

KONSTRUKCE A TESTOVÁNÍ KOMBINOVANÉ ADSORPČNĚ-METHANIZAČNÍ JEDNOTKY

Marek Staf^a, Karel Ciahotný^a, Anatoli Shestak^a, Pavel Hron^a, Ondřej Hlaváček^{a,b}

^{a)} Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice,
e-mail: marek.staf@vscht.cz

^{b)} ŠKO-ENERGO, s.r.o., tř. Václava Klementa 869, 293 01 Mladá Boleslav 1

V poslední době jsou hledány možnosti částečného využití oxidu uhličitého, který je produkován spalováním fosilních paliv, biomasy, odpadů a dalších paliv. Jednu z cest představuje technologie Power-to-Gas (P2G), ve které je zachycený CO₂ přeměňován na metan s použitím vodíku vyrobeného s nefosilních zdrojů, jako je kupříkladu elektrolýza vody s využitím přebytků el. energie v distribučních sítích. Přebytky energie však v průběhu dne i kalendářního roku silně kolísají, což negativně ovlivňuje i efektivitu a finanční návratnost P2G. Článek se věnuje vývoji testovací jednotky umožňující v témže reaktoru zachycovat CO₂ ze spalín a in-situ jej konvertovat na metan, pokud je k dispozici odpovídající množství vodíku. Naopak v případě jeho nedostatku systém produkuje koncentrovaný CO₂ vhodný ke kompresi a např. geologickému ukládání. Příspěvek obsahuje podrobný popis testovací jednotky vlastní konstrukce, který velmi dobře simuluje podmínky v uvažovaném reálném provozním zařízení (na úrovni TRL 5) a zároveň je dostatečně kompaktní, aby byla jako jeden modul snadno přepravitelná k průmyslovému zdroji spalín. Byly připraveny dva adsorbenty/katalyzátory na bázi niklem modifikovaných nosičů γ -Al₂O₃ a Envisorb B⁺. Po předběžných laboratorních testech zahrnujících měření adsorpčních kapacit, strukturální stability, optimalizace dávkování pracovních médií atd. byl systém převezen do závodu Ško-Energo, s.r.o. Po instalaci a oživení jednotky a všech periférií probíhají v době publikování příspěvku intenzivní testy, které verifikují laboratorní výsledky a umožní v rámci navazujícího vývoje zvýšit úroveň technologické připravenosti na hodnotu TRL6. Již první fáze testování poskytla cenné údaje o zařízení i navržených sorbentech/katalyzátorech. Jednotka se ukázala plně funkční ve smyslu kombinace adsorpce CO₂ a jeho následné reakce na metan v rámci jednoho reaktoru. Sorbent/katalyzátor na bázi γ -Al₂O₃ vykazoval slibnou konverzi v průměrné výši 72 %. Naproti tomu materiál připravený z komerčního adsorbentu Envisorb B⁺ se s konverzí 2,8 % ukázal pro daný účel nevhodným. V rámci dalších testů bude řešeno zlepšení dosud nízké adsorpční kapacity (hmotnostně cca 0,5 %) přechodem na vyšší tlakovou hladinu.

Klíčová slova: adsorpce, katalýza, methanizace, oxid uhličitý, spaliny, pevné lože

Došlo 3. 11. 2025, přijato 22. 12. 2025

1. Úvod

Koncept Power-to-Gas (P2G) je v posledních letech předmětem intenzivního výzkumu a vývoje, což je patrné i z několika stovek prací publikovaných v mezinárodních odborných časopisech v letech 2020 – 25. Základní myšlenku P2G lze popsat v šesti krocích, jak uvádějí např. Daniarta a kol., Straka, nebo Ozturk a Dincer [1–3].

1. Obnovitelné zdroje (zejm. větrné a fotovoltaické) vykazují více či méně pravidelné fluktuace v produkci elektrické energie.
2. V době jejího přebytku je energie využívána k výrobě plynného paliva, především H₂ nebo CH₄.
3. Vodík je vyráběn elektrolýzou vody za použití především alkalické elektrolýzy, elektrolýzy s pevným polymerním elektrolytem, elektrolýzy s protonovou výměnnou membránou, a elektrolýzou s pevným oxidem (zejm. zirkoničtým).
4. Z více důvodů, zejm. lepší dlouhodobé skladovatelnosti, existence distribučních sítí aj., je jako koncový produkt preferován CH₄. V rámci P2G je uvažována buď methanizace reakcí CO₂, příp. CO s výše uvedeným H₂ nebo elektromethanogeneze z CO₂ a H₂O v bioelektrochemických systémech, které popisuje např. Pandit a kol. [4].

5. Methanizace je proveditelná dvěma způsoby, a to chemickou katalyzovanou reakcí, nebo biologicky s využitím bakterií jako *Methanococcus maripaludis*, *Methanothermobacter marburgensis* aj, jak popisují např. Chatzis a kol., Xue a kol. [5, 6] a jiní.

6. Oxid uhličitý pro methanizaci může být získáván ze spalín z biomasy či fosilních paliv, nebo odpadních průmyslových plynů relativně širokou škálou separačních metod, jež jsou zevrubně diskutovány v přehledových studiích, které publikovali např. Agyekum a kol., nebo Bose a kol. [7, 8].

P2G není v současné době rozvinutý do plně komerční podoby. Existují však pilotní projekty a demonstrátory. Jako příklad pilotní jednotky, kdy je pouze vyráběn vodík bez jeho následného převedení na CH₄ je německý projekt „Thüga Power-to-Gas“ ve Frankfurtu. Zařízení o instalovaném výkonu 320 kW produkuje cca 60 m³·h⁻¹ vodíku za použití elektrolýzéry s protonovou výměnnou membránou [9]. Systém „move-MEGA“ navržený švýcarskou firmou Empa je příkladem jednoho z demonstrátorů komplexního cyklu včetně methanizace. CO₂ je získáván metodou přímého zachytu ze vzduchu (Direct-Air-Capture). Produkovaný metan má hrát roli obnovitelného a skladovatelného nosiče energie, který

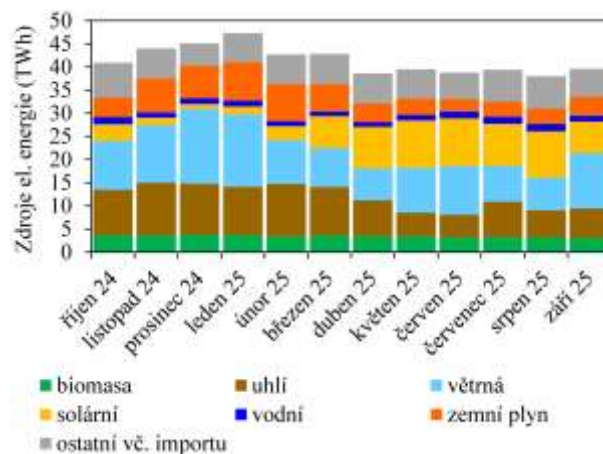
bude v době potřeby pyrolyzován na vodík a pevný uhlík [10]. Patrně nejbližší reálnému průmyslovému podniku má německý pilotní projekt „WindGas Falkenhagen“ společnosti Uniper. Zařízení o instalovaném výkonu 2 MW vyrábí $360 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ vodíku z větrné energie. H_2 je určený buď k přímému vtláčení do plynové distribuční sítě, nebo je převáděn do methanizační jednotky s kapacitou $57 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ methanu [11]. Další podobné projekty uvádějí ve svých pracích Bailera a kol., nebo Thema a kol. [12, 13].

