

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

TESTOVÁNÍ SORBENTŮ PRO ODSTRANĚNÍ KYSELÝCH PLYNŮ ZE ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

MAREK MARTINEC^a a PAVEL MACHAČ^b

^a Ústav chemie ochrany prostředí, ^b Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
marek.martinec@vscht.cz

Došlo 7.10.21, přijato 2.2.22.

Klíčová slova: separace kyselých plynů, chlorovodík, fluorovodík, sulfan, zplyňování biomasy, sorbenty

• <https://doi.org/10.54779/chl20220324>

Úvod

Současné komerční procesy čištění plynů používají mokré odstraňování halogenidů, sulfanu, pevných částic a jiných nečistot za nízkých teplot, což má za následek rozsáhlé požadavky na úpravu vody^{1–4}. Pro naplnění stále přísnějších limitů pro čištění plynů je zapotřebí nových a levnějších technologií.

Moderními technologiemi jsou membránové separační procesy, které mají některé výhody, např. jednoduchou obsluhu, kompaktnost zařízení, nízkou spotřebu energie a nízké kapitálové investice^{5–7}. Tento způsob čištění je výhodný při nízkých teplotách, nízkých průtocích plynu a vysokých koncentracích oxidu uhličitého. Je však nutné minimalizovat náklady na tuto technologii^{8–10}.

Dalšími běžnými technikami jsou různé sorbenty na bázi oxidů kovů nebo roztoku hydroxidu sodného^{11,12}.

V tomto článku je popsán způsob čištění surového plynu ze zplyňování biomasy. Jako sorbenty byly použity materiály vyrobené laboratorními postupy na bázi Cu, Zn, Ca, Mg aj.

Tento článek navazuje a rozšiřuje náš předchozí výzkum a doplňuje naši předchozí publikovanou studii o vysokoteplotní separaci sulfanu z produkčního plynu¹³.

Experimentální část

Složení testovaného plynu

Surový plyn z procesu zplyňování biomasy je velmi závislý na technologii, provozních podmínkách a typu použitého paliva. Plyn z jednotek s dodávaným kyslíkem se skládá převážně z CO, H₂, CO₂, CH₄ a H₂O. Jako důležitá složka je přítomen také dusík, protože jako oxidant se používá vzduch.

Plynné nečistoty pak vznikají v závislosti na charakteru použitého tuhého surového paliva. Patří sem kyseliny HCl + HF, H₂S, plynné alkalické sloučeniny a těžké kovy. Při nižší teplotě zplyňování jsou v surovém plynu také přítomny těžké uhlovodíky.

Charakteristiky požadavků na generátorový plyn (přijatelné koncentrace složek) jsou shrnuty v tab. I. Je zřejmé, že obsah kyselých složek (HCl) modelového plynu na vstupu do testovacího zařízení je mnohonásobně vyšší než požadované limity.

Sorbenty

K přípravě sorbentů byl použit oxid hořečnatý, sodný a další, které umožňují spojení jednotlivých složek tak, aby výsledná struktura sorbentu měla vhodné vlastnosti, zejména pórovitost, specifický povrch a mechanickou pevnost. Mezi doplňkové složky patří grafit a γ -alumina. Zvolené oxidy kovů jsou vhodné pro zachycování kyselých plynů.

K přípravě sorbentů byly použity metody vyvinuté v našem předchozím výzkumu, zejména několik mokřých metod, kde hydroxidy kovů byly vyrobeny hydrolýzou roztoku dusičnanu kovů a následné vysrážení probíhalo na částicích nosiče. Hydroxid kovů byl potom převeden na oxid a konečná struktura byla získána kalcinací.

Složení sorbentů testovaných při teplotě 500 °C je uvedeno v tab. II.

Složení jednotlivých sorbentů použitých při testování sorpčních kapacit při teplotě 700 °C je uvedeno v tab. III.

