

VLIV NÍZKÉHO TLAKU NA KATALYTICKOU METHANIZACI PŘI POUŽITÍ NIKLOVÉHO KATALYZÁTORU

Kateřina Vondráková, Veronika Šnajdrová, Veronika Kyselová, Tomáš Hlinčík*

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

S rostoucí koncentrací oxidu uhličitého v atmosféře se v posledních letech objevuje snaha o jeho využití v technologických procesech CCS (Carbon, Capture and Storage) a zejména CCU (Carbon, Capture and Utilization). Jednou z technologií CCU je i proces katalytické methanizace oxidu uhličitého a vodíku. Při tomto procesu se využívá vodík, který může být vyrobený z přebytků elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie (sluneční nebo větrné) s nestálou produkcí. Produktem katalytické methanizace je syntetický zemní plyn, který obsahuje zejména methan. Tento plyn je stejně energeticky využitelný jako zemní plyn získaný těžbou. Příspěvek přináší výsledky výzkumu v oblasti testování niklového katalyzátoru ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) s různým hmotnostním zlomkem niklu. Methanizační reakce byly prováděny při teplotách do 450 °C a přetlaku 0,5 MPa v průtočném reaktoru za použití stechiometrické směsi vodíku a oxidu uhličitého. V průběhu methanizace byla sledována katalytická aktivita, konverze vodíku a oxidu uhličitého a selektivita na methan.

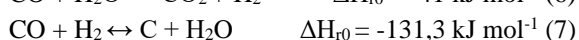
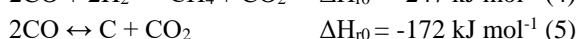
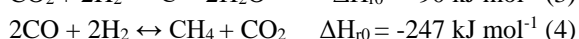
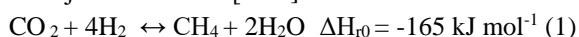
Klíčová slova: Methanizace, niklové katalyzátory, CCU

Došlo 13. 2. 2020, přijato 23. 03. 2020

1. Úvod

Proces methanizace byl poprvé popsán roku 1902 skupinou vědců vedenou francouzským chemikem Paullem Sabatierem. Práce se zabývala zkoumáním mechanismu přímé hydrogenace oxidu uhličitého (reakce 1) za použití heterogenních katalyzátorů na bázi železa, mědi a niklu [1].

Souběžně s methanizační reakcí (reakce 1) probíhá celá řada vedlejších exotermních reakcí. Výčet některých z nich je uveden níže (reakce 1 - 8). Všechny probíhající reakce jsou exotermní [1 - 2].

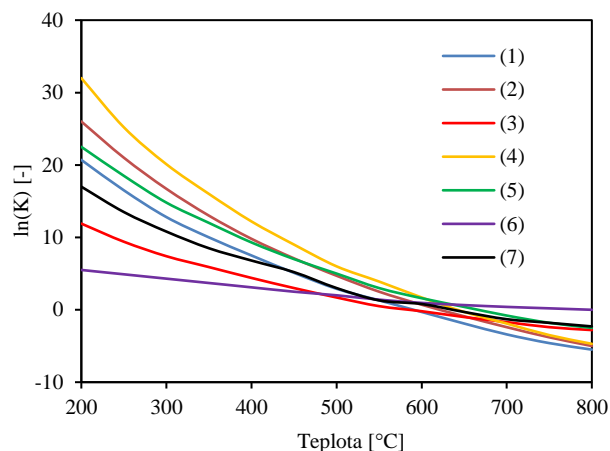


Míra konverze a selektivity na methan je ovlivněna zejména použitou teplotou, přetlakem a použitým katalyzátorem. Methanizační reakce obvykle probíhá za teplot 200 až 550 °C v závislosti na teplotní odolnosti katalyzátoru a s ohledem na konverzi, neboť se zvyšující se teplotou klesá. Hydrogenační katalytická methanizace byla zkoumána v širokém intervalu tlaků pohybující se od atmosférického tlaku, po přetlak 10 MPa [3, 4].