Následující text se zaměří pouze na linii P2G pracující s chemickou methanizací CO_2 získaného adsorpčními technikami. Kromě otázek konstrukce jednotlivých součástí technologie a procesních parametrů se v současné době řeší nalezení optimálních adsorbentů a vývoj methanizačních katalyzátorů.

U adsorbentů jsou rozhodujícími parametry jeho kapacita, sorpčně-desorpční kinetika, provozní životnost, mechanická a chemická odolnost a selektivita pro CO_2 a v neposlední řadě i cena. Vyhovět všem těmto požadavkům dohromady je velmi obtížné, a proto výzkum a vývoj stále pokračuje. Ohledně adsorpční kapacity je možné konstatovat, že je možné nalézt anorganické i uhlíkaté adsorbenty, které i bez sofistikované chemické modifikace nabízejí hodnoty přesahující 10 % hmotnosti sorbentu. To lze dokumentovat následujícími příklady pro parciální tlak CO_2 100 kPa a teplotu 20 °C. Pro alkalicky modifikované molekulové síto 13X byla publikována kapacita $0,214 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ [14], pro zeolit 4A $0,144 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ [15], pro NaY zeolit $0,179 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ [16], nebo pro čistý přírodní erionit $0,123 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ [17]. I v případě levnějších alternativ je možné najít slibné hodnoty, jako např. $0,056 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ v případě diethanolaminem dopované γ -aluminy [18], nebo $0,062 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ u aminy impregnované siliky [19].

Konverze CO_2 a selektivita methanizační reakce závisí na poměru H_2/CO_2 , tlaku, teplotě a použitím katalyzátoru. Selektivita je velmi důležitá, aby se potlačil vznik nežádoucích vedlejších produktů, jako je CO a pevný uhlík. V případě methanizačních katalyzátorů se vývoj soustředí na docílení maximální aktivity a selektivity při co nejnižší procesní teplotě a nejdélejší životnosti katalyzátoru. Byl jich navržen již velký počet, ale vyhovět všem požadavkům je dosud obtížné. Obecně lze uvést, že většina katalyzátorů je na bázi kovové aktivní složky dispergované na oxidickém nosiči tvořeném Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, nebo na nosiči ze SiC [20, 21]. Minoritu představují katalyzátory jiného složení, jako např. katalyzátory na bázi hydrotalcitů [22]. Velmi přibližně platí následující pořadí aktivity kovových aktivních složek: $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$. Naproti tomu CH_4 selektivita má pořadí toto: $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru}$ [21]. Nejrozšířenějším kompromisem jsou katalyzátory niklové, protože kombinují dobrou aktivitu i selektivitu. Nicméně, relativně vysoká aktivační energie u nich vyžaduje práci při vyšší teplotě, což negativně působí na jejich životnost [20, 21, 23, 24]. Některé studie proto upřednostňují katalyzátory rhodiové [25].

Už byla zmíněna fluktuace přebytků energie z obnovitelných zdrojů. Ta je na jedné straně důvodem, proč se koncepce P2G vyvíjí, ale na straně druhé zhoršuje její ekonomiku. Nejsou-li přebytky elektřiny, nevyplatí se elektrolyticky produkovat H_2 a methanizační linka je odstavována. Obr. 1 dokumentuje tyto výkyvy na příkladu Německa, jehož hospodářství je silně orientované na obnovitelné zdroje energie.



Obr. 1 Změny v energetickém mixu v Německu od října 2024 do září 2025 [26]

Fig. 1 Changes in the energy mix in Germany from October 2024 to September 2025 [26]

Na řešitelském pracovišti proto vznikla myšlenka realizovat variabilní systém, který při přebytku el. energie vyrábí CH_4 , zatímco v době jejího nedostatku pouze separuje CO_2 , který lze snadno skladovat. V uplynulých několika letech se řešitelský kolektiv na Ústavu udržitelných paliv a zelené chemie intenzivně věnoval výzkumu adsorpce CO_2 a jeho konverze na methan [27–29]. Díky těmto studiím byly získány údaje o podmínkách obou procesů a také poznatky o adsorbentech a katalyzátorech využitě ke konstrukci zde popisovaného zařízení.

Hlavním smyslem prezentovaného příspěvku je ukázat, že na řešitelském pracovišti autorů lze svépomocí zhotovit relativně sofistikované zařízení způsobilé ověřit výsledky laboratorních testů v průmyslovém podniku a dosáhnout úroveň technologické připravenosti TRL5 a posléze v navazujícím vývoji i TRL6. Z tohoto důvodu se poněkud netypicky podstatná část článku věnuje popisu experimentálního zařízení a výsledky na něm dosažené se omezují jen na ilustrativní příklad.

2. Experimentální část

2.1. Princip navržené metody

Prezentovaný systém je zároveň schopný zachycovat CO_2 ze spalin a předávat jej v koncentrované podobě a alternativně v době dostupného H_2 produkovat methan.

Metoda spočívá v kombinaci adsorpce CO_2 ze spalin na speciálně vyvinutém pevném materiálu a jeho následné fakultativní in-situ konverzi na methan podle

známé Sabatierovy reakce $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Pevný materiál hraje zároveň roli adsorbentu i methanizačního katalyzátoru. Vodík je do procesu zaváděn z vnějšího zdroje. Po předběžných pozitivních laboratorních testech probíhá ověření v teplárně firmy Ško-Energo, s.r.o., jež je průmyslovým partnerem při řešení projektu podporovaného Technologickou agenturou ČR.

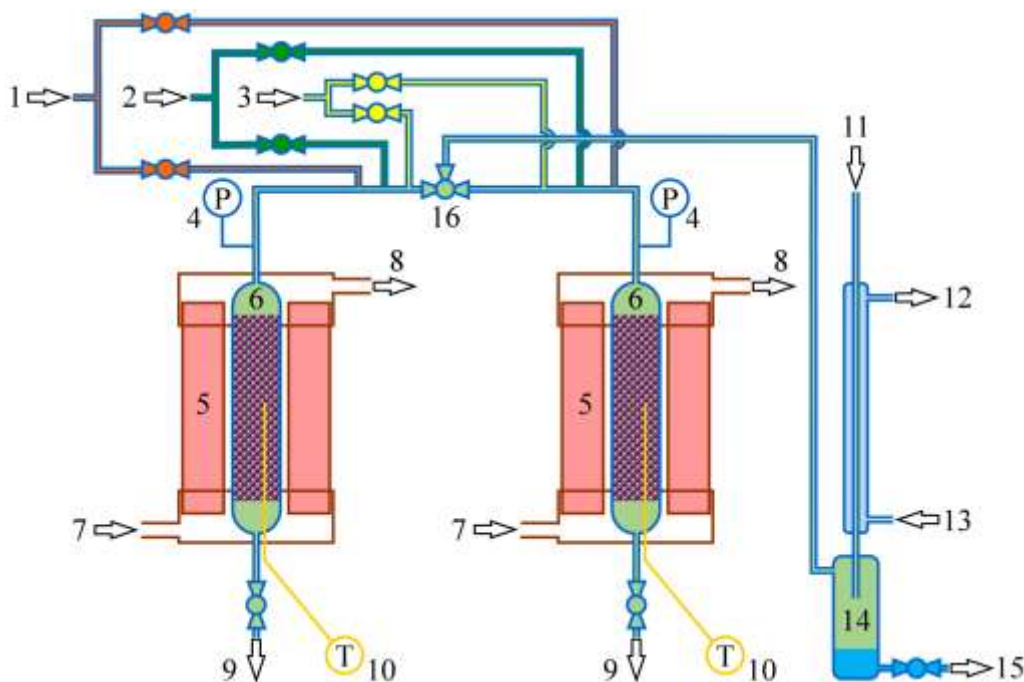
2.2. Konstrukce testovací jednotky a její realizace

Návrh jednotky vzešlý z laboratorních experimentů vymezovaly a limitovaly následující faktory. Testovací jednotka musela být schopna simulovat co nejlépe podmínky reálného průmyslového provozu, ovšem s použitím relativně malých vsázek laboratorně syntetizovaných adsorbentů/katalyzátorů. Zařízení bylo koncipováno jako kompaktní modul určený pro silniční přepravu ke stacionárnímu zdroji spalín. V dalších odstavcích je jeho konstrukce podrobně popsána.

