší než alkalické systémy.

Jakákoliv elektrolyza produkuje vysoce čistý vodík. V minulosti se však tato technologie potýkala s problémem spočívajícím v nízkém tlaku generovaného vodíku. Tento problém bylo nutné eliminovat použitím nákladných kompresorů. Moderní elektrolyzéry např. HOGEN C jsou schopny produkovat ultra čistý vodík při tlaku až 3 MPa [5,6]. Ve srovnání s výrobou vodíku z fosilních paliv, neprodukuje elektrolyza žádné CO₂. Nicméně k výrobě vodíku elektrolytickými technologiemi je vynaloženo více energie ve formě elektřiny. Ekonomickou efektivnost použité energie lze zvýšit využitím alternativních zdrojů elektrické energie jako je vítr, slunce a voda [6].

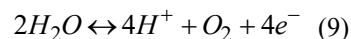
Alkalické elektrolyzéry. Skládá se z elektrod, diafragmy a alkalického roztoku 30 % KOH nebo NaOH. Katoda je z niklu s platinovou katalytickou vrstvou. Z niklu bývá i anoda, ale používá se i měď s vrstvou manganu, ruthenia nebo wolframu. Na katodě se voda štěpí na vodík a OH⁻. Vodík zůstává v alkalickém roztoku a iont OH⁻ je přitahován k anodě, kde dochází ke vzniku kyslíku. Vodík je oddělen v separátoru mimo elektrolyzér. Účinnost elektrolyzérů nepřesahuje 60 %. Čistota vodíku dosahuje 99,5 % s menším obsahem vodní páry a kyslíku. K dočištění se využívá katalytické spalení kyslíku a sušení [6].



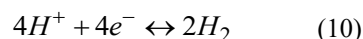
Elektrolyzéry s protonovou výměnou.

Elektrody převážně z Pt, Ir, Ru nebo Rh. Jednotka je doplněna o membránu, která nejen odděluje elektrody, ale plní i funkci rozdělování kyslíku a vodíku. Na anodě (9) dochází k rozštěpení vody na protony a kyslík. Protony migrují skrze membránu k záporné katodě (10), kde vlivem redukce protonů s elektrony z vnějšího zdroje dochází ke vzniku vodíku. Účinnost elektrolyzy dosahuje až 70 %. Čistota vodíku opět dosahuje hodnot až 99,9 % [6].

Anoda:



Katoda:

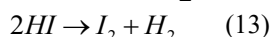
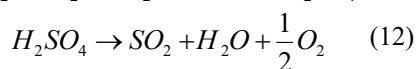
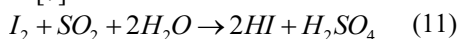


Elektrolyza s pevnými oxidy. Část elektrické energie potřebné k rozložení vodní molekuly je nahrazena energií tepelnou. S rostoucí teplotou se zvyšuje účinnost elektrolyzy, protože je snižováno rovnovážné napětí anody a katody. To způsobuje snížení požadavku na elektrickou energii. Například

zvýšením teploty ze 100 °C na 800 °C se sníží spotřeba energie o téměř 35 %. Iontově vodivý keramický materiál je používán jako elektrolyt. Pro elektrody se používají sintrované materiály na bázi niklu nebo vysoce porézní struktury s LaMnO_3 . Článek špatně snáší opakované změny teplot, kdy může dojít k trvalému poškození. Vysoké operační teploty kladou důraz na kvalitní konstrukční materiály. Výhodou elektrolýzy s pevnými oxidy je absence vodného roztoku a s tím spojené nedostatky. Čistota vodíku v tomto případě dosahuje až 99,9 %. [6]

1.4.2. Thermochemické štěpení vody

Tato termolýza využívá vysokých teplot k rozdělení vody na vodík a kyslík přes sled po sobě jdoucích reakcí. Celková účinnost systému se přibližuje k 50 %. Technologie je už vyvíjena od r. 1960. V současnosti již existuje na 300 thermochemických cyklů, které ke své funkci vyžadují vysoký energetický tok. Systém tak byl často spojován s pokročilými jadernými reaktory čtvrté generace. Zejména vysokoteplotní jaderné reaktory chlazené plynem pro své termodynamické vlastnosti. Operační podmínky dosahující i 2500 °C a 7 MPa sebou přinášejí značné nároky na konstrukční materiály, které nedosahují potřebné způsobilosti ani dnes. Příkladem thermochemického cyklu je jód-sírový cyklus [7]. Vstupní surovinou je voda a teplo. Vzniklé SO_2 a I_2 se recyklují a vrací zpět do procesu s menšími ztrátami. Nejvíce energie spotřebuje endotermický (1000 °C) rozklad H_2SO_4 . To způsobuje vysoce agresivní podmínky a nutnost použití i chemicky odolných materiálů. Posledním krokem cyklu je rozklad HI na vodík a jód. Ten je problematický v separaci neobvyklé azeotropní směsi HI , H_2 , I_2 a vody, tzv. HI_x . Řešení nalézá v kombinované technologii elektrodialýzy a membránové separace. Poté lze získat vodík o čistotě nad 99 % [7].



1.4.3. Fotoelektrolýza

Využívá sluneční světlo k přímému rozkladu vody na vodík a kyslík. Tato technologie používá dotované polovodičové materiály podobné těm, které jsou používány v oblasti fotovoltaiky. Ve fotovoltaice jsou spojeny dva polovodičové materiály (p-typu a n-typu) a tvoří p-n přechod. U přechodu se tvoří trvalé elektrické pole. Při dopadu fotonu s energií dojde k její absorpci v přechodové vrstvě a dojde k uvolnění elektronu a vznikne po něm mezera. V přítomnosti elektrického pole jsou elektron i mezera nuceny pohybovat se v opačných směrech, což v případě připojení vnějšího zatížení bude vytvářet elektrický proud. Podobná situace nastane při fotoelektrolýze, když fotokatoda (p-typ materiálu s nadbytkem děr), nebo fotoanoda

(n-typ materiálu s nadbytkem elektronů) je ponořena do vodného elektrolytu, ale místo vytváření elektrického proudu je štěpena voda na vodík a kyslík. Efektivita výroby vodíku je omezena nedokonalostmi v krystalické struktuře, povrchovými vlastnostmi fotoelektrod, odolností materiálu proti korozi. Aktuálně používané fotoelektrody mají nízkou účinnost využití fotonů, která nepřekračuje 16 % přeměny sluneční energie na vodík.

Mezi výhody těchto systémů patří použití nízkonákladových materiálů a potenciálu pro vysokou efektivitu v překonání nízké adsorpce světelného záření. Čistota vodíku dosahuje úrovně jako v případě alkalické elektrolýzy [6].

2. Kvalita vodíku pro distribuci

2.1. Využití vodíku jako paliva mimo oblast silniční dopravy

Stejnorodost vyráběného a distribuovaného produktu pro dopravní a spotřební či jiné palivové aplikace (pozemní, vodní, vzdušné a kosmické) vyjma aplikace využívající PEM palivové články v silniční dopravě specifikuje mezinárodní norma ČSN ISO 14687-1.

Rozlišuje se:

- Plyný vodík – čistota minimálně 98 % molárních.
- Kapalný vodík – zkapalnění plyného vodíku zchlazením nebo kompresí.
- Směs pevného a kapalného vodíku – vodík v pevném stavu a kapalný vodík při eutektické teplotě.

Plyný vodík najde uplatnění především jako palivo pro spalovací motory nebo jako průmyslové palivo pro výrobu elektrické energie. Čistota vodíku nepřesahuje 98 % molárních s celkovým obsahem vody, argonu, kyslíku a dusíku do 1,9 % molárních. Zbytek tvoří uhlovodíky, síra a CO.

Kapalný vodík se používá především pro pozemní podpůrné systémy letadel a kosmických lodí. Plyn obsahuje 99,995 % vodíku.

Směs pevného a kapalného vodíku je vhodný pro pohonné jednotky letadel a kosmických lodí. Čistota směsi je 99,995 % obsahu vodíku. Maximální limitní hodnoty nečistot není nutné stanovovat [8].

2.2. Využití vodíku v palivových článcích s PEM v silniční dopravě

Stejnorodost dodávaného produktu pro využití v pozemní dopravě ve vozidlech s PEM palivovými články specifikuje mezinárodní norma ČSN ISO 14687-2. Vodík má obsahovat minimální množství vody, kyslíku, CO_2 , CO, sirných složek a jiných uhlovodíků. Celkové množství nečistot nepřesahuje 100 µg na 1 mol vodíku.

Obsah vody nemá zpravidla vliv na funkci palivového článku. Může pouze představovat ohrožení pro palubní rozvod paliva. Obdobný vliv má i obsah kyslíku.

Z uhlovodíků vykazují aromatické látky vyšší tendenci k adsorpci na katalyzátor než nasycené

uhlovodíky, čímž dochází k blokování přístupu vodíku a snížení výkonu článku.

Obsah CO má významný vliv na funkci článku, způsobený kontaminací katalyzátoru. Obdobné působení vykazuje i formaldehyd a kyselina mravenčí.

Celkový obsah sirných látek působí nevratně na výkon článku. Jsou to zejména H_2S , COS, CS_2 a CH_3SH , které se mohou vyskytovat v reformovaném zemním plynu.

Přítomnost amoniaku vede k nevratné degradaci výkonu článku, způsobenou kontaminací PEM membrány reakcí s protony v membráně za tvorby NH_4^+ iontů.

Velikost pevných částic (prach) je specifikována z důvodu ochrany těsnění ve skladovacím zařízení. Maximální koncentrace $1 \mu\text{g/l}$ je stanovena pro zajištění průchodnosti filtrů a/nebo zamezení vstupu částic do palivového systému, kde mohou ovlivňovat funkci ventilů [8].

3. Závěr

V současné době při výrobě vodíku jednoznačně převládá zpracování uhlovodíků. Jedná se o parní reformování zemního plynu, zplyňování uhlí a autotermní štěpení lehčích frakcí ropy. Množství takto vyrobeného vodíku je velké a v porovnání s alternativní produkcí i značně levnější.

Elektrolýzou lze získat velmi čistý vodík. Nové technologie umožňují vyrábět vodík i o vyšším tlaku a snížit tak náklady za kompresní jednotky. Jde o přeměnu elektrického proudu na další formu energie s kyslíkem, jako vedlejším produktem. Obdobně je tomu i u termochemického štěpení, kde se k rozkladu vody používá dodávané teplo.

Fotoelektrolýza a fotochemické metody představují jako alternativní metody nezávislost na elektrické energii. Využívají pouze slunečního záření pro rozklad vody. Jejich účinnost je snížena kvůli technologickým či materiálovým nedostatkům.

Vysokoteplotní parní elektrolýza a termické štěpení vody jsou vysoce účinné za předpokladu stálého zdroje energie s teplotou okolo $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$. To by mohly zajišťovat jaderné reaktory 4. generace. Jedná se o systémy GFR a VHTR, kde výstupní chladicí heliové medium dosahuje teplot až $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$. Ve spojení například s jód-sírovým procesem založeným na vysoce endotermní Bunsenově reakci lze docílit velice efektivního zdroje vodíku. Pokročilé jaderné reaktory jsou ale nesmírně náročné na použité materiály a stavební zázemí. Rostoucí tendence spotřeby vodíku vede k nutnosti rozšíření výrobních kapacit a vyššího využití alternativních možností produkce vodíku.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou Projektu výzkumu a vývoje MPO č. FR-TI2/442.

Literatura

1. Bičáková Olga: Možnosti výroby vodíku biologickými procesy, *Paliva* 2010 (2), 103–112
2. GUPTA, R. B. Hydrogen Fuel: Production, Storage, and Transport. 1st ed. 2008. ISBN 978-1-4200-4575-8.
3. Palmová, I.; Schongut, J.; et al. Perspektivy výroby a využití vodíku. *Chem. Listy* 2004, 98, 205–210
4. Balat, M.; et al. Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. 2009, 34, 3589–3603.
5. <http://fuelcellworks.com/news/2010/07/15/proton-energy-unveils-new-hogen-c-series-hydrogen-generation-system/> (accessed Sept 13, 06).
6. Holladay J.D. et al: An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today* 2009 139, 244–260.
7. Elder, R.; Priestman, G.; et al. The Separation of Hix in the Sulphur–Iodine Thermochemical Cycle for Sustainable Hydrogen Production. *Process Safety and Environmental Protection* 2005, 83 (4), 343–350
8. ČSN 65 4435. *Vodík plyný stlačený*. Praha: Linde Technoplyn a.s., 1997. 36 p.

Summary

Jan Hadrava, Roman Vokatý, Tomáš Hlinčík,
Daniel Tenkrát

Institute of Chemical Technology, Prague, Faculty of
Environmental Technology, Department of Gas, Coke
and Air Protection

Comparison of hydrogen quality from different production technologies

This paper is focused on conventional methods of hydrogen production using reforming of fossil fuels. We also discussed alternative methods of production which are still in research. Nowadays, the steam reforming is used as a dominant source of hydrogen. The reason is the high ratio of CO in gas inlet from the initial steps of high-temperature conversion. Most of the processes require desulfurization which causes higher price of the final product. Fossil fuels transformed by steam reforming produce 70–80 vol. % of hydrogen in contrast to partial oxidation that produces only 35 vol.%.

Power-to-Gas

**Ing. Veronika Šnajdrová, Ing. Erlisa Baraj,
Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D.**

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

1. Úvod

Koncept Power-to-Gas spojuje rozvodnou elektrickou síť s plynovodní sítí tím, že přeměňuje nadbytečnou elektrickou energii na chemickou energii pomocí dvoufázového procesu:

1. Produkci vodíku pomocí elektrolýzy vody.
2. Přeměnou vodíku vnějšími zdroji oxidu uhličitého na metan pomocí metanizace.

Jednotlivé kroky konceptu Power-to-Gas jsou znázorněny na obrázku 1.

Elektrická energie z obnovitelných zdrojů je obvykle převedena do elektrické (rozvodné) sítě. Přenos elektrické energie je na jedné straně omezen aktuálními požadavky na straně sítě, které mohou mít za následek časový nadbytek elektrické energie. Na druhou stranu se může výroba elektrické energie z obnovitelných zdrojů nacházet v oblasti s omezenými přepravními kapacitami. Elektrická energie z obnovitelných zdrojů se může také využít v procesu elektrolýzy vody pro výrobu vodíku a kyslíku [1].

Prvním konečným produktem v konceptu Power-to-Gas může být vodík, který se vyrábí elektrolýzou vody. Vodík může být následně uložen ve vhodných zařízeních (tlakových lahvích), nebo může být uložen spolu se zemním plynem v rámci infrastruktury zásobníků zemního plynu. Vodík může být také zpětně spalováním převeden na elektrickou energii, nebo na palivo pro pohon motorových vozidel.

Druhým možným krokem v konceptu Power-to-Gas je proces metanizace. Produktem metanizace je plyn, který je tvořen z větší části metanem. Tento plyn je označován jako syntetický nebo náhradní zemní plyn (SNG).

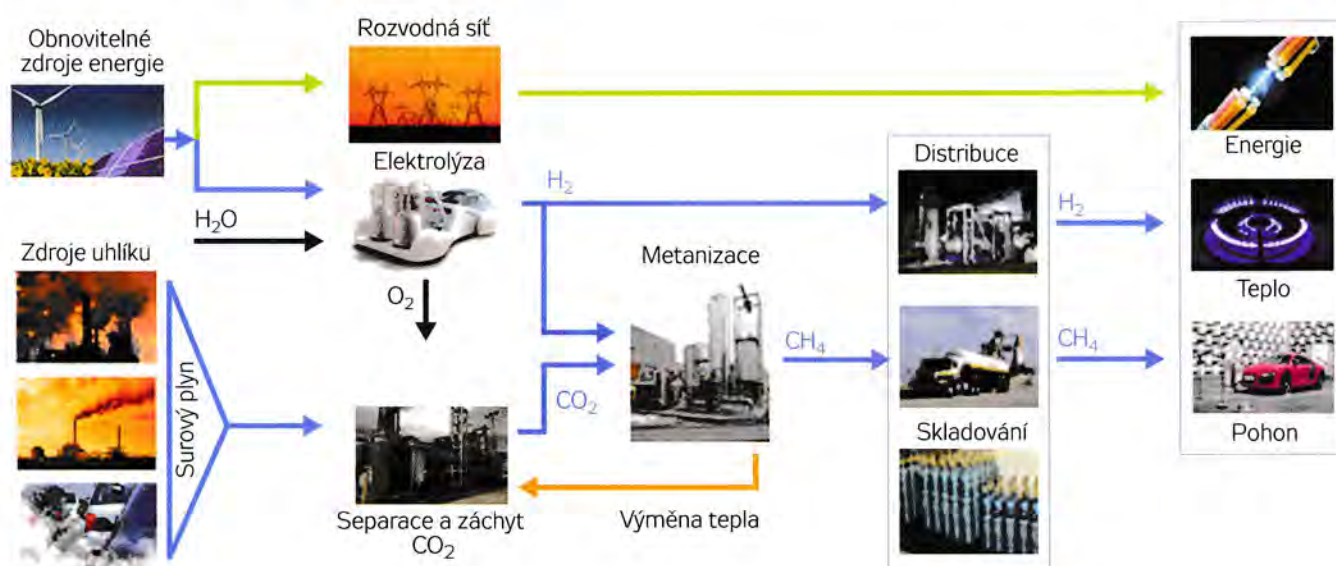
Hlavní výhodou metanu (zemního plynu) jako konečného produktu konceptu Power-to-Gas je jeho neomezená použitelnost v plynárenské infrastruktuře. SNG obousměrně spojuje elektrické a plynovodní síť. V Evropě jsou již zásobníky plynu, které umožňují přerušované zachování energie z obnovitelných zdrojů energie a to v rozsahu až do 1 000 TWh [2]. Mimo jiné existuje již velmi rozsáhlá infrastruktura pro využití metanu. SNG může být využit jako palivo pro motorová vozidla, surovina pro výrobní průmysl nebo pro vytápění. Fyzikální a chemické vlastnosti SNG a zemního plynu jsou natolik podobné, že nemusí být provedeny žádné technické změny konečných spotřebičů.

2. Elektrolýza vody

Přeměna elektrické energie na chemickou je základem každého konceptu Power-to-Gas. Tato přeměna energie se provádí pomocí elektrolýzy vody. Elektrolýza vody produkuje vodík a kyslík a tuto elektrochemickou reakci (rovnice 1) lze rozdělit do dvou kroků. Na záporně nabitě katodě probíhá redukční reakce (rovnice 2), zatímco oxidační reakce probíhá na kladně nabitě anodě (rovnice 3).



Mezi elektrodami je elektrolyzátor, který se skládá z elektrolytu a membrány. Elektrolyt transportuje ionty a membrána má funkci elektrického izolátoru. Izolátorem jsou vypouštěné plyny



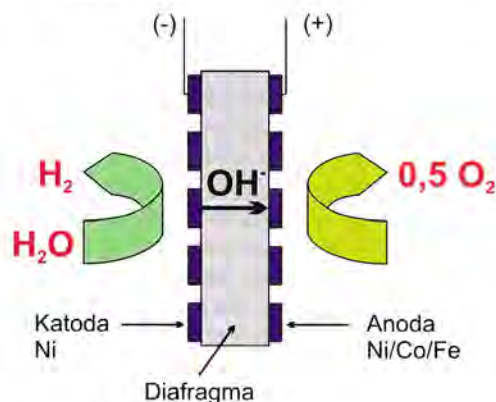
Obr. 1. Schéma konceptu Power-to-Gas

uchovávat odděleně, a tím dochází k zabránění vytvoření výbušné směsi. Elektrolyzéry pro aplikace Power-to-Gas musí splňovat následující parametry:

- Vysoká účinnost – nedochází k nechtěným ztrátám energie.
- Vysoká dynamika chování – přizpůsobení se kolísavému přísunu elektrické energie z obnovitelných zdrojů.
- Velmi nízká energetická zátěž – možné využívání pohotovostního režimu s nízkou spotřebou energie.
- Dlouhá životnost a nízké investiční náklady – umožnění levné produkce vodíku.

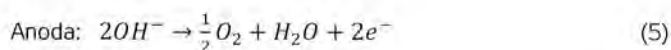
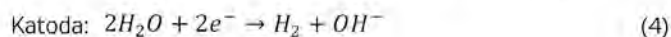
Podle typu elektrolytu můžeme elektrolyzéry rozdělit do tří základních kategorií. Mezi ně patří alkalická elektrolyza s tekutým alkalickým elektrolytem (AEC), elektrolyza pomocí polymerní membrány (PEMEC) a elektrolyza pomocí pevného oxidu (SOEC) [3].

Elektrolyza s tekutým alkalickým elektrolytem (AEC) je komerčně dostupná již několik desetiletí a lze ji považovat za nejvyspělejší technologii [4]. Jako elektrolyt se používá vodný roztok KOH nebo NaOH. Elektrody jsou vyrobeny z děrované oceli s katalyzátorem na bázi niklu, kobaltu a železa a jsou odděleny silně izolační membránou. Běžné provozní teploty jsou přibližně 80 °C [3]. Schéma AEC je znázorněno na obrázku 2.



Obr. 2. Schéma alkalické elektrolyzy [3]

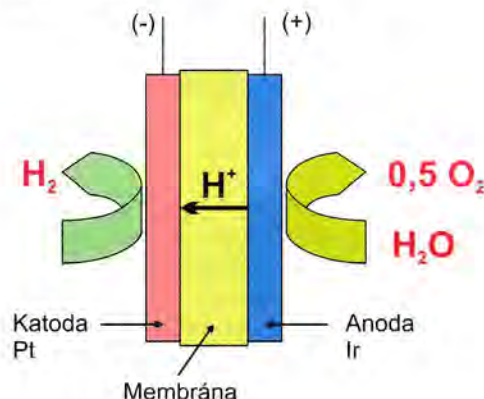
Reakce probíhající v AEC elektrolyzáru jsou následující:



Výhodou této technologie je skutečnost, že se alkalické elektrolyzéry provozují od 20 do 100 % navržené kapacity a je možný i přetížený provoz, a to až do 150 % navržené kapacity. Možnost flexibilního provozu je velkou výhodou pro systémy Power-to-Gas [5]. Největší nevýhodou alkalické elektrolyzy je použitý elektrolyt, který je vysoce korozivní a tudíž vyžaduje vysoké náklady na údržbu. Kompletní údržba systému je nutná každých 7–12 let [6]. V současné době je očekávaná životnost elektrolyzáru 30 let, což je mnohem více oproti ostatním technologiím. V posledních letech se alkalická elektrolyza optimalizuje, zejména s ohledem na účinnost a celkové investice [7].

Elektrolyza pomocí polymerní membrány (PEMEC) je poměrně novou technologií. První komerční PEMEC elektrolyzáru byl

v prodeji v roce 1978 [8]. Tato technologie je založena na využití polymerní iontoměničové membrány. Elektrody jsou vyrobeny z platiny nebo iridia. Na anodě se voda štěpí na kyslík a vodíkové kationy, které prochází membránou na katodu, na které vzniká vodík. Provozní teploty jsou omezeny v teplotním intervalu 60–120 °C a to kvůli polymernímu materiálu membrány [9]. Schéma PEMEC je znázorněno na obrázku 3.



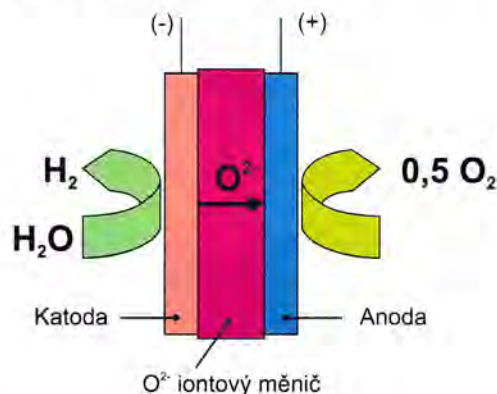
Obr. 3. Schéma PEMEC elektrolyzy [3]

Reakce probíhající v PEMEC elektrolyzáru jsou následující:



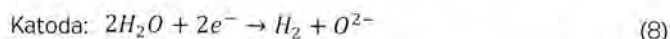
Hlavní výhody PEMEC zahrnují rychlejší start, vyšší flexibilitu a lepší spojení s dynamickými a přerušovanými systémy. Při použití PEMEC elektrolyzáru dosahuje produkovaný vodík vysoké čistoty [10]. V současnosti je tato technologie dražší než AEC (náklady na membránu a použití vzácného kovového katalyzátoru), a jeho omezená životnost jsou základními nevýhodami technologie PEMEC [11].

Elektrolyza pomocí pevného oxidu zirkoničitého (SOEC) patří mezi nejnovější technologie, v současné době je testována v laboratořích. Elektrolyt je tvořen pevným ZrO_2 stabilizovaným yttriem, který je při vysokých teplotách vysoce vodivý pro ionty kyslíku a má dobrou teplotní a chemickou stabilitu [12, 13]. Provozní teploty se pohybují v rozmezí 800–1 000 °C. Schéma SOEC je znázorněno na obrázku 4.



Obr. 4. Schéma SOEC elektrolyzy [3]

Reakce probíhající v SOEC elektrolyzátoru jsou následující:



Největší překážkou systému SOEC je rychlé opotřebování a životnost materiálu, které jsou způsobeny provozem při vysokých teplotách [8]. Použitá vysoká teplota má za následek, že výsledný produkt elektrolyzátoru je směs vodíku a vodní páry a tudíž vyžaduje další úpravu, čímž se následně zvyšují provozní náklady. SOEC navíc není stabilním elektrolyzátor pro kolísavé a přerušované zdroje energie [6].

3. Metanizace

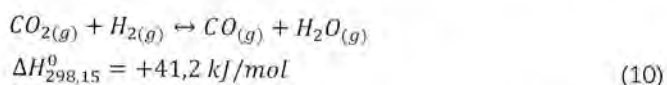
V roce 1902 francouzský chemik Paul Sabatier popsal postup výroby syntetického metanu z oxidu uhličitého a vodíku. Proces metanizace probíhá při teplotách v rozmezí 250–400 °C a při absolutních tlacích v rozmezí 1–80 bar [14]. Při této katalytické reakci se používají katalyzátory na bázi niklu, kobaltu, molybdenu, ruthenia a rhodia [15]. Metanizace může probíhat buď jako heterogenní katalytická reakce, nebo jako biologická syntéza. V prvním případě se jedná o katalytickou reakci, při které je oxid uhelnatý nebo oxid uhličitý za přítomnosti vodíku přeměněn na metan. I přesto, že je chemický proces metanizace znám již několik desetiletí, nabývá jeho využití v posledních letech na významu při výrobě náhradního zemního plynu (SNG) ze syntetického plynu.

3.1 Biologický proces metanizace

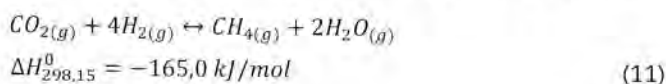
Biologická metanizace je jednou z možností pro procesní řetězec Power-to-Gas. V tomto procesu slouží metanogenní mikroorganismy jako biokatalyzátory. V prvním kroku probíhá hydrolyza organického substrátu (biomasy) na monomery, jako jsou monosacharidy a aminokyseliny. V druhém kroku jsou tyto monomery přeměněny acidogenezí a acetogenezí na kyselinu octovou, oxid uhličitý a vodík. V posledním kroku dochází k vytvoření metanu pomocí hydrogenotrofní metanogeneze (redukce CO_2 a H_2). Produkce metanu přímo z CO_2 a H_2 se provádí přímo pomocí mikroorganismů buněčného typu archea, které získávají energii pro růst tím, že anaerobně metabolizují CO_2 a H_2 . Při této metanizaci se metan vyrábí pomocí hydrogenotrofní metanogeneze z CO_2 a H_2 [16].

3.2 Chemický proces metanizace

Metanizace patří mezi exotermní katalytické reakce. V závislosti na použitém katalyzátoru a na reakčních podmínkách může při hydrogenaci oxidu uhličitého vzniknout oxid uhelnatý přes mírně endotermickou zpětnou reakci, tzv. „water-gas-shift“, která je znázorněna v rovnici 10. Oxid uhelnatý následně reaguje s vodíkem na metan a vodu.



Celková reakce oxidu uhličitého s vodíkem je shrnuta v rovnici 11.



Poměr H_2/CO_2 silně ovlivňuje výtěžek produktu. Při nízkém

poměru výchozích látek vzniká větší množství vysokomolekulárních produktů, zatímco při vyšším poměru je výtěžek metanu podstatně větší. Vyššího výtěžku metanu a lepší selektivity je dosaženo poměrem výchozích látek 1:4, což odpovídá stechiometrickému poměru (viz rovnice 11). Metanizace je exotermní reakce, která je spojena se zmenšováním objemu, z čehož vyplývá, že největších výtěžků je dosažováno při nízkých teplotách a vysokém tlaku. Nízké teploty také způsobují nepříznivou reakční kinetiku metanizace, a proto je nutné použití vhodných katalyzátorů [17]. Důležité je i složení produktu, které může být ovlivněno konceptem metanizačního procesu. V konceptu metanizačního procesu hrají důležitou roli reakční parametry a typy použitého reaktoru. Dále je metanizace ovlivněna použitým druhem katalyzátoru, který ovlivňuje nejen kinetiku chemické reakce, ale i rychlost konverze a selektivitu procesu.

3.3 Katalyzátory pro metanizační reakci

Katalyticky účinné látky pro hydrogenaci CO/CO_2 jsou přechodné kovy. Konkrétně se jedná o železo, kobalt a nikl [18]. Při metanizaci se v současné době široce používají katalyzátory na bázi niklu a to hlavně kvůli jejich přijatelné ceně, konverzi a selektivitě. Katalyzátor používaný v reakci je ukotven na nosiči. V případě procesu metanizace se jako nosiče používají zeolity, kovové nosiče (TiO_2 , CeO_2) nebo SiO_2 [19]. Katalyzátory jsou velmi citlivé na katalytické jedy, které mají za následek jejich deaktivaci. Typickými katalytickými jedy jsou těžké kovy a sloučeniny síry. Síra jako katalytický jed má velký význam v procesu metanizace. Životnost katalyzátoru je tedy ovlivněna obsahem katalytických jedů ve vstupním plynu. S cílem minimalizovat čištění vstupních plynů se provádí rozsáhlý výzkum pro identifikaci nových katalytických látek, které by byly méně citlivé na typické katalytické jedy [20].

3.4 Zdroje oxidu uhličitého

Kromě vodíku je oxid uhličitý druhým reaktantem v procesu metanizace. V úvahu přichází několik zdrojů oxidu uhličitého, jako je např. CO_2 z elektráren na fosilní paliva, z biomasy nebo z průmyslových procesů.

Oxid uhličitý z tepelných elektráren na fosilní paliva

Získávání oxidu uhličitého z tepelných elektráren na fosilní paliva se již důsledně zkoumá v souvislosti se zapojením do řetězce Carbon Capture and Storage (CCS), tedy zachytu a ukládání oxidu uhličitého. Existuje mnoho technických možností separace a mezi upřednostňované technologie patří chemická a fyzikální adsorpce, absorpce, separace pomocí membrány a kryogenní technologie. Související náklady se odhadují zhruba ve výši 20–60 €/t CO_2 a energetická náročnost separace je zhruba 100–240 kWh $_{el}$ /t CO_2 [21]. Nevýhodou je přeprava oxidu uhličitého z tepelné elektrárny do metanizační jednotky.

Oxid uhličitý z biomasy

Procesy využití biomasy jako energetické suroviny poskytují různé druhy zdrojů CO_2 . Těmito procesy jsou zejména fermentace, zplyňování a spalování. Spalování a zplyňování biomasy jsou technicky podobné procesy s procesy využívající fosilní paliva. Zatímco anaerobní fermentace biomasy na bioplyn poskytuje oxid uhličitý v relativně čisté formě. V tomto procesu není žádná nadbytečná energie nebo náklady na vytvoření biogenního oxidu uhličitého. Při přidávání směsi CH_4/CO_2 přímo do metanizační jednotky není nutné po anaerobní fermentaci ze směsi oddělovat oxid uhličitý.

Jediné náklady jsou spojené s možnou úpravou bioplynu na biometan. V tomto případě je možné využít odpadní oxid uhličitý pro proces metanizace [22].

Oxid uhličitý z průmyslových procesů

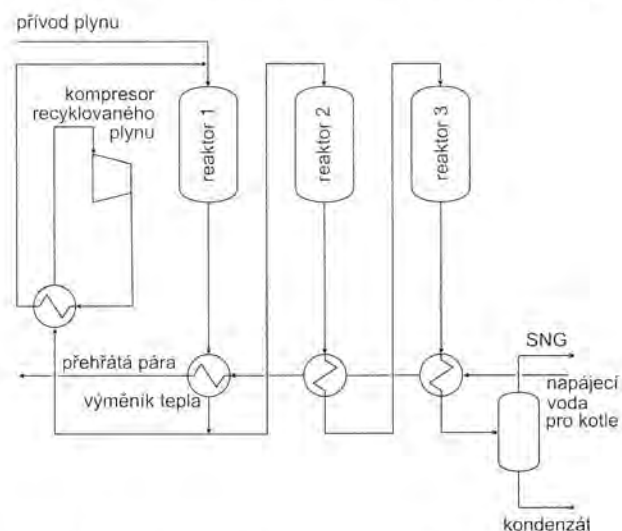
Mezi nejvýznamnější producenty CO_2 patří ocelárny a cementárny. Z důvodu toho, že jsou tyto emise nevyhnutelné, je zpracování vyrobeného CO_2 pro tyto oblasti průmyslové výroby příležitostí, jak snížit svoji produkci emisí CO_2 . Technologie získávání oxidu uhličitého je stejná jako v případě CCS.

3.5 Reaktory používané pro aplikace Power-to-Gas

Metanizační reakce je silně exotermní a tudíž je regulace teploty velmi náročná. V průběhu metanizační reakce může docházet k nárůstu teploty, která může způsobit spékání katalyzátoru. Dále je třeba zajistit stabilní teplotu z důvodu zajištění nejvyšší konverze na metan a vodu. Vyvinuté chemické metanizační reaktory lze rozdělit následovně:

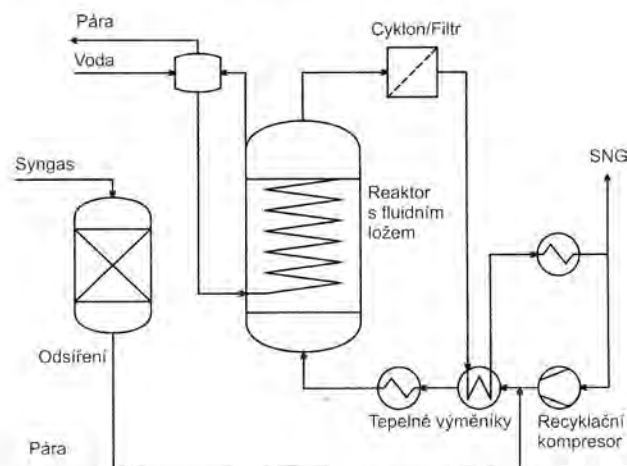
- Dvofázové systémy (plynné reaktanty, pevný katalyzátor)
 - reaktory s pevným ložem,
 - reaktory s fluidním ložem.
- Třífázové systémy (plynné reaktanty, kapalný nosič tepla, pevný katalyzátor)
 - slurry reaktor.

Reaktory s pevným ložem používají katalyzátory ve formě pelet v milimetrových rozměrech, které jsou vloženy do reaktoru a tvoří homogenní, statické katalytické lože. Vzhledem k silně exotermním reakcím se teploty přehřátých plynů zvýší na 250–300 °C. V závislosti na provozním tlaku se míra konverze a selektivity snižuje při teplotách v rozmezí 400 až 500 °C. Proto se v reaktoru s pevným ložem vždy reakce rozděluje do kaskády reaktorů s plynným chlazením, recyklací plynu a využitím reakčního tepla mezi jednotlivé stupně reaktoru. Regulace teploty je důležitá pro všechna pevná lože, aby se zabránilo tvoření lokálních teplotních maxim, která mohou vést ke zničení katalyzátoru. Nevýhoda reaktorů s pevným ložem je hmotnostní omezení přenosu mezi plyny a pevným katalyzátorem. Mechanický tlak na katalyzátor je relativně nízký, což je hlavní výhodou tohoto typu reaktorů [23]. Schéma reaktoru s pevným ložem je zobrazeno na obrázku 5. Reaktory s fluidním ložem se vyznačují izotermickým teplotním profilem v reaktoru, kterého je dosaženo silnou turbulencí



Obr. 5. Schéma reaktoru s pevným ložem [24]

v důsledku fluidace pevných částic katalyzátoru. Potřebná síla pro fluidizaci se zajišťuje přívodním plynem a z tohoto důvodu je provozní rozsah fluidního lože omezen pouze rozsahem průtoku plynu. Pohyb částic katalyzátoru ve fluidním loži může způsobit abrazi katalyzátoru na reaktor. Hlavní výhodou této konstrukce reaktoru je dobrý odvod tepla a vysoký specifický povrch katalyzátoru v kombinaci se sníženými hmotnostními omezeními přenosu hmoty. Schéma reaktoru typu Comflux je zobrazeno na obrázku 6 [24].

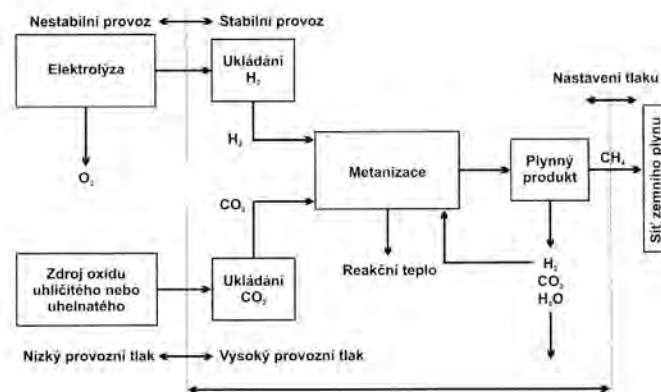


Obr. 6. Schéma reaktoru s fluidním ložem [24]

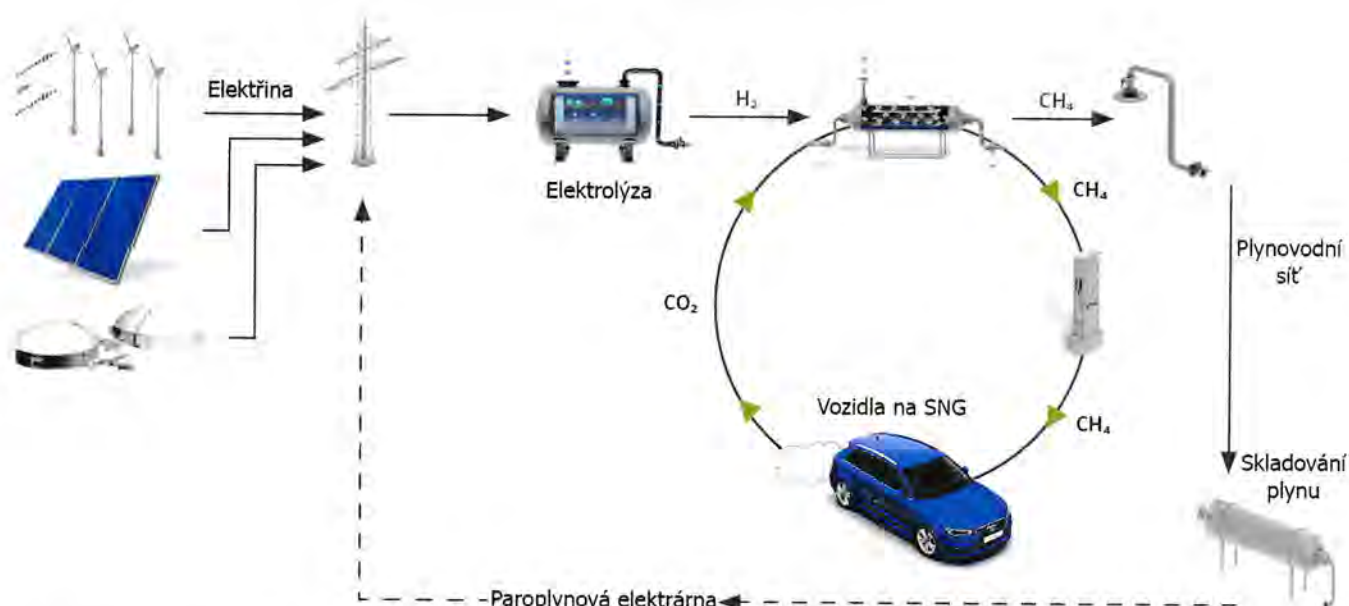
Slurry reaktory pracují při procesu metanizace v třífázovém systému: plynné reaktanty, pevný katalyzátor a kapalné teplotnosné médium. Zavedením kapalné fáze je podporováno uvolňování tepla z exotermních reakcí, a proto je dosaženo izotermního profilu v reaktoru. V těchto reaktorech dochází ke snížení odolnosti katalyzátoru proti abrazi v porovnání s reaktorem s fluidním ložem. Vzhledem k zavádění kapalné fáze do reaktoru může vzniknout další odpor přenosu hmoty mezi plynným reaktantem a pevným katalyzátorem, což může mít za následek negativní ovlivnění kinetiky celého procesu [25].

4. Metanizace jako součást konceptu Power-to-Gas

Hlavním cílem metanizace je přeměna vodíku a oxidu uhličitého nebo oxidu uhelnatého na metan. Schematický přehled chemické metanizační jednotky Power-to-Gas je zobrazen na obrázku 7.



Obr. 7. Schéma metanizace v konceptu Power-to-Gas [26]



Obr. 8. Schéma metanizace v konceptu Power-to-Gas projektu Audi e-gas [28]

Jednotka elektrolýzy vody dodává do procesu metanizace potřebný vodík. Elektrolýza může být nestabilní kvůli kolísavému vstupu obnovitelné energie do systému. Zejména u metanizace musí být elektrolýza prováděna stabilně se zvýšenými teplotami, tlaky a průtoky vodíku z elektrolýzérů. Z tohoto důvodu je nezbytné skladování vodíku a stálé zatížení metanizační jednotky [26].

Metanizační jednotky jako součást konceptu Power-to-Gas se mohou lišit velikostí (od 100 kW do 100 MW) a také ročními provozními hodinami. Proto musí být procesy metanizace společně s konstrukcí reaktorů navrženy s ohledem na tyto podmínky. Velikost reaktoru, nastavení technologického řetězce a roční provozní hodiny metanizační jednotky v rámci konceptu Power-to-Gas značně závisí na konkrétních místních podmínkách. Mezi místní podmínky patří: dostupné množství a časový profil provozu obnovitelného zdroje energie, zdroj oxidu uhličitého, velikost tlaku a průtoku plynovodní sítě zemního plynu.

5. Závěr

Hlavní myšlenka konceptu Power-to-Gas spočívá ve vytvoření systému akumulace elektřiny z obnovitelných zdrojů energie. V Evropě je tento koncept využíván ve větší míře v Německu, kde z důvodu plánu výroby až 60% elektrické energie z obnovitelných zdrojů, dochází k velkému rozvoji obnovitelných zdrojů energie a to především fotovoltaických a větrných elektráren. První zařízení Thüga Power-to-Gas bylo postaveno v roce 2013 ve Frankfurtu nad Mohanem, jako první výrobce vodíku a vtlačelo ho do distribuční soustavy zemního plynu. První významná technologie, která vyrábí syntetický metan pro dopravu, je v provozu od roku 2013 v německém Werlte. Zařízení bylo realizováno s podporou firmy Audi, která nabízí vyrobený metan do svých automobilů Audi e-gas (schéma je zobrazeno na obrázku 8). Příkon elektrolýzérů je 6 MW a maximální produkce metanu je 300 m³/h. Oxid uhličitý je získáván z nedaleké bioplynové stanice, ve které se rovněž využívá i přebytečné teplo z této reakce [27].

6. Seznam použité literatury

- [1] Sterner, M.: Bioenergy and renewable power methane in integrated 100 % renewable energy systems. Dissertation Universität Kassel 2009
- [2] Ausfelder, F.; Bazzanella, A.: Verwertung und Speicherung von CO₂. Dechema Frankfurt/Main 2008
- [3] Mergel, J.; Carmo, M.; Fritz, D.: Status on technologies for hydrogen production by water electrolysis. Transition to renewable energy systems. WILEY-VCH 2013
- [4] Kreuter, W.; Hofmann, H.: Electrolysis: the important energy transformer in a World of sustainable energy. International Journal of Hydrogen Energy 1998, 23, 661–666
- [5] Civan, F.: Natural gas transportation and storage. Elsevier 2004, 273–282
- [6] Smolinka, T.; Günther, M.; Garche, J.: NOW – Studie – Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen. Energien 2011
- [7] Panfilov, M.: Underground storage of hydrogen: in situ self-organisation and methane generation. Transp Porous Med 2010, 841–865
- [8] Ursua, A.; Gandia, L. M.; Sanchis, P.: Hydrogen production from water electrolysis; current status and future trends. Proc. IEEE 2012, 100, 410–426
- [9] Crotagino, F.: Wasserstoff-Speicherung in Kavernen. PRO H₂ Technologie Forum 2011
- [10] Hocker, B.; Gesikiewicz, P.; Smolinka, T.: Arbeitspaket 1b: systemoptimierung und Betriebsführung der PEM – Elektrolyse. Energie/wasser-praxis 2015, 65, 37–40
- [11] Sterner, M.: Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration. Springer Vieweg (Berlin) 2014
- [12] Menon, V.; Fu, Q.; Janardhanan, V. M.; Deutschmann, O.: A model-based understanding of solid-oxide electrolysis cells (SOECs) for syngas production by H₂O/CO₂ co-electrolysis. Journal of Power Sources 2015, 274, 768–781
- [13] Brisse, A.; Schefold, J.; Zahid, M.: High temperature water electrolysis in solid oxide cells. International Journal of

Hydrogen Energy 2008, 33, 5375–5388

- [14] Hockman, S. K.; Broch, A.: CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen. International Journal of Greenhouse Gas Control 2010, 44–50
- [15] Wang, W.; Gong, J.: Methanation of carbon dioxide: an overview. Front. Chem. Sci. Eng 2011, 2–10
- [16] Pavlostathis, S. G.; Giraldo-Gomez, E.: Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. Crit. Rev. Environ. Control 1991, 21, 411–490
- [17] Elvers, B.; et al.: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. WILEY-VCH 1989
- [18] Mills, G. A.; Steffgen, F. W.: Catalytic methanation. Catal. Rev 1974, 8, 159–210
- [19] Kaltenmaier, K.: Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO₂-reichen Gasen bei höheren Drücken. Dissertation Universität Karlsruhe 1988
- [20] Bartholomew, C. H.: Mechanism of catalyst deactivation. Appl. Catal 2001, 17–60
- [21] Finkenrath, M.: Cost and performance of carbon dioxide capture from power generation. IEA 2011
- [22] Sterner, M.: Bioenergy and renewable power methane in integrated 100 % renewable energy systems. 2009
- [23] Kiendl, L.; Klemm, M.; Clemens, A.; Herrman, A.: Dilute gas methanation of synthesis gas from biomass gasification. Fuel 2014, 123, 211–217
- [24] Kopyscinski, J.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M.: Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – a technology review from 1950 to 2009. Fuel 2009, 89, 1763–1783
- [25] Bajohr, S.; Götz, M.; Graf, F.; Orloff, F.: Speicherung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie in der Erdgasinfrastruktur. Erdgas 2011, 200–210
- [26] Schaub, G.; Gonzales, M. I.; Eilers, H.: Chemische Reaktoren als Elemente eines flexible Energiesystems? Presentation at Fachausschuss Energieverfahrenstechnik, Karlsruhe 18. 2. 2014
- [27] Audi opens power-to-gas facility in Werlte/Emsland; e-gas from water, green electricity and CO₂, 2015. Green Car Congress. <http://www.greencarcongress.com/2013/06/audi-20130625.html> (staženo 23. října 2015)
- [28] Audi e-gas project. <http://www.audi-cr2014.de/uploads/files/596625722563231699-life-cycle-assessment-e-gas-project.pdf> (staženo 12. ledna 2016)

Lektorovali: Dr. Ing. Libor Čapla, Ing. Daniel Tenkrát, Ph.D.

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou TAČR (projekt TA04021669 Metanizace vodíku a oxidu uhličitého). Autoři příspěvku děkují TAČR za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.



Ing. Veronika Šnajdrová (*1987)

Vystudovala FCHT Pardubice, od roku 2015 působí jako doktorand a od roku 2015 také jako asistent v Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší na Fakultě technologie ochrany prostředí VŠCHT v Praze. Mezi její hlavní aktivity patří studium heterogenních katalytických reakcí (metanizace).



Ing. Erlisa Baraj (*1988)

Vystudovala FTOP VŠCHT Praha, od roku 2012 působí jako doktorand a od roku 2014 také jako asistent Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší. Mezi její hlavní aktivity patří studium heterogenních katalytických reakcí a analytické stanovení pomocí plynové chromatografie.



Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D., (*1984)

Vystudoval FTOP VŠCHT Praha, od roku 2009 působí v Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší. Podílí se na výuce předmětů Plynárenství, Základy zpracování a využití uhlí a plynu, Přeprava a distribuce zemního plynu. Mezi jeho hlavní výzkumné aktivity patří plynárenské technologie a alternativní plyná paliva.

Summary:

Veronika Šnajdrová, Erlisa Baraj, Tomáš Hlinčík:
Power to Gas

In recent years, declining fossil fuel resources along with significant technological advances have necessitated the use of renewable energy, most notably wind and solar energy. The unstable nature of wind and solar energy results in intermittent energy generation and these renewable sources therefore cannot provide continuous supply of energy. In order to smooth out the short-term seasonal fluctuations, high-capacity storage facilities for temporary storage of the excess energy produced are required. Given the wide range of changes in energy generation from renewable sources, the power-to-gas process is the best approach to achieving energy storage by converting electricity into hydrogen through electrolysis. Subsequently, the hydrogen so produced can be used in electrical and thermal energy production and in transport. In this contribution, the power-to-gas concept is discussed in detail.

Poznámka lektora:

Pro praktickou aplikaci technologií P2G je důležitým parametrem dosažitelná celková energetická účinnost konverze elektrické energie na plyn. Při elektrolýze vody jsou dosahovány energetické účinnosti výroby vodíku 60 až 75 % u AEC a 65 až 90 % u PEM. V případě metanizace celková energetická účinnost poklesne na 50 až 65 %. V případě komprese metanu na tlak v přepravní soustavě (max. 8 MPa) dojde ke ztrátě jednoho procenta, o další procento lze přijít při kompresi na tlak používaný pro pohonné jednotky vozidel (25 MPa). Pokud by plyn sloužil jen jako prostředník pro uskladnění elektrické energie, pak při jeho konverzi zpět na elektrickou energii lze pro případ tlaku uskladněného plynu 8 MPa a účinnosti výroby elektrické energie z plynu 60 % počítat s celkovou účinností konverze elektřina → metan → elektřina cca 30 až 38 %. (hodnoty účinností převzaty z https://en.wikipedia.org/wiki/Power_to_gas)

Dr. Ing. Libor Čapla

režimů zařízení. Podstatou inertizace potrubí je vytvoření takové atmosféry v potrubí, kdy je koncentrace hořlavých plynů nebo par mimo meze výbušnosti. Problémem však je, že s rostoucím tlakem se meze výbušnosti rozevírají, především horní mez výbušnosti poměrně značně roste. Zejména při vytlačování hořlavých kapalin, kdy je vzhledem k hydrostatickému tlaku nutné pracovat i s vysokými tlaky, je tedy třeba zvolit potřebnou koncentraci dusíku v inertizační směsi v závislosti na tom, jaký bude maximální tlak při vytlačování kapaliny. Navíc záleží i na složení vytlačovaného média, jiné meze výbušnosti má zemní plyn, jiné plyný LPG, jiné benzin a jiné nafta. Ještě spleťtější je případ ropy, která obsahuje jak lehké, tak těžké složky, takže bezprostředně po vytlačení se do prostoru za ježkem odpařují především lehké uhlovodíky, zatímco po delší prodlevě se odpařují uhlovodíky těžší.

Proto CEPS požádal pracovníky Ústavu plynárenství pražské VŠCHT, aby se na projektu podíleli analýzou tohoto problému. Výsledkem výzkumných prací byla definice různých pracovních režimů v závislosti na složení vytlačovaného média provozního tlaku. Tuto problematiku uvádí navazující článek autorů z týmu VŠCHT.

Závěr

Zavedení technologie vytlačování hořlavých plynů a kapalin tlakovou inertizační směsí významným způsobem zvyšuje bezpečnost těchto náročných prací. Navíc v případě odvodušňování a odplynňování plynovodů lze díky inertizační směsi bezpečně použít oddělovací ježky a tak podstatně urychlit jak odvodušňování, tak především odplynňování.

Lektorovali: Dr. Ing. Libor Čapla, Ing. Daniel Tenkrát, Ph.D.



Ing. Aleš Brynych (*1970)

Vystudoval obor chemické a energetické zpracování paliv na VŠCHT Praha. V letech 1993–95 pracoval v Plynoprojektu Praha. Do roku 1999 byl zaměstnán jako hlavní technolog ve společnosti Český plynárenský servis, spol. s r. o. Od roku 1999 působí ve společnosti CEPS a. s., nyní jako výkonný ředitel.



Ing. Petr Crha, CSc. (*1953)

Absolvoval Fakultu technologie paliv a vody VŠCHT v Praze. Od roku 1976 pracoval v Transgasu a následně v Plynoprojektu Praha. Od roku 1995 působil jako výrobní ředitel ve společnosti Český plynárenský servis, s. r. o. V roce 1999 nastoupil jako generální ředitel do společnosti CEPS a. s. Externě působí na VŠCHT v Praze.

Summary:

Aleš Brynych, Petr Crha:

Safer Purging of Pipelines Carrying Flammable Gases and Liquids

Safety of work in operations involving the displacement of flammable gases and liquids (displacement purging) and air displacement from gas pipelines can be significantly enhanced when using inert gas mixtures with a high content of nitrogen. Thanks to such mixtures, there is no risk that an explosive mixture will form in the pipeline, and therefore no risk of explosion. For this technology, CEPS has developed a generator of nitrogen mixture for slug purging based on membrane separation. Following its successful testing in the field, it has developed a new series with an output pressure of up to 25 bar.

Meze výbušnosti při vyprazdňování potrubí hořlavých látek plynými směsmi

Prof. Ing. Petr Buryan, DrSc.

Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D.

VŠCHT Praha

Ing. Petr Crha, CSc.

CEPS a. s.

1. Úvod

Vyprazdňování potrubí pro dopravu hořlavých plynů a kapalin průtokem vzduchu, stejně jako odvodušňování plynovodů při jejich uvádění do provozu, je bezpečnostně náročná akce, protože při ní vždy vzniká v potrubí oblast, kde je koncentrace hořlaviny ve vzduchu mezi horní a dolní mezí výbušnosti, takzvaná oblast výbušnosti.

Při přechodu na mnohem bezpečnější a efektivnější náhradu vzduchu pro tento proces, na inertizační směs s vysokým obsahem dusíku, bylo třeba pro jednotlivé provozní režimy definovat potřebné koncentrace inertizační směsi. Tyto potřebné koncentrace závisejí v zásadě na dvou veličinách:

- na složení vytlačovaného média,
- na tlaku, kterého bude při vytlačování dosaženo – to se týká především procesu vytlačování kapalin, kdy tlak na ježka musí kompenzovat nejen tření ježka o stěny potrubí a vnitřní tření těchto poměrně viskózních kapalin (zejména v případě ropy), ale musí také kompenzovat okamžitý hydrostatický tlak vytěšňované kapaliny, který je dán podélným profilem vyprazdňovaného potrubí.

Složení vytlačované hořlaviny je primárním faktorem, definujícím meze výbušnosti hořlavého plynu nebo par. Pro uhlovodíky obecně platí, že dolní mez výbušnosti s rostoucím počtem

atomů uhlíku v molekule klesá. To je samozřejmě nebezpečný vývoj a proto je nezbytné zbytkový plyn nebo páry ještě více „ředit“ větším objemovým výkonem zdroje proplachovacího média. Horní mez výbušnosti sice s rostoucím počtem atomů uhlíku v molekule klesá také, ale tento děj je (a i tak jen teoreticky) využitelný pouze při plnění potrubí vyššími kapalnými uhlovodíky. To se však stejně vždy provádí přes plnicího ježka, takže praktického významu tento fakt nemá.

Dramatičtější situace však nastává s rostoucím tlakem. Při růstu tlaku se oproti stavu při tlaku atmosférickém mez výbušnosti rozšiřují – dolní mez výbušnosti klesá, zatímco horní mez výbušnosti významně roste. Znamená to tedy, že směs, která je za běžného tlaku mimo mez výbušnosti, se při vyšším tlaku může stát výbušnou. Zejména při vytlačování hořlavých kapalin je tento fakt velmi znepokojující, protože v průběhu vytlačování se podle podélného profilu mění hydrostatická výška vytlačovaného sloupce hořlavé kapaliny a na to se musí reagovat změnami tlaku za vytěsňujícím ježkem.

Oblast výbušnosti lze prakticky ovlivňovat složením inertizační směsi. Čím vyšší je koncentrace dusíku ve směsi, tím dále se dostáváme od oblastí výbušnosti do zóny bezpečné práce. Naproti tomu separační generátory dusíkové inertizační směsi dávají při vyšší koncentraci dusíku menší objemový výkon a proces vytlačování se prodlužuje. Proto je tak důležité správně zvolit pracovní režim generátoru, a to v závislosti na předpokládaném vývoji tlaku během celé doby vytlačování. Maximální hodnota potřebného tlaku pak definuje podmínky, na něž se pracovní režim generátoru musí nastavit.

Podniková norma [1] ruského největšího přepravce ropy Transněft, který je i jedním z největších přepravců ropy a ropných produktů na světě, je všeobecně považována za moderní pravidlo správné provozní praxe. Tato norma požaduje pro vytlačování ropy minimální koncentraci 90 % dusíku v inertizační směsi. Tato hodnota je dostatečně bezpečná pro práci s tlaky okolo 10 bar, což jsou tlaky, které na síti Transněfti, vedené vesměs plochými terény Sibíře a centrálního Ruska, dostatečně pokrývají potřeby vytlačování kapalin z potrubí.

Nová jednotka je však navržena pro práci i v mnohem hornatějším terénu, a proto pracuje s tlaky až 25 bar. Z tohoto důvodu bylo třeba se zabývat vývojem mezí výbušnosti až do této tlakové oblasti. Jednotka respektuje podmínky [1] a umožňuje membránovou separaci vyrábět inertizační směs v poměrech dusíku a kyslíku 9:1; 9,3:0,7; 9,5:0,5.

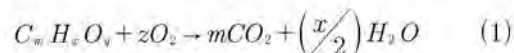
Vzhledem k závislosti mezí výbušnosti na chemickém složení hořlavých plynů a par bylo třeba stanovit chemické složení vytlačovaných látek. S přihlédnutím na předpokládaný majoritní rozsah nasazení jednotky na plynovodech, ropovodech a produktovodech, byly jako referenční látky zvoleny metan (reprezentující zemní plyn), C_6H_{14} (reprezentující benzin) a $C_{12}H_{23}$ (reprezentující svým sumárním vzorcem motorovou naftu). Výzkumné práce týmu Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší pod vedením prof. Ing. Petra Buryana, DrSc., se v první etapě zabývaly vlivem složení vytlačovaného média a vlivem pracovního tlaku na změny oblasti výbušnosti. Okrajové podmínky práce a přijaté modelovací metody byly zvoleny v úzké návaznosti na reálné technologické podmínky nově vyvinutých mobilních inertizačních jednotek. Ve druhé etapě byl studován vliv přídatku inertů na změnu oblasti výbušnosti.

Toto sdělení se týká výsledků první etapy, výsledky prací ve druhé etapě se vyhodnocují a budou předmětem následného sdělení.

2. Výpočet mezí výbušnosti

Výpočet horní a dolní meze výbušnosti plyných hořlavých složek u kapalných i plyných látek lze přibližně vypočítat podle následujícího postupu:

- 1) Nejprve se vypočítá stechiometrické množství kyslíku potřebného ke spálení hořlavých složek směsi podle:



- 2) Dále se vypočítá konstanta C_{st} podle:

$$C_{st} = \frac{100}{1 + \frac{z}{0,21}} \quad (2)$$

- 3) Pomocí této konstanty se vypočítají podle [2–4] přibližné hodnoty horní a dolní meze výbušnosti při 20 °C a 101 325 Pa:

$$\begin{aligned} L_d &= 0,55 \cdot C_{st} \quad [\% \text{ obj.}] \\ L_h &= 3,50 \cdot C_{st} \end{aligned} \quad (3)$$

Při výpočtu horní a dolní meze výbušnosti hořlavých plynů ve směsi se vzduchem nebo kyslíkem je možné provést výpočet při 20 °C a 101 325 Pa [v obj. % hořlavého plynu]:

- a) bez obsahu inertních složek v plynu podle vzorce

$$L_{i(h,d)} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{L_{i(h,d)}}} \quad (4)$$

- b) s obsahem inertních složek v plynu podle vzorce

$$L_{i(h,d)} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{L_{i(h,d)}} + \frac{n}{100}} \quad (5)$$

kde L_h je horní a L_d je dolní mez výbušnosti složky hořlavého plynu ve směsi se vzduchem nebo kyslíkem (20 °C; 101 325 Pa) [% obj.], C_i je koncentrace jednotlivých hořlavých složek plynu (20 °C; 101 325 Pa) [% obj.], n je součet koncentrací inertních složek plynu (20 °C; 101 325 Pa) [% obj.] [5, 6].

2.1 Výpočet mezí výbušnosti v závislosti na absolutním tlaku

Výpočet mezí výbušnosti v závislosti na absolutním tlaku se provádí zvlášť pro horní a dolní mez výbušnosti. Horní mez výbušnosti L_{hp} se vypočítá pro všechny uhlovodíkové plyny podle [7, 8]:

$$L_{hp} = L_h + 20,6 \cdot (\log P + 1) \quad (6)$$

kde L_h je horní mez výbušnosti při atmosférickém tlaku (20 °C; 101 325 Pa) [% obj.], P je absolutní tlak [MPa].

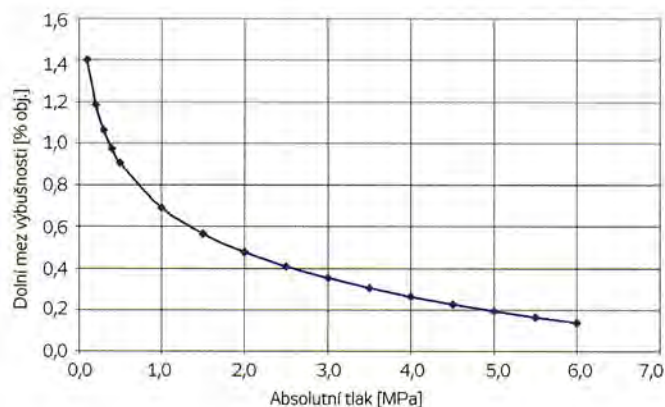
Dolní mez výbušnosti L_{dp} se vypočítá pro všechny uhlovodíkové plyny podle:

$$L_{dp} = L_d - 0,71 \cdot (\log P + 1) \quad (7)$$

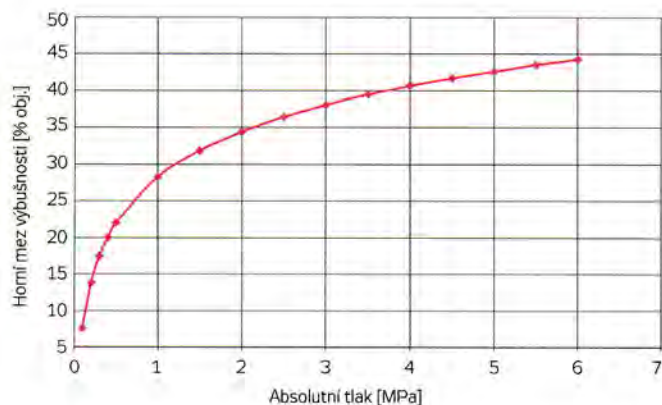
kde L_d je dolní mez výbušnosti při atmosférickém tlaku [% obj.] (20 °C; 101 325 Pa), P je absolutní tlak [MPa].

3. Meze výbušnosti vybraných par hořlavých kapalin a plynů ve směsi se vzduchem

Pro výpočet výbušnosti ve směsi se vzduchem byly vybrány látky, které jsou běžně transportovány potrubím – motorovou naftou, benzin a zemní plyn. U těchto látek byly vypočítány meze výbušnosti podle rovnic (1)–(3) a výsledky výpočtů byly porovnány s údaji uváděné literaturou. Poté byly pro jednotlivé látky vypočítány meze výbušnosti v závislosti na tlaku podle rovnic (6) a (7).



Obr. 1. Závislost dolní meze výbušnosti benzinových par na absolutním tlaku



Obr. 2. Závislost horní meze výbušnosti benzinových par na absolutním tlaku

3.1 Meze výbušnosti par benzínu ve směsi se vzduchem

3.1.1 Normální podmínky

Předpokládáme-li přibližný sumární vzorec benzínu C_6H_{14} , potom při výpočtu horní a dolní meze výbušnosti benzinových par podle rovnic (1)–(3), za předpokladu konstantního složení kapalně a parní fáze, vypočítáme nejprve koeficient C_{st} podle rovnice (2), který má v tomto případě hodnotu 2,16. Vypočítané hodnoty horní a dolní meze výbušnosti při 20 °C a 101 325 Pa potom jsou:

- horní mez výbušnosti: 7,56 [% obj.],
- dolní mez výbušnosti: 1,18 [% obj.].

Literatura [9] uvádí meze výbušnosti při tlaku 101 325 Pa a teplotě 20 °C:

- horní mez výbušnosti: 7,6 [% obj.],
- dolní mez výbušnosti: 1,4 [% obj.].

Z výsledků výpočtů lze usuzovat, že námi zvolený sumární vzorec benzínu a postup výpočtů má dostatečnou přesnost pro uplatnění v technologické praxi.

3.1.2 V závislosti na absolutním tlaku

Závislost horní a dolní meze výbušnosti na absolutním tlaku byla vypočítána podle rovnic (6) a (7). Výsledky výpočtů jsou zobrazeny na obrázcích 1 a 2.

Pro průběhy horní a dolní meze výbušnosti směsi vzduchu a benzinových par v závislosti na absolutním tlaku byly regresí odvozeny rovnice křivek pro výpočet mezi výbušností za zvýšeného tlaku:

Dolní mez výbušnosti:

$$L_{dp} = -0,3038 \cdot \ln P + 0,69 \quad (8)$$

Horní mez výbušnosti:

$$L_{hp} = 8,9465 \cdot \ln P + 28,2 \quad (9)$$

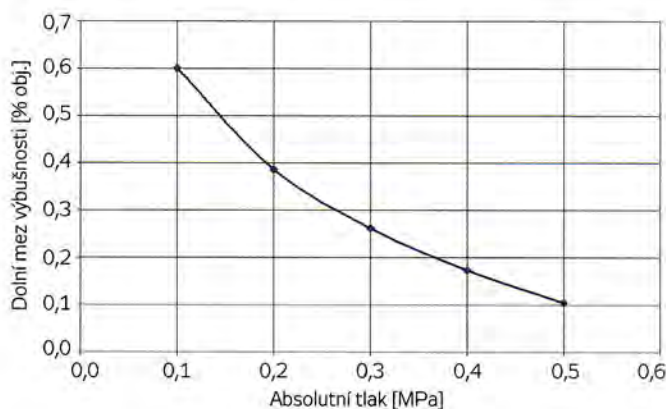
3.2 Meze výbušnosti par motorové nafty ve směsi se vzduchem

3.2.1 Normální podmínky

Při výpočtu podle rovnic (1)–(3) předpokládáme přibližný sumární vzorec nafty $C_{12}H_{23}$. V případě výpočtu horní a dolní meze výbušnosti par modelové motorové nafty vypočítáme nejprve podle rovnice (2) koeficient C_{st} , který má hodnotu 1,75.

Vypočítané hodnoty horní a dolní meze výbušnosti potom jsou při 20 °C a 101 325 Pa:

- horní mez výbušnosti: 6,13 [% obj.],
- dolní mez výbušnosti: 0,96 [% obj.].



Obr. 3. Závislost dolní meze výbušnosti par motorové nafty na absolutním tlaku

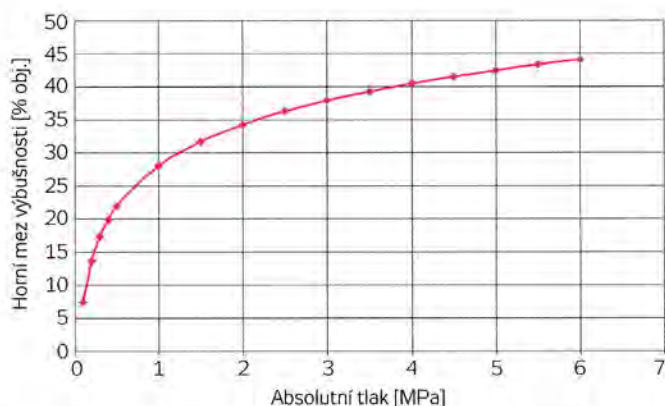
Literatura [10] uvádí meze výbušnosti při tlaku 101 325 Pa a teplotě 20 °C:

- horní mez výbušnosti: 6,0 [% obj.],
- dolní mez výbušnosti: 0,6 [% obj.].

Z výsledků výpočtů lze i v tomto případě usuzovat, že námi zvolený sumární vzorec motorové nafty a postup výpočtů má dostatečnou přesnost pro uplatnění v technologické praxi.

3.2.2 V závislosti na absolutním tlaku

Závislost horní a dolní meze výbušnosti na absolutním tlaku byla vypočítána podle rovnic (6) a (7). Výsledky výpočtů jsou zobrazeny na obrázcích 3 a 4. Na obrázku 3 je zvoleno rozmezí absolutního tlaku pouze do 0,6 MPa pro zpřehlednění a snazší



Obr. 4. Závislost horní meze výbušnosti par motorové nafty na absolutním tlaku

odečet vypočítaných dat. Horní mez výbušnosti na obrázku 4 je sledovaná do absolutního tlaku, který přesahuje cíle sledované technologie, tak aby byla vypočítaná data využitelná i pro další plynárenské technologie.

Pro průběhy horní a dolní meze výbušnosti směsi vzduchu a par motorové nafty v závislosti na absolutním tlaku byly regresí odvozeny rovnice křivek pro výpočet mezí výbušností za zvýšeného tlaku.

Dolní mez výbušnosti:

$$L_{dp} = -0,3038 \cdot \ln P - 0,11 \quad (10)$$

Horní mez výbušnosti:

$$L_{hp} = 8,9465 \cdot \ln P + 28,1 \quad (11)$$

3.3 Meze výbušnosti zemního plynu ve směsi se vzduchem

3.3.1 Normální podmínky

Při výpočtu bylo použito složení zemního plynu ruského typu. Složení zemního plynu je uvedeno v tabulce 1 při teplotě 20 °C a 101 325 Pa. Výpočet mezí výbušnosti byl proveden podle rovnice (5).

Tabulka 1. Složení zemního plynu ruského typu [11]

Komponenta	Koncentrace [% obj.]
metan	96,874
etan	1,698
propan	0,383
n-butan	0,059
i-butan	0,063
n-pentan	0,008
i-pentan	0,011
n-hexan	0,005
CO ₂	0,183
dusík	0,716

Vypočítané hodnoty horní a dolní meze výbušnosti potom jsou:

- horní mez výbušnosti: 15,003 [% obj.],
- dolní mez výbušnosti: 4,892 [% obj.].