Z Le Chatelierova principu vyplývá, že optimální podmínky pro dosažení nejvyšší konverze oxidu uhličitého jsou vysoký tlak a nízká teplota. Průběh reakcí (1 - 7) je výrazně závislý na vlivu Le Chatelierova principu [5]. Jeho působení si lze vysvětlit na základní methanizační reakci (1). Při této reakci je molární množství plynných reaktantů vyšší než produktů. Z toho vyplývá, že zvýšením přetlaku posuneme rovnováhu methanizační

reakce směrem k produktům a zvýšením teploty k reaktantům. U dalších reakcí probíhající při katalytické methanizační reakci lze tento princip také pozorovat [5, 6].

Na obrázku 1 jsou znázorněny logaritmy rovnovážných konstant vybraných reakcí probíhající při methanizační katalytické redukci oxidu uhličitého. Z obrázku 1 je patrné, že nejvyšší rovnovážnou konstantu za přetlaku 1 bar má reakce oxidu uhelnatého s vodíkem za vzniku methanu a oxidu uhličitého (reakce 4), následně reakce oxidu uhelnatého s vodíkem za vzniku methanu a vody (reakce 2). Z toho lze předpokládat, že výstupní plyn za nízké teploty a přetlaku bude obsahovat pouze zanedbatelné množství oxidu uhelnatého. Naopak nejnižší hodnotu rovnovážné konstanty má reakce oxidu uhelnatého s vodou za vzniku oxidu uhličitého s vodíkem (reakce 6) [1, 6].

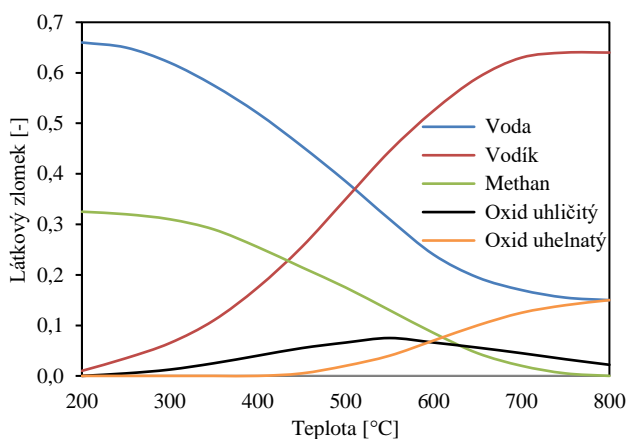


Obr. 1 Závislost logaritmu rovnovážných konstant na teplotě methanizační reakce (1) až (7) [1]

Fig. 1 Dependence of logarithm of equilibrium constants on temperature of methanation reaction [1]

Naopak při teplotě přesahující 500 °C se pořadí rovnovážných konstant výrazně mění. V případě využití některých katalyzátorů je využití vysoké teploty nevhodné, neboť většina deaktivčních mechanismů probíhá lépe právě za vyšší teploty. Jedná se například o sintraci nebo zauhlikování.

Na obrázku 2 je znázorněno složení výstupního plynu v závislosti na teplotě při atmosférickém tlaku a použití stechiometrické směsi vodíku s oxidem uhličitým 4:1 dle termodynamického matematického modelu vycházejícího z Gibbsovy energie pro jednotlivé reakce. Je z něj patrné, že methanizační reakce by měla nejlépe probíhat za nízkých teplot (200 °C), neboť za těchto podmínek reakce probíhá velmi selektivně. Těchto hodnot se však v praxi nedosahuje, protože je třeba překonat vysokou kinetickou bariéru reakčních procesů, a proto k nastartování methanizační reakce dochází až při vyšších teplotách (aktivační energie 66 kJ mol⁻¹) [7].



Obr. 2 Složení produktů methanizace oxidu uhličitého v rovnovážném stavu [7]

Fig. 2 Equilibrium composition of a product of carbon dioxide methanation [7]

Pro methanizační reakci se s výhodou používají heterogenní nosičové katalyzátory, ty jsou využívány z důvodu vyšší mechanické odolnosti. Katalyzátory pro hydrogenační katalytickou methanizační reakci se většinou skládají z aktivního kovu a nosiče. Pro methanizační reakci je možné využít široké spektrum jak ušlechtilých, tak přechodných kovů. Katalytická aktivita katalyzátorů je v pořadí Ru > Fe > Ni > Co > Mo a selektivity na methan Ni > Co > Fe > Ru [8, 9].