Testovací aparatura

Pro účely našich experimentů byla vyvinuta speciální experimentální laboratorní aparatura. Tato aparatura byla také použita v našem předchozím výzkumu a je detailně popsána v našem předchozím článku¹³. Schématický diagram aparatury je znázorněn na obr. 1.

Tabulka I

Složení testovacího plynu

Složka	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	HCl	H ₂ S	HF
% obj.	60,926	17,400	15,300	15,200	13,000	0,015	0,009	0,002

Tabulka II
Složení testovaných sorbentů pro teploty 500 °C

Označení sorbentů	Složení sorbentů, hm. %								
	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	grafit	MgO	MnO	Na ₂ O	ZnO
S ₅₀₀₁	68,0	5,3	–	–	–	–	–	26,7	–
S ₅₀₀₂	–	8,5	–	17,0	35,7	8,5	–	–	30,5
S ₅₀₀₃	–	33,0	33,0	–	–	–	–	33,0	–
S ₅₀₀₄	64,0	5,3	4,0	–	–	–	–	26,7	–
S ₅₀₀₅	20,0	8,5	50,0	–	10,0	8,5	–	–	–
S ₅₀₀₆	18,4	1,5	33,1	0,1	–	–	–	–	46,8
S ₅₀₀₇	50,0	–	–	–	3,0	23,5	23,5	–	–

Tabulka III
Složení testovaných sorbentů pro teploty 700 °C

Označení sorbentů	Složení sorbentů, hm. %								
	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	grafit	MgO	MnO	Na ₂ O	ZnO
S ₇₀₀₁	–	8,5	–	17,0	35,7	8,5	–	–	30,5
S ₇₀₀₂	–	8,5	70,9	11,7	–	8,5	–	–	–
S ₇₀₀₃	–	–	–	–	–	50,0	50,0	–	–
S ₇₀₀₄	50,0	–	26,0	–	–	–	24,0	–	–
S ₇₀₀₅	–	–	26,0	–	–	50,0	24,0	–	–
S ₇₀₀₆	–	33,0	33,0	–	–	–	–	33,0	–
S ₇₀₀₇	64,0	5,3	4,0	–	–	–	–	26,7	–
S ₇₀₀₈	–	35,6	35,7	–	23,0	5,7	–	–	–
S ₇₀₀₉	–	5,9	49,5	8,1	28,0	8,7	–	–	–
S ₇₀₀₁₀	20,0	8,5	50,0	–	10,0	8,5	–	–	–
S ₇₀₀₁₁	10,0	10,0	–	26,6	30,0	10,0	–	–	13,4
S ₇₀₀₁₂	25,0	9,5	56,0	–	–	9,5	–	–	–
S ₇₀₀₁₃	17,5	7,0	58,8	9,7	–	7,0	–	–	–
S ₇₀₀₁₄	18,4	1,5	33,1	0,1	–	–	–	–	46,8

Popis experimentu:

1) Do horní části reaktoru o vnitřním průměru 28 mm bylo vloženo 20 g sorbentu, přičemž výška vrstvy byla v závislosti na struktuře sorbentu v rozmezí 20 až 30 mm.

2) Vlastní křemenný reaktor s pevným ložem je složen ze dvou částí, z nichž jedna obsahuje vrstvu sorbentu připojenou k napájecímu plynovému systému. Druhou je spodní část upevněná v keramické 2kW elektrické vyhřívané troubě. Křemenný reaktor byl zahříván z 500 °C na 700 °C podle nastavení experimentu.

3) Reaktor byl posléze vyhříván na požadovanou teplotu 500 nebo 700 °C v dusíkové atmosféře. Po dosažení požadované teploty byl tok dusíku zastaven a nahrazen modelovým plynem s průtokem 85 l h⁻¹.

4) Do vstupního proudu plynu byl vstříkovan vodný roztok H₂S, HCl a HF. Po odpaření kapaliny měl plynný proud vstupující do lože sorpčního materiálu koncentraci 150 ppm HCl, 90 ppm H₂S a 20 ppm HF.