Literatura [12] uvádí meze výbušnosti při tlaku 101 325 Pa a teplotě 20 °C:

- horní mez výbušnosti: 15 [% obj.],
- dolní mez výbušnosti: 5 [% obj.].

I zde lze konstatovat, že z presentovaných výsledků výpočtů vyplývá, že námi zvolený postup výpočtů má dostatečnou přesnost pro uplatnění v technologické praxi.

3.3.2 V závislosti na absolutním tlaku

Podle rovnic (6) a (7) byla vypočítána závislost horní a dolní meze výbušnosti na absolutním tlaku. Výsledky výpočtů jsou zobrazeny na obrázcích 5 a 6.

Pro průběhy horní a dolní meze výbušnosti směsi vzduchu a ruského zemního plynu v závislosti na absolutním tlaku byly regresí odvozeny rovnice křivek pro výpočet mezí výbušností za zvýšeného tlaku.

Dolní mez výbušnosti:

$$L_{dp} = -0,3038 \cdot \ln P + 4,1822 \quad (12)$$

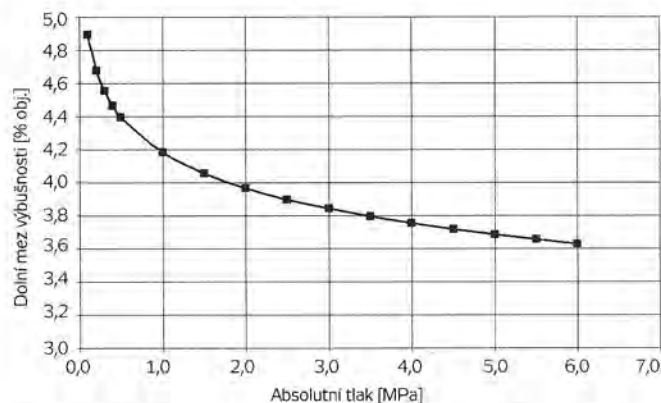
Horní mez výbušnosti:

$$L_{hp} = 8,9465 \cdot \ln P + 35,579 \quad (13)$$

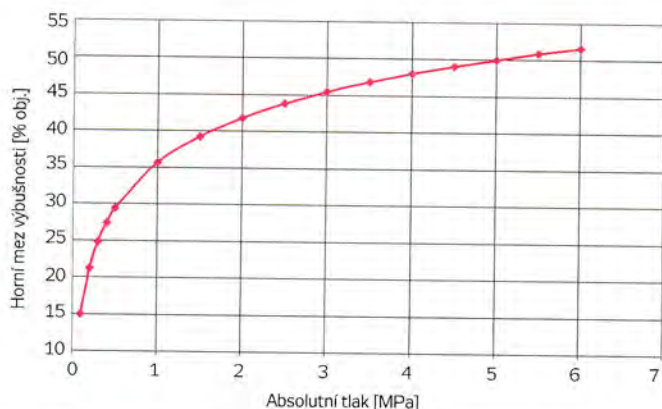
4. Závěr

Vypočtené hodnoty mezí výbušnosti pro jednotlivé reprezentanty reálné vytlačovaných plynů a kapalin ve směsi se vzduchem na bázi dusíku a jejich závislost na tlaku umožňuje operativně pro každý případ procesu vytlačování efektivně rozhodnout o potřebné koncentraci inertizační směsi. Bylo potvrzeno, že lze bezpečně pracovat i s vyššími tlaky směsí hořlavých par a plynů a inertizační směsi s maximálním obsahem kyslíku 10 % obj., jak je považováno v [1]. Výsledky výpočtů mezí výbušnosti využívající modelového složení jednotlivých uvažovaných médií a používající zjednodušující logaritmický vztah [7] závislosti mezí výbušnosti na tlaku potvrzují, že v sledovaném rozmezí tlaků dává model hodnoty ve velmi těsné shodě s daty [10] a případné odchylky jsou vesměs na straně bezpečnosti.

Výsledky výpočtů mezí výbušnosti v prostředí inertizační směsi na bázi dusíku za podmínek sledované inertizace byly laboratorně ověřeny za normálního tlaku a teploty. Problematika tlaků vyšších je předmětem současných prací, realizovaných



Obr. 5. Závislost dolní meze výbušnosti ruského zemního plynu na absolutním tlaku



Obr. 6. Závislost horní meze výbušnosti ruského zemního plynu na absolutním tlaku

v netradičním uspořádání experimentálního systému. Souhrnné poznatky budou součástí dalšího sdělení.

Literatura

- [1] ОАО АК Транснефть Правила освобождения от нефти при выводе из эксплуатации и консервации магистральных нефтепроводов (2009)
- [2] Jones, G.: Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operations. Chem. Rev. 1938, 22 (1), 1–26
- [3] Tiggelen, A.: Oxydations et combustions; Technip: Paris, 1968.
- [4] Branan, C.: Rules of thumb for chemical engineers; Gulf Professional Publishing: Houston, 2002
- [5] Green, D.; Perry, R.: Perry's chemical engineers' handbook; McGraw-Hill Companies: New York, 2008
- [6] ČSN 38 6405/Z1. Plynová zařízení – Zásady v provozu. Praha: Český normalizační institut, 1999
- [7] Zabetakis, M. G.: Flammability characteristics of combustible gases and vapors; U.S. Dept. of the interior, Bureau of Mines: Washington, 1965
- [8] Fire and Explosion Hazards at Temperature and Pressure Extremes, Chem. Eng. Extreme Cond. Proc. Symposium; Zabetakis, M. G., Ed.; 1965
- [9] GASOLINE, NATURAL. MSDS – Material Safety Data Sheets. MDL Information Systems, Inc., 2014
- [10] DIESEL, FUEL. MSDS – Material Safety Data Sheets. MDL Information Systems, Inc., 2014
- [11] Protokol průměrných hodnot jakostních znaků zemního plynu na předávacích stanicích mezi NET4GAS, s. r. o. a PPD, leden 2014. Protokol průměrných hodnot jakostních znaků zemního plynu <http://www.ppdistribuce.cz/sites/default/files/24/jakostni-znaky-zp-2014-01.pdf> (staženo 24. února, 2014)
- [12] NATURAL GAS. MSDS – Material Safety Data Sheets. MDL Information Systems, Inc., 2014

Poděkování:

Práce byla realizovaná s podporou, kterou autoři obdrželi v rámci Operačního programu podnikání a inovace projektu č. 4.1 IN04/944 „Technologický řetězec pro přípravu tlakové plyné směsi pro inertizaci potrubí“, podpořeného prostřednictvím programu OPPI z Evropských fondů rozvoje.

Lektorovali: Dr. Ing. Libor Čapla, Ing. Daniel Tenkrát, Ph.D.

Summary:

Petr Buryan, Tomáš Hlinčík, Petr Crha:

Explosive Limits for Purging Pipelines Carrying Flammable Substances Using Gas Mixtures

Mathematic modelling of mixtures of vapours of certain flammable liquids and gases with air, under pressures of up to 6 MPa, together with the conditions in the mixtures so formed, proves that when using inert gas mixtures with a maximum oxygen content of 10 % vol., produced by recently developed mobile membrane separators, the concentrations of the flammable substances will be outside explosive limits even under higher pressures. This helps to considerably enhance safety at work in operations involving the displacement of flammable vapours and gases from pipelines, for example, in displacement purging of gas pipelines.



Prof. Ing. Petr Buryan, DrSc. (*1947)

Absolvoval Fakultu technologie paliv a vody VŠCHT v Praze. V r. 1990 získal doktorát věd v oboru Chemického a energetického zpracování paliv, v r. 1993 byl jmenován profesorem. Do r. 2007 vedl Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší. Nyní se zabývá mj. environmentálními technologiemi v oblasti plynárenství.



Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D. (*1984)

Vystudoval FTOP VŠCHT Praha, kde od roku 2009 působí v Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší. Podílí se na výuce předmětů Základy zpracování uhlí a plynu, Přprava a distribuce zemního plynu a Produktovody a energovody. Mezi jeho hlavní výzkumné aktivity patří plynárenské technologie a alternativní plyná paliva.



Ing. Petr Crha, CSc. (*1953)

Absolvoval Fakultu technologie paliv a vody VŠCHT v Praze. Od roku 1976 pracoval v Transgasu a následně v Plynoprojektu Praha. Od roku 1995 působil jako výrobní ředitel ve společnosti Český plynárenský servis, s. r. o. V roce 1999 nastoupil jako generální ředitel do společnosti CEPS a. s. Externě působí na VŠCHT v Praze.

Prediction of Flammability Limits for Gases from the Decontamination Evaporation–Condensation Process of Oil Sludge

T. Hlincik¹ · P. Buryan¹ · Š. Buryan²

Received: 24 August 2016 / Accepted: 11 April 2017 / Published online: 25 April 2017
© King Fahd University of Petroleum & Minerals 2017

Abstract In this paper, we focus on deriving mathematical description of flammability limits of gases released in the evaporation–condensation technological process during oil sludge decontamination. We have derived new relations that enable to express simultaneously dependence of both upper and lower flammability limits on gas temperature and reduced gas pressure. We also show that displaying the dependence of both limits in the form of 3D diagrams helps to clarify the determination of the undesirable technological conditions in situations where exhaustion of released flammable and toxic gases plays a significant role. Our representation makes it possible to quickly locate possible critical states in the construction designs, during apparatus selections, during induction of inertisation gas mixture, in the events of its failure, and also during selection of volume and composition of such gases.

Keywords Oil sludge · Flammability limit · Decontamination

1 Introduction

Large volumes of oil sludge are usually created during oil storage, transport, processing in refineries, oil recycling, etc. Significant amount of sludge is also formed during various accidents in extraction equipment, oil pipelines, oil-product

pipelines and tankers. Regardless of its origin, this sludge must be subsequently removed.

Various (thermal, mechanical, biological and chemical) methods of sludge disposal are currently applied—either ex situ or in situ. Since each of them has its specifics and advantages, they are often combined in practice [1]. Frequent methods include various thermal processes [2–6], but also gasification under high pressure [7], solidification or diverse biological remediation methods [8–11]. Unfortunately, none of the listed contents considers relations between the flammability of suck-off air mass under applied pressure and temperature.

This work focuses on thermal evaporation technique. It aims at maximum separation of solid and liquid substance using the evaporation–condensation process and includes controlled evaporation of sludge substances under reduced pressure. This is done in reactors that horizontally mix oil sludge at temperatures up to 350 °C, e.g. up to the temperature of possible commencing pyrolysis of organically substances included in the liquidated sludge. Results of the process are apart the gas and distillate also solid products without significant amount of hydrocarbon liquid substances, which are subsequently treated by the solidification method to prevent the release of undesirable components from the final product into the environment. The system is suitable for sludge and wastes containing, apart from oil products, also mercury and sometimes other heavy metals, high-molecular toxic substances, etc. Advantages of this technology are among others: reduction of volume of the solid substance to necessary minimum, separation of liquids and solid substances, effective use of heat for drying, possibility of recycling, energetic use of by-products, reduced escape of gas and liquid pollutants into the surrounding environment, etc.

Pressure decrease during the evaporation on one side reduces the economic costs connected with the heating

✉ P. Buryan
buryan.petr@seznam.cz

¹ Department of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czechia

² Department of World Economy, University of Economics, Prague, W. Churchill Sq. 4, 130 67 Prague 3, Czechia



evaporated matrices and puts down environmental pollution connected with release of the gaseous and liquid components, but on the other side brings significant increase of the danger of air suction into the exhausted evaporated mixtures and with that also danger of explosion. Therefore, the inertisation of some part of the process or encore of the gaseous inert decreasing the content of the aerial oxygen under the lower flammability of the sucked substance limit is desirable [12, 13].

A non-negligible product of this technology is gas that contains, besides hydrogen, carbon oxides and combustible gaseous components, also toxic sulphurous compounds, especially in the cases when sulphuric acid has been applied in refining processes. Safe removal of these gaseous components from evaporation and their processing are significantly influenced by their explosiveness [14, 15]. Issue of potential explosions is affecting the entire technology as well as the individual parts due to overall technology interconnection.

2 Flammability Limits

The calculation of gas flammability limits is essential for assessing the safety of the entire technology. Flammability limits under normal pressure (101.325 kPa) and common temperature (0–25 °C) have been thoroughly described in [16, 17]. Unfortunately, these data are insufficient when flammable gases are used under different operational conditions, where in the most of the cases are higher pressures, lower pressures or higher temperature. Also, specialised literature deals mostly with either pure substances or simple mixtures. Use of more complex gas mixtures, such as pyrolysis gas or syngas from biomass, which contain a high number of substances including even inert gases, has been considered just recently. Similar problem in the calculation of flammability limits to that of these more complex mixtures occurs in the treatment of remediation gases during the thermodesorption of diverse materials, in most cases earths, despite the fact that these gases have a similar composition to pyrolysis gases.

High amount of flammable gas is produced during remediation thermodesorption of sludge and earths from the pits in which petrochemical wastes are deposited. This occurs when the contaminated matrix is indirectly heated during decontamination. Resulting gases contain among others carbon monoxide, hydrogen, methane, ethane, ethylene, *n*-propane, *n*-propene, hydrogen sulphide, methane mercaptan, carbonyl sulphide, thiols, etc.

Since these gaseous components are sucked off on purpose for the subsequent cooling, thermodestruction and desulphurisation, there is a real danger of the creation of a potential volatile atmosphere in various parts of the technology caused by possible additional air suction. In order to be able to

propose the corresponding measures and control the actual technology, for instance by regulating the amount of the solid sludge containing the air fed into the continuously exhausted reactor with possible air suction, it is thus necessary to determine the flammability limits of the gaseous mixture being released.

Their assessment and mainly the range of the upper and lower flammability limits should also be used for the development of the corresponding safety measures, for example for the determination of the safety values of residual gas concentrations in pipelines and in technological apparatuses during their repairs, in particular in those cases where different temperatures and various possibilities of explosion initiation may reasonably be expected.

When determining potential threat to the staff and technological devices including their surroundings, it is necessary to take into account not only the amount, composition and the ratio of the gas and air volume in the system concerned. It is important to consider also other issues like the temperature, the dynamics of the processes involved, the place of the possible release, vacuum and the method of protection against air leakage, location in the technological whole, deconstruction of the impermeability of the device by corrosive effect releasing components, variety of decontaminated material often connected with the previous long-term dump, the weight of the equipment in danger, variety of the construct metallic materials, the total volume of the potentially explosive mixture, the possible uncontrolled release, the presence of ignition sources, technological failures, emergency relief, etc.

2.1 Flammability Limit Calculation

Combustion is a relatively complicated physical–chemical process comprising mainly exothermic reactions, which take place in the corresponding reaction zone. Its prerequisites include the presence of combustible, oxidant, ignition source and ignition method. Fire is specific combustion type, which is based on the burning of combustible substances involving exchange of matter with the surroundings. On the other hand, explosion is a physical–chemical (in some cases only physical) process closely connected with the release of energy, sometimes light, without exchange of matter with the surroundings.

Flammability limits define the composition of the mixture of flammable gas and air (oxygen) that burns when heated to ignition temperature in any part of the mixture.

The lower flammability limit $FL_{(L)}$ is the lowest volume concentration of a gas in mixture with air (oxygen) which, when heated to ignition temperature, is capable of ignition leading to spontaneous combustion and flame propagation.

The upper flammability limit $FL_{(U)}$ is the highest volume concentration of gas in mixture with air (oxygen) which is



still capable of ignition leading to spontaneous flame propagation.

For volumes below the lower flammability limit and above the upper flammability limit, the flame does not spontaneously propagate in the mixture, i.e. desorption gas cannot be ignited in these areas. Flammability limit values are listed in vol% of the flammable component in the mixture with air and depend on pressure and temperature, in some cases partially also on the geometric arrangement of the space in which the mixture concerned is burnt [17].

Flammability limits for the studied gas from the thermal degasification of sludges may be mathematically determined from the known composition of the gas and the tabulated values of the flammability limits of the pure components comprising it.

Basic equation for this calculation of flammability limits of gas mixtures that contain non-flammable gaseous components in the air is the following [16]:

$$FL_{(L,U)} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{FL_{i(L,U)}} + \frac{m}{100}} \quad (1)$$

where $FL_{(L,U)}$ are the lower and upper flammability limits of the gas (vol%, 101.325 kPa, 0 °C), C_i is the volume concentration of individual flammable components (vol%), $FL_{i(L,U)}$ is the tabulated value for the lower and upper flammability limits for the component i (vol%, 101.325 kPa, 0 °C) and m is the sum of the concentrations of the non-flammable components of the gas (vol%, 101.325 kPa, 0 °C).

The upper flammability limit FL_U or the lower flammability limit FL_L of flammable gases in a mixture with air or oxygen (vol% of the flammable gas) under normal pressure may be calculated using the following equation [17]:

$$FL_{(L,U)} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{FL_{i(L,U)}}} \quad (2)$$

It is evident that values calculated according to Eq. (2) are rather approximate and should be verified experimentally in technological practice.

Under expected operational conditions, where gas temperature during potential failure may exceed even 350 °C, the effect of temperature on flammability limits may be significant for changes in the range of FL_L and FL_U . The flammability limits at increased temperature may be calculated using the relations adapted for SI system of units:

$$FL_{L(t)} = FL_{L(25)} - \frac{3.1401}{NHC} (t - 25), \quad (3)$$

$$FL_{U(t)} = FL_{U(25)} - \frac{3.1401}{NHC} (t - 25), \quad (4)$$

where $FL_{L(t)}$ and $FL_{U(t)}$ are the lower and upper flammability limits, respectively, at the given temperature (%vol,

101.325 kPa), $FL_{L(25)}$ and $FL_{U(25)}$ are the lower and upper flammability limits, respectively, at a temperature of 25 °C (vol%, 101.325 kPa), NHC is the net heat of combustion (kJ/mol), t is the temperature of the gas (°C).

Upper and lower flammability limits in dependence on the absolute pressure can be calculated separately according to the following equations:

$$FL_{L(p)} = FL_L - 0.71(\log P + 1) \quad (5)$$

$$FL_{U(p)} = FL_U + 20.6(\log P + 1) \quad (6)$$

where $FL_{L(p)}$ and $FL_{U(p)}$ are the lower and upper flammability limits, respectively, at the given absolute pressure (vol%) and P is the absolute pressure (MPa).

3 Model Gases for Flammability Limit Calculation

Three model gases were prepared for objectives of our work based on experience and laboratory findings obtained during the sludge evaporation. These three model gases approximate gas sucked from the evaporation–condensation technology where the temperature in the rotary reactor is ca 350 °C (400 °C on the heated wall of the reactor) and the pressure reaches up to 50 kPa in various parts of the technology. The pressure will be changed depending on the thermodynamic resistance of the exhausted atmosphere, because the vacuum pump is installed behind the terminal cooler in front of thermodestruction unit.

This composition respected among others also gradual decrease in the capture of volatilising hydrocarbons during the gradual cooling of the exhausted gas. Model substance used for the highest boiling hydrocarbon mixture exhausted was diesel fuel (DF) with the molecular formula $C_{12}H_{23}$. Its $FL_{L(t)}$ and $FL_{U(t)}$ parameters were taken from [18]. Model gas containing 10 vol% of diesel fuel represented here the gas exiting the reactor. Gas containing 1 vol% of diesel fuel and without the presence of diesel fuel sampled in and behind the coolers (freezing units). The decrease of concentration of diesel fuel is related to the increase of concentration hydrogen and other, especially gaseous components.

Table 1 shows composition of particular model gases for which detailed calculations concerning dependence of their flammability limits on pressure and temperature were performed in this work.

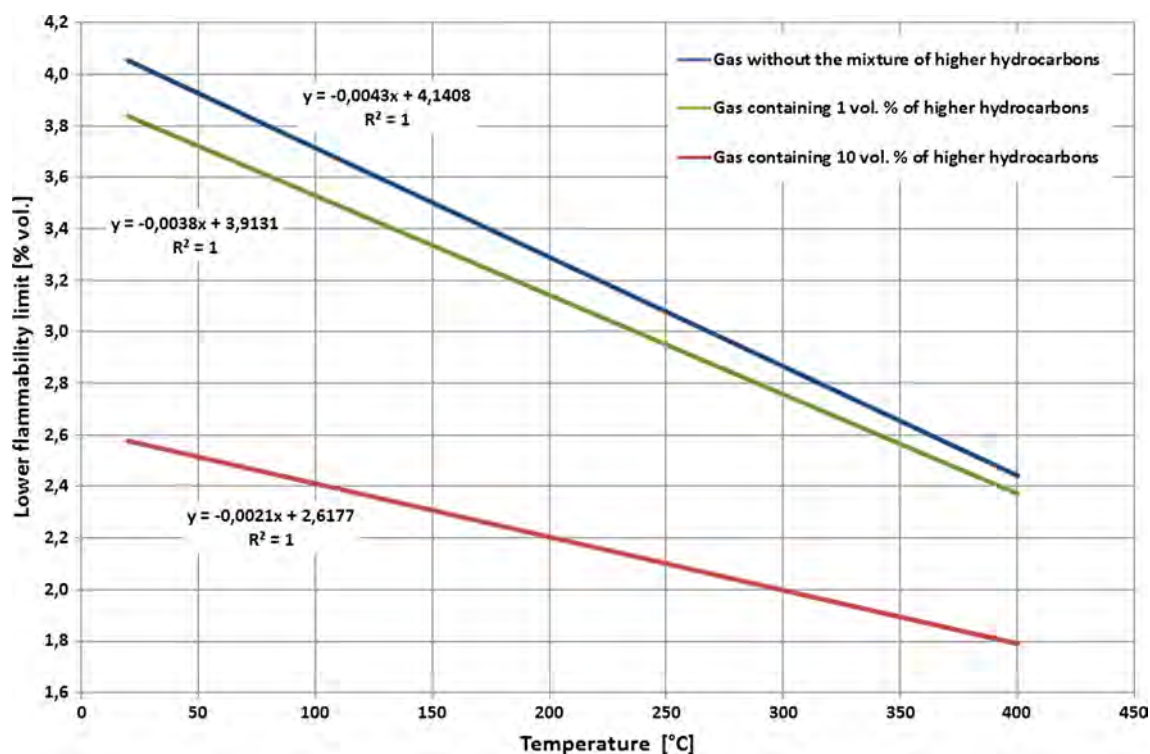
3.1 Influence of Temperature on the Flammability Limits of the Model Gases

Influence of temperature on the upper and lower flammability limits of the model gases in the area of temperature up to 400 °C, studied by means of Eqs. (3) and (4), is graphically represented in Figs. 1 and 2.



Table 1 The composition of model gases—vol% (0 °C; 101.325 Pa)

Components	Content (vol%)		
	Gas without the mixture of higher hydrocarbons	Gas containing 1 vol% of higher hydrocarbons	Gas containing 10 vol% of higher hydrocarbons
Carbon dioxide	8.30	8.22	7.47
Hydrogen	47.73	47.27	42.97
Carbon monoxide	2.80	2.78	2.52
Methane	15.19	15.50	13.68
Ethane	5.00	4.96	4.50
Ethene	2.70	2.50	1.86
<i>n</i> -Propane	2.84	2.82	2.56
<i>n</i> -Propene	3.50	3.30	2.75
<i>n</i> -Butane	1.60	1.58	1.44
<i>n</i> -Butene	2.69	2.67	2.42
Hydrogen sulphide	6.48	6.42	5.84
Methanthiol	1.70	1.68	1.53
Dimethyl sulphide	0.50	0.50	0.45
Diesel fuel	–	1.00	10.00

**Fig. 1** Dependency of the lower flammability limit on temperature 400 °C

Our learning from the work shows that when the model gas which does not contain the model mixture of higher-boiling hydrocarbons is heated to 350 °C, its lower flammability limit is reduced from ca 4 vol% in the air at normal temperature to ca 2.65 vol%. On the other hand, the heating to 350 °C increases the upper limit from the concentration of 27.4 vol% in the air at normal temperature to 28.8 vol%. For model gas

with 10 vol% higher-boiling hydrocarbons representing the gas exhausted from reactor, the lower limit decreases when heating to 350 °C from the normal temperature from 2.6 to 1.9 vol% and the upper limit increases from ca 20 to 21 vol%. This shows that removal of the higher-boiling hydrocarbons decreases the lower flammability limit by 1.4 vol% and upper limit by 1.4 vol%.



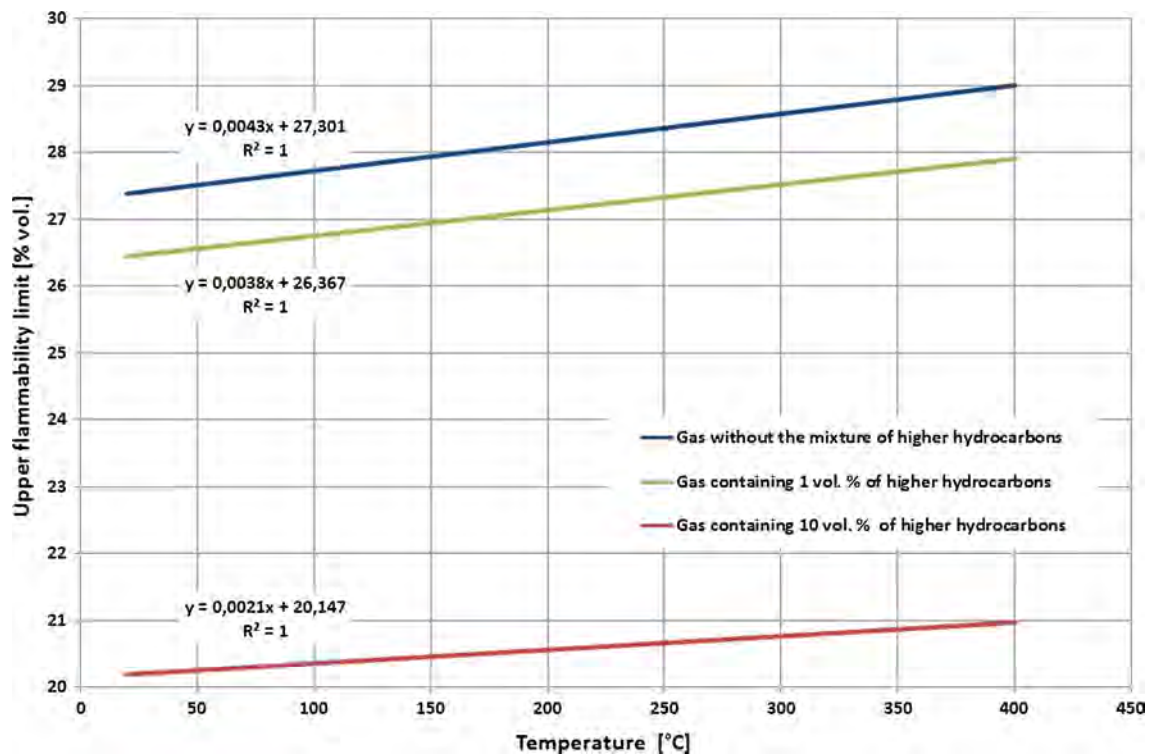


Fig. 2 Dependency of the upper flammability limit on temperature 400 °C

Dependences shown in Figs. 1 and 2 further indicate the linear dependence of both variables monitored on temperature in the studied range of 20–400 °C, which will be used in the condensation–evaporation technology.

Presence and increased concentration of the model mixture of higher-boiling hydrocarbons decreases the lower limit with increasing temperature. On the contrary, in the same conditions the upper flammability limit rises, which means that the range of these points increases with the growing concentration of these substances.

It is hence necessary to bear in mind that these limits will have to be monitored in the device in question specifically for individual technological places.

3.2 Influence of the Reduced Pressure on the Flammability Limits of Model Gases

The influence of the reduced pressure on the upper and lower flammability limits of the model gas at normal temperature determined by means of Eqs. (5) and (6) is shown in Figs. 3 and 4.

The dependences show that reduction of pressure to 50 kPa in the case of the model gas not containing higher-boiling hydrocarbons increases the lower flammability limit from ca 4.0 vol% in the air to ca 4.3 vol% and, on the other hand,

decreases the upper flammability limit from the concentration of 27.4 vol% in the air to 21.3 vol%.

Similar trend like in the influence of the rising temperature on the increase of the concentration of the mixture of higher-boiling hydrocarbons was also recorded in the influence of the reduced pressure. It is clear from the presented data that the increase of concentration of higher-boiling hydrocarbons by 10 vol% decreases the lower flammability limit ca by 0.21% and it increases the upper flammability limit by 6.20 vol%.

3.3 Influence of Reduced Pressure and Temperature on the Flammability Limits of Model Gases

As a result of our experiments, we derived new Eqs. (7) and (8) to describe the effect of both temperature and reduced pressure on the lower and upper flammability limits of model gases released from decontaminated sludge. The equations were derived by re-combination of Eqs. (1–6) and newly linked with the units conversion to SI system of units.

$$FL_{L(t,p)} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{FL_{i(L)}}} - 0.71(\log P + 1) - \frac{3.1401}{NHC}(t - 25), \quad (7)$$



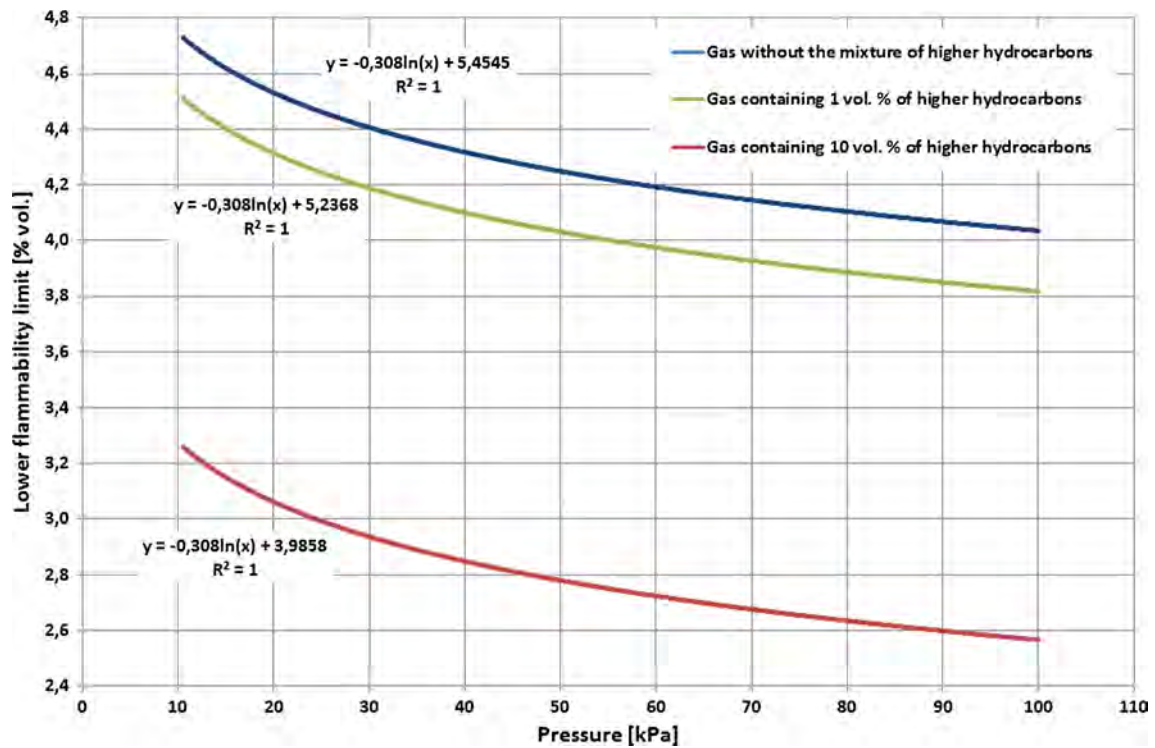


Fig. 3 Dependency of the lower flammability limit on the reduced pressure

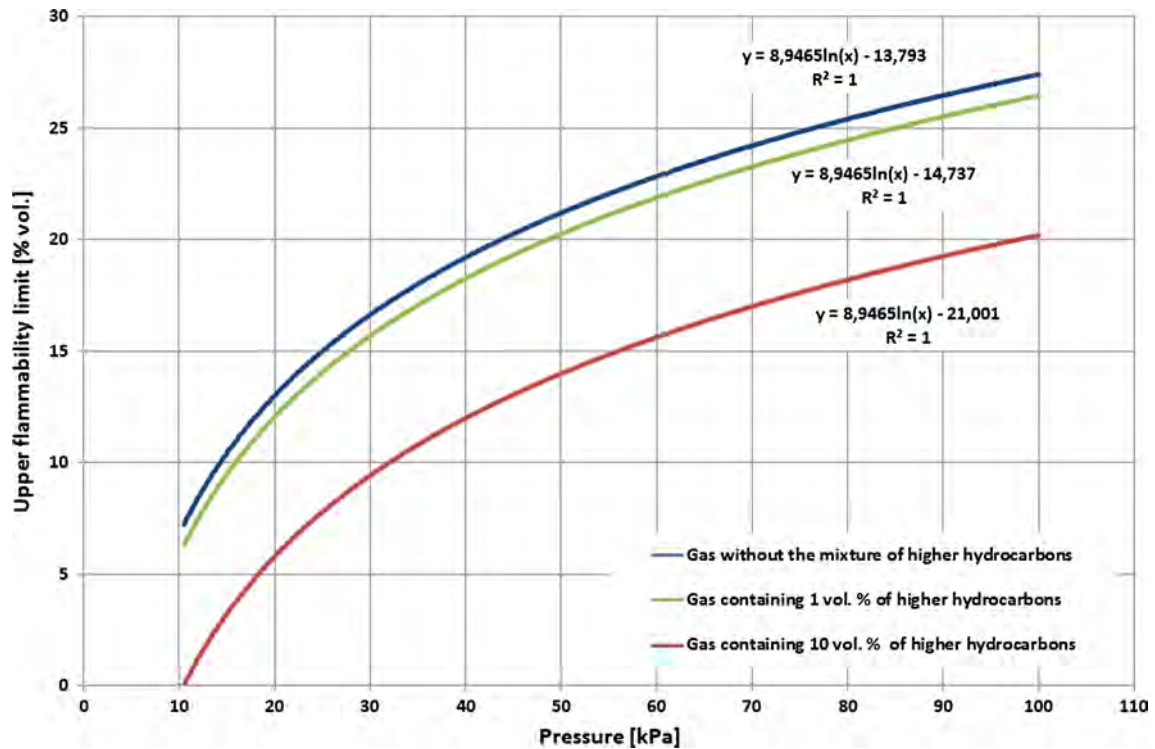


Fig. 4 Dependency of the upper flammability limit on the reduced pressure

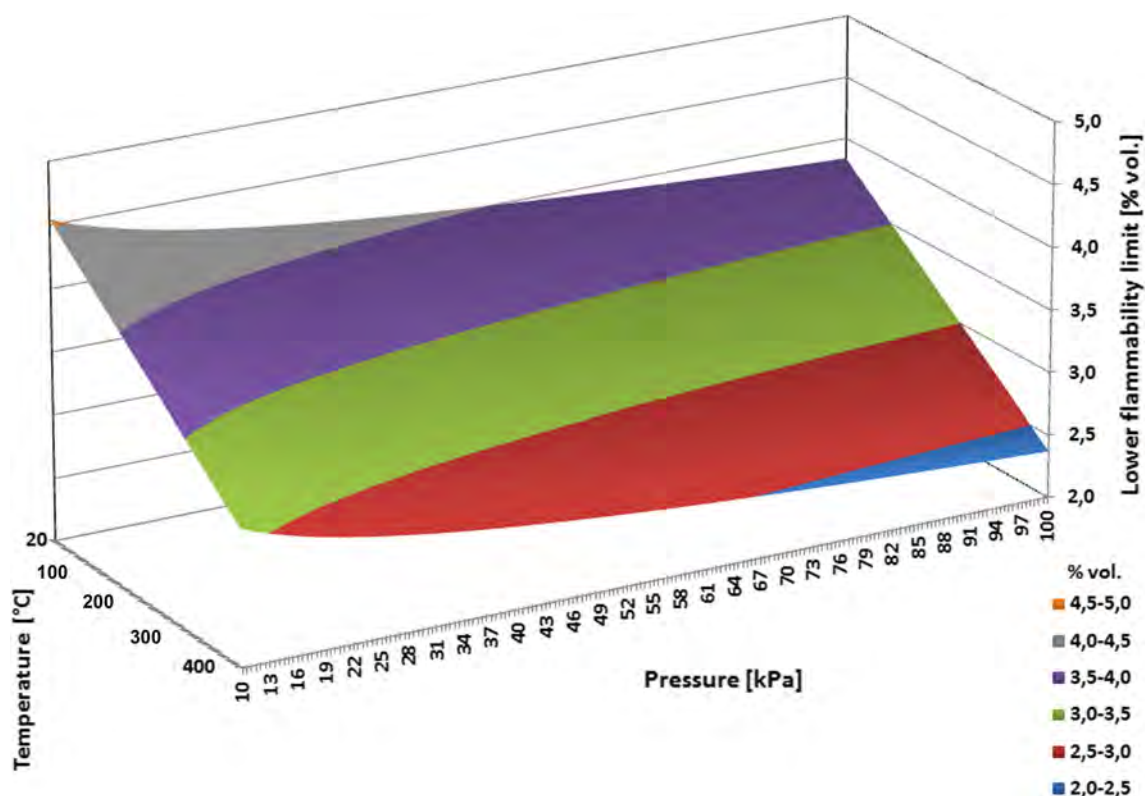


Fig. 5 Dependency of lower flammability limit on temperature and reduced pressure

$$FL_{U(t,p)} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{FL_{i(U)}}} + 20.6 (\log P + 1) + \frac{3.1401^{(7)}}{NHC} (t - 25). \quad (8)$$

Examples of the calculated lower and upper flammability limits for the gas being already released from higher-boiling hydrocarbons, i.e. for the gas behind coolers, are graphically represented in the form of a 3D diagram in Figs. 5 and 6. These depictions enable to define the safety limits of individual parts of the evaporation technology more complexly in the order in which these parts are used—i.e. reactor input, reactor output, coolers with the connected continuous exhaust.

Equations (7) and (8) were drafted out for calculation of the influence of the temperature and pressure on the upper and lower flammability limit of the combustible gases in the future model device projected for capacity of 10 tons of sludge per hour. Their graphical interpretation is shown in Figs. 5 and 6. The calculations were performed for model gas without content of higher hydrocarbons, i.e. for the part of the technology behind the coolers of the gas exhausted from the reactor. Based on these figures, it is very quickly possible to determine the change of lower, respectively higher flamma-

bility limit in the existing change of temperature and pressure without making calculations. Various colours were used on the figures for different intervals of lower, respectively upper, flammability limits.

An increase of the pressure by tens kPa and significant suction of hundreds litres of the air can be expected after opening of the charging the reactor connected with the input hundreds of kilograms sludge and its connection with the atmosphere. Resulting concentration wave of oxygen (air) growth would go through the entire technological complex. This process is empowered by above listed dependency changes of flammability limits.

It is obvious from described dependencies that the lower flammability limit by model gas containing 1% higher-boiling hydrocarbons would lead in case of exhausting of the gas from reactor to decrease of pressure of this gas and to change of flammability limits. If, for example, pressure of the exhausted gas was decreased to 50 kPa and, in the same moment, the temperature was decreased for example to 200 °C (assuming original temperature 350 °C), there would be an increase of the lower flammability limit with the air from 2.56 to 3.36 vol%. Upper flammability limit would, in contrary, decrease from concentration 21.71 vol% in the air to 20.94 vol%.

It has been determined that when a typical waste gas from the evaporation–condensation process of the disposal of oil



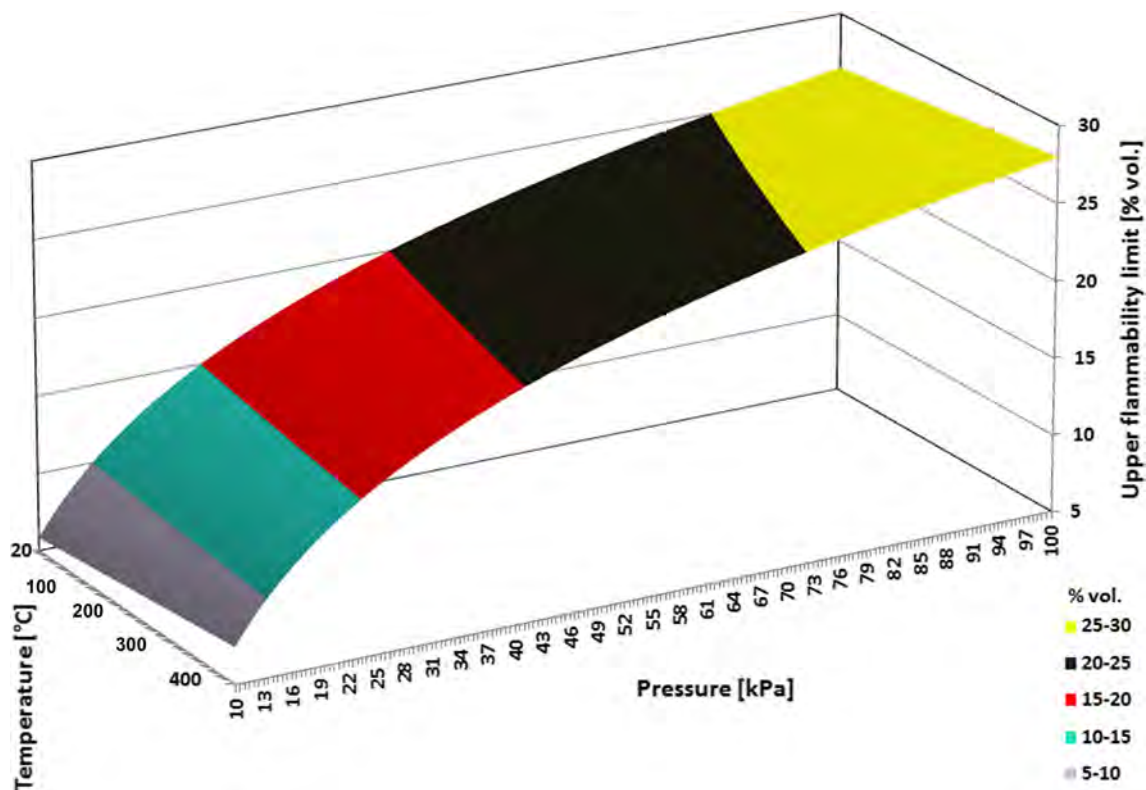


Fig. 6 Dependency of upper flammability limit on temperature and reduced pressure

sludge (which contains a significant amount of flammable gases but from which higher-boiling hydrocarbons have been removed) is indirectly heated to 350 °C under the pressure of 50 kPa, its $FL_{L(t)}$ is 2.9 vol% and $FL_{U(t)p}$ is 22.7 vol%. When the gas contains 10 vol% of higher-boiling hydrocarbon components with the molecular formula $C_{12}H_{23}$, the range of these limits significantly grows.

4 Conclusion

In this work, we have derived equations that enable to express simultaneously the dependence of the lower and upper flammability limits ($FL_{L(t,p)}$ resp. $FL_{U(t,p)}$) for gases from decontamination evaporation–condensation technological process applied in the decontamination of oil sludge during thermodynamic conditions. For this purpose, we assumed conditions that apply in real technological devices, i.e. at temperature up to 350 °C and at reduced pressure obtained by available technique in various parts of evaporation technological device. No such expression of $FL_{L(t,p)}$ and $FL_{U(t,p)}$ dependence for oil sludge evaporation technologies working with reduced pressure and gases with significant

content of hydrocarbons C_1 – C_{12} has been described in available the literature.

Simultaneous expression of $FL_{L(t,p)}$ and $FL_{U(t,p)}$ dependence on temperature and reduced pressure in the form of 3D diagrams considerably clarifies determination of the critical technological conditions in situations, where a significant role is played by the exhaustion of the flammable and toxic gases released. This representation enables location of possible undesirable states in the technological process, both in the design of the construction arrangement or in the selection of apparatuses and in the events of failure or during the induction of the inertisation gas mixture and the selection of its volume and composition.

It must be noted that when evaluating reduced pressure under real conditions, it is important to consider that this reduced pressure may depend on many factors—on the distance of exhausting device from the observed technological apparatus, on the method of dispensing sludge, on the velocity of the evaporation, on the interval from the time of dispensing etc.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge the financial support of University of Economics, Prague. The Grant Number is UEP F2 / 7/2014.

References

1. Ramaswamy, B.; Kar, D.D.; De, S.: A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *J. Environ. Manag.* **85**(1), 150–154 (2007)
2. Hu, G.; Li, J.; Zeng, G.: Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *J. Hazard. Mater.* **261**(15), 470–490 (2013)
3. Lighty, J.S.; Pershing, D.W.; Cundy, V.A.; Linz, D.G.: Characterization of thermal desorption phenomena for the cleanup of contaminated soil. *Nucl. Chem. Waste Manag.* **8**(3), 225–237 (1988)
4. Liu, J.; Jiang, X.; Zhou, L.; Han, X.; Cui, Z.: Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *J. Hazard. Mater.* **161**(2–3), 1208–1215 (2009)
5. Liu, W.; Luo, Y.; Teng, Y.; Christie, P.: Prepared bed bioremediation of oily sludge in an oilfield in northern China. *J. Hazard. Mater.* **161**(1), 479–484 (2009)
6. Ma, Z.; Gao, N.; Xie, L.; Li, A.: Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **105**, 183–190 (2014)
7. Molto, J.; Barneto, A.G.; Ariza, J.; Conesa, J.A.: Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **103**, 167–172 (2013)
8. Anthony, E.J.; Wang, J.: Pilot plant investigations of thermal remediation of tar-contaminated soil and oil-contaminated gravel. *Fuel* **85**(4), 443–450 (2006)
9. Ouyang, W.; Liu, H.; Murygina, V.; Yu, Y.; Xiu, Z.; Kalyuzhnyi, S.: Comparison of bio-augmentation and composting for remediation of oily sludge: a field-scale study in China. *Process Biochem.* **40**(12), 3763–3768 (2005)
10. Tahhan, R.A.; Abu-Ateih, R.Y.: Biodegradation of petroleum industry oily-sludge using Jordanian oil refinery contaminated soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **63**(8), 1054–1060 (2009)
11. Vasudevan, N.; Rajaram, P.: Bioremediation of oily sludge-contaminated soil. *Environ. Int.* **26**(5–6), 409–411 (2001)
12. Brenek, R.; Santarius, A.; Hudecek, V.: Decontamination of waste dumpsite of s.p. Diamo. *Acta Montan. Slov.* **19**(1), 15–21 (2014)
13. Zhu, F.; Zhang, Z.; Jiang, H.; Zhao, L.: The study of sewage sludge thermo-drying efficiency. *Proced. Environ. Sci.* **16**, 363–367 (2012)
14. Jadidi, N.; Roozbehani, B.; Saadat, A.: The most recent researches in oily sludge remediation process. *Am. J. Oil Chem. Technol.* **2**(10), 340–348 (2014)
15. Pakpahan, E.D.; Isa, M.H.; Kutty, S.R.M.; Chantara, S.; Wiriya, W.; Faye, I.: Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons emission from thermal treatment of petroleum sludge cake in the presence of different additives. *J. Sci. Ind. Res.* **71**, 430–436 (2012)
16. Branan, C.: Rules of Thumb for Chemical Engineers. Gulf Professional Publishing, Houston (2002)
17. Green, D.W.; Perry, R.H.: Perry's Chemical Engineers Handbook, 8th edn. McGraw-Hill, New York (2008)
18. Zabetakis, M.G.: Flammable Characteristic of Combustible Gases and Vapors. Department of Interior, Bureau of Mines, Washington, DC (1965)



UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

27 067(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C01B 3/02 (2006.01)
F25J 3/08 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2014-29359**
(22) Přihlášeno: **21.03.2014**
(47) Zapsáno: **16.06.2014**

(73) Majitel:
Vysoká škola chemicko- technologická v Praze,
Praha - Dejvice, CZ

(72) Původce:
Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D., Stráž pod Ralskem, CZ
Ing. Daniel Tenkrát, Ph.D., Praha, CZ

(54) Název užitého vzoru:
**Materiál pro odstraňování zbytkové
koncentrace kyslíku z vodíku**

CZ 27067 U1

Materiál pro odstraňování zbytkové koncentrace kyslíku z vodíkuOblast techniky

Technické řešení se týká problematiky čištění vodíku vyrobeného elektrolýzou od kyslíku za použití speciálního materiálu na bázi mědi.

5 Dosavadní stav

Elektrolytické štěpení vody představuje snadnou výrobu vodíku. Jedná se o konverzi elektrické energie na energii chemickou ve formě vodíku a vedlejšího produktu kyslíku. Jakákoliv elektrolýza vody produkuje velmi čistý vodík, který ovšem obsahuje kolísavé množství kyslíku. Pro potřeby technologického využití vodíku je v některých případech potřeba vysoká čistota. Z toho
10 důvodu je třeba z vodíku vyrobeného elektrolýzou odstranit koncentrace kyslíku.

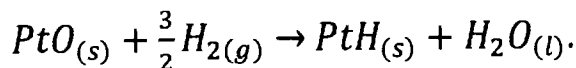
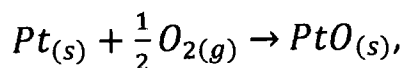
Přítomnost kyslíku ve vodíku může také ovlivnit jeho bezpečnostní parametry. Horní a dolní mez výbušnosti je v prostředí vzduchu - dolní mez výbušnosti 4 % obj. až horní mez výbušnosti 75 % obj., v prostředí kyslíku - dolní mez výbušnosti 4 % obj. až horní mez výbušnosti 95 % obj.

15 K odstraňování kyslíku z vodíku se využívají různé čistící technologie, pracující zejména na principu kinetické separace - adsorpce např. použití uhlíkatých molekulových sít, zeolitů, ne za pomoci vzácných kovů (platiny a palladia) a komplexů na bázi kobaltu.

Při použití uhlíkatých molekulových sít se využívá adsorpčního procesu tzv. PSA (pressure swing adsorption). Tato adsorpčně - desorpční metoda pracuje s rozdílnými tlaky mezi jednotlivými fázemi procesu. Použití této metody vyžaduje použití vstupního plynu za vyššího tlaku tak
20 aby mohla proběhnout adsorpce za dostatečné účinnosti.

Syntetické zeolity typu NaA (4A) je možné použít při čištění velmi malých objemů vodíku. Při tomto procesu se opět využívá procesu PSA a je tedy potřeba opět zvýšeného tlaku vstupního plynu. Nevýhodou jejich použití je vysoká cena, která je příčinou vysokých provozních nákladů čistící technologie.

25 Při použití vzácných kovů na bázi platiny nebo paladia probíhá reakce za velmi nízkého tlaku, ale za vyšší teploty (až 400 °C). Použití těchto materiálů vyžaduje také velké investiční náklady v porovnání s předešlými metodami. Reakce probíhá podle rovnic:

Podstata technického řešení

30 Uvedené nedostatky odstraňuje materiál na bázi mědi. Tento materiál může pracovat v kombinaci s vhodnými sorbenty a je tedy možné z vyrobeného vodíku odstranit nejen nečistoty kyslíku, ale zároveň např. i vlhkost, která se ve vyrobeném vodíku z elektrolýzy také vyskytuje.

Materiál na bázi mědi pro odstranění zbytkové koncentrace kyslíku lze použít ve dvou formách:

1. Pokovená alunina mědí metodou vakuového napařování (měrný povrch nad 100 m²/g) a složením min. 13 % hmotn. Cu.
35

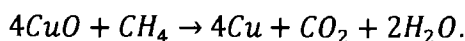
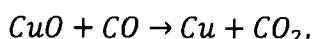
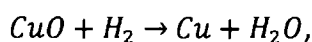
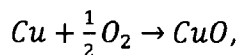
2. Sintrované měděné špony (měrný povrch > 0,05 m²/g; porozita 20 až 250 μm).

Pro zajištění maximální účinnosti odstraňování nízkých koncentrací kyslíku je třeba použít materiál s maximálním povrchem, viz výše.

Vlivem chemické reakce kyslíku s mědí dojde k vytvoření oxidu měďnatého, který dále reaguje s vodíkem za vzniku vody. Při této reakci dochází k regeneraci samotné mědi, která může opět reagovat s kyslíkem až do úplného vyčištění.

- 5 Výhoda použití tohoto materiálu je jeho použití i pro odstranění jiných nečistot, které mohou být ve vodíku obsaženy z výroby využívající jiné technologické postupy např. parním reformingem, parciální oxidací, zplyňováním uhlí nebo autotermní štěpení. Jedná se o nečistoty oxidu uhelnatého, popř. methanu (i vyšších uhlovodíků).

Reakční mechanismus mědi s jednotlivými nečistotami probíhá podle rovnic:



- 10 Použitím materiálu na bázi mědi se dosáhne podstatného zvýšení účinnosti odstranění (chemické konverzi) kyslíku vůči běžně používaným adsorpčním materiálům.

Použití výše uvedených materiálů zpravidla nevyžaduje pro svůj provoz zdroj energie. Z důvodu exotermního charakteru reakcí je ovšem nezbytné reakční vrstvu ochlazovat v případě použití pro odstraňování zvýšených koncentrací kyslíku.

- 15 Čistící proces používající výše uvedený materiál na bázi mědi vykazuje ve srovnání s procesy používající běžné adsorbenty nižší investiční i provozní náklady, k čemuž přispívá i fakt, že se materiál v průběhu procesu regeneruje a odpadá tedy nutnost vypracovávat technologický proces pro regeneraci, jako se používá u technologií používající běžné adsorpční materiály.

- 20 Materiály 1. a 2. typu byly použity v laboratorním měřítku pro odstranění zbytkových koncentrací kyslíku z vodíku. Testovány byly plyny s koncentrací kyslíku ve vodíku přibližně 15,150 a 1500 mg/m³. Měřená výstupní koncentrace kyslíku po průchodu čištěného plynu ložem z materiálu na bázi mědi plynu byla <1 mg/m³, tj. pod mezí stanovitelnosti použitým analyzátozem. Testy byly provedeny při teplotě 20 °C a tlaku plynu 0,4 až 1,4 MPa.

Průmyslová využitelnost

- 25 Materiál na bázi mědi lze aplikovat např. při čištění malých a středních objemů vodíku vyráběného elektrolýzou (do 1000 m³/hod) od stopových koncentrací kyslíku.

- 30 Další použití tohoto materiálu může být dočištění vodíku vyráběného jinými technologickými postupy, např. parním reformingem, parciální oxidací, zplyňováním uhlí nebo autotermní štěpení. Tyto typy výrob se vyznačují nečistotami, jako jsou oxid uhelnatý, methan nebo jinými uhlovodíky, které lze pomocí tohoto materiálu konvertovat podle výše uvedených chemických rovnic.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

- 35 1. Materiál na bázi mědi pro odstraňování kyslíku z vodíku, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje ve svém složení pouze čistou měď ve formě sintrovaných měděných špon a to s měrným povrchem > 0,05 m²/g a porozitou od 20 do 250 μm.

S15 (4)

CZ 27067 U1

2. Materiál na bázi mědi pro odstraňování kyslíku z vodíku, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje ve svém složení min 13 % hmotn. mědi nanesené na alumině metodou vakuového napařování.

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2014-171
(22) Přihlášeno: 21.03.2014
(40) Zveřejněno: 30.09.2015
(Věstník č. 39/2015)
(47) Uděleno: 23.03.2016
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 04.05.2016
(Věstník č. 18/2016)

(11) Číslo dokumentu:

305 917

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/04 (2006.01)
C01B 3/58 (2006.01)

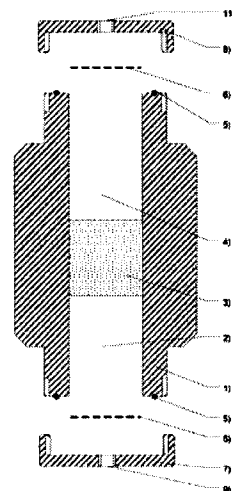
(56) Relevantní dokumenty:
Bičáková O., Straka P. "Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 16, August 2012, Pages 11563–11578, on-line 17.6.2012.
US 5446232 A; US 5219819 A; EP 1101251 A; US 5637544 A; GB 944207 A.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko - technologická v Praze,
Praha 6 - Dejvice, CZ

(72) Původce:
Ing. Daniel Tenkrát, Ph.D., Praha 9, CZ
Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D., Stráž pod Ralskem, CZ

(54) Název vynálezu:
**Pasivní kombinovaný adsorbér pro čištění
vodíku z elektrolýzy vody**

(57) Anotace:
Pasivní kombinovaný adsorbér pro odstranění vodní páry a nízkých koncentrací kyslíku z vodíku vyrobeného elektrolýzou vody zahrnuje tělo adsorbéru (1), spodní odnímatelné víko (7) a horní odnímatelné víko (8), přičemž ve spodním odnímatelném víku (7) je uspořádán vstup čištěného vodíku, dále navazuje tělo adsorbéru (1), ve kterém je v jeho spodní části uspořádána první aktivní zóna (2), ve které je umístěna náplň sušidla s vysokou sorpční kapacitou typu silikagel pro částečné předsušení čištěného vodíku a zvýšení účinnosti navazující druhé aktivní zóny (3), která je pevně spojena s tělem adsorbéru (1) a obsahuje náplň porézního materiálu s vysokým obsahem mědi pro odstranění kyslíku z čištěného vodíku, dále nad druhou aktivní zónou (3) je uspořádána třetí aktivní zóna (4) obsahující materiál typu molekulového síta pro odstranění zbytkové vlhkosti a vody vzniklé v druhé aktivní zóně (3), dále následuje horní odnímatelné víko (8), ve kterém je uspořádán výstup vyčištěného vodíku, přičemž vnější část pláště těla adsorbéru (1) je opatřena pasivním vzdušným chladičem (10) ve formě lamel nebo žeber.



Pasivní kombinovaný adsorbér pro čištění vodíku z elektrolýzy vodyOblast techniky

5

Vynález se týká konstrukce a funkce pasivního kombinovaného adsorbéru pro využití v oblasti čištění vodíku, vyráběného elektrolýzou vody, od zbytkových koncentrací kyslíku a vodní páry.

10

Dosavadní stav techniky

Elektrolýza vody je perspektivní metodou výroby vodíku, především za předpokladu využití tzv. obnovitelných zdrojů energie (větrné elektrárny, fotovoltaika). Vodík produkovaný elektrolýzou obsahuje kolísavé koncentrace kyslíku a zvýšené množství vodní páry, které je z provozních a bezpečnostních důvodů třeba odstraňovat a to s ohledem na jeho následné uskladnění a využití v palivových článcích, např. v rámci ostrovních systémů.

K separaci kyslíku z vodíku jsou dostupné různé čisticí technologie, pracující zejména na principu kinetické separace – adsorpce pracující za použití např. uhlíkatých molekulových sít nebo zeolitů. Při použití těchto materiálů se využívá adsorpčního procesu tzv. PSA (pressure swing adsorption). PSA metoda pracuje s rozdílnými tlaky mezi jednotlivými fázemi procesu. Použití této metody vyžaduje použití vstupního plynu za vysokého tlaku tak aby mohla proběhnout adsorpce za dostatečné účinnosti.

Další možností je využití katalyzátorů. Při použití vzácných kovů na bázi platiny nebo paladia probíhá odstranění kyslíku za velmi nízkého tlaku, ale za vyšší teploty (až 400 °C). Při těchto teplotách probíhá katalytické spalování kyslíku s přítomným vodíkem. Nevýhodou této metody jsou vysoké náklady na katalyzátor a potřeba tepla či případně chlazení z důvodu silně exotermní reakce.

30

Pro odstraňování vlhkosti z plynu je dostupná celá řada postupů. Jde o technologie absorpční (glykoly), adsorpční (zeolity, CaCl_2) nebo metody založené na chlazení.

35

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je pasivní kombinovaný adsorbér, který se vyznačuje tím, že jako samostatné zařízení odstraňuje současně vodní páru a nízké koncentrace kyslíku z vodíku vyráběného elektrolýzou vody a to bez nutnosti vnějšího zdroje energie. Konstrukce adsorbéru umožňuje snadnou uživatelskou výměnu náplní a tím minimalizuje náklady na servis a prodlužuje mnohonásobně jeho životnost.

40

Funkce kombinovaného adsorbéru je založena na třech aktivních zónách a integrovaném pasivním chladiči.

45

První zóna ve směru toku plynu obsahuje náplň sušidla s vysokou sorpční kapacitou, typicky silikagel, která zajišťuje snížení obsahu vlhkosti v proudu vodíku nebo případně zachycuje vlhkost v kapalně formě. Měření prokázala, že tato první zóna je nezbytná pro správnou funkci zóny druhé.

50

Druhá zóna, která je koncipovaná jako pevná, nevyměnitelná součást adsorbéru obsahuje materiál s vysokým obsahem mědi o vhodném měrném povrchu a porositě. V této zóně reaguje kyslík s mědí na oxid měďnatý, který se následně redukuje vodíkem na měď za vzniku vody. Vzhledem k exotermnímu charakteru reakcí ($\Delta H_{298} = -288 \text{ kJ/mol}$) je třeba při vzniklých vyšších koncentracích kyslíku odvádět vznikající teplo. Toto je zajištěno pasivním vzdušným chladičem, který je inte-

55

grální součástí kombinovaného adsorbéru ve formě lamel/žeber na jeho vnějším povrchu.

5 Třetí zóna je určena pro odstranění zbytkového obsahu vlhkosti, která vznikla v zóně druhé. Náplň této zóny je molekulové síto, které zajišťuje snížení rosného bodu vody ve vodíku na hodnotu bezpečnou pro skladování vodíku.

Odnímatelná víka na vstupu a výstupu z adsorbéru společně se sítkovou vestavbou umožňují snadnou výměnu náplní první a třetí aktivní zóny.

10 Kompaktní konstrukce kombinovaného adsorbéru umožňuje snadné zapojení dvou a více jednotek paralelně a tím zvětšit kapacitu zařízení. Paralelně zapojené kombinované adsorbéry umožňují výměnu náplní i bez omezení/přerušování provozu.

15 Objasnění výkresu

Obr. 1 Podélný řez celým zařízením

20 Obr. 2 Příčný řez zařízením

Příklad uskutečnění vynálezu

25 Konstrukce pasivního kombinovaného adsorbéru pro snižování koncentrace kyslíku a vodní páry z vodíku produkovaného elektrolyzou vody kombinuje tři aktivní zóny 2, 3, 4 tj. předsušení média, reakční odstranění kyslíku a dosušení produktů, s pasivním chlazením adsorbéru 10.

30 Plyn vstupuje do adsorbéru 1 otvorem se závitem pro instalaci trubkového adaptéru 9 ve spodním víku 7. Víko 7 je s tělem adsorbéru 1 spojováno pomocí závitového spoje a těsnění 5.

Náplň umístěnou v první aktivní zóně 2 odděluje od víka 7 sítkový adaptér 6 zamezující propádávání náplně. Umístění náplně v druhé zóně 3 je pevné. Náplň umístěná ve třetí zóně 4 je opět oddělena od výstupního víka 8 sítkovým adaptérem 6 pro zamezení únosu jemných částic.

35 Plyn vystupuje otvorem se závitem pro instalaci trubkového adaptéru 11 v horním víku 8.

Pasivní vzdušný chladič 10 je součástí pláště adsorbéru 1.

40 Průmyslová využitelnost

45 Pasivní kombinovaný adsorbér je primárně určen pro čištění malých a středních objemů vodíku z vyráběného elektrolyzou (do 1000 m³/hod) od kolísavých koncentrací kyslíku a vlhkosti. Paralelní zapojení více adsorbérů jednak zajišťuje modulární zvýšení kapacity pro čištění, zároveň také umožňuje měnit náplně bez přerušování provozu zařízení.

PATENTOVÉ NÁROKY

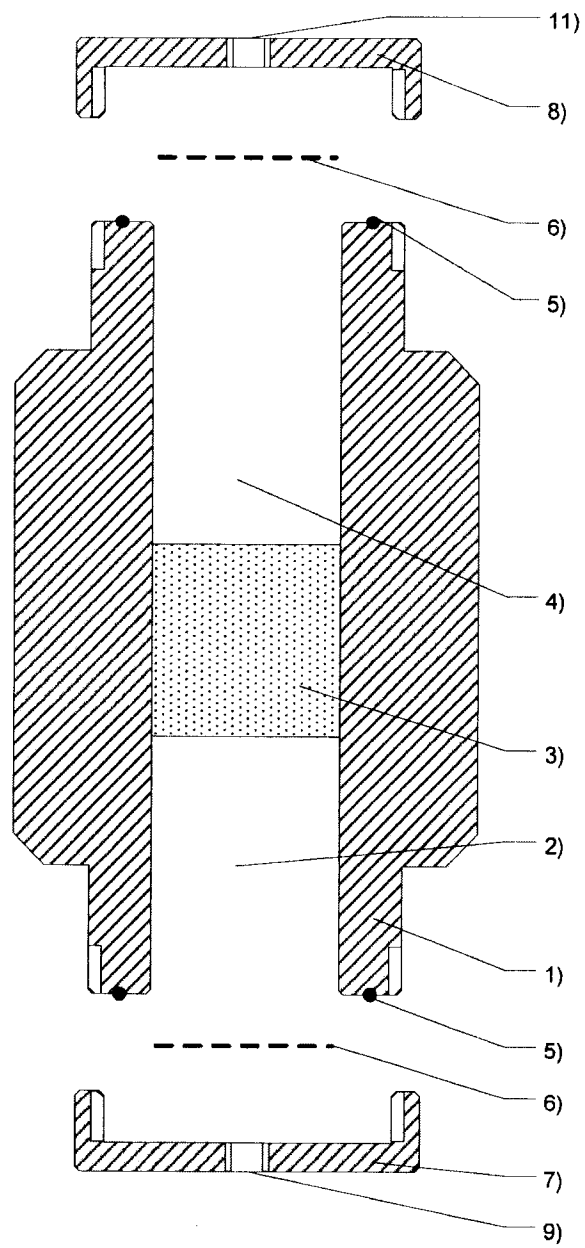
- 5 1. Pasivní kombinovaný adsorbér pro odstranění vodní páry a nízkých koncentrací kyslíku z vodíku vyrobeného elektrolyzou vody, **vyznačující se tím**, že zahrnuje tělo adsorbéru (1), spodní odnímatelné víko (7) a horní odnímatelné víko (8), přičemž ve spodním odnímatelném víku (7) je uspořádán vstup čištěného vodíku, dále navazuje tělo adsorbéru (1), ve kterém je v jeho spodní části uspořádána první aktivní zóna (2), ve které je umístěna náplň sušidla s vysokou sorpční kapacitou typu silikagel pro částečné předsušení čištěného vodíku a zvýšení účinnosti navazující druhé aktivní zóny (3), která je pevně spojena s tělem adsorbéru (1) a obsahuje náplň porézního materiálu s vysokým obsahem mědi pro odstranění kyslíku z čištěného vodíku, dále nad druhou aktivní zónou (3) je uspořádána třetí aktivní zóna (4) obsahující materiál typu molekulového síta pro odstranění zbytkové vlhkosti a vody vzniklé v druhé aktivní zóně (3), dále následuje horní odnímatelné víko (8), ve kterém je uspořádán výstup vyčištěného vodíku, přičemž vnější část pláště těla adsorbéru (1) je opatřena pasivním vzdušným chladičem (10) ve formě lamel nebo žeber.
- 10 2. Pasivní kombinovaný adsorbér podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že mezi první aktivní zónou (2) a druhou aktivní zónou (3) je uspořádán sítkový adaptér (6) pro zamezení propadávání náplně.
- 15 3. Pasivní kombinovaný adsorbér podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že mezi třetí aktivní zónou (4) a horním odnímatelným víkem (8) je uspořádán sítkový adaptér (6) pro zamezení únosu jemných částic.
- 20 4. Pasivní kombinovaný adsorbér podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že výstup vyčištěného vodíku je tvořen otvorem se závitem pro instalaci trubkového adaptéru (11).
- 30 5. Pasivní kombinovaný adsorbér podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že vstup čištěného vodíku je tvořen otvorem se závitem pro instalaci trubkového adaptéru (9).

35

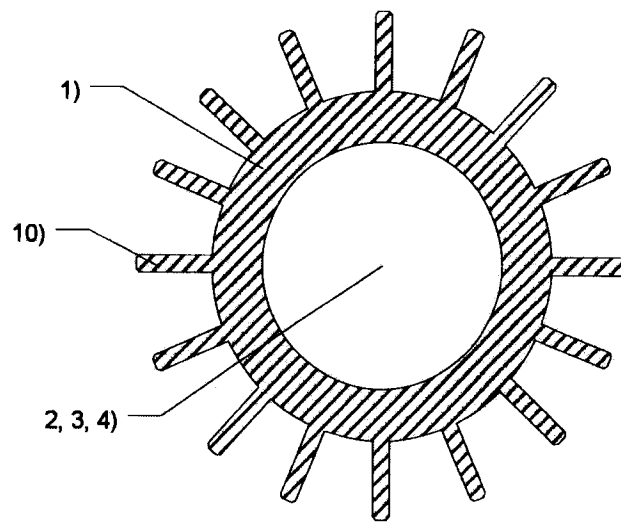
2 výkresy

S16 (5)

CZ 305917 B6



Obr. 1



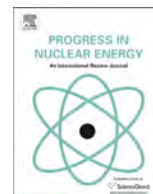
Obr. 2

Konec dokumentu



Contents lists available at ScienceDirect

Progress in Nuclear Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/pnucene

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

Jan Berka ^{a, b, *}, Tomáš Hlinčík ^b, Ivan Víden ^b, Tomáš Hudský ^b, Jan Vít ^a^a Research Centre Rez, Hlavní 130, 25068 Řež, Czech Republic^b Department of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 16628 Prague 6, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2015

Received in revised form

28 May 2015

Accepted 1 June 2015

Available online xxx

Keywords:

Helium experimental loop

High temperature reactor

Gas fast reactor

High temperature materials

ABSTRACT

This paper focuses on the research infrastructure of advanced gas cooled reactors in the Czech Republic, particularly on the high-temperature helium loop HTHL, which is a unique facility of its kind. HTHL is intended mainly for testing structural materials. It also can be used to research technologies relating to helium coolant. The maximum temperature and pressure that can be used within the specimen testing space are 900 °C and 7 MPa, respectively, and the maximum gas flow rate in the main loop is 38 kg/hr. Originally, the equipment was envisaged as a device for corrosion tests of materials in the reactor LVR-15 but, according to current plans, a different equipment will be built for this purpose within the frame of the SUSEN project. At the same time, an additional helium loop (S-Allegro) will be built to test selected components of advanced gas-cooled reactors.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Advanced nuclear reactors of the so-called Generation IV reactors should be more efficient in transforming heat energy to electricity; they should better utilize nuclear fuel, produce less radioactive waste and maintain a high degree of safety. Some types should allow the direct utilization of process heat (for example in the production of hydrogen). For these reasons, different kinds of coolants than those used in today's most common reactors are needed for Generation IV reactors. At the same time, an increase in the working temperature of the coolant is under consideration (A technology roadmap, 2002).

Most of the Generation IV reactors are conceived as reactors that use fast neutrons to sustain the fission chain reaction. These so-called fast reactors allow for the production of fissile material (e.g. from the spent fuel from conventional nuclear reactors). Generation IV reactors are not yet in operation and their commercial application is expected no sooner than 2030. Currently, these systems are the subject of research and development at the international level (Locatelli et al., 2013).

* Corresponding author. Research Centre Rez, Hlavní 130, 25068 Řež, Czech Republic

E-mail addresses: jan.berka@vsczt.cz, jan.berka@cvrez.cz (J. Berka).

The worldwide representation of individual nuclear reactors is shown in Fig. 1. The most frequent type is a light water pressurized water reactor (PWR) (PRIS database, 2013).