Pro katalytickou methanizaci jsou nejvíce zkoumanými a využívanými katalyzátory na bázi niklu. Hlavním důvodem využití katalyzátorů na bázi niklu je jejich výrazně nižší cena, než je tomu u aktivnějších kovů, jako je ruthenium. Jejich další výhodou je dosažení vysoké konverze (téměř 100%) a vysoké selektivity na methan (90 - 100 %). Pro dosažení těchto výsledků je třeba využít nosič s vysokým specifickým povrchem. Mezi nevýhody katalyzátorů na bázi niklu patří jejich náchylnost k deaktivaci. Zejména pokud se jedná o deaktivaci sírnými sloučeninami, zanesení uhlíkem a sintraci [10].

Katalyzátory na bázi niklu jsou často nanášeny na oxidické nosiče s vysokým specifickým povrchem, jako například γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂. Volba nosiče závisí zejména na finanční dostupnosti materiálu a na schopnosti nosiče podporovat katalyticky aktivní látku. Nejvíce komerčně využívaný nosič pro heterogenní katalýzu je γ -Al₂O₃ s ohledem na její vlastnosti a cenu [11]. Oxid hlinitý je jedním z nejčastěji využívaných nosičů pro heterogenní katalýzu. Jeho prekurzor je oxohydroxid hlinitý - böhmit (AlO(OH)) získávaný z bauxitu. Böhmit je kalcinací snadno modifikovatelný na Al₂O₃ o různých modifikacích v závislosti na teplotě kalcinace. Jedná se konkrétně o γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃. Z těchto modifikací je jako nosič nejčastěji využívána γ -Al₂O₃, protože má vysoký měrný povrch a její výroba je nejméně nákladná. Jedná se o modifikaci, která vzniká kalcinací při teplotě 500 °C [12, 13].

2. Experimentální část

2.1. Příprava a vlastnosti katalyzátoru

Katalyzátor byl připraven impregnační metodou s použitím γ -Al₂O₃, která byla připravena kalcinací AlO(OH) při teplotě 500 °C. Použitým impregnačním roztokem byl 20% vodný roztok dusičnanu nikelnatého. Ten byl před začátkem impregnačního procesu zahřátý na 65 °C. Při této teplotě byly do roztoku vloženy peletky nosiče nebo katalyzátoru z předchozí impregnace, a udržovány po dobu dvou hodin. Po vyjmutí byly peletky vysušeny a následně kalcinovány v muflové peci při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin [7]. Na obrázku 3 jsou zobrazeny peletky katalyzátoru po první impregnační.