Uspořádání jednotlivých částí je ukázáno formou zjednodušeného schématu na Obr. 2. Proces probíhá cyklicky. V první fázi cyklu nastává adsorpce CO_2 ze spalín v pórech tuhého materiálu. Následuje dávkování a tlakování H_2 a ohřev reaktoru na teplotu potřebnou pro katalytickou methanizační reakci. Po jejím proběhnutí jsou produkty vypuštěny a systém ochlazen a propláchnut pro další cyklus. Přesná posloupnost kroků je uvedena níže.

Konkrétní design testovací jednotky je tento. Rám umožňující snadné přemístění a automobilovou dopravu byl zhotoven z děrovaných pozinkovaných L-profilů 50×50 mm tloušťky 2 mm. Měl podobu dvou stejných a rozebiratelně spojených klecí délky 1,0 m, šířky 0,5 m a výšky 1,8 m. Klece byly vodorovně rozděleny do tří pater, v nichž se nacházejí jednotlivé technologické subsystémy. Kromě nosného rámu je celá jednotka vyrobena z nerezové oceli 1.4404 (AISI 316L, ČSN 17349).

Ocelové reaktory o vnějším průměru 100 mm a tloušťce stěny 8 mm jsou válcové nádoby s kulovými vrchlíky, jak ukazuje Obr. 3. Délka válcové části činí v obou případech 520 mm. Připojují se šroubením DN $\frac{1}{2}$ " ve středech kulových vrchlíků. Dimenze je poté redukována přechodkami na potrubí o vnějším průměru 12 mm a tloušťce stěny 1 mm, z něhož je zhotoveno kompletní vedení spalín a reakčních produktů až po vzorkovací armaturu. Pouze přívody technických plynů z tlakových láhví jsou realizovány kapilárami vnějšího průměru 6 mm. Veškeré rozvody plynů včetně regulačních a uzavíracích armatur byly sestaveny z komerčně dostupných stavebnicových komponent A-LOK (výrobce Parker-Hannifin Corp., USA).



Obr. 2 Schéma testovacího zařízení: 1 – přívod vodíku, 2 – přívod dusíku, 3 – přívod oxidu uhličitého, 4 – manometr, 5 – plášť pece, 6 – reaktor se sorbentem/katalyzátorem, 7 – vstup chladicího vzduchu, 8 – výstup chladicího vzduchu, 9 – výstup/vzorkování plynu, 10 – vertikálně nastavitelný teplotní senzor, 11 – vstup spalín, 12 – výstup chladicí vody, 13 – vstup chladicí vody, 14 – kondenzátor, 15 – výpusť kondenzátu, 16 – trojcestný kohout

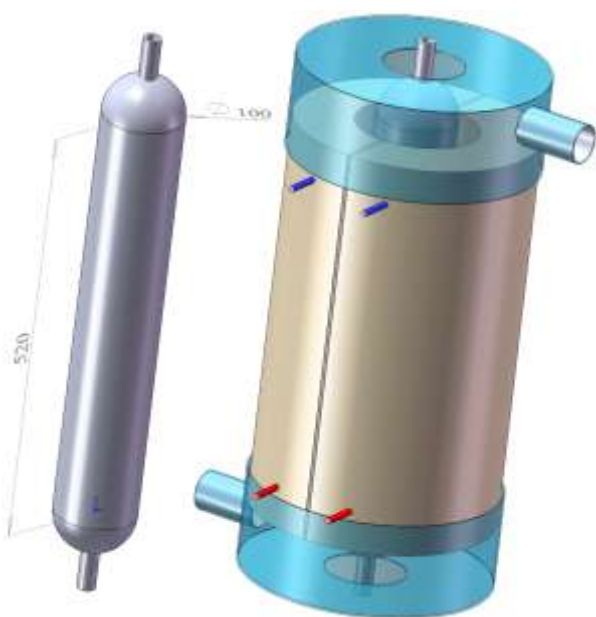
Fig. 2 Scheme of the testing device: 1 – hydrogen inlet, 2 – nitrogen inlet, 3 – carbon dioxide inlet, 4 – manometer, 5 – oven shell, 6 – reactor with the sorbent/catalyst, 7 – cooling air inlet, 8 – cooling air outlet, 9 – outlet/sampling point of the gas product, 10 – vertically adjustable temperature sensor, 11 – flue gas inlet, 12 – cooling water outlet, 13 – cooling water inlet, 14 – condenser, 15 – condensate drain, 16 – three-way valve

Základem jednotky jsou dva svislé reaktory s ložem volně sypaného peletizovaného sorbentu/katalyzátoru. Reaktory mohou pracovat nezávisle na sobě. Ohřev zajišťují válcové pece, jejichž vnitřní stěna je od povrchu reaktoru vzdálena 25 mm, což umožňuje intenzivní chlazení při změně režimu z katalytické reakce na adsorpci. Chladicí vzduch z radiálního ventilátoru vstupuje na patu pece, kde je v plechovém distributoru rozveden po obvodu reaktoru. Ohřátý vzduch je z podobného nástavce na hlavě pece odsáván jiným ventilátorem mimo zařízení.

Spaliny transportované dmychadlem ze spalínovodu průmyslového partnera jsou zbaveny nežádoucí části vlhkosti průchodem přes vodní chladič napojený na cirkulační termostat Julabo F 34 (výrobce JULABO GmbH, Německo). Poté jsou trojcestným kohoutem směřovány do jednoho nebo do druhého reaktoru. Do potrubí je možno nezávisle přivádět některý z nezbytných pracovních plynů, a to čistý CO_2 pro proplach (vypuzení zbytkového kyslíku) před reakcí, H_2 pro methanizační reakci nebo N_2 pro proplach, resp. inertizaci.