According to the database IAEA – PRIS (PRIS database, 2013) there are a total of 15 gas-cooled reactors (GCR) in operation in the year 2013. These are AGRs (Advanced Gas Reactors) cooled by carbon dioxide and moderated by graphite. These reactors are located in the UK. Besides the reactors cooled by carbon dioxide, countries such as Germany and USA have worked on a design of high-temperature reactors cooled by helium (so called High Temperature Reactor – HTR or High Temperature Gas Reactor – HTGR). Research reactors of this type and demonstration power plants were built in these countries. High temperatures of coolant characterize these reactors. In demonstration power plants the coolant maximum temperature is 775 °C; in research reactors the coolant temperature may reach up to 950 °C (Wright et al., 2012; Shimizu et al., 2014). The HTR demonstration power plants are no longer in operation and only two research reactors are operated in the world, one in China and one in Japan. Construction of a demonstration HTR power plant was started in 2013 in China. It is the so-called HTR-PM High Temperature Reactor Pebble Bed Module with an electrical output of 200 MW. HTR and VHTR reactors are characterized by a high degree of passive safety especially by their low heat load on the reactor core. The risk of reactor core melting is said to be avoided even when the coolant leaks (Zhang et al., 2009).

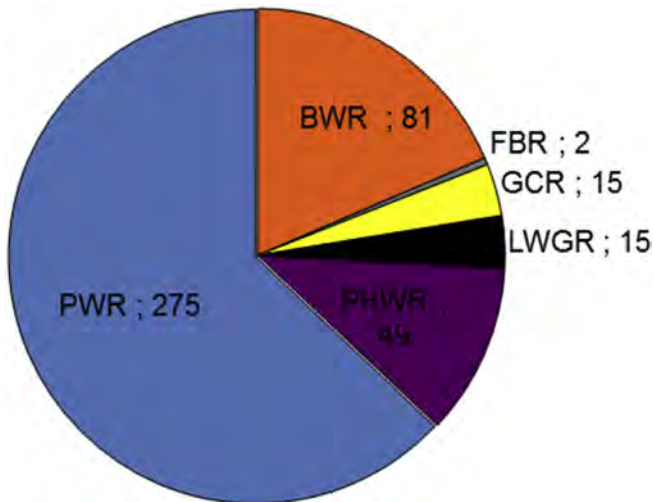


Fig. 1. Representation of individual types of nuclear reactors. Description: PWR – light water pressurized water reactor; BWR – light water boiling water reactor; FBR – fast breeder reactor; GCR – gas-cooled reactor; LWGR – light water graphite reactor; PHWR – pressurized heavy water reactor (PRIS database, 2013).

The Generation IV nuclear reactors also include a group of six new types of gas-cooled reactors. These facilities are not yet operational. Research and development on them is done mostly at the international level. Two basic types of gas-cooled reactors are being investigated: Very High Temperature Reactors (VHTR) and Gas Cooled Fast Reactors (GFR). The VHTR uses helium as a coolant and is moderated by graphite with thermal neutron spectrum (see Fig. 2).

The coolant temperature at the exit from the reactor core should reach up to 1000 °C. At these high temperatures the coolant can be used not only to produce electrical energy, but also directly in technological processes – so-called cogeneration or

tri-generation. The coupling of cogeneration with gas-cooled reactors is being considered for advanced methods of hydrogen production using thermochemical cycles (e.g. iodine–sulfur cycle) or high temperature electrolysis. Another possibility is the direct use of heat generated by the nuclear reaction in a high temperature reactor for coal gasification. The efficiency of these processes is directly proportional to the temperature. It is therefore desirable to work at a high coolant temperature. Some VHTR designs place the turbine into the primary cycle to maximize the efficiency of the electrical energy production (this solution has not yet been tried for gas-cooled reactors). The VHTR project builds on the above-described high-temperature reactors HTR (Kelly, 2014).

Research and development related to VHTR focuses on several areas. The most important areas include the research of structural materials and their long-term resistance at the extreme conditions of the coolant, development of fuel and fuel cycle, design of certain components (e.g. intermediate heat exchanger), development of gas turbines, issues of reactor safety, and direct utilization of process heat in technological processes (Garcia et al., 2014).

The Gas-Cooled Fast Reactor (GFR), see Fig. 3, differs from the VHTR mainly by the spectrum of neutrons used to fission reaction in the fuel and by the unit heat load on the reactor core. Contrary to VHTR, the reactor core of GFR does not contain graphite, which can influence the content of minority chemicals (impurities) in the coolant. It is desirable that the coolant temperature in GFR reaches values high enough to utilize heat directly in technological processes.

The fast spectrum of neutrons should enable the production of new fissile material, for example from spent nuclear fuel or from depleted uranium.

As of yet, no country has been able to build an operational Gas-Cooled Fast Reactor. A number of technical problems concerning structural materials, the physics of the reactor, safety, etc. hinder the GFR development (Stainsby et al., 2011). Melted metals are used to cool all fast reactors developed so far.

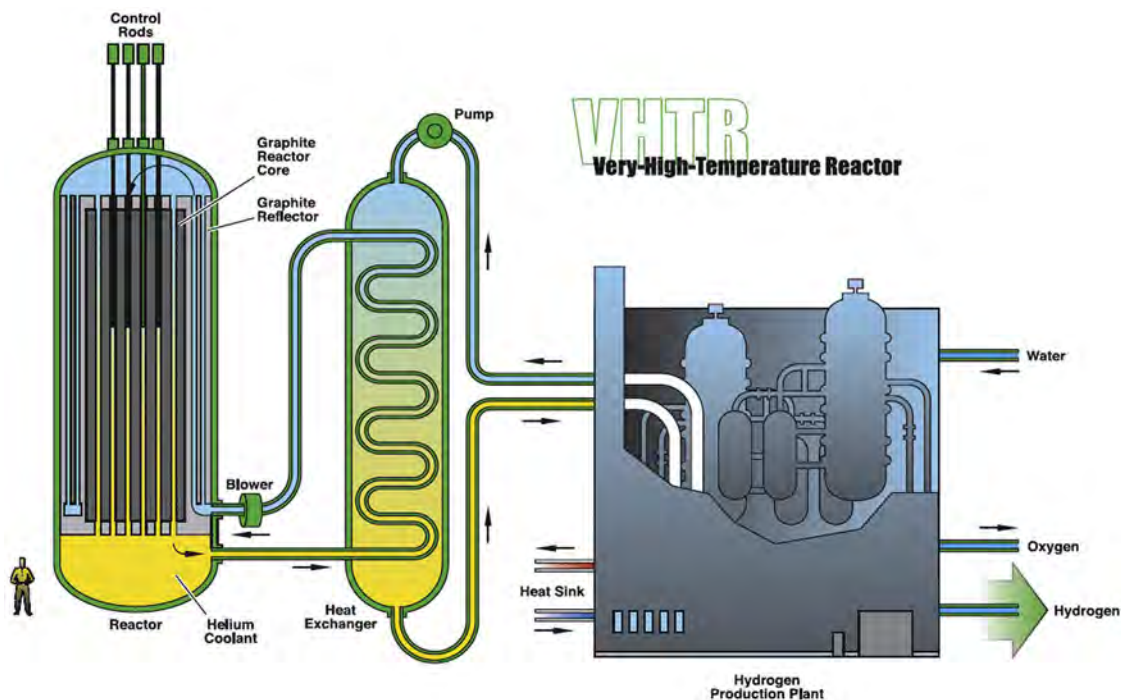


Fig. 2. Diagram of the very high temperature reactor (VHTR) (A technology roadmap, 2002).

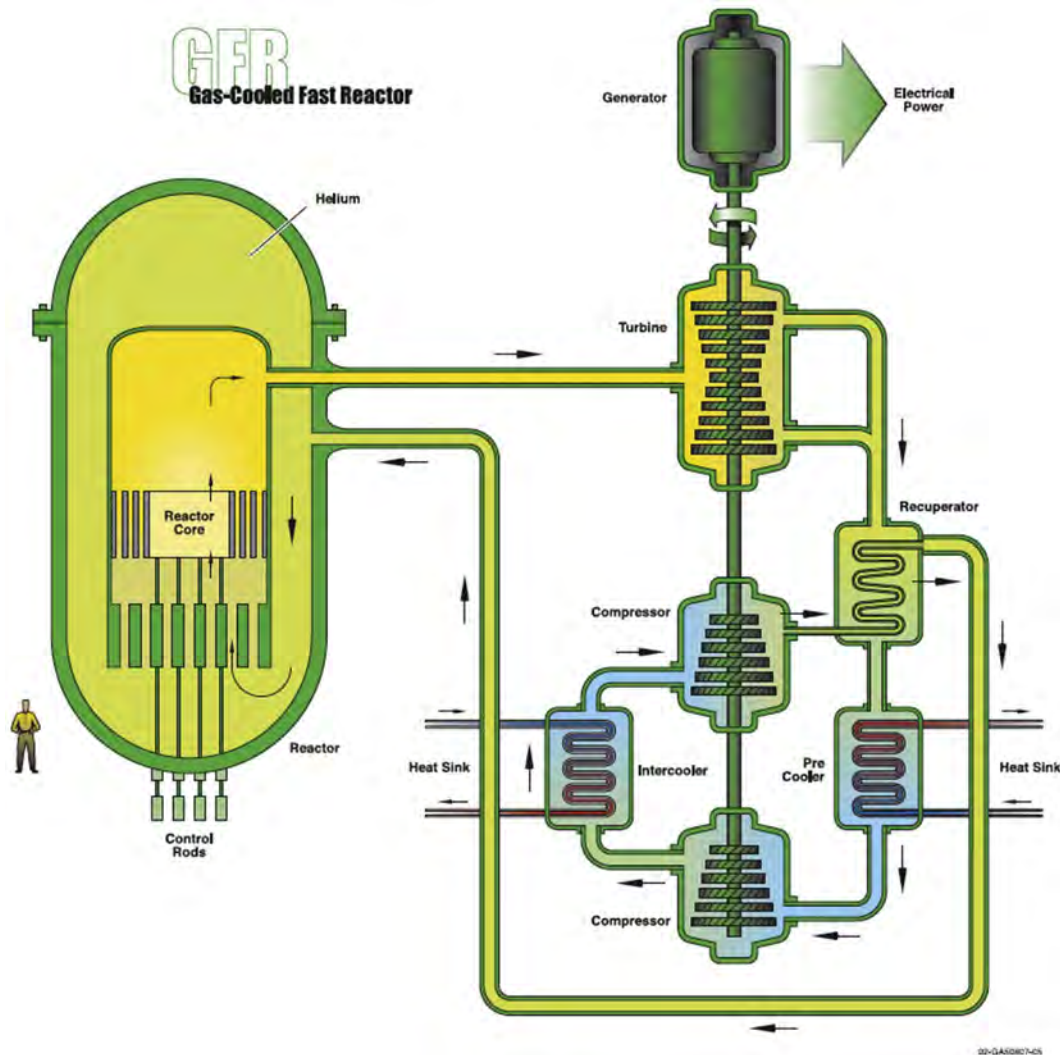


Fig. 3. Diagram of the gas-cooled fast reactor (GFR) (A technology roadmap, 2002).

2. Experimental high temperature helium loop (HTHL)

As a part of its experimental program concerning VHTR, the Nuclear Research Institute Rez built equipment – a High Temperature Helium Loop (HTHL) that can simulate the physical and chemical properties of the coolant under the conditions in VHTR. HTHL will be used to test structural materials suitable for components of gas-cooled reactors and to research the chemical processes taking place in the gas coolant. HTHL is composed of several components: the active channel, the purification system, and the control system of helium purity – see Fig. 4. The picture of the device is shown in Fig. 5.

The active channel had been originally constructed to be placed inside the research reactor LVR-15 in order to test samples under neutron radiation. This explains the design and certain limitations of the channel – for example the limited space for samples. After work on project SUSEN (<http://susen2020.cz/cit.,> 2014) began, a decision was made to use the existing HTHL only for non-active (out-of-pile) experiments. A new helium loop HTHL2 will be constructed in the future within the project SUSEN to be used for tests in the reactor.

The maximum helium temperature in the space for placing the test specimens in HTHL is approximately 900 °C. The pressure in the loop is 7 MPa; the maximal gas flow rate in the loop is 38 kg/hr.

Most of the loop components have been made from titanium stabilized steel containing 18% wt. of chromium and 10% wt. of nickel. The temperature of the outside surface of the tube should reach 500 °C. The active channel consists of a system of coaxial tubes, a regeneration exchanger, an electrical heater, a water cooler, insulation and other auxiliary systems. The medium enters through the channel's head and flows downwards around the pressure tube. During its descent the medium is electrically heated. When designing the equipment, radiant heating during the reactor operation was also taken into consideration. After reaching the bottom of the channel, the medium returns back upwards through the tube in the center of the exchanger. Then the medium flows again downwards into the heat exchanger through the outside tube, around the zone with the electrical heating. This way the medium reaches the required temperature before it enters the space for testing the materials. The space for testing samples has a cylindrical shape that measures 30 mm in diameter and 500 mm in length. The relatively small diameter of this space limits the maximum amount and the size of the samples that can be used in one test run.

After the medium leaves the testing space it is cooled in the exchanger. According to the calculations, this way of handling the medium minimizes heat losses.

The active channel is approximately 6 m long. The channel and its dismantled individual components are depicted in Figs. 6–8.

Experimental helium loop HTHL

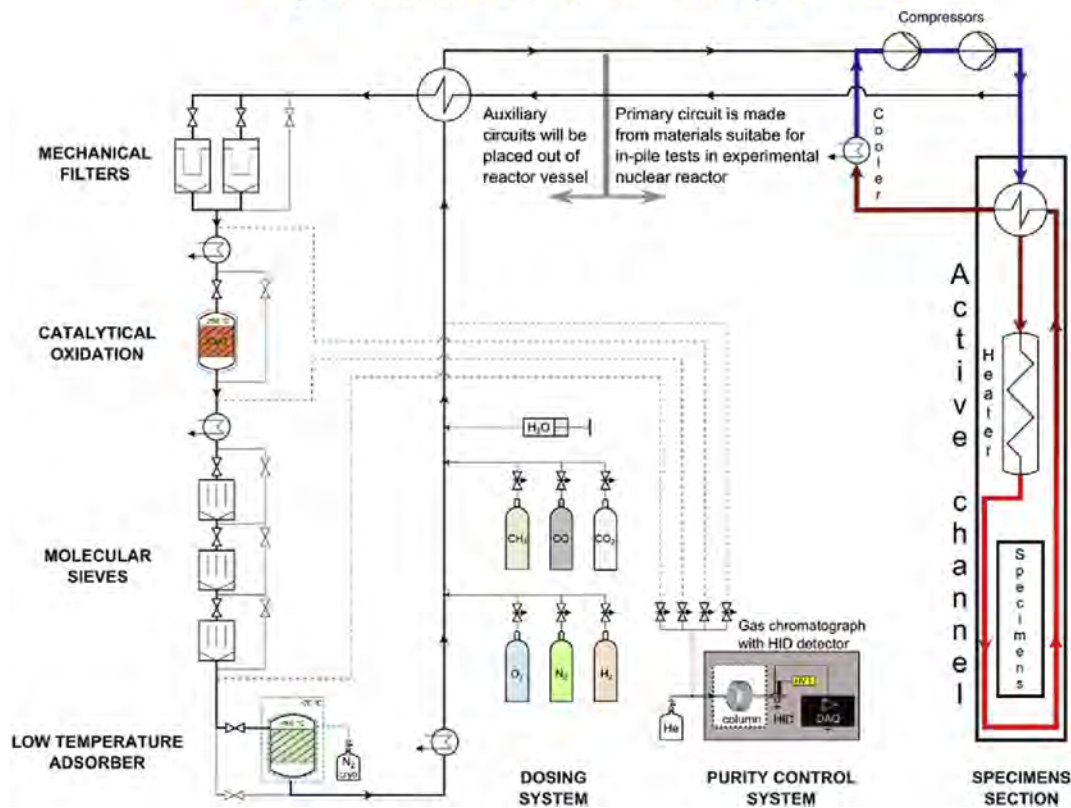


Fig. 4. Diagram of high temperature helium loop.

A two-stage circulatory compressor is an important component of the loop. Several problems had to be resolved in designing the compressor. One of the main problems was the load on the main bearing of the compressor. In order to limit stress on the components the helium temperature inside the compressor should not exceed 200 °C.

2.1. System of purification, addition of contaminants and control of helium purity

HTHL should serve also as testing equipment for the processes of purification of the gas coolant in VHTR, and, when the need arises, also in GFR. The system of purification, addition of gaseous contaminants and control of helium purity includes devices that dose the impurities into the gas stream. It also includes the purification cycle and controls for helium purity. The main types of impurities expected in helium used in VHTR are listed in Table 1.

These impurities can seep into the gas coolant from the surroundings, may enter via desorption from structural materials or may be formed by subsequent chemical reactions. Even at such low concentrations as listed in Table 1 the impurities may damage the construction material. Most often carbonization, decarbonization or oxidation of the steels takes place. These processes cause changes in the mechanical properties of the steels. At high temperatures in the reactor core of the reactor the moisture or oxygen in the coolant react with the graphite (Yao et al., 2002).

During the testing procedure in HTHL the impurities will be dosed into helium with the help of precise electrical valves through a dispensing container; water will be dosed in the liquid state. The design of the helium purification system has been based on the purification systems of HTR prototypes.

Removal of the impurities is based on capturing dust and products of corrosion containing radioactive particles (⁶⁰Co, ⁵⁹Fe) that are larger than 5 µm in diameter with the help of mechanical filters. Hydrogen, including its radioactive isotope tritium and carbon monoxide will be oxidized on a catalyst (presently CuO) at a temperature around 250 °C to yield water and carbon dioxide. These products are then captured on molecular sieves at a temperature between 25 and 50 °C. Methane, oxygen, nitrogen and other residual impurities are separated in the low temperature adsorber, which is equipped by two stage cooling (only one stage up to approx. –70 °C is in operation up to now). The composition of the helium coolant is monitored with the help of a gas chromatograph HP 7890, which is equipped with a helium ionization detector (HID) and an optical hygrometer hygrophil F 5672 made by Bartec. The sampling points are situated at the beginning and the end of the purification cycle, then behind the CuO bed, behind the absorbers with molecular sieves and behind the low temperature adsorber. The hygrometer probes are placed directly inside the purification cycle – at the beginning of the cycle, at the end of the cycle, and behind the absorbers with molecular sieves. The GC-HID detection limit of gas impurities listed in Table 1 (with the exception of water vapor) is under 1 ppmv. The detection limit of the optical hygrometer is in the vicinity of 1 ppmv (Berka et al., 2012a).

3. The existing operational experience and experimental equipment program

HTHL differs from most of the other equipment employed in testing materials used in HTR operating throughout the world because it is capable of maintaining flow rates and pressures of the



Fig. 5. High temperature helium loop – situation in 2013. The vertical tube on the far right serves as the active channel.

gas very close to the values used in working reactors ([Experimental Facilities, 2009](#)). During the trial operation of HTHL certain shortcomings and malfunctions of the equipment had to be addressed. Among them was the pollution of the circulating gas with organics ([Berka et al., 2012b](#)) and a decrease in the electrical resistance of ceramic insulating heating elements in the active channel ([Berka et al., 2013](#)).

Currently the device is scheduled to be used in projects on advanced gas-cooled nuclear reactors researched in the Czech Republic. There are plans for long-term exposures of corrosive, tensile and other samples of high temperature alloys that may be used in advanced gas-cooled reactors and other high temperature applications. [Tables 2 and 3](#) list the specifications of the materials to be tested in the years 2013–2017. At the time of writing, these tests are in the planning stage. Among other activities, samples were prepared for testing and appropriate sample holders were designed to ensure uniform gas access to the samples in the active portion of the loop and to allow placing more samples into a limited available space. The size and shape of the samples were determined according to planned tests on the samples after their exposure to the gas coolant in HTHL. The ceramic samples will be made in cylindrical shapes with a diameter of 6 mm and a length of 160 mm. Mechanical tests, gravimetry and examination of the microstructure by electron microscope will be performed on the exposed ceramic samples. In the case of metallic materials, corrosion coupons of various shapes and in some cases tensile specimens will be exposed. After the exposure, research on the corrosion layers and metal microstructure changes will be done. Tensile tests will be performed on tensile samples.



Fig. 6. Active channel of the dismantled HTHL.

The set of holders and corrosion coupons is shown in [Fig. 9](#). The holder for tensile samples ([Fig. 10A](#)) and the ceramic cylindrical samples ([Fig. 10B](#)) was designed and its fabrication is being planned.

In addition to the testing of metallic and ceramic materials, tests of the helium purification system and helium purity control are planned. The experiments are planned to be aimed especially at the separation of gaseous HTR impurities (see [Table 1](#)) and optimization of the process of the separation by changing of parameters of particular units of the purification system. Another planned activity is the testing of helium systems' sealants for the industrial partner MICO company (see (www.mico.cz and [cit. 5.2.201, 2015](#)) for details).

The above-mentioned activities were performed within the framework of international projects supported mainly by the EU within the 7th Framework Programme (FP7), and also within projects supported by the providers from the Czech Republic, especially the Technology Agency of the Czech Republic (TACR). International project FP7 ARCHER is an example of such cooperation (<http://archer-project.eu/>, 2013).

4. Other facilities for the research of gas-cooled reactors in the Czech Republic

Within the framework of the above-mentioned projects, several smaller facilities for research of technologies related to gas-cooled

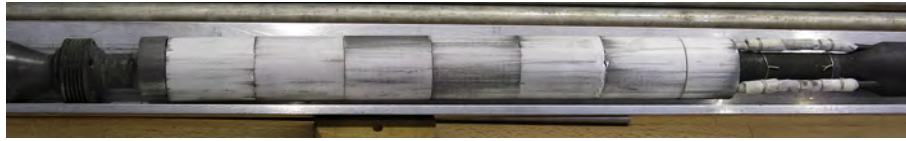


Fig. 7. Electric heater in the active channel of HTHL.

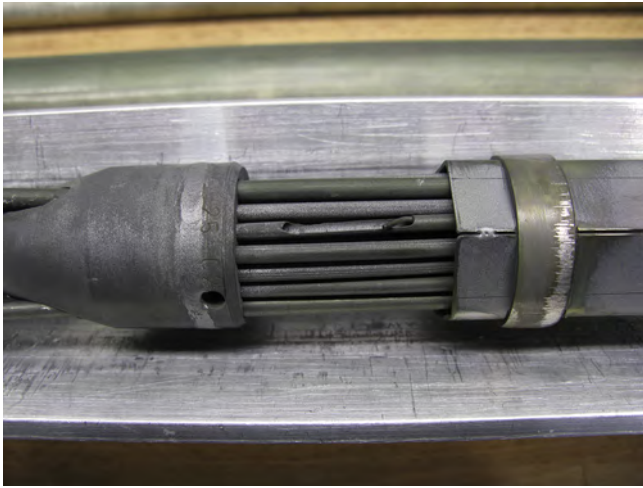


Fig. 8. Regeneration exchanger of HTHL.

Table 1

The concentration range of impurities in helium in HTR (Natesan et al., 2003).

Impurity	The expected range of concentrations [ppmv]
Hydrogen	20–500
Water	≤10
Carbon monoxide	1–300
Methane	2–40
Carbon dioxide	0.1–10
Nitrogen	≤1.5
Oxygen	≤1

Table 2

Ceramic materials to be tested in HTHL in 2015–2017 (www.estcom.cz cit. 1.3.20, 2013).

Ceramic material - designation	Symbol	Unit	Luxal 203 (C 799)	Lunit 73 (C 610)	AG 202 (C 795)
Density	ρ_a	[g.cm ⁻³]	Min. 3.8	Min. 2.5	3.75
Flexural strength	σ	[MPa]	Min. 300	Min. 120	Min. 375
Average coefficient of linear thermal expansion	α_{30-600}	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]	7–8	5–6	6–8
Resistance to sudden temperature change	ΔT	[K]	Min. 150	Min. 150	Min. 140
Electric strength		kV.mm ⁻¹	Min. 17	Min. 24	Min. 25
Content of Al ₂ O ₃		% hm.	Min. 99.5	60	95
Internal electrical resistance for different temperatures	$\rho_{v,30}$	[Ω.m]			
	$\rho_{v,200}$	[Ω.m]	10 ¹²	10 ⁹	10 ¹²
	$\rho_{v,600}$	[Ω.m]	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸
Proposed testing conditions in HTHL	900°C/7MPa/defined mixture of He containing minority compounds/1000 h				

Table 3

Metal alloys to be tested in HTHL in 2015–2017 (Natesan et al., 2003; Material datasheets).

Alloy	C	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe	More	Proposed testing parameters in HTHL
800H	0.08	20.1	31.7	—	0.3	0.4	0.4	Bal.	—	760°C/7MPa/defined mixture of He containing minority compounds/1000 h
N 155	0.22	20	19	18.5	2.5	—	—	Bal.	W 2. Nb + Ta 1. Mn 1	900°C/7MPa/defined mixture of He containing minority compounds/1000 h
Inconel 738	0.11	16	Bal	9.0	2	—	3.4	—	W 2.6, Ta 2, Nb 0.9	
Inconel 713	0.03	11	Bal	1	3.8	0.5	5.5	0.5	Nb + Ta: 2.5	

reactors are coming into existence in the Czech Republic. Among them is laboratory equipment for research on removing impurities from helium, a facility to research the separation of radioactive iodine from gas, and a facility for testing the membrane separation of helium from a mixture of helium–nitrogen. Within the scope of the SUSEN project (<http://susen2020.cz/cit.,> 2014) work is underway on two other large helium loops. The HTHL2 loop will be used to test materials in the research nuclear reactor LVR-15 in the presence of neutron radiation. This loop is de-facto an improved HTHL and has similar characteristics as those described in this article. The other loop is called S-Allegro and it will serve to test components of gas-cooled reactors. Maximal values of parameters in this device should be:

- power 1 MW,
- temperature 900 °C,
- gas pressure 8 MPa,
- gas flow rate: 900–1800 kg/hr.

5. Conclusion

The high temperature helium loop HTHL is a unique facility for research on advanced gas-cooled reactors. The parameters of the circulating gaseous medium in the HTHL approach the parameters in real reactors. HTHL is intended primarily for the testing of materials and for research on the purification of the coolant. After the successful trial operation of the loop, the first experiments are now taking place. The device is intended for national and international R&D projects focused on gas-cooled reactors. The original intention of moving the active part of the loop into the LVR-15 was set aside. A new special loop will be built for that purpose.



Fig. 9. Set of the holder and corrosion samples before the exposure in HTHL.

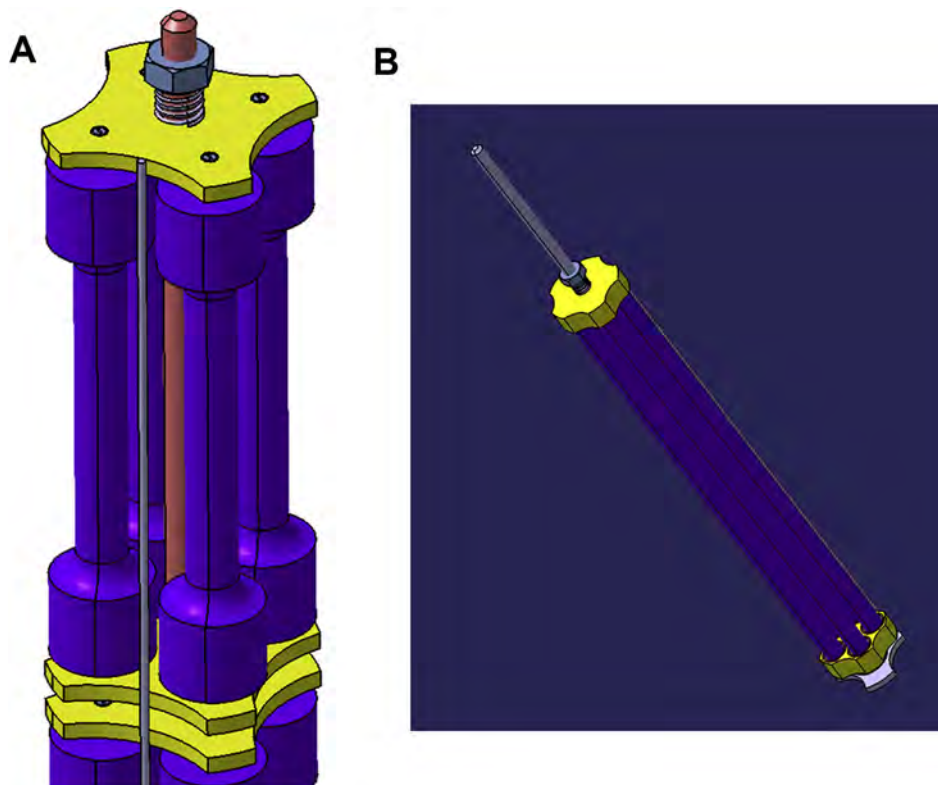


Fig. 10. Design of the sample holder: A – for tensile samples, B – for ceramic cylindrical samples.

Acknowledgment

The presented work was financially supported by the TACR – Alfa Project TA03010849 and TA03020850.

This work has been supported by the SUSEN Project CZ.1.05/2.1.00/03.0108 realized in the framework of the European Regional Development Fund (ERDF).

List of the abbreviations

AGR	Advanced Gas Reactor
BWR	Light Water Boiling Water Reactor
FBR	Fast Breeder Reactor
GCR	Gas-Cooled Reactor
GFR	Gas-Cooled Fast Reactor
HID	Helium Ionization Detector
HTHL	Experimental High Temperature Helium Loop
HTR	High Temperature Reactor
HTRG	High Temperature Gas Reactor
HTR-PM	High Temperature Reactor Pebble Bed
LWR	Light Water Reactor
LWGR	Light Water Graphite Reactor

PHWR	Pressurized Heavy Water Reactor
PWR	Light Water Pressurized Water Reactor
VHTR	Very High Temperature Reactor

References

- A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy System, 2002. U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum. Available on: <http://www.gen-4.org/PDFs/GenIVRoadmap.pdf>. cit. 1.2.2014.
- Berka, J., Matěcha, J., Černý, M., Viden, I., Sus, F., Hájek, P., 2012. New experimental device for VHTR structural material testing and helium coolant chemistry investigation – high temperature helium loop in NRI Rež. Nucl. Eng. Des. 251, 203–207.
- Berka, J., Viden, I., Kozmík, V., 2012. Organické látky detekované v heliovém okruhu experimentální výzkumné aparatury k simulaci chlazení jaderného reaktoru při zahájení provozu. Chem. Listy 106, 980–987.
- Berka, J., Roteck, J., Vít, J., 2013. Testování elektrických vlastností keramických komponent pro tepelně namáhané části vysokoteplotní heliové experimentální smyčky. Paliva 5, 123–129.
- OECD-NEA No 6864 Experimental Facilities for Gas-cooled Reactor Safety Studies, 2009. Available on: <http://www.nea.fr/nsd/reports/2009/nea6864-TAREF.pdf>. cit. 30.11.2013.
- Garcia, R.F., Gomez, M.R., Carrill, J.C., Gomez, J.R., 2014. VHTR-based power plants' performance enhancement using Rankine cycles. Prog. Nucl. Energy 71, 206–215.
- <http://archer-project.eu/cit.11.11.2013>.
- <http://susen2020.cz/cit.17.2.2014>.

- Kelly, J.E., 2014. Generation IV International Forum: a Decade of Progress through International Cooperation, Progress in Nuclear Energy. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.010>.
- Locatelli, G., Mancini, M., Todeschini, N., 2013. Generation IV nuclear reactors: current status and future prospects. *Energy Policy* 61, 1503–1520.
- Material datasheets of the company Prague Casting Services a.s.
- report NUREG/CR-6824 Natesan, K., Purohit, A., Tam, S.W., 2003. Materials Behaviour in HTGR Environments. Office of Nuclear Regulatory Research, Washington.
- Shimizu, A., Kawamoto, T., Tochio, D., Sawahata, H., Honma, F., Furusawa, T., Saikusa, A., Takada, S., Shinozaki, M., 2014. Development of operation and maintenance technology for HTGRs by using HTTR (High temperature engineering test reactor). *Nucl. Eng. Des.* 271, 499–504.
- Stainsby, R., Peers, K., Mitchell, C., Poette, Ch, Mikityuk, K., Somers, J., 2011. Gas cooled fast reactor research in Europe. *Nucl. Eng. Des.* 241, 3481–3489.
- Wright, R., Wright, J., Cabot, C., 2012. Material performance in helium-cooled systems. *Compr. Nucl. Mater.* 5, 251–277.
- www.estcom.cz cit. 1.3.2013.
- www.mico.cz, cit. 5.2.2015.
- Yao, M.S., Wang, R.P., Liu, Z.Y., He, X.D., Li, J., 2002. The helium purification system of the HTR-10. *Nucl. Eng. Des.* 218, 163–167.
- Zhang, Z., Wu, Z., Wang, D., Xu, Y., Sun, Y., Li, F., Dong, Y., 2009. Current status and technical description of Chinese 2×250 MWth HTR-PM demonstration plant. *Nucl. Eng. Des.* 239, 1212–1219.
- IAEA – PRIS database, available on: <http://www.iaea.org/pris/cit>. 10.9.2013.

A new theory of the creation of biomethane from aluminium-containing inorganic wastes

Petr Buryan · Tomas Hlincik

Received: 31 March 2014 / Accepted: 20 October 2014 / Published online: 25 October 2014
© Springer Japan 2014

Abstract Energy by-products from the co-combustion of municipal solid waste with coal or biomass are monitored only in terms of oxides; the amount of metallic aluminium is not determined. When these energy by-products are deposited at landfills, the alkali metal compounds in landfill bodies undergo reactions with aluminium in the presence of water. This leads to the formation of hydrogen and its possible bioconversion into methane. The article summarises the findings of the possible development of methane and hydrogen from the ashes of 11 items of typical municipal waste containing aluminium, burned in power plants, which are then landfilled. The assessment of the new information on aluminium-waste reactions in landfill bodies and the metabolism of some bacteria may give rise to a new theory of the formation of the biomethane contained in the landfill gas.

Keywords Biomethane · Aluminium · Waste

Introduction

Geogenic gases are gases that originated in the past, and continue to form, on our planet. These methane-containing gases include also landfill gas.

The current explanation of the formation of landfill gas, comprising carbon dioxide as well as methane, is purely biogenic, which is essentially in agreement with the organic theory of natural-gas formation.

Abiogenic theories of the formation of landfill gas including methanogenic processes, which may take place in landfills in the presence of inorganic components, have not yet been published.

The essential condition for the biogenic origin of natural gas (methane) is the availability of sufficient quantities of the organic substrate, which, under the influence of numerous biogenic factors, anaerobically converts into oil and natural gas. A significant increase in organic matter on the Earth may be supposed as late as ca 0.7–1.10⁹ years ago, when oxygen appeared in the Earth's atmosphere in the amount of >1 vol. %. This enabled the development of aerobic processes and the protection of higher organisms from UV radiation [1, 2]. Therefore, it is also argued that pre-Cambrian sediments contain hardly any oil. On the other hand, Cenozoic sediments provide approximately 50 % of global oil and natural-gas reserves, late Mesozoic (Cretaceous) sediments ca 18 % and those from the Permian and Carboniferous Periods about 15 %. Of course, besides prehistoric plant debris accumulated in water-courses, sea bays, etc., also plankton and dead animal remains have contributed to the formation of organic sediments.

We can mention further basic arguments connected with the biogenic theory of natural-gas formation. The main oil and natural-gas deposits are situated in sedimentary rocks in which hydrocarbons have been identified as well. Oil and natural-gas deposits have only been found under certain geological conditions. In oil and organic substances of sedimentary rocks, organic substances called biological markers have been identified. These formed earlier in organic living organisms.

It has been confirmed by an analysis that the ratio of carbon isotopes ¹³C and ¹²C is similar in oil and natural gas and in necromass, the original organic substance from

P. Buryan · T. Hlincik (✉)
Department of Gas, Coke and Air Protection, Institute of
Chemical Technology, Prague, Technická 5,
166 28 Praha 6/Dejvice, Czech Republic
e-mail: Tomas.Hlincik@vscht.cz

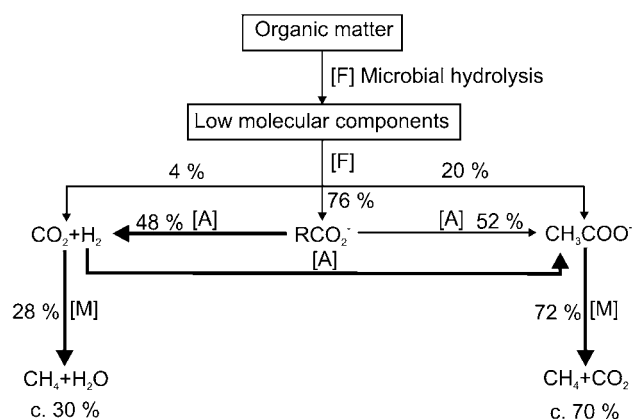


Fig. 1 A simplified schema of the microbial formation of biogas. F fermentation, A acetogenesis, M methanogenesis

which oil and natural gas have developed. Nevertheless, the ratio of the amount of these isotopes in atmospheric carbon dioxide and in sedimentary carbonates is diametrically different.

The stages of organic-substance conversion during natural-gas formation, including syngensis, diagenesis, catagenesis, metamorphism and numerous other stages respecting the local thermodynamic and catalytic geochemical or enzymatic conditions, are described for instance in [2].

A simplifying general schema of the conversion of organic matter into methane, including the application of hydrogen in the reaction schema, is shown in Fig. 1 [3]. It is clear from it that, in accordance with the existing views, hydrogen is of biogenic origin.

The metabolism of methanogenic communities depends on many factors related to the anaerobic character of the environment, temperature, humidity, the sources and structure of organic carbonaceous substances, the sources of energy, symbiosis with other, mainly acidogenic bacteria, pH environment, concentration, the presence of toxic elements, the amount of NH_3 , etc. [4–7]. According to [8], three strains of methanogens—*Methanobacterium*, *Methanosarcina* and *Methanococcus*—are active during these processes.

Apart from the classical theories of the purely biogenic or abiogenic origin of natural gas, there is also a theory of the abiogenic–biogenic origin of methane, i.e. natural gas as well, founded on the knowledge available now [9]. The theory may be reached through the following considerations.

Bacterial cellular metabolism includes subsequent and interconnected processes of energy acquisition and processes that use this energy for the syntheses of organic substances.

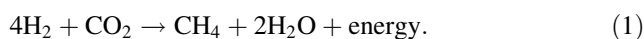
Since the basic building block of organic molecules, i.e. also methane forming the essential component of natural gas, is carbon, the decisive factor for synthetic processes is the source of carbon.

Based on the source of carbon utilised by organisms in metabolism, these are divided into lithotrophic (derived from Greek *lithos* = ‘rock’ and *troph* = consumer), i.e. those that obtain carbon from carbon dioxide (anorganic components), and organotrophic, i.e. those that obtain carbon from organic compounds regardless of the fact whether the carbon acquired is incorporated into the particular organism or is excreted (exhaled) from the metabolising organism, e.g. in the form of gaseous methane (methanogenic bacteria).

According to the method of energy acquisition, organisms are classified into phototrophic, converting solar energy into the energy of chemical bonds, and chemotrophic, which acquire energy through the oxidation of organic or anorganic substances. Since methane, which is the subject of this consideration, is formed in the environment without solar radiation, only chemolithotrophic bacteria may be considered for the abiogenic–biogenic theory of the formation of natural gas.

The abiogenic–biogenic anaerobic processes participating in the formation of methane are characterised by the fact that the source of carbon is its inorganic form—carbon dioxide produced by the thermal decomposition of carbonates—and the bacteria producing methane (natural gas) acquire the energy necessary for the metabolism from the oxidation–reduction reactions of inorganic substances, i.e. chemolithotrophically. For the production of such an organic substance as methane, a living organism thus needs only suitable inorganic components, e.g. CO_2 -saturated water and an oxidisable inorganic rock are sufficient. Besides bacteria, this type of metabolism may be found also with archaeobacteria, which are the remains of the earliest developmental stages of living organisms, a special evolutionary branch manifested by significant biochemical deviations from the other microorganisms as well as higher living organisms.

Methanogenic archaeobacteria obtain their energy through the oxidation of hydrogen (donor) by oxygen from CO_2 (acceptor). Both of these components may very easily originate in the magmatic layer of the Earth by the decomposition of such inorganic components as water and carbonates. In simplified terms, the formation of methane may be chemically described by the reaction:



The formation of hydrogen in landfill bodies from inorganic components (except for water) and the possible related methanogenic origin of methane are not studied in the professional literature.

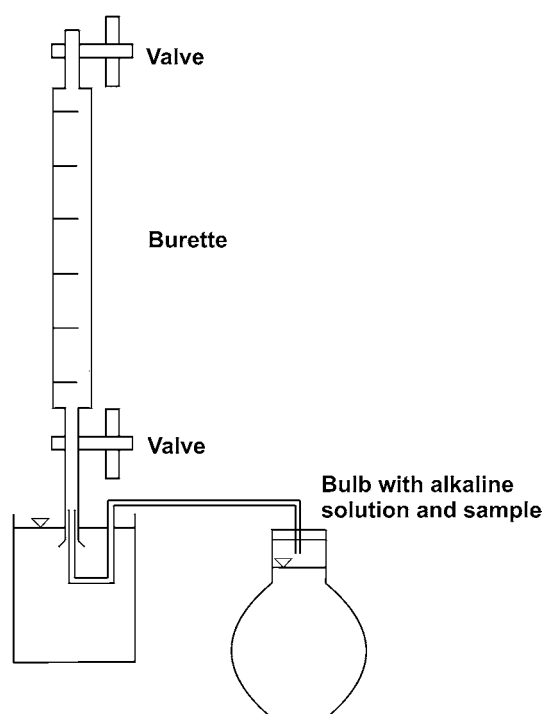


Fig. 2 Experimental apparatus

Materials and methods

The laboratory apparatus used for the experimental measurement is depicted in Fig. 2. It consists of a glass tube (burette) with volume of 0.1–1 l, a glass vessel and a reaction bulb with volume 1 l. Samples of washed and dried packaging materials at 105° C, which contained aluminium (municipal waste), were repeatedly burned before measurement in an electrically heated furnace at 850° C in a platinum crucible. Combustion of the sample was carried out in the presence of air. The volume of the heated space was 2 l. Weight of combusted waste was between 1 and 5 g. Combustion time lasted 2 h. Subsequently, the combustion product obtained was placed into a bulb. This was later complemented by a water extract of a mixture of ashes from biomass (wood, straw, garden collection, etc.) of a pH of >9.5. The reaction of aluminium with an alkali solution produced gas, which was captured in the glass tube (burette).

The burette was immersed in a large glass vessel (1 l), which functioned as a water seal against gas leakage. The gas, which had been formed by the reaction of an alkali solution with aluminium, pushed water out of the burette into this glass vessel.

Since the gas sample was a product of the reaction of individual reactants in an aqueous medium, it could be, thanks to an overpressure in the sampling vessel, monitored, drawn by a gas-tight syringe directly through the

septum and injected into a chromatograph. It was an HP 6890 gas chromatograph equipped with two independent channels to determine permanent gases (using a thermal conductivity detector). After the separation of carbon dioxide, permanent gases were separated on the HP Plot Molsieves 5A column (30 m × 0.53 mm) with a film thickness of 50 µm. Carbon dioxide was separated on the HP-PLOT Q column (30 m × 0.53 mm) with a film thickness of 40.0 µm. Organic substances were separated on a Restek RT-Alumina column (50 m × 53 mm) with a film thickness of 50 µm. The temperature programme began at 70 °C with a dwell of 7 min, followed by an increase to 90 °C at a rate of 10 °C/min with a zero dwell and an increase to 200 °C at a rate of 20 °C/min with a dwell of 7 min. The analytical system used in the current connection was able to determine hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, ethane, ethylene and acetylene, propane, propene, propyne, cyclopropane, propandiene, C₄ hydrocarbons (including cyclic and unsaturated forms) etc.

Materials

The packaging of aluminium-containing materials, which is commonly disposed of in municipal waste containers, has been selected for this work. During waste treatment, or its transformation into solid alternative fuels, this packaging is not separated.

The testing of the reactivity of individual packaging materials

After the ashes from the burnt packaging were weighed and placed into the bulb—see Fig. 2, a water leach from a mixture of ashes and biomass of a pH of >9.5 was added to them in such a way that the remaining air in the space above its surface in the flask would be reduced to a minimum. After the flask was closed and connected with the burette by means of a tube, the volume of the gas generated in time was monitored. This was followed by gas-chromatographic analysis of the generated gas. Gas contained the remains of the air. The values obtained were converted to state the absence of air.

Results and discussion

The combustion of solid alternative fuels, municipal wastes or their co-combustion with coal or biomass in furnaces produces various solid energy by-products (ash, fly ash, cinder). Nevertheless, the temperature conditions in these furnaces are not sufficient for the perfect oxidation of

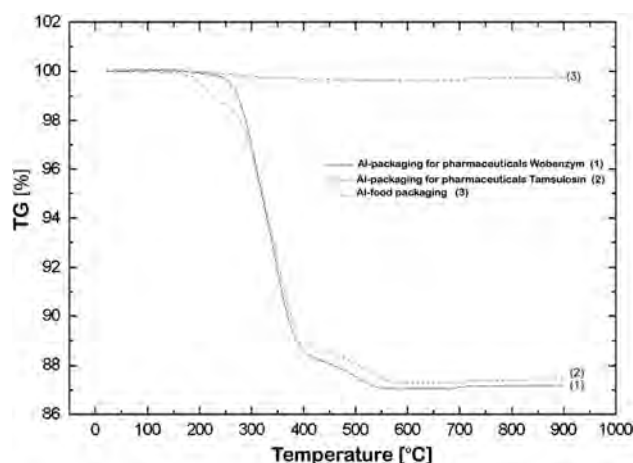


Fig. 3 Waste-packaging thermogravimetry

Table 1 The volume of hydrogen produced by the combustion of waste under laboratory conditions

Packaging	Weight (g)	Ash weight (g)	Hydrogen volume (l) ^a	Methane volume (l) ^a
Butter packaging	4.40	1.21	1.44	0.36
‘Zott’ coffee cream lid	1.00	0.12	0.08	0.02
3 blister packs	7.09	1.15	1.14	0.29
8 pieces of ‘Ferrero Rocher’ wrapping	2.86	2.29	2.79	0.70
‘Actimel’ Danone lid	0.14	0.13	0.10	0.03
‘Café Davidoff’ lid	0.26	0.18	0.16	0.04
‘Zitronensaft’ packaging	0.42	0.15	0.17	0.04
‘Diffusil’ repellent spray, 150 ml	21.10	19.5	24.0	6.00
‘Canesten’ cream packaging	3.13	2.96	2.48	0.62
‘Irish Butler’s’ coffee stick packaging	0.90	0.36	0.39	0.10
‘Cinzano Francesco’ vermouth cover	2.91	2.79	1.63	0.48
Total sum	44.21	30.84	34.68	8.67

^a Laboratory conditions (20 °C; 101 325 Pa)

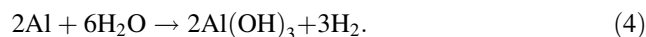
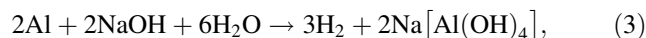
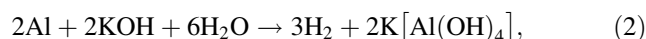
aluminium composites all the way to aluminium oxide. Aluminium is converted here only into diverse solid products mainly in the form of metallic aluminium, some Al_4C_3 , or various sintered fly ashes (e.g. $\text{Al}_{4.64}\text{Si}_{1.36}\text{O}_{9.68}$, $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$). These crystal components have been identified by X-ray diffractometer—Panalytical X’Pert.

This is demonstrated by the course of the thermogravimetric curves of various packaging materials—two blister packs and kitchen tin foil. When these substances are heated up to 900 °C, the share of the undestroyed substance

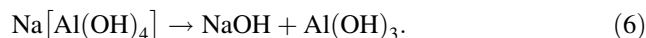
was very high. As arises from the Fig. 3, there is hardly any weight loss in the case of the food aluminium foil (sample 3). The weight loss in the case of the blister packs (samples 1 and 2) was ca. 13 wt. %, which probably corresponded to the destruction of the colours used and the thin packaging plastic layer.

The volume of the hydrogen produced by the combustion of selected packaging forming a common part of municipal waste is listed in Table 1, which also shows the volume of the methane that would form from the given hydrogen volume by the effect of bacteria according to the schema in Fig. 1.

Energy by-products from the co-combustion of solid municipal waste with coal are monitored only in terms of oxides; the amount of metallic aluminium is not determined. When these energy by-products are deposited at landfills, the alkali metal compounds in landfill bodies undergo reactions in the presence of water. The alkali metal salts of weak acids and their oxides contained in the ashes produce hydroxides, which further react with aluminium while yielding hydrogen and soluble hydroxo complexes [10, 11]:



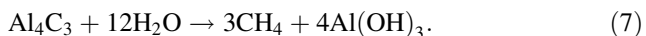
The hydroxo complexes further decompose while producing hydroxides, which again may react with aluminium



According to reactions (2)–(4), the forming hydrogen may enter the biosynthesis process shown in Fig. 1, which results in biomethane. A similar reaction mechanism may be applied also in the landfill deposition of the packaging waste components that had not been thermally destroyed.

In this connection, it needs to be emphasised that mainly potassium is a natural part of biomass as well as an essential component of many fertilisers (nitrogen, phosphorus, potassium).

By means of repeated X-ray diffractometer analyses of ashes obtained from the monitored packaging, we have further established that also carbide forms in small amounts under the thermodynamic conditions of the combustion of municipal wastes in various common aluminium-containing stationary sources of waste because of their properties related to the presence of combustible organic substances. Therefore, it is likely that methane will form in the subsequent deposition of the fly ash from solid alternative fuels, or aluminium-containing municipal wastes, according to the reaction [10]:



Conclusion

From the experimental and theoretical knowledge presented, it may be concluded that one of the possible processes of the formation of methane, the basis of biogas, is also a manifestation of the metabolism of the bacteria that use the hydrogen produced in the reaction of aluminium with alkali hydroxides, i.e. from inorganic material. This process may be described as biogenic–abiogenic. The methane contained in landfill gases hence does not necessarily have to be an outcome of the anaerobic biogenic decomposition of various biomaterials.

It arises from the results that 1 kg of the monitored municipal-waste materials represented in the landfill in a weight ratio corresponding to Table 1, produces on average 0.8 m³ of hydrogen in the landfill body. In the subsequent hydrogen methanation, 1 kg of the mixture of the wastes monitored leads to the formation of approximately 0.2 m³ methane.

References

1. Price EC, Cheremisinoff PN (1981) Biogas production & utilization. Ann Arbor Science Publishers, Michigan
2. Hunt JM (1979) Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Co, S, San Francisco
3. Zehnder AJB, Ignvorsen K, Mari T (1982) Anaerobic Digestion. Elsevier, Amsterdam
4. Klass DL (1984) Methane from anaerobic fermentation. Science 223(4640):1021–1028
5. Atlas RM (1981) Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. Microbial. Rev 45:180–209
6. Kirsop B (1983) CRC Critical Reviews in Biotechnology, Agricultural Research Council, Colney Lane, Vol 1, no 2, pp 139–159
7. Barlaz MA, Ham RK, Schaefer DM (1990) Methane Production from Municipal Refuse. Crit Rev 19(6):557–584
8. Bryant MP (1974) Methane-Producing Bacteria. In: Buchanan RE, Gibbons NE (eds) Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, 8th edn. Williams & Wilkins, Baltimore, pp 472–477
9. Buryan P (2013) New Abiogenically Biogenic Possible Genesis of Natural Gas. Pet Coal 55(1):44–49
10. Etter T, Schulz P, Weber M, Metz J, Himmler M, Löffler JF, Uggowitzer PJ (2007) Aluminium carbide formation in interpenetrating graphite/aluminium composites. Mater Sci Eng A 448:1–6
11. David E, Kopac J (2012) Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste. J Hazard Mater 209–210:501–509

SKLÁDKOVÁNÍ UZÁVĚRŮ ALKOHOLICKÝCH NÁPOJŮ A TVORBA SKLENÍKOVÝCH PLYNŮ

PETR BURYAN a TOMÁŠ HLINČÍK

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická
5, 166 28 Praha 6
buryanp@vscht.cz

Došlo 11.3.16, přijato 12.5.16.

Klíčová slova: komunální odpad, skládkování, skleníkové
plyny, hliník

Úvod

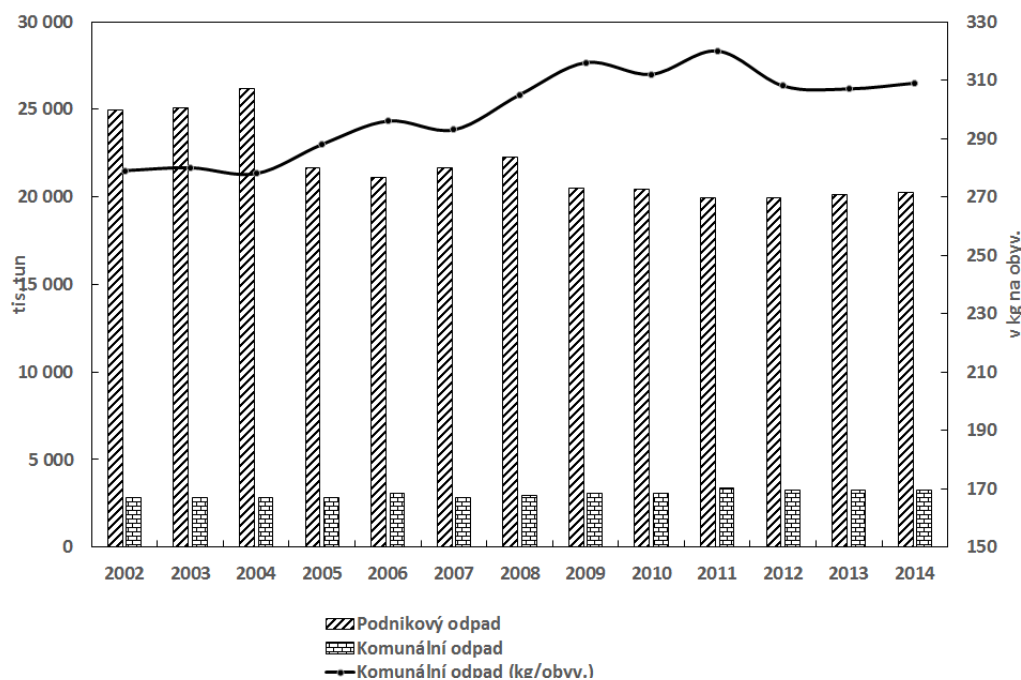
Dle směrnice Rady EU 1999/31/ES z 26. 4. 1999 o skládkách komunálních odpadů je jednotlivým státům EU ukládáno mimo jiné vypracovat národní strategii k omezení ukládání biologicky rozložitelného odpadu na skládky¹. Jedním z důvodů tohoto opatření je skutečnost, že výsledkem probíhajících konverzních dějů ve skládkových tělesech je tvorba bioplynu obsahujícího až 75 % CH₄ a 25 obj.% CO₂. Obě tyto komponenty představují

plyny s výraznými skleníkovými projevy². Cílem požadovaná strategie je snížení hmotnosti biologicky rozložitelného odpadu deponovaného na skládkách v roce 2009 na 50 % množství deponovaného v roce 1995, resp. v roce 2016 na 35 % množství deponovaného v roce 1995. Na skládkování komunálních odpadů obsahujících hliník se tato směrnice přímo nezaměřuje.

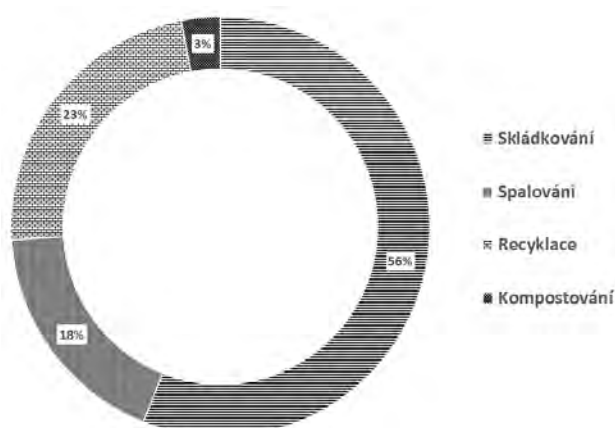
Vývoj produkce odpadu v ČR v letech 2002 až 2014 je uveden na obr. 1 (cit.³). Dle údajů Informačního systému o odpadech ČSU množství odpadu v ČR činilo v roce 2014 cca 23,7 mil. tun, množství komunálního odpadu z podniků činilo 0,88 mil. tun, z obcí 3,3 mil. tun. Porovnání jednotlivých způsobů nakládání s odpady v roce 2014 je uvedeno na obr. 2 (cit.³).

Za biologicky rozložitelný komunální odpad ve smyslu Směrnice ES je považován odpad, který je schopen rozkladu mikroorganismy za anaerobních nebo aerobních podmínek. Týká se to potravinářských odpadů, odpadů z potravinářských výrobníků, zbytků ze zpracování masa a ryb, odpadů z kuchyní a restaurací, z prodeje potravin, atd. Dle Směrnice ES o skládkování jsou za biologicky rozložitelné odpady ze 100 % považovány zahradní odpady, noviny, kartóny a lepenky.

Pro vyhodnocení možného množství unikajících skládkových či reaktorových bioplynů z biologicky rozložitelných odpadů se používá celá řada modelů odvozených z teoretických a praktických poznatků. Pro skládkové procesy s cílem vyhodnotit časový vývoj skládkových plynů lze např. aplikovat poznatky Reese^{4,5}, Rettenbergera⁶ a Stegmanna a spol.⁷. Podrobné porovnání jednotlivých metod je uvedeno i v práci Straky a spol.⁸.



Obr. 1. Vývoj produkce odpadů v letech 2002 až 2014 (cit.³)

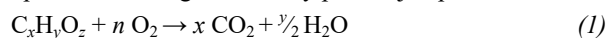
Obr. 2. Způsoby nakládání s odpady v roce 2014 (cit.³)

Výraznou dominantou komunálních odpadů jsou materiály obsahující hliník. Mezi tyto materiály patří i uzávěry lahví lihovin. Jejich vytrídění a recyklace je vzhledem k charakteru a hmotnosti těchto drobných předmětů v současnosti ekonomicky nevýhodné. Proto jsou tyto odpadní komponenty skládkovány. Jejich spalování v běžných topeništích problém neřeší, protože hliník, který je v nich obsažen, není zoxidován na oxid. Navíc při spalování těchto odpadů byly zaznamenány nežádoucí skutečnosti spojené i s výbuchy⁹. Vznik bioplynu z anorganických podílů komunálních, resp. i průmyslových odpadů práce³⁻⁸ nezahrnují.

Teoretické vztahy

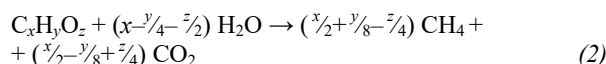
Pro odhad množství skleníkových plynů vznikajících při anaerobním rozkladu odpadních organických látek se např. používá obecná stechiometrická rovnice Symonse

a Buswella¹⁰ vypracovaná pro organické látky o sumárním vzorci $C_xH_yO_z$, kde indexy x, y, z představují počty atomů jednotlivých prvků. Symons a Bushwell při vyhodnocení úplné oxidace organické látky probíhající podle vztahu:



kde $n = 2x + y/2 - z$.

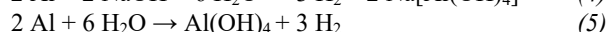
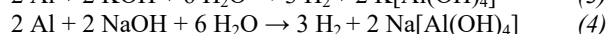
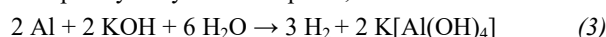
Na základě rovnice (1) dospěli k obecné stechiometrické rovnici vzniku methanu:



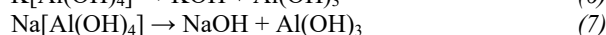
Tuto rovnici je však možné využít i k obecnému posouzení vzniku množství skleníkových plynů při skládování odpadních biomateriálů¹¹.

Transformaci anorganicky vázaných komponent ve skládkách na methan tyto vztahy taktéž nezahrnují. K jeho vzniku z anorganických komunálních odpadů obsahujících hliník lze dospět následující úvahou.

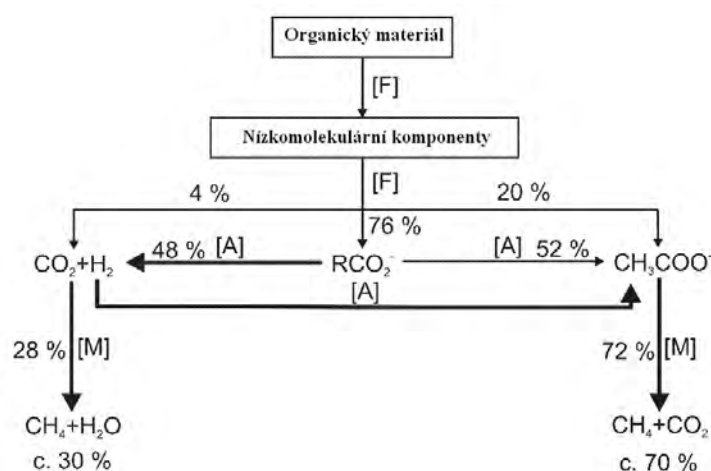
Při skládování pevných produktů ze spalování různých typů paliv, resp. biomasy a řady dalších se uplatňují ve skládkových tělesech za přítomnosti vody reakce sloučenin kovů, které mají alkalický charakter. Ze solí alkalických kovů slabých kyselin a jejich oxidů zde vznikají hydroxidy, které dále reagují s hliníkem za vzniku vodíku a rozpustných hydroxokomplexů, a to dle reakcí:



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



Vznikající vodík podle reakcí (3) – (5) poté může vstupovat do velmi rozsáhlého skládkového biosyntézního procesu schematicky uvedeného na obr. 3, jehož výsledkem je biomethan dle reakce:

Obr. 3. Zjednodušené schéma mikrobiální tvorby bioplynu⁸, F – fermentace, A – acetogenese, M – methanogenese



Rychlost uvedených reakcí se zvyšuje se stoupající teplotou. To se bude uplatňovat i ve skládkových tělesech, kde teplota v řadě případů dosahuje 50 °C (cit.⁸), přičemž za optimální teplotu hydrogenotrofních methanogenů se považuje 60 °C (cit.¹²).

Metabolismus methanogenních společenstev uplatňujících se v tomto procesu je závislý na řadě podmínek souvisejících s anaerobitou prostředí, teplotou, vlhkostí, zdroji a strukturou organických uhlíkatých látek, symbiózou s jinými, zejména acidogenními bakteriemi, pH prostředí, koncentrací toxických prvků, množstvím NH_3 , atd.^{13–16}. Dle Straky⁸ z rozpoznávaných druhů methanogenů zde jasně převažují kineticky rychlejší hydrogenotrofy, u kterých u substrátových požadavků jasně převažují vodík a oxid uhličitý.

Pomineme-li pro zjednodušení v následující úvaze methanotrofní a oxidační procesy v horních partiích skládky, potom skládkový plyn obsahující methan ze skládkového tělesa volně difunduje do ovzduší.

V zemské atmosféře se methan uplatňuje jako znečišťující plynná komponenta s výrazně horším skleníkovým efektem než oxid uhličitý. Pro celkový vliv skládkového plynu difundujícího ze skládky do volného ovzduší obsahujícího CO_2 a CH_4 vyjadřující jeho celkovou radiační sílu v přepočtu na relativní radiační sílu oxidu uhličitého je nutné množství methanu vzhledem k jeho efektivitě absorpce a životnosti v atmosféře potřebné vynásobit koeficientem 21 (cit.¹⁷).

Experimentální část

Charakteristika vzorků

Sledovanými odpady v tomto sdělení bylo dvanáct typických obalových kompozitních materiálů obsahujících hliník používaných běžně k uzavěru lahví s nápoji obsahujícími ethanol, které jsou po použití běžně deponovány na skládkách. Jejich geneze je zřejmá z tab. I.

Modelování vývoje vodíku

Sledované obaly uzávěrů byly postupně po zvážení vloženy za laboratorní teploty do modelové aparatury znázorněné na obr. 4. K jejich modelové „destrukci“ zde byl použit roztok 0,1 mol l⁻¹ KOH. Vznikající vodík (analyzováno na plynovém chromatografu s tepelně vodivostní detektorem) byl jímán do různě velikých kalibrovaných nádob a to podle hmotnosti vloženého odpadu.

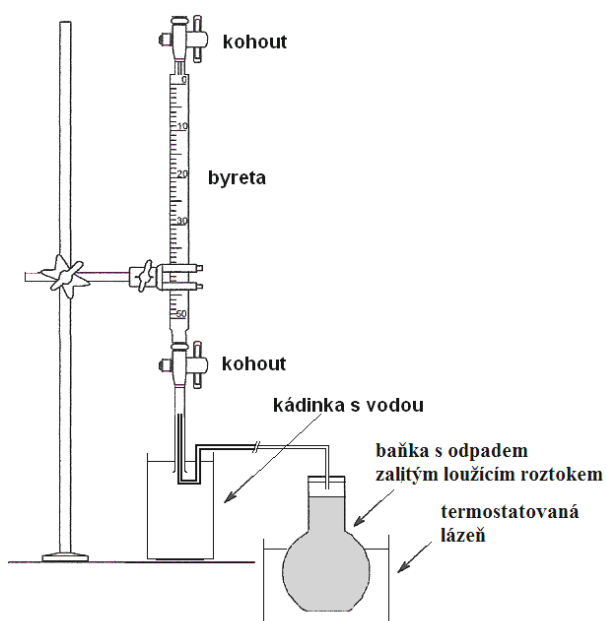
Pro ověření vlivu teploty na rychlost vývinu vodíku ze skládkovaných materiálů byly tyto materiály podrobeny stejnému procesu za teploty 60 °C, tj. teploty uplatňující se ve skládkových tělesech¹⁸. Ve všech sledovaných případech byl prokázán až desetinásobně rychlejší vývin vodíku.

Získané výsledky jsou sestaveny v následujících přehledných tabulkách, ve kterých je uveden vedle zaznamenaného objemu vodíku vypočtený objemu methanu, který z daného objemu vodíku bakteriálně ve skládce vznikne (tab. I). V navazující tab. II je uveden přepočet těchto dat na 1 kg téhož odpadu. Pro porovnání vlivu antropogenních emisí methanu v přepočtu na identickou relativní absorpční sílu oxidu uhličitého v ovzduší vznika-

Tabulka I
Objem vznikajícího vodíku a methanu z odpadů obsahujících hliník

Obal	Hmotnost [g]	Vodík [l] ^a	Methan [l] ^a
Uzávěr hrdla vína „Touraine Val de Loire“ – 1 l	1,19	0,94	0,24
Uzávěr hrdla vermutu „Cinzano Francesco“ – 1 l	2,91	1,63	0,41
Uzávěr hrdla vína „Znovín Znojmo“ – 0,75 l	0,98	1,08	0,27
Uzávěr hrdla šumivého vína „Bohemia Sekt“ – 1 l	2,20	1,32	0,33
Uzávěr hrdla slivovice „Slivka jubilejna“ – 0,7 l	3,55	4,57	0,86
Uzávěr hrdla lahve skotské whisky „Higland Park“ – 0,7 l	1,84	1,24	0,39
Uzávěr hrdla lahve skotské whisky „Red Label“ – 1 l	2,30	2,94	0,74
Uzávěr hrdla lahve tuzemský rum „Božkov“ – 0,5 l	3,22	3,93	0,98
Uzávěr hrdla vermutu „Martini Bianco“ – 1 l	1,76	2,06	0,52
Uzávěr hrdla vína „Hardys“ – 1 l	4,00	5,02	1,25
Uzávěr hrdla bylinného likéru „Becherovka“ – 1 l	2,83	3,72	0,93
Obal hrdla piva „Pilsner Urquell“ – 0,5 l	0,33	0,47	0,12
PRŮMĚR	2,26	2,41	0,59

^a Laboratorní podmínky



Obr. 4. Laboratorní modelová aparatura

jícího ze spalování hnědého uhlí, je v tab. III uveden i modelový přepočet na hmotnost běžně spalovaného hnědého uhlí v lokálním topeništi (22 hm.% vody; 25 hm.% popele; 50 hm.% uhlíku v hořlavině).

Diskuse výsledků

To, že vývin vodíku při reakcích z odpadních uzávěrů lahví alkoholických nápojů obsahujících hliník ukládaných na různých typech skládek s alkalicky reagující vodou není pouze teorie, ale skutečně k němu dochází, se experimentálně potvrdilo. Hmotnost obalů se pohybovala od 0,3 do 4 g, resp. průměrná jejich hmotnost byla 2,3 g. Množství vznikajícího vodíku se pohybovala oblastí od 0,4 do cca 5 litrů, průměrný objem vznikajícího vodíku byl 2,4 litrů. Průměrně z jednoho gramu sledovaného typu odpadu vznikalo 1,07 litrů vodíku. Z tohoto objemu lze usuzovat, že methanogenně bakteriálně může ve skládce vzniknout až 0,26 litrů methanu.

Největší objem vodíku byl zaznamenán pro obal uzávěru lahve vína „Hardys“. Nejmenší objem vznikajícího vodíku ve skládkových tělesech byl zaznamenán u obalu uzávěru piva „Pilsner Urquell“. V tomto případě je sledovaný obal ale spíše dekorativního charakteru, nikoli uzávěr. Ten je na bázi železa.

Přepočteme-li data tab. II na 1 kg daného odpadního materiálu, potom se objem vznikajícího methanu pohyboval od 141 do 330 litrů. Průměrná hodnota činila 259,4 litrů. Počet kusů sledovaných odpadních uzávěrů odpovídajících 1 kg odpadu se pohyboval od 250 do 2738 kusů. Průměrně činil 678 kusů.

Budeme-li předpokládat, že každý obyvatel EU, kterých bylo v roce 2013 dle Eurostatu 506,7 milionů (cit.¹⁹), vyhodí průměrně 2 uzávěry týdně, bude množství těchto typů komunálních odpadů ročně představovat 5958 tun. Z tohoto množství ve skládkách vznikne 1545 m³ methanu

Tabulka II

Data v přepočtu na 1 kg odpadu

Obal	Počet ks	Objem methanu [l] ^a	Objem CO ₂ [l] ^a	Hnědé uhlí [kg]
Uzávěr hrdla vína „Touraine Val de Loire“ – 1 l	840,3	201,7	4 235,3	6,14
Uzávěr hrdla vermutu „Cinzano Francesco“ – 1 l	343,6	140,9	2 958,8	4,29
Uzávěr hrdla vína „Znovín Znojmo“ – 0,75 l	1 016,2	274,4	5 761,6	8,35
Uzávěr hrdla šumivého vína „Bohemia Sekt“ – 1 l	454,5	150,0	3 150,0	4,57
Uzávěr hrdla slivovice „Slivka jubilejní“ – 0,7 l	281,7	242,3	5 087,3	7,37
Uzávěr hrdla lahve skotské whisky „Higland Park“ – 0,7 l	543,5	212,0	4 451,1	6,45
Uzávěr hrdla lahve skotské whisky „Red Label“ – 1 l	433,3	318,5	6 688,4	9,70
Uzávěr hrdla lahve tuzemský rum „Božkov“ – 0,5 l	310,4	305,2	6 408,8	9,29
Uzávěr hrdla vermutu „Martini Bianco“ – 1 l	568,0	295,4	6 202,6	8,99
Uzávěr hrdla vína „Hardys“ – 1 l	250,3	313,8	6 590,6	9,55
Uzávěr hrdla bylinného likéru „Becherovka“ – 1 l	353,4	328,9	6 907,3	10,00
Obal hrdla piva „Pilsner Urquell“ – 0,5 l	2 737,8	330,1	6 931,2	10,04
PRŮMĚR	677,8	259,4	5 447,8	7,9

^a Laboratorní podmínky

(při tlaku 101 325 Pa; 20 °C). Relativní radiační síla methanu bude odpovídat 6182 m³ oxidu uhličitého. Toto množství bude potom odpovídat 47 t spáleného hnědého uhlí.