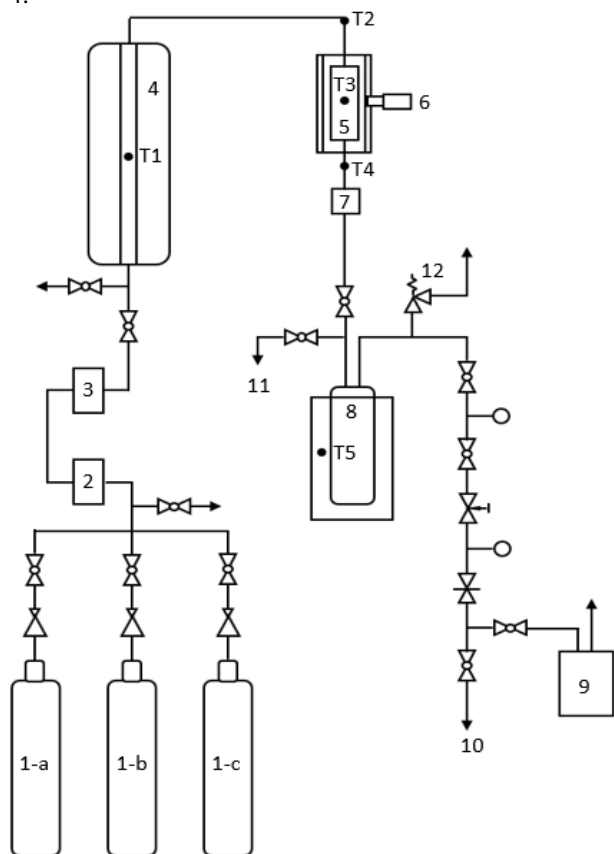


Obr. 3 Peletky katalyzátoru po první impregnační
Fig. 3 Pellets of the catalyst after the first impregnation

Pro analýzu vlastností katalyzátoru byla použita metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) a povrchové analýzy (stanovení měrného povrchu). XRF sloužila k vyhodnocení hmotnostního zlomku aktivního kovu na katalyzátoru. Stanovení měrného povrchu bylo založeno na adsorpci dusíku na povrch katalyzátoru. Následně byl měrný povrch vypočten pomocí metody BET. Součástí měření byl i výpočet distribuce pórů a jejich celkového objemu [15].

2.2. Průběh experimentu

Měření katalytické aktivity byla provedena v experimentální aparatuře. Methanizační reakce probíhala v náplňovém průtočném trubkovém reaktoru. Rozměry reaktoru byly 15 x 3 cm se stěnou o tloušťce 0,4 cm, objem reaktoru byl 106 ml. Reaktor byl pro každé měření naplněn 50 g připraveného katalyzátoru. Výška katalytického lože se s každou impregnací snižovala, neboť narůstala váha jednotlivých peletek ve tvaru dutých válečků, a pohybovala se v rozmezí od 10 do 13 cm. Schéma experimentální aparatury je uvedeno na obrázku 4.



Obr. 4 Schéma experimentální aparatury
Fig. 4 Schema of experimental apparatus

1 - Tlakové láhve (a – dusík, b – vodík, c- modelový plyn); 2 – regulátor tlaku; 3 – průtokoměr; 4 – předehřev; 5 – reaktor; 6 – ohřev/chlazení reaktoru; 7 – chladič; 8 – kondenzátor; 9 – membránový plynoměr; 10 – odběr vzorku; 11 – kondenzát; 12 – bezpečnostní ventil;
T1-T5 - teplotní čidla

1 – Gas cylinders (a – nitrogen, b – hydrogen, c- model gas); 2 – pressure regulator; 3 – flowmeter; 4 – preheater; 5 – reactor; 6 – reactor heating/cooling; 7 – cooler; 8 – water condenser; 9 – diaphragm gas meter; 10 – gas sampling; 11 – condensate; 12 – safety valve; T1-T5 – temperature sensors

Redukce katalyzátoru byla provedena v utěsněném, zaizolovaném reaktoru. Pro redukci oxidu nikelnatého na kovový nikl byl použit vodík. Vedlejším produktem

reakce byla voda, která byla z reaktoru odvedena do kondenzátoru. Průtok vodíku byl nastaven na 5 l min^{-1} ($15 \text{ }^\circ\text{C}$; 101 325 Pa). Aktivace probíhala tři hodiny při teplotě $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

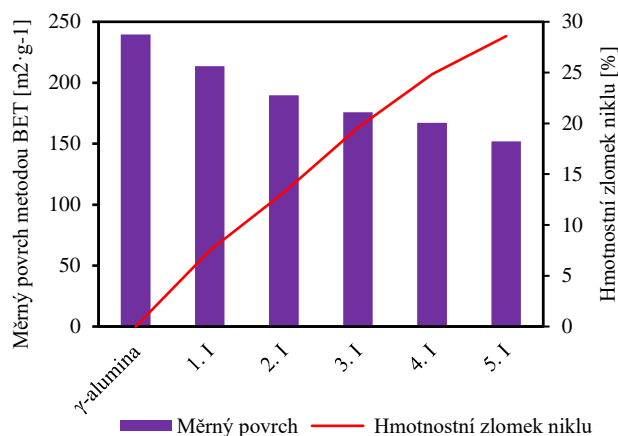
Před spuštěním methanizační reakce byl reaktor vyhřátý v proudu dusíku a následně byla do reaktoru vpuštěna reakční směs. Reakční směs byla složena z vodíku a oxidu uhličitého o stechiometrickém poměru (mol. zlomek vodíku byl 80 %, oxidu uhličitého 20 %). Přetlak v aparatuře byl po celou dobu udržován na hodnotě $0,5 \text{ MPa}$. Průběh methanizační reakce byl měřen při teplotách do $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Průtok reakčního plynu byl udržován na hodnotě 5 l.min^{-1} ($15 \text{ }^\circ\text{C}$; 101 325 Pa), který při naplněném reaktoru katalyzátoru odpovídá hodnotě hodinové prostorové rychlosti plynu (tzv. GHSV – Gas Hourly Space velocity) v reaktoru 2830 h^{-1} .