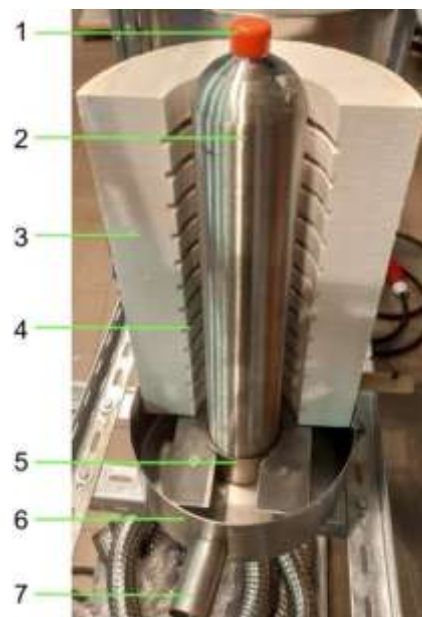
Reaktory jsou upevněny v elektrických odporových pecích tak, aby byla ve svislém směru zajištěna možnost teplotní dilatace. Každá ze dvou válcových pecí délky 500 mm se skládá ze dvojice modulů o celkovém příkonu $2 \times 1\,900\text{ W}$. Vnější průměr pecí je 300 mm a vnitřní 150 mm. Pozice reaktoru vůči peci a způsob jeho centrování jsou patrné z Obr. 3 a Obr. 4.

Teplota v pecích a reaktorech je měřena čtyřmi termočlánskými typy K (NiCr-Ni). Teplotní program při experimentu je nastavován regulátory DRR224 (výrobce Pixsys s.r.l., Itálie) ovládanými polovodičová relé SSR MS-1 DA4825 (výrobce MaxWell Ltd., Čína) instalovanými do DIN lišty na čelním ovládacím panelu jednotky.



Obr. 3 Geometrie reaktoru (vlevo) a jeho pozice v peci s aktivním vzduchovým chlazením (vpravo)

Fig. 3 Geometry of the reactor (left) and its position inside the furnace with the active air cooling (right)



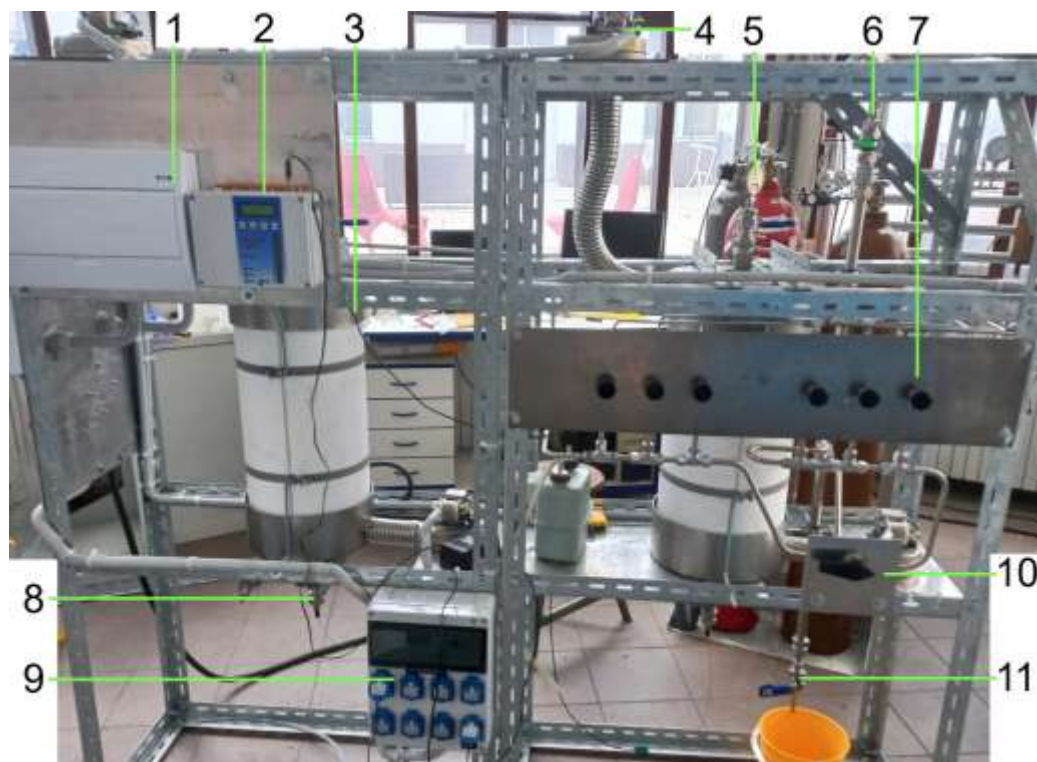
Obr. 4 Instalace reaktoru do pece: 1 – přívod plynu (krytka po montáži odstraněna), 2 – reaktor, 3 – keramický plášť pece, 4 – odporové topné elementy, 5 – centrovací prstenec, 6 – spodní distributor chladicího vzduchu, 7 – přívod chladicího vzduchu

Fig. 4 Installation of the reactor into the oven: 1 – gas inlet (the cup removed after assembling), 2 – reactor, 3 – ceramic shell of the oven, 4 – resistor heating elements, 5 – centering ring, 6 – bottom cooling air distributor, 7 – cooling air inlet

K měření a záznamu teploty a také objemu spalin přiváděných do reaktoru slouží měřicí ústředna MS3 (výrobce COMET SYSTEM, s.r.o., Česká republika). Uspořádání jednotlivých prvků testovací jednotky je ukázáno na fotografiích na Obr. 5 – 7. Periferie nutné k provozu zařízení, které ale nejsou jeho pevnou součástí, nebyly do fotografií zahrnuty. Jmenovitě se jedná o vstupní spalínové dmychadlo, cirkulační termostat a PC.

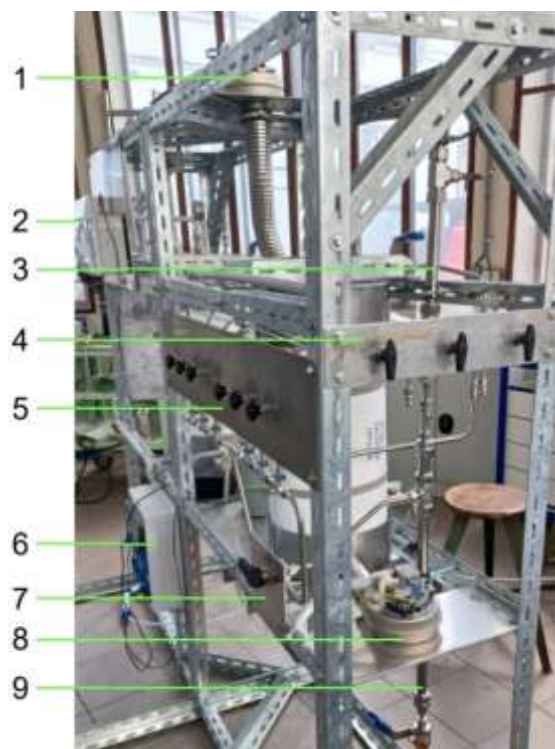
Pracovní cyklus každého z adsorbérů (katalytických reaktorů) se skládá ze sedmi chronologicky řazených kroků:

- Krok 1: adsorpce CO_2 ze spalin za normálního tlaku a teploty spalin až do vyrovnání koncentrací CO_2 na vstupu a výstupu plynu z reaktoru,
- Krok 2: proplach reaktoru čistým CO_2 za účelem vypuzení zbytkového kyslíku z adsorbéru,
- Krok 3: natlakování reaktoru vodíkem na pracovní tlak pro methanizaci,
- Krok 4: zahřátí reaktoru na pracovní teplotu pro methanizaci,
- Krok 5: ohřev reaktoru při reakční teplotě po dobu potřebnou k methanizaci zachyceného CO_2 ,
- Krok 6: odtlakování reaktoru – plyn v této fázi obsahuje vysoké koncentrace methanu,
- Krok 7: proplach adsorbentu/katalyzátoru za účelem vypuzení zbylých plynů a jeho následné ochlazení na teplotu adsorpce v navazujícím cyklu.