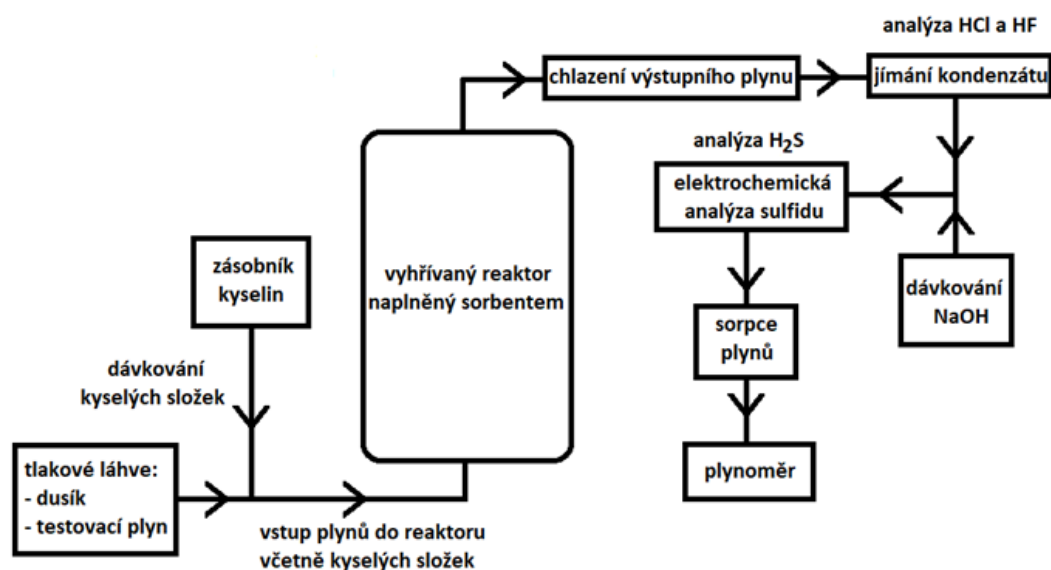
5) Směs plynů byla poté ochlazena na 50 ± 1 °C za

účelem kondenzace vody, kyselých složek a kontroly kyselosti výstupního plynu. Kondenzační diagram vody a kyselých plynů při různých teplotách je znázorněn na obr. 2.

Pro stanovení, zda sorbent dosáhl své maximální sorpční kapacity, byl použit pH papír jako indikátor procházejícího sulfanu. Kondenzát byl použit ke stanovení koncentrace kyseliny chlorovodíkové a fluorovodíkové iontovou chromatografií s nástřikem 25 µl kondenzátu. Byl použit systém iontové chromatografie (ICS) Dionex ICS 1000, DIONEX, USA. Ke stanovení koncentrace sulfanu a bodu průniku sorbentu byla použita iontově selektivní sulfidová elektroda, která měřila koncentraci sulfidů vzniklých sorpcí sulfanu v roztoku hydroxidu sodného.

Výsledky a diskuse

Všechny prezentované údaje byly měřeny duplicitně a statisticky vyhodnoceny metodou směrodatné odchylky



Obr. 1. Schématický diagram laboratorní testovací aparatury

Tabulka IV

Sorpční kapacity sorbentů pro sulfan, chlorovodík a fluorovodík při teplotě 500 °C

Označení sorbentů	Sorpční kapacity sorbentů	
	pro sulfan [g S/kg sorbentu]	pro chlorovodík a fluorovodík [g HCl+HF/kg sorbentu]
S ₅₀₀ 1	0,9	9,4
S ₅₀₀ 2	28,1	15,2
S ₅₀₀ 3	8,3	22,9
S ₅₀₀ 4	19,8	45,8
S ₅₀₀ 5	13,2	15,3
S ₅₀₀ 6	23,1	15,2
S ₅₀₀ 7	6,6	22,9

párových dat dle metodiky IUPAC (cit.¹⁴).