Složení výstupních plynů bylo sledováno pomocí odběru ze vzorkovací tratě, která byla řazena za reaktorem a kondenzátorem. K analýze výstupního plynu byl použit analyzátor s infračerveným čidlem.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Příprava a vlastnosti katalyzátoru

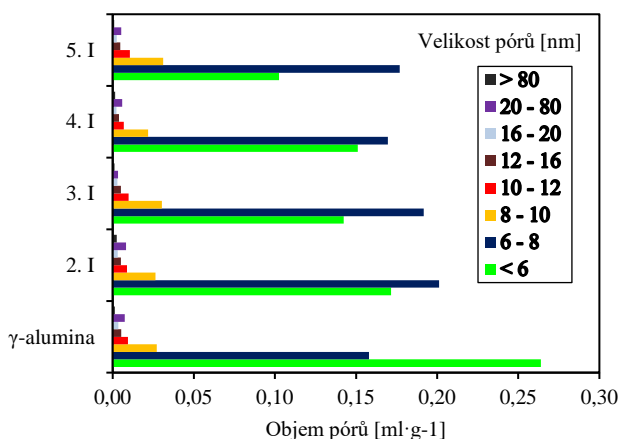
Základní parametry připravených katalyzátorů jsou znázorněny na obrázku 5. Z obrázku je patrné, že měrný povrch se s počtem impregnačních kroků snižuje na úkor narůstajícího hmotnostního zlomku niklu v katalyzátoru. Celkový objem pórů pod 6 nm se s každou impregnací snižoval z důvodu zvyšování množství nanesené katalyticky aktivní látky uvnitř pórů.



Obr. 5 Závislost počtu impregnačních na hmotnostním zlomku niklu a na měrném povrchu katalyzátoru

Fig. 5 Dependence of the specific surface area and weight fraction of nickel of the catalysts on the number of impregnations

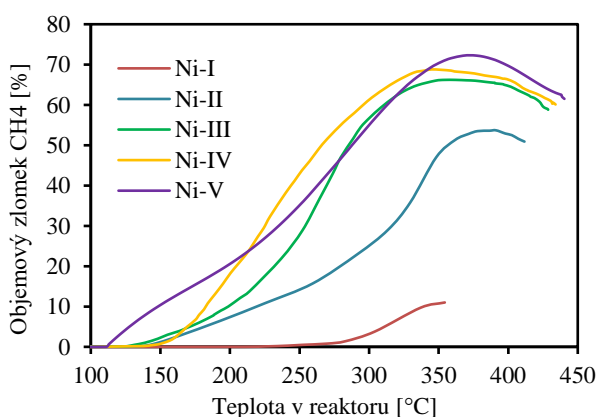
Na obr. 6 je znázorněno zastoupení jednotlivých pórů na nosiči a připravených katalyzátorech. Je z něj patrné, že na nosiči je nejvyšší zastoupení mikro a mezopórů. Jejich vysoké zastoupení si zachovávají i připravené katalyzátory. Celkový objem pórů pod 6 nm se s každou impregnací snižuje z důvodu jejich zacpání katalyticky aktivní látkou.