Obr. 5 Celkový pohled na testovací jednotku: 1 – kontrolní panel teploty, 2 – měřicí ústředna (teplota, průtok plynu), 3 – pec s reaktorem, 4 – horní ventilátor chlazení pece, 5 – manometr, 6 – vstup spalin, 7 – panel regulace průtoku plynů, 8 – výstup/vzorkování plynu, 9 – elektrický rozvaděč pro napájení periferií (PC, cirkulační termostat, spalinové dmychadlo), 10 – trojcestný kohout přívodu spalin, 11 – výpust' kondenzátu

Fig. 5 Overall view of the test unit: 1 – temperature control board, 2 – data acquisition panel (temperature, gas flow), 3 – oven with the reactor, 4 – upper fan of the oven cooling, 5 – manometer, 6 – flue gas inlet, 7 – gas flow control panel, 8 – outlet/sampling point of the gas product, 9 – electrical switchboard for powering peripherals (PC, circulation thermostat, flue gas blower), 10 – flue gas inlet three-way valve, 11 – condensate drain



Obr. 6 (vlevo) Pravý bok testovací jednotky: 1 – horní ventilátor chlazení pece, 2 – kontrolní panel teploty, 3 – vodní chladič spalin, 4 – uzavírací armatury technických plynů, 5 – panel regulace průtoku plynů, 6 – elektrický rozvaděč pro napájení periferií (PC, cirkulační termostat, spalinové dmychadlo), 7 – trojcestný kohout přívodu spalin, 8 – spodní ventilátor chlazení pece, 9 – tlaková jímka kondenzátu

Fig. 6 (left) Right side of the test unit: 1 – upper fan of the oven cooling, 2 – temperature control board, 3 – flue gas water cooler, 4 – shut-off valves for technical gases, 5 – gas flow control panel, 6 – electrical switchboard for powering peripherals (PC, circulation thermostat, flue gas blower), 7 – flue gas inlet three-way valve, 8 – bottom fan of the oven cooling, 9 – pressure condensate collector



Obr. 7 Levý bok testovací jednotky: 1 – kontrolní panel teploty, 2 – měřicí ústředna (teplota, průtok plynu), 3 – skříňka jističů a proudových chráničů, 4 – hlavní elektrický rozvaděč, 5 – celkový nouzový vypínač

Fig. 7 Left side of the test unit: 1 – temperature control board, 2 – data acquisition panel (temperature, gas flow), 3 – circuit breaker & residual current device box, 4 – main electrical switchboard, 5 – general emergency stop switch

Poté je zahájen další cyklus opět krokem 1. V případě, že zařízení je provozováno pouze za účelem zachytu CO_2 ze spalín, jsou realizovány pouze některé kroky pracovního cyklu a systém se tak chová v podstatě jako standardní jednotka pressure swing adsorption (PSA).

3. Výsledky a diskuse

Protože testovací jednotka se v době psaní příspěvku nacházela pouze relativně krátkou dobu v sídle průmyslového partnera, je možné ukázat její funkci pouze na omezeném množství dat.

V zařízení jsou dosud testovány dva vlastní adsorbenty/katalyzátory připravené mokrou impregnací komerčních adsorbentů $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a Envisorb B^+ (výrobce Engelhard Corporation, BASF, Německo) pomocí 20% roztoku $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Impregnované vzorky byly vysušeny při 105°C a následně kalcinovány při 500°C . Základní parametry obou materiálů jsou shrnuty v Tabulce 1. Hodnoty specifického povrchu a celkového objemu pórů byly měřeny analyzátozem Coulter SA 3100 (výrobce Beckman Coulter, Inc., USA) s užitím reverzibilní adsorpce par N_2 za teploty varu kapalného dusíku (-196°C).

Z hlediska organizace experimentů lze činnosti rozdělit do tří fází. První z nich byla přípravná, kdy neprobíhaly testy sorpce ani methanizace, ale měřeny byly pouze technické charakteristiky jednotky. Při druhé fázi

byly realizovány laboratorní adsorpční i reakční zkoušky, kdy byly spaliny suplovány modelovou plynou směsí z tlakové láhve. Třetí fáze začala po převozu do sídla průmyslového partnera a v době psaní tohoto článku neposkytla ještě ucelené výstupy.

Tab. 1 Vlastnosti adsorbentů/katalyzátorů

Tab. 1 Properties of adsorbents/catalysts

Parametr	Envisorb B^+	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Počet impregnací	1	5
Hmotnostní zlomek NiO (%)	4,2	32,4
Specifický povrch BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	613	131
Celkový objem pórů ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0,742	0,25

3.1. Přípravná fáze

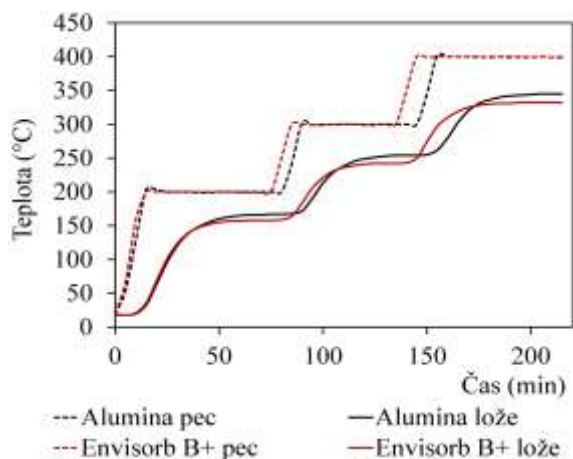
V přípravné fázi byly stanovovány dva parametry důležité pro pozdější experimenty, a to:

- volný objem aktivního prostoru jednotky,
- reálná teplota vrstvy sorbentu/katalyzátoru.

Znalost volného objemu aparatury je potřebná pro určení správného množství vodíku dávkovaného pro methanizaci CO_2 zachyceného v porézním systému adsorbentu. Předpokládá se, že vodík se za testovaných pracovních podmínek sorbuje v pórech adsorbentů/katalyzátorů jen minimálně a jeho rozhodující podíl se nachází ve volných prostorách lože, potrubí a armatur až po uzavírací ventil. Tento volný objem byl stanovován manometricky s použitím helia, jakožto inertního plynu, který se na běžných adsorbentech nesorbuje. Podobný princip je využíván např. v běžných komerčních heliových pyknometrech. Při měření byl systém tlakován na $3,0\text{ MPa}$. Poté bylo He malým konstantním průtokem vypouštěno přes suchý plynměř až do dosažení zbytkového tlaku $1,0\text{ MPa}$. Volný objem zařízení byl následně spočítán za použití stavové rovnice ideálního plynu. Hodnota pro každý reaktor a každý adsorbent/katalyzátor byla vždy spočítána jako aritmetický průměr tří nezávislých měření. Pro dále používanou náplň $2,452\text{ kg}$ adsorbentu/katalyzátoru na bázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ byl zjištěn volný objem $3,15\text{ dm}^3$ a pro náplň $1,719\text{ kg}$ adsorbentu/katalyzátoru na bázi Envisorb B^+ činil $3,25\text{ dm}^3$.