Ze získaných výsledků měření je patrné, že pro teplotu 500 °C se pro sorpci HCl a HF ukázal jako nejslibnější a nejúčinnější sorbent složený především z oxidu hlinitého a oxidu sodného obsahující malá množství oxidu měďnatého a vápenatého. Sorpční kapacita tohoto sorbentu pro tyto kontaminanty byla 45,8 g (HCl + HF) / 1 kg sorbentu při teplotě 500 °C. Potvrdila se tak hypotéza o pozitivním vlivu alkalických látek, v tomto případě Na₂O. Pro sulfan a teplotu 500 °C se jako nejslibnější jeví sorbent obsahující převážně oxid zinečnatý, grafit a v menším množství oxidy železité, hořečnaté a vápenaté. Pro teplotu sorpce 500 °C pro HCl, HF a H₂S se ukazuje jako naprosto nevhodný sorbent obsahující vyšší obsah oxidu hlinitého

a sodného. Sorpční kapacity jednotlivých sorbentů pro teplotu 500 °C jsou uvedeny v tab. IV.

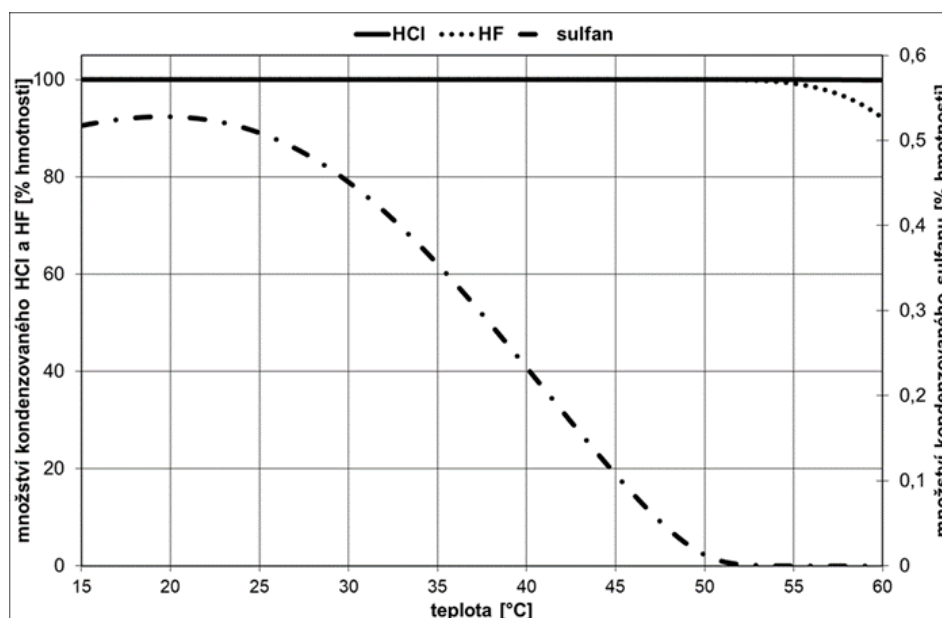
Pro teplotu 700 °C dosáhl nejlepší sorpční kapacity pro HCl a HF sorbent, který je složen převážně z oxidu zinečnatého, oxidu měďnatého a oxidu hlinitého. Sorpční kapacita při 700 °C byla 40,0 g (HCl + HF) / 1 kg sorbentu. V případě tohoto sorbentu došlo k výraznému zvýšení sorpční kapacity z 15,2 g (HCl + HF) / 1 kg sorbentu při 500 °C na 40 g (HCl + HF) / 1 kg při teplotě 700 °C. V případě sorpce sulfanu při teplotě 700 °C se jeví jako nejvhodnější sorbenty obsahující větší množství oxidů zinečnatých, měďnatých a grafitu s obsahem menších množství oxidů vápenatých, hořečnatých, železitých a hlinitých. Nepříliš účinnými sorbenty pro sorpci HCl, H₂S a HF při teplotě 700 °C se ukazují sorbenty na bázi oxidu manganatého či sorbenty obsahující značná množství oxidu měďnatého. Sorpční kapacity sorbentů pro teplotu 700 °C jsou uvedeny v tab. V.