Obr. 6 Závislost počtu impregnací na distribuci pórů
Fig. 6 Dependence of the pore distribution on the number of impregnations

3.2. Výsledky měření

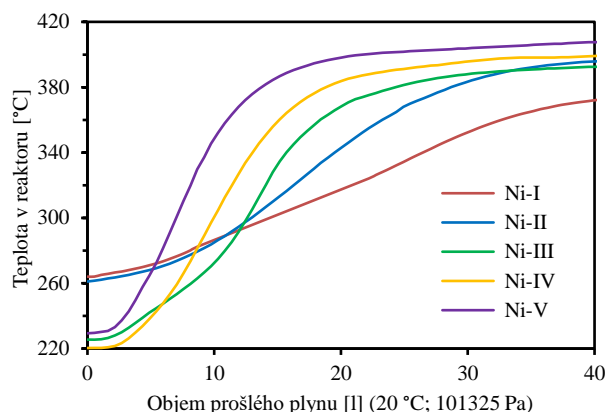
Z výsledků měření bylo prokázáno, že methanizační reakce probíhá i za nízkého tlaku, a to s dostatečnou konverzí již po druhé impregnaci nosiče roztokem dusičnanu nikelnatého. S každou další impregnací byl při měření sledován nárůst maximální aktivity katalyzátoru, nárůst byl nejmarkantnější do 3. impregnace. Poté se nárůst maximální katalytické aktivity výrazně zpomalil. Při použití katalyzátorů s větším hmotnostním zlomkem niklu bylo dosaženo výrazného nárůstu katalytické aktivity za nízkých teplot. Během měření s katalyzátorem po páté impregnaci byl sledován maximální objemový zlomek methanu 71,9 %, což při použití složení modelového plynu odpovídá 93,2% konverzi oxidu uhličitého. Na obrázku 7 je zobrazena závislost objemového zlomku methanu ve výstupním plynu na teplotě připravených katalyzátorů.



Obr. 7 Závislost objemového zlomku methanu ve výstupním plynu na teplotě připravených katalyzátorů
Fig. 7 Dependence of the molar fraction of methane on output gas on temperature for prepared catalysts

Po nastartování katalytické methanizační reakce byl sledován exotermní nárůst teploty. Ten je znázorněn

na obrázku 8. Je z něj patrné, že při spuštění methanizační reakce nastal nárůst teploty o 120 až 210 °C. Tento exotermní nárůst byl u každé další impregnace vyšší a rychlejší z důvodu nárůstu hmotnosti katalyticky aktivního kovu na připraveném katalyzátoru a tím i zvýšení množství katalyticky aktivních míst. Vznikající teplo muselo být v průběhu methanizace odváděno, aby nedošlo k přehřátí reaktoru. Případné přehřátí katalyzátoru v reaktoru by mělo za následek jeho deaktivaci tvorbou uhlíku na povrchu popř. sintrací povrchu.



Obr. 8 Nárůst teploty vlivem exotermních reakcí
Fig. 8 Temperature rise due to the effect of exothermic reactions

4. Závěr

Pro experimentální měření bylo připraveno pět katalyzátorů, které se lišily v počtu impregnací a v hmotnostním zlomku oxidu nikelnatého. U těchto katalyzátorů byla v experimentální aparatuře testována katalytická aktivita při použití modelové směsi plynů. Složení použitého plynu odpovídalo stechiometrickému poměru oxidu uhličitého a vodíku (1:4).

Z výsledků měření vyplývá, že každý impregnační krok zvyšuje konverzi oxidu uhličitého při probíhající methanizační reakci. Nejvyšší konverze bylo dosaženo při použití katalyzátoru, který byl připraven pětinasobnou impregnací. Při měření katalytické aktivity tohoto katalyzátoru bylo dosaženo více jak 93% konverze oxidu uhličitého. Přičemž hmotnostní zlomek niklu byl po páté impregnaci téměř 30 %. Plyn vzniklý methanizací na katalyzátoru po páté impregnaci při maximální katalytické aktivitě dosahoval spalného tepla okolo 30 MJ m⁻³ (0 °C; 101325 Pa). Nejvyšší katalytické aktivity katalyzátoru na bázi niklu po páté impregnaci bylo dosaženo okolo teploty 360 °C.