Závěr

Ze získaných poznatků lze oprávněně usuzovat, že při skládování komunálních i průmyslových odpadů obsahujících hliník jedním z uplatňujících se abiogenních-biogenních procesů je vznik methanu tvořícího základ skládkového bioplynu. Hliník se při těchto procesech uplatňuje jako zdroj vodíku, který se dále účinkem bakterií a bakteriální činností vzniklého oxidu uhličitého z organických odpadů transformuje na methan. Ten v případech, kdy není skládka odsávána, difunduje do volného ovzduší. Zohledněním radiační síly methanu v přepočtu na relativní radiační sílu oxidu uhličitého získáme velice negativní data o vlivu skládování odpadů obsahujících hliník na skleníkový efekt. Dosavadní poznatky o vzniku methanu ve skládkových tělesech lze tedy rozšířit o abiogenních původ – o anorganické materiály obsahující hliník.

LITERATURA

- Směrnice rady 1999/31/ES o skládkách odpadů. *Rada Evropské unie*.
- Horbaj P.: Chem. Listy 91, 833 (1997).
- Hrbek J.: *Produkce, využití a odstranění odpadů*. Český statistický úřad, Praha 2015.
- Rees J. F.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 30, 161 (1980).
- Rees J. F.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 30, 458 (1980).
- Rettenberger G.: Müll und Abfall 11, 126 (1979).
- Stegmann R., Franzius V., Ham R. K.: Müll und Abfall 1, 13 (1982).
- Straka F., Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Dědek J., Malijevský A., Novák J., Oldřich J., Kunčarová M.: *Bioplyn*. Gas s.r.o., Praha 2006.
- Buryan P., Horák J., Jankovská Z., Hopan F., Krpec K., Kubesa P.: Chem. Listy 107, 655 (2013).
- Symons G. E., Buswell A. M.: J. Am. Chem. Soc. 55, 2028 (1933).
- Buryan P.: Acta Montanistica Slovaca 17, 322 (2012).
- Uemura S., Harada H.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 39, 654 (1993).
- Sokolov V. A.: *Geochemia prirodnych gazov*. Negda, Moskva 1981.
- Zehnder A. J. B., Ignvorsen K., Mari T.: *Anaerobic digestion*. Elsevier, Amsterdam 1982.
- Klass D. L.: Science 223, 1021 1984.
- Winfrey M. R.: *Microbial production of methane*. Petroleum microbiology, New York 1984.
- Edenhofer O., Pichs-Madruga R., Sokona Y., Minx J. C., Farahani E., Kadner S., Seyboth K., Adler A., Baum I., Brunner S., Eickemeier P., Kriemann B., Savolainen J., Schlömer S., Stechow Ch., Zwickel T.: *Climate Change 2014 - Mitigation of climate Change*. Cambridge University Press, New York 2014.
- Bouazza A., Nahlawi H., Aylward M.: J. Geotech. Geoenviron. Eng. 137, 1286 (2011).
- Eurostat - Population. Population on 1 January by age and sex. <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do>, staženo 6. března 2016.

P. Buryan and T. Hlinčík (*Department of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Landfilling of Bottle Closures of Alcoholic Beverages and Formation of Greenhouse Gases**

The paper is focused on generation of biomethane from disposed aluminum containing waste. We show that significant amount of biomethane is generated in landfill bodies due to the presence of aluminum. To demonstrate this, we analyzed typical chemical reactions of aluminum-containing bottle caps contained in dumps using the knowledge on metabolism of methanogenic bacteria strains. In the reactions, aluminum serves as a source of hydrogen that is further used in the metabolism of bacteria which convert carbon dioxide generated from organic waste to methane. In cases where the dump gases are not removed and collected, methane is released freely to environment. The assessment of the influence of this gas on the greenhouse effect shows a strong negative impact of aluminum waste disposals on the environment.

Likvidace tuhých komunálních odpadů obsahujících hliník

Disposal of municipal solid waste containing aluminum

Petr Buryan¹ Tomáš Hlinčík²

Abstrakt

Ze získaných dat o reakcích tuhých odpadních komunálních odpadů, jejichž součástí je hliník, které jsou ukládány v současnosti na skládkách a metabolismu methanogenních bakteriálních kmenů lze usuzovat na množství vznikajícího biomethanu a na velmi významný skleníkový efekt při jejich skládání. Z presentovaných v přednášce poznatků vyplývá, že průměrně z 1 kilogramu sledovaných tuhých komunálních odpadů vznikne 182 l methanu. Vzhledem k jeho relativní radiační síle to odpovídá 5,6 kg spáleného hnědého uhlí.

Abstract

From the data obtained from reactions of solid waste municipal waste containing aluminum, which are currently stored in landfills and metabolism of methanogenic bacteria strains can reveal a significant amount of produced biomethane, which is significant greenhouse gas coming from landfills. The findings in this study show that on average 1 kilogram of monitored municipal solid waste creates 182 liters of methane. Relative to its radiation strength this corresponds to 5.6 kg of burned coal.

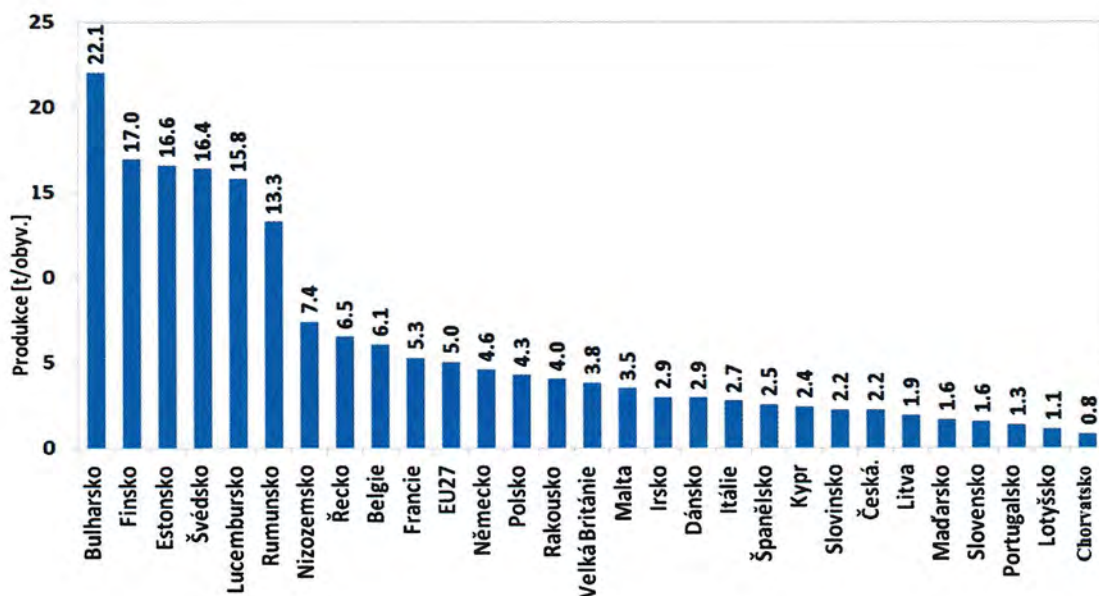
1. Úvod

Směrnicí Rady EU o skládkách komunálních odpadů je jednotlivým státům EU ukládáno mimo jiné vypracovat národní strategii k omezení ukládání biologicky rozložitelných odpadů na skládky [19]. Významným podnětem tohoto opatření je skutečnost, že výsledkem probíhajících konverzních dějů ve skládkových tělesech je tvorba bioplynu obsahujícího až 75 % CH₄ a 25 % obj. CO₂. Obě tyto plynné komponenty představují látky s výraznými skleníkovými efekty. Hlavním cílem této strategie je snížení množství biologicky rozložitelného odpadu deponovaného na skládkách - v roce 2016 na 35 % množství deponovaného v roce 1995. Na skládování komunálních odpadů obsahujících hliník se tato směrnice přímo nezaměřuje.

Podle dat Eurostatu [18] vyprodukovala EU v roce 2012 cca 4,6 miliardy tun tuhých odpadů. Jejich nejvyšší roční produkci v přepočtu na jednoho obyvatele mělo Bulharsko, více než 22 t – viz obr. 1.1. Naopak nejmenší roční produkci na obyvatele - 0,8 t mělo Chorvatsko.

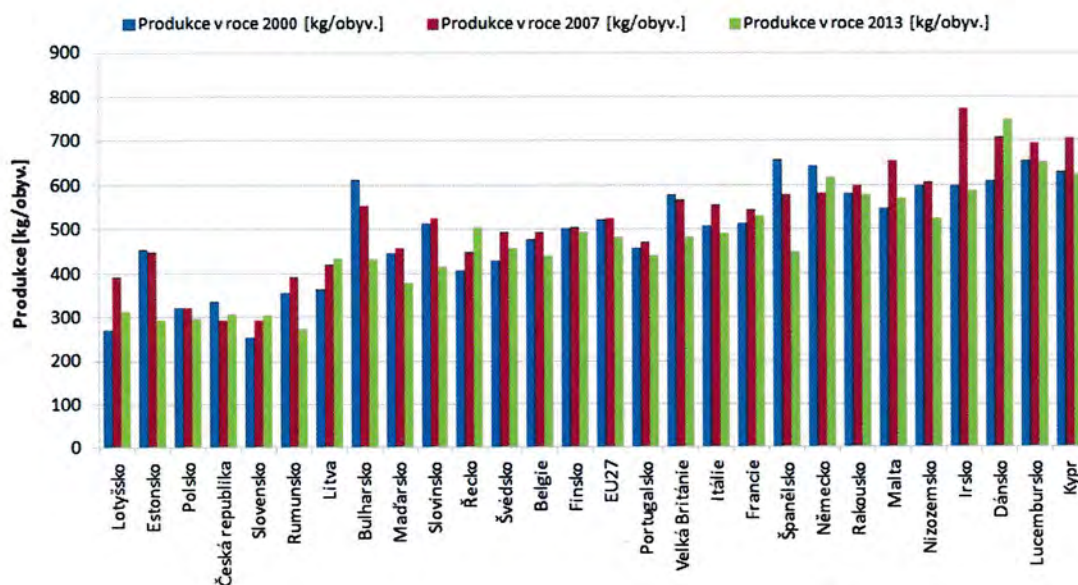
¹ Petr Buryan prof., Ing. DrSc., Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, ČR, buryanp@vscht.cz

² Tomáš Hlinčík, Ing., PhD., Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, ČR, hlinickt@vscht.cz



Obr. 1.1: Porovnání celkové produkce odpadů v EU v roce 2012 [6]

Tuhých komunálních odpadů v rámci celé EU - viz obr. 1. 2 - v přepočtu na jednoho obyvatele nejvíce vzniklo v roce 2013 v Dánsku - 747 kg. Následovalo Lucembursko a Kypr. Nejmenší množství v témže roce vzniklo v Rumunsku 272 kg, Slovensku - 304 kg a v České republice - 307 kg.



Obr. 1.2: Srovnání produkce komunálních odpadů v letech 200-2007-2013 [6]

Dle údajů ČSÚ [20] celkové množství komunálních odpadů v ČR činilo v roce 2014 cca 3,26 mil. tun. Změny charakterizující vývoj jejich produkce a složení za léta 2011 – 2014 jsou uvedeny v tab. 1.1.

Tab. 1.1: Produkce komunálních odpadů v ČR v letech 2011 – 2014 – t

Parametr	2011	2012	2013	2014
Celková produkce	3 357 877	3 232 643	3 228 232	3 260 581
z toho:				
běžný svoz	2 446 597	2 195 807	2 139 595	2 092 967
svoz objemného odpadu	361 592	312 708	317 161	307 515
odpady z komunálních služeb	66 204	56 754	52 034	63 540
odděleně sbírané složky	483 483	448 088	448 428	467 390
z toho				
papír	158 348	147 975	145 012	147 099
sklo	120 358	112 572	114 062	114 200
plasty	102 772	100 703	105 232	109 147
kovy	53 164	40 841	37 461	44 269
z toho				
biologicky rozložitelný odpad	1 645 704	1 505 699	1 518 784	1 563 791

Za biologicky rozložitelný materiál 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.

Ke zjištění možného množství vnikajících skládkových nebo reaktorových bioplynů s biologicky rozložitelných odpadů se aplikuje celá řada modelů odvozených z teoretických a praktických poznatků. Pro skládkové procesy, s cílem vyhodnotit časový vývoj skládkových plynů, lze např. aplikovat poznatky Reese [8,9], Rettenbergera [10] a Stegmanna a kol. [12]. Podrobné porovnání jednotlivých metod je uvedeno i v práci Straky a kol. [13]. Vznik bioplynu z anorganických podílů komunálních a průmyslových odpadů citované práce nepředpokládají.

Výraznou dominantou komunálních odpadů jsou materiály obsahující hliník. Jejich vyřídění a recyklace je vzhledem k charakteru a hmotnosti těchto drobných předmětů v současnosti ekonomicky nevýhodné. Proto jsou tyto odpadní komponenty skládkovány. Jejich spalování v běžných topeništích či energetických zařízeních, kde teplota nepřesahuje 1000 °C ve formě tuhých alternativních paliv, tento problém neřeší, protože hliník zde není zoxidován na oxid.

Navíc při styku vznikajících zde tuhých vedlejších produktů s vodou s ohledem na jejich bazický charakter se vylučuje vodík. Tento již způsobil při spalování tuhých alternativních paliv vyrobených z tuhých komunálních odpadů řadu nežádoucí události spojených i s výbuchy [2].

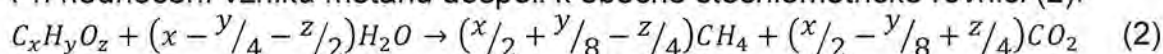
2. Teoretické vztahy

Údaje o vznikajícím množství skleníkových plynů při anaerobních rozkladech odpadních organických látek o sumárním vzorci $C_xH_yO_z$ lze získat prostřednictvím obecné stechiometrické rovnice pro látky sestavené Symonsem a Buswellem [14], ve které indexy x , y , z odpovídají počtům atomů daných prvků. Při úplné oxidaci organických látek autoři předpokládají, že tato probíhá následovně:



kde $n = 2x + y/2 - z$.

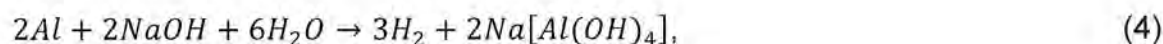
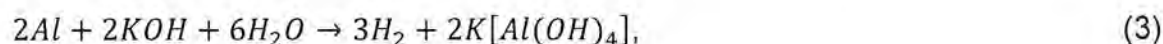
Při hodnocení vzniku metanu dospěli k obecné stechiometrické rovnici (2):



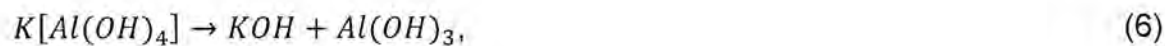
Tyto rovnice lze aplikovat i při obecném posouzení vzniku skleníkových plynů uvolňujících se do volného ovzduší ze skládkovaných odpadních biomateriálů [3].

Transformaci anorganických komponent ve skládkách na plyný methan tyto vztahy nepředpokládají a proto i nezahrnují. Ke vzniku methanu z odpadů, jejichž součástí je hliník, lze dospět následujícím postupem.

Při skládce vedlejších energetických produktů ze spalování různých typů paliv, resp. biomasy a řady dalších se uplatňují ve skládkových tělesech za přítomnosti vody reakce sloučenin kovů, které mají alkalický charakter. Za termodynamických podmínek uplatňujících se ve skládkových tělesech vznikají z nich v první fázi hydroxidy. Ty následně reagují s hliníkem za vzniku vodíku a rozpustných hydroxokomplexů dle reakcí:



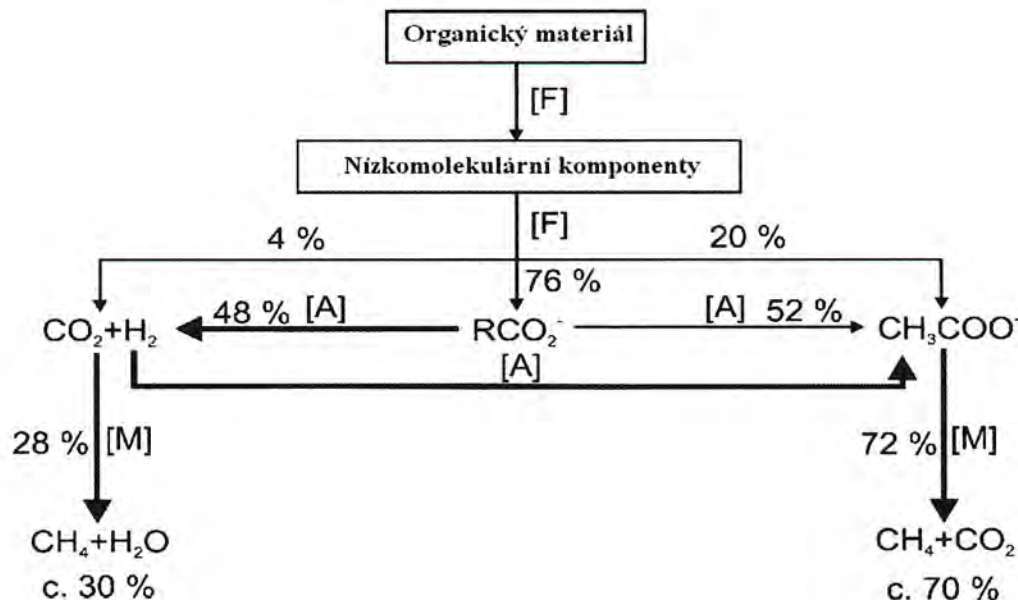
s tím, že hydroxokomplexy se dále rozkládají za vzniku hydroxidů, které mohou znova reagovat s hliníkem:



Vznikající vodík dle reakcí (3) - (5) následně může vstupovat do velmi rozsáhlého biosyntézního procesu schematicky znázorněného na obr.2.1. Jedním z jeho výsledných plynných produktů je biometan:



Rychlost uvedených reakcí stoupá se zvyšující se teplotou. Tato v celé řadě případů dosahuje 50 °C [13], s tím že za optimální teplotu pro činnost hydrogenotrofních methanogenů se považuje 60 °C [15].



Obr. 2.1: Zjednodušené schéma mikrobiální tvorby bioplynu [6]
F - fermentace, A - acetogenese, M – methanogenese

Metabolizmus methanogenních bakteriálních kmenů uplatňujících se v tomto procesu je determinován řadou podmínek souvisejících s anaerobitou prostředí, symbiózou s jinými, zejména acidogenními bakteriemi, teplotou, vlhkostí, zdroji a strukturou organických uhlíkatých látek, pH prostředí, koncentrací toxických prvků, množstvím NH_3 , atd. [1,4,7,11,16,17]. Dle Straky a kol. [13] z rozpoznaných druhů methanogenů zde zejména převažují kineticky rychlejší hydrogenotrofy, u kterých u substrátových požadavků jasně převažují vodík a oxid uhličitý.

Pomineme-li pro zjednodušení v následující úvaze methanotrofní a oxidační procesy v horních partiích skládky a čerpání skládkových plynů, potom skládkový plyn obsahující methan difunduje z nich volně do ovzduší.

V zemské atmosféře se methan uplatňuje jako znečišťující plynná komponenta s výrazně větším skleníkovým efektem než nejvíce dnes sledovaný CO_2 . Pro celkový vliv skládkového plynu difundujícího ze skládky do volného ovzduší obsahujícího CO_2 a CH_4 vyjadřující jeho celkovou radiační sílu v přepočtu na relativní radiační sílu oxidu uhličitého je nutné množství CH_4 , vzhledem k jeho efektivitě absorpce a životnosti v atmosféře, vynásobit koeficientem 21 [5].

3. Experimentální část

3.1 Charakteristika vzorků

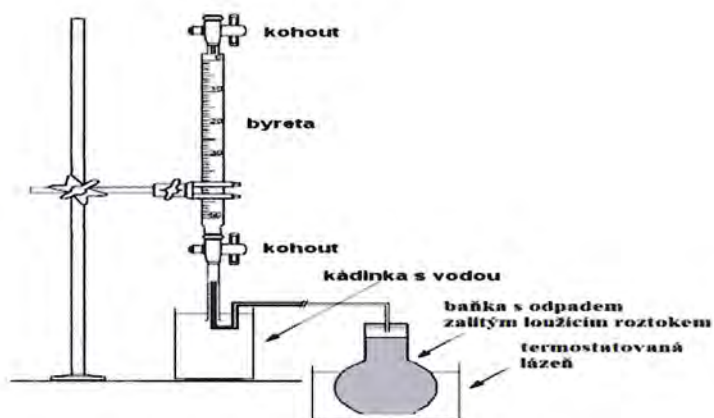
Sledovanými komunálními odpady bylo třicet typických obalových kompozitních materiálů obsahujících hliník používaných běžně v domácnostech, které jsou po použití deponovány na skládkách. Jejich genese je zřejmá z tab. 2.1.

3.2 Modelování vývoje vodíku

Sledované komunální odpadní materiály byly postupně po zvážení vloženy za laboratorní teploty do modelové aparatury – obr. 3.1. Zde byl k jejich modelové „destrukci“ použit roztok KOH o koncentraci 0,1 mol/l. Vznikající plyn - vodík byl jímán do různě velikých kalibrovaných nádob a to podle hmotnosti vloženého odpadu (analyzováno pomocí plynového chromatografu s tepelně vodivostní detektorem).

Pro ověření vlivu teploty na rychlost vývinu vodíku ze skládkovaných materiálů byly sledované odpadní substance podrobeny stejnému procesu za teploty 60 °C, tj. za teploty uplatňující se ve skládkových tělesech [5]. Ve všech případech byl prokázán až desetinásobně rychlejší vývin vodíku.

Získané výsledky jsou sestaveny v následujících tabulkách, ve kterých je uveden vedle zaznamenaného objemu vodíku vypočtený objemu methanu, který z daného objemu vodíku bakteriálně na skládce vznikne – tab. 3.1. V tab. 3.2 je uveden přepočet těchto dat na 1 kg téhož odpadu. Pro porovnání vlivu antropogenních emisí methanu v přepočtu na identickou relativní absorpční sílu oxidu uhličitého v ovzduší vznikajícího ze spalování typického čs. hnědého uhlí, je v tabulce 2 uveden i modelový přepočet na hmotnost hnědého uhlí které by bylo spalováno v lokálním topeništi (22 % hm. vody; 25 % hm. popele; 50 % hm. uhlíku v hořlavině).



Obr. 3.1: Laboratorní modelová aparatura

Tab. 3.1: Objem vznikajícího vodíku a methanu z odpadů obsahujících hliník

Obal	Hmotnost [g]	Vodík [l]	Methan [l]
Obal másla „Madeta“ – 250 g	4,40	1,44	0,36
Obal ztuženého tuku „Hera“ – 250	4,28	0,90	0,23
Obal smetany do káva „Tatra light“ 240 g	13,11	1,04	0,26
Obal sýru „Hermelín“ – 120 g	2,05	1,20	0,30
Obal polévky „Vitana“ – 4 porce	5,29	0,81	0,20
Obal mletého kmínu „Vitana“ – 30 g	3,52	0,38	0,10
Obal mléka „Kunín“ – 1 l	26,8	1,54	0,39
Obal repelent „Difusil“ – 150 ml	21,1	24,01	6,01
Obal krému „Canesten“	3,13	2,48	0,62
Obal sýru „Lučina“ – 100 g	0,54	0,75	0,19
Obal kávové tyčinky „Buttlers Irisch“	0,90	0,39	0,10
Obal čokolády fy. Nestle „Cailler“ – 100 g	1,65	1,97	0,49
Obal kávy „Lungo Decaffeinato“ – 1 kapsle	0,56	0,42	0,11
Uzávěr jogurtového nápoje „Actimel“ fy. Danone – 100 g	0,14	0,10	0,03
Víčko cicerové pomazánky fy. KORO – 100 g	0,94	1,12	0,30
Obal ke smažení alobal – 20 x 20 cm	2,20	2,80	0,70
Obal sýru „Brie“ – 200 g	3,01	1,16	0,29
Modelace hliníkového drátku	1,00	0,65	0,16
Víčko řecký jogurt – 140 g, fy. Milko	0,37	0,24	0,06
Uzávěr hrdla vermutu „Cinzano Francesco“ – 1 l	2,91	1,63	0,41
Uzávěr hrdla šumivého vína „Bohemia Sekt“ – 1 l	2,20	1,32	0,33
Uzávěr hrdla slivovice „Slivka jubilejna“ – 0,7 l	3,55	4,57	0,86
Uzávěr hrdla lahve tuzemský rum „Božkov“ – 0,5 l	3,22	3,93	0,98
Uzávěr hrdla vína „Hardys“ – 1 l	4,00	5,02	1,25
Uzávěr hrdla bylinného likéru „Becherovka“ – 1 l	2,83	3,72	0,93
Obal Mamacoffe „Guatemala“ – 180 g	10,17	1,82	0,46

Obal z léků (blistr)	2,36	0,38	0,10
Balení bonbonů „Ferrero Roscher“ – 8 ks	2,86	2,79	0,70
Balení sýrů „Veselá kráva“ – 8 ks	2,34	2,24	0,56
Obal z velikonočního zajíce	2,20	2,19	0,55
PRŮMĚR	4,55	2,43	0,60

* laboratorní podmínky

Tab. 3.2: Data v přepočtu na 1 kg odpadu

Obal	Počet ks	Objem methanu [l]	Objem CO ₂ [l]	Hnědé uhlí [kg]
Obal másla „Madeta“ – 250 g	227,7	81,8	1 718,2	2,49
Obal ztuženého tuku „Hera“ – 250	233,6	53,7	1 128,5	1,64
Obal smetany do kávy „Tatra light“ – 240 g	76,3	19,84	416,5	0,60
Obal sýru „Hermelín“ – 120 g	487,8	146,3	3 073,2	4,45
Obal polévky „Vitana“ – 4 porce	189,0	37,8	794,0	1,15
Obal mletého kmínu „Vitana“ - 30 g	284,1	28,4	596,6	0,86
Obal mléka „Kunín“ – 1 l	37,3	14,6	305,6	0,44
Obal repelent „Difusil“ - 150 ml	47,4	284,4	5 971,6	8,65
Obal krému „Canesten“	319,5	198,1	4 159,7	6,03
Obal sýru „Lučina“ – 100 g	1 851,9	351,9	7 388,9	10,71
Obal kávové tyčinky „Buttlers Irisch“	1 111,1	111,1	2 333,1	3,38
Obal čokolády fy. Nestle „Cailler“ – 100 g	606,1	298,8	6 274,5	9,09
Obal kávy „Lungo Decaffeinato“ - 1 kapsle	1 785,7	196,4	4 125,0	5,98
Uzávěr jogurtového nápoje „Actimel“ fy. Danone – 100 g	7 142,9	214,3	4 500,0	6,52
Víčko cicerové pomazánky fy KORO – 100 g	1 060,0	318,0	6 678,0	9,68
Obal ke smažení alobal – 20 x 20 cm	454,5	318,8	6 681,8	9,68
Obal sýru „Brie“ – 200 g	332,2	96,3	2 023,3	2,93
Drátek z hliníku – 1 g	1 000,0	160,0	3 360,0	4,87
Víčko řecký jogurt – 140 g, f. Milko	2 728,5	163,7	3 437,2	4,98
Uzávěr hrdla vermutu „Cinzano Francesco“ – 1 l	343,6	140,9	2 958,8	4,29
Uzávěr hrdla šumivého vína „Bohemia Sekt“ – 1 l	454,5	150,0	3 150,0	4,57
Uzávěr hrdla slivovice „Slivka jubilejna“ – 0,7 l	281,7	242,3	5 087,3	7,37
Uzávěr hrdla lahve tuzemský rum „Božkov“ – 0,5 l	310,4	305,2	6 408,8	9,29
Uzávěr hrdla vína „Hárdys“ – 1 l	250,3	313,8	6 590,6	9,55
Uzávěr hrdla bylinného likéru „Becherovka“ – 1 l	353,4	328,9	6 907,3	10,0
Obal Mamacoffe „Guatemala“ – 180 g	98,3	179,0	3 758,1	5,44
Obal z léků (blistr) – 3 ks	141,0	40,9	859,0	1,24
Balení bonbonů „Ferrero Roscher“ – 8 ks	349,7	244,8	5 139,9	7,45
Balení sýrů „Veselá kráva“ – 8 ks	427,4	239,3	5 025,6	7,28
Obal z velikonočního zajíce	454,5	248,9	5 226,1	7,57
PRŮMĚR	781,4	184,3	3869,2	5,61

- laboratorní podmínky

4. Diskuse výsledků

Experimentálně bylo potvrzeno, že při reakcích hliník obsahujících odpadních komunálních materiálů ve skládkách, kde se uplatňuje alkalické prostředí, vzniká vodík. Zjištěný objem vodíku vznikajícího z jednotlivých sledovaných obalů, jejichž hmotnost se pohybovala od 0,1 do 13 g, se pohyboval od 0,4 do cca 24 l (101,325 kPa; 20 °C). Zjištěný průměrný objem vznikajícího vodíku byl 2,3 l (101,325 kPa; 20 °C). Průměrně z jednoho gramu námi sledovaných tuhých odpadních komunálních materiálů vzniklo 0,5 l vodíku (101,325 kPa; 20 °C). Z tohoto objemu lze usuzovat, že methanogenní bakteriální činností může ve skládkových tělesech vzniknout 0,1 l methanu (101,325 kPa; 20 °C).

Největší objem vznikajícího vodíku byl zjištěn pro obal repelentu Difusil. Nejmenší objem vznikajícího vodíku byl zaznamenán u víčka uzavírajícího jogurtový nápoj „Actimel“.

Přepočteme-li data tabulky 2 na 1 kg daného odpadního komunálního odpadu, potom objem vznikajícího methanu se pohyboval od 141 do 330 litrů. Průměrná hodnota činila cca 260 litrů. Počet kusů odpovídajících 1 kg sledovaného odpadu se pohyboval od 250 do 2738 kusů. Průměr byl 678 kusů.

Budeme-li předpokládat, že každý obyvatel ČR, kterých v roce 2014 [21] 10,54 milionů vyhodí průměrně týdně jeden sledovaný komunální odpadní obal o průměrných parametrech, bude množství sledovaných odpadů ročně představovat 2 493 tun. Z tohoto množství ve skládkách vznikne 328 787 m³ methanu (101,325 kPa; 20 °C). Jeho relativní radiační síla bude odpovídat 6 903 692 m³ CO₂, resp. 10 010 tunám běžně spalovaného hnědého uhlí.

V případě Slovenska, kde počet obyvatel v roce 2015 byl 5,41 milionů [22] bude za stejných podmínek množství sledovaných komunálních odpadů ročně představovat 1 280 tun. Z tohoto množství ve skládkách vznikne 168 761 m³ methanu (101,325 kPa; 20 °C). Radiační síla tohoto objemu bude odpovídat 3 545 546 m³ CO₂, resp. 5 134 tunám typického spáleného hnědého uhlí.

Presentovaný odhad hmotnosti komunálních odpadů obsahujících hliník představuje méně než 0,08 % hm odpadu produkovaného průměrným obyvatel ČR v roce 2014. V této souvislosti lze ale spíše předpokládat, že roční produkce průměrného obyvatele ČR a SR bude dosahovat vyšších hodnot.

5. Závěr

Na základě presentovaných dat lze oprávněně usuzovat, že při skládování všech typů odpadů, jejichž součástí je hliník, vzhledem k uplatňujícím se abiogenně-biogenním procesům vzniká methan, jenž tvoří dominantní část skládkového bioplynu. Hliník se při těchto procesech uplatňuje jako zdroj vodíku, který se následně účinkem bakterií transformuje na methan. V případech, kdy není skládka odsávána, methan samovolně difunduje do volného ovzduší. Zohledněním radiační síly methanu v přepočtu na relativní radiační sílu oxidu uhličitého získáme velice negativní data o vlivu skládování odpadů obsahujících hliník na skleníkový efekt.

Současné poznatky o vzniku biomethanu ve skládkových tělesech lze rozšířit i o jeho abiogenní původ - o anorganické materiály obsahující hliník.

Taktéž dosud všeobecně sledovaný soubor biologicky rozložitelných komponent z hlediska ochrany ovzduší, resp. přísně sledovaného skleníkového efektu je možné rozšířit tak, že do této kategorie by bylo možné zahrnout i biologicky rozložitelné komponenty obsahující hliník, tzn. anorganický materiál.

Literatúra

- [1] Bouazza, A.; Nahlawi, H.; Aylward, M. In Situ Temperature Monitoring in an Organic-Waste Landfill Cell. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 2011, 137 (12), 1286–1289.
- [2] Buryan, P. Unconventional views to generation of greenhouse gases. *Acta Montanistica Slovaca* 2012, 17 (4), 322–329.
- [3] Buryan, P. a kol. Vývoj hořlavých plynů ze skládkování komunálních odpadů. *Chem. Listy* 2013, 107, 655–658.
- [4] Edenhofer, O. a kol., Ed. *Climate Change 2014 - Mitigation of climate Change*. Cambridge University Press, New York, 2014.
- [5] Horbaj, P. Vznik oxidu dusíka a jeho vliv na rozpad ozónové vrstvy. *Chem. Listy* 1997, 91, 833–839.
- [6] Hrbek, J. a kol. *Produkce, využití a odstranění odpadů*; Český statistický úřad: Praha, 2015.
- [7] Klass, D. L. Methane from anaerobic fermentation. *Science* 1984, 223, 1021–1028.
- [8] Rees, J. F. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1980, 30 (1), 161–175.
- [9] Rees, J. F. Optimisation of methane production and refuse decomposition in landfills by temperature control. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1980, 30 (1), 458–465.
- [10] Rettenberger, G. Forschungsergebnisse zum Gashaushalt von Deponien. *Müll und Abfall* 1979, 11, 126–131.
- [11] Sokolov V. A. *Geochemia prirodnych gazov*, Negda, Moskva, 1981.
- [12] Stegmann, R.; Franzius, V.; Ham, R. K. Stilllegung und Nachsorgen von Siedlungsabfalldeponie. *Müll und Abfall* 1982, 1, 13–22.
- [13] Straka, F. a kol. *Bioplyn*; Gas s.r.o., Praha, 2006, ISBN 80-7328-090-6.
- [14] Symons, G. E.; Buswell, A. M. The Methane Fermentation of Carbohydrates. *J. Am. Chem. Soc.* 1933, 55 (5), 2028–2036.
- [15] Uemura, S.; Harada, H. Microbial characteristics of methanogenic sludge consortia developed in thermophilic UASB reactors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1993, 39, 654–660.
- [16] Winfrey, M. R. *Microbial production of methane*; Petroleum microbiology; New York, 1984.
- [17] Zehnder A. J. B., Ignvorsen K., Mari T. *Anaerobic digestion*, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [18] Eurostat – Management of waste.
http://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/med_en25, staženo 19.8.2016.
- [19] Směrnice rady 1999/31/ES o skládkách odpadů. *Rada Evropské unie*.
- [20] <https://www.czso.cz/csu/czso/produkce-vyuziti-a-odstraneni-odpadu-2014>, staženo 19.6.2015.
- [21] <https://www.czso.cz/documents/10180/20556287/1300721501.pdf>, staženo 15.3.2016.



Desulfurization of boiler flue gas by means of activated calcium oxide

T. Hlincik*, P. Buryan

Department of Gas, Coke and Air Protection, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Dejvice, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 August 2012

Received in revised form 21 January 2013

Accepted 23 January 2013

Available online 27 February 2013

Keywords:

Flue-gas
Desulfurization
Activated lime
Sorbacal

ABSTRACT

The research including two sorbents produced by the activation of quicklime, transforming calcium oxide into calcium hydroxide and calcium carbonate proved by means of a reactor with a static layer that temperature significantly limits their chemisorption reactivities during the capture of sulfur dioxide from boiler flue gas from coal combustion and biomass co-combustion or sorted municipal flues and brown coal. An increased desulfurization reactivity was demonstrated with a product with a lower hydroxide and higher carbonate content. Its sorption activity was proven to be significantly higher at 110 °C than at 130 °C and 150 °C. The desulfurization was getting stronger with the decrease of the difference of Sorbacal application temperature to the dew point of flue gasses.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

A sharp global increase in power consumption is closely tied to an increase in the emission of air pollutants coming from fossil-fuel, mainly coal combustion. Coal deposits are accompanied by various amounts of the compounds of sulfur, which during coal combustion changes mostly into sulfur dioxide, partially into trioxide and to a lesser degree binds to solid combustion residues (fly ash and slag) [1]. The share of the sulfur bound in fly ash and slag depends not only on the character of the ash matter in the coal but also on the combustion technology. The combustion processes occurring at lower temperatures (e.g. fluid boilers) usually bind more sulfur in the solid residues than boilers burning coal at higher temperatures (e.g. melting or granulation boilers) [2]. The measurements carried out on granulation boilers burning Czech brown coals, whose ashes have a predominantly acidic character (a SiO₂ content of ca 50 wt.%), demonstrated that 95% of sulfur contained in coal passes into flue gas and only a small sulfur amount (ca 5%) binds to solid flue energy products.

Sulfur dioxide has a negative impact not only on the environment but also on human health. After some time, it transforms as a result of a photochemical or catalytic reaction into sulfur trioxide, which is subsequently hydrated by air humidity into sulfur-dioxide aerosol. The reaction of sulfur dioxide with the alkaline particles present in the air leads to the production of sulfates. A lack of alkaline particles in the air results in precipitation–water acidification. This is how sulfur oxides along with nitrogen oxides form the so-called acid rain [3].

The possibilities of how to limit sulfur-oxide emissions during combustion processes are [4–6]:

- absolute reduction of fossil-fuel consumption;
- substitution of sulfur-containing fuels with low- or no-sulfur fuels;
- fuel desulfurization;
- flue-gas desulfurization.

Although sulfur contained in fuel passes into flue gas predominantly as sulfur dioxide, namely in concentrations much lower than hydrogen sulfide, which is produced in fuel desulfurization, flue-gas desulfurization processes are among the most widespread methods of SO₂ emission control. There are several reasons. Most flue-gas desulfurization processes may be included at the very end of the combustion process without it being necessary to intervene in the production. The desulfurization process does not have a negative impact on the actual electrical energy and heat production. Flue-gas desulfurization is less expensive than coal desulfurization. Another reason is the obvious fact that most flue-gas desulfurization technologies are much less dependent on the properties of the fuel being burned than the known methods of its desulfurization, and therefore flue-gas desulfurization processes are more universal.

2. Flue gas desulfurization

Based on phase reactions, the processes are essentially divided into so-called “wet” and “dry” methods (or semi-dry methods). Wet processes include sulfur-dioxide elution with aqueous solutions of the most frequently alkalically reacting substances, dry processes then the sorption and catalytic processes occurring on solid sorbents or catalysts at temperatures above 100 °C. The dry method of flue-gas desulfurization with lime or dolomite consists in the solid phase–gas

* Corresponding author. Tel.: +420 22044 4073.

E-mail address: Tomas.Hlincik@vscht.cz (T. Hlincik).

heterogeneous reaction, which occurs at high temperatures [7,8]. This process may be applied to powder- or fluid-boiler flue-gas desulfurization. The process comprises the following reactions: Lime calcinations, occurring at temperatures above 850 °C:



Two phases of SO₂ occurrence happen at temperatures above 600 °C. First at the surface of CaO:



This is followed by a fast reaction of CaSO₃ oxidation:



which is followed by the oxidation of calcium sulfide to calcium sulfate [9–11]. Also here the CaS is oxidized to CaSO₄:



When lime is used in fluid boilers, it is possible to achieve a longer dwell time in the fluid layer and hence also a better calcine reaction than in the case of pulverized-coal boilers. When the contact time is thus increased and the optimal sulfation temperature of 800–850 °C is observed, also sulfur dioxide diffuses through a layer of calcium sulfate in calcine pores [12]. Unfortunately, this is accompanied by an undesirable side reaction, namely the production of CaCO₃ from calcium oxide and carbonate and the production of a number of crystalline compounds encasing free CaO [13,14].

In order to increase the capture of acid components contained in flue gas from fluid boilers with the aim of achieving the emission limit newly introduced by the European Union in the amount of 200 mg·SO₂/m³ flue gas as against the existing limit of 400 mg·SO₂/m³ flue gas, when it is no longer possible to increase the dosed weight of limestones in the combustion zone of fluid boilers, it is possible to apply the desulfurization method, when acid components are captured through chemisorption, namely the contact between gaseous pollutants and the introduced adsorbent, into the flue gas exiting the boiler. The introduced sorbent — calcium oxide or calcium hydroxide (dry method), or calcium hydroxide in the form of water suspension (semi-dry method), is subsequently captured in a high-efficiency cloth-filter, which is at the same time used as a reaction chamber. The method, place of introduction and properties of the introduced sorbent must respect here the thermodynamic conditions of the given part of the power equipment and construction materials, mainly considering the possible subsequent change of the flue-gas condensation point and possible deposits.

An increase of the chemisorption capacity of the classically produced calcium oxide from limestone at 1050–1200 °C that corresponds to physical adsorption joined with chemical reactions of SO₂ is achieved through its activation at an increased temperature by means of water vapor, or flue gas, which however contains besides water vapor also carbon dioxide. Consequently, the resultant (activated) sorbent contains apart from oxide and hydroxide also carbonate.

In addition to adiabatic evaporation of water from the suspension and flue-gas cooling, also the following reactions take place during these chemisorption processes (see Eq. (4)) plus the following reactions [15]:



Besides calcium sulfite, oxidation yields a certain amount of calcium sulfate as well:



The activation of calcium oxide through water vapor transforms it into hydroxide with a substantial increase of the reaction surface of

the absorbent, further connected with a significant increase of the volume and surface of the individual particles of the activated sorbent including various pores. The same concerns likewise the activation through flue gas containing besides water vapor also carbon dioxide. An important part of the reactions taking place is further hydration through the calcinations of the produced silicates, alginates, ferrites, clinkers, etc., creating porous structures, whose intermediate layers contain Ca²⁺ ions and H₂O. Numerous reactions here produce also internal as well as external hydrates of CaO and SiO₂ hydrates, including calcium hydroxide.

This makes it possible to increase the reaction rate of the desulfurization “solid phase–gas” heterogeneous reaction. Nevertheless, the activation needs to be performed such that the activated sorbent would always preserve its loose form, enabling its dosage in the flue-gas stream and the subsequent capture of the reactants or the unreacted sorbent by the filters.

The advantages of this technology are its low machinery costs and easy recyclability into the existing fluid-boiler flue-gas desulfurization method.

3. Measurements

The measurements presented in this work were based on the possibility of using new desulfurizers — Sorbacal SP and Sorbacal H 90 for the desulfurization of fluid boilers by means of their blowing-in into a flue-gas stream before bag filters and hence ensuring the fulfillment of the stricter emission limits for sulfur dioxide with a fluid boiler burning brown coals with a capacity of ca 375 t/h of saturated steam while respecting the temperature profiles of the technology used. With respect to the operational, material and construction conditions, the temperature range that came into consideration in the future operating conditions was 130–150 °C.

The second objective was to prepare the component background materials for the intensification of the so-called simultaneous flue-gas desulfurization method, lying in the dosage of a dry lime sorbent into the flue gas of an already conducted dry desulfurization, namely in case of an emission limit change and the related exclusion of the current under sizing of the existent dry technology.

3.1. Experimental apparatus

The laboratory apparatus used for the testing of the adsorption properties of the samples is depicted in Fig. 1. Two pressure bottles were attached to the apparatus, namely one containing pure nitrogen and one with a mixture modeling flue gas with a content of 6770 mg/m³ SO₂, 13 vol.% CO₂ and 7 vol.% O₂ in nitrogen. The gas flow was regulated by means of electronically controlled valves from the central unit.

The actual reactor was assembled from two quartz tubes connected by a ground joint. The upper, removable, part was equipped with a narrower tube ended with a frit, in which a sample was placed. In the bottom part, a thermocouple for recording the temperature was positioned in the quartz filling. The reactor was located in an electronically heated furnace and the feed pipes (just like the upper part of the reactor above the ground joint) were heated by resistance heating to 105 °C in order to prevent water condensation. The monitored substance was always poured into the reactor at room temperature. After the reactor was heated to temperatures of 110, 130 and 150 °C, a standard gas mixture was released with a volume rate of glass flow of 30 l/h and the SO₂ concentration was continuously recorded in the gas at the reactor output. The testing gas was fed into the upper part of the reactor tube, but in such a way that it would sufficiently preheat by passing through the crushed quartz stone before the contact with the material layer. It needs to be emphasized here that in this part of the research Sorbacal layers were stationary, not fluid, and the model gas passed through the sorbent layer in the opposite direction.

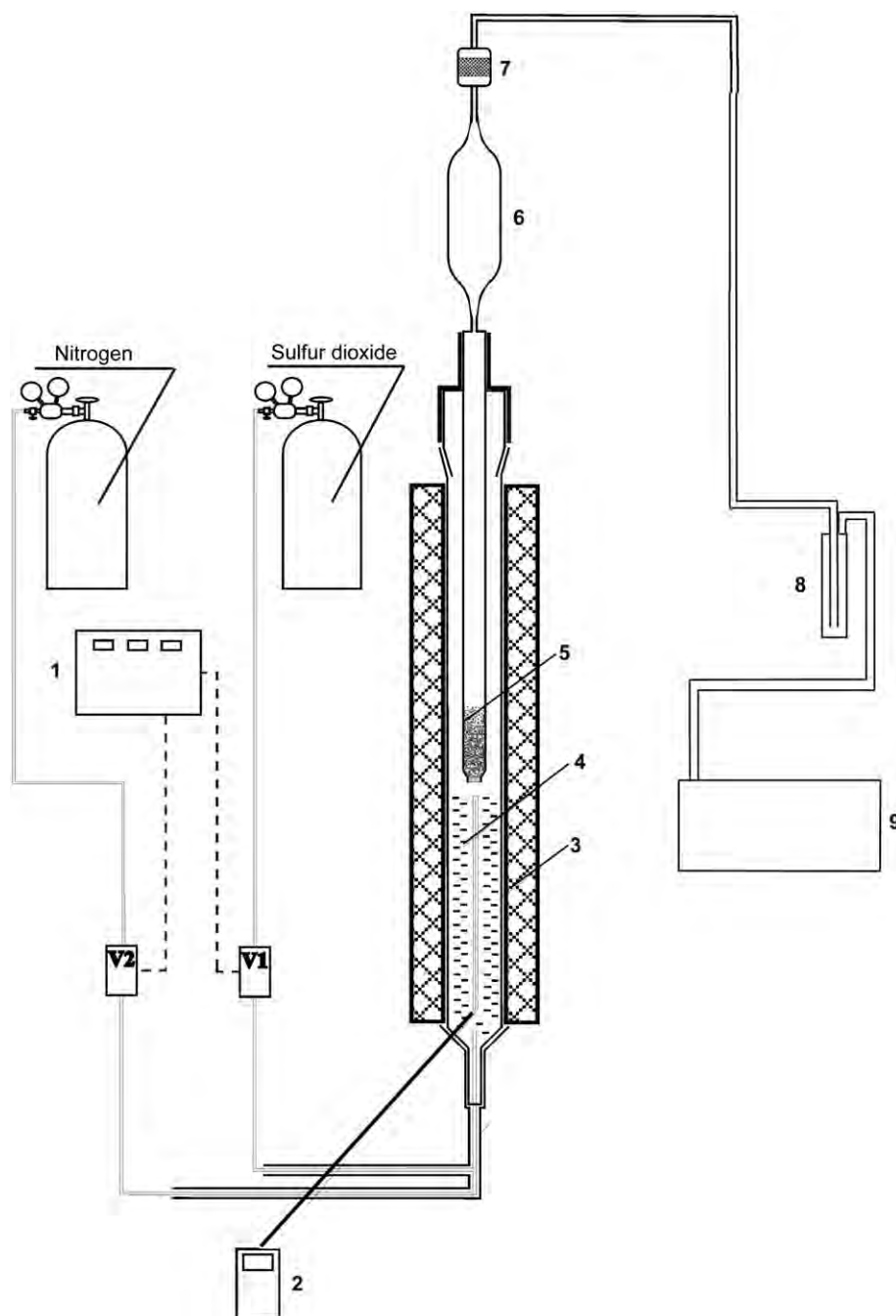


Fig. 1. Scheme of the measuring apparatus. Description: 1. Central regulating control, 2. Thermometer, 3. Reactor, 4. Quartz filling, 5. Tube with the sample, 6. Adaptor to slow the speed, 7. Filter, 8. Filter, and 9. Analyzer.

A continuous analysis of SO_2 concentration in the gas exiting the reactor was conducted by a Servomex Xentra 4900 analyzer.

3.2. Samples and their characteristics

3.2.1. Sample characteristics

The SO_2 -sorbent samples observed in this work that were measured in the raw state without calcination were Sorbacal SP and Sorbacal H 90 (LHOIST, Vápenka Čertovy schody, a.s.). Their chemical and granulometric characteristics are shown in Table 1. For a better overview, the given parameters are compared with a limestone sample from the limestone quarry Čertovy schody (Barrandien Devon, Loděnice, CR) [16], from which Sorbacals are produced by targeted activation after preceding controlled limestone calcination and calcine grinding.

Table 1
Sample characteristics — wt.%.

Parameter	Sorbacal SP	Sorbacal H 90	Limestone
CaCO_3	6.43	2.20	98.98
MgCO_3			0.86
Ca(OH)_2	92.96	97.20	
CaO total	73.50	74.81	55.43
Annealing loss	25.88	24.92	
Granulometry			
> 0.063 mm	7.30	7.70	
> 0.09 mm	2.00	2.50	
> 0.20 mm	0.40	0.10	
> 0.63 mm			13.40
> 1.00 mm			0.20

Table 2
Sample elemental composition – wt.%.

Element	Sorbacal SP	Sorbacal H 90	Limestone
Ca	99.29	99.20	99.25
Mg	0.48	0.41	0.52
Si	0.02	0.06	0.05
Sr	0.05	0.07	0.06
Fe	0.04	0.09	0.03
Al		0.03	0.02
P		0.01	0.01
K		0.02	0.01
Cl	0.01	0.01	0.02
S	0.08	0.08	
Mn		0.02	0.02
Ti	0.01		

The chemical composition of the individual untreated samples was determined by the XRF method on the ARL 9400-303 device. The results in the form of the elemental composition have been summarized in Table 2.

3.3. Thermogravimetric analysis with mass spectroscopy

Thermogravimetry (TG) is a technique during which a sample is usually heated at a constant rate, with the change in its mass being continuously recorded. The result is a curve of mass change in dependence on temperature, which provides information on thermal stability and to a limited degree also on the composition of the initial sample, intermediate products and the solid residue. It is essentially possible to work either in an inert atmosphere, which does not react with the sample during the heating process, or it is possible to use a reactive atmosphere, which may be e.g. air, hydrogen, carbon dioxide, or other gas. The equipment for TG analysis is called thermobalance; to put it simply, it is a very precise microbalance connected with an electric furnace. The balance arm on which the sample is placed must be modified such that the sample could be heated in a controlled way while its temperature and time of analysis are being recorded.

TG–MS serial thermal analyzer is a laboratory apparatus consisting of a thermobalance with a mass spectrometer (MS) attached to it. The tandem connection of these two devices thus makes it possible to

conduct not only the standard measurements falling in the area of thermal analysis (TG, DTA etc.) but also the simultaneous measurements of the mass of the emerging thermal degradants in dependence on the current temperature. Considering the technical design of this apparatus, it is possible to conduct both of the mentioned measurements practically in the real time and without the need for the relatively problematic sampling of the produced gas and their subsequent chromatographic and GC–MS analyses.

In our case, we monitored, besides the reduction of the substance being heated at temperatures of 20–1000 °C at a heating rate of 10 °C/min in an air atmosphere, also the release of carbon dioxide from CaCO_3 and of water from Ca(OH)_2 , namely on the level of qualitative analysis. The results obtained are presented in the synoptic Figs. 2 and 3.

As documented in Fig. 2, Sorbacal SP was thermally decomposed at temperatures of 400–710 °C, namely in two separate phases, with the weight loss recorded in the first area of temperatures of 400–490 °C being ca 20 wt.% and in the second area of ca 500–710 °C corresponding to ca 3 wt.%. During the heating of Sorbacal SP, water was released in the range of 400–530 °C, with the maximum at ca 490 °C. Carbon dioxide was released at ca 490–760 °C, with the maximum around 680 °C. It is clear from the shape of the curve showing change of CO_2 in the gas thermodegradatory products that three different carbonates were present in the sample. Their decomposition maxima were at ca 580 °C, 680 °C and 720 °C. On the other hand, it arises from the shape of the curve showing changes of water concentration that the sample contained one substance releasing H_2O . Its decomposition maximum was at ca 490 °C.

With Sorbacal H 90 (Fig. 3), the thermal decomposition took place at temperatures of 370–680 °C, namely also in two separate phases, with the weight loss recorded in the first area of temperatures of 370–490 °C being ca 23 wt.% and in the second area of ca 500–680 °C corresponding to ca 1 wt.%. During the heating of Sorbacal H 90, water was released in the range of 370–530 °C, with the maximum at ca 490 °C. Carbon dioxide was released between 430 and 750 °C, with the maximum around 680 °C. Nevertheless, it is clear from the shape of the curve that shows the change of CO_2 concentration that the sample contained four various carbonates releasing CO_2 . Their decomposition maxima were at ca 290, 490, 580 and 670 °C. The shape

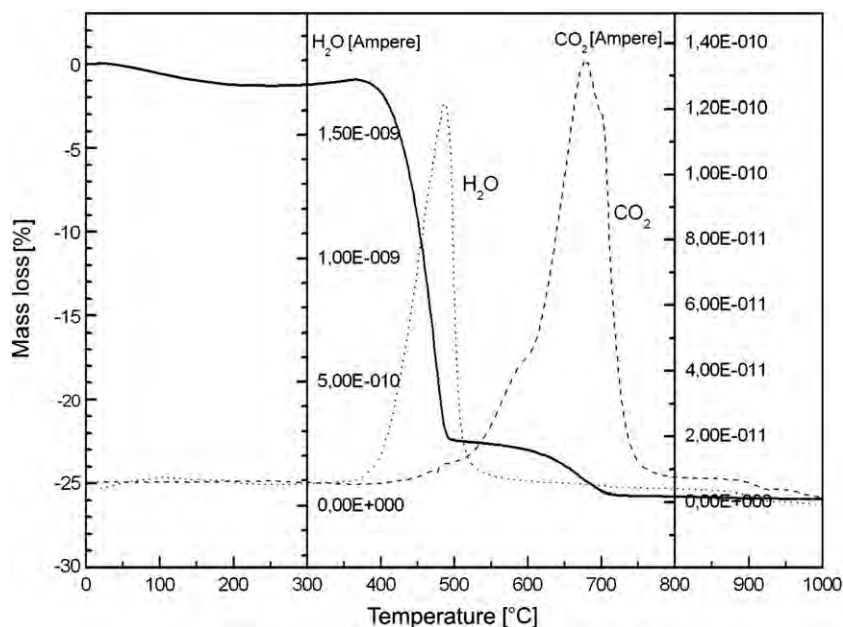


Fig. 2. TG–MS analysis of Sorbacal SP.

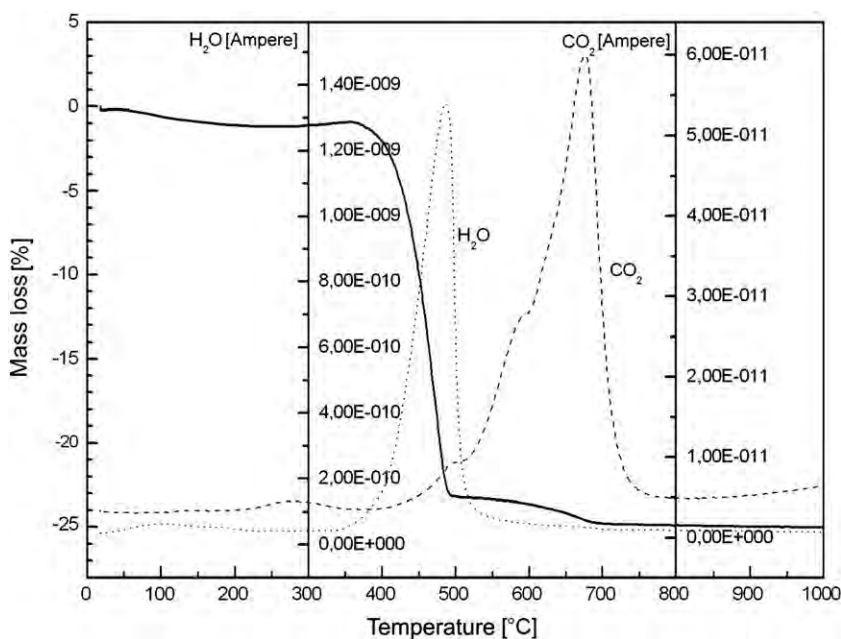


Fig. 3. TG-MS analysis of Sorbocal H 90.

of the dehydration curve that shows the change of water concentration determines that the sample contained two substances releasing water, specifically with the maxima at 110 and 670 °C.

When assessing the synchronism of the data from TG and MS analyses, it is however generally necessary to bear in mind that there is a certain delay between the response of the TG and MS analyzers caused by the transport of gas from the thermogravimeter to the mass spectrometer detector related to the gradual gas-atmosphere suction from the thermogravimeter through the pump of this analyzer.

3.4. Measurement results

Dynamic adsorption capacity was measured by means of breakthrough curves of SO₂ through model layers always with charges of 2 g samples in dependence on the mass flow of SO₂ to the reactor (under a constant flow of the model gas of 30 l/h and temperature in the reactor). The curves obtained are shown in Figs. 4 and 5.

3.4.1. Sorbocal SP

As arises from Fig. 4, summarizing a graphic comparison of the desulfurization abilities of Sorbocal SP in the area of the temperatures observed, a higher adsorption capacity was exhibited by Sorbocal SP at 130 °C. A lower dynamic capacity was then proven at a temperature of 150 °C.

The graphic depictions of the data obtained showing the results of multiple repeated tests have unequivocally proven a very low adsorption capacity of the observed sorbent in the area of the monitored temperature range and model flue gas. The total adsorbed amount of SO₂ for 2 g Sorbocal SP (the total weight of the charge) did not exceed even 10 mg at breakthroughs below 400 mg·SO₂/m³ (the emission limit for fluid boilers, especially large stationary energy source). In terms of the time of the actual breakthrough in the area below 10 s, it however corresponds to the actual flue-gas dwell time in the absorber in the case of the semi-dry method or to the time corresponding to the drying of the sprayed suspension in the reactors of the semi-dry methods of flue-gas desulfurization.

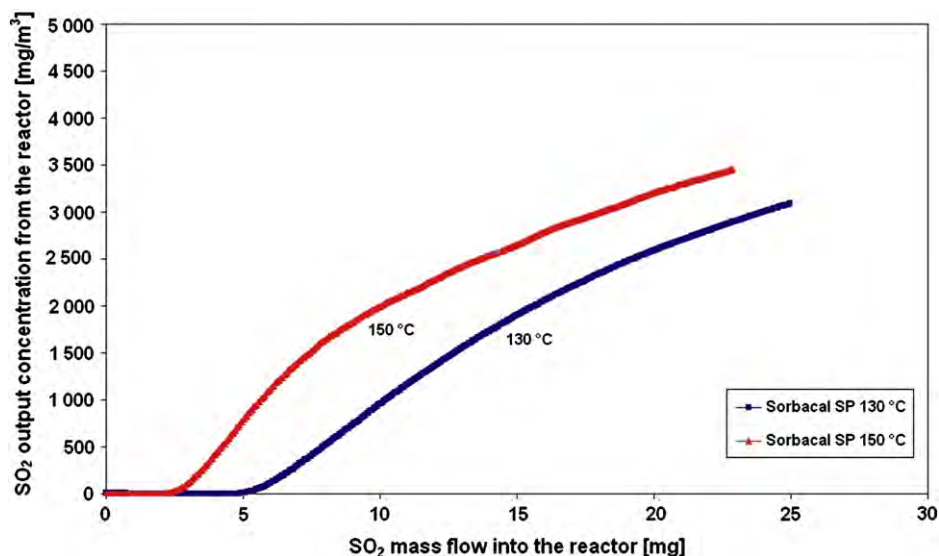


Fig. 4. The breakthrough curves of Sorbocal SP.

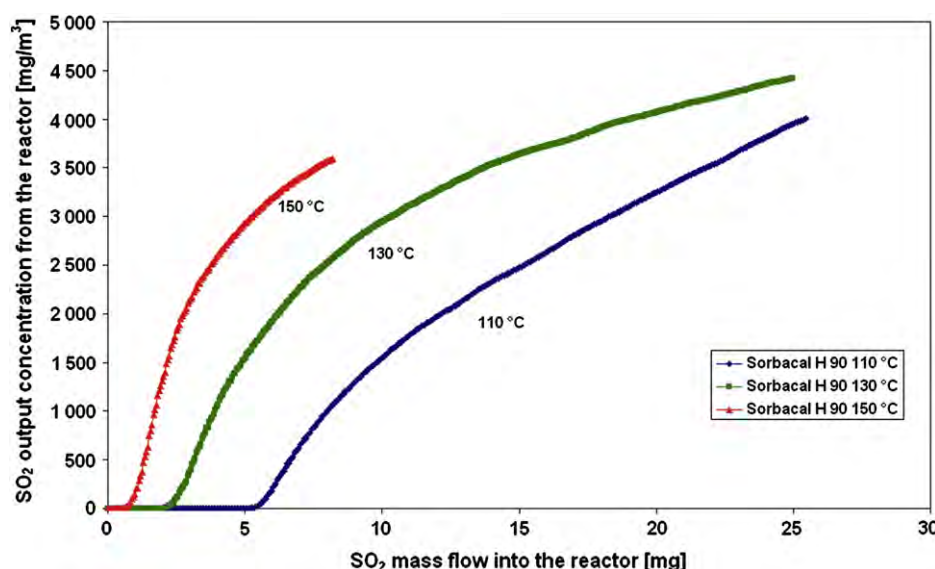


Fig. 5. The breakthrough curves of Sorbocal H 90.

3.4.2. Sorbocal H 90

As arises from Fig. 5, enabling a graphic comparison of the desulfurization abilities of Sorbocal H 90 in the observed area of temperatures of 110–150 °C in terms of a comparison with the properties of Sorbocal SP, Sorbocal H 90 exhibited a higher adsorption capacity at 130 °C while a lower capacity was demonstrated at a temperature of 150 °C. The graphic depiction of the data acquired also in this case clearly proved a very low adsorption capacity of the observed sorbent in the area of the temperature range of 130–150 °C. The total adsorbed amount of SO₂ for 2 g Sorbocal H 90 in comparison with Sorbocal SP was lower here and reached ca 5 mg at breakthroughs below 400 mg·SO₂/m³ (the emission limit) at 130 °C.

The temperature range of 130–150 °C was monitored with respect to the technical and thermodynamic conditions of the separating device of the boiler burning brown coal, into whose flue gas the sorbent was to be blown with the aim of reducing SO₂ emissions while respecting mainly the condensation point of the flue gas and the related corrosions, or the diffusion conditions of the plume.

A considerable improvement of the adsorption capacity was recorded when the temperature was reduced to 110 °C, which is in agreement with the general rule of the dry methods, providing evidence that the desulfurization efficiency is the highest when the Ca:S stoichiometric ratio is preserved and the difference between the temperatures of flue gas and the condensation point is achieved in the range $\Delta T = 5\text{--}20$ °C.

4. Conclusion

From the monitored activated products prepared from quicklime by gasses containing carbon oxide and gas vapor at temperature of 130–150 °C, the product that was shown to be more active was Sorbocal SP, i.e. the sorbent that contained a greater share of carbonate and a smaller share of hydroxide, i.e. larger share of free CaO.

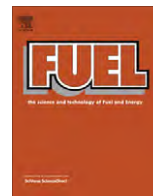
The model laboratory measurements performed confirmed that flue-gas temperatures significantly affect the efficiency of both products in such desulfurization processes as the dry method or the method of simultaneous desulfurization. The efficiency of desulfurization is conditioned also by the possibility of the secondary cooling of flue-gas in technological processes, which is however on the other hand related to respecting flue-gas condensation points from coal burning process.

Acknowledgment

A part of the result of this work was acquired with the financial support provided to the authors within the assignment Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic of the program FR-TI1/539.

References

- [1] S.J. Smith, J. van Aardenne, Z. Klimont, R.J. Andres, A. Volke, S.D. Arias, Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005, *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011) 1101–1116.
- [2] Ch. Sheng, M. Xu, J. Zhang, Y. Xu, Comparison of sulphur retention by coal ash in different types of combustor, *Fuel Processing Technology* 64 (2000) 1–11.
- [3] R. Johnson, *The Chemistry of Acid Rain: Sources and Atmospheric Processes*, American Chemical Society, Washington D.C., 1987.
- [4] F. Rubiera, A. Morán, O. Martinek, E. Fuente, J. Pis, Influence of biological desulphurisation on coal combustion performance, *Fuel Processing Technology* 52 (1997) 165–173.
- [5] S. Pysh'yev, V.I. Gayvanovych, A. Pattek-Jandzyk, J. Stanek, Oxidative desulphurisation of sulphur-rich coal, *Fuel* 83 (2004) 1117–1122.
- [6] F. Ortiz, P. Ollero, A pilot plant technical assessment of an advanced in-duct desulphurisation process, *Journal of Hazardous Materials* 83 (2001) 197–218.
- [7] R. Lunt, J. Cunic, *Profiles in Flue Gas Desulfurization*, 1st ed. Wiley-AIChE, New York, 2000.
- [8] O. Levenspiel, *Engineering Flow and Heat Exchange*, Revth ed. Plenum Press, New York, 1998.
- [9] Y. Suyadal, M. Erol, H. Oguz, Deactivation model for dry desulphurization of simulated flue gas with calcinated limestone in a fluidized-bed reactor, *Fuel* 84 (2005) 1705–1712.
- [10] A. Gare, J. Vigury, A. Irabien, Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behaviour, *Chemical Engineering Science* 52 (1997) 715–732.
- [11] H.G. Nygaard, S. Kiil, J.E. Johnsson, J.N. Jensen, J. Hansen, F. Fogh, K. Dam-Johansen, Full-scale measurements of SO₂ gas phase concentrations and slurry compositions in a wet flue gas desulphurisation spray absorber, *Fuel* 83 (2004) 1151–1164.
- [12] T. Hlincik, P. Buryan, Use of technical lanoline from adjustment of sheep wool in desulfurization of fluidized-bed combustors, *Fuel Processing Technology* 8 (2011) 1475–1479.
- [13] P. Buryan, J. Vejvoda, J. Krátký, L. Veverka, The causation high consumption of limestone in coal fluidized bed boiler desulfurization, *Ceramics-Silikáty* 54 (2010) 85–88.
- [14] P. Buryan, J. Vejvoda, J. Krátký, L. Veverka, A new method characterising limestone that are use in the boiler with fluid bed for desulphurization, *Chemicke Listy* 102 (2008) 88–192.
- [15] F. Gutiérrez, A technical pilot plant assessment of flue gas desulfurisation in a circulating fluidised bed, *Advances in Environmental Research* 7 (2002) 73–85.
- [16] J. Starý, et al., *Mineral resources of the CR*, Geofond Prague, 2009.



Evaluation of limestones for the purposes of desulphurisation during the fluid combustion of brown coal

Tomas Hlincik*, Petr Buryan

Department of Gas, Coke and Air Protection, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28, Prague 6, Dejvice, Czech Republic

HIGHLIGHTS

- Limestone with lower calcium content desulphurises better than limestone with higher.
- A limestone fraction with particles <0.04 mm contains the smallest amount of CaO.
- Ballast materials contained in the smallest fractions deactivate limestone calcines.
- The selection of the limestone should correspond to the character of the brown coal.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 June 2011

Received in revised form 25 September 2012

Accepted 26 September 2012

Available online 13 October 2012

Keywords:

Desulphurisation

Limestone

Combustion in fluidized-bed

ABSTRACT

Laboratory tests of the reactivity of two limestones used for desulphurization of fluidized bed boilers showed that the desulphurization capacity of their calcinates do not yet correspond to routinely applied opinions on the absolute content of CaO in the limestone. Limestone with lower CaO content desulphurised the combustion gas more. This was caused by the fact that the desulphurization reactions of combustion gas are significantly negatively affected by the reaction of CaO with ballast oxides of ash and limestone. The amount of ballast oxides in both limestones rises along with the decrease of the particle size. When choosing proper limestone for the given power equipment it is necessary to respect these side effects. It is useful to pre-select and optimise the distribution the limestone particles according to the nature of the burnt coal. Thereby it is possible to reduce the consumption while complying with the SO₂ emission limits.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The largest amount of gaseous pollutants emitted into the atmosphere by industrial anthropogenous activity (besides agriculture) comes from fossil-fuel combustion. The flue gas created can be characterised as a gaseous mixture polluted by solid materials (fly-ash, soot, etc.) which contains particularly carbon dioxide, oxygen, water vapour, sulphur dioxide and nitrogen oxides. Sulphur dioxide as one of the main components negatively affecting the biosphere is usually considered at the same time as an indicator of atmospheric pollution. The sulphur dioxide generated from power stations and rating plants amounted to almost 200 million tonnes every year in 2007 [1]. There have been two major processes up to now: the wet-type scrubbing process, which is most commonly used (90%), and the dry or semidry scrubbing process [2].

The knowledge so far connected with the desulphurisation of circulation fluidised-bed boilers burning brown coals testifies that

it is necessary to conduct an optimisation of the limestone selection for the individual brown coals exploited, namely regardless of their calcium oxide content.

In this article, brown coal from the Jiří Quarry (Sokolov Brown-Coal Basin) and limestone samples from the Čertovy schody and Štramberské quarries were considered.

The actual evaluation was based on the testing of limestone samples after they were mixed with brown-coal samples and subsequent calcination of the mixture at a temperature of 850 °C. The mixtures of ash and calcinated limestone were evaluated by testing the relative reactivity in a laboratory fluid reactor.

It was clearly shown that the clayish components of the coal and the limestone impurities comprise crystalline compounds with the limestone calcine at temperatures typical for fluidised-bed boilers, which are a cause of the hindered access of the SO₂ to the surface of the particle of the CaO created through calcination [3]. The CaO particles created through calcination from the limestone then capture sulphur dioxide very insufficiently and are deposited in tips in the form of so-called free CaO. The revealed undesirable reaction mechanisms associated with covering the

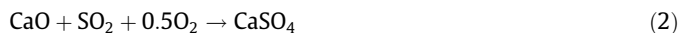
* Corresponding author. Tel.: +420 22044 4073.

E-mail address: Tomas.Hlincik@vscht.cz (T. Hlincik).

CaO surface in connection with the obligations to maintain the emission limits and flows then lead to increased limestone consumption.