Reálná teplota v loži je parametr důležitý jak pro adsorpci, tak pro následnou methanizaci. Výše je uvedeno, že mezi pecí a reaktorem musí být kvůli intenzivnímu chlazení vytvořen vzdušný kanál. Kromě toho testované sorbenty/katalyzátory působí jako tepelné izolanty. Z tohoto důvodu existuje vždy rozdíl mezi teplotou odporové pece a teplotou lože. Pro každý adsorbent/katalyzátor a každý reaktor bylo nezbytné proměřit ΔT stupňovité v celém rozsahu pracovních teplot, aby při testech bylo možné rozdíly korigovat. Na Obr. 8 jsou ukázány záznamy pro oba adsorbenty.

Po úspěšném provedení obou zkoušek bylo možné přistoupit k testům jednotky za použití modelových směsí plynů z tlakových láhví simulujících později testované skutečné spaliny.



Obr. 8 Průběh ohřevu vrstvy adsorbentů/katalyzátorů v porovnání s aktuální teplotou pece

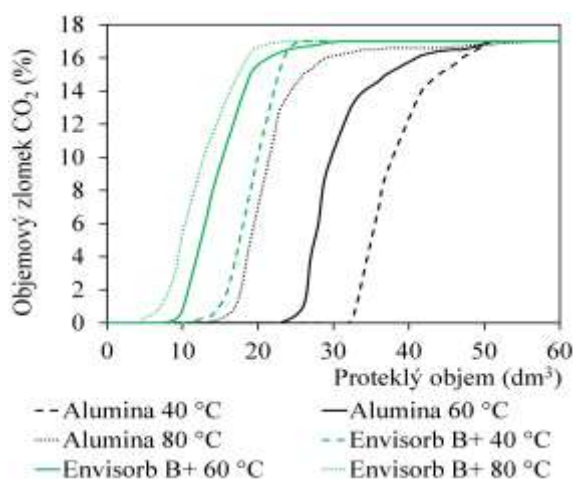
Fig. 8 The course of heating of adsorbents/catalysts beds compared with the actual furnace temperature

3.2. Fáze testování na VŠCHT Praha se simulovanými spaliny

Před převozem jednotky do kooperujícího průmyslového závodu byla její funkčnost ověřena s použitím definované směsi s objemovým zlomkem 17 % CO_2 v dusíku. Testy se zachováním výše uvedených návrhů adsorbentů/katalyzátorů byly dvojího druhu, konkrétně:

- měření průnikových křivek pro CO_2 s následným výpočtem adsorpčních kapacit,
- testování methanizace CO_2 sorbovaného v reaktoru a určení dosažené konverze.

Při měření průnikových křivek, jejichž záznam je formou příkladu ukázán na Obr. 9, proudil modelový plyn za atmosférického tlaku rychlostí $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ shora dolů vrstvou adsorbentu.



Obr. 9 Záznam průnikových křivek adsorpce CO_2 z modelové plynné směsi při třech různých teplotách

Fig. 9 Recording of CO_2 adsorption breakthrough curves from a model gas mixture at three different temperatures

Křivky byly měřeny při 40, 60 a 80 °C. Očekává se, že v tomto intervalu se budou pohybovat teploty při průmyslovém provozu jednotky v letních měsících. Objemový zlomek CO_2 ve vystupujícím plynu byl monitorován přenosným infračerveným analyzátelem Multitec 540 (Hermann Sewerin GmbH, Německo) a objem proteklého plynu membránovým plynoměrem. Porovnáním vstupního a výstupního obsahu CO_2 a proteklého objemu plynu byly numerickou integrací z průnikových křivek určeny adsorpční kapacity. Tyto kapacity byly vyjádřeny hmotnostně a vztaženy na náložku suchého adsorbentu/katalyzátoru. V případě adsorbentu/katalyzátoru na bázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ klesla kapacita z 0,50 % při 40 °C na 0,26 % při 80 °C. V případě vzorku na bázi komerčního adsorbentu Envisorb B⁺ byl určen za stejných podmínek pokles z 0,35 na 0,15 %.

Po dosažení rovnovážného stavu (nasycení adsorbentu) za dané teploty byl do reaktoru zaveden z tlakové láhve vodík tak, aby jeho poměr vůči CO_2 odpovídal optimu zjištěnému při předchozím výzkumu [28, 29]. Poté byla teplota lože adsorbentu/katalyzátoru zvýšena na methanizační teplotu (340 – 430 °C). V rámci methanizačních testů byla kromě teploty optimalizována i doba zdržení v rozsahu 10 – 300 minut. Po ochlazení reaktoru byl získaný plynný produkt analyzován výše uvedeným přístrojem Multitec 540 a stupeň přeměny (konverze) byl stanoven podle vzorce:

$$Y_{\text{CO}_2} = 100 \times \frac{\varphi_{\text{CH}_4}}{\varphi_{\text{CH}_4} + \varphi_{\text{CO}_2}} \quad (1)$$

kde Y_{CO_2} je stupeň přeměny CO_2 na CH_4 (%), φ_{CO_2} a φ_{CH_4} jsou objemové zlomky CO_2 a CH_4 stanovené v plynné směsi po methanizaci (%).

Materiál na bázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dosahoval konverze 60 – 90 %, zatímco Envisorb B⁺ pouze <50 %. Testovací jednotka byla tak shledána způsobilou pro převoz do průmyslového závodu a zahájení testů s reálnými spaliny.

3.3. Fáze testování v průmyslovém podniku

Po převozu jednotky do závodu Ško-Energo, s.r.o. byla napojena na spalínovod kotle K80 těsně před jeho zaústěním do komína. Spaliny byly svedeny do jednotky vertikálním ocelovým potrubím z výšky cca 10 m nad úroveň terénu za použití pomocného radiálního dmychadla. Dmychadlo překonává provozní podtlak ve spalínovodu, který činí cca 90 Pa. Jednotka umístěná v kontejneru chránícím ji i obsluhu před povětrnostními vlivy měří stejné parametry, jaké popisuje odstavec věnovaný testům na VŠCHT Praha.

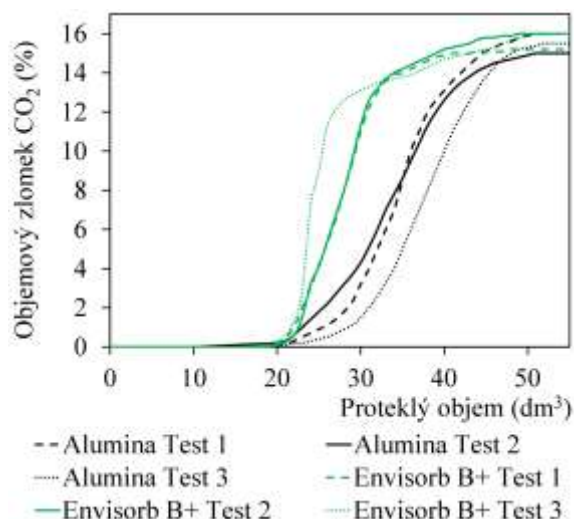
Experimentální podmínky byly v dosud realizovaných testech velmi podobné výše uvedeným pro modelovou plynnou směs. Obsah CO_2 ve spalínách se pohyboval v rozmezí 15,2 – 16,0 % obj., tlak při adsorpci byl udržován na atmosférické úrovni a při methanizaci dosahoval 3,85 MPa. Adsorpce byla testována při jediné teplotě, a to 40 °C a methanizace při 350 °C. Uvedené podmínky

odpovídaly optimu dosaženému při testech s modelovým plynem.