Závěr

Z naměřených výsledků vyplývá, že námi připravené sorbenty na bázi oxidů zinečnatých, měďnatých a hlinitých prokázaly nejlepší sorpční kapacitu pro HCl a HF z bioplynu, zejména pokud obsahují podstatnější množství zásaditých sloučenin, jako je oxid sodný nebo oxid vápenatý. V případě sulfanu se jako nejslibnější jeví oxid zinečnatý, který prokázal nejlepší sorpční kapacitu za teploty 500 i 700 °C. Dále pak sorbenty obsahující oxidy vápenaté, měďnaté a hořečnaté, které dosahovaly rovněž celkem vysokých sorpčních kapacit. V porovnání s komerčně do-

stupnými sorbenty/katalyzátory vycházejí námi připravené sorbenty obdobně či v některých případech i výrazně levněji nežli jejich komerčně dostupné alternativy, jak je uvedeno v tab. VI.

Obsah vlhkosti v plynu, která se tvoří během procesu zplyňování, má negativní vliv na sorpci těchto kyselých plynů a posouvá rovnováhu reakcí směrem k výchozím látkám, což snižuje účinnost odstranění kyselých složek plynu.



Obr. 2. Kondenzační diagram sulfanu, chlorovodíku a fluorovodíku

Tabulka V

Sorpční kapacity sorbentů pro sulfan, chlorovodík a fluorovodík při teplotě 700 °C

Označení sorbentů	Sorpční kapacity sorbentů	
	pro sulfan [g S/kg sorbentu]	pro chlorovodík a fluorovodík [g HCl+HF/kg sorbentu]
S ₇₀₀ 1	26,4	21,3
S ₇₀₀ 2	2,7	2,3
S ₇₀₀ 3	6,6	10,1
S ₇₀₀ 4	4,4	7,4
S ₇₀₀ 5	6,6	9,4
S ₇₀₀ 6	8,8	35,6
S ₇₀₀ 7	8,2	45,7
S ₇₀₀ 8	8,2	11,4
S ₇₀₀ 9	13,2	15,2
S ₇₀₀ 10	24,8	28,6
S ₇₀₀ 11	26,4	24,7
S ₇₀₀ 12	11,5	7,6
S ₇₀₀ 13	21,5	22,8
S ₇₀₀ 14	39,7	40,0

Námi připravené sorbenty na bázi oxidu zinečnatého a měďnatého s obsahem bazických složek se tak jeví jako potenciálně vhodné pro použití v průmyslu pro odstraňování kyselých plynů z bioplynu za vysokých teplot, avšak pro tento typ použití by bylo zapotřebí vyzkoušet tyto sorbenty na reálných provozních zařízeních.

Části této práce byly spolufinancovány v rámci evropského výzkumného programu s názvem Green fuel cell project spolufinancovaný Evropskou komisí na základě smlouvy č. SES6-CT-2004-503122.

LITERATURA

- Sharma I., Hoadley A. F. A., Mahajani S. M., Ganesh A.: *J. Cleaner Prod.* 119, 196 (2016).
- Gatti M., Martelli E., Marechal F., Consonni S.: *Appl. Therm. Eng.* 70, 1123 (2014).
- Liu X., Yang S. Y., Hu Z. G., Qian Y.: *Comput. Chem. Eng.* 83, 48 (2015).
- Zhang R., Chen Y. F., Lei K., Ye B. Q., Cao J., Liu D.: *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 13, (2018).
- Sadeghi M., Talakesh M. M., Shamsabadi A. A., Soroush M.: *ChemistrySelect* 3, 3302 (2018).
- Scholes C. A., Dong G., Kim J. S., Jo H. J., Lee J., Lee Y. M.: *Sep. Purif. Technol.* 179, 449 (2017).