2. Dry desulphurisation

The principle of the technology of the desulphurisation of the boiler flue gas with the dry limestone method lies in the injection of a mixture of air and finely ground limestone into the combustion area of the boiler or in the addition of ground limestone into coal. In the desulphurisation process, mainly reactions [4,5] take place:



Limestone calcination (1) generally takes place at temperatures of 800–900 °C; the reaction between the created CaO and SO₂ (2) occurs at more significant speeds between 600 and 1000 °C. The product of the reaction besides unreacted CaO is calcium sulphate; calcium sulphite is not thermostable at temperatures above 600 °C and disproportionates according to the reaction:



where calcium sulphide (CaS) further oxidises to CaSO₄. The injection of limestone up to temperatures higher than 1050 °C is not appropriate with respect to the deactivation of the calcine created (so-called overfiring) as a consequence of a change of the porous structure.

From the chemical perspective, the reaction between CaO and SO₂ is a 'solid material – gas' heterogeneous reaction [6]. The initial stage of the reaction can be expressed as a reaction of the first order, i.e. proportional to SO₂ concentration. In the capture of SO₂, a CaSO₄ layer first forms on the surface of the calcinated particle; it causes the remaining share of SO₂ to reach the particles by diffusion through this layer [7–10].

With granulation boilers, the time dwell of the particle in the band of the optimal temperatures for the reaction of CaCO₃ (or CaO) + SO₂ (i.e. 1100–600 °C) is very short and depending on the efficiency of the boiler fluctuates between 2 and 6 s. It therefore is not possible in a realistic arrangement using this technology to reach a high level of desulphurisation with a stoichiometrically bearable amount of limestone [11].

With the fluid combustion of coals, the dwell of the particles of limestone in the fluid layer is excessively long and can reach on average ca several hundred to a thousand seconds [12]. During this period of contact, at the optimal temperature of fuel combustion (800–850 °C), when the limestone calcination is followed by sulphation, also the diffusion of SO₂ through the layer of CaSO₄ can therefore be applied more significantly. Calcinate sulphation is also partially supported by the character of the fluid process, in which a partial attrition of the surface of the particles of the CaSO₄ created occurs and with that an acceleration of SO₂ diffusion to the surface of free CaO inside the grain.

Since the mass flow of the particles many times exceeds the flue-gas mass, the temperature in the boiler practically does not change. The heat-transfer surfaces are adjusted so as to maintain a temperature in the layer of 810–870 °C. According to the knowledge theoretically preferred so far, the particle size should not exceed 600 µm with a median size of 150–200 µm [13,14].

3. Experimental

3.1. Apparatus

The laboratory apparatus used for testing the samples of the calcines of the limestones with coal is depicted in Fig. 1.

The reactor itself was constructed of two concentrated quartz pipes connected by ground joint. The upper removable part of the reactor was equipped with a narrower tube closed by a frit, in which a sample was placed in a stationary bed. The thermoelement for monitoring the temperature was placed in the quartz filler in the lower part ensuring the heating of the entering standard gas with SO₂. Having been filled with sorbent, the reactor of 41 cm long with diameter 2 cm and volume 128.7 ml was placed in the electrically warmed kiln. Its supply tubes were heated with resistance heating to 105 °C with the aim of avoiding the condensation of possible water vapours contained in the gas mixture.

After heating the reactor to the desired temperature (while letting inert nitrogen flow through the reactor), the prepared mixture of model combustion gas was released into the reactor and subsequently went through a layer of sorbent.

The SO₂ mass captured by the sorbent was determined by a calculation from the measured data by following formula:

$$M_{\text{SO}_2} = (C_{\text{SO}_2} - C_{1,\text{SO}_2}) * Q * t \quad (4)$$

where M_{SO_2} is the amount of SO₂ absorbed by tested sorbent (mg); C_{SO_2} is the concentration of SO₂ in model gas (mg l⁻¹); C_{1,SO_2} is the concentration of SO₂ in outgoing gas (mg l⁻¹); Q is the flow rate of model gas (l h⁻¹); t is the time of reaching the required concentration, (h).

The data gained in this way were considered as basic for the evaluation of the relative reactivity of the sorbents. Increase of catchment of the SO₂ mass when the limestone with higher relative dynamic absorption capacity was substituted with worse limestone was calculated with following formula:

$$\Delta m_{\text{SO}_2} = (c_{\text{SO}_2(1)} - c_{\text{SO}_2(2)}) * 1000 \text{ g}^{-1} \quad (5)$$

where Δm_{SO_2} is the increase of SO₂ absorption due to substitution for better sorbent (g kg⁻¹); $c_{\text{SO}_2(1)}$ is the relative dynamic adsorption capacity for SO₂ limestone (1) (mg g⁻¹); $c_{\text{SO}_2(2)}$ is the relative dynamic adsorption capacity for SO₂ limestone (2) (mg g⁻¹); g weight of the followed limestone (3 g); 1000 is conversion to 1 kg.

Increase of the volume of desulphurised combustion gas when the limestone with higher relative dynamic absorption capacity was substituted with worse limestone was calculated with following formula:

$$\Delta V_{\text{fg}} = \Delta m_{\text{SO}_2} * 1000 \text{ g}^{-1} \quad (6)$$

where ΔV_{fg} is the increase of volume of desulphurised combustion gas due to substitution with better sorbent (m³); Δm_{SO_2} is the increase of SO₂ absorption due to substitution for better sorbent (g kg⁻¹); g is the selected model mass of SO₂ absorbed (5000 mg m⁻³).

The gas that had gone through the layer of tested material was cooled after leaving the reactor and analysed by the SO₂ Servomex Xentra 4900 continual analyser, which simultaneously monitored also the entry concentration of SO₂ and oxygen.

3.2. Materials

3.2.1. Coal samples

For the purposes of this work, four samples of coal were taken in the Jiří Quarry directly at the individual wheel excavators. The overview of them with labels following the deposition in the quarry is shown in Table 1.

The actual evaluation was based on the testing of the chemisorption activities of the limestone samples with a particle size of 0.3–0.6 mm after their mixture with the cited types of coals and subsequent calcination at a temperature of 850 °C, where the individual coals were, before mixing with the limestones of the listed particle sizes, first dried and then ground in an agate bowl.

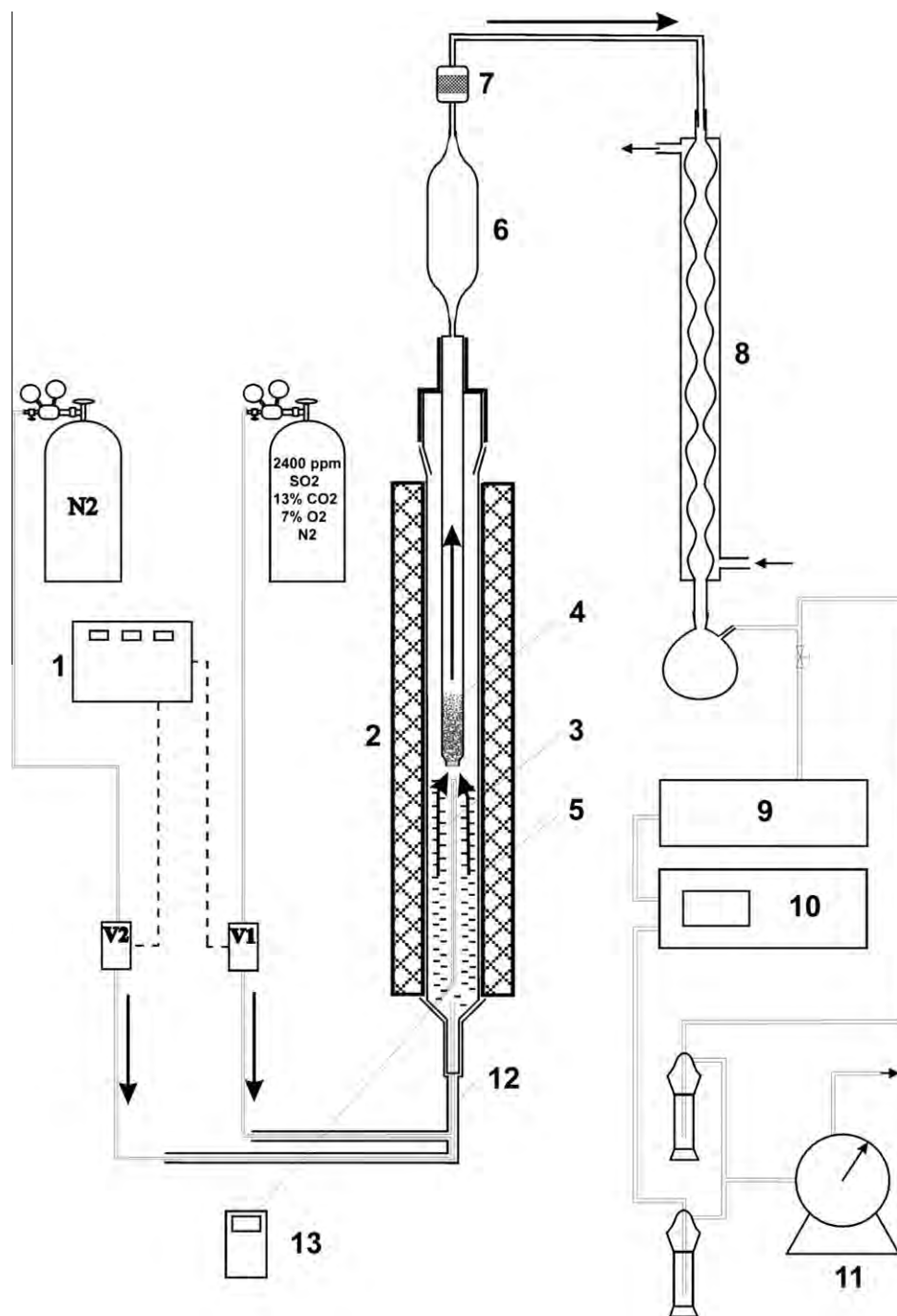


Fig. 1. Scheme of the measuring apparatus description: (1) Central regulating control. (2) Reactor. (3) Quartz filling. (4) Tube with the sample. (5) Kiln. (6) Adaptor to slow the speed. (7) Filter. (8) Water cooler. (9) Cooling aggregate. (10) Analyser. (11) Gasometer. (12) Heater of the capillary tubes. (13) Thermometer.

Table 1
Overview of the tested coals.

Sample label	Cut	Sample characteristic
1	Third	Contact with the substrate
2	Third	Eastern side of the quarry
3	Second	Contact with the coal shed in a stratified bed
4	Third	Western side of the quarry

With all of the observed coal samples, an ultimate analysis including the content of combustible sulphur was determined for the needs of the assessment of the data acquired. The results

attained for the coal-sample dry matter (prepared by drying at 105 °C) focused on process of combustion gas desulphurisation in power plant unit with fluid boilers are summarised in Table 2. The technological parameters that characterise the quality of followed samples of coal layers in brown coal strip from the point of view of technological praxis are listed in Table 3.

3.3. Chemical composition of the evaluated limestones

The chemical composition of the tested limestones was determined using RTG fluorescence and is listed in Tables 4 and 5. The aim of this examination was a detailed analysis of the distributions

Table 2
Ultimate analysis – wt.%.

Coal sample	Element			
	N ^d	C ^d	H ^d	S _{sp} ^d
1	0.61	43.97	3.95	4.82
2	0.47	43.11	3.99	1.63
3	0.75	58.02	4.88	0.70
4	0.57	60.94	6.03	0.99

^d S_{sp} – combustible-sulphur content in dry coal.**Table 3**
Parameters of the coal samples – wt.%.

Coal sample	Parameter		
	Water ^a	Ash ^b	Volatile matter ^b
1	35.82	20.78	35.37
2	39.0	34.72	36.43
3	19.25	20.53	50.61
4	36.25	23.15	40.49

^a In dry coal.^b In the original coal.

of oxides, particularly ballast oxides. The individual fractions were acquired by a dry grain-size analysis of the ground limestone.

It arises from Tables 4 and 5 that the content of the most desirable calcium oxide is clearly lower in the limestone from the Čertovy schody Quarry. Another important finding was the information that the highest content of ballast oxides is in the fractions with the smallest particle diameter, which means that in the applied limestones particles smaller than <0.04 mm should be separated as much as possible not only in terms of their content but also considering that these oxides react with CaO, which creates materials that do not react with SO₂ [11]. It particularly concerns SiO₂, which is contained in limestone in the form of hard, uncrushable particles that break off from the grains of limestones during grinding – see Fig. 2 (SiO₂ in polarised light creates clearly white particles).

For the assessment of the relative reactivities of the limestones of the measured dependence of the SO₂ content (at a constant entry concentration of SO₂ in the entry gas) on time, the output concentrations of SO₂ behind the reactor of 200 mg m^{−3} (i.e. 70 ppm) and 400 mg m^{−3} (i.e. 140 ppm) were selected. These concentrations correspond to the current legislative requirements for SO₂ emissions in flue gas for fluidised-bed boilers in the Czech Republic.

Table 4
The chemical composition of the individual fractions of limestone of Čertovy schody – wt.%.

Composition (oxide)	Particle size				
	<0.04 (mm)	0.04–0.056 (mm)	0.056–0.07 (mm)	0.07–0.1 (mm)	0.1–0.2 (mm)
MgO	0.92	0.83	0.88	0.93	0.84
Al ₂ O ₃	2.28	1.67	2.12	2.55	2.02
SiO ₂	6.03	4.34	5.02	5.80	4.93
P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03
S	0.07		0.06	0.05	0.04
Cl	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
K ₂ O	0.37	0.31	0.34	0.34	0.28
CaO	89.04	91.78	90.45	89.28	91.10
TiO ₂	0.14	0.11	0.12	0.13	0.10
MnO	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
Fe ₂ O ₃	0.91	0.65	0.81	0.72	0.52

Table 5

The chemical composition of the individual fractions of limestone of Štrambersk – wt.%.

Composition (oxide)	Particle size				
	<0.04 (mm)	0.04–0.056 (mm)	0.056–0.07 (mm)	0.07–0.1 (mm)	0.1–0.2 (mm)
MgO	0.88	0.83	0.83	0.82	0.77
Al ₂ O ₃	0.74	0.75	0.67	0.50	0.48
SiO ₂	2.49	2.30	2.11	1.73	1.68
P ₂ O ₅	0.22	0.24	0.21	0.20	0.22
SO ₃	0.04	0.07	0.07	0.07	0.06
K ₂ O	0.10	0.11	0.09	0.07	0.07
CaO	95.04	95.25	95.63	96.29	96.43
TiO ₂	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03
MnO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
Fe ₂ O ₃	0.30	0.25	0.23	0.18	0.15
PbO			0.01	0.01	
SrO	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05

**Fig. 2.** Picture of the limestone particles in polarised light – width of the photograph = 1 mm.

3.4. Testing the reactivities in fluidised-bed boilers

Regarding the sulphur content in the coal, a weighted ratio of coal/limestone in the amount of 26 g dried coal/3 g limestone was selected. The gaseous standard mixture simulating the composition of 'flue' gas had the composition of 2400 ppm SO₂, i.e. 6.857 g m^{−3}; 6.95 % vol. O₂; 13.02 % vol. CO₂; remainder N₂. Its flow was 40 l/h.

The basic parameter for the evaluation of the relative reactivity of the sorbents after co-calcination with coal in this research stage was the setting of the time during which the SO₂ concentration in the output model gas reached a concentration corresponding to the value of the selected emission limits – 200 and 400 mg SO₂ m^{−3}.

3.4.1. Štrambersk limestone

The values of the free relative dynamic adsorption capacities for model samples of Štrambersk limestone calcines acquired at 850 °C in the presence of the observed samples of brown coal extracted in the Jiří Quarry in various layers by wheel excavators to the output concentrations of SO₂ are summarised in Table 6. The graphic comparison of the results acquired is shown in Fig. 3.

The adsorption capacity can be defined as the maximum capacity for the detection of controlled substances, which are measured in a static arrangement. The dynamic adsorption capacity is measured in the gas flow from the substance of which is accounted for. Relative is the limit set for the desired output value of the

Table 6

The influence of the individual coal samples on the reactivity of the calcines of the Štramberg limestone.

Coal sample	Breakpoint to a SO ₂ concentration of 200 mg m ⁻³		Breakpoint concentration of 400 mg m ⁻³	
	Time (min)	SO ₂ capture (mg)	Time (min)	SO ₂ capture (mg)
1	2.67	11.15	3.23	13.55
2	9.16	38.44	11.47	48.07
3	38.64	132.16	50.44	211.31
4	2.46	10.26	3.61	15.15

concentration of the adsorbent layer. Free absorption capacity is that one, which is the adsorption capacity that can be used in our case, the burning of coal in the presence of adsorbent, because here the emerging carbon dioxide adsorbent already captures and reduces its capacity).” The text was corrected according to all the remarks

It arises from the presented results that the smallest free dynamic adsorption capacity after the conducted calcination modelling coal combustion in the presence of calcinating limestone when following the emission limit of 200 SO₂ mg m⁻³ was that of the calcine acquired with the presence of coal sample 4, which was a little larger in the case of coal sample 1. The order of these samples did not change in the observation of the limit of 400 SO₂ - mg m⁻³, but the time of the breakpoint and the free dynamic adsorption capacity differs here infinitesimally.

The characteristic parameters of the breakpoint of SO₂ for coal sample 4, although it has a ca 5× lower content of sulphur than coal sample 1, is very surprising.

Third in order was coal sample 2. The free dynamic adsorption capacity of the limestone calcine when following the emission limits of 200 SO₂ mg m⁻³, or 400 SO₂ mg m⁻³, was ca 3–3.5 greater. Coal sample 3 reacted the least with Štramberg limestone during its calcination. In this case, the free dynamic adsorption capacity of the calcine regarding coal samples 4 and 1 was ca 13–15× greater – see Fig. 3 or Table 6.

Table 7

The influence of the individual coal samples from Jiří Quarry on the reactivity of the calcines of the Čertovy schody limestone.

Coal sample	Breakpoint to a SO ₂ concentration of 200 mg m ⁻³		Breakpoint to a SO ₂ concentration of 400 mg m ⁻³	
	Time (min)	SO ₂ capture (mg)	Time (min)	SO ₂ capture (mg)
1	10.51	43.95	13.04	54.64
2	28.62	119.90	32.77	137.30
3	71.06	297.64	78.55	329.02
4	23.74	99.43	38.03	159.34

3.4.2. Čertovy schody limestone

The knowledge of the free relative dynamic sorptive capacities for model samples of calcines of the Čertovy schody limestone acquired at 850 °C in the presence of the observed samples of brown coal extracted in Jiří Quarry in various layers are summarised in Table 7. The graphic comparison of the results attained for the limestone from the locality of Čertovy schody is shown in Fig. 4.

It arises from the presented results that the calcine acquired in the presence of coal sample 1 had the smallest free adsorptive capacity after the conducted calcination modelling coal combustion in the presence of calcinating limestone when observing the emission limits of 200 and 400 SO₂ mg m⁻³. The second in order when observing the limit of 200 SO₂ mg m⁻³ was coal sample 4. The third in order when observing the limit of 200 SO₂ mg m⁻³ was coal sample 2. When following the limit of 400 SO₂ mg m⁻³, the order of these two switches.

The characteristic parameters of the breakpoint of SO₂ for coal sample 4, although it has a ca 1.5× lower sulphur content than coal sample 2, are also surprising in terms of the sulphur content.

In terms of the application of Čertovy schody limestone, the best was again coal sample 3. The free capacity of the calcine of the Čertovy schody limestone when observing the emission limits of 200 SO₂ mg m⁻³, or 400 SO₂ mg m⁻³, was ca 2–3 greater than with coal sample 2.

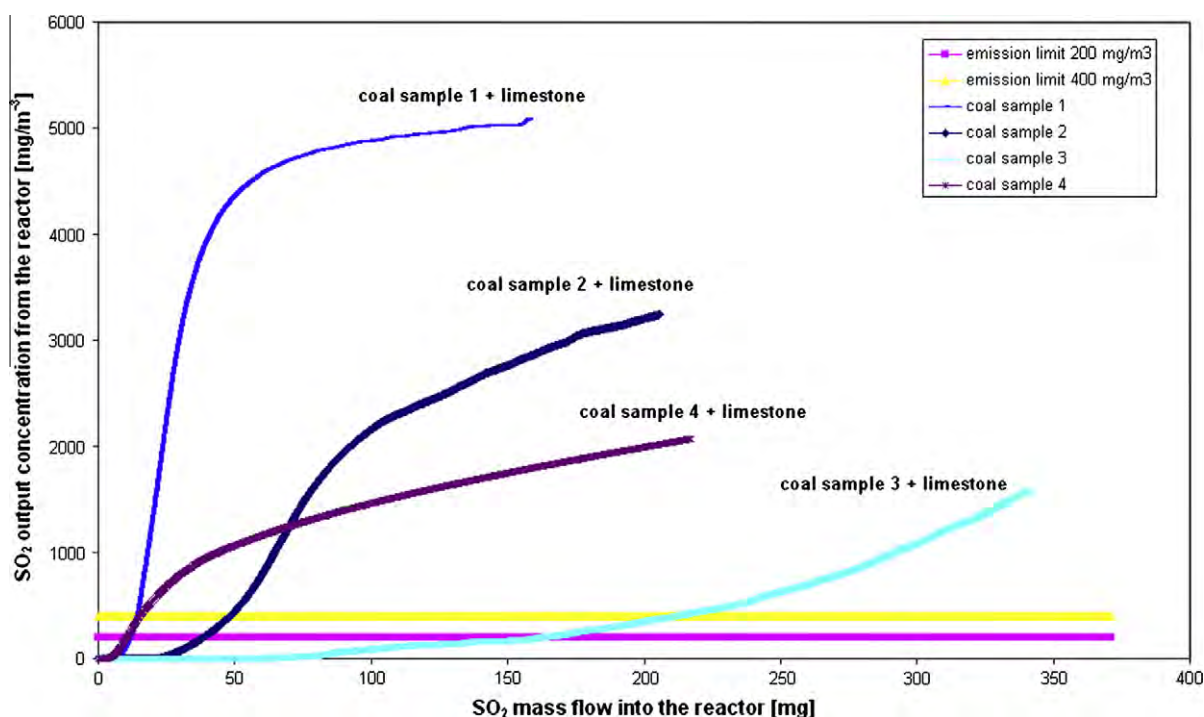


Fig. 3. Jiří coal + Štramberg limestone – the dependence of the SO₂ concentration behind the reactor on SO₂ mass in the model gas entering the reactor.

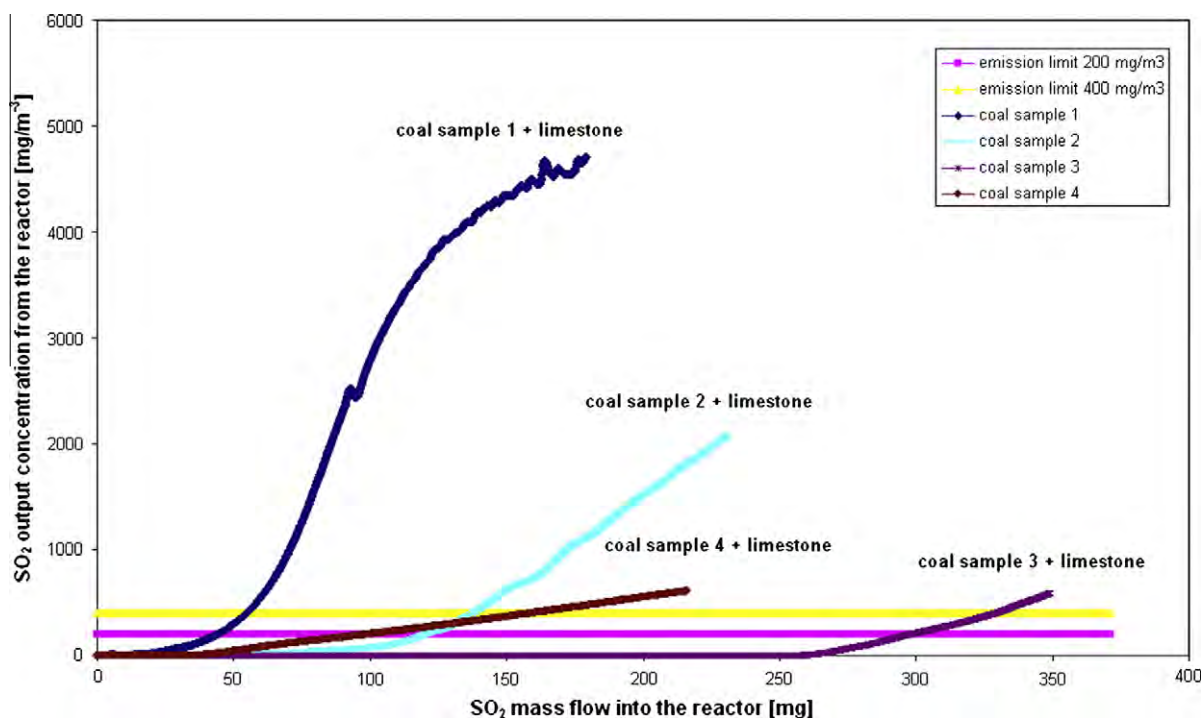


Fig. 4. Jiří coal + Čertovy schody limestone – the dependence of the SO₂ concentration behind the reactor on SO₂ mass in the model gas entering the reactor.

4. Measured results

The comparison of the determined free relative dynamic sorption capacities for model samples of the calcines of Čertovy schody (Cert. schody) and Štrambersk (Stram.) limestones acquired at 850 °C in the presence of the observed samples of brown coal extracted in the Jiří Quarry at the concentrations of 200 SO₂ mg m⁻³ and 400 SO₂ mg m⁻³ of flue gas are summarised in Table 8. The graphic comparison of the acquired results for both limestones is shown in Fig. 5.

It arises from Table 8 that in all four compared pairs of limestone and coal combinations, the greater desulphurisation capacity was always shown by the limestone from the Čertovy schody locality, namely despite the fact that in all of the observed fractions of the grain-size analysis it had a lower CaO content.

Table 8

A comparison of the reactivities of the calcines of the Štrambersk and Čertovy schody limestones.

Coal sample	Limestone	Breakpoint to a SO ₂ concentration of 200 mg m ⁻³		Breakpoint to a SO ₂ concentration of 400 mg m ⁻³	
		Time (min)	SO ₂ capture (mg)	Time (min)	SO ₂ capture (mg)
1	Štrambersk	2.67	11.15	3.23	13.55
		10.51	43.95	13.04	54.64
2	Čertovy schody	9.16	38.44	11.47	48.07
		28.62	119.90	32.77	137.30
3	Štrambersk	38.64	162.18	50.44	211.31
		71.06	297.64	78.55	329.02
4	Čertovy schody	2.46	10.26	3.61	15.15
		23.74	99.43	38.03	159.34

The comparison of the free adsorptive capacities of limestones after the conducted calcination in terms of the content of combustible sulphur in the coal does not correspond to the sulphur contents. In both cases observed, the behaviour of coal sample 3 clearly differs.

5. Discussion

The testing of the limestones with samples of Sokolov coal extracted from various places of the Jiří Quarry shows that the amount of SO₂ captured by the limestone calcine differs significantly with the character of the coals. It explains the frequently observed fact not yet fully explicated which occurs in the desulphurisation of flue gas of the fluidised-bed boilers, when the level of desulphurisation changes with the otherwise same amount of limestone added or when it is necessary to add higher amounts of limestone to the desired level of desulphurisation of the flue gas, although the combusted coal has a lower amount of combustible sulphur.

It is evident from the results mentioned that the adsorptive capabilities of the Čertovy schody limestone when comparing the free adsorption capacity of the calcines acquired in the presence of coal in the collection of observed cases fluctuates from ca 1.6 to 10.6× with respect to the limestone from Štrambersk Quarry. The calcine of the Čertovy schody limestone (relative to one tonne) is capable as against the calcine of limestone from Štrambersk of capturing between ca 14 and 48 kg more when observing the emission limit of 400 mg SO₂ m⁻³. In observing the emission limit of 200 mg SO₂ m⁻³, the increased values are from ca 11 to 35 kg – formula (5).

If we evaluate these differences in SO₂ mass with respect to the theoretical amounts of e.g. 5000 mg SO₂, which would be necessary to be removed from 1 m³ of flue gas, we acquire the data collected in Table 9.

It is evident from the comparison of the data gained in the laboratory through the model apparatus shown in Table 9 that the amount of desulphurised flue gas in the anticipated model capture

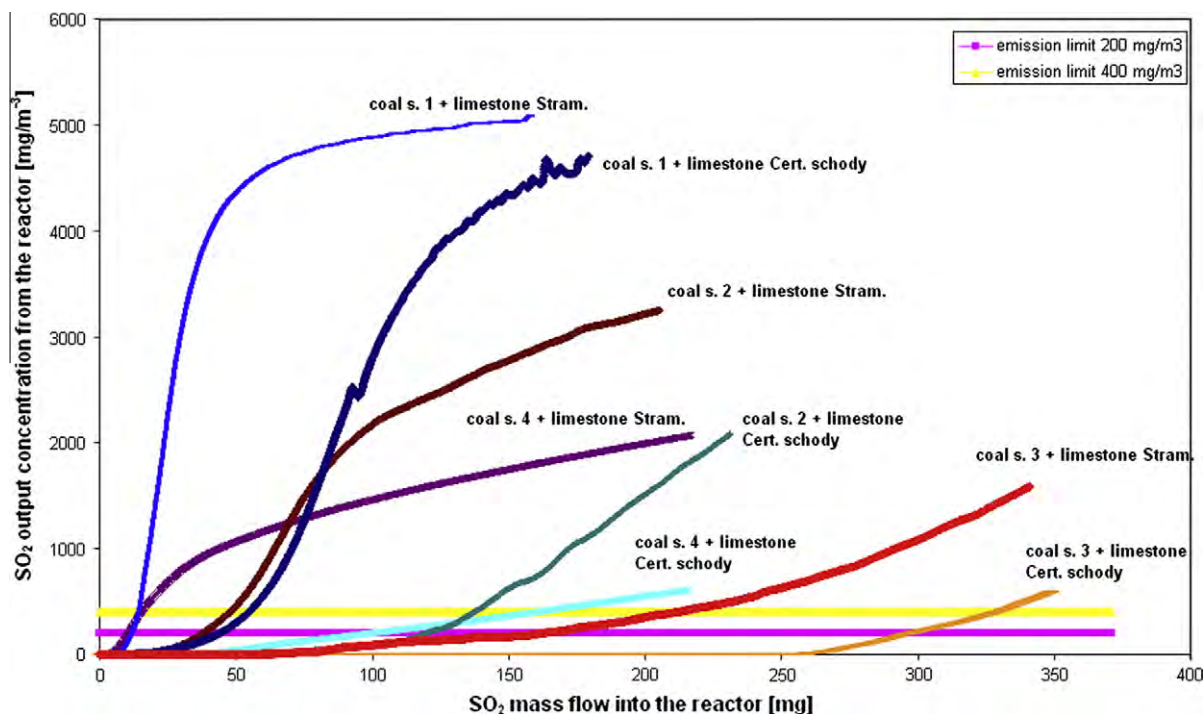


Fig. 5. Jiří coal + Čertovy schody/Štramberk limestones – overall comparison.

Table 9

The theoretical content of flue gas desulphurised through Čertovy schody limestone as against Štramberk limestone.

Coal sample	Flue gas content	
	Exceeding the emission limit of 400 mg m ⁻³ (m ³ t ⁻¹ limestone)	Exceeding the emission limit of 200 mg m ⁻³ (m ³ t ⁻¹ limestone)
1	2.740	2.187
2	5.949	5.431
3	7.846	7.031
4	9.613	5.945

of 5000 mg SO₂ from 1 m³ of flue gas – formula (6) – (6% O₂, dry flue gas) in using 1 t of Čertovy schody limestone as against Štramberk limestone will be higher between ca 2200 and 9500 m³ when observing the emission limit of 400 mg SO₂ m⁻³. When observing the emission limit of 200 mg SO₂ m⁻³ of flue gas, these values are from ca 2000 to 7000 m³. This volume is greatest when observing the emission limit of 400 mg SO₂ m⁻³ for coal sample 4. When following the emission limit of 200 mg SO₂ m⁻³ of flue gas, it also concerns coal sample 3.

6. Conclusions

The measurement conducted clearly showed that the behaviour of the limestones in the process of fluidised-bed boiler desulphurisation does not correspond to the currently commonly applied knowledge related to a simple comparison of the content of combustible sulphur in coal and the content of Ca or CaO in limestones and to the subsequent calculation of the stoichiometric amount of limestone added to fluidised-bed boilers for the purpose of optimal desulphurisation.

A significant piece of information when following the reactivities of the limestones from the localities of Štramberk and Čertovy schody is the finding of very substantial differences in the free residual adsorption capacity of the calcines acquired in limestone calcination in the presence of various coal samples from the same

quarry. Limestone from the locality of Štramberk in all of the observed cases showed a lower desulphurisation capacity than the limestone from the locality of Čertovy schody, although in all of the observed partial fractions of various particle sizes it was CaO that had a higher content of the actual active material for the desulphurisation process.

It is also very important that in this way it is possible to optimise SO₂ emissions and subsequently optimise the operation of combustion facilities with a fluid bed in terms of fulfilling the legislatively set emission limits of SO₂, or achieve a reduction of the fees related to the discharge of emissions of this polluting material also by the deposition of the energy by-products.

The data assembled in the laboratory shows also a second clear conclusion. In terms of granulometric composition, both limestones should be divested of fractions with the smallest possible particles, because the smaller the diameter of the particles the observed fraction had, the greater its content of ballast oxides or oxides reacting in the fluidised-bed boiler with CaO, during which no longer nondesulphurising aluminosilicates are created.

References

- [1] Guo XL, Shi HS. Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in cement and concrete. *Constr Build Mater* 2008;22(7):1471–6.
- [2] Galos KA, Smakowski TS, Szlugaj J. Flue-gas desulphurization products from polish coal-fired power plants. *Appl Energy* 2003;75:257–65.
- [3] Vassilev SS, Menendez R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues. *Fuel* 2005;84:973–91.
- [4] Huda M, Mochida I, Korai Y, Misawa N. The influence of coal type on in-bed desulphurization in a PFBC demonstration plant. *Fuel* 2006;85:1913–20.
- [5] 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;84:1705–12.
- [6] Levenspiel O. *Chemical reaction engineering*. 3rd ed. New York: Wiley; 1999.
- [7] Dam-Johansen K, Østergaard K. High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone. I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant. *Chem Eng Sci* 1991;46:827–37.
- [8] Dam-Johansen K, Østergaard K. High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone. II. An improved experimental basis for a mathematical model. *Chem Eng Sci* 1991;46:839–45.

- [9] Montagnaro F, Salatino P, Scala F. The influence of sorbent properties and reaction temperature on sorbent attrition, sulfur uptake, and particle sulfation pattern during fluidized-bed desulfurization. *Combust Sci Technol* 2002;174:151–69.
- [10] Duo W, Laursen K, Lim J, Grace JR. Crystallization and fracture: formation of product layers in sulfation of calcined limestone. *Powder Technol* 2000;111(1–2):154–67.
- [11] Buryan P, Vejvoda J, Chalupa P, Maryska M. New method of characterization of limestone used in kettles with fluid layer for desulfurization of combustion products. *Chem Listy* 2008;102(3):188–92.
- [12] Garea A, Viguri JR, Irabien A. Kinetics of flue gas desulphurization next term at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behaviour. *Chem Eng Sci* 1997;52(5):715–32.
- [13] Fuertes AB, Velasco G, Fuente E, Parra JB, Alvarez T. Sulphur retention by limestone particles under PFBC conditions. *Fuel Process Technol* 1993;36:65–71.
- [14] Hlincik T, Buryan P. Use of technical lanoline from adjustment of sheep wool in desulfurization of fluidized-bed combustors. *Fuel Process Technol* 2011;92:1475–9.



Use of technical lanoline from adjustment of sheep wool in desulfurization of fluidized-bed combustors

T. Hlincik*, P. Buryan

Department of gas, coke and air protection, Institute of Chemical – Technology Prague, Technická, 5 166 28, Prague 6, Dejvice, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 January 2011

Received in revised form 14 March 2011

Accepted 15 March 2011

Available online 20 April 2011

Keywords:

Desulfurization

Limestone

Combustion in fluidized-bed

ABSTRACT

When burning fossil fuels in energy resources, especially limestones are used in the present technological practice. Some side products from the processing of organic materials contain calcium. No implementation for these materials has up to now been realized and it would be, therefore, advantageous to process these side products, for example as replacement of limestone in the desulfurization process. One of these materials is technical lanolin separated from sheep wool in the process of its purification. This material shows a higher content of calcium in its composition, consequently a possible source for desulfurization of products of combustion from modern fluidized-bed combustors.

In this contribution attention is paid to the use of lanolin in desulfurization of products of combustion that means lowering of sulfur oxides from the products of combustion. On an experimental apparatus, it is demonstrated that technical lanolin can be used in the process of desulfurization.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

For dry desulfurization of products of combustion from combustors burning hard fossil fuels, especially limestone or, as the case may be, products of their conversion, namely oxide or calcium hydroxide, are used in technological practice of today. These side products react at temperatures around 850 °C by sulfur dioxide accompanied with the arising of calcium sulfate [1](Fig. 1).

Use of side products from processing various organic materials containing calcium, which do not find sufficient use for the produced quantity, has not been realized up to now. One of them is technical lanoline separated from sheep wool in the course of its purification. This lanoline is nowadays mostly used in productions involving little tonnage, e.g. it is used in cosmetic industry, as energy raw material, as raw material for the production of biogas etc. Its further possible use, that is for desulfurization of products of combustion in fluidized-bed combustors, where the concentration of sulfur dioxide in the burning chamber reaches 5200–14,400 mg/m³ [2], is discussed in the following text.

2. Desulfurization

The application of the processes of desulfurization of coal in the practice of power stations and heating plants is met with a low

effectivity of coal desulfurization and thereby also with the possibility of reaching of established values of emission, emission flows or emission ceilings. The existing research and development have proven that these processes are economically unable to compete with processes of desulfurization of products of combustion that are nowadays currently realized in an industrial way.

The higher the content of combustible sulfur in hard fuels, the higher the emissions of the oxides of sulfur which must be removed from the products of combustion. As a measure of emissions of oxides of sulfur from burning of hard fuels its specific sulfur content in the coal and its heating power.

At the present time the problem of removing oxides of sulfur from the products of combustion is solved by wet, dry or semidry processes. The wet method consists in washing of oxides of sulfur with water suspension of calcium hydroxide or of limestone, which takes place at the temperature of 60 °C in absorbers, mostly in conformity with reaction



The steering mechanism of the process is the resistance against the diffusion in the liquid phase that means the speed of the dissolution of the limestone. Besides the number of advantages, this process of desulfurization also has a number of insufficiencies. For a successful functioning of absorbers a permanent recirculation of a large volume of absorption liquid is needed. The process can only be applied under temperatures when water suspension is able to fulfill its successful role. Another disadvantage consists in the fact that products of

* Corresponding author. Tel.: +420 22044 4073; fax: +420 220 44 5010.

E-mail addresses: Tomas.Hlincik@vscht.cz, Hlincik@vscht.cz (T. Hlincik).

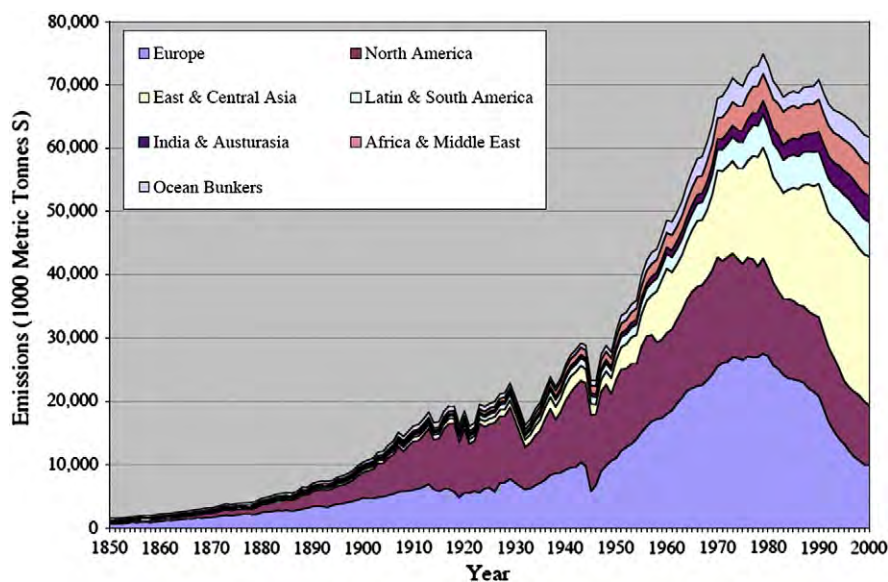


Fig. 1. Historical sulfur dioxide emissions 1850–2000 [3].

combustion, after going through absorbers, must again be warmed up to temperatures guaranteeing their necessary dispersion through a chimney body.

Besides using calcium water suspension there is also a possibility of desulfurizing products of combustion with the help of limestone or some other carbonate at high temperatures, at which the mechanism of the desulfurizing reaction of products of combustion or of waste gasses consists in the heterogeneous reaction: a tough phase – gas that means by the so called dry method. The process is mostly applied for the desulfurization of products of combustion in the case of classic powdered combustors, furnace combustors or fluid combustors. The application of limestone consists in dosing softly ground limestone into the products of combustion from the combustors or in addition of ground limestone into coal, or possibly in front of mills, or it is ensured with an independent entry into the fireplace.

In the course of the process the following main reactions take place



The calcination of the limestone takes place at temperatures higher than 800 °C. The linking up reaction between CaO and SO₂, going on at an economically interesting speed, takes place in the temperature areas of 600 till 1100 °C. Above this temperature, it already comes to deactivation of the arisen calcinate as a consequence of the change of the porous genesis of the batched limestone. Also here, there is an important reaction of the thermo destruction of CaSO₃ at temperatures higher than 600 °C. This reaction takes place in conformity with the equation



The arising CaS goes on to oxidate into CaSO₄.

When desulfurizing fluidized-bed combustors, the delay of the limestone in the fluid layer is relatively long and it can reach as much as 10–15 min. At this period of the delay of the limestone and of its calcinate with oxides of sulfur in the temperature area higher than 800 °C, the diffusion of oxides of sulfur through the surface layer CaSO₄ can successfully apply.

From the chemical point of view the reaction between CaO and SO₂ represents a heterogeneous reaction “solid phase – gas”. The initial

stage of the reaction can be expressed as a reaction of the first order that means as proportional concentration of SO₂:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{\text{SO}_2}. \quad (5)$$

When catching SO₂, a layer of CaSO₄ first creates on the surface of the calcinated particle, which causes that another part of SO₂ to get to the particle over this layer.

In Fig. 2 the dependence of the time augmentation of the conversion on time $\Delta x/\Delta t = f(t)$ is depicted. As is evident from Fig. 2, the initial stage of desulfurization, the sheer part of the curve illustrating steep descent of the conversion with time in a fraction of second, goes predominantly by a kinetic mechanism, while the part of the curve corresponding to time > 0.2 s is connected with the diffusion of SO₂ by a layer of CaSO₄. That's the reason why it is not possible to reach in a real arrangement in the case of bed combustors with the assistance of this technology a high degree of desulfurization with a stoichiometrically tolerable quantity of limestone.

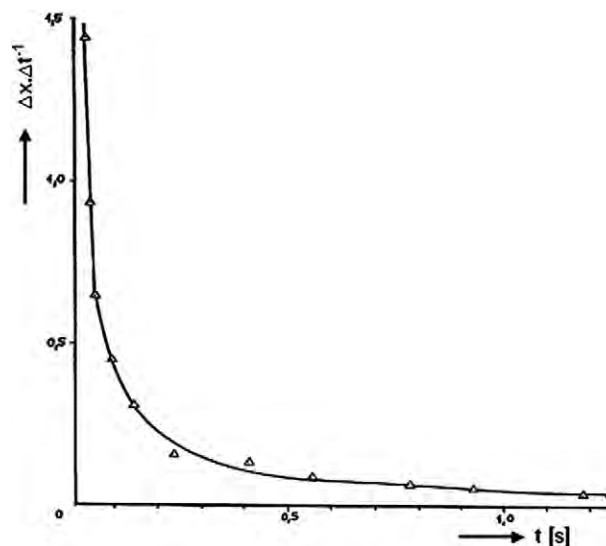


Fig. 2. The dependence of the time augmentation of conversion on time CaO to CaSO₄ [4].

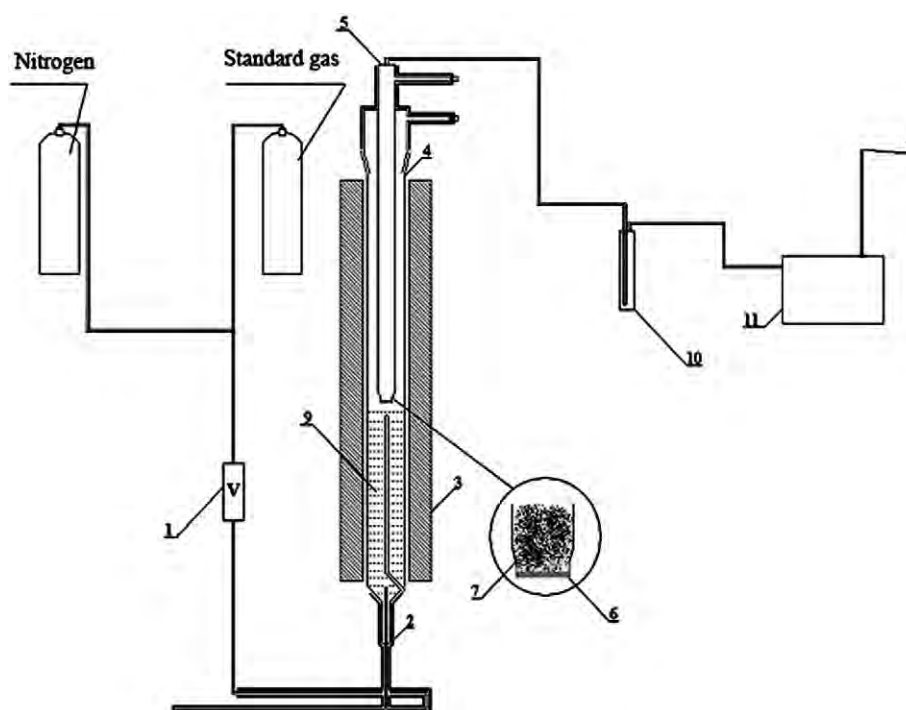


Fig. 3. Scheme of the measuring apparatus. Description: 1. Regulating valve. 2. Entry into the reactor. 3. Furnace. 4. External part of the reactor. 5. Internal part of the reactor. 6. Quartz frit. 7. Measured sample. 8. Entry into the fume chamber. 9. Fluid layer. 10. Washing device. 11. Analyzer of product of combustion.

In the case of the fluid combustion of fuels the delay of limestone in the fluid layer is disproportionately longer and it can in the average reach time in the order of thousands of seconds. With this time of relation, with the optimal temperature of sulfatization 800–850 °C, when the calcination of limestone is followed by sulfatization, the diffusion of SO₂ over a layer of CaSO₄ can, therefore, meaningfully apply. Sulfatization of the calcinate is also partially supported by the character of the fluid process, in which comes to a partial rubbing of the surface of the particles caused by CaSO₄, and thereby also to the acceleration of the diffusion of SO₂ to free CaO in the centers of the corns.

Because the material flow of particles overtops manifold the materiality of products of combustion, the temperature in the combustor does not change. Heat changing surfaces are adapted for keeping the temperature in the layer, which is usually within the limits of 810–870 °C. Fluidized-bed combustors work at speeds of products of combustion 5.4–6.1 m/s. The dimension of the particles should not get over 600 μm with a middle size of 150–200 μm.

The advantage of this technology of desulfurization are low costs for the machinery, consisting of a silo for limestone, of transporters and of a dosing machine of CaCO₃, possibly also of a mill. The disadvantage of the process, however, is low utilization of CaO, which means a high consumption of limestone. In the arising solid products of the combustion the withheld free CaO causes substantial problems in their storage and manipulation, especially in the presence of humidity.

Another disadvantage is high costs covering perfect milling of the limestone. The selection of limestones is also difficult, which should not by calcinations in the presence of coal ashes create reactants negatively influencing the surface by calcinations of the arising CaO (CaO·2SiO₂, CaO·SiO₂·Al₂O₃, etc.) [5,6]. Another disadvantage is the need of energy for the heating of the limestone to temperatures of the calcinations and the calcinations itself, which is ensured through coal combustion, thus increasing economic costs.

3. Experimental apparatus

The apparatus was composed of several parts — see Fig. 3. The main part was the reactor, which consisted of two parts, the upper and the lower one, produced from quartz glass. Both parts were connected by spherical ground glass joint. The lower half of the reactor was filled with quartz crushed rubble (5–7 mm), in which heating and homogenization of the reaction was measured with the help of a thermo cell placed in the middle of the gas in the immediate proximity of the upper part of the apparatus, where the observed sample was placed.

The upper part of the reactor was formed by a pipe, which was ended by a quartz frit. To the pipes, which protruded over the reactor itself, quartz pipes were smelted on, enabling taking gas in front of

Table 1
Parameters of waste of lanoline.

Parameter	Unit	Content
Content of water	[% mass]	9.80
Content of ashes	[% mass]	57.76
Elementary analysis		
C	[% mass]	13.03
H	[% mass]	3.26
N	[% mass]	–
S _{Com.}	[% mass]	–
Combustible warmth	[MJ/kg]	6.9
Heating power	[MJ/kg]	5.8

Table 2
X-ray analysis XRF of the lanoline ashes —% mass.

Oxide	Content
Al ₂ O ₃	1.12
SiO ₂	2.03
SO ₃	0.38
CaO	87.72
Fe ₂ O ₃	0.54
K ₂ O	5.53
Na ₂ O	0.81
MgO	0.66
P ₂ O ₅	0.10

Table 3
Recalculation of the content of calcium oxide –% mass.

Sample	Content CaCO ₃	Content CaO in original sample
Technical lanoline	–	50.67*
Limestone Čížkovice	73.57	41.20
Limestone Certovy schody	97.72	54.72

* Remark: Content of calcium oxide in the technical lanoline calculated from data in Tables 1 and 2.

and behind the sample of the absorbent. These pipes were closed for the experiment. The gas, going out of the reactor, was directed over a washing device that had the function of a hydraulic closure, and the gas was pulled into a fume chamber.

The reactor itself was placed in an electrically heated furnace. The upper part of the reactor, extending beyond the furnace, was warmed up by a heating spiral heated to the temperature of 105 °C.

For the direction of the flow of the gas an electrically directed valve was used which served to regulate the flow of nitrogen in the case of an alert or to regulate the flow of the standard with sulfur dioxide in the extent of 4–200 l/h.

4. Attributes of technical lanoline and of brown coal

Attributes of the product made from technical lanoline are summarized in Table 1. It is evident from the given data that the content of water in lanoline is very low and that it is comparable with the content of water in brown coal used in combustion in energy resources. The content of ashes is higher in waste lanoline by tens of percent than in the case of the currently used coal. The results of an elementary analysis show that the material does not contain organically combustible sulfur. That means that by adding lanoline, another quantity of sulfur is not delivered to the fireplace. The gross heating value referred to in Table 1 equals to the gross heating value of lignite used in energetic resources as fuel.

From the results of an X-ray fluorescent analysis of the ashes of waste lanoline – see Table 2 – it is evident that the content of ballast oxides in it, able to limit, under the conditions of combustion, the desulfurizing activity of calcium oxide which reacts with sulfur dioxide with the arising of calcium sulfate, are very small [5,6]. In this connection it is appropriate to underline that, by the applied analytical method, in the analyzed substance presence of toxic metals – V, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, As, Pb, etc. – was not proved.

In order to achieve an exact assessment of the content of calcium oxide in the lanoline under review, a RTG fluorescent analysis, as well as analysis of two typical limestones used in the Czech Republic for desulfurization of fluidized-bed combustors, was carried out. From the results given in Table 3 it is evident that the content calcium of oxide in the followed lanoline is comparable with that of the used limestones.

For a model laboratory study of desulfurization of products of combustion, brown coal from coal-pit Bílina was used, having an average content of water of 22% mass and ashes of 15% mass. Its selected basic parameters are summarized in the following tables. From the results of Table 4 it is evident that the content of carbon is 48.42% mass. Important for the targets of the work is the content of combustible sulfur which is 1.12% mass.

Further, element composition of the ashes of brown coal was measured with the assistance of RTG fluorescent analysis. In the

Table 4
Elementary analysis of the dry substance of brown coal from the coal – pit Bílina –% mass.

	C	H	N	S
Brown coal	48.42	5.32	0.64	1.12

Table 5
Compositions of elements in the ashes of brown coal from coal-pit Bílina –% content mass.

Oxide	Content
SiO ₂	43.87
Al ₂ O ₃	34.44
Fe ₂ O ₃	6.32
SO ₃	4.47
CaO	4.21
TiO ₂	2.09
MgO	1.67
Na ₂ O	1.05
K ₂ O	1.03

following Table 5 the individual element representation in the form of oxides is given. It is evident from the results that the content of silicon and aluminum predominates in the ashes. Oxides of these elements together with Fe₂O₃ may, however, negatively apply in the process of desulfurization. In the reaction with calcium oxide reactants arise that lower the surface of the calcinate and it comes to the so called “blinding” of the surface by the calcinations of the arising CaO particles. [5,6].

5. Conditions and procedure of measuring reactivates in the fluid layer

Technical lanoline was mixed for laboratory and technological experiments in a mixing apparatus with calcium oxide. In this way, two mixtures were prepared, to which 20% mass and/or 25% mass of oxide respectively were added.

The mixtures prepared in this way were mixed with limestone from the pit Čertovy schody and brown coal from the pit Bílina and that was done in a relation conserving the relation of sulfur contained in coal and calcium contained in limestone (10:1). This relation proceeds from the quantity of sulfur contained in coal and its reaction with oxide, arising in the process of decomposition of limestone under temperatures in the fluidized-bed combustor, where semi operational experiments will follow. The material was calcinated at the temperature of 850 °C in the muffle furnace. Thereafter, the sample was quantitatively taken over to the quartz reactor.

When measuring, blends consisting of 3 g ground limestone Čertovy schody with sizes of particles 0.3 to 0.6 mm and with 26 g of finely ground brown coal from the pit Bílina were prepared. The blend prepared in this way was inserted into the muffle furnace, heated to 850 °C. The calcinations of the given blend took place outside the apparatus – in the muffle furnace under conditions respecting the foggy application of undesirable reactions of ballast oxides with CaO, with arising of Larnite, Gehlenite, Garnet, etc. [5,6]. The blend prepared in this way was – after having been taken out of the muffle furnace – quantitatively taken over into the apparatus. The results of the analysis of the calcinate are arranged in Table 6.

Measuring in the model reactor took place at the temperature of 850 °C. The measured sample was placed inside the reactor on a quartz frit. The flow of the model gas (0.06 m³/h) with the concentration of sulfur dioxide 8 340 mg/m³ at the pressure 101 325 Pa and temperature 25 °C. Other components of model products of combustion had a concentration of 13% CO₂ and of 7% O₂ in nitrogen

Table 6
Results of the analysis of the calcinate.

Specification of the sample	Composition of the sample	Calcinate	
		Content Ca [% mass]	Content CaO [% mass]
Sample 1	Waste lanoline + % CaO	46.0	64.4
Sample 2	Waste lanoline + 25% CaO	45.7	64.0

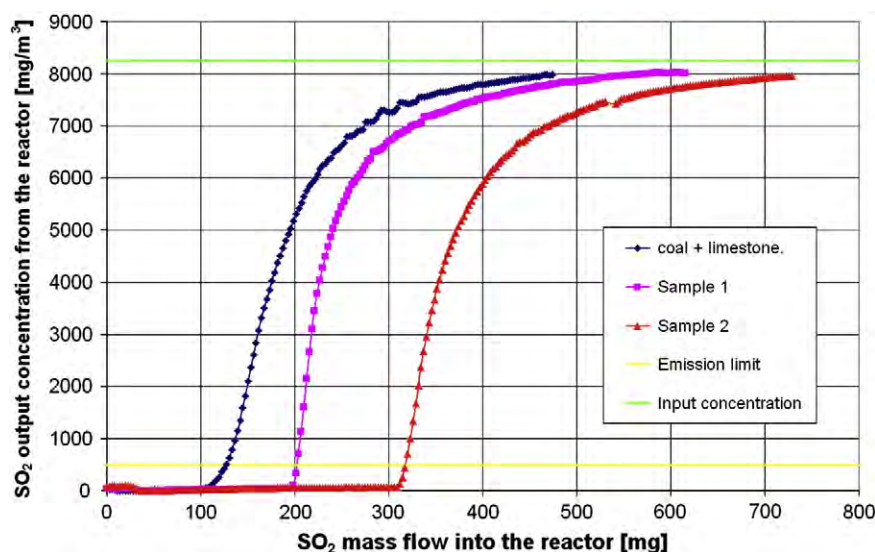


Fig. 4. Comparison of SO₂ adsorption.

which flowed over the quartz frit and the sample created – together with the practices of the sample – a fluid layer in a way achieving the reaction calcium of oxide with sulfur dioxide. After leaving the reactor, the test gas was cooled down and analyzed by a continual analyzer SO₂ Servomex Xentra 4900 with an IR detector equipped with a simultaneous measuring of the reference content of oxygen in one of the chosen streams of the reaction gasses. The used apparatus was able to measure continually the concentration of SO₂ on the entry and exit of the reactor.

6. Measured results

Measuring the effectivity of the desulfurization of products of combustion by the calcinate of lanoline was compared with the limestone from the pit Čertovy schody. Sorption curves were brought in dependence of the mass flow of sulfur dioxide entering into the reactor on the exit concentration of the sulfur dioxide from the reactor. Obtained data were thereafter compared with the emission limit of the sulfur dioxide for the Czech Republic, which is 400 mg/m³ for fluid fireplaces, having a performance higher than 500 MW, for hard fuels burned in new resources, at normal state conditions and oxygen content of 6% volume in dry gas. [7] In the results of measuring, depicted in a graphic form in Fig. 4, an entry concentration of sulfur dioxide in an applied standard was given for an objective evaluation.

It is evident from the performed measuring aimed at the replacement of a part of limestone by a means on the basis of technical lanoline – containing beside the combustible part also calcium – that the replacement of limestone is possible, and that the addition of the means will not violate the reactivity of the calcinate of limestones. Let's also be reminded that a meaningful undesirable possible influence of the reaction activity of CaO from the middle of lanoline by ash particles, namely by ashes of the Bílina coal, was not proved. Despite the fact that a part with particles >0.045 mm was used, the results achieved were satisfactory. The content of CaO in the calcinate from technical lanoline is by 10% mass bigger than in the limestone from Čížkovice and practically on the level of the limestone Čertovy schody. This parameter can be considered from the point of view of the desulfurization process as very positive. The content of the

combustible in the tested means can also be considered as positive, which can be considered from the point of view of the consumption of heat for the calcinations and warming up of an inorganic part of technical lanoline to a reaction desulfurizing temperature as at least autothermic.

7. Conclusion

From the above pieces of knowledge it is evident that the use of the up to now unsalable technical lanoline for the desulfurization of fluidized-bed combustors is possible and technically feasible. In its industrial application we can expect full use of calcium oxide for the desulfurization of the products of combustion of fluidized-bed/ combustors burning brown coal. At the same time, we can expect the exploitation of the energetic content of the combustible share of its organic part.

Acknowledgment

Part of the presented investigation was supported by Research plan of Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic of the programme 604 613 7304.

References

- [1] W.Z. Khan, B.M. Gibbs, SO_x emissions from a fluidized-bed combustor with and without limestone addition, *Energy* 21 (1996) 105–113.
- [2] A. Garea, J.R. Viguri, A. Irabien, Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behaviour, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 715–732.
- [3] S.J. Smith, R. Andres, E. Conception, J. Lurz, Historical Sulfur Dioxide Emissions 1850–2000: Methods and Results, PNNL-14537, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, 2004.
- [4] J. Vejvoda, P. Machač, P. Buryan, Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2003.
- [5] P. Buryan, J. Vejvoda, P. Chalupa, M. Maryška, J. Krátký, L. Veverka, New method of characterization of limestones used in kettles with fluid layer for desulfurization of combustion products, *Chemické listy* 102 (3) (2008) 188–192.
- [6] P. Buryan, J. Vejvoda, J. Krátký, L. Veverka, The causation high consumption of limestone in coal fluidized bed boiler desulfurization, *Ceramisc – Silikaty* 54 (1) (2010) 85–88.
- [7] Sbírka zákonů České republiky, Nařízení vlády č. 352/2002 Sb.

CO₂ CHEMISORPTION BY THE ENERGY BY-PRODUCTS OF THE FLUID-BED COMBUSTION ON DUMPSITES

Key words: Fluidized bed boilers, coal, carbon dioxide, disposal of energy by-products

Abstract

It was proved by model experiments with bed and filter ashes from the operation of the fluidized bed boilers of the Tisová Power Plant that they significantly absorb CO₂ from the atmosphere, while the related reactions are not involved in the process of reporting the CO₂ emissions.

S24 (1)

Petr Buryan^{*)}
Pavel Donát^{**)}

Tomáš Hliněný^{*)}

^{*)}Univerzita Chemicko-Technologická v Praze,

Ústavu Gazovnictva, Kokschemii i Ochrany Atmosfery

^{**)}ČEZ Energetické produkty, s.r.o.

ODSIARCZANIE KOTŁÓW FLUIDALNYCH

Wyrazy kluczowe: odsiarczanie spalin, cyrkulacyjny kocioł fluidalny, węgiel, wapień, reaktywność, limit emisyjny.

1. Wstęp

Ostatnio na mocy nowo wprowadzonej dyrektywy 2001/80/WE Wspólnot Europejskich wyznaczono nowe limity emisyjne dla bardzo dużych źródeł (BDZ), czyli dla źródeł spalających paliwa o poborze mocy cieplnej (PMC) powyżej 100 MW. Te limity wraz z dalszymi wymogami zostały wprowadzone w ustawodawstwie poszczególnych państw członkowskich. W Republice Czeskiej wydano w nawiązaniu do ustawy o ochronie atmosfery 86/2002 Dz. U. R. Cz. rozporządzenie Rady Ministrów 352/2002 Dz. U. R. Cz., które od 1.1.2008 r. zastąpiło rozporządzeniem Rady Ministrów 146/2007 Dz. U. R. Cz.

Według § 54 ustawy 86/2002 Dz. U. R. Cz. wymogi odnośnie dopuszczalnych stężeń SO₂ w spalinach różnią się w zależności o tego, kiedy wydano pierwsze zezwolenie na budowę lub inne podobne zezwolenie. Ze względu na to, że wszystkie kotły fluidalne w Republice Czeskiej były zbudowane lub uzyskano na nie pozwolenie dopiero po 1.7.1987 r., dyskusja w niniejszym przyczynku dotyczyć może dwóch kategorii. Kotły fluidalne, które zainstalowano po 1987 r., jednak przed 31.12.2002 r., muszą spełniać wymogi pierwotnej dyrektywy 88/609/EEC, przy czym dla tych źródeł od 1.1.2008 r. zastosowano obowiązujące limity stężeń emisyjnych SO₂ w spalinach z wartości 500 do 400 mg.m⁻³ (6 % O₂, suchy gaz) zgodnie z § 54 ust. 7 ustawy. Dla kotłów, na które uzyskano pozwolenie po 1 stycznia 2003 r. lub które wdrożono do eksploatacja do

28 października 2003 r., dyrektywa 80/2001/WE określa limit w wysokości 200 mg. $\text{SO}_2 \text{ m}^{-3}$ (6 % O_2 , suchy gaz), przy czym limit ten jest w przypadku wielu spośród nich trudny do spełnienia.

Badania dotyczące odsiarczania kotłów w związku z przestrzeganiem nowo wyznaczonego limitu przyniosły szereg nowych informacji, spośród których w tym miejscu wspomnieć można na przykład o problemach, które mogą powodować domieszki zawarte w wapieniach lub spalonym węglu (w szczególności ity), wpływając na reaktywność powierzchni kalcyonowanych cząstek wapienia i ograniczając w ten sposób dostęp SO_2 do molekuly CaO [1-3].

Niniejszy przyczynek koncentruje się na odkryciach, których dokonano podczas monitoringu kotłów fluidalnych [2, 3], względnie przy studiu laboratoryjnym reaktywności wapieni z SO_2 oraz wpływu niektórych substancji balastowych zawartych w węglu brunatnym i wapieniach na ostateczny efekt odsiarczania.

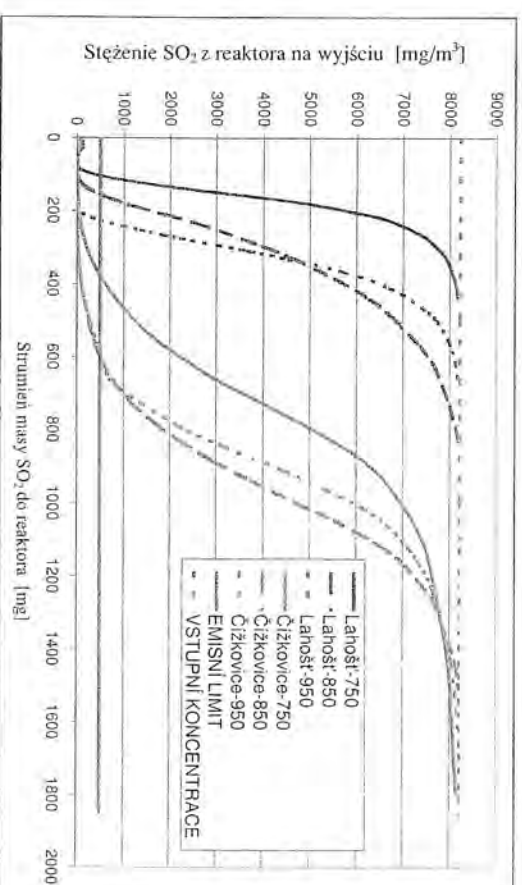
2. Reaktywność wapieni

Do celów określania reaktywności związków wapienia dotychczas opracowano kilka metod polegających przede wszystkim na pomiarze prędkości rozpuszczania wapieni w kwasach (np. w kwasie cytrynowym i podobnych). Metody te są odpowiednie do badania związków wapienia przy mokrym odsiarczaniu spalin w zawieszinie wapieniowej, czyli w temperaturze około 60 °C, przy którym powstaje dwuwodny siarczan wapienia.

Badaniom wapieni do celów odsiarczania przy wysokich temperaturach poświęcono zaledwie kilka prac, które dotyczyły wstrzykiwania wapienia o bardzo małej ziarnistości (< 40 μm) do kotłów wykorzystujących paliwa sproszkowane. Polegały one na pomiarze konwersji samych wapieni lub ich kalcyatów podczas kontaktu z dwutlenkiem siarki w mieszaninach modelowych przez bardzo krótki czas (np. 5 – 100 s) i na późniejszej analizie zawartości CaSO_4 w testowanej próbce [4, 5, 7, 9]. Przy tak krótkotrwałym kontakcie reagujących faz początkowa prędkość reakcji kieruje się kinetycznym mechanizmem reakcji 1. rzędu, po czym w ułamku sekundy zastępuje ją dyfuzja poprzez pory w CaSO_4 powstałym na powierzchni powstałego kalcynatu. Rzeczywisty czas pozostawiania molekuly w kotle granulacyjnym w strefie temperatur 1 000 – 600 °C nie jest dłuższy niż 2 – 6 s a praktycznie osiągalna konwersja CaO na CaSO_4 wynosi zaledwie 11 – 13 % w odniesieniu do stechiometrii $\text{CaCO}_3 \cdot (\text{CaO})_x \cdot \text{SO}_2$ [6].

W procesie fluidalnym okres pozostawiania molekuly jest o wiele dłuższy – dochodzi do kilku minut, co pozwala na większy zakres reagowania dodawanego wapienia niż w przypadku kotłów granulacyjnych, wobec czego osiągalna konwersja wapienia w cyrkulacyjnych kotłach fluidalnych porusza się w granicach 25 – 50 %. Na reaktywność wapienia w warstwie fluidalnej wpływa temperatura. Jako optymalny zakres temperatur podaje się 790 – 850 °C. Dowodem tego są także pomiary przeprowadzone przez nas w laboratoryjnym reaktorze fluidalnym, których wyniki pokazano na ryc. 1, gdzie zilustrowano zależność stężenia SO_2 na wyjściu od ilości przepuszczonego SO_2 w modelowej mieszaninie gazów dla warstw fluidalnych wapienia Čížkovice i Lahošť, gdzie ze względu na obowiązujące limity największe znaczenie ma strefa stężeń do 500 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (pozioma czerwona linia na ryc. 1). Optimum dla obydwu badanych wapieni znajduje się w temperaturze 850 °C, gorsze wyniki zmierzono przy 750 °C i 950 °C [2, 3].

Testowanie wyżej wymienionych wapieni w laboratoryjnym reaktorze fluidalnym w temperaturze typowej dla palenisk fluidalnych (850 °C) wykazało, że wapien z Čížkovice charakteryzuje się znacząco wyższą reaktywnością od wapienia z Lahoști. Podobne wyniki uzyskano także w przypadku mieszanin wapieni z popiołem poddawanych kalcytacji w piecu muflowym w temperaturze 850 °C i następnie testowanych w podobny sposób.

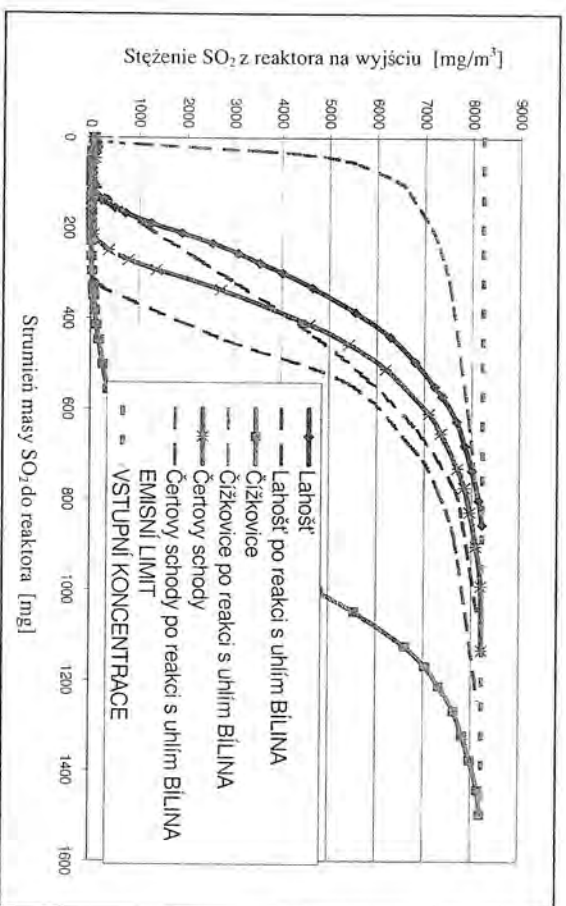


Rys. 1. Wpływ temperatury na reaktywność wapieni z Čížkovice i Lahoști

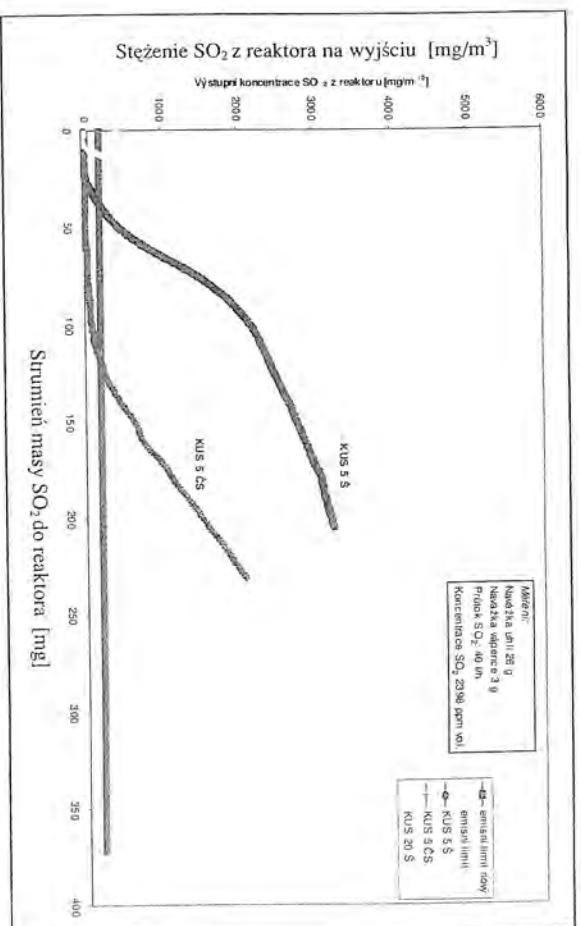
Wyniki podane na ryc. 1 są jednak sprzeczne z wartościami stwierdzonymi w warunkach eksploatacyjnych. Przy wyjaśnianiu przyczyn niedostatecznego odsiarczania kotłów stwierdzono, że wapień kredowy z Čížkovic daje gorsze wyniki od praktycznie czystego kalcytu z Lahoš i że nawet duże rezerwy stechiometryczne nie dają gwarancji spełnienia limitu emisyjnego 400 mg/m³.