Na Obr. 10 se pro srovnání nacházejí příklady průnikových křivek naměřených při třech nezávislých testech s každým adsorbentem/katalyzátorem a reálnými spaliny. Ke dni odeslání příspěvku bylo realizováno šestnáct takových testů s každým z materiálů. Rozdíly v jejich tvarech i objemových zlomcích CO_2 v rovnovážném stavu jsou dány kolísáním složení spalin při provozu kotle. Obr. 11 formou sloupcového grafu porovnává průměrné dosahované kapacity a konverze. Údaje jsou doplněné chybovými úsečkami v rozsahu $-\sigma/+ \sigma$ spočítanými pro uvedených šestnáct experimentů. V jejich průběhu byly potvrzené pozitivní laboratorní výsledky konverze při methanizaci, které dosahoval adsorbent/katalyzátor na bázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pohybovaly se v rozmezí 59,2 – 86,9 %. Tento materiál byl zároveň velmi stabilní, u něhož s rostoucím počtem pracovních cyklů nedochází ke zhoršování katalytické aktivity.

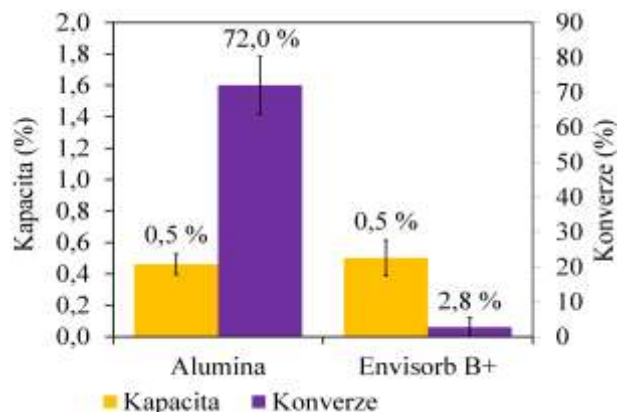
Druhý z testovaných vzorků Envisorb B⁺ ovšem nabízel podstatně horší konverzi. Materiál navíc vykázal při testech klesající trend v kapacitě i konverzi na CH_4 , což svědčí o jeho postupné degradaci. Ze dvou dosud testovaných adsorbentů/katalyzátorů se jednoznačně jedná o materiál dále neperspektivní.

Nízké adsorpční kapacity zjištěné u obou materiálů již při testech s modelovým plynem – a zde potvrzené – úzce souvisejí s nízkým tlakem dosažitelným se standardním dmychadlem. Ve shodě s literárními daty [14–19] i dřívějšími vlastními experimenty [27] je cestou několikanásobné zvýšení tlaku při adsorpci, ideálně alespoň na 500 kPa. To však bude možné až mimo rámec projektu, protože bude vyžadována nemalá investice do kompresoru odolného korozivním spalinám.



Obr. 10 Záznam průnikových křivek pro tři nezávislé testy adsorpce CO_2 z reálných průmyslových spalin

Fig. 10 Recording of breakthrough curves for three independent tests of CO_2 adsorption from the real industrial flue gas



Obr. 11 Porovnání průměrných adsorpčních kapacit pro CO_2 a konverzí na CH_4 dosažených s reálnými spaliny

Fig. 11 Comparison of average adsorption capacities for CO_2 and conversions to CH_4 achieved with real flue gases

4. Závěr

Výstupy ze tří po sobě následujících fází testování experimentální jednotky lze shrnout následovně. Pokud jde o jednotku jako takovou, nevykazuje žádné závažné nedostatky a je zcela funkční jak po stránce adsorpce CO_2 ze spalin, tak i po stránce jeho následné konverze na metan pomocí vodíku přivedeného do reaktoru z externího zdroje. V době publikování příspěvku pokračují intenzivní dlouhodobé testy, které umožní v rámci navazujícího vývoje po skončení projektu zvýšit úroveň technologické připravenosti na hodnotu TRL6. Ze dvou dosud testovaných adsorbentů/katalyzátorů byl jako perspektivní jednoznačně určen materiál na bázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopované Ni. Vykazoval v 16 nezávislých experimentech slibnou konverzi v průměrné výši 72 %, přičemž při optimální teplotě a reakční době bylo zaznamenáno maximum 86,9 %.

Cílů navazujících dlouhodobých provozních zkoušek je více. Budou dále zpřesňovány optimální pracovní podmínky (reakční teplota, doba methanizace, množství vodíku vůči stechiometrii). Bude studována pracovní životnost adsorbentů/katalyzátorů a jejich deaktivace vlivem přítomnosti polutantů ve spalinách. Dosavadní testy naznačují, že materiál na bázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ odolává škodlivým vlivům dobře, ale je nezbytné tuto odolnost potvrdit a kvantifikovat.

Dva technické aspekty si však vyžádají úpravy jednotky. Prvním z nich je stabilizace teplotního pole v reaktorech. V experimentální části článku je popsáno, že v jednom pracovním cyklu musí být zařízení vytemperováno na teplotu methanizace v intervalu 330 – 380 °C, ale vzápětí musí proběhnout intenzivní chlazení na teplotu přijatelně nízkou, aby probíhala adsorpce CO_2 . Toho nebylo možné docílit jinak, než nuceným obtékáním reaktorů proudem chladicího vzduchu. Volný prostor mezi reaktory a pecí však vytváří nežádoucí komínový efekt bránící rovnoměrnému rozložení teploty. Pro navazující

testy bude nutné instalovat účinné klapky v trase chladičího vzduchu. Druhý z parametrů vyžadujících zlepšení je nízký tlak spalín při adsorpční fázi, který je příčinou malé adsorpční kapacity pohybující se hmotnostně na úrovni mírně přesahující 0,5 %. Úprava bude založena na instalaci speciálního kompresoru schopného tlakovat (korozivní) spaliny alespoň na 500 kPa. I v tomto případě se bude jednat o navazující vývoj nad rámec dosavadního projektu.

Poděkování

Tato práce byla realizována v rámci projektu TK05020077 „Systém pro získávání oxidu uhličitého ze spalín využitelných pro výrobu syntetického metanu a dalších paliv“, který byl financován Technologickou agenturou České republiky (TAČR). Autoři příspěvku děkují TAČR za poskytnutou finanční podporu.