Tabulka VI

Cenové rozpětí připravených a komerčně dostupných sorbentů

Označení sorbentů připravených v rámci výzkumu	Cenové rozpětí [Kč/kg]
S ₅₀₀ 1	70–150
S ₅₀₀ 2	440–530
S ₅₀₀ 3	450–550
S ₅₀₀ 4	100–130
S ₅₀₀ 5	560–680
S ₅₀₀ 6	690–820
S ₅₀₀ 7	730–880
S ₇₀₀ 1	440–530
S ₇₀₀ 2	730–880
S ₇₀₀ 3	1500–1800
S ₇₀₀ 4	720–860
S ₇₀₀ 5	1200–1430
S ₇₀₀ 6	450–550
S ₇₀₀ 7	100–130
S ₇₀₀ 8	550–660
S ₇₀₀ 9	570–680
S ₇₀₀ 10	560–670
S ₇₀₀ 11	320–390
S ₇₀₀ 12	620–740
S ₇₀₀ 13	610–730
S ₇₀₀ 14	690–820
<i>Komerčně dostupné sorbenty:</i>	
Li ESM 490	500
BASF R12-3	1625

- Paolini V. a 10 spoluautorů: *J. Environ. Manage.* 217, 288 (2018).
- Tilahun E., Bayrakdar A., Sahinkaya E., Calli B.: *Waste Manage.* 61, 250 (2017).
- Gholizadeh H., Azar A. A.: *Sep. Sci. Technol.* 52, 2190 (2017).
- Niknejad S. M. S., Savoji H., Chenar M. P., Soltanieh M.: *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 375 (2017).
- Taufany F., Pratama A., Romzuddin M.: *International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering 2016* (Isfacha 2016) 1840, (2017).

- Gargiulo N., Peluso A., Aprea P., Micoli L., Ausiello A., Turco M., Marino O., Cioffi R., Jannelli E., Caputo D.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 14271 (2018).
- Machac P., Martinec M.: *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 3971 (2019).
- IUPAC, Inczédy J., Lengyel T., Ure A. M.: *Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules* 1997, 3. vyd. Blackwell Science, London 1998.

M. Martinec^a and P. Machač^b (^a *Department of Environmental Chemistry,* ^b *Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Testing of Sorbents for Removal of Acid Gases from Biomass Gasification**

A number of various commercial technologies are available to remove contaminants from gasification gases, particularly those from biomass. However, new cheaper technologies are needed to meet the stringent requirements in gas cleaning, especially for biomass gas production. In this paper, we discuss the suitability of various sorbents prepared by us based on oxides or carbonates of various metals (Al₂O₃, CaO, CuO, Fe₂O₃, MgO, MnO, Na₂O and ZnO) for the removal of acid gases from flue gas during biomass gasification process at elevated temperatures. The acid gas removal efficiencies were experimentally verified for all prepared sorbents under specific conditions such as raw gas composition and temperature. The experimental results showed that the sorbents based on aluminum, copper and zinc oxides have high sorption capacity for selective sorption of hydrogen chloride and hydrogen fluoride. In the case of sulfane, sorbents based on copper and zinc oxides have a high sorption capacity. All these sorbents can then be used to remove acid gases from biogas produced by biomass combustion at elevated temperatures.

Keywords: separation of acid gases, hydrogen chloride, hydrogen fluoride, sulfane, biomass gasification, sorbents

- Martinec M., Machač P.: *Chem. Listy* 116, 324–328 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220324>

Acknowledgements

Parts of this work were co-funded under the European Research Program entitled Green fuel cell project co-funded by the European Commission under contract No. SES6-CT-2004-503122.