Przyczyną tego zjawiska poszukiwano przez stopniowe testowanie wapieni w mieszaninie z popiołem lub piaskiem przy 850 °C w piecu muflowym, które jednak nie przyniosło różnicowanych wyników. W testach użyto także wapienia Čertovy schody, który według wcześniejszych wyników uznawany był za najbardziej reaktywny spośród wapieni wydobywanych w Republice Czeskiej [5].

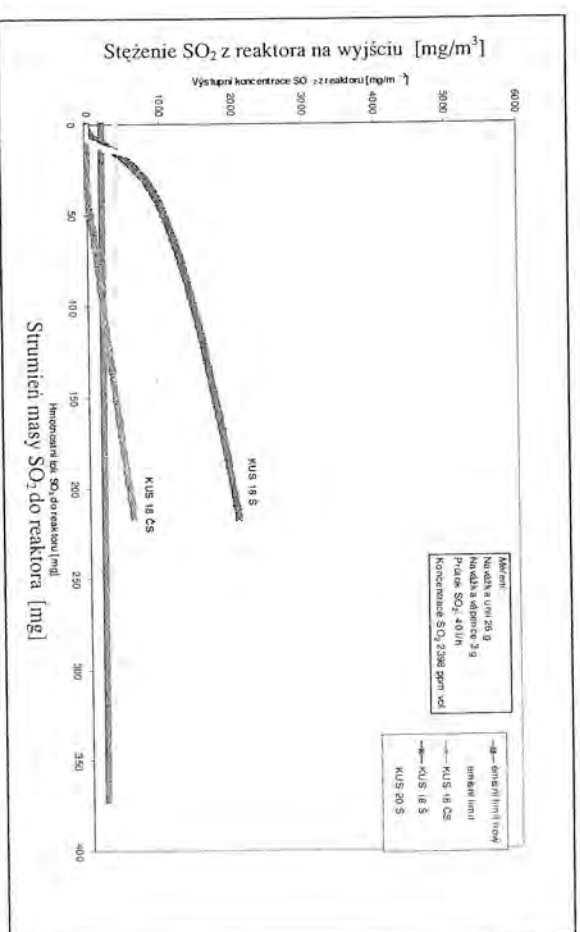
Dopiero wspólna kalcynacja mieszanki wapienia čížkowskiego z węglem brunatnym z kopalni Bílina w piecu muflowym przy 850°C i następne testowanie kalcynatu w reaktorze laboratoryjnym wykazały, że kalcynat wapienia kredowego charakteryzował się najniższą reaktywnością z SO₂ w porównaniu z pozostałymi testowanymi rodzajami wapienia, jak pokazano na ryc. 2.



Ryc. 2. Porównanie samych wapieni testowanych w reaktorze przy 850 °C przed i po ich wspólnej kalcynacji z węglem brunatnym z kopalni Bílina



Rys. 3. Porównanie reaktywności względnej kalcylów wapieni Čertovy schody i Štramberk z próbka KUS 5



Rys. 4. Porównanie reaktywności względnej kalcylów wapieni Čertovy schody i Štramberk z próbka KUS 18

W ramach innych prac oceniających względną reaktywność wapieni w procesie fluidalnym stwierdzono, że różne rodzaje wapienia reagują w odmienny sposób w połączeniu z próbką węgla tego samego rodzaju. To pokazuje na przykład ilustracje na ryc. 3 i 4, na których porównano krzywe dwutlenku siarki dla kalcynatów mieszaniny wapieni z kopalni Čertovy schody i Štramberg oraz węgla brunatnego z różnych warstw kopalni odkrywkowej Družba wydobywanego przy pomocy koparek frezujących.

3. Wyjaśnienie przyczyn zmian reaktywności w kotłach fluidalnych na węgiel

Powyższe stwierdzenie, że wapienie po wspólnej kalcynacji z węglem, w odróżnieniu od kalcynacji samego wapienia lub jego mieszaniny z popiołem zachowują się odmiennie i wykazują różny poziom reaktywności z SO_2 w warstwie fluidalnej prowadziło nas do poszukiwań interpretacji tego zjawiska. W celu wyjaśnienia powyższych różnic przeprowadzono testy kalcynacji wapieni i standardów porównawczych.

Testy kalcynacji laboratoryjnie przygotowanych mieszanek próbek analitycznych (10 % popiół + 90 % wapienia) przeprowadzono poprzez ich podgrzanie do 900°C . Wybrane wyniki badań tych kalcynatów pozyskane przy pomocy analizy dyfrakcyjnej RTG wykazały, że w kalcynatach obecne są krystaliczne związki chemiczne tlenku wapnia z tlenkami, które mogą być zawarte w niektórych wapieniach a także skałach płonnych i strukturach znajdujących się w węglu (itły, itolupki i podobne). Te wyniki następnie niezależnie potwierdziły także rzeczywiste próbki popiołu i pyłu z eksploatacji [2, 3].

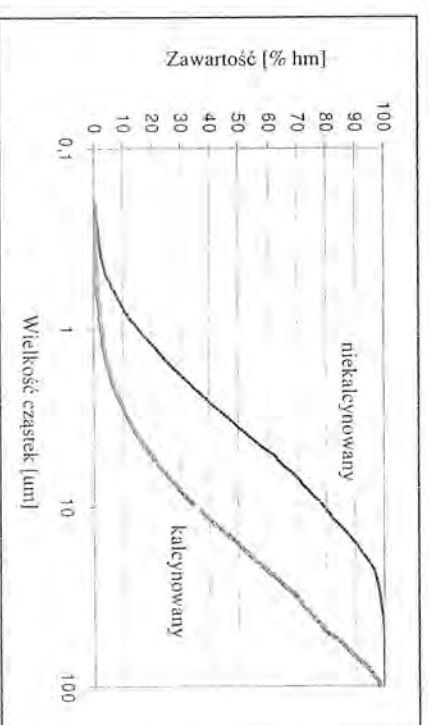
Tworzenie się krystalicznych substancji jest dowodem na to, że badane wapienie mogą reagować z różnymi dostępnymi standardami itów. Do modelowania tych reakcji wybrano czysty it z Mořiny, it cyprysowy z kopalni Družba (SU a.s.) oraz kaolin. Kalcynację wapieni z tymi substancjami przeprowadzono w temperaturze 900°C w piecu muflowym. W produktach reakcji wykazano obecność kryształów różnych związków chemicznych z CaO . Największą część substancji wykrywalnych analitycznie przy pomocy analizy dyfrakcyjnej RTG przypadła na larit, granat i gehlenit. Te same związki chemiczne wykryto także w mieszaninach niektórych wapieni po ich kalcynacji z węglem. Zawartość laritu zazwyczaj stanowiła od 1/3 do 1/4 substancji krystalicznych.

Za ważne odkrycie można uznać, że takie krystaliczne produkty reakcji ograniczające powstawanie CaSO_4 z wapienia w paleniskach kotła fluidalnego tworzyły się między wszystkimi badanymi substancjami.

W procesie projektowania i oceny skuteczności eksploatacyjnej kotła należy więc uwzględnić wpływ domieszek zawartych zarówno w wapieniach, jak i w stosowanych rodzajach węgla, mogą one bowiem negatywnie wpływać na skuteczność odsiarczania.

4. Zachowanie cząstek przy kalcynacji

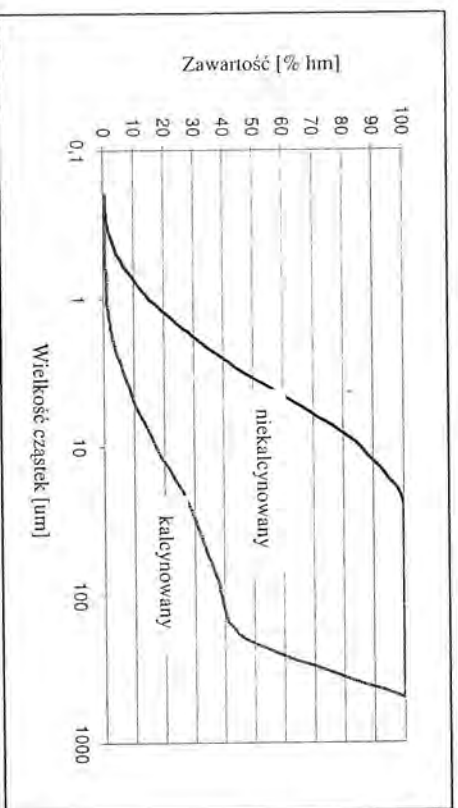
Dyfrakcja laserowa to najbardziej rozpowszechniona metoda rutynowych pomiarów składu wielkościowego cząstek – między pewne równoważne średnice, których wartości absolutne zgodne są z rzeczywistymi średnicami tylko w przypadku cząstek o kształcie kulistym. To dotyczy również większości pozostałych metod określania dystrybucji wielkości cząstek, włącznie z metodami standardowo stosowanymi do sortowania, takimi jak przesiewanie. Z tego wynika, że przy porównywaniu absolutnych wartości w zasadzie w przypadku rzeczywistych cząstek o kształcie odbiegającym od kuli nie można oczekiwać zgodności pod względem wartości absolutnych (ponieważ każda metoda daje inny rodzaj średnic równoważnych). Krzywe dystrybucji uzyskane dzięki dyfrakcji laserowej są często szersze, niż można by oczekiwać na podstawie wyników badań przeprowadzonych innymi metodami [9-11].



Rys. 5. Porównanie dystrybucji cząstek samego wapienia Čížkovice testowanego w reaktorze w temperaturze 850°C oraz po jego wspólnej kalcynacji z węglem (frakcja $< 200\ \mu\text{m}$)

Aby ocenić zmiany wielkości cząstek w procesie kalcynacji w celu przygotowania obiektowych założeń do przyszłych zastosowań optymalnie zmielonych wapieni w kotłach fluidalnych, na pierwszych etapach pobrano próbki frakcji wapieni z oznaczeniem D5 i D7 – produkty zakładu Čertovy schody. Aby uzyskane wyniki można było w maksymalnym stopniu zastosować w praktyce, dokonano kalcynacji laboratoryjnej szkłem termicznym, czyli poprzez włożenie badanych próbek do pieca wcześniej rozpalonego do 850 °C.

Zgodnie z oczekiwaniami przy kalcynacji próbki D5 dochodziło do zmniejszania wielkości poszczególnych kalcynowanych cząstek w wyniku rozkładu węglanów. W przypadku badanej próbki D7 odnotowano jednak odwrotny przebieg. W procesie kalcynacji wielkość cząstek w zastosowanych warunkach laboratoryjnych zwiększała się. W celu wyjaśnienia anomalii przebiegu krzywej dystrybucji cząstek kalcynowanego wapnia D7 przeprowadzono analizę obrazową. Stwierdzono, że cząstki wapnia pod warunkiem kalcynacji w zakresie temperatur 850 °C tworzą agregaty, co jest związane ze wzrostem wielkości cząstek wykrywanych przyrządem laserowym.



Rys. 6. Porównanie dystrybucji cząstek samego wapienia Čížkovice testowanego w reaktorze w temperaturze 850 °C i po jego wspólnej kalcynacji z węglem (frakcja 200 – 600 µm)

W celu wyjaśnienia, czy stwierdzone zjawiska mają charakter anomalii, czy też podobne wyniki uzyskać można także w przypadku dalszych wapieni, analogicznemu testowi kalcynacji poddano wapien z miejscowości Čížkovice. Próbkę wapienia w laboratorium rozdrobiono w misce agatowej i mechanicznie na sitach wysortowano frakcję o wielkości cząstek < 200 µm oraz frakcję o wielkość cząstek 200 – 600 µm. Odpowiednie proporcje w ten sposób pozyskanych frakcji poddano kalcynacji w piecu laboratoryjnym w temperaturze 850 °C. Dystrybucję cząstek niekalcynowanej i kalcynowanej frakcji wapienia o pierwotnej wielkości cząstek < 200 µm zilustrowano na ryc. 5. Dystrybucję cząstek niekalcynowanej i kalcynowanej frakcji wapienia o pierwotnej wielkości cząstek 200 – 600 µm zilustrowano na ryc. 6. W zasadzie zaobserwowano podobne zjawisko, jak w przypadku frakcji D5 i D7 wapienia Čertovy schody.

Wyniki kalcynacji frakcji < 200 µm wapienia kredowego potwierdzają dane pozyskane w przypadku drobno zmielonej frakcji wysokiej jakości krystalicznego wapienia z miejscowości Čertovy schody, ponadto ta frakcja wapienia z Čížkovice wykazała jeszcze wyższą skłonność niepożądanego zlepiania, niż ta sama frakcja z miejscowości Čertovy schody. Uzyskane dane w tym przypadku świadczą więc o tym, że zjawisko to negatywnie wpływa na proces odsiarczania kotłów fluidalnych. W przypadku niekalcynowanej próbki frakcji < 200 µm wapienia Čertovy schody, 50% median tworzyły cząstki o wielkości do 3,59 µm, w przypadku próbki kalcynowanej mediana wynosiła 16,49 µm.

Badanie frakcji wapienia z miejscowości Čížkovice o wielkości cząstek 200 – 600 µm przyniosły jeszcze bardziej zaskakujące wyniki, niż uzyskano w przypadku frakcji < 200 µm. Frakcję tę kilkakrotnie przesiewano przez sito 600 µm bez przesypu na sicie o wielkości ok. 200 µm. Przy pomocy przyrządu wyposażonego w laser, w którym przy pomiarze dystrybucji cząstek w tym przypadku stosuje się zawieszinę alkoholową, wykazano, że frakcja ta zawiera znaczący udział mniejszych cząstek w porównaniu z frakcją < 200 µm.

Wapien z Čížkovice tworzy więc z bardzo małych cząstek aglomeraty, które nie podlegają separacji mechanicznej i tylko w ograniczonym stopniu nadają się do reakcji odsiarczania. Dlatego po kalcynacji w wyniku spiekania się cząstek odnotowano jeszcze większy wzrost ich wielkości. Wielkość aglomeratów przekraczała ok. 50-krotnie wielkość pierwotnych niekalcynowanych cząstek wapienia. Mediana niekalcynowanej frakcji wynosiła 3,49 µm (w przypadku frakcji < 200 µm 3,59 µm), natomiast mediana frakcji kalcynowanej wynosiła 220,9 µm.

Testowanie reaktywności wapieni w laboratorium poprzez pomiar współczynników absorpcji z węglem po wspólnej kalcynacji wykazało, że niektóre rodzaje wapienia mogą reagować całkowicie odmiennie, niż w przypadku oddzielnego testowania wapieni w tych samych warunkach bez obecności węgla.

Dane uzyskane na podstawie analizy dyfrakcyjnej RTG prowadzą do wniosku, produkty reakcji CaO oraz tlenków Si, Al oraz Fe prawie nie reagują z SO_2 , to znaczy, że nie biorą udziału w odsiarczaniu spalin i negatywnie wpływają na zużycie wapienia stosowanego do odsiarczania spalin w warstwie fluidalnej.

Wyniki uzyskane dzięki nowej metodzie oceny reaktywności wyraźnie lepiej ilustrują zdolność wapieni do reagowania a tym samym odsiarczania spalin w warunkach eksploatacji, w ten sposób znacząco przyczyniając się do zmniejszenia zużycia wapienia w kotłach fluidalnych.

Przy odsiarczaniu cyrkulacyjnych kotłów fluidalnych, w których prędkość strumienia gazu w palenisku kotła mieści się najczęściej w granicach $5,4 - 6,1 \text{ m.s}^{-1}$, ważne jest, aby optymalnie dobrać wielkość cząstek. Cząstki o wielkości $< 90 \mu\text{m}$ uwalniające się z warstwy fluidalnej nie są wyłapywane w cyklonach i ulatują do dalszej części kotła przy niskiej konwersji CaO do CaSO_4 , która jest typowa dla kotłów granulacyjnych na węgiel. Z tego powodu zawartość cząstek mniejszych niż $90 \mu\text{m}$ powinna być jak najniższa. Wydaje się, że optymalna wielkość cząstek mieści się w granicach od 150 do $600 \mu\text{m}$ z przewagą frakcji $150 - 250 \mu\text{m}$.

Studium zmian dystrybucji wielkości cząstek w połączeniu z rozkładem cieplnym wapieni można uważać za bardzo istotny aspekt oceny zdolności odsiarczającej wapieni. Uzyskane dane pomagają w wyjaśnieniu wielu innych wyników badań procesów odsiarczania, w szczególności chodzi o spiekanie wapieni w palenisku i dystrybucję wapieni wstrzykiwanych między popiół z łóża a pył lotny wyłapywany z strumienia spalin filtrami tkaninowymi lub separatorami elektrycznymi [13].

- [1] Vejvoda, J., Buryan, P.: 15. mez. konference kotle a energetická zařízení 2006, Brno 13.-15.3.2006, sekce IV, F018, ISSN 1801-1306, (AVO Brno, 2006).
- [2] Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: Objasnění příčin poříží s odsiřováním fluidních kotlů, 15. mez. konference kotle a energetická zařízení 2006, Brno 13.-15.3.2006, sekce IV, F018, ISSN 1801-1306, (AVO Brno, 2006).
- [3] Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška J., Krátký J., Veverka L.: Odsiření fluidních kotlů, 20. mez. konference Ochrana ovzduší, Štrbské Pleso 23.-25.11.2005, str. 37-43, ISBN 80-969365-2-2, (Kongres centrum Bratislava, 2005).
- [4] Borgward R.H.: Environ. Sci. Technol. 4, 363, 1970.
- [5] Vejvoda J., Hrnčíř J.: Ochrana ovzduší 10,(4)139 (1974).
- [6] Vejvoda J., Hrnčíř J.: Použití vápenců pro omezení exhalací kyslíčků síry ze spalovacích procesů, Monografie ÚVP č. 50, Praha 1978, 278 stran.
- [7] Borgward R.H., Harvey D.R.: Properties of Carbonate Rocks Related to SO_2 Reactivity, Environmental Sci. Technol. 6, 350, 1972.
- [8] Diehl A.: Thermogravimetric Analysis Reactivity of Limestones, Proceedings from Conf. Dry Limestone, Gilbertville 22.-26.6.1970, (Kentucky, USA).
- [9] Borgward R.H.: AIChE Journal 31,(1) 101 (1985).
- [10] Allen T.: Particle Size Measurement - Volume 1 (5th edition), Chapman & Hall, London 1997.
- [11] Xu R.: Particle Characterization – Light Scattering Methods, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2000.
- [12] Buryan P., Vejvoda J., Krátký J., Veverka L.: Nová metoda charakterizace sorbetů používaných v kotlích s fluidní vrstvou, Chemické listy – 102, (3) 188 (2008), ISSN 1213-7103.
- [13] Buryan P., Pabst W., Gregorová E., Krátký J., Veverka J.: Spékání sorbentů používaných k odsiření v kotlích s fluidní vrstvou, Ochrana ovzduší 4, 1-4, 2007.

Poděkování

Čeść wyników niniejszej pracy uzyskano przy wsparciu finansowym, które autorzy otrzymali w ramach prac nad zadaniem Ministerstwa Szkolnictwa i Edukacji Republiki Czeskiej 604 613 7304.

FLUE GAS DESULPHURIZATION AND DENITRIFICATION USING ACTIVATED COKE

O. Prokeš^a, K. Cíahotný^b, T. Hlinčík^b and W. Heschel^c

^aNET4GAS Company, Na Hřebenech II 1718/8, 140 21 Prague 4 - Nusle, Czech Republic

^bDepartment of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28, Praha 6 – Dejvice, Czech Republic

^cDepartment of Energy Process Engineering, TU Bergakademie Freiberg, Lessingstraße 45, 09596, Freiberg, Germany

In the process of coal treatment is produced the coal sludge. One of the usage options of this sludge is their thermal treatment and conversion to the activated coke. The options for the conversion of coal sludge on activated coke and the testing of its properties was investigated in the laboratory research, whose results are presented in this article. Waste from coal flotation was used for the laboratory production of activated coke. The obtained samples were tested for SO₂ adsorption and NO removal from flue gas. The results achieved were compared with those of industrial activated coke. The wastes from coal flotation represent very good raw material for activated coke production. The activated coke samples prepared from these raw materials under laboratory conditions show similar properties as the industrially produced activated coke by Rheinbraun and Carbo Tech.

Key words: activated coke; desulphurization; denitrification

Received 15. 1. 2015, accepted 25. 2. 2015

1. Introduction

The technology of flue gas purification using activated coke is currently used in many power plants and waste disposal plants [1, 2]. Both the non-regenerative technology with the subsequent combustion of loaded activated coke and the regenerative technology involving pollutant desorption from loaded activated coke and its repeated use for purification [3] are used for flue gas purification. The impurities-loaded activated coke produced in waste disposal plants is eliminated by combustion.

Compared to other purification technologies (e.g. wet technologies using limestone), the activated coke technology features certain benefits, such as higher efficiency of SO₂ removal, the possibility of simultaneous NO_x removal, heavy metals removal, purification temperatures above the flue gas dew point, the possibility for technical use of the desulphurization product (H₂SO₄), low consumption of process water, no waste water production. The considerably higher operating costs compared to wet desulphurization technologies represent one of the activated coke technology disadvantages [4].

The purification technology using activated coke represents one of the few possibilities to reduce PCDD and PCDF levels in flue gas below the emissions limits in municipal waste incinerators [5, 6]. Simultaneously, activated coke serves as an adsorbent for the residual removal of dangerous acidic gaseous pollutants, e.g. HCl, HF, SO₂, NO_x, heavy metals and organic impurities [7, 8]. Given the long term experience with activated coke technology application in waste disposal plants, the future use of this technology can be anticipated.

2. Activated coke and its producers

Carbon-based adsorbents containing less developed porous structure are referred to as activated coke. The BET surface area of activated coke is under value of 400 m²/g. In Europe, activated coke is produced by the German companies Rheinbraun and Carbo Tech. Rheinbraun [9] produces granular activated coke (particle size 1.25 – 5 mm), fine activated coke (particle size 0.1 – 1.5 mm) and powdered activated coke (< 0.4 mm). Low ash brown coal is used as raw material for the production, carried out in plate oven at 950 °C. Annual production in last years ranged up to 200 000 t. The produced activated coke is used first of all as one-way adsorbent in flue gas treatment in power plants and waste incineration plants.

Carbo Tech [10] produces pelletized activated coke (diameter 5 mm and particle length 5 – 10 mm) in multi-step fluidized bed oven using bituminous coal. The produced activated coke is used as regenerable adsorbent for flue gas desulphurization and denitrification in coal fired power plants.

The activated coke consumption in the Czech Republic is currently covered by the import from Germany. It is mainly used for flue gas treatment in waste disposal plants. In consequence to the new legislation in the area of atmosphere protection, the increase of activated coke consumption is anticipated.

Therefore, in collaboration with the University of Freiberg, the ICT Prague developed a new process for activated coke production, using waste from bituminous coal flotation as raw material. The properties of the activated coke samples produced were subsequently compared to those by Carbo Tech and Rheinbraun.

3. Flue gas desulphurization and denitrification using activated coke

There are two different mechanisms of flue gas desulphurization:

1. Sulphur dioxide from flue gas is adsorbed into the porous structure of activated coke and subsequently oxidized by O_2 to SO_3 . SO_3 and the adsorbed water steam react to produce sulphuric acid [11]. The regeneration of H_2SO_4 -loaded activated coke continues by its heating to temperatures above $500^\circ C$. The H_2SO_4 is reduced to SO_2 by the carbon from activated coke, whereby SO_2 rich gas is produced. This gas is used for H_2SO_4 production (technical quality grade) [12,13]. The reactions are described by the following equations:



2. Similarity to the first mechanism according equations (1) to (4). During the H_2SO_4 neutralization in the porous structure of activated coke by alkali substances, sulfates are formed. Thermal regeneration of loaded activated coke below $500^\circ C$ is not possible due to the high stability of the sulfates formed. The used activated coke is disposed of by combustion.

Flue gas from conventional power plants mainly contains NO_x in the form of NO (85 – 95 %) and NO_2 (5 – 15 %). At temperatures above $120^\circ C$, NO_2 can be reduced to elementary N_2 using the activated coke carbon according to the following equation:

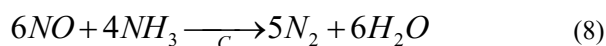


The reactivity of NO is lower than that of NO_2 . Higher temperatures above $150^\circ C$ are necessary for its direct reduction to elementary N_2 [14]. Such conditions enable the reaction according to the following equation:



The oxygen from NO remains on the surface of the activated carbon and its increasing concentration moves the reaction equilibrium to the left, decreasing the reaction's efficiency.

Therefore, in technical scale, the NO reduction using gaseous ammonia as a reduction agent is given preference [15]. The activated coke catalyzes the NO reduction according to the following equation:



4. Preparation of laboratory samples of activated coke

To the preparation of laboratory samples of activated coke was used coal sludge from the coal treatment plant of Coal Mine Darkov (CZ). To determine the basic properties of the sludge, the sludge sample was dried and prepared for the basic analysis. The results of the analysis of coal sludge are listed in table 1.

Tab. 1 Basic properties of coal sludge used for the preparation of activated coke

Parameter	Value
Ash content, $A^{(d)}$	20.41%
Content of volatile matter, $V^{(daf)}$	22.37%
Water content, $W^{(a)}$	38.59%
Carbon content, $(C)^{(d)}$	69.42%
Content of hydrogen, $H^{(d)}$	3.97%
Oxygen content, $O^{(d)}$	1.05%
Sulphur content, $S^{(d)}$	0.56%
Content of nitrogen, $N^{(d)}$	4.59%
Lower calorific value, Q_i	27.3 MJ/kg
Higher calorific value, Q_s	28.2 MJ/kg

d – dry; a – analytical sample; daf – dry ash, free

Coal sludge was first mixed with the binder in a ratio of 95:5 and subsequently agglomerated. As the binder pulped waste paper was used. The resulting mixture was extruded through a matrix of holes diameter 4 mm. Manufactured pressed pieces should be 8 - 10 mm in length and a diameter of approx. 3 - 4 mm. Optimal moisture for mixtures was determined in the range of 25 - 30%. The pressed pieces were subsequently dried in air oven at $105^\circ C$. Hydrated lime stone was added to some of produced samples due to the expected increase of adsorption and catalytic properties of produced activated coke samples. Some samples were prepared with the addition of 2 % or 4 % calcium hydrate.

Dried pressings were subsequently carbonized in stationary muffle furnace and then activated in the rotary kiln.

Carbonization conditions:

- the temperature gradient: 5 K/min,
- final temperature carbonization: 800, 900 or $1000^\circ C$,
- the time remaining on the final temperature carbonization: 60 min,
- the inert gas flow (nitrogen): $100\text{ dm}^3/\text{h}$.

Weight decreases individual samples ranged from 26.6 to 29.1 %. Carbonized samples were subsequently activated using water vapor in a rotating electrically heated kiln under the following conditions:

- temperature gradient: 20 K/min,
- final temperature of activation: 800, 900 or $1000^\circ C$,
- the time remaining on the final temperature: 60 min,

- the consumption of the activation reagent (distilled water): 50 ml,
- nitrogen flow: 100 dm³/h,
- the speed of rotation of the furnace: 3 rpm,
- the water vapour concentration in the gas: aprox. 40 % vol.

The weight decreases of the samples during activation is ranged from 6.3 to 6.7 % (samples activated at 800 °C), over the 14.7 - 17.2 % (samples activated at 900 °C) up to 32.8 - 41.3 % (samples activated at 1 000 °C). Description of the prepared samples is given in table 2, their basic properties are indicated in table 3.

Tab. 2 Used activated coke samples description

Sample	Conditions of sample preparation
A1 800	Activated coke made from bituminous coal waste without additive addition, carbonized and activated at 800 °C
A1 900	Activated coke made from bituminous coal waste without additive addition, carbonized and activated at 900 °C
A1 1000	Activated coke made from bituminous coal waste without additive addition, carbonized and activated at 1000 °C
A2 800	Activated coke made from bituminous coal waste loaded with 2 % limestone hydrate, carbonized and activated at 800 °C
A2 900	Activated coke made from bituminous coal waste loaded with 2 % limestone hydrate, carbonized and activated at 900 °C
A2 1000	Activated coke made from bituminous coal waste loaded with 2 % limestone hydrate, carbonized and activated at 1000 °C
A3 800	Activated coke made from bituminous coal waste loaded with 4 % limestone hydrate, carbonized and activated at 800 °C
A3 900	Activated coke made from bituminous coal waste loaded with 4 % limestone hydrate, carbonized and activated at 900 °C
A3 1000	Activated coke made from bituminous coal waste loaded with 4 % limestone hydrate, carbonized and activated at 1000 °C
Rheinbraun	Sample of industrial activated coke (by the Rheinbraun company), lot 1583 (granular activated coke, grain size 1.25 – 5 mm)
Carbo-Tech	Sample of industrial activated coke (by the Carbo Tech company) (extruded activated coke, diameter 5 mm, length 5 to 10 mm)

5. Preparation of laboratory samples of activated coke

The tests of industrially produced activated coke samples (Rheinbraun and Carbo Tech) and samples made from bituminous coal wastes (laboratory prepared samples) to be used for flue gas desulphurization and denitrification were carried out in a laboratory unit outlined in Fig. 1.

Tab. 3 Basic characteristics of activated coke samples

Sample	BET surface area (m ² /g)	Adsorption pore volume (cm ³ /g)	Ignition temperature (°C)
A1 800	147	0.077	422
A1 900	250	0.129	420
A1 1000	441	0.245	430
A2 800	179	0.101	410
A2 900	254	0.144	415
A2 1000	390	0.258	425
A3 800	149	0.094	405
A3 900	260	0.156	410
A3 1000	260	0.216	420
Rheinbraun	263	0.191	378
Carbo Tech	13	0.010	401

This unit consists of a quartz reactor (diameter 42 mm) with electric heating. The volume of activated coke used for all tests was 70 cm³. The activated carbon samples of the original grain size were used for the test. The test gaseous mixture passes down through the reactor and then through the cooler and gas analyzers.

The desulphurization and denitrification tests were carried out separately to eliminate possible interaction. The test gas mixture used for the desulphurization tests consists of 0.26 % vol. SO₂, 5 % vol. H₂O, 5 % vol. O₂, residue N₂. The activated coke sample tests were carried out at 120 °C for 6 hours. The results obtained were used to calculate the average desulphurization grade and the dynamic saturation of activated coke at the end of each experiment.

The same concentrations of oxygen and water steam were used for the denitrification tests. Instead of SO₂ the NO in the concentration of 0.035 % vol. was used. The activated coke temperature was increased to 150 °C for the denitrification tests, each denitrification experiment lasted for 3 hours.

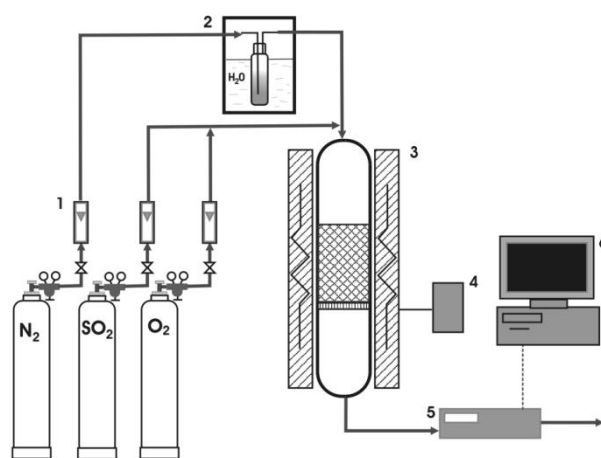


Fig. 1. Laboratory unit for testing of adsorbents;
Description: 1- flow gas regulation; 2- gas saturation of water; 3- reactor and electric heater ; 4- electric heater regulation; 5- SO₂ analyzer; 6- data recorder.

The average denitrification grade was calculated from the results obtained. The dynamic saturation of activated coke at the end of the experiment was not determined due to the catalytic reaction of activated coke with NO (see equation 7). The tested activated coke samples are given in tab. 2.

6. Results

BET surface area and adsorption pore volume were estimated for all activated carbon samples. The tests were carried out using Pore analyzer Coulter SA 3100+ (nitrogen adsorption and desorption isotherm measured at -196 °C, pore distribution calculated using the Barrett, Joyner and Halenda method). Furthermore, ignition temperatures of the activated coke samples were estimated (using air as carrier gas). The results are given in tab. 3.

The results of the desulphurization and denitrification tests are given in tab 4. and drawn at Fig. 2 – Fig. 4 (results of gas desulfurization) and Fig. 5 – Fig. 7 (results of gas denitrification).

Tab. 4 Results of desulphurization and denitrification tests

Sample	Average de-sulphurization grade (%)	Dyn. saturation of activated coke (mg SO ₂ /g activated coke)	Average de-nitrification grade (%)
A1 800	52	39	22
A1 900	72	56	15
A1 1000	26	37	6
A2 800	62	47	25
A2 900	70	54	21
A2 1000	27	41	5
A3 800	52	42	18
A3 900	63	52	17
A3 1000	21	12	7
Rheinbraun	33	27	16
Carbo Tech	27	26	16

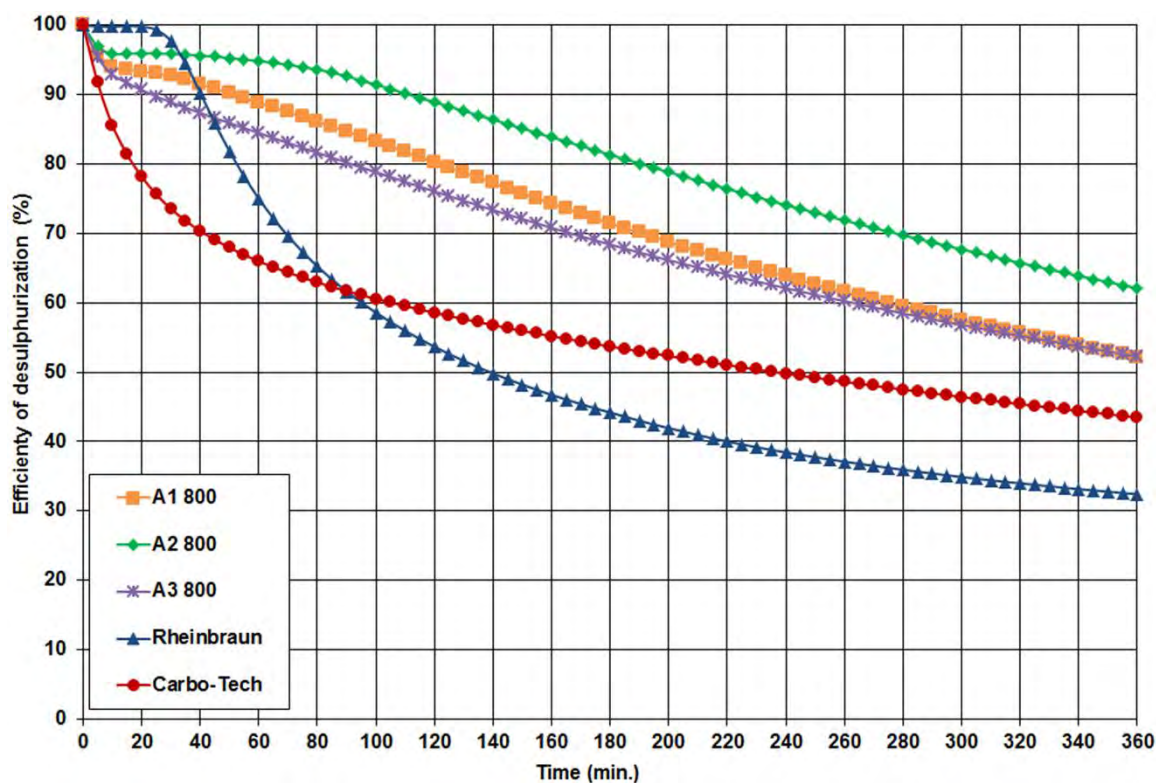


Fig. 2 Flue gas desulphurization using various activated coke samples

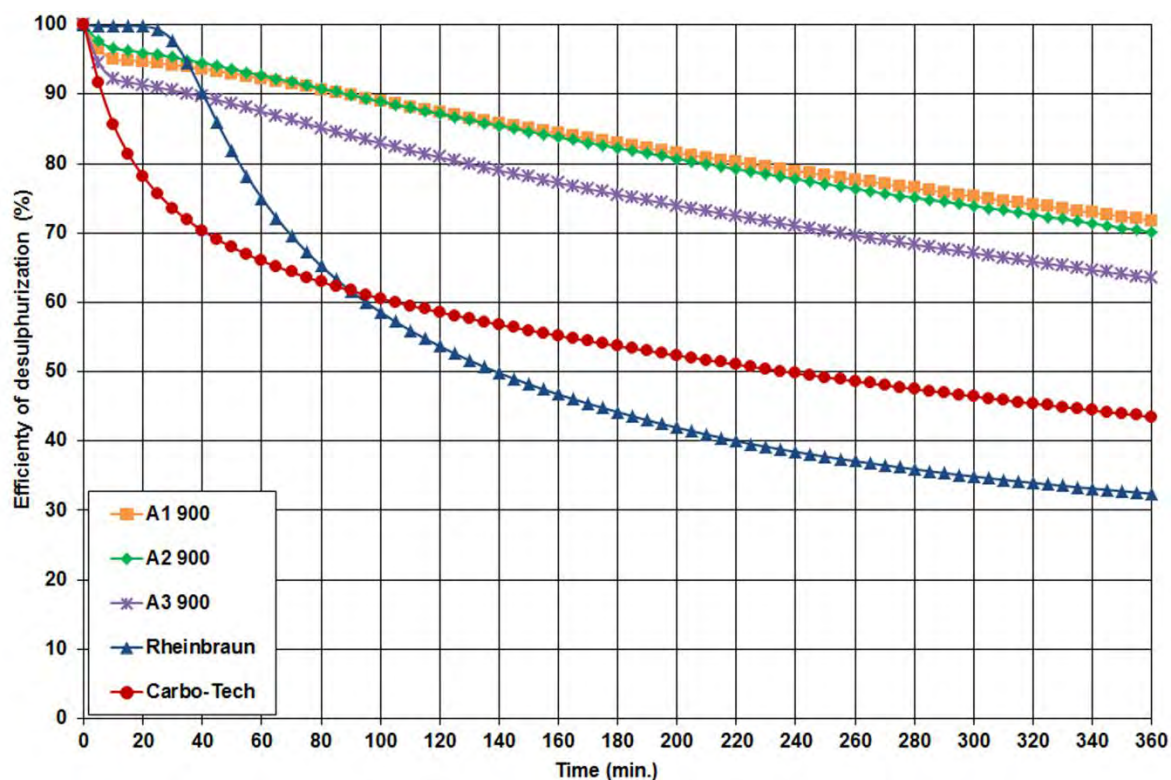


Fig. 3 Flue gas desulphurization using various activated coke samples

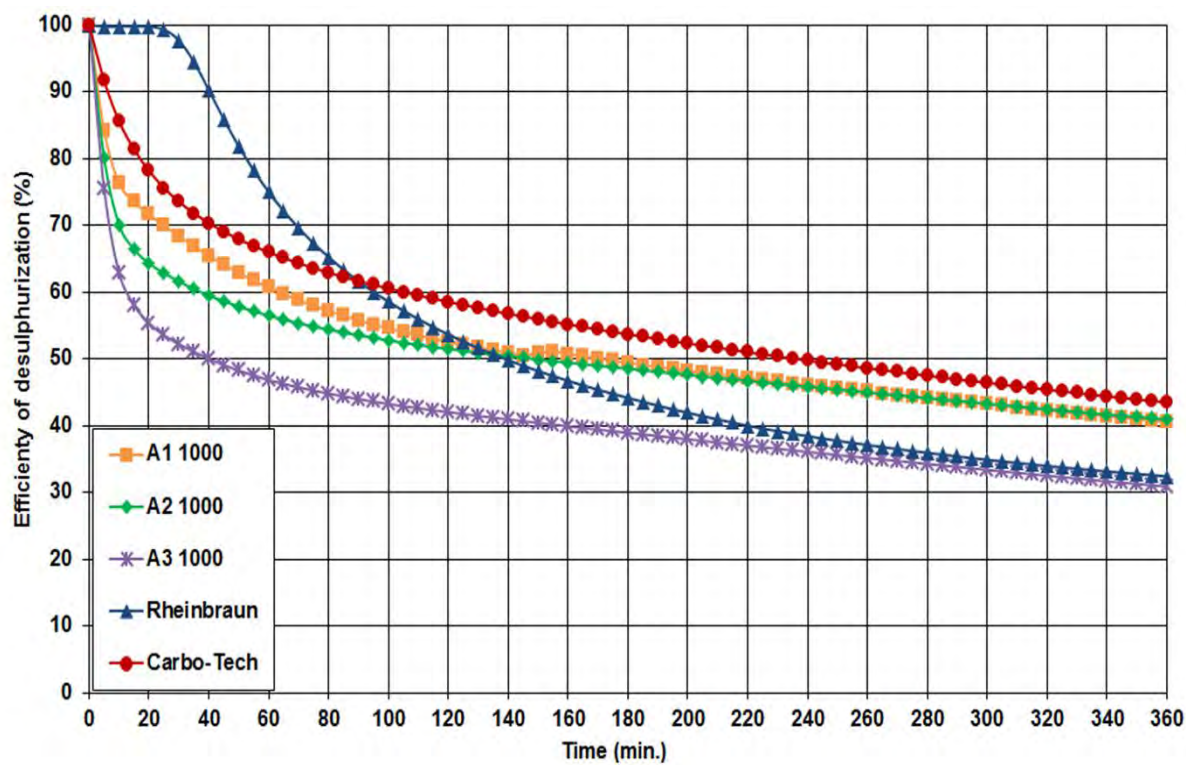


Fig. 4 Flue gas desulphurization using various activated coke samples

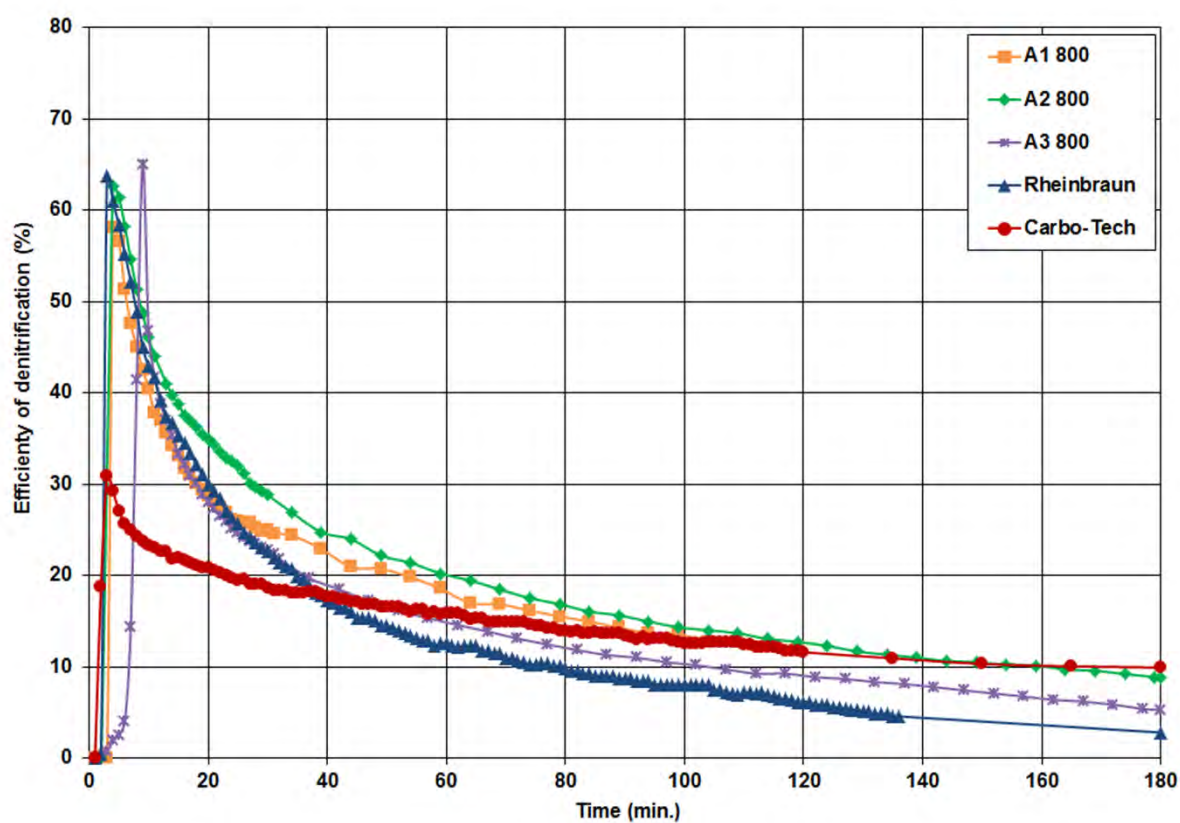


Fig. 5 Flue gas denitrification using various activated coke samples

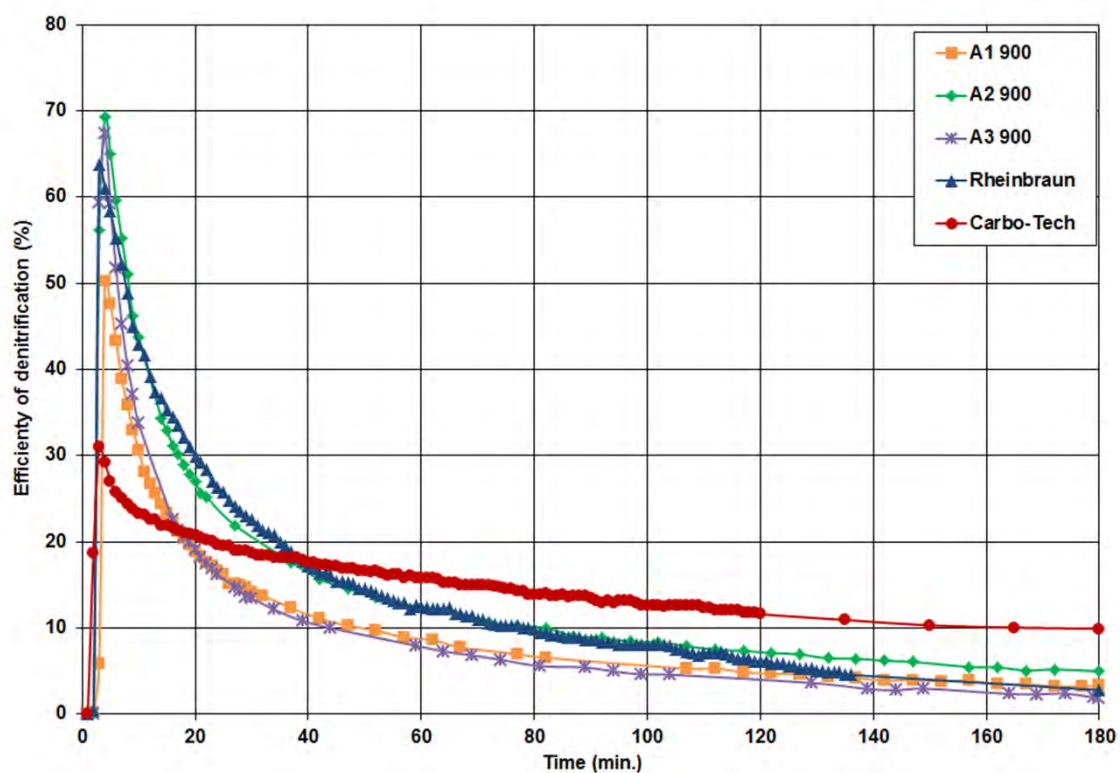


Fig. 6 Flue gas denitrification using various activated coke samples

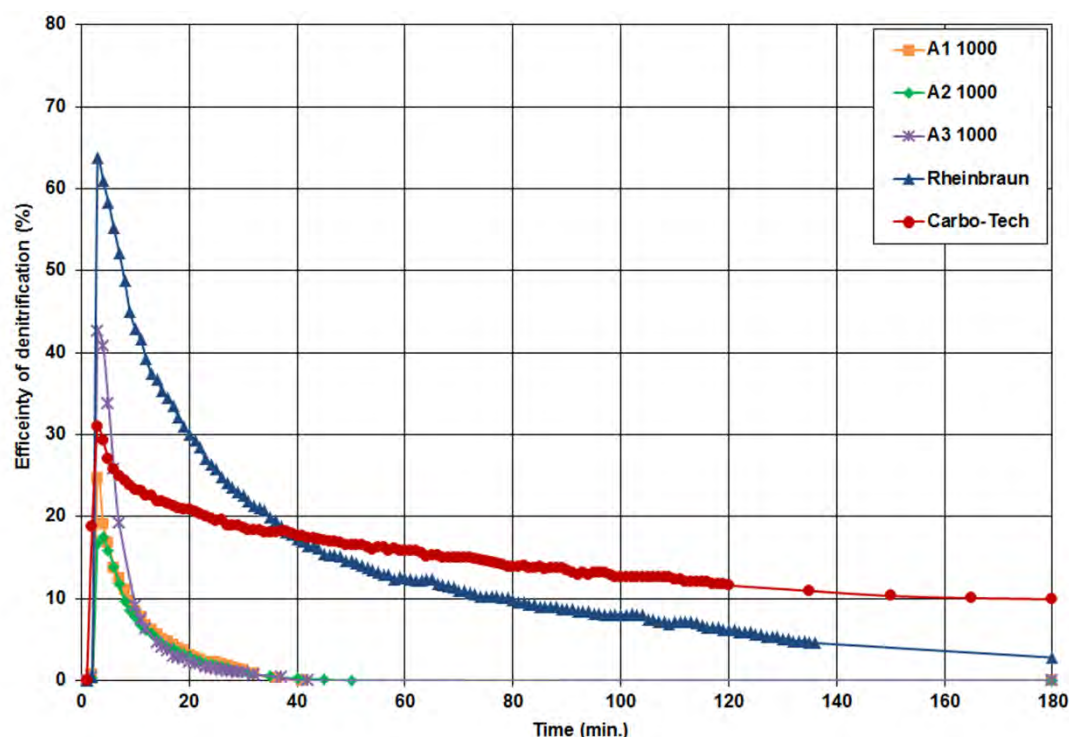


Fig. 7 Flue gas denitrification using various activated coke samples

7. Discussion

The wastes produced by bituminous coal flotation serve as good raw material for activated coke production. The properties (BET surface area, adsorption pore volume) of activated coke samples produced from these wastes are comparable to those of the Rheinbraun activated coke. The Carbo Tech activated coke features lower values.

Tab. 3 shows that the BET surface area and adsorption pore volume values increase with increasing activation temperature. The limestone hydrate addition shows no distinct impact on these parameters.

The ignition temperatures of bituminous coal waste activated coke samples are higher than those of the Rheinbraun and Carbo Tech activated coke samples. Ignition temperature increases with the rising activation temperature. The limestone hydrate addition decreases ignition temperature slightly.

The estimated average desulphurization grade of the bituminous coal activated coke samples is much higher than for the Rheinbraun and Carbo Tech activated coke. In some samples, it reaches double values. The best results were obtained in samples activated at 900 °C. The impact of the additive is not distinct, it causes the decrease of the desulphurization grade in most samples.

The dynamic saturation of activated carbon samples by SO₂ shows similar values for all samples. These values appear to be affected by grain size and density of

the adsorbents used (the weight of the tested samples is different due to the different density).

The best denitrification test results were obtained using samples activated at 800 °C. The samples by Rheinbraun and Carbo Tech show comparable results. Only the samples made at 1000 °C show worse results than the industrial samples. The decrease of the activated coke reactivity to NO is probably caused by the changes in carbon structure due to high temperature of the carbonization and activation.

The results in Tab. 4 show that the NO reduction using activated carbon has no technical significance compared to the gas desulphurization and therefore is not industrially used. On the other hand, by the industrial use of flue gas desulphurization using activated carbon is achieved high saturation grade of activated coke for SO₂ (e.g. flue gas desulphurization in the power plant in Arzberg, Germany).

8. Conclusions

The wastes from bituminous coal flotation represent very good raw material for activated coke production. The activated coke samples prepared from these raw materials under laboratory conditions show similar properties as the industrially produced activated coke by Rheinbraun and Carbo Tech.

The BET surface area and adsorption pore volume of the prepared samples are dependent on the preparation conditions. The addition of limestone hydrate has no distinct impact on these parameters.

By the gas desulphurization at 120 °C, the activated coke samples made from bituminous coal show higher loading capacities for SO₂ than industrial coke made by Rheinbraun and Carbo Tech resp. The optimum activation temperature for the achieving of maximal desulphurization efficiency is 900 °C.

Direct denitrification (NO reduction) in flue gas using both laboratory and industrial activated coke at 150 °C provides unsatisfactory results for industrial use.

References

- Li, J.; Kobayashi, N.; Hu, Y. The activated coke preparation for SO₂ adsorption by using flue gas from coal power plant. *Chem. Eng. Process.* **2008**, 47, 118–127.
- Jastrzab, K. Properties of activated cokes used for flue gas treatment in industrial waste incineration plants. *Fuel Processing Technology* **2012**, 101, 16–22.
- Kojima, N.; Mitomoto, A.; Itaya, Y.; Mori, S.; Yoshida, S. Adsorption removal of pollutants by active cokes produced from sludge in the energy recycle process of wastes. *Waste Management* **2002**, 22, 399–404.
- Jastrzab, K. Changes of activated coke properties in cyclic adsorption treatment of flue gases. *Fuel Process. Technol.* **2012**, 104, 371–377.
- Everaert, K.; Baeyens, J. Removal of PCDD/F from flue gases in fixed or moving bed adsorbers. *Waste Management* **2004**, 24, 37–42.
- Olson, D.; Tsuji, K.; Shiraishi, I. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET–Mitsui–BF activated coke process. *Fuel Process. Technol.* **2000**, 65, 393–405.
- Knoblauch, K.; Richter, E.; Juntgen, H. Application of active coke in processes of SO₂ and NO_x removal from flue gases. *Fuel* **1981**, 60, 832–838.
- Zaini, M.; Amano, Y.; Machida, M. Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 180, 552–560.
- Sobolewski, A. Slovak brown coals as a feedstock for the active coke production. *Acta Montanistica Slovaca* **1998**, 3, 414–420.
- Ogriseck, S.; Vanegas, G. P. G. Experimental investigations of ammonia adsorption and nitric oxide reduction on activated coke. *Chem. Eng. J.* **2010**, 160, 641–650.
- Richter, E.; Knoblauch, K.; Jüntgen, H. Mechanisms and kinetics of SO₂, adsorption and NO_x, reduction on active coke. *Gas Separation and Purification* **1987**, 1, 35–43.
- Gaur, V.; Asthana, R.; Verma, N. Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O. *Carbon* **2006**, 44, 44–60.
- Mochida, I.; et al. Removal of SO₂ and NO_x over activated carbon fibers. *Carbon* **2000**, 38, 227–239.
- Richter, E.; Schmidt, H. J.; Schecker, H. G. Adsorption and catalytic reactions of NO and NH₃ on activated carbon. *Chem. Eng. Technol.* **1990**, 13, 332–340.
- Tsuji, K.; Shiraishi, I. Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke 1. Activity of activated coke. *Fuel* **1997**, 76, 549–553.

Souhrn

O. Prokeš, K. Ciahotný, T. Hlinčík, W. Heschel

Odsíření a denitrifikace spalin s použitím aktivního koksu

V procesu úpravy uhlí vznikají uhelné kaly. Jednou z možností využití těchto kalů je jejich tepelné zpracování na aktivní koks. Možnosti pro přeměnu uhelného kalu na aktivní koks a testování vlastností vyrobených adsorbentů byly zkoumány během laboratorních experimentů, jejichž výsledky jsou uvedeny v tomto článku. Pro výrobu laboratorních vzorků aktivního koksu byl použit odpadní kal z flotace uhlí. Získané vzorky adsorbentů byly testovány na adsorpci SO₂ a odstranění NO_x ze spalin. Dosažené výsledky byly porovnávány s výsledky získanými s použitím průmyslově vyráběných aktivních koksu.

Odpad z flotace uhlí představují velmi dobrou surovinu pro výrobu aktivního koksu. Vzorky aktivního koksu připravené z tohoto odpadu v laboratorních podmínkách vykazují podobné vlastnosti jako průmyslově vyráběné aktivní koksy firem Rheinbraun a Carbo Tech.

REMOVING CARBON DIOXIDE FROM FLUE GAS USING HIGH TEMPERATURE CARBONATE LOOPING

Karel Ciahotný^a, Marek Staf^a, Tomáš Hlinčík^a, Veronika Vrbová^a, Lenka Jílková^a, Simona Randáková^b

^aDepartment of Gas, Coke and Air Protection,

University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6

^bCentral laboratories, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: Karel.Ciahotny@vscht.cz

The article describes the basics of the process of high temperature carbonate looping, which is being developed as one of the methods of CO₂ capture from flue gas produced during fossil fuel combustion. Used as adsorbents in this process are mainly alkaline-earth metal oxides, most frequently CaO. A reaction of the sorbent with carbon dioxide occurs under suitable reaction conditions, producing the respective carbonate. As this involves chemical bonding of CO₂, the adsorption capacity of the sorbent for CO₂ is high. The sorbent is regenerated by increasing the temperature above the temperature of stability of the given carbonate, which causes the carbonate to decompose into an oxide, and CO₂ is released in a concentrated form. Because the system operates at high temperatures above 600 °C, it is possible to use the residual heat from the process of carbonate looping for the production of electrical energy in a steam cycle. The article describes the results of laboratory tests of limestone samples from various localities in the Czech Republic, which were tested for CO₂ capture in the process of high temperature carbonate looping. The limestone samples were also analysed by the method of elemental analysis, and the CO₂ content was determined which is released when heated above the stability limit of the carbonates present in the limestone sample. The results were then compared with the theoretical sorption capacities of the individual samples for CO₂, and all cases showed a good correspondence between the measured and the calculated values. Also measured were the adsorption capacities of the individual limestone samples after their previous activation (conversion into oxides) and the acquired results were again compared with the theoretical sorption capacities for CO₂ calculated from the composition of individual samples. The selected adsorbent samples were further tested by measuring breakthrough curves for CO₂ from a model gas mixture containing ca 14% vol. CO₂, and sorption capacities of samples for CO₂ for the given experimental conditions were then calculated from the measured breakthrough curves.

Keywords: carbonate looping, carbon dioxide, CO₂ capture

Received 10. 10. 2015, accepted 14. 11. 2015

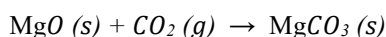
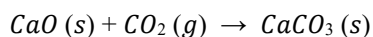
1. Introduction

In recent years, first power plants have started to operate that include flue gas cleaning as well as technologies for capturing carbon dioxide. One of the technologies being developed for this purpose is the technology of high temperature carbonate looping. This technology is based on capturing CO₂ from flue gas, using its chemisorption on suitable materials at high temperatures.

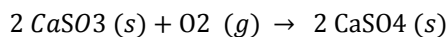
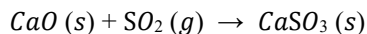
The article describes the fundamentals of the process of high temperature carbonate looping and the results of laboratory tests of limestones from various localities in the Czech Republic which were tested for that purpose in laboratory conditions.

2. The principle of high temperature carbonate looping

High temperature carbonate looping is one of the ways of removing CO₂ from gases using its chemisorption on metal oxides [1]. The substances which are used most frequently as sorbents are those based on CaO (MgO). Their reactions with CO₂ occur at high temperatures (450 – 750 °C) and are called carbonation; these are exothermic reactions.



Similar to CO₂, the SO₂ present in flue gas also reacts with metal oxides.



The sorbent is regenerated by heating it to temperatures above the limit of thermal stability of the carbonate (800 – 900 °C), which causes thermic decomposition of the carbonates; the reaction is called calcination and it is endothermic. Sulphates do not decompose at these temperatures; it is therefore necessary to separate them and replace them with new adsorbent. The process of high temperature carbonate looping is schematically depicted in Fig. 1 [2]. An advantage of this process is the high sorption capacity of the adsorbent for CO₂, which follows from the chemical bond of CO₂ (stable products are formed at a given temperature during a chemical reaction of metal oxides with CO₂).

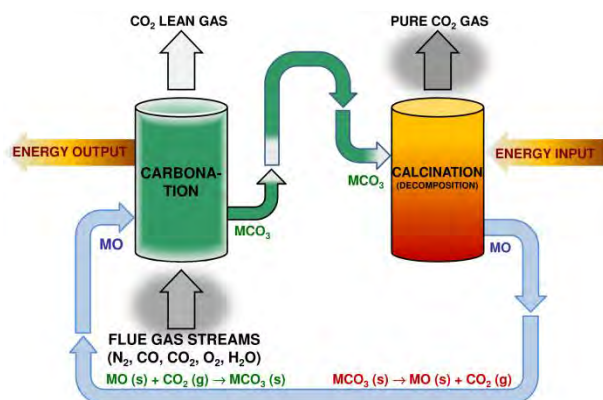


Fig. 1 Outline of the high temperature carbonate looping process

This process usually occurs in a fluidized bed, which is characterized by intensive exchange of mass and heat; it is therefore possible to achieve a high degree of CO₂ removal from flue gas in an apparatus of an acceptable size, even for large quantities of flue gas produced by a large power plant block [3, 4]. Another advantage is the process of flue gas desulphurization that takes place simultaneously because, as mentioned before, sulphur dioxide reacts with alkali metal oxides and alkaline earth metals in a way similar to carbon dioxide.

3. Experimental part

This work tested limestone samples from various Czech suppliers for the purposes of their use in the process of high temperature carbonate looping. The aim of the tests was to find limestones with the highest possible adsorption capacity for CO₂.

3.1. Selecting samples for testing

During the selection of limestone samples suitable for high temperature carbonate looping such materials were chosen that are available at the Czech market in large quantities. A list of the largest companies in the Czech Republic that quarry materials based on limestone is given in Tab. 1 [5].

A total of 11 limestone samples from various suppliers suitable for high temperature carbonate looping was selected for testing. The necessary information about all samples is summarized in Tab. 2.

3.2. Sample modification before testing

Before testing, the limestone samples were crushed in a jaw mill and then sieved to grain size fractions optimal for the individual tests and analyses. The fractions were: under 0.2 mm; 0.2 – 0.5 mm; 0.5 – 1 mm a 1 – 2 mm.

3.3. Methods of analysis and testing

The purpose of the laboratory tests was to evaluate the usability of the individual limestone samples in the process of high temperature carbonate looping.

Tab. 1 Overview of limestone suppliers in the Czech Republic [5]

Company	Exploited amount [t/year]	Share in mining [%]
Vápenka Čertovy schody	1 570 000	18
Lafarge Cement	1 189 660	14
Českomoravský cement	1 110 800	13
Holcim	961 000	11
Cement Hranice	841 120	10
Vápenka Vitošov	756 000	9
Lomy Mořina	622 700	7
Kotouč Štramberk	612 500	7
Omya	334 000	4
Hasit	288 000	3

Tab. 2 Limestones selected for testing in high temperature carbonate looping

Company	Quarry	Sample identification
Českomoravský cement	Hvížďalka	HVIZD
Českomoravský cement	Na Špičce	SPICKA
Českomoravský cement	Branžovy	BRANZ
Lafarge Cement	Úpohlavy	ENVI
Lomy Mořina	Tetín	TETIN
Lomy Mořina	Holý vrch	HOLY
Lomy Mořina	Mořina	MORINA
Vápenka Čertovy schody	Čertovy schody	CERT
Libotín		LIBO
Vitošov	Vitošov	VITO
Hasit	Hejná	HASIT

The following analytical methods were used for the laboratory tests of the selected limestone samples.

X-ray fluorescence analysis

This method was used for determining the elemental composition of the limestone samples used for testing. The X-ray fluorescence analysis of limestone samples was performed on the ARL 9400 apparatus. On the basis of CaO and MgO content in the analysed sample it is possible to estimate the carbonate content, providing that the entire quantity of these oxides is transformed into carbonates. The analyser is for these purposes equipped with a special programme that enables a direct calculation of carbonate content in the sample.

BET-surface measurement

The characteristics of the porous structure of adsorbent samples were determined by the Coulter SA 3100 (Beckman Coulter) analyser. The analyser operates on the principle of physical adsorption of N₂ from the gas phase at the temperature of 77K. Prior to the testing, the

samples of material were dried at the temperature of 105 °C, and then each sample was precisely weighed into a special container and deaerated at 150 °C in a high vacuum for at least 240 minutes. After the deaeration, the sample in the container was weighed again and the container was placed in the measuring port of the apparatus and immersed in liquid nitrogen. In the apparatus the sample was again evacuated into high vacuum. After the evacuation, precisely measured volumes of gaseous nitrogen from the dosage device were released in stages to the sample. Following each stage, equilibrium pressure in the vicinity of the adsorbent was measured and the adsorbed amount of nitrogen was calculated from it. The measurement was evaluated from the shape of adsorption and desorption isotherms. For the range of relative pressures 0 – 0.3 the quantities of adsorbed nitrogen were evaluated using a BET equation, and the coefficients were used to determine the BET-surface of the material.

Determining CO₂ content using elemental analyser

To determine the CO₂ content in limestone samples, the method of elemental organic analysis on a Thermo Scientific Flash 1112 apparatus was used. The principle of this method is burning a sample in a combustor in a stream of oxygen at a high temperature (ca 1600 °C), subsequent catalytic reduction of some of the combustion products, separation of the individual products in short chromatographic column, followed by detection and determining the content on a TCD detector. The working range of the apparatus is 0.01 – 100% for each determined component (C, H, N, S). In the case of limestone samples, these are inorganic materials, but when they are heated, CO₂ is released and subsequently determined by the apparatus, similarly to CO₂ that is produced by carbon combustion.

Measuring CO₂ sorption capacity

The carbonation of the samples of CaO prepared from the individual limestone samples by calcination at 1000 °C in a muffle furnace was carried out on the Quantachrome ASiQ sorption system. Before the measurements each sample was first flushed with helium in the sampling cell. This was followed by evacuating the cell and heating the sample to 650 °C. Exactly measured volumes of CO₂ were gradually released into the cell during the testing. After equilibration, the equilibrium pressure of CO₂ in the system was deducted and subsequently next volume of CO₂ was then dosed; the whole sorption isotherm was measured in this way. The apparatus makes it possible with a special programme to determine the share of chemisorption and physical adsorption for individual equilibrium pressures.

Determining adsorption capacity for CO₂ on a flow apparatus with a fixed bed of sorbent

To study the sorption of carbon dioxide from a model gas mixture, a flow laboratory apparatus with a fixed layer of adsorbent was designed; it is outlined in Fig. 2. The tested limestone samples were calcined in this apparatus, just as the subsequent sorption of CO₂ from the model gas mixture. A cylindrical electric furnace, placed on a mechanical lever, was used for heating the material to high temperatures. This enabled faster cooling of the apparatus after the calcination phase of the process ended. The samples were calcined in an inert nitrogen atmosphere, while the carbonation phase was carried out in a gas atmosphere, 14% vol. of which was carbon dioxide in a mixture with nitrogen.

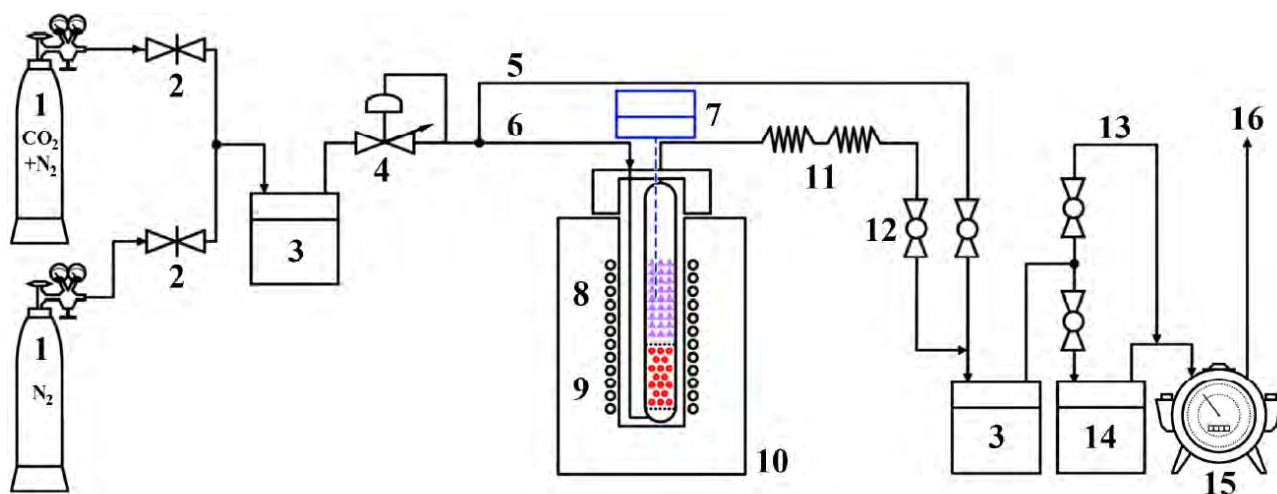


Fig. 2 Outline of the laboratory apparatus used for testing the adsorbents for CO₂ capture

(1 – pressure bottle with gas, 2 – needle valve, 3 – flow meter, 4 – flow regulator, 5 – bypass, 6 – gas inlet into the reactor, 7 – thermometer, 8 – ads. zone with sample, 9 – preheating zone, 10 – electric heating furnace, 11 – air coolers, 12 – ball valve, 13 – gas flow splitting, 14 – CO₂ analyser, 15 – wet gas meter, 16 – gas outlet)

All gas distribution systems in the apparatus were made from stainless steel capillary tubes Swagelok 6mm (interior diameter 4mm). The individual components were arranged in the direction of gas flow as follows. The gases were fed from pressure bottles via flexible tubes through a pair of manual needle valves into a digital flow regulator Bronkhorst EL-FLOW Select, which also functioned as a flowmeter. The flow of the gas was then split into two, with one branch directed to a high temperature reactor and the other branch working as a by-pass for the purposes of measuring CO₂ concentration in the model gas mixture before the adsorber.