Literatura

1. Daniarta, S., Sowa, D., Błasiak, P., Imre, A., R., Kolasinski, P. Techno-economic survey of enhancing Power-to-Methane efficiency via waste heat recovery from electrolysis and biomethanation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2024, 194, 114301, doi: 10.1016/j.rser.2024.114301.
2. Straka, P. A comprehensive study of Power-to-Gas technology: Technical implementations overview, economic assessments, methanation plant as auxiliary operation of lignite-fired power station. *Journal of Cleaner Production* 2021, 311, 127642, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127642.
3. Ozturk, M., Dincer, I. A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46, 31511–31522, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.066.
4. Pandit, S., Pandit, C., Mathuriya, A., S., Chatterjee, S., Jadhav, D., A., Yadav, K., K., Khalid, M. Wired for energy: Electromethanogenesis redefining anaerobic digestion. *Process Safety and Environmental Protection* 2024, 185, 588–601, doi: 10.1016/j.psep.2024.03.021.
5. Chatzis, A., Gkotsis, P., Zouboulis, A. Biological methanation (BM): A state-of-the-art review on recent research advancements and practical implementation in full-scale BM units. *Energy Conversion and Management* 2024, 314, 118733, doi: 10.1016/j.enconman.2024.118733.
6. Xue, J., Deutzmann, J., S., Matis, N., Kracke, F., Spormann, A., Gu, W. Effects of CO₂ and H₂ limitations on *Methanococcus maripaludis*. *Microbiology Spectrum* 2025, 13 (9), 1–16, doi: 10.1128/spectrum.00359-25.
7. Agyekum, E., B., Khan, T., Tahir, M., Sultan, S., M., Mbasso, W., F., Rashid, F., L., Togun, H. Evolution, trends, and future research directions of carbon capture, utilization and storage – A comprehensive bibliometric and systematic review. *Energy Reports* 2025, 13, 5357–5374, doi: 10.1016/j.egyr.2025.04.063.
8. Bose, D., Bhattacharya, R., Kaur, T., Pandya, R., Sarkar, A., Ray, A., Mondal, S. Mondal, A., Ghosh, P., Chemudupati, R., I. Innovative approaches for carbon capture and storage as crucial measures for emission reduction within industrial sectors. *Carbon Capture Science & Technology* 2024, 12, 100238, doi: 10.1016/j.ccst.2024.100238.
9. ITM. Thüga Group: Power-to-Gas technology performance update. <https://itm-power.com/news/thuega-group-power-to-gas-technology-performance-update> (accessed Oct 25, 2025).
10. Schneider, A. New sorption-enhanced methanation plant at Empa: Renewable gas from hydrogen and CO₂. <https://www.empa.ch/web/s604/einweihung-move-mega> (accessed Oct 25, 2025).
11. Energy Storage Europe. WindGas for the Energy Transition with Uniper's Power-to-Gas Plant. <https://energystorageeurope.eu/news/windgas-for-the-energy-transition-with-unipers-power-to-gas-plant-in-falkenhagen/> (accessed Oct 25, 2025).
12. Bailera, M., Lisbona, P., Romeo L., M., Espatolero, S. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 69, 292–312, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.130.
13. Thema, M., Bauer, F., Sterner, M. Power-to-Gas: electrolysis and methanation status review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 112, 775–787, doi: 10.1016/j.rser.2019.06.030.
14. Zhao, Z., Cui, X., Ma, J., Li, R. Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007, 1 (3), 355–359, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00072-2.
15. Hauchhum, L., Mahanta, P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 2014, 5, 349–356, doi: 10.1007/s40095-014-0131-3.
16. Harlick, P., J., E., Tezel, F., H. An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂. *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 76, 71–79, doi: 10.1016/j.micromeso.2004.07.035.
17. Hernández-Huesca, R., Díaz, L., Aguilar-Armenta, G. Adsorption equilibria and kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in natural zeolites. *Separation and Purification Technology* 1999, 15, 163–173.
18. Auta, M., Hameed, B., H. Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed. *Chemical Engineering Journal* 2014, 253, 350–355, doi: 10.1016/j.cej.2014.05.018.
19. Zhao, G., Aziz, B., Hedin, N. Carbon dioxide adsorption on mesoporous silica surfaces containing amine-like motifs. *Applied Energy* 2010, 87 (9), 2907–2913, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.06.008.

20. Dahiru, A., R., Vuokila, A., Huuhtanen, M. Recent development in Power-to-X: Part I - A review on techno-economic analysis. *Journal of Energy Storage* 2022, 56, 105861, doi: 10.1016/j.est.2022.105861.
21. Lee, W., J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., Lim, S. Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catalysis Today* 2021, 368, 2–19, doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.017.
22. Liu, Z., Gao, X., Liu, B., Ma, Q., Zhao, T., Zhang, J. Recent advances in thermal catalytic CO₂ methanation on hydrotalcite-derived catalysts. *Fuel* 2022, 321, 124115, doi: 10.1016/j.fuel.2022.124115.
23. Faria, C., Rocha, C., Miguel, C., Rodrigues, A., Madeira, L., M. Process intensification concepts for CO₂ methanation – A review. *Fuel* 2025, 386, 134269, doi: 10.1016/j.fuel.2024.134269.
24. Bailera, M., Lisbona, P., Peña, B., Romeo, L., M. A review on CO₂ mitigation in the Iron and Steel industry through Power to X processes. *Journal of CO₂ Utilization* 2021, 46, 101456, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101456.
25. Sharifian, S., Asasian-Kolur, N. Studies on CO_x hydrogenation to methane over Rh-based catalysts. *Inorganic Chemistry Communications* 2020, 118, 108021, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108021.
26. Electricity Maps. <https://app.electrictymaps.com/map/zone/DE/12mo/monthly> (accessed Oct 21, 2025).
27. Staf, M., Kyselová, V., Searching for a cost-effective method of determining sorption properties for the industrial use of CO₂ capture. *Chemical Papers* 2023, 77 (10), 6217–6233, doi: 10.1007/s11696-023-02933-x.
28. Šnajdrová, V., Hlinčík, T., Ciahotný, K., Polák, L. Pilot unit of carbon dioxide methanation using nickel-based catalysts. *Chemical Papers* 2018, 72 (9), 2339–2346, doi: 10.1007/s11696-018-0456-0.
29. Baraj, E., Vagaský, S., Hlinčík, T., Ciahotný, K., Tekáč, V. Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation. *Chemical Papers* 2016, 70 (4), 395–403, doi: 10.1515/chempap-2015-0216.

Summary

Construction and testing of the combined adsorption-methanation unit

Marek Staf, Anatoli Shestak, Pavel Hron, Ondřej Hlaváček, Karel Ciahotný

Possibilities for partial utilization of carbon dioxide, which is produced by burning fossil fuels, biomass, waste, etc., have been recently sought. The Power-to-Gas (P2G) conception, in which the captured CO₂ is converted into methane using hydrogen produced from non-fossil sources, such as water electrolysis using surplus electricity in distribution networks, is one of the ways. However, surplus energy fluctuates strongly during the day and calendar year, which negatively affects the efficiency and financial return of P2G. The article is devoted to the development of a test unit that allows capturing CO₂ from flue gases and converting it in-situ to methane (in the same reactor), if an adequate amount of hydrogen is available. Conversely, in the event of H₂ shortage, the system produces concentrated CO₂ suitable for compression and, for example, geological storage. The paper contains a detailed description of the self-designed test stand, which both simulates the conditions in the considered real operating facility very well (at the TRL 5 level) and is compact enough to be easily transported as a single module to an industrial source of flue gases. Two adsorbents/catalysts based on nickel-modified substrates γ -Al₂O₃ and Envisorb B⁺ were developed. After preliminary laboratory tests including measurements of adsorption capacities, structural stability, optimization of working media dosing, etc., the system was transported to the Ško-Energo, s.r.o. plant. After the installation and activation of the stand and all peripherals, intensive tests are underway at the time of publication of the paper, which verify the laboratory results and will allow the level of technological readiness to be increased to the TRL6 value within the framework of subsequent development. However, the first phase of testing has already provided valuable data on the unit and the designed sorbents/catalysts. The stand has proven to be fully functional in terms of combining CO₂ adsorption and its subsequent reaction to methane within a single reactor. The γ -Al₂O₃-based sorbent/catalyst showed promising conversion at an average of 72%. In contrast, the material prepared from the commercial adsorbent Envisorb B⁺ proved unsuitable for the given purpose with a conversion of 2.8% only. Further tests will address the improvement of the still low adsorption capacity (approximately 0.5% by weight) by switching to a higher-pressure level than the atmospheric one used so far.