Na základě výsledků měření bylo prokázáno, že methanizační reakce probíhá i za nízkého tlaku (0,5 MPa) s vysokou konverzí.

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou TAČR (projekt TH02020767 Methanizace oxidu uhličitého v bioplynu).

Literatura

1. Gao J., Liu Q., Gu F., Liu b., Zhong Z., Su F.: Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.* **2015**, 29, 22759 - 22776.
2. 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.* **2014**, 4, 1-14.
3. Ross J. R. H: *Heterogeneous Catalysis.* Elsevier. **2015.** Amsterdam.
4. Sun. D, Simakov D. S.: Thermal management of a Sabatier reactor for CO₂ conversion into CH₄: Simulation-based analysis. *Journal of CO₂ Utilization.* **2017**, 21, 368-382.
5. Gruber M., Weinbrecht P., Biffar L., Harth S., Trimis D., Brabandt J., Posdziech O., Blumentritt R.: Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation - Experimental results. *Fuel Processing Technology.* **2018**, 181, 61-74.
6. Ghaib K., Nitz K., Ben-Fares F. Z.: Chemical methanation of CO₂: A Review. *ChemBioEng Rev.* **2016**, 3, 266-275.
7. 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 Adv.* **2012**, 2, 2358-2368.
8. Mills G. A., Steffegen F. W.: Catalytic methanation. *Catalysis Reviews.* **1974**, 8, 159-210.
9. Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S.: Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel.* **2016**, 166, 276-296.
10. Kuznecova I., Gusca J.: Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts. *Energy Procedia.* **2017**, 128, 255-260.
11. Zhao A., Ying W., Zhang H., Hongfang M., Fang D.: Ni/Al₂O₃ catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter. *Journal of Natural Gas Chemistry.* **2012**, 21, 170-177.
12. Ding M. Y., Tu J. Y., Wang T. J., Ma L. L., Wang Ch. G., Chen L. G.: Bio-syngas methanation towards synthetic natural gas (SNG) over highly active Al₂O₃-CeO₂ supported Ni catalyst. *Fuel Processing Technology.* **2015**, 134, 480-486.
13. Feng F., Song G., Xiao J., Shen L., Pisupati S. V.: Carbon deposition on Ni-based catalyst with TiO₂ as additive during the syngas methanation process in a fluidized bed reactor. *Fuel.* **2019**, 235, 85-91.
14. Šnajdrová V., Hlinčík T., Jílková L., Vrbová V., Čiahotný K.: Syntéza katalyzátorů pro methanizační reakci. *Paliva.* **2017**, 4, 99-104.
15. Šnajdrová V., Hlinčík T., Čiahotný K., Polák L.: Pilot unit of carbon dioxide methanation using nickel-based catalysts. *Chemical Papers.* **2018**, 72, 2339-2346.

Summary

Kateřina Vondráková, Veronika Šnajdrová, Veronika Kyselová, Tomáš Hlinčík
 University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: tomas.hlin-cik@vscht.cz

Effect of low pressure on catalytic methanization using nickel catalyst

An increasing concentration of carbon dioxide in the atmosphere is the driving force of on its utilization in different technological processes. Those processes are CCS (Carbon, Capture and Storage) and in particular in CCU (Carbon, Capture and Utilization). One of the promising CCU processes is the catalytic methanation of carbon dioxide and hydrogen. The catalytic methanation utilizes hydrogen, which can be produced using sustainable renewable energy (wind or solar) with unsteady power production. The main product of the catalytic methanation is a synthetic natural gas, consisting mainly of methane. The synthetic natural gas can be used as a substitute for natural gas in energetic applications. This paper presents results from testing of nickel catalyst (Ni/γ-Al₂O₃) with a variable mass fraction of nickel. Methanation reaction was tested at temperatures below 450 °C and gauge pressure of 0.5 MPa in a through-flow reactor, with a stoichiometric mixture of hydrogen and carbon dioxide. During experiments, catalytic activity, methane selectivity, hydrogen and carbon dioxide conversion were measured.