The high temperature cylindrical reactor was made of quartz glass and in its axis was installed a NiCr-Ni thermocouple connected to a digital thermometer/data-logger Greisinger GMH 3250, which provided continuous measurement and recording of temperature in the sample layer. This construction solution made it possible to calcine limestone samples to the end temperature of 1000 °C. The gas exiting the spiral coolers was cooled down in air coolers.

The content of carbon dioxide in the gas behind the adsorber was continuously measured by ASEKO AIR-LF infrared analyser. Given the fact that the accuracy of determining sorption capacity depends mainly on a precise measurement of the volume of gas flowed through the apparatus, a wet drum gas meter was connected to the end of the apparatus.

4. Results and discussion

X-ray fluorescence analysis

In the whole group of analysed limestone samples only those chemical elements were monitored for which the mass content of at least one sample exceeded the value of 0.1% wt. Values converted to carbonates and normalized for 100% were used as the assessment base. The results of the analyses are given in Tab. 3. The theoretical CO₂ sorption capacities of individual samples calculated from their composition are given in Tab. 4.

Tab.3 X-ray fluorescence analysis of limestone samples selected for testing

Sample: Component	Morina	Tetin	Envi	Spicka	Hvizd	Branz	Holy	Cert	Libo	Vito	Hasit
	Content in sample [% wt.]										
MgO	2,10	0,76	0,82	1,58	1,71	0,44	1,74	0,36	0,57	0,31	5,97
Al ₂ O ₃	1,22	0,44	6,11	4,95	3,94	0,21	1,04		0,43	0,37	0,78
SiO ₂	2,13	0,86	14,88	10,29	20,26	0,32	10,32	0,18	1,07	0,73	3,11
P ₂ O ₅	0,16	0,18	0,12				0,11		0,61		
S			0,12		0,29						
K ₂ O	0,17		0,94	0,10	0,69		0,22				
CaO	51,25	54,11	41,70	43,86	38,84	55,03	47,20	55,39	54,05	54,92	46,30
TiO ₂			0,24	0,24	0,30						
Fe ₂ O ₃	0,35	0,20	1,25	1,79	1,37	0,17	0,29			0,12	0,36

Tab. 4 Theoretical CO₂ sorption capacities of limestone samples selected for testing

Sample	Determined content [% wt.]			Calculated content [% wt.]			Theor. sorption capacity for CO ₂ [% wt.]		
	MgO	CaO	Ca	Mg	CaCO ₃	MgCO ₃	from CaO	from MgO	Total
HVIZD	1,71	38,84	27,76	1,03	69,32	3,58	30,48	1,87	32,35
SPICKA	1,58	43,86	31,35	0,95	78,28	3,31	34,42	1,73	36,15
BRANZ	0,44	55,03	39,33	0,27	98,22	0,93	43,19	0,48	43,67
ENVI	0,82	41,70	29,80	0,49	74,43	1,71	32,73	0,89	33,62
TETIN	0,76	54,11	38,67	0,46	96,58	1,59	42,47	0,83	43,29
HOLY	1,74	47,20	33,73	1,05	84,24	3,64	37,04	1,90	38,94
MORINA	2,10	51,25	36,63	1,27	91,47	4,39	40,22	2,29	42,51
CERT	0,36	55,39	39,59	0,22	98,86	0,75	43,47	0,39	43,86
LIBO	0,57	54,05	38,63	0,34	96,47	1,19	42,42	0,62	43,04
VITO	0,31	54,92	39,25	0,19	98,02	0,64	43,10	0,34	43,44
HASIT	5,97	46,30	33,09	3,60	82,64	12,49	36,34	6,52	42,86

According to the RDX analyses and the CO₂ adsorption capacities calculated from these analyses, the highest CO₂ sorption capacity was shown by the samples labelled as VITO (43.4% wt.), (BRANZ (43.7% wt.), and CERT (43.9% wt.). The lowest CO₂ sorption capacities, on the other hand, were calculated from the RDX analyses for samples labelled as HVIZD, ENVI and SPICKA.

The content of CO₂ in the individual limestone samples determined by the method of elemental organic analysis is given in Tab. 5. The respective values determined on the basis of the results of RDX analyses of individual samples are also included in the table for comparison.

Tab. 5 CO₂ content in limestone samples estimated by their elementary analysis

Sample	CO ₂ content in % wt.		
	Elemental analysis	RDX	Difference in % rel.
HOLY	36,20	38,94	-7,05
SPICKA	37,93	36,15	4,91
TETIN	43,66	43,29	0,86
MORINA	42,78	42,51	0,63
ENVI	33,61	33,62	-0,03
HASIT	43,23	42,86	0,86
BRANZ	43,81	43,67	0,32
LIBO	43,09	43,04	0,12
HVIZD	33,26	32,35	2,80
VITO	43,48	43,44	0,08
CERT	44,03	43,86	0,39

It is evident from Tab. 5 that the CO₂ content in the individual limestone samples determined by elemental analysis show, with one exception (HOLY), a very good correspondence with the results obtained by RDX fluorescence. In a majority of cases, the difference between the values obtained by the two methods is less than 1% rel.

Tab. 6 shows the results of CO₂ adsorption capacities of individual samples measured at 650 °C by the Quantachrome ASiQ apparatus. The measured adsorption capacities for CO₂ were related to CaO and then converted to CaCO₃ to enable a comparison of the measurement results with the results determined by RDX analyses and elemental analyses of limestone samples.

The correspondence of the results of adsorption capacities for CO₂ determined by measurements on the Quantachrome apparatus with the amount of CO₂ bound in the original limestone samples is not so good in this case and the sorbed quantities of CO₂ show lower values compared to the CO₂ that was originally bound in the limestone samples. This is caused by the fact that the chemical bond of CO₂ does not use the entire capacity of the adsorbent, perhaps because a certain part of it is deactivated by the sintering of the surface of the material at high temperatures [6, 7].

Tab. 6 Adsorption capacities of limestone samples for CO₂ estimated by Quantachrome analyzer

Sample	CO ₂ content [% wt.]		Ads. capacity for CO ₂ [% wt.] Quantachrome
	Element. analysis	RDX	
HOLY	36,20	38,94	20,29
SPICKA	37,93	36,15	30,3
TETIN	43,66	43,29	36,62
MORINA	42,78	42,51	36,02
ENVI	33,61	33,62	11,94
HASIT	43,23	42,86	28,35
BRANZ	43,81	43,67	34,14
LIBO	43,09	43,04	37,21
HVIZD	33,26	32,35	19,69
VITO	43,48	43,44	33,89
CERT	44,03	43,86	36,40

The results of measurements of BET-surface of the original limestone samples, samples after calcination at 1000 °C and calcined samples after CO₂ exposition on Quantachrome are given in Tab. 7.

Tab. 7 BET-surface of limestone samples, samples after calcination and samples after CO₂ saturation

Sample	BET-surface [m ² ·g ⁻¹]		
	Original sample	After calcination at 1000 °C	After CO ₂ adsorption
HOLY	1,04	1,40	0,52
SPICKA	3,24	2,43	0,59
TETIN	0,45	3,44	0,14
MORINA	1,39	2,41	0,57
ENVI	14,53	2,63	0,51
HASIT	0,12	4,92	0,25
BRANZ	0,26	3,37	0,40
LIBO	0,39	3,49	0,56
HVIZD	3,27	1,62	0,58
VITO	0,34	5,74	0,44

Tab. 7 shows that the inner surface of most samples is increased during calcination. Exceptions to that are the samples SPICKA, ENVI and HVIZD. The last two samples are characterized by the fact that their sorption capacity for CO₂ determined on Quantachrome is considerably lower than their theoretical sorption capacity. Both the samples show, compared to the other samples, high potassium content, which probably causes partial sintering of the outer surface of the particles of the material during its calcination and thus a decrease of reactivity of the calcined sample of material to CO₂.

Fig. 3 shows the results of measurements adsorption capacity of the calcined samples prepared from individual limestone samples by calcination at 1000 °C and testing of the calcined materials on a flow apparatus with a

fixed layer of adsorbent. The figure shows very well the decrease in sorption capacity of the samples in repeated cycles of carbonation (CO_2 adsorption) – calcination (CO_2 desorption). The results of all measurements were in this case also converted to carbonates as the basis, in order to make them comparable with the results obtained by the methods mentioned earlier.

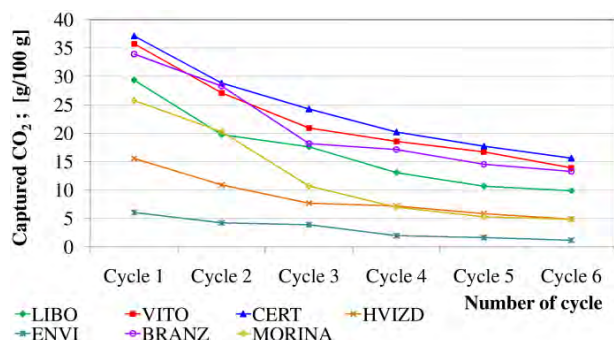


Fig. 3 Adsorptions capacities for calcinated limestone samples for CO_2 in repeated adsorption – desorption cycles

The adsorption capacities for CO_2 determined for the first adsorption cycle on a flow laboratory apparatus correspond relatively well with the results of measurements on Quantachrome ASiQ. But it must be borne in mind that this apparatus uses pure CO_2 for the measurements.

With an increasing number of adsorption – desorption cycles all of the tested samples show a decrease in their adsorption capacity for CO_2 , which is probably caused by the sintering of the surface of the particles of material, which thus becomes non-reactive. This is consistent with the information published about this topic in the scientific literature.

From the tested samples, the highest sorption capacities for CO_2 and the lowest decrease of sorption efficiency in repeated cycles was shown by the limestones from quarries Čertovy schody, Vitošov and Branžovy. Samples from quarries Libotín, Mořina and Tetín also show high sorption capacities for CO_2 . Samples labelled as ENVI (Lafage Cement), HVIZD (Českomoravský cement) and HOLY (Holý vrch, Lomy Mořina), on the other hand, proved unsuitable for use in the process of high temperature carbonate looping.

5. Conclusion

A total of 11 limestone samples from various localities in the Czech Republic were tested in laboratory conditions for the purposes of use in the process of high temperature carbonate looping. The tests focused on determining the composition of the samples and the content of bound CO_2 (RDX fluorescence and elemental analysis), the porous structure (N_2 adsorption at 77 K) and the adsorption capacity for CO_2 at 650 °C (measuring CO_2

chemisorption on Quantachrome apparatus and measuring CO_2 breakthrough curves on a flow apparatus with a fixed layer of adsorbent).

It was found that both RDX analysis and elemental analysis are suitable methods for determining the content of CO_2 bound in the samples of adsorbent. The results of measurements obtained by these methods show in a majority of samples a deviation lower than 1% rel.

The highest sorption capacities for CO_2 were shown by limestone samples from the localities Čertovy schody, Vitošov and Branžovy. These samples are capable of sorbing ca 34 to 37 g of CO_2 for 100 g of limestone. This sorption capacity corresponds to about 80% of theoretical CO_2 content in the individual limestone samples used for testing. The chemisorption capacity of the adsorbent samples for CO_2 decreases in repeated cycles of chemisorption – calcination. The results of measurements obtained on a flow apparatus are similar to the results that were obtained using the Quantachrome ASiQ apparatus, although the correspondence is not nearly as good as in the case of testing using the methods of RDX analysis and elemental analysis. This is probably caused by the fact that each of the methods used for measuring CO_2 chemisorption operates under different conditions (at a different part. pressure of CO_2). Most limestone samples show an increase of inner BET-surface during calcination, with the exception of samples SPICKA, ENVI and HVIZD. The last two samples are characterized by a high potassium content, which is probably the cause of the sintering of outer surface of the samples during calcination at 1000 °C. This leads to a decrease in the reactivity of calcined samples with CO_2 . Samples after a reaction with CO_2 show a lower inner surface than the calcined samples and the original limestone samples. The adsorption capacity of all samples of material decreases with the repetition of the samples of calcination – CO_2 adsorption, which is attributed to the sintering of their outer surface.

Acknowledgements

The results presented in this article were obtained as parts of the projects 'Researching high temperature sorption of CO_2 from flue gas using carbonate looping' and 'The low emission power plant system including pre combustion CO_2 capture'. The research was partially funded using a Norwegian grant (project no.: NF-CZ08-OV-1-005-2015) and the grant TAČR (project No TA04021005).

Literature

- Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, Ch. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *Chem. Sus. Chem* 2009, 2 (9), 796–854.
- Gomes, J. F. P. Carbon Dioxide Capture and Sequestration: An Intergrated Overview of Available Technologies; Nova Science Publishers, 2013.

3. Ströhle, J.; Lasheras, A.; Galloy, A.; Epple, B. Simulation of the carbonate looping process for post-combustion CO₂ capture from a coal-fired power plant. *Chemical Engineering and Technology* 2009, 32 (3), 435–442.
4. Ströhle, J.; Galloy, A.; Epple, B. Feasibility study on the carbonate looping process for postcombustion CO₂ capture from coal-fired power plants. *Energy Procedia* 2009, 1 (1), 1313–1320.
5. Štramberská, K. Těžba vápenců v České republice, diplomová práce. Diplomová práce, Universita Palackého v Olomouci, 2008.
6. Feng, B.; Liu, W.; Li, X.; An, H. Overcoming the Problem of Loss-in-Capacity of Calcium Oxide in CO₂ Capture. *Energy Fuels* 2006, 20 (6), 2417–2420.
7. Grasa, G. S.; Abanades, C. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45 (26), 8846–8851.

leased when the sample is heated above the limit of stability of carbonates contained in the limestone sample. The estimated results were compared with the theoretical sorption capacity for CO₂ of the samples; in all cases very good correspondence between the measured and calculated values was found. The adsorption capacities of tested samples for CO₂ were measured after their previous calcination and the results were compared again with theoretical adsorptive capacity for CO₂, calculated from the composition of individual samples. Selected samples of the adsorbents were further tested by the measurement of breakdown curves for CO₂ using the model gas mixture containing CO₂.

Summary

Karel Cíahotný, Marek Staf, Tomáš Hlinčík, Veronika Vrbová, Lenka Jílková, Simona Randáková
University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, ciahotnk@vscht.cz

Carbon dioxide removal from flue gas using high temperature carbonate looping

In the article the basic principles of the high-temperature carbonate looping process are described. This process is being developed as one of the methods of CO₂ capture from flue gases resulting from the combustion of fossil fuels. This process uses mainly the oxides of alkaline earth metals as the adsorbent, most often CaO. Under suitable reaction conditions the sorbent reacts with carbon dioxide leading to the formation of carbonate. Because it is a chemical binding of CO₂, the adsorption capacity of sorbent for CO₂ is rather high. Sorbent regeneration is done by raising the temperature above the temperature stability of the carbonate, to cause the degradation (calcination) of carbonate to the metal oxide and release of CO₂ in concentrated form. Because the system operates at high temperatures above 600 °C, it is possible to use residual heat from the carbonate looping process for the production of electric energy in the steam cycle. The article describes the results of laboratory tests of limestone samples from different sites in the Czech Republic for the usage in the process of high-temperature carbonate looping. The theoretical sorption capacities for CO₂ of individual samples were estimated from their chemical composition. The samples were analyzed simultaneously by the method of elemental analysis and detected for each sample was the content of CO₂ that is re-

Evaluation of natural limestones quarried in the Czech Republic in terms of their use in carbonate looping

Marek Staf¹, Karel Ciahotný¹ and Tomáš Hlinčík¹

For effective operation of high-temperature sorption of carbon dioxide from the flue gas in industrial scale, it is necessary to ensure an adequate supply of affordable sorbent having suitable technical parameters. For a given technology, natural limestones meet the condition of low cost. Due to current needs to solve the issue of carbon dioxide capture in power as well as other branches of industry, this study is focused on evaluating different types of natural limestones. A set of laboratory methods for evaluation of the physicochemical properties of limestones was proposed. A laboratory apparatus, based on the principle of fixed bed tubular reactor made of quartz glass, represented the main method for measurement sorption capacities. Within the sample base, a wide spread of sorption capacities was determined in the range of 18.0 - 84.6 % of the theoretical values, based on chemical composition. After six cycles the sorption capacity decreased to 3.5 - 35.6 %, compared to the theoretical value, mainly due to sintering. It was verified that appropriate selection of limestone can significantly reduce degradation of the capacity during cyclic use.

Key words: Limestone; Carbon dioxide; Sorption; Carbonate looping; Post-combustion capture.

Introduction

The initiative in searching for technologies that would contribute to solving the global climatic changes started in the relatively recent past. In the early 1970s, the hypothesis was first published, which suggested that CO₂ is the main anthropogenic greenhouse gas. Later, in the mid-1970s, studies were published about other greenhouse gasses, mainly CFCs, etc. People became more widely aware of the issue of greenhouse gases thanks to a 1985 report by the World Meteorological Organization (WMO). The cooperation between WMO and the United Nations Environment Programme (UNEP) led in 1988 to the foundation of the Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC). IPCC First Assessment Report in the new millennium from 2001 confirmed the original predictions made in the 1980s and revealed that the global mean temperature between 1900 and 2005 increased by 0.8 °C. In 2007, the original estimates were refined, suggesting that about 30 % of global warming can be attributed to natural causes, while the remaining 70 % is anthropogenic. Currently, the proportion of sceptical views to views corresponding with the findings of IPCC tends significantly to the latter as pointed by Ramanathan and Feng (2009).

As regards the reduction of CO₂ emissions into the atmosphere that would not at the same time lead to a decrease in industrial production and power production efficiency, there are, as stated by, for example, Figueroa (2008), four ways available. These are: reducing the use of carbonaceous fuels, increasing the efficiency of energy production in the existing sources, developing new energy sources, and developing economically acceptable technologies for CO₂ capture.

The research presented here is concerned with the last of the ways mentioned above. Carbonate looping has been studied in recent years within a wider group of methods called chemical looping, which summarised Gomes (2013). The principle is based on the chemical reaction of gaseous carbon dioxide at elevated temperature with a suitable oxide (e.g. calcium oxide), producing carbonate. The process is made reversible by increasing the temperature above the limit of thermal stability of the carbonate, which ensures prolonged cyclical use of the initial batch of sorbent. Materials suitable for use in carbonate looping were listed in, for example, the study of Manovic and Anthony (2009). These materials can be natural, such as limestones, which are tested here, as well as synthetically produced from suitable precursors.

One of the primarily considered possibilities of applying high-temperature carbonate looping on an industrial scale is incorporating this cycle as a post combustion method for removing carbon dioxide from flue gas from fossil fuel combustors (e.g. in coal power plants). Fig. 1 schematically shows the general principle of high-temperature carbonate looping.

A similar mechanism, described by Alonso et al. (2014), was designed for, for example, on site CO₂ capture in biomass combustion, or for CO₂ separation during hydrogen production using methane steam reforming, which method was studied by Yong et al. (2001).

¹ Marek Staf, Karel Ciahotný and Tomáš Hlinčík, Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Czech Republic, marek.staf@vscht.cz, karel.ciahotny@vscht.cz, tomas.hlincik@vscht.cz

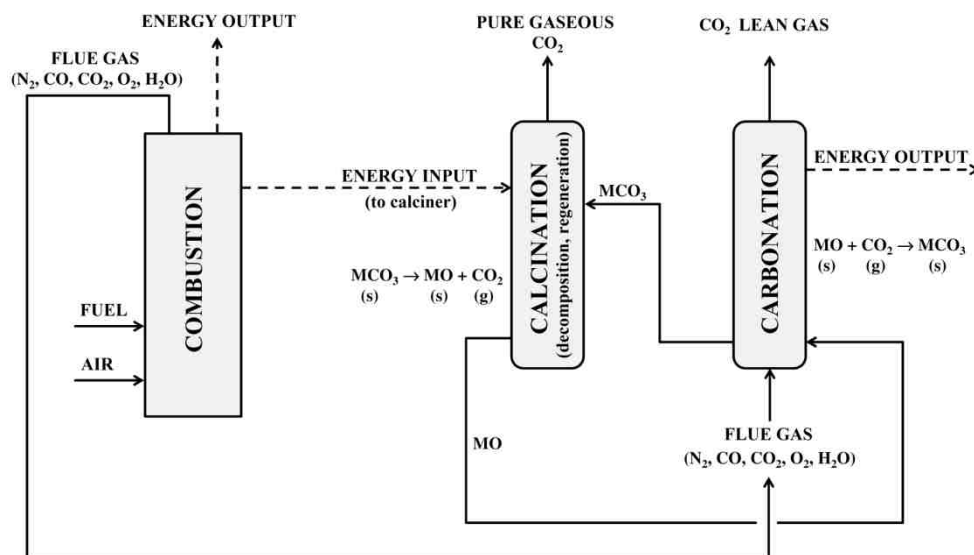


Fig. 1. General scheme of carbonate looping (Staf, 2016).

A number of methods have been elaborated for capturing carbon dioxide on various types of solid sorbents. A great deal of attention has been paid mainly to sorbents containing CaO. Promising properties, however, described Oliveira et al. (2008) in materials based on synthetic hydrotalcite, or Fauth et al. (2005) in sorbents based on Li_2ZrO_3 etc. If a sorbent is to be successful in practice, it should fulfil certain general criteria. Ideally, a sorbent used for CO_2 capture on an industrial scale should have the following characteristics:

- High sorption capacity emphasised by Herzog et al. (1997).
- Ready availability and low acquisition costs.
- Selective CO_2 sorption with resistance to contamination by other flue gas components as mentioned by Fauth et al. (2005).
- The ability to sorb CO_2 in the wide range of its partial pressures.
- Good kinetics of the sorption and recovery process mentioned by, for example, Ruether (1999).
- Low energy complete recovery by changing temperature or pressure.
- The ability to sorb CO_2 at high temperatures.
- The Minimal decrease in sorption capacity during multi cycle sorption and recovery emphasised by, for example, Dave et al. (1999).
- Sufficient mechanical strength and abrasion resistance, studied by Burchell et al. (1997).

Currently, known sorbents still show some deficiencies that hinder their effective application in commercially viable technology. There are many studies exploring the possibilities of removing those deficiencies. The possibilities in general are summarised e.g. by Huang et al. (2010), who lists the main directions of CaO sorbent research. The basic current research activities are as follows:

- Chemical pretreatment of natural sorbents, published by Manovic et al. (2008).
- Preparing new synthetic sorbents, studied by, for example, Gupta and Fan (2002).
- Testing the impact of different precursors on the characteristics of the final sorbent, published by, for example, Lu et al. (2006).
- Introducing dopants (e.g. through impregnation) into an existing sorbent, tested in laboratory scale by Hong et al. (2009).
- Incorporating inert substances to increase the stability of sorbent structure also tested in laboratory scale by Martavaltzi et al. (2010).
- Hydrating CaO sorbents by steam, verified both in the laboratory as well as semi-industrial scale as described by Manovic and Anthony (2007).

The above methods, however, bring about additional financial costs, namely the price of sorbent production or its chemical modification.

Several less expensive methods have been investigated, for example, in Poland. In order to eliminate undesired capacity drop, Kotyczka-Morańska and Tomaszewicz (2014) proposed two treatments of the raw limestone. As the first method, the authors examined washing the material with a diluted hydrochloric acid. The second method used ultrasound waves, generating subsequently imploding microscopic bubbles filled with water vapour or gas inside the sorbent particles. Both procedures should diminish the formation of sintered areas

in the calcinate. Treatment using hydrochloric acid lead to chlorine salts that did not perform the function of a framework in modified sorbents. Contrariwise the reactivation with ultrasounds enhanced the limestone activity, which makes this method more promising. Improvement of sorption properties was not, however, sufficient so the method requires further development. Within a subsequent research, Tomaszewicz et al. (2016) verified positive impact of increased CO₂ partial pressure on the both sorption capacity and the process kinetics. In the both studies measurements of carbonations/decarbonations were carried out by means of thermogravimetric analysis.

The research presented here focuses on the issue of effective use of natural materials which have the deficiency of decreased sorption capacity as a result of cyclical use, but whose great advantage is their ready availability and low acquisition costs.

In fact, implementation of any CO₂ capturing system causes extra costs of a sorbent regeneration. The penalty depends on the overall enthalpy balance of the process. In the case of chemical sorption onto CaCO₃-based materials, the balance of calcination includes: heat to increase the temperature of the sorbent up to calcination level (ca. 1170 K) and a reaction enthalpy of endothermic decomposition of CaCO₃, which value 178.2 kJ.mol⁻¹ was used for process calculations by, for example, Li et al. (2010). Depending on a calciner and carbonator construction, a part of the energy can be recovered in a waste heat boiler. Romano et al. (2013) wrote that Ca-looping implementation on a reference coal-fired power plant of 46 % electric production efficiency leads to efficiency penalties in the range between 6.5 and 8.5 percentage points. From these values, approximately 3 percentage points, however, attributed to the compressor and the air separation unit. The exact value depends especially on a level of waste heat utilisation. For this estimation, the authors compiled outcomes of mathematic models and process data from several pilot scale units.

The aims of the presented research

The research presented here is part of a more extensive research, the aim of which is to create a draft concept of a pilot unit for studying flue gas decarbonisation using high-temperature looping, and subsequent documentation for constructing a semi-industrial unit for testing the use of this looping process in practice.

The specific outcomes of this partial research are as follows. The primary objective was to identify the limestones which are suitable for further testing on a semi-industrial unit and which are expected in future to be used in an industrial pilot plant. This primary aim was achieved by obtaining a set of numerical and graphical data about sorption capacities from isothermal measurements of breakthrough curves. The experimental values provided the basis for an overview of the realistically achievable sorption capacities which limestones from the individual deposits can offer. Testing in practice verified the optimal carbonisation temperature at which carbonation reactions have good kinetics. A secondary aim of the study was to assess the limestones in terms of the decrease of their sorption capacity due to the structural changes which, according to works published earlier by, for example, Feng et al. (2006), occur during cyclical alternation of the processes of calcination and carbonation. The problem of high-temperature sintering, which reduces the reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, was pointed out more than forty years ago by Barker (1973).

Experimental

Sample base

Samples of natural limestones from 11 quarries located across the Czech Republic were acquired for the realisation of this study. The localities of sampling and the individual samples were selected so that they would cover an as large area of the Czech Republic as possible, and that the scale of calcite content in the samples included in the sample base would be as wide as possible. A complete list of samples and the respective quarries is given in Table 1, which also summarises the basic physicochemical characteristics of the samples. Selected geological data about each sample were also collected for practical reasons, namely quarry stage and blast date identification, but these values are not significant for the purposes of the study presented here. Each limestone in the sample base was provided in quantity from 150 to 200 kg and was declared as representative for the whole exploited seam by the geologist of the corresponding mining company. Laboratory samples for analyses were prepared by quartering from the mentioned stored weight.

In the first phase of the research, which is the subject of this contribution, the samples were not chemically modified in any way.

Before the commencement of the testing of the materials in terms of carbon dioxide sorption, the samples were subjected to X-ray fluorescence analysis (XRF) to determine their elemental composition. The course of calcination of small sample amounts was mapped by means of thermogravimetric analysis (TG).

XRF analysis was conducted on ARL 9400 XP+ apparatus using evaluation program UniQuant. Five monochromators and their combinations with a flow or scintillation detector were used for the measurements. The determined elements were divided into five groups from light to heavy, and each group was assigned individual excitation voltage ranging from 30 kV/80 mA to 60 kV/40 mA. The results were normalised for

100 % weight and expressed as oxides, with CaO and MgO being subsequently converted to carbonates by the software.

TG analysis was carried out on Navas Instruments TGA 2000 apparatus. The measurements included only calcination, up to a final temperature of 1273 K. Unbound water was determined by heating the sample to 378 K at the speed of $12 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, with a subsequent isothermal delay to achieve a constant weight. This was followed by heating at $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ to the final calcination temperature of 1273 K. Furnace cooling was initiated after the final temperature was reached, with no isothermal delay. Sample crucibles were fitted with lids through the entire temperature range. The analysis was carried out in a nitrogen atmosphere.

Sample intakes for the purposes of measuring sorption capacities and for providing supporting analyses were obtained by quartering and subsequent vibratory sieving of a large weight (50 kg) of raw material, crushed by an engine powered jaw mill.

Experimental apparatus

Sorption capacities of the samples were determined using a laboratory apparatus of own construction, the scheme of which is shown in Fig. 2 and a photograph of the actual apparatus in Fig. 3. The testing proceeded under dynamic conditions in a flow quartz reactor with fixed sample bed. The reactor was placed in a vertical cylindrical furnace standing on a scissor lift platform, which enabled the reactor to be quickly pulled out, thus making it easier to cool down the apparatus when changing the temperature regime of the experiment. Gaseous media were fed into the apparatus through stainless steel capillary tubes from a pair of pressure bottles. The gas flow rate was regulated by digital mass flow meter Bronkhorst EL FLOW Select coupled to an electromagnetic regulator. The gas was fed to the base of the reactor, and after passing through a layer of inert material providing preheating and even distribution over the cross-section of the reactor, it passed through a layer of loose fill sample. The temperature of the layer of the sample was continuously measured by a Ni CrNi thermocouple lead in the axis of the reactor and recorded by digital thermometer/datalogger Greisinger GMH 3250. The gas exiting the reactor was cooled in several spiral air coolers connected in series. Another mass flow meter Bronkhorst was connected at the outlet of the reactor after the coolers, and its purpose was to continuously record data about flow rate and thus check the accuracy of regulation. The analysis of gas at the outlet of the reactor was carried out by infrared spectrometre ASEKO AIR LF. Measuring initial CO_2 content in the feeding gas and calibrating the IR analyser was possible thanks to a bypass, by means of which it was possible to feed the gas directly to the analyser, without it coming into contact with the sample. Because the correct measurement of the volume of gas that passes through a layer of the sample is a vital prerequisite of a correct evaluation of sorption capacity, a wet drum gas meter was connected to the end of the apparatus.

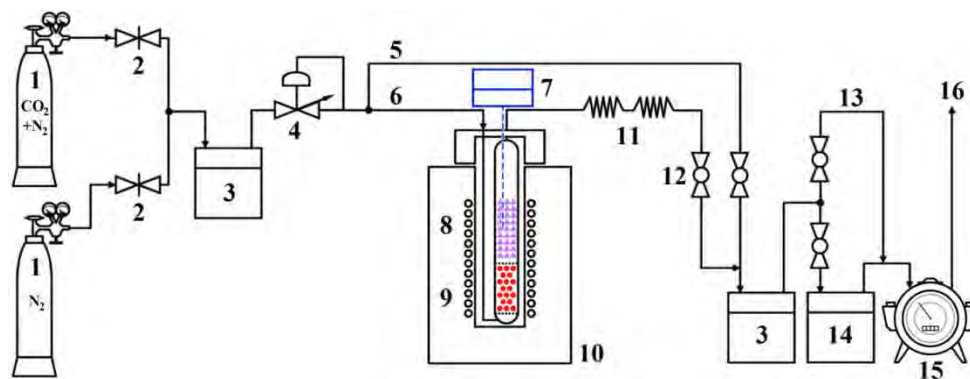


Fig. 2. Scheme of the experimental apparatus: 1 - pressure cylinder with working gas, 2 - needle valve, 3 - mass flow meter, 4 - flow controller, 5 - reactor bypass, 6 - gas inlet, 7 - thermometer, 8 - sorption zone, 9 - preheating zone, 10 - oven, 11 - spiral cooler, 12 - ball valve, 13 - bypass of IR analyser, 14 - IR analyser, 15 - gas meter, 16 - gas outlet (Staf, 2015)

The laboratory apparatus described above enabled, unlike TGA, working with greater amounts of samples and also the conditions of sample exposition to simulated flue gas were much closer to those expected in real operation. The apparatus was designed for operation in atmospheric pressure with loose fill samples of a total volume of 70 ml. The condition for maintaining minimal pressure drop in the reactor was to use such granulometry that would ensure sufficient porosity of the layer. It was empirically determined that operation of the apparatus is best suited by crushed samples sieved to the fraction of 1-2 mm. Given that the bulk density of the samples of this granulometry ranged from 1.29 to $1.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, the weight of samples from the individual quarrying localities was 90-100 g.

The calcination phase was carried out in an atmosphere of pure nitrogen, while a mixture of 14 % mol. CO_2 in nitrogen was chosen for carbonation. This atmosphere was to simulate oxygen free flue gases with CO_2 content corresponding with ordinary flue gases in energy production. Different methods for calcination and

carbonation were also selected in the case of heating, with regard to the chemistry of the process and the suggested evaluation method.

For the future application of Ca-looping in industrial practice a stream of CO_2 , generated by oxyfuel combustion of suitable sulphur free fuel, is estimated as the calcination atmosphere. However, within this study N_2 flow was chosen for all calcinations due to technical reasons. Pure CO_2 could not be used for calcinations. Otherwise, it would not be possible to quantify the percentage of released CO_2 by means of IR analyser. Testing of various compositions of calcination atmosphere is a subject of the follow-up research.

During calcination, heating was carried out using programmed increase of temperature, with a $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ramp. Carbonation, on the other hand, was carried out in isothermic conditions. On the basis of TG analysis (Fig. 4), the target temperature necessary for a complete decomposition of all samples was determined as 1273 K. The temperature of isothermic calcination was determined on the basis of study of Berstad et al. (2014) and then experimentally confirmed as 923 K. Volume flow rate of both of the used gases was kept at $2 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. This optimum value was also determined empirically. The flow rate of gas needed to ensure correct measurement by IR analyser ASEKO is approximately $0.8\text{--}1.0 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Too high volume flow rate decreases measurement sensitivity, which can lead to an incorrect assessment of the end of carbonation when the limestone is already almost fully saturated, and the carbonation reaction proceeds very slowly (Fig. 4).



Fig. 3. Photo of the apparatus in operation (Staf, 2016)

One complete cycle of measurements was therefore carried out in the following way. After placing a sample in the apparatus and testing its gas tightness, the nitrogen inlet was connected. The inert gas flowed through the reactor without the furnace heating turned on until the zero signal on the IR analyser stabilised. Furnace heating was then initiated at speed mentioned above and at the same time, data recording began on the IR analyser, thermometer and flowmeter. After the target calcination temperature was reached, the measurement continued until the IR analyser showed again a zero value of CO_2 content in the gas, which indicated the completion of the process of thermic decomposition of the sample. Data collection and furnace heating were then terminated. Nitrogen flowed through the reactor the whole time the reactor was cooling to the preset temperature of carbonation. Before the carbonation phase of the experiment commenced, a control measurement was carried out, which checked the IR analyser response to the flow of gas with the initial CO_2 concentration. During this control measurement, the CO_2 mixture was fed from a pressure bottle through a bypass directly to the analyser. When carbonation temperature was reached, the gas supply valve was switched from N_2 to a CO_2 mixture, and at the same time, the recording of IR analyser, flowmeter and thermometer data was initiated. The carbonation phase continued at a constant temperature until the CO_2 content detected in the gas exiting the reactor was the same as at the inlet from the pressure bottle. This indicated that the sorbent reached a state of

equilibrium saturation and the given experimental cycle could thus be terminated. Furnace heating was then switched off; the reactor was removed from the heated area and left to cool down to laboratory temperature, at which it became ready for the initiation of another experimental cycle. The flow of the CO₂ gas mixture was maintained for the duration of the cooling of the reactor.

For each sample, the blank (dead volume of the apparatus) was measured. The dead volume curve made it possible to determine for each experiment the amount of CO₂ that is apparently sorbed as a result of transport delay which occurs between the moment when the inlet valve with CO₂ mixture is opened, and the moment when the IR analyser detects CO₂ concentration corresponding with the initial composition of the mixture. The measurement of the dead volume of the apparatus was carried out in the reactor in which the sample fully saturated with carbon dioxide was placed. The measurement proceeded as follows. After the first carbonation of a sample, the reactor was left to cool down completely to laboratory temperature. Nitrogen supply was then attached, and its flow was maintained until the value of CO₂ content on the IR analyser reached zero. The gas was then switched to a CO₂ mixture and, at the same time, the recording of gas flow and IR analyser data collection were initiated. The result was a breakthrough curve corresponding to the respective zero sorption capacity of the sample. In the evaluation of each carbonation cycle, the value of apparently sorbed CO₂ was subtracted from the value of sorption capacity of the sample (see below).

A total of six calcination – carbonation cycles was carried out for all samples. Published studies suggest that the greatest decrease in sorption capacity occurs in the first two to three and, apart from some exceptions, no significant decrease is detected after ten and more cycles as pointed by Angeli et al. (2014).

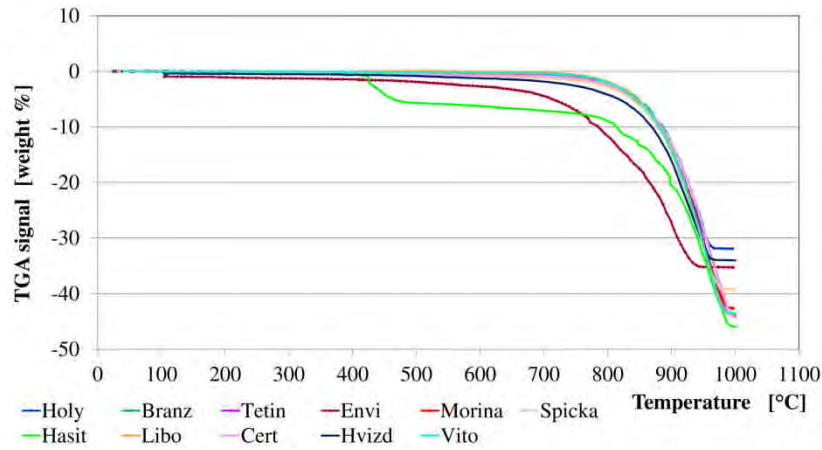


Fig. 4. Comparison of TGA curves measured under N₂ atmosphere.

Mathematical processing of measured data

The output of the measurement was continuously recorded - data about CO₂ content in the gas emerging from the reactor, temperature in a layer of the sample, and volume flow rate of gas through the reactor. The interval of automated data collection was 5s in all three cases. Quantities necessary for the mathematical evaluation of the experiment (i.e. the temperature of the medium in the gasometer, and the pressure of the gas in the apparatus) were discontinuously recorded before each measurement.

The volume of CO₂ sorbed on the known sample weight during the whole time of carbonation was calculated as a sum of partial volumes that were sorbed in individual sampling intervals (5s). The sorbed volume in a sampling interval was calculated using the arithmetic mean of CO₂ content in the exiting gas measured in two subsequent readings. The CO₂ volume corresponding to the measured dead volume of the apparatus was then subtracted from the value of total sorbed CO₂. For a mutual comparison of the samples, the value of sorbed volume was converted, at the given temperature and pressure conditions, to weight relative to 100g of the initial dry sample. Given the fact that the apparatus was working under atmospheric pressure, the equation of state of an ideal gas was used for this conversion with sufficient precision. The calculation method is demonstrated using the following four formulas (Eq. 1 - Eq. 4):

$$\varphi_{CO_2} = Sig_{CO_2} - \varphi_z, \quad (1)$$

$$V_{CO_2,i} = \varphi_b \times \frac{V \times \tau_s}{60 \times 100} - \frac{(\varphi_{CO_2})_{n-1} + (\varphi_{CO_2})_n}{2} \times \frac{V \times \tau_s}{60 \times 100}, \quad (2)$$

$$V_{CO_2} = \left(\sum_i V_{CO_2,i} \right) - V_{CO_2,d}, \quad (3)$$

$$\bar{m}_{CO_2} = \frac{p_r \cdot V_{CO_2} \cdot M_{r,CO_2}}{R \cdot (t + 273,15) \cdot m_s} \cdot 100 \quad (4)$$

where φ_z is the value of the zero line of IR analyser signal [% CO₂ vol.], φ_b is the value of the base line of IR analyser signal [% CO₂ vol.], Sig_{CO_2} is the value of the 'raw' IR analyser signal [% CO₂ vol.], V is the volume flow rate of gas through reactor [dm³.min⁻¹], τ_s is the sampling interval of analyser (interval of data recording) [s], φ_{CO_2} is CO₂ volume fraction at the outlet of the apparatus [% vol.], $V_{CO_2, i}$ is the volume of CO₂ sorbed in partial interval of data recording [dm³], V_{CO_2} is the total sorbed CO₂ volume [dm³], p_r is the absolute pressure of gas in gasometer [kPa], M_{r, CO_2} is the relative molecular mass of CO₂ [-], t is the temperature of gas in the gasometer [°C], m_s is the sample weight [g], R is the molar gas constant [J.K⁻¹.mol⁻¹], \bar{m}_{CO_2} is the total sorbed weight of CO₂ related to 100g of sample [100g].

For the purposes of mutual comparison of basic characteristics of the samples, Table 1 was created, which summarises data concerning the origin of a sample, its elemental composition, weight change as measured by the TGA method, apparent density, and its theoretical capacity for CO₂ sorption. The apparent density was determined pycnometrically, using heptane as the pycnometric liquid. Taken as the theoretical sorption capacity of each sample was the quantity (i.e. weight) of carbon dioxide that can be released by thermal decomposition of calcium carbonate and magnesium carbonate contained in the original limestone. Contents of these carbonates were calculated on the basis of the Mg and Ca content determined by XRF analysis. This theoretical capacity of the carbonates did not include any other possibilities of chemisorption or physical adsorption.

Tab. 1. Identification and basic properties of the samples.

Sample name	Quarry (locality)	XRF analysis		Theor. capacity for CO ₂ [g.100 g ⁻¹]	Dm TGA [g.100 g ⁻¹]	Apparent density [g.cm ⁻³]
		CaCO ₃ [wt %]	MgCO ₃ [wt %]			
HVIZD	Hvízd'alka	69.32	3.58	32.35	34.02	2.77
SPICKA	Na špičce	78.28	3.31	36.15	39.27	2.74
BRANZ	Branžovy	98.22	0.93	43.67	43.92	2.72
ENVI	Úpohlavy	74.43	1.71	33.62	35.28	2.51
TETIN	Tetín	96.58	1.59	43.29	43.76	2.85
HOLY	Holý vrch	84.24	3.64	38.94	31.93	2.79
MORINA	Mořina	91.47	4.39	42.51	42.64	2.73
CERT	Velkolom Čertovy schody	98.86	0.75	43.86	44.30	2.80
LIBO	Kamenolom Štramberk -Libotín	96.47	1.19	43.04	43.66	2.64
VITO	Vitošov	98.02	0.64	43.44	43.51	2.82
HASIT	Hejtná	82.64	12.49	42.86	45.92	2.77

The evaluation of the measured and mathematically processed values was concluded by the construction of several comparative graphs. Specifically, graphs of breakthrough curves during carbonation, curves of CO₂ release from carbonates during high-temperature calcination of samples, bar graphs comparing sorption capacities determined in the course of cyclic repetition of calcination and carbonation, and line graphs comparing, in the same way, the behaviour of several samples at the same time.

Results and discussion

The shape of breakthrough curves is demonstrated in Fig. 5 by a sample from the Vitošov locality. To demonstrate the shape of CO₂ release curves depending on the instantaneous temperature of calcination, shown in Fig. 6, the selected sample was from the Libotín locality. The sample from quarry Hvízd'alka was used in Fig. 7 as an example of a comparative bar graph of changes of sorption capacities during six cycles of calcination – carbonation. Similarly, the changes of sorption capacities of individual samples during cyclic tests were not only verbally summarised, but also – for the sake of clarity – shown graphically, as evidenced by the example in Fig. 8.

Each limestone from the sample base was subjected to four independent series of sorption properties measurements, including six calcination/carbonation cycles. The below-discussed capacities are represented by the arithmetic mean of the corresponding values, obtained within these four repetitions. Repeatability of the experiments was verified using standard statistical tools, namely calculations of standard deviation and coefficient of variation (CV). In all measured cycles, the percentage values of CV, calculated for sorption capacities as well as for amounts of desorbed CO₂, were in the range from 1.8 % to 7.8 %.

The highest value of sorption capacity for CO₂, in the first as well as in the last of the measured cycles, was determined in the limestone from the quarry Čertovy schody, in which the highest sorption capacity was anticipated on the basis of XRF analysis. The readings for this sample were 37.1 and 15.6 g.100 g⁻¹ of the sample

in the first and the last measured cycle, respectively. The situation was different in the case of the lowest determined sorption capacity. According to the XRF analysis, the lowest value should have been shown by the sample from the Hvíždalka locality; in reality, however, the lowest value was determined in the sample Envicalc from the Úpohlavý locality. Consequently, in the last cycle, this material showed the highest value of CV (7.8 %) within four repetitions of tests.

In the first cycle, this sample allowed the sorption of $6.1 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ of the sample and in the last cycle only $1.2 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$.

If the sorption capacities that were actually measured were to be related to the theoretical values, they would – within the entire sample base – range from 18.0 % to 84.6 % of the theoretical values in the first cycle, and from 3.5 % to 35.6 % in the last one.

The average actual sorption capacity in the first cycle was $24.8 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ of the sample and $9.1 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ of the sample in the last cycle.

As it was mentioned above, the stability of the achieved sorption capacity is a key parameter in terms of a practical application of limestones in carbonate looping. If the decrease of this capacity is expressed relatively to the first measured cycle, then the smallest decrease – 57.9 % – was shown by the limestone from the quarry Čertovy schody. Whereas the greatest relative decrease – 66.3 % – was determined in the sample from the Libotín locality. The average relative decrease was 66.9 % of the initially determined capacity.

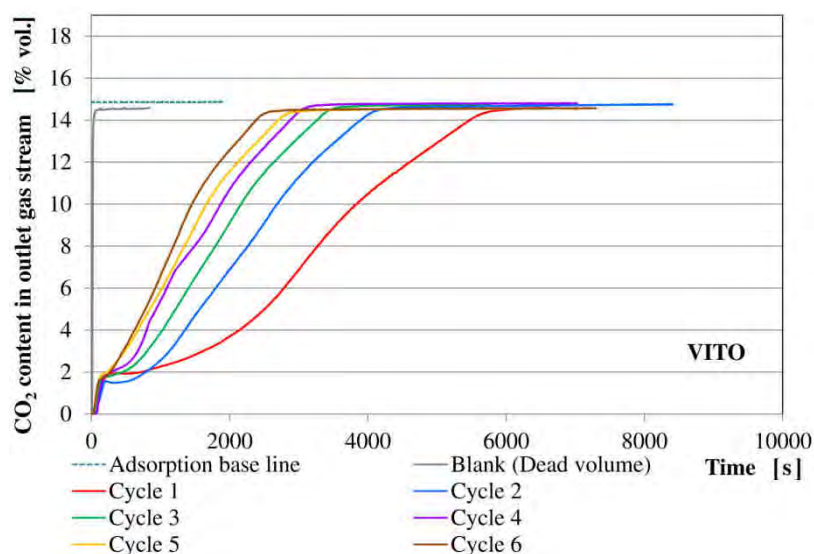


Fig. 5. Shape of breakthrough curves of the sample from the quarry Vitošov.

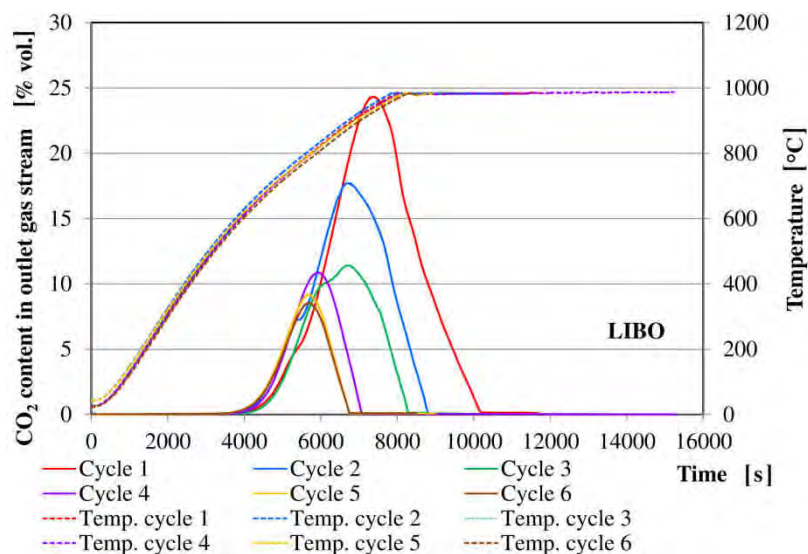


Fig. 6. Course of CO_2 release during calcinations of the sample from the quarry Libotín.

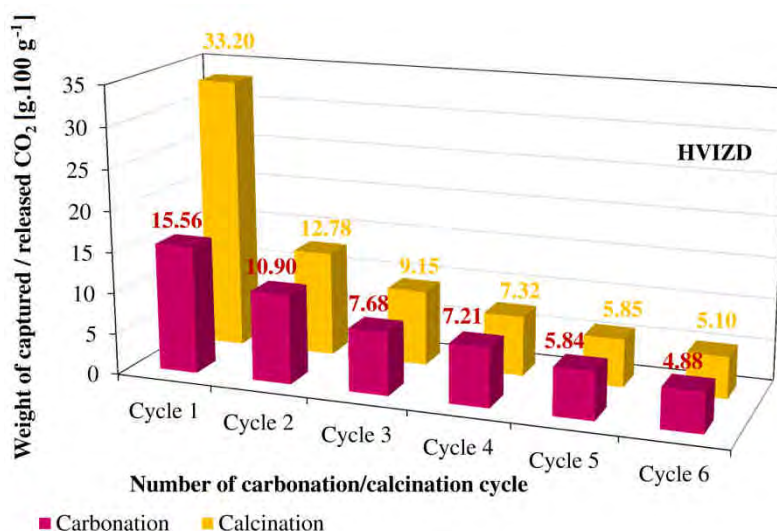


Fig. 7. Comparison of adsorbed and desorbed amounts of CO₂ during tests of the sample from the quarry Hvízdalka.

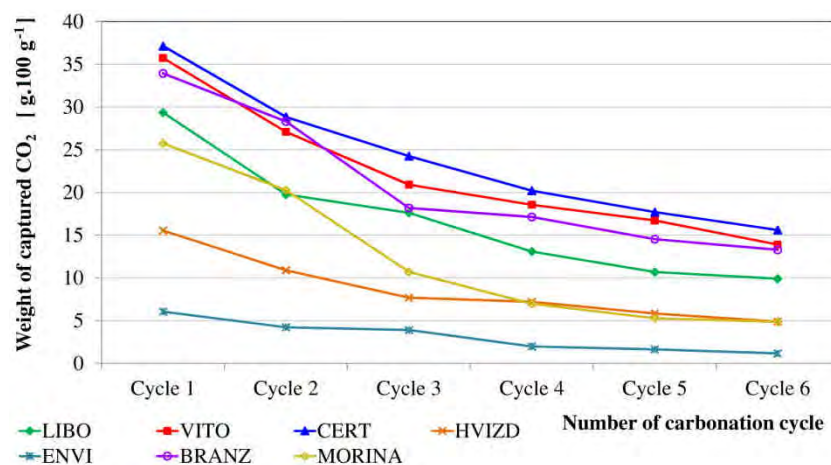


Fig. 8. Comparison of changes in sorption capacities.

Conclusion

The conducted experiments proved that limestones from quarries in the Czech Republic offer a good resource platform for a potential application of carbonate looping technology in post combustion capture of carbon dioxide. On the other hand, it is necessary to pay attention to the selection of a suitable limestone when applied in practice, because the sample base shows great differences not only in sorption capacities but mainly in their subsequent changes during cyclic strain. It is evident that the content of CaCO₃ or MgCO₃ in a limestone is an important – but not the only – parameter which determines sorption capacity and in particular its stability in a regenerative application of limestone. This fact is clearly visible, for example, from the graph in Fig. 7.

Samples from the quarry Čertovy schody and the Libotín locality have very similar CaCO₃ and MgCO₃ contents and corresponding theoretical capacities. Yet the sample from the quarry Čertovy schody showed a capacity that was higher by 7.8 g.100 g⁻¹ of the sample in the first cycle, and by 5.7 g.100 g⁻¹ of the sample in the last cycle.

The results of this study were in agreement with the findings in available literary resources, namely in studies written by Manovic et al. (2008), Lu et al. (2006), Berstad et al. (2014), but their evaluation generated further questions, which are to be the subject of subsequent research. Thanks to a broad sample base and detailed data concerning the origin and composition of the tested samples, the conducted tests provided a good platform for designing a carbonate looping semi-industrial unit which uses limestones from local sources in the Czech Republic. From the follow-up research activities intended for the near future, the following should be mentioned.

First of the follow-up activities will be calcination experiments conducted in order to determine the exact causes of deactivation. The reason for that are the not quite consistent results of already published studies of Feng et al. (2006), Angeli et al. (2014) or Berstad et al. (2014), which mention as the causes of the reduction of

sorption capacity during cyclic strain, apart from sintering, also structural causes leading to a mechanical blockage of some pores.

To assess the influence of sintering and pore blockage, the experiments will measure the changes of specific surface, distribution and size of pores and crystallinity (according to XRD) depending on the changing maximum calcination temperatures. If a favourable effect is proved of the reduction of calcination temperature on limiting the loss of sorption capacity, multi cyclic tests will follow, examining the extension of the lifespan of a limestone batch.

Also, the possibility of inexpensive reactivation of partially debased limestone will be tested by means of hydration at low temperatures by liquid water and increased temperatures by water steam fed into a layer of sorbent. Part of this phase of research will be the assessment of the influence of unwanted contamination of calcined material by residual concentrations of products of fossil-fuel combustion, such as dust particles and low concentrations of unseparated SO_2 .

One of the partial tasks will also be the determination, whether the presence of minor elements and their inorganic compounds influences changes in sorption capacity and the process kinetics.

An important point which needs to be examined is also the testing of the course of calcination and carbonation in the same atmosphere, simulating flue gas containing CO_2 . A positive test result would bring a financial saving in a subsequent application of the technology into practice.

In a medium term horizon, a conversion is planned of the above described experimental apparatus for operation under an increased pressure of gaseous media.

Acknowledgement: *The present study was prepared as part of the project 'Výzkum vysokoteplotní sorpce CO_2 ze spalín za použití karbonátové smyčky' (Research of high-temperature CO_2 sorption from flue gas using carbonate looping). The research was partially funded by a Norwegian grant (project no.: NF-CZ08-OV-1-005-2015).*

References

- Alonso M., Diego M.E., Pérez C., Chamberlain J.R.: Biomass combustion with in situ CO_2 capture by CaO in a 300 kWth circulating fluidized bed facility, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 29, 2014.
- Angeli S.D., Martavaltzi C.S., Lemonidou A.A.: Development of a novel synthesized Ca-based CO_2 sorbent for multicycle operation: Parametric study of sorption, *Fuel* 127, 2014.
- Barker R.: The reversibility of the Reaction $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, *J. appl. Chem. Biotechnol.* 23, 1973.
- Berstad D., Anantharaman R., Blom R., Jordal K., Arstad B.: NGCC post-combustion CO_2 capture with Ca/carbonate looping: Efficiency dependency on sorbent properties, capture unit performance and process configuration, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 24, 2014.
- Burchell T.D., Rogers M.R., Williams A.M.: A novel proces and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures, *Carbon* 35 (9), 1997.
- Dave R., Houghton J., Kane B., Ekman J., Benson S., Clarke J., Dahlman R., Herdrey G., Herzog H., Cevera J.H., Jacobs G., Judkins R., Ogden J., Palmisano A., Stringer J., Surles T., Wolsky A., Woodward N., York, M.: Carbon Sequestration: State of the Science, *first ed.*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1999.
- Fauth D.J., Frommell E.A., Hoffman J.S., Reasbeck R.P., Pennline H.W.: Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO_2 capture, *Fuel Processing Technology* 86, 2005.
- Feng B., Liu W., Li X., An H.: Overcoming the Problem of Loss-in-Capacity of Calcium Oxide in CO_2 Capture, *Energy & Fuels* 20, 2006.
- Figueroa J.D., Fout T., Plasynski S., McIlvried H., Srivastava R.D.: Advances in CO_2 capture technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 2008.
- Gomes J.F.P.: Carbon Dioxide Capture and Sequestration: An Intergrated Overview of Available Technologies, *first ed.*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2013.
- Gupta H., Fan L.: Carbonation–calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2002.
- Herzog H., Drake E., Adams E.: CO_2 Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change. Report DOE/DE-AF22-96PC01257, *first ed.*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1997.

- Hong L., Khan A., Pratsinis S., Smirniotis P.: Flame-made durable doped-CaO nanosorbents for CO₂ capture, *Energy & Fuels* 23, 2009.
- Huang C.H., Chang K.P., Yu C.T., Chiang P.C., Wang C.F.: Development of high-temperature CO₂ sorbents made of CaO-based mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal* 161, 2010.
- Kotyczka-Moranska M., Tomaszewicz G.: Application of modified calcium sorbents in carbonate looping, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 50, 2014.
- Li L., King D.L., Nie Z., Li X.S., Howard C.: MgAl₂O₄ Spinel-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High-Temperature CO₂ Capture, *Energy Fuels* 24, 2010.
- Lu H., Reddy E.P., Smirniotis P.G.: Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 2006.
- Manovic V., Anthony E.J.: CaO-Based Pellets Supported by Calcium Aluminate Cements for High-Temperature CO₂ Capture, *Environ. Sci. Technol.* 43, 2009.
- Manovic V., Anthony E.J., Grasa G., Abanades J.C.: CO₂ looping cycle performance of a high-purity limestone after thermal activation/doping, *Energy & Fuels* 22, 2008.
- Manovic V., Anthony E.J.: Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO₂ capture cycles, *Environ. Sci. Technol.* 41, 2007.
- Martavaltzi C.S., Pampaka E.P., Korkakaki E.S., Lemonidou A.A.: Hydrogen production via steam reforming of methane with simultaneous CO₂ capture over CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃, *Energy & Fuels* 24, 2010.
- Oliveira E.L.G., Grande C.A., Rodrigues A.E.: CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali- modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures, *Sep. and Purif. Technol.* 62, 2008.
- Ramanathan V., Feng Y.: Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives, *Atmospheric Environment* 43, 2009.
- Romano M.C., Martínez I., Murillo R., Arstad B., Blom R., Ozcan D.C., Ahn H., Brandani S.: Process simulation of Ca-looping processes: review and guidelines, *Energy Procedia* 37, 2013.
- Ruether J.A.: FETC Programs for Reducing Greenhouse Gas Emissions. Report DOE/FETC-98/1058, *first ed.*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1999.
- Tomaszewicz G., Kotyczka-Moranska M., Plis A.: Studies on the carbonation of Czatkowice limestone in Calcium Looping proces, *Polish Journal of Chemical Technology* 18 (2), 2016.
- Yong Z., Mata V.G., Rodrigues A.E.: Adsorption of Carbon Dioxide on Chemically Modified High Surface Area Carbon-Based Adsorbents at High Temperature, *Adsorption* 7, 2001.

CONTINUOUS TESTING OF CARBONATE LOOP IN THE FLUIDIZED BED UNIT WITH CLOSED CIRCULATION

Marek Staf^a, Karel Ciahotný^a, Viktor Tekáč^a, Tomáš Hlinčík^a, Erlisa Baraj^a, Eliška Purkarová^a, Barbora Miklová^a, Martin Janák^a, Veronika Podzemná^b

^aDepartment of gaseous and solid fuels and air protection,
University of chemistry and technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic
e-mail: Marek.Staf@vscht.cz

^bCenter of Materials and Nanotechnologies - CEMNAT,
University of Pardubice, nám. Čs. legii 565, 530 02 Pardubice, Czech Republic

The study describes actual experiences with continuous testing of high temperature CO₂ sorption on limestones using a unique pilot laboratory fluidized bed reactor. The article summarizes results obtained after mathematic processing of data, collected during longer term measurements. Experiments with cyclically alternated decarbonation and carbonation phases were performed without shutting down the system. Sorption behavior of tested substrate was compared with the same parameters evaluated using two smaller-scale laboratory apparatuses. One of the laboratory apparatuses had a fixed bed reactor, while the other was equipped with quartz-made fluidized bed adsorber. The effect of different heating rates, applied in the three above mentioned apparatuses, on sample sintering of the sample was discussed and documented by appropriate SEM photos.

Keywords: carbon dioxide, limestone, fluidised bed reactor, carbonate loop.

Received 05. 05. 2017, accepted 23. 06. 2017

1. Introduction

Three studies on laboratory testing high temperature CO₂ capture onto limestone via carbonate looping were already published in the journals "Paliva" and "Zpravodaj Hnědé uhlí" during the years 2015 and 2016 [1 – 3]. In all cases the results represented partial outcomes obtained within a larger scale project, aimed at preparing complete documentation for building up an industrial scale pilot carbonate looping unit.

This work builds on the previous phases of the research and brings actual results of tests, performed using a pilot laboratory scale fluidised bed unit. Results of experiments were compared with those obtained from smaller scale laboratory apparatuses.

Currently worldwide, taking in consideration risk factors associated to global climate change, a series of methods for carbon dioxide separation from flue gas are being developed. The carbonate looping method seems to be a promising approach for post-combustion capture of this greenhouse gas. From the viewpoint of the Czech Republic good availability of various grades of limestones, representing the preferred sorbent, is an important beneficial factor for this method [4].

Based on the published reports from long term testing of pilot units it is obvious that the method is not actually developed to the state permitting its commercial utilization. The three key problems that carbonate looping technologies faces are: construction materials for the calciner, heat energy management (heat transfer optimization and improvement of efficiency) and problems with insufficient lifetime of the cyclically applied sorbent. Therefore, intensive research is still needed [5-7].

Numerous research teams deal in parallel with the last of the cited problems [8]. Different solutions were proposed to maintain the sorption capacity at the highest possible level, such as chemical reactivation [9], stabilization of CaO structure by its fixation on suitable support etc. [10, 11].

The purpose of the project, which took place at UCT Prague in the years 2015 - 2017, was, among other things, to verify crucial problematic aspects of the method of high temperature carbonate looping and to propose suitable solutions.

1.1. Aim of the study

Above all the aim of this study is to provide an overview of actual results, obtained during measurements on the above mentioned apparatus. Moreover the authors consider important to compare these results with the values, acquired using the two laboratory non-circulating flow apparatuses. The first apparatus was equipped with a fixed bed reactor, while the second had a quartz fluidised bed adsorber installed.

To make the article maximally clear the apparatuses are hereinafter marked as follows:

- pilot laboratory scale fluidised bed unit – ap. A,
- smaller laboratory fluidised bed apparatus – ap. B,
- smaller laboratory fixed bed apparatus – ap. C.

The second, but no less important, target needs to be described in more details. Measurements in all the three apparatuses were carried out at the same carbonation temperatures, under comparable gaseous atmospheres and approximately the same pressure. Regarding composition of the gaseous atmosphere, please refer to the chapter 3.1.

However, the following parameters were substantially different: volume flow rates through the sample layer, heating and cooling rates, as well as particle sizes of the samples.

As described below, variable aerodynamic and other conditions can substantially influence the sorption properties of the tested substrates. The second aim of this study is, therefore, to demonstrate the impact of these variable conditions.

2. Experimental apparatus and methods

2.1. Tested substrate

A sample base was already described in the first article, discussing preliminary results of the project. The same sample base was subsequently used for the all of the follow-up tests [1]. The sample base contained 11 different limestones, mined in the Czech Republic territory.

Based on the previously published measurements the limestone sample, mined in the quarry “Velkolom Čertovy schody”, was selected as reference sample for further comparisons within the whole project. It was the material with the highest weight fraction of CaCO_3 and the lowest contents of SiO_2 , Al_2O_3 and MgCO_3 . This substrate showed the smallest declines in the initial sorption capacity during all preliminary tests with calcinations in inert N_2 atmosphere.

As stated above, this article compares results, obtained from experiments realized independently in the three apparatuses.

Different designs of these units and especially different internal dimensions of the installed adsorbers required utilization of different particle size fractions of the sample. For better illustration the basic parameters of the experimental limestone are summarized in Tab. 1.

Tab. 1 Basic parameters of the sample (limestone “Čertovy schody”)

Parameter	Value	Unit
Apparent density	2.80	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Content of CaCO_3	98.86	wt. %
Content of MgCO_3	0.75	wt. %
Theoretical capacity for CO_2	43.86	$\text{g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$
Particle sizes used in experimental apparatuses:		
Apparatus A	0.5 – 1	mm
Apparatus B	0.2 – 0.5	mm
Apparatus C	1 – 2	mm

2.2. Experimental apparatus

Capacity measurement was carried out in the self-designed pilot laboratory scale unit with fluidised bed reactor (ap. A), installed in the technological hall of the Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, UCT Prague. Schematic drawing of the

apparatus is showed in Fig. 1, although its real construction and arrangement is better visible in Fig. 2 and 3.

A vertical steel reactor with external electric heating was the fundamental part of the system. Internal diameter of the adsorber was 80 mm, where the bottom two thirds were used only for inlet gas preheating. Fluidization medium was supplied through 228 holes distributor having square network arrangement with 0.5 mm diameter of holes and 4.1 mm pitch. The entire adsorber was made of stainless steel, class AISI 316Ti.

The inlet gas was heated up using resistance furnace with input power 10.8 kW, divided into three independently adjustable zones.

Unlike the pilot units, described in other works [5-7], the overall height of the experimental apparatus A is considerably lower. The reason is as follows. The main purpose of the system was not to achieve maximum CO_2 capture efficiency, but to test the dependence of sorbent capacity changes on increasing number of sorption/desorption cycles.

Gas, leaving the adsorber, entered tangentially the filtering unit, equipped with ceramic candle filter. Regarding particle size distribution of the sample as well as volume flow rate, used for the experiments, the particle drift was relatively very small (ca 3 g). The filtering unit had an additional second function as a recuperation tubular heat exchanger. Enthalpy of the outlet gas stream was passed to the cold inlet gas, before it entered the preheating zone of the adsorber. An air cooler, followed by a safety plate water cooler, were installed after the recuperator.

Circulation of the atmosphere inside the system during closed loop regime was provided via an electric radial blower. A plastic bag was incorporated into the gas circuit in order to compensate volume changes. Volume of the gas, circulating inside the system, varies continuously due to increasing or decreasing temperature depending on the actual phase of the experiment due to corresponding chemical reactions.

Volumes of CO_2 , released into the apparatus during calcinations, or removed by the sample during subsequent carbonations, were not constant. Their value declined with the increasing number of performed cycles and corresponded with sorption capacity drop. More detailed description of this effect is given in the chapter “Results and discussion”.

Continuous measurement of CO_2 concentration inside the circulation loop of the system was realized using IR spectrometer Siemens Ultramat 23 (producer Siemens AG, Germany). The output signal was processed by the A/D converter and stored in the PC using 15 s sampling rate. The same sampling interval was applied also for recording the actual temperatures. Temperature was measured by Ni-NiCr thermocouples simultaneously at two places in the reactor axis: closely beneath the fluidization distributor and above the expanded layer of the sample.

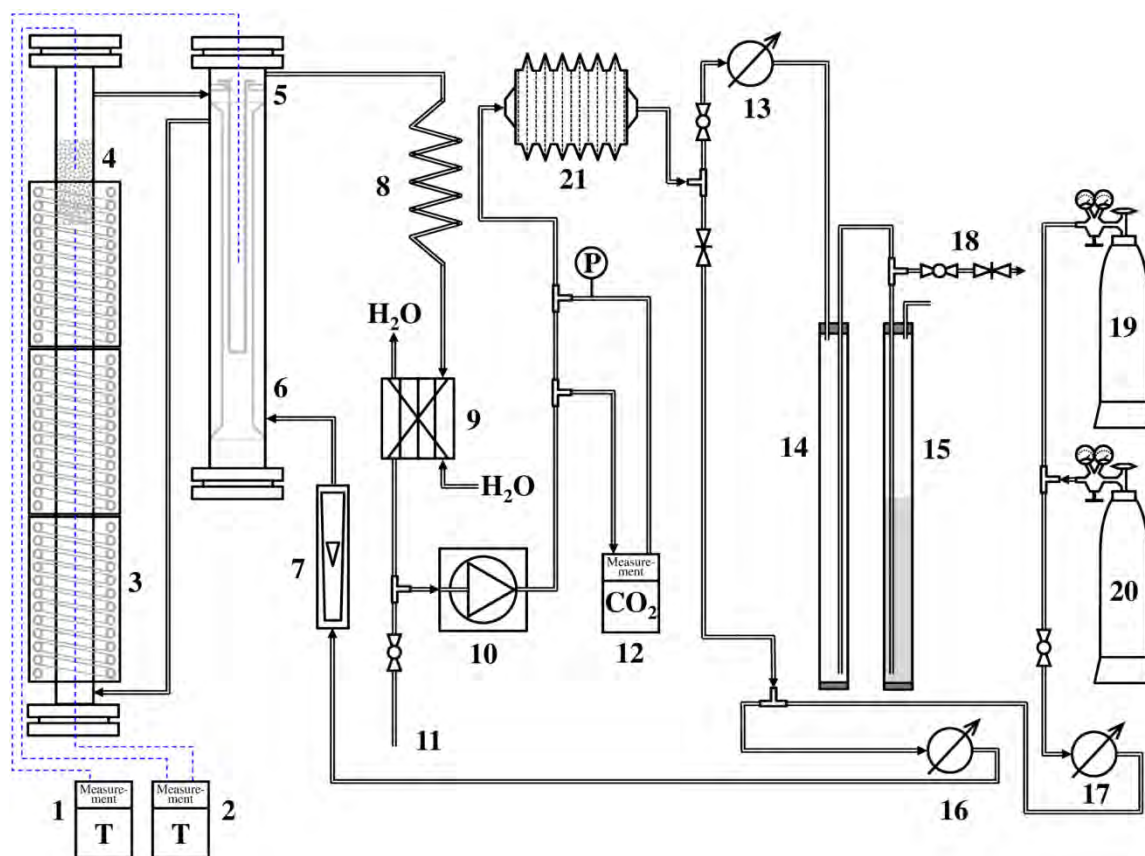


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus (1 – thermometer / datalogger measuring temperature in the filtration column, 2 – thermometer / datalogger measuring temperature in the reactor, 3 – heating zone of the reactor, 4 – fluidised bed of sample, 5 – ceramic candle filter, 6 – recuperation heat exchanger, 7 – rotameter, 8 – air cooler, 9 – plate cooler, 10 – circulation blower, 11 – purge air inlet, 12 – IR spectrometer, 13 – membrane gas meter (for continuous flow regime), 14 – security cylinder, 15 – water manostat, 16 – membrane gas meter (for circulation mode), 17 – membrane gas meter (for gas filling), 18 – gas outlet, 19, 20 – pressure cylinders with variable filling atmospheres, 21 – compensation bag

The temperature values were processed using thermometer/datalogger Greisinger GMH 3250 with A/D converter connected to its analogue output. Continuous storing of these values was synchronized with the output of the IR spectrometer.

Gas volume flowing through the closed circulation loop of the apparatus within defined time interval was recorded manually from a diaphragm gas meter. The actual values, displayed by the gas meter, were recorded before and after each experimental phase (calcination, carbonation) and then periodically every 5 min intervals.

Because the experiments were proposed for atmospheric conditions the apparatus was equipped with a manostat, filled with isopropyl alcohol, as a safety element against overpressure.

The apparatus allowed installation of two pressure cylinders containing different gases (working atmospheres) at the same time. During the continuous measurement, hereby discussed, only inert N_2 atmosphere was chosen. The entire space of the unit was filled with N_2 before first calcination.

The photo in Fig. 4, showing the laboratory fluidised bed apparatus, allows better comparison, especially of the external dimensions of the systems.

Samples of the utilized sorbent, exposed to all sorption/desorption cycles performed either in the pilot apparatus A or in the smaller scale laboratory apparatus B, were taken after each experiment. The surface of the each sample was scanned using SEM in order to verify, whether repeated exposition to the high temperatures at the given conditions caused sintering or other structural changes of the particles. For this purpose the Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL JSM – 7500F with cold cathode (producer JEOL Ltd., Japan) was used.

3. Results and discussion

3.1. Overall description of the course of continuous measurements

For all tests, discussed within this article and performed in the pilot laboratory scale apparatus A, 100 g of sample was used.

Measurements in this fluidised bed unit applied one parameter substantially different from the all of the already published experiments in laboratory conditions. The hereby presented unit worked always with a closed gas circulation loop.



Fig. 2 Front right view of the apparatus A
(1 – furnace controller, 2 – reactor, 3 – recuperation heat exchanger/candle filter, 4 – water plate cooler, 5 – air cooler, 6 – manometer, 7 – overpressure compensator, 8 – data collecting laptops, 9 – water flow restrictor, 10 – IR spectrometer, 11 – A/D converter, 12 – membrane gas meter with pulse encoder, 13 – pressure cylinders with gas mixtures)

Partial pressure of carbon dioxide, entering the sample layer, was therefore changing dynamically during carbonations and calcination phases of the experiment.

This experimental arrangement made possible to establish whether sorption capacity, measured with gas containing CO₂ volume fractions varying between 0 and 0.6, changed against measurements under constant CO₂ volume fraction of 0.12 or 0.14 respectively. This comparison was made using pressure higher by ca. 85 Pa than the atmospheric value (measured above fluidized sample layer). Pressure drop of the fluidizing sample varied between 350 – 380 Pa, while Δp of the distributor reached ca. 110 Pa. Gas flow rate through the blower was kept constant. Gas velocity in the adsorber was not, therefore, the same during the calcination and carbonation phases of the experiment. Depending on actual temperature it varied from 0,17 m.s⁻¹ during carbonations to the maximum value of 0,21 m.s⁻¹, when maximum calcination temperature 900 °C was reached.

The following paragraphs give detailed description of one specific test, that lasting three days and nights.

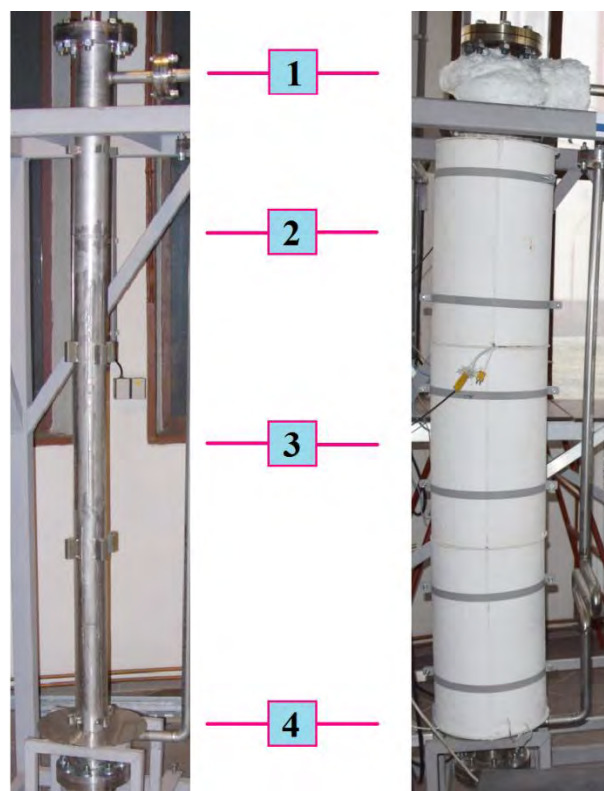


Fig. 3 Detail of the reactor (left – heating elements removed, right – three zone furnace installed, 1 – gas outlet, 2 – position of the fluidization distributor, 3 – preheating zone, 4 – gas inlet)

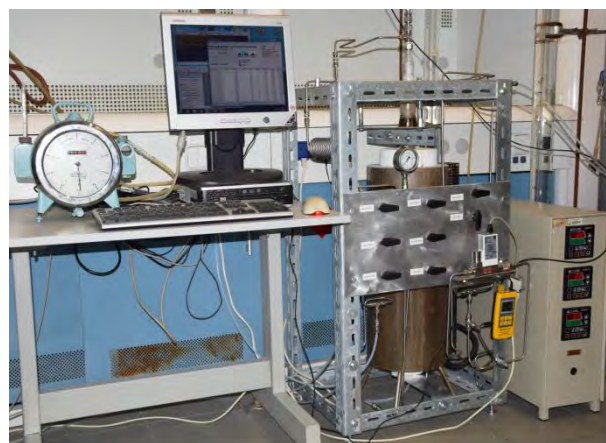


Fig. 4 Front view of the laboratory fluidised bed apparatus B

Three complete cycles of calcinations and carbonations were realized during the first day, four cycles were completed in the second day and the last three cycles were carried out in the third day. This experimental time schedule allowed to compare the sample state after exposition to an identical number of cycles as previously applied in both laboratory apparatuses B and C. The specific procedure of preparation and realization of the experiment was as follows.

The above mentioned sample weight was placed onto the fluidization distributor and the filling flange of the adsorber was closed and tightened. Before each experimental phase the test of gas tightness was provided using slight overpressure of nitrogen.

Subsequently, data acquisition from the IR spectrometer and thermometer was initialized. Immediately after this step the process continued without any interruption until the end of the entire experiment. The first phase of the measurements was calcination, when all three zones of the furnace were set to a final temperature of 900 °C applying a temperature gradient of 30 °C.min⁻¹. After reaching the required temperature on the distributor, calcination still continued under isothermal condition until desorption of CO₂ ceased.

Length of the cycles was not rigidly set as certain time interval. End of each calcination or carbonation phase was defined when 20 consecutive values of the first derivation of the curve of CO₂ concentration inside the loop was equal to zero. This was considered as a signal that the system reached equilibrium state.

Immediately after calcination terminated heating was stopped and the adsorber underwent spontaneous cooling down to a temperature of 650 °C. This temperature was confirmed by numerous measurements in the laboratory apparatuses B and C as the optimal temperature for carbonation with maximum efficacy. The cooling process started with a relatively high temperature rate of 6.5 °C.min⁻¹, which was in all experiments nearly constant until about 750 °C. The cooling rate between 750 and 650 °C was significantly slower. This effect was not caused only due to a lower temperature gradient between the furnace and the adsorber, but also due to the reaction enthalpy of the exothermic carbonation process. Therefore temperature was stabilized at the constant value of 650 °C only during the termination phase of the carbonation process. Each carbonation phase/cycle took place for approximately 120 minutes. The phase/cycle was stopped manually by the operator when recorded CO₂ concentrations signalized equilibrium as described above. Main experimental conditions, applied in the apparatuses A, B and C are summarized in Tab. 2.

Tab. 2 Fundamental conditions of experiments

Parameter	Apparatus		
	A	B	C
Max. calcination temperature [°C]	900	900 950	850 (1000)*
Heating rate for calcination [°C.min ⁻¹]	30	30	10
Gas flow rate at 23 °C [dm ³ .min ⁻¹]	16.3	1	2
Adsorber diameter [mm]	80	20	20
Input CO ₂ content for adsorption [vol. %]	Not constant	12 or 14	12 or 14

* Applied in preliminary tests, published in 2015 [2].

Another difference compared to the laboratory apparatuses B and C should be underlined. In the pilot unit A, in contrast to these apparatuses, cooling after carbonation steps did not continued till reaching ambient temperature. The system was heated up again to 900 °C and next calcination phase started instantly. This arrangement was applied for the whole experiment except during two night phases, when another property of the sample was investigated as described below.

During the night no alternation of carbonations and calcination was realized. The circulation blower was, nevertheless, kept running at stable frequency, ensuring constant flow rate inside the system. The furnace temperature was lowered during the first night. The temperature under the fluidization distributor was kept constant at 490 °C for about 10 hours. During the second night the isotherm corresponding to standard carbonation conditions i.e. 645 °C was tested instead.

There were two reasons for maintaining these isothermal conditions. The first reason was practical only. Material of the gaskets used in the reactor flanges undergoes thermal dilatation. The manufacturer did not guarantee its tightness unless the defined excessive temperature fluctuation was avoided. The second reason for maintaining the elevated temperatures during the night was due to experimental purposes. All of the previously realized experiments confirmed significant capacity decrease especially within the first five cycles. In accordance with the literature [12] the main cause for capacity loss is sintering of the sorbent particles at high temperatures. This effect should lead to closure of the porous structure of the substrate and consequently to suppression of transport of CO₂ molecules into the particles.

Based on the measurements carried out in the laboratory non-circulating flow apparatuses B and C the rate of sorption decreases gradually with increasing number of cycles. CO₂ diffusion into the calcinate should not, however, cease completely. According to the original hypothesis the sorption should continue for a long time, even though its rate would be so low and practically not usable. This effect should be manifested during the mentioned night phases by slowly decreasing CO₂ concentration in the circulating gas. Nevertheless, this hypothesis was confirmed neither in the case of 490 °C isotherm, nor at 645 °C. Together with increasing number of cycles CO₂ transport into the calcinate was not only suppressed but it ceased completely. The explanation of this behavior is discussed below in the chapter 3.3.

The evolution of the temperature closely beneath the fluidization grid and above the expanded layer of the sample is well demonstrated in Fig. 5. The graph in Fig. 6 shows, how CO₂ concentration followed the temperature program that determined the alternation of the calcination and carbonation cycles. Moreover in Fig. 6 constant CO₂ level inside the system, indicating termination of the sorption process during the night phases, can be observed.

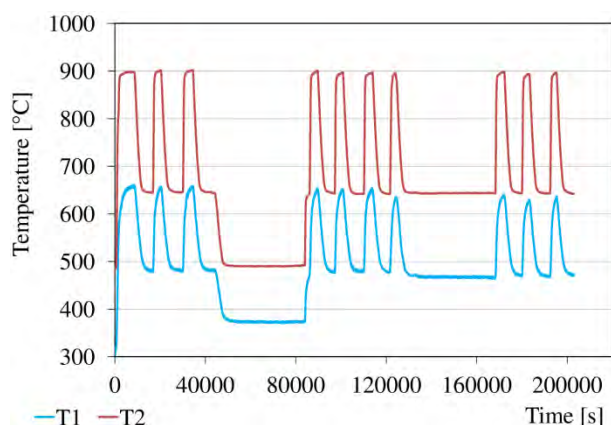


Fig. 5 Course of the two most important internal temperatures during continuous tests (*T1* - temperature above the fluidised sample layer, *T2* - temperature at the distributor)

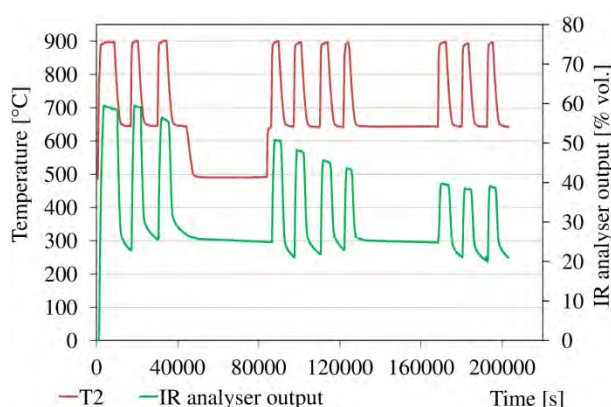


Fig. 6 Dependence of CO₂ concentration inside the apparatus A on the actual temperature (*T2* - temperature at the distributor)

3.2. Capacity changes observed at different experimental conditions

Correct evaluation of sorption capacity is essential for the overall assessing of the process of cyclically repeated sorption and desorption. Evaluation of this parameter was provided on the basis of recorded data regarding immediate CO₂ concentration in the system and volume gas flow in the circulation loop. A graph, where the values of the membrane gas meter were put against the time scale, showed that the circulation blower with the frequency converter was able to maintain the gas flow constant throughout the whole three day experiment.

Due to the flexible bag, installed in the circulation loop, all volume changes of the gas during individual phases of the experiments were compensated and atmospheric pressure was therefore maintained constantly.

The following parameters were calculated for each experimental cycle. Weight of carbon dioxide, released into the inner space of the apparatus due to thermal decomposition of the sample, was calculated for the

calcination phases. Weight of CO₂, captured from the circulating atmosphere by the calcined sample, was expressed for the carbonation steps.

In general terms it can be said that the same mathematic approach was also used for the both laboratory apparatuses with no-circulating gas flow. Weights of captured as well as desorbed carbon dioxide can be therefore mutually compared without needing any additional mathematic correction.

For better clarity all results, showing adsorbed or desorbed amount of CO₂, were expressed for 100 g of the initial dry sample/sorbent before its first calcination. Changes in the values of adsorbed and desorbed CO₂, processed by the previously mentioned mathematical approach are shown in Fig. 7. The graph contains also data, obtained during experiments in the laboratory fluidized bed apparatus B.

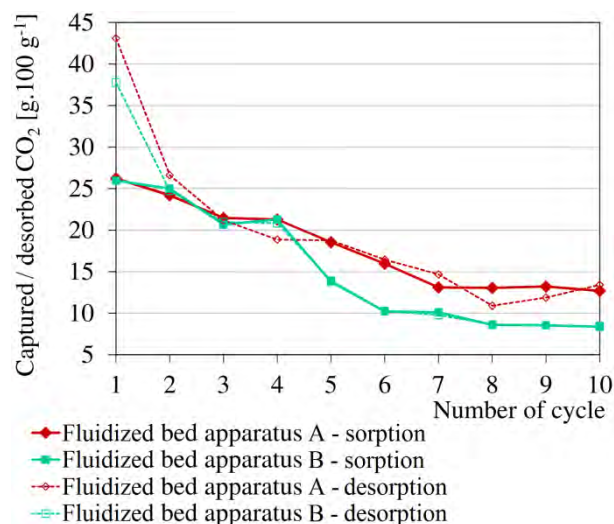


Fig. 7 Comparison of adsorbed and desorbed quantities of CO₂, expressed for pilot and laboratory fluidised bed apparatuses A and B

Based on the course of ten cycles, carried out independently in the two apparatuses the following information can be derived. Measurements in the semi-industrial fluidized bed apparatus confirmed the findings from the laboratory tests. Structural changes, causing gradual decrease in sorption capacity, occur already during the first calcination. This fact can be documented by the great difference between the weight of CO₂, desorbed during the first calcination, and the weight of CO₂ captured back during the subsequent (second) carbonation.

Sorption capacity continues to decrease significantly. However, after the seventh or eighth cycle the rate of this decline slows down substantially. Besides these corresponding results several differences in sorption behavior were observed when comparing the apparatuses A, B and C. These findings demonstrate how different construction and geometry of the experimental

devices and therefore slightly different thermodynamic conditions influence the samples and their capacities.

The course of the sorption capacities is in fact the same until the fourth cycle regardless of the apparatus design. In this cycle the sorption capacity of the sample was $21.3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ for the both fluidized bed apparatuses A and B.

After that in the apparatus A the capacity decreased more or less linearly until the seventh cycle, when the capacity stabilized at the value of ca $13 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. On the other hand, in the laboratory apparatus B significant decline in capacities was detected also in the fifth and sixth cycle. Since the eighth cycle the capacity was roughly stabilized and its value was about $8.5 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, which means a difference of $4.5 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ compared to the larger apparatus A.

The causes of this behavior can be explained by two factors. Maximum calcination temperature was the first parameter. During tests in the all three apparatuses calcination temperatures in the range of $850 - 1000^\circ\text{C}$ were applied. The highest number of experiments with various settings of the maximum calcination temperature was realized in the fixed bed laboratory apparatus C.

The temperature of 850°C was repeatedly confirmed as the minimum temperature, necessary for complete decomposition of any CaCO_3 based sample. From the viewpoint of structural changes this temperature was chosen as the most suitable. On the other hand this setting substantially prolonged calcination time. The temperature of 1000°C leads to practically immediate conversion of CaCO_3 to CaO . However due to a series of reasons, such as stability of construction materials, this temperature is not applicable for industrial practice.

In the fluidised bed laboratory apparatus B the maximum calcination temperature of 950°C was tested in order to insure fast decarbonation of the sample. Because the semi-industrial unit had the adsorber made of stainless steel AISI 316Ti, maximum calcination temperature 900°C was chosen as a compromise. Anyway, 50°C of difference in calcination seems to be the key factor causing the different trend in the reached sorption capacities.

The second factor was significantly higher partial pressure of CO_2 in the gas, circulating in the apparatus A. Both laboratory apparatuses B and C worked always with gas mixtures with defined composition and containing CO_2 in the range of 12 - 14 vol. %. While in the closed circulation of the pilot laboratory scale apparatus A the content of CO_2 , detected at the end of the first two calcinations, reached up to 60 vol. %. Until now the of partial pressure of CO_2 on sorption capacity has not been experimentally quantified and will be therefore investigated in future measurements. This effect was, however, discussed in several literary sources/scientific publications [13].

3.3. Effect of steam and SO_2

It is useful to put the capacities of the tested limestone into the context with another two factors, whose impact was already documented during the laboratory experiments. It is specifically the effect of steam reactivation and the effect of low concentration of SO_2 in the simulated flue gas. Both effects were already published [1, 2], but the results were not yet compared with the apparatus A. The graph in Fig. 8 depicts mutual comparison of the effect of the above mentioned factors on sorption capacities.

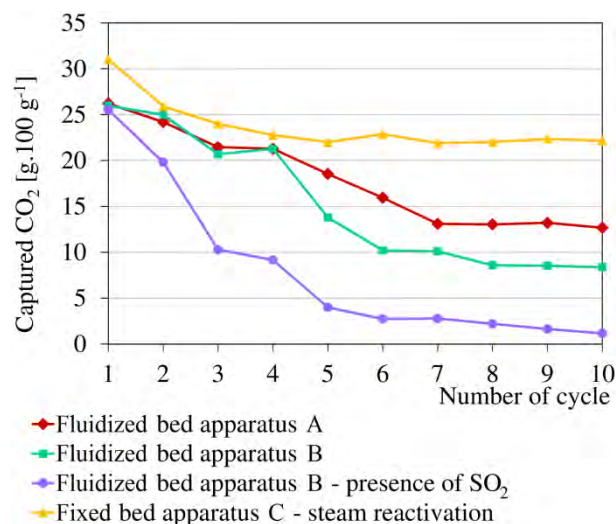


Fig. 8 Comparison of sorption capacities, realized on different apparatuses under variable experimental conditions

Assuming that the economical assessment of carbonate looping process shows that sorbent capacities in range $9 - 12 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ will be sufficient it is nevertheless possible to maintain sorption capacity more or less stable by optimizing the temperature regime even without applying any additional reactivation step. Taking in consideration that the effect of steam reactivation and the influence of sulphur dioxide in the gas stream have already been discussed in previous works, this work does not address these issues.

3.4. Structural changes of the sorbent particles

SEM photos document very illustratively the reason why the above described changes in sorption capacity occur once the sorbent has been subjected to periodically alternating phases of carbonations and high temperature calcinations.

By the comparison of amounts of CO_2 adsorbed and desorbed in each cycle following assumption can be expressed. As seen in Fig. 7 the declines in sorption capacities occur due to both incomplete release of CO_2 during calcinations as well as its incomplete capture during carbonation phases. It is probable that these phenomena are caused by structural changes blocking

CO₂ molecules transport out or inside the sorbent particles.

Above all, SEM photos explain why CO₂ transport into the calcined sorbent stopped and sorption terminated completely during prolonged circulation under isothermal conditions at 650 °C.

As seen in Fig. 9 and 10, the surface of the material is practically free of pores. Only a network of cracks, caused by thermal dilatations and contractions, can be observed on the relief. This is especially noticeable when magnification 5×10^4 was used for scanning. The surface of the individual grains, forming the agglomerate, appears smooth and intact and therefore significantly prevented diffusion of CO₂ molecules. During the next cycle new fissures are formed, thus again enabling the carbonation process, although with lower conversion rate.

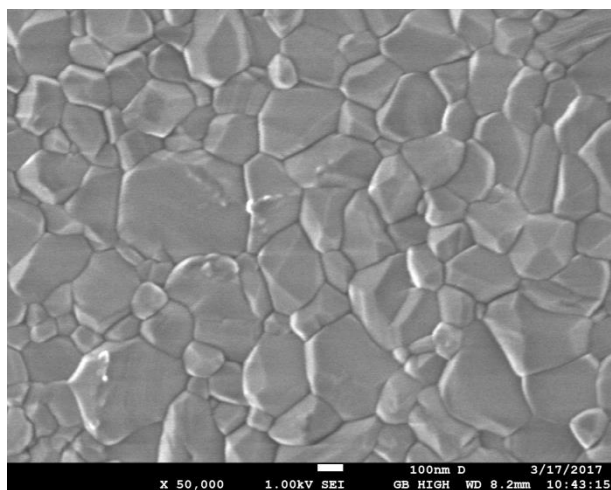


Fig. 9 Surface of the sample after ten cycles of high temperature calcination, followed by carbonations (magnification 50000)

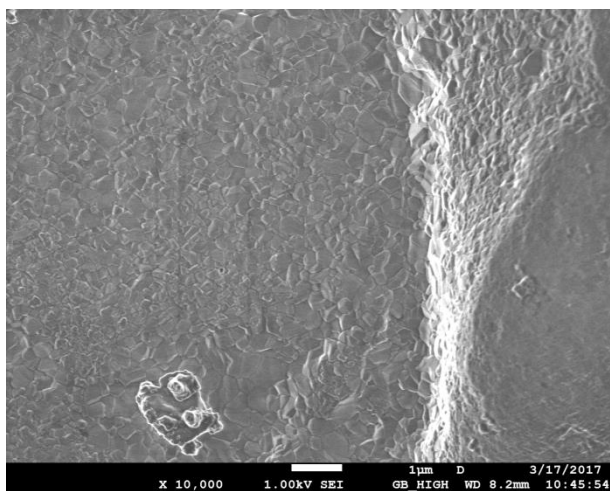


Fig. 10 Surface of the sample after ten cycles of high temperature calcination, followed by carbonations (magnification 10000)

This finding is supported by several literature sources, as well as the parameters of CO₂ molecule, which has its kinetic diameter 330 pm for O=C=O bonding angle of 180° and C=O bond length 1.16×10^{-10} m [14, 15].

The same phenomenon was observed during experiments in both laboratory apparatuses B and C. In this case one difference was found.

If calcination was performed in the apparatus C process of surface sintering occurred somewhat slower. Significantly lower heating rate, applied for calcination, was identified as the reason for this behavior.

4. Conclusion

This work compares results of the sorption experiments performed in parallel in three different apparatuses. Function and features of the pilot laboratory scale unit with fluidized bed reactor and closed gas circulation are established by performing a specific three-day experiment as an example. Method of processing the collected data is discussed as well.

All experiments fully confirmed the findings of measurements in smaller apparatuses B and C. All the measurements showed that CO₂ sorption capacity of limestones is more or less stabilized after the first six or seven cycles. The specific value for the tested sample after stabilization varies in the range of 9 – 12 g. 100 g⁻¹. It seems that shift of the stabilized sorption capacity to lower or higher limit within the interval depends strongly on temperature conditions in the calciner (temperature profile and heating rate).

Night phases of prolonged carbonation under isothermal conditions confirmed that closure of the porous structure leads not only to a decrease of carbonation rate but to practically complete stop of adsorption.

It should be noted that the purpose of the pilot laboratory scale unit A was not reaching high efficiency of CO₂ capture but providing data about sorption capacities and their changes. Due to economic reasons, in the case of industrial application of carbonate looping the number of calcination/carbonation cycles should reach tens or better hundreds of repetitions for one limestone batch. Based on the above described measurements it is obvious that this arrangement excludes confronting the calcinate with insufficiently desulphurised flue gas.

Alternatively, carbonate looping can be used for single step combination of dry FGD and CO₂ capture. In that case the performance of regeneration and number of cycles would be, however, significantly limited.

Acknowledgements

The results presented in this article were obtained as parts of the project 'Researching high temperature sorption of CO₂ from flue gas using carbonate looping'. The research was partially funded using a Norwegian grant (project no.: NFCZ08-OV-1-005-2015).

Literature

1. Staf, M.; Vrbová, V.; Jílková, L.; Miklová, B. Rege-nerace sorpční kapacity vápenců pro záchyt CO₂ zaváděním vodní páry. *Paliva* 2016, 9 (2), p. 67.
2. Ciahotný, K.; Staf, M.; Hlinčík, T.; Vrbová, V.; Jílková, J.; Randáková, S. Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva* 2015, 7 (3), p. 84.
3. Staf, M.; Ciahotný, K.; Krtková, E. Regenerativní záchyt oxidu uhličitého z energetických procesů. *Zpravodaj Hnědé uhlí* 2017, 1, p. 3.
4. Starý, J.; Kavina, P. *Surovinové zdroje České republiky*; Ministerstvo životního prostředí, Česká geologická služba – Geofond, 2004.
5. Kremer, J.; Galloy, A.; Ströhle, J.; Epple, B. Continuous CO₂ Capture in a 1-MWth Carbonate Looping Pilot Plant. *Chemical Engineering & Technology* 2013, 36 (9), p. 1524.
6. Ströhle, J.; Junk, M.; Kremer, J.; Galloy, A.; Epple, B. Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation. *Fuel* 2014, 127, p. 13.
7. Arias, B.; Diego, M., E.; Abanades, J., C.; Lorenzo, M.; Diaz, L.; Martínez, D.; Alvarez, J.; Sánchez-Biezma, A. Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013, 18, p. 237.
8. Feng, B.; Liu, W.; Li, X.; An, H. Overcoming the Problem of Loss-in-Capacity of Calcium Oxide in CO₂ Capture. *Energy Fuels* 2006, 20 (6), p. 2417.
9. Manovic, V.; Anthony, E.J. Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO₂ capture cycles. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, p. 1420.
10. Chen, H.; Zhang, P.; Duan, Y.; Zhao, C. Reactivity enhancement of calcium based sorbents by doped with metal oxides through the sol-gel process. *Applied Energy* 2016, 162, p. 390.
11. Liu, W.; Feng, B.; Wu, Y.; Wang, G.; Barry, J.; da Costa, J., C. Synthesis of sintering-resistant sorbents for CO₂ capture. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44 (8), p. 3093.
12. Grasa, G. S.; Abanades, C. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45 (26), p. 8846.
13. Abanades, J., C.; Anthony, E., J.; Lu, D., Y.; Salvador, C.; Alvarez, D. Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO. *AIChE Journal* 2004, 50 (7), p. 1614.
14. Ismail, A., F.; Khulbe, K.; Matsuura, T. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*, 1st ed.; Springer: Cham, 2015.
15. Demaison, J.; Császár, A., G. Equilibrium CO bond lengths. *Journal of Molecular Structure* 2012, 1023, p. 7.

Summary

Marek Staf^a, Karel Ciahotný^a, Viktor Tekáč^a, Tomáš Hlinčík^a, Eliška Purkarová^a, Barbora Miklová^a, Martin Janák^a, Veronika Podzemná^b

^aUniversity of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic

^bCenter of Materials and Nanotechnologies - CEMNAT,
University of Pardubice, nám. Čs. legii 565, 530 02
Pardubice, Czech Republic

Continuous testing of carbonate loop in the fluidized bed unit with closed circulation

The article summarizes results of measurements of the equilibrium sorption capacities of natural limestone, obtained using a carbonate looping unit with pilot laboratory scale.

One material, mined in the quarry “Velkolom Čertovy schody”, was selected on the basis of previously performed preliminary tests under laboratory conditions. The selected sorbent material was subjected to the hereby presented cyclical measurements.

The paper contains detailed description of the experimental device, having a single fluidized bed reactor, which plays both the roles of the calciner and the carbonator as well. A three-day experiment was used as an example to demonstrate the arrangement of the tests and their evaluation.

Unlike the devices with separated reaction chambers for sorption and desorption the apparatus, constructed for the hereby discussed experiments, allowed changing the process phases simply by controlling/setting the temperature of the external three-zone oven. In all cases the gas flow rate was maintained constant at 16.3 dm³.min⁻¹ (blower temperature 23 °C).

The final temperature for the calcination phase, measured on the fluidization distributor, was set at 900 °C, while carbonation was carried out at isothermal conditions at 650 °C.

Within the article the values of the achieved capacities and their changes, depending on the number of exposition cycles, are compared with the corresponding data from two smaller laboratory non-circulating flow apparatuses. The first of the comparative apparatuses worked with fixed sample/sorbent bed, while the second system was operated with fluidised bed.

Close relation between sustainable capacity and calcination conditions was confirmed. Depending on the

maximum calcination temperature and heating rate the capture capacity of the given limestone can be more or less stabilized in the range of 9 - 12 g.100 g⁻¹. The SEM photos, taken after 10 cycles, showed how the high calcination temperatures influenced the particles surface and determined the available sorption capacity of the sample.

ÚČINNOST RŮZNÝCH SYSTÉMŮ UKLÁDÁNÍ ELEKTRICKÉ ENERGIE Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

Veronika Šnajdrová, Tomáš Hlinčík, Karel Ciahotný

VŠCHT Praha, Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: snajdrov@vscht.cz

Příspěvek se zaměřuje na účinnosti jednotlivých systémů pro ukládání elektrické energie z obnovitelných zdrojů a jejich detailnější popis. Systémy pro akumulaci elektrické energie jsou důležitým faktorem pro zajištění stálých dodávek elektrické energie do elektrické sítě. V praxi se využívá mnoho systémů pro akumulaci elektrické energie. V tomto článku budou popsány nejvyužívanější technologie.

Klíčová slova: obnovitelné zdroje energie, elektrická energie, akumulace elektrické energie

Došlo 19. 05. 2017, přijato 19. 6. 2017

1. Úvod

Za účelem snižování závislosti na konvenčních zdrojích energie a snižování emisí oxidu uhličitého panuje v posledních letech snaha o rozvoj obnovitelných zdrojů energie (OZE). Mezi konvenční zdroje energie řadíme elektrárny na fosilní paliva a mezi obnovitelné zdroje energie řadíme například fotovoltaické, vodní nebo větrné elektrárny. Elektrická energie z obnovitelných zdrojů má velkou nevýhodu a tou je její nestabilní výroba, která závisí na aktuálním stavu počasí, a tedy ji nelze přesně predikovat, kromě vodních elektráren. V tomto případě může docházet buď k nedostatečné výrobě elektrické energie, nebo k její nadvýrobě [1]. Aby bylo možné alespoň částečně nahradit konvenční zdroje elektrické energie, je třeba zařadit do elektrické sítě systémy pro akumulaci elektrické energie z obnovitelných zdrojů. Další možností využití přebytečné elektrické energie v době její nadvýroby je její přeměna na energii chemickou. Výroba chemické energie z přebytečné elektrické energie je známa pod pojmem Power-to-Gas.

2. Koncept Power-to-Gas

Koncept Power-to-Gas spojuje rozvodnou elektrickou síť s plynovodní sítí tak, že přeměňuje nadbytečnou elektrickou energii na chemickou pomocí dvoufázového procesu. V první fázi jde o produkci vodíku pomocí elektrolýzy vody, kde může být vodík prvním konečným produktem v konceptu Power-to-Gas. Vodík může být uložen do tlakových lahví, nebo může být uložen spolu se zemním plynem v rámci infrastruktury zásobníků zemního plynu. Dále může být vodík například využit jako palivo pro pohon motorových vozidel. Nebo může být produkován vodík využit k reakci s oxidem uhličitým na methan. Tento plyn je označován jako syntetický nebo náhradní zemní plyn (SNG). SNG může být vtláčován do stávajících plynových rozvodů nebo plynových zásobníků, dále může být využíván jako motorové palivo pro vozidla na CNG (stlačený zemní plyn) nebo může být použit pro stávající plynárenská zařízení. Jednotlivé části konceptu Power-to-Gas jsou znázorněny na obr. 1. Celková světová skladovací kapacita zemního plynu je více

než 3 600 TWh [2] a celková světová výroba elektrické energie z větrné a solární energie byla v roce 2012 639 TWh [3].

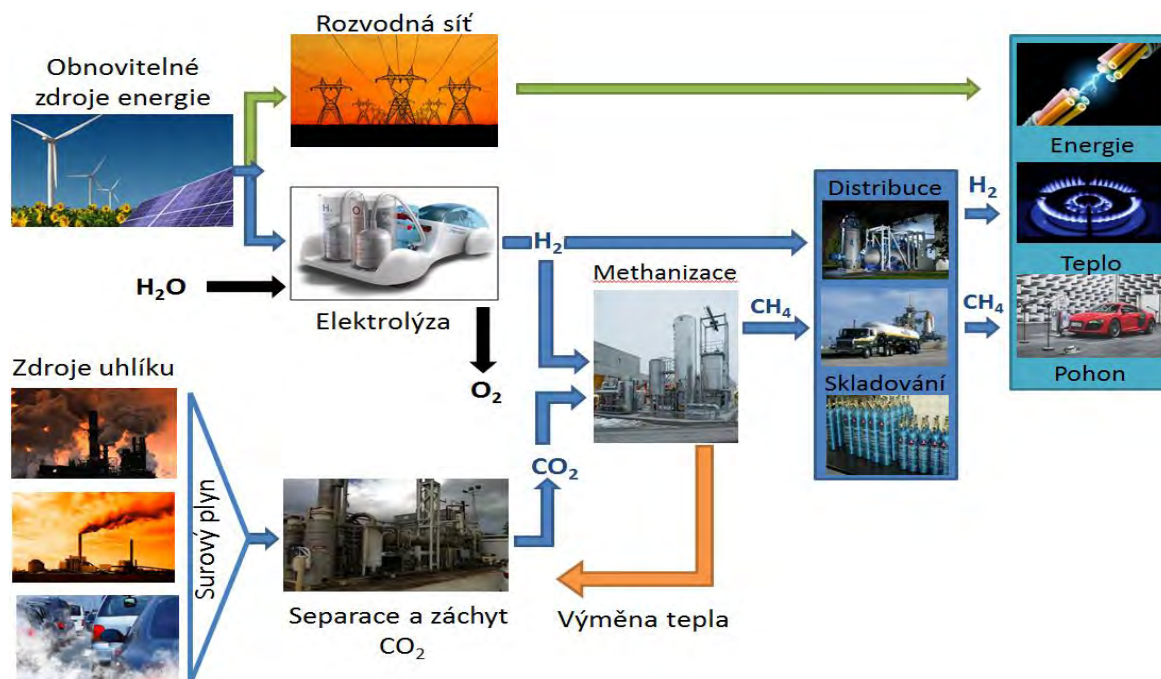
3. Technologie pro akumulaci elektrické energie

Akumulace elektrické energie je klíčovým aspektem nejen v konceptu Power-to-Gas, ale je důležitá i ve spojitosti s konvenčními zdroji energie. Nevýhodou konvenčních zdrojů elektrické energie, jako jsou elektrárny na fosilní paliva či jaderné elektrárny, je jejich nájezd na plný výkon, který se pohybuje v rozmezí od jednoho dne až po několik týdnů. Vzhledem k tomu, že elektrická síť musí být v neustálé rovnováze mezi výrobou a spotřebou elektrické energie, činí nestabilní výkon OZE výrazné obtíže při řízení elektrické přenosové soustavy. Při nedostatečné výrobě elektrické energie z OZE musí být odběrové špičky kryty najížděním záložních zdrojů a naopak při nadměrné výrobě elektrické energie musí být některé zdroje odstavovány. Zároveň při nadměrné výrobě hrozí přetížení přenosové soustavy a následné výpadky dodávek elektrické energie. Tyto problémy lze vyřešit zařazením systémů akumulace elektrické energie do elektrické rozvodné sítě [4].

Existuje mnoho způsobů akumulace elektrické energie, kde se vždy jedná o přeměnu elektrické energie na jinou formu energie a v případě potřeby znovu zpět na elektrickou energii. V praxi se využívá mnoho technologií pro akumulaci elektrické energie, mezi ně patří např. přečerpávací vodní elektrárny, technologie pro akumulaci stlačeným vzduchem, elektrochemické články, setrvačníky, superkondenzátory, supravodivý magnetický systém akumulace energie, a další.

3.1. Přečerpávací vodní elektrárny (PVE)

V dnešní době význam PVE stoupá především díky obtížně předvídatelnému výkonu obnovitelných zdrojů energie, jež jsou zdrojem výrazných výkyvů na výrobní straně výkonové bilance elektrizační soustavy.



Obr. 1 Schéma konceptu Power-to-Gas [3]

Fig. 1 Schema of concept Power-to-Gas [3]

PVE dokáží díky velmi rychlému najetí elektrárny během 60 sekund tyto výkyvy spolehlivě vyrovnávat a dle velikosti nádrže jsou schopny pracovat v rozmezí 4 – 10 hodin.

Tato technologie využívá dvou zásobníků vody, které jsou umístěny v různých nadmořských výškách. Při ukládání energie je voda čerpána ze spodního do horního zásobníku. Naopak při výrobě energie je voda z horního zásobníku vypouštěna dolů přes turbínu, která vyrábí elektrickou energii. Jako zásobníky vody slouží nádrže, jezera nebo řeky v horských oblastech, případně může být spodní zásobník uložen v zemi. Jedná se o nejběžnější systém ukládání energie, který disponuje velkým výkonem a je zde možnost akumulace energie po dlouhou dobu. Účinnost PVE se pohybuje v rozmezí 50 – 85 %. Mezi nevýhody patří zejména zajištění vhodné lokality s dostatečným převýšením a prostorem pro obě nádrže. V České republice máme tři PVE, a to Štěchovice II, Dalešice a Dlouhé stráně [5].

3.2. Akumulace do stlačeného vzduchu (CAES)

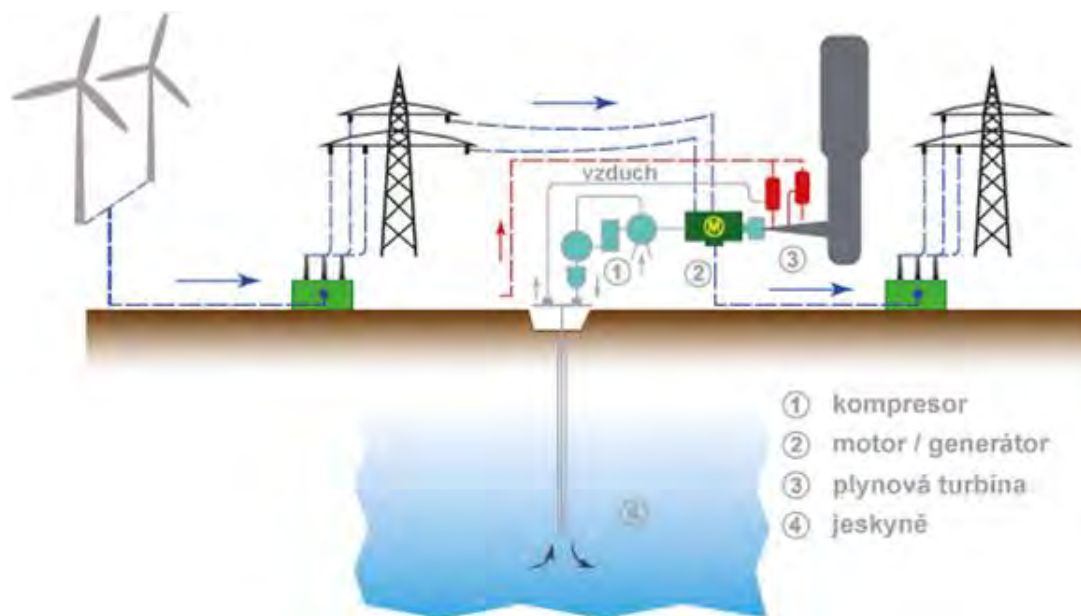
Tato technologie akumulace energie, která je založena na využití stlačeného vzduchu (CAES – Compressed Air Energy Storage), by se měla v budoucnu využívat především u větrných elektráren, které v současnosti dosahují největších výkonů z obnovitelných zdrojů energie.

Při akumulaci elektrické energie pomocí této technologie je vzduch stlačován kompresorem do zásobníku. Zpět je elektrická energie získávána expanzí vzduchu na

turbíně. Zásobníkem zde mohou být přírodní jeskyně, nebo uměle vytvořené kaverny. CAES může být použit pro akumulaci velkého množství elektrické energie. Účinnost CAES při zařazení systému akumulace tepelné energie, která vzniká při kompresi plynu a využití této energie k přehřevu plynu před expanzí, je přibližně 70 %. Nicméně v průmyslové praxi systémy CAES dosahují vlivem nízkých elektrických účinností (komprese a expanze) celkové účinnosti pod 35 %. Výhodou tohoto systému akumulace je vysoká doba skladování (více než jeden rok) a to hlavně z důvodu velmi malých ztrát vzduchu z kaveren. Hlavní nevýhodou je potřeba dostatečně velkých prostorů v podzemí, aby byla výstavba ekonomicky únosná [6]. Na obr. 2 je schématické znázornění technologie CAES [7].

3.3. Elektrochemické články

Jedná se o chemický princip akumulace energie, kdy je energie uchovávána v chemických vazbách elektrodového materiálu a dochází k vratným reakcím elektrodového materiálu s ionty z elektrolytu. Jejich výhodou je relativně nízká cena, možnost operativního využití a mnohonásobné opětovné nabíjení a vybíjení. Mezi hlavní nevýhody patří samovybíjení a malý poměr akumulované energie k hmotnosti či objemu akumulátoru. Do tohoto typu akumulace řadíme všechny akumulátory a superkondenzátory. Účinnost elektrochemických článků se pohybuje v rozmezí 75 – 95 %.



Obr. 2 Uspořádání technologie CAES [7]
Fig. 2 Arrangement of technology CAES [7]

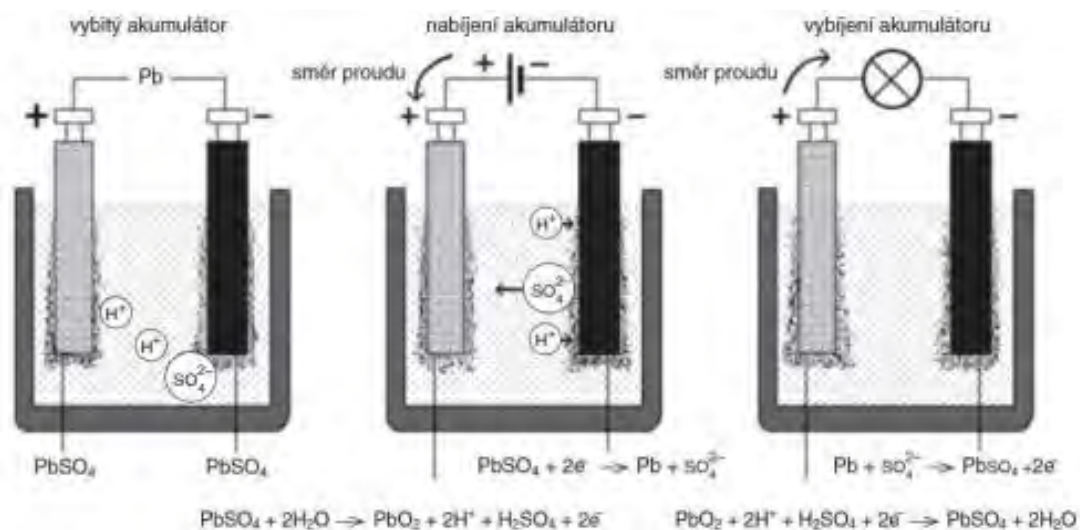
3.3.1 Olověné akumulátory

Patří mezi nejstarší, neznámější a nejvíce rozšířené akumulátory. Nejběžněji využívané olověné akumulátory jsou sestavené sériově do baterie, kde se napětí jednoho akumulátoru pohybuje v rozmezí 1,1 – 2,5 V. Elektrolytem je zde zředěná kyselina sírová, která v roztoku disociuje na kladné vodíkové ionty a záporné síranové ionty. Schéma vybíjení a nabíjení olověného akumulátoru je znázorněno na obr. 3 [8].

Olověné akumulátory vynikají zejména svojí odolností vůči nízkým teplotám, bezpečností a cenou. Velkou nevýhodou těchto akumulátorů je jejich ekologická zátěž [9].

3.3.2 Ni-Cd akumulátory

Mezi výhody těchto akumulátorů patří jejich malé samovybíjení a odolnost proti zvýšeným teplotám. Životnost je více než 500 cyklů nabití - vybití při 80 % DOD (Depth of Discharge – hloubka vybití). U velkých systémů pro akumulaci energie je životnost 20 let s předpokladem 15 % DOD. Tento typ baterií má velkou měrnou energii, ta se pohybuje okolo 50 Wh.kg⁻¹ [10]. Nevýhodou je jejich pořizovací cena, která je v porovnání s Pb akumulátory cca 6 krát vyšší. Největším problémem u těchto baterií je cadmium, které je vysoce nebezpečné a karcinogenní. Z tohoto důvodu se opouští od výroby zmíněného typu baterií.



Obr. 3 Schéma olověného akumulátoru [8]
Fig. 3 Schema of lead accumulator [8]

3.3.3 Li-ion akumulátory

Tyto akumulátory vynikají především svou malou velikostí, malou hmotností, mají relativně vysoké napětí 3,7 V a velkou měrnou energii, která se pohybuje okolo 140 Wh.kg^{-1} . Jejich nedostatkem je vysoká cena a ztráta akumulační kapacity při hlubokém vybíjení, které se projevuje snižováním životnosti baterie [9].

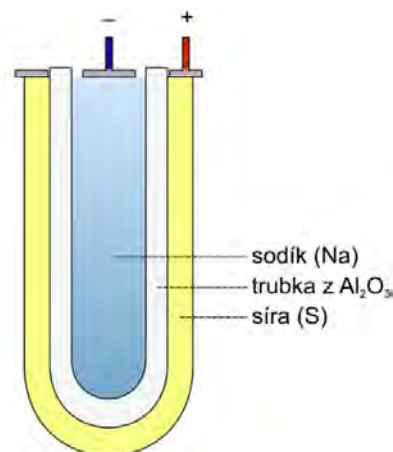
3.3.4 NaS akumulátory

Tento typ akumulátoru má nejlepší vlastnosti pro energetiku, jelikož má velkou měrnou energii (150 Wh.kg^{-1}) a dosahuje účinnosti kolem 90 %. Životnost těchto akumulátorů se odhaduje na cca 15 let i přes velký počet cyklů nabíjení – vybíjení [11].

Hlavní nevýhodou NaS akumulátoru je pracovní teplota, která se pohybuje kolem 300°C . Při této teplotě jsou sodík i síra v kapalném stavu. Tento typ akumulátoru je nainstalován v akumulační stanici v Presidio USA, která je při výpadku elektřiny schopna dodávat 4 MW po dobu 8 hodin. Další zařízení o výkonu 1 MW a s kapacitou 7,2 MWh je nainstalováno například v Japonsku, kde vyrovnává zatížení sítě a zlepšuje tak její stabilitu [12]. Schéma NaS akumulátoru je znázorněno na obr. 4 [13].

3.3.5 Zn-Br akumulátory

Na rozdíl od ostatních akumulátorů má tento typ akumulátoru oddělené elektrolyty, v nichž je akumulována energie. Během nabíjení je čerpán roztok bromidu zinečnatého do prostoru mezi elektrodami. Na kladné elektrodě dochází k vylučování kapalného brómu, který je spolu s přísadami pro zlepšení jeho rozpustnosti čerpán do druhé nádrže.

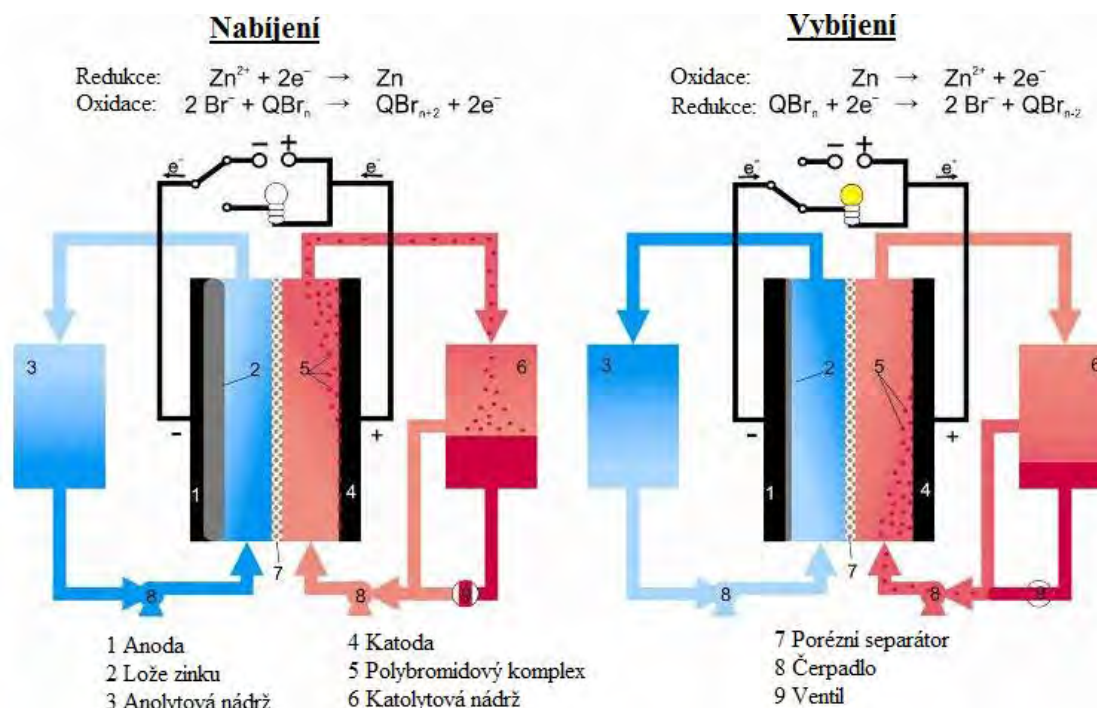


Obr. 4 Schéma NaS akumulátoru [13]

Fig. 4 Schema of NaS accumulator [13]

Na záporné elektrodě se vylučuje kovový zinek. Při vybíjení je roztok čerpán z druhé nádrže do první, kde na elektrodách reaguje s kovovým zinkem. Zde vzniká bromid zinečnatý a elektrický proud [14]. Schéma Zn-Br akumulátoru je znázorněno na obr. 5 [15].

Napětí na jednom článku je přibližně 1,7 V. Velkou výhodou těchto akumulátorů je jejich možnost úplného vybití bez poškození s velkým počtem cyklů. Nevýhodou tohoto typu akumulátoru je jeho energetická hustota, která není příliš vysoká. Zmíněnou nevýhodu ostatně převažuje jeho nízká pořizovací cena [14].



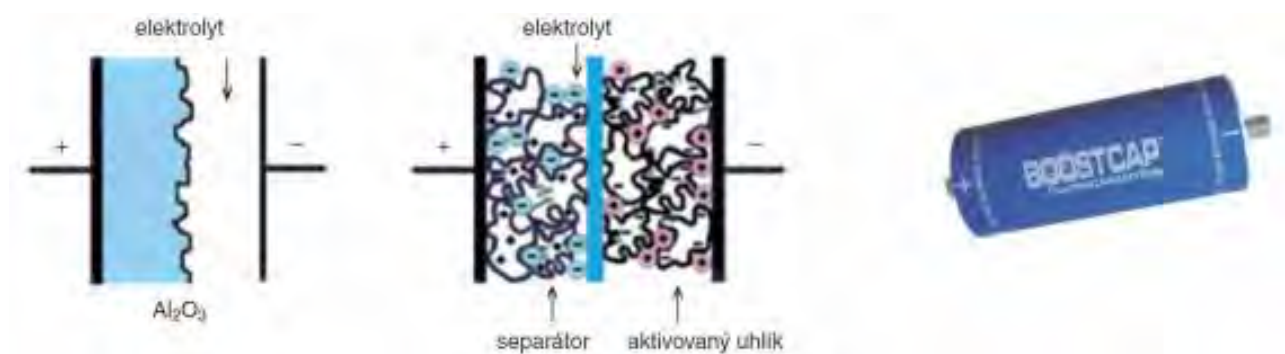
Obr. 5 Schéma Zn-Br akumulátoru [15]

Fig. 5 Schema of Zn-Br accumulator [15]

3.4. Superkondenzátor

Princip superkondenzátoru je obdobný jako u elektrochemických článků s tím rozdílem, že u tohoto akumulátoru není elektrický náboj uchováván chemicky, ale fyzikálně, tedy elektrostatickou silou na povrchu elektrod. Elektrody jsou vyrobeny ze speciálního materiálu, který vyniká velkou plošnou hustotou. Jedná se práškový

uhlík, který je nanesený na hliníkové fólii. Prostor elektrod je vyplněn tekutým elektrolytem a elektrody jsou od sebe odděleny polypropylenovou fólií. Napětí jednoho článku se pohybuje okolo 2,5 V. U tohoto zařízení je možné akumulovat energii s vyšším napětím, a to sériovým zapojením článků. Velkou výhodou je vysoká účinnost akumulace - až 95 %. Nevýhodou je poměrně vysoká cena [16]. Schéma superkondenzátoru je znázorněno na obr. 6 [17].

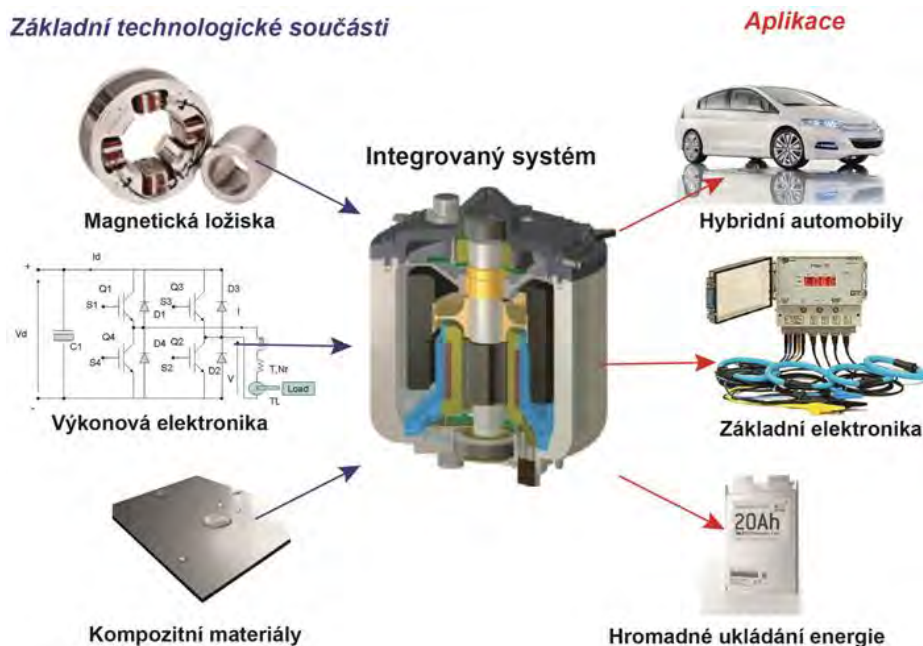


Obr. 6 Schéma vnitřního uspořádání a modul superkondenzátoru [17]
Fig. 6 Schema of internal arrangement and modul of supercapacitor [17]

3.5. Setrvačníky

Setrvačníky fungují na principu uchování kinetické energie. Kinetická energie se získává pomocí elektrického příkonu, kterým se roztáčí rotor. Při ukládání elektrické energie je setrvačnick zrychlován elektrickým motorem. Elektrická energie je zpět získávána z generátoru, který je poháněn setrvačnickem. Moderní setrvačníky jsou

vyráběny z uhlíkových kompozitů, které jsou lehké a rotor tak dosáhne větší rychlosti. Setrvačníky dělíme na dva typy. První pracuje při otáčkách do 8 000 min⁻¹. Druhý typ setrvačnicku je podstatně lehčí a pracuje při otáčkách až 100 000 min⁻¹. Setrvačníky se vyznačují vysokým výkonem, nízkou energií a velmi krátkou náběhovou prodlevou. Účinnost se pohybuje v rozmezí 90 – 95 %. Na obr. 7 je znázorněno využití setrvačnicku [18].



Obr. 7 Využití setrvačnicku [18]
Fig. 7 Use of flywheel [18]

3.6. Supravodivé prstence

Jedná se o akumulaci energie do magnetického pole, kde se nejprve musí střídavý proud z rozvodné sítě přeměnit na stejnosměrný proud a následně je přiváděn do supravodivé cívky. Cívka musí být zkonstruována ze supravodivého materiálu, který je odolný pro velké proudy a musí být tepelně izolována [19]. Při čerpání energie z cívky je proces opačný, kdy stejnosměrný proud z cívky je přes výkonový střídač převeden do sítě. Hlavní výhodou je možnost ve velmi rychlém čase přecházet ze stavu akumulace do stavu čerpání naakumulované energie. Účinnost tohoto zařízení se pohybuje okolo 95 %.

4. Závěr

Aby bylo možné konvenční zdroje elektrické energie nahrazovat obnovitelnými zdroji energie, je třeba do sítě zařadit systémy pro akumulaci elektrické energie. Nevýhodou konvenčních zdrojů elektrické energie, jako jsou elektrárny na fosilní paliva či jaderné elektrárny, je jejich dlouhý nájezd na plný výkon, který se pohybuje v rozmezí dnů až týdnů. Tato nevýhoda může mít za následek výpadky dodávek elektrické energie. Řešením této situace je akumulace elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie. V současné době existuje mnoho způsobů akumulace elektrické energie. V praxi se nejčastěji využívají přečerpávací vodní elektrárny, technologie pro akumulaci stlačeného vzduchu, elektrochemické články, setrvačníky, superkondenzátory či supravodivé prstence. V tab. 1 jsou znázorněny jednotlivé technologie s jejich účinnostmi [20]. Z tabulky vyplývá, že nejvyšší účinnost akumulace elektrické energie mají superkondenzátory a supravodivé prstence. Lze předpokládat, že se v budoucnu budou tyto technologie dále zdokonalovat.

Tab. 1 Účinnosti jednotlivých akumulačních systémů

Tab. 1 Efficiency of individual storage systems

Systém	Účinnost akumulace elektrické energie[%]
Přečerpávací vodní elektrárny (PVE)	50 – 85
Stlačený vzduch (CAES)	27 – 70
Elektrochemické články	75 – 95
Superkondenzátory	95
Setrvačníky	90 – 95
Supravodivé prstence	95
Power-to-Gas: vodík*	20 – 35
Power-to-Gas: methan*	15 – 20

* elektřina → plyn → elektřina + teplo (plynová turbína)

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou TAČR (projekt TH02020767 Methanizace oxidu uhličitého v bioplynu) a IGA VŠCHT (A2_FTOP_2017_027). Autoři příspěvku děkují TAČR a IGA VŠCHT za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.

Literatura

1. <http://www.ceps.cz/CZE/Data/Vsechna-data/Stranky/odhad-vyroby-obnovitelnych-zdroju.aspx> (staženo 19. prosince 2016)
2. Wallbrecht J.: International Gas Union Tirenium 2003-2006-Working Committee 2: Underground Gas Storage, Amsterdam, 2006.
3. Jentsch M., Trost T., Sterner M.: Optimal use of Power-to-Gas energy storage systems in an 85 % renewable energy scenario; Energy Procedia 46, 2014, 254-261.
4. Schaaf T., Grünig J., Schuster M.R., Rothenfluh T., Orth A.: Methanation of CO₂-storage of renewable energy in a gas distribution system; Energy, Sustainability and Society 4, 2014.
5. <http://oenergetice.cz> (staženo 7. února 2017)
6. www.tretipol.cz (staženo 6. prosince 2016)
7. <http://oze.tzb-info.cz> (staženo 8. února 2017)
8. <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/42869.pdf> (staženo 3. března 2017)
9. Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.M.: Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, Nature Materials 11, 2011, 19-29.
10. Skowroński J.M., Osińska M.: Chemical leaching nickel from spent nickel-cadmium batteries; Przemysł Chemiczny 87, 2008, 48-51.
11. Ferreira H.L., Garde R., Fulli G., Kling W., Lopes J.P.: Characterisation of electrical energy storage technologies; Energy 53, 2013, 288-298.
12. Subburaj A.S., Pushpakaran B.N., Bayne S.B.: Overview of grid connected renewable energy based battery projects in USA; Renewable and Sustainable Energy Reviews 45, 2015, 219-234.
13. www.nazeleno.cz (staženo 13. února 2017)
14. Jeon J.D., Yang H.S., Shim J., Kim H.S., Yang J.H.: Dual function of quaternary ammonium in Zn/Br redox flow battery: Capturing the bromine and lowering the charge transfer resistance; Electrochimica Acta 127, 2014, 397-402.
15. innovationflow.blogspot.cz (staženo 13. února 2017)
16. Miller J.R., Simon P.: Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation; Interface 17, 2008, 31-32.
17. Mareš J., Libra M., Poulek V.: Akumulace elektrické energie; Elektro 2, 2011, 6-10.
18. Casey T.: Oil-Free Magnetic „Lubrication“ Dives New Flywheel Energy Storage Systems; Clean Technica, 2010.
19. Gurtovoi V.L., Nikulov A.V.: Energy of magnetic moment of superconducting current in magnetic field; Physica C: Superconductivity and its Applications 516, 2015, 50-54.
20. Fraunhofer – Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes, 2011, 18.

Summary

*Veronika Šnajdrová, Tomáš Hlinčík, Karel Cíahotný
University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, snajdrov@vscht.cz*

Efficiency of systems for storage of electricity from renewable sources

This article focuses on the principles and efficiency of individual storage systems for electricity produced from renewable sources. Electricity storage systems are important means of ensuring constant electricity supply to the power grid. A variety of electricity accumulation systems are used in practical applications. In this work the most commonly used technologies are described.

Use of electricity from renewable energy sources for the production of synthetic natural gas

Veronika Šnajdrová, Tomáš Hlinčík, Karel Ciahotný

*Department of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology,
Prague*

Introduction

In recent year in order to reduce dependence on conventional energy sources and reduce carbon dioxide emissions, there is an effort to develop renewable energy sources. Among conventional energy sources belong mainly thermal and coal power plants and among renewable energy sources belong mainly solar, water and wind power plants. The main disadvantage of electricity from renewable energy sources is its unstable production, which depends on the current weather conditions and therefore it can never be accurately predicted. Due to the unstable nature of energy production from renewable sources either a lack or in the opposite case overproduction of energy may be experienced. In Fig. 1 annual electricity production and fluctuations in electricity generation from photovoltaic and wind power plants in the Czech Republic during the year 2015 is shown [1]. In order to replace conventional energy sources in the power supply should be included systems for storing electrical energy from renewable sources. Another option is storing electrical energy by converting it in to chemical energy for instance in the form of hydrogen or methane. Production of chemical energy from excess electrical energy is known as the concept „Power-to-Gas“.

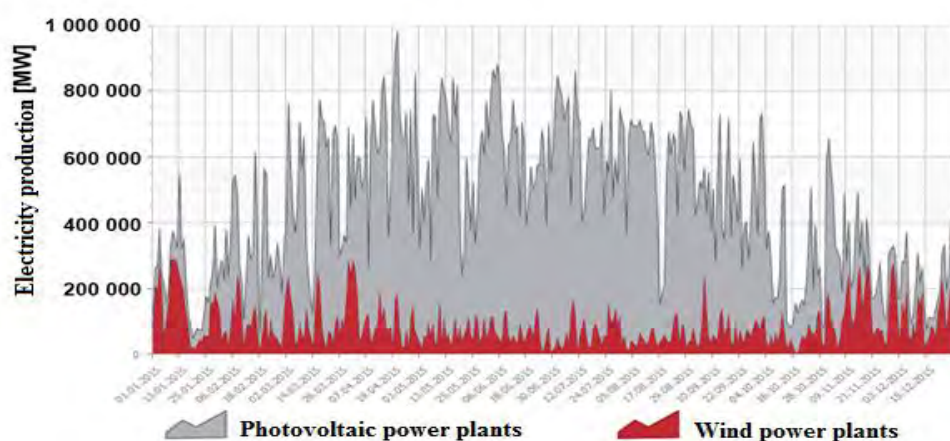


Figure 1: Yearly diagram of electricity production from renewable energy sources in the Czech Republic during the year 2015

Power-to-Gas

The concept Power-to-Gas connects the power grid to a pipeline network so that it converts excess electrical energy to chemical through a two-stage process. In the first stage hydrogen production by water electrolysis takes place. In the second stage hydrogen conversion with external sources of carbon dioxide to methane via the methanation process takes place. In Fig. 2. the individual steps of the concept Power-to-Gas are depicted.

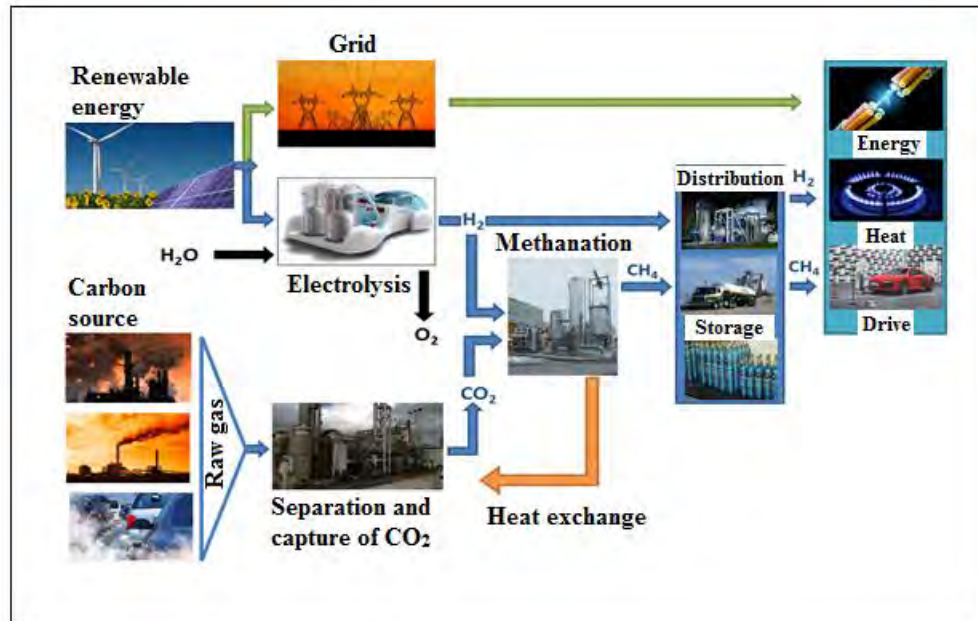
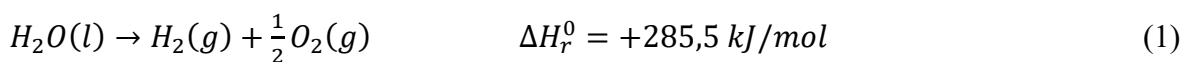


Figure 2: Scheme concept of Power-to-Gas

The conversion of electrical energy into chemical is the basis for any Power-to-Gas concept. This conversion is performed by water electrolysis. Through water electrolysis hydrogen and oxygen are produced via an electrochemical reaction (Equation 1). Water electrolysis can be divided into two steps. At the negatively charged cathode reduction reaction takes place while at the positively charged anode oxidation reaction takes place.



Between the electrodes is situated an electrolyser, which consists of the electrolyte and the membrane. Depending on the type of electrolyte electrolysis cells can be divided into three basic categories. These include alkali electrolysis with liquid alkaline electrolyte (AFC), electrolysis using polymeric membranes (PEMEC) and electrolysis using solid carbon (SOEC) [2]. In the concept Power-to-Gas most is used AEC electrolyser.

The second reactant in the methanation process is carbon dioxide. In this stage can be used various sources of carbon dioxide, such as carbon dioxide from fossil fuel power plants, biomass or from industrial processes. Obtaining carbon dioxide is already being rigorously investigated due to attempts to reduce emissions from stationary sources. A sustainable option would be the utilization of carbon dioxide from Carbon Capture and Storage (CCS) facilities [3].

The main methanation process objective in the concept Power-to-Gas is converting hydrogen and carbon dioxide or carbon monoxide to methane. In Fig. 3 a schematic overview of a Power-to-Gas chemical methanation unit is illustrated.

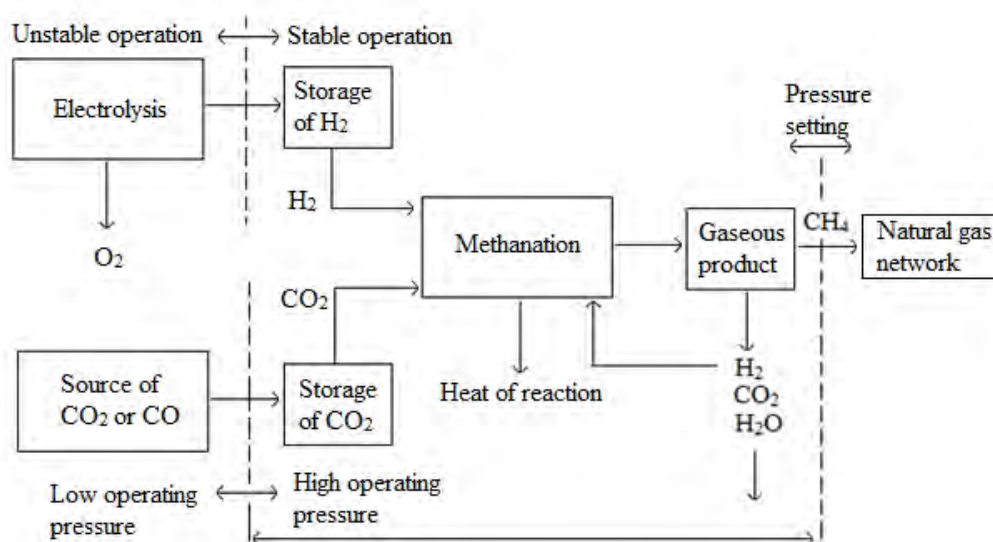


Figure 3: Scheme of Power-to-Gas methanation unit

The first final product in the concept of Power-to-Gas may be hydrogen, which is produced by water electrolysis. Hydrogen may be subsequently either stored in cylinders or with natural gas within the gas storage infrastructure. Hydrogen can also be converted back to electrical energy through combustion, or can be used as a fuel for motor vehicles [3].

The second possible product in the concept of Power-to-Gas is methan, which is produced from methanation. The produced methan is referred to as synthetic natural gas (SNG). The main advantage of SNG as the final product in the concept of Power-to-Gas is its unlimited applicability in gas infrastructure, as it intersects the electric and gas grid networks. Furthermore, SNG can be used as fuel for motor vehicles, raw materials for manufacturing industry or for heating. The physical and chemical properties of SNG and natural gas are so similar that there is no need for any technical adjustments [4].

Conclusions

The main idea of the concept Power-to-Gas is to create a system of electricity accumulation from renewable energy sources. In Europe, the concept is used more widely in Germany, where in 2013 was built the first device Thüga Power-to-Gas in Frankfurt am Main. The first produced hydrogen was injected into the natural gas distribution system. The first major technology that produces synthetic methane for transportation has been in operation since 2013 in the German Werlte. In this technology is used carbon dioxide and excess heat obtained from a biogas plant [5].

Reference

- [1] <http://www.ceps.cz/CZE/Data/Vsechna-data/Stranky/odhad-vyroby-obnovitelnych-zdroju.aspx> (is withdrawn 24. February 2016)
- [2] Mergel, J.; Carmo, M.; Fritz, D. Status on technologies for hydrogen production by water electrolysis. Transition to renewable energy systems. *WILEY-VCH* **2013**.
- [3] Sterner, M. Bioenergy and renewable power methane in integrated 100 % renewable energy systems. *Dissertation Universität Kassel* **2009**.
- [4] Ausfelder, F.; Bazzanella, A. Verwertung und Speicherung von CO₂. *Dechema Frankfurt/Main* **2008**.
- [5] Audi opens power-to-gas facility in Werlte/Emsland; e-gas from water, green electricity and CO₂, 2015. Green Car Congress. <http://www.greencarcongress.com/2013/06/audi-20130625.html> (is withdrawn 23. October 2015).