

ODSIŘOVÁNÍ HORKÉHO GENERÁTOROVÉHO PLYNU TUHÝMI SORBENTY

MILOSLAV HARTMAN, KAREL SVOBODA,
OTAKAR TRNKA a VÁCLAV VESELÝ

*Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6*

Došlo dne 19.V.1998

Obsah

1. Úvod
2. Odstraňování síry z energetického plynu za vysokých teplot
 - 2.1. Sulfidační a regenerační reakce
 - 2.2. Termodynamické zhodnocení potenciálních sorbentů
 - 2.3. Reaktivita vybraných oxidů vůči sirovodíku
 - 2.4. Sorbenty obsahující kovy alkalických zemin
 - 2.4.1. Vápníkové materiály
 - 2.5. Sorbenty obsahující přechodové kovy
 - 2.5.1. Železo a oxidy železa
 - 2.5.2. Oxid zinečnatý
 - 2.5.3. Oxidy manganu
 - 2.5.4. Měď a oxid měďnatý, nikl a oxid nikelnatý
 - 2.5.5. Sorbenty obsahující jiné kovy
 - 2.5.6. Směsné sorbenty
3. Závěr

1. Úvod

V průmyslové praxi se využívají různé technologie pro atmosferické zplyňování uhlí již po mnoho let (např. Winkler, Lurgi aj.). V úsilí o zvýšení energetické účinnosti elektráren je v současnosti kladen důraz na tlakové systémy, u kterých je parní turbina kombinována s turbinou plynovou. Tyto procesy jsou známy jako tzv. IGCC systémy (Integrated Gasification Combined Cycles). Jsou založeny na tlakovém zplyňování paliva (uhlí, biomasa aj.) s použitím kyslíku nebo vzduchu (příp. vodní páry) za tlaku

20–30 bar a teplotě 800–1200 °C. Získaný energetický plyn obsahuje jako spalitelné složky hlavně vodík, oxid uhelnatý, methan a další uhlovodíky. Po ochlazení na přibl. 500–700 °C musí palivový plyn projít účinným čisticím systémem a je potom spálen ve spalovací komoře plynové turbíny. Spalné plyny expandují v plynové turbíně a jejich tepelného obsahu se následně využívá ve výrobě páry pro parní turbínu.

Vážnou překážkou ve vývoji IGCC procesů jsou korozní problémy u plynových turbin vyvolávané hlavně sirnými sloučeninami a prachovými podíly při vysokých teplotách. Ze zřetele ochrany životního prostředí je vedle uvedených polutantů také nežádoucí přítomnost sloučenin dusíku ve spalných plynech.

Záměrem této práce je podat stručný přehled principů odsiřování palivového (energetického, uhelného, generátorového) plynu, založeného na reakcích mezi plynem a tuhým látkou při vysokých teplotách.

Ukazuje se, že testované tuhé sorbenty zahrnují oxidy kovů alkalických zemin a oxidy přechodových kovů samotných nebo v kombinaci s různými nosiči, případně přírodní materiály tyto oxidy obsahující. Efektivnost tuhého sorbentu závisí nejen na jeho afinitě k plynným sirným sloučeninám, ale také na jeho textuře (měrný povrch, distribuce velikosti pórů a pórovitost) a jeho odolnosti vůči změnám textury při vysokých teplotách. Důležitými aspekty jsou rovněž možnosti regenerace či stálost spotřebovaného sorbentu a samozřejmě i otázky ekonomické. Podle požadavků vyvíjených odsiřovacích technologií mají být sorbenty účinné při pracovních teplotách v rozsahu 500–800 °C.

Je zřejmé, že vedle odsíření musí vysokoteplotní čištění energetického plynu zahrnovat řadu dalších operací jako odprašení, odstranění amoniaku, odstranění alkálií aj.

2. Odstraňování síry z energetického plynu za vysokých teplot

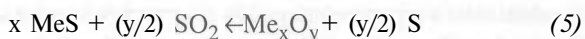
2.1. Sulfidační a regenerační reakce

Sorbenty jsou hlavně oxidy přechodových kovů nebo kovů alkalických zemin, a to buď čisté či směsné, případně

zakotvené na inertním nosiči ke zvýšení reaktivity nebo mechanické stability. Vysokoteplotní separace sirných sloučenin prostřednictvím kovových oxidů je založena na dvou základních sulfidačních reakcích vedoucích ke kovovým sirníkům



Regenerace zreagovaného sorbentu spočívá na reakcích



Nutným požadavkem na regenerační krok je, aby byly sirné sloučeniny získány v potřebné koncentraci.

Hlavní funkcí tuhého sorbentu je snížit koncentraci sirných sloučenin v horkém plynu na úroveň požadovanou následnými procesy. Aby toho mohlo být dosaženo, musí být tuhý sorbent dostatečně reaktivní. Musí vykazovat potřebnou chemickou afinitu k plyným sirným složkám, žádoucí texturní charakteristiku (měrný povrch, porovitost a distribuci velikosti pórů) a mechanickou odolnost vůči otěru. Sorbent musí odolávat také krystalografickým přeměnám při vysokých teplotách (sintrování) vedoucím k poklesu či dokonce ztrátě jeho reaktivity. Ideální sorbent by neměl ztrácet na reaktivitě s počtem cyklů sorpce - regenerace. Úspěch či neúspěch regeneračního procesu závisí také na tom, zda dochází k nežádoucím vedlejším reakcím.

2.2. Termodynamické hodnocení potenciálních sorbentů

Odpověď na otázku, jakou má daný sorbent afinitu k plyným sirným sloučeninám poskytuje chemická termodynamika. Termodynamické výpočty umožňují předpovědět rovnovážné, tj. minimální možné koncentrace sirných složek, které by se ustavily nad sorbentem při stálých podmínkách za velmi dlouhou dobu. Termodynamika nám tak umožňuje odhadnout rovnovážný (teoreticky dosažitelný) stupeň odsíření daného sorbentu. Ten by podle současných požadavků neměl být obecně nižší než 95 %. Praktický význam termodynamických výpočtů by však neměl být

přeceňován. Kvalita výsledků je podmíněna především kvalitou termodynamických dat^{1,3}.

Dalším požadavkem je, aby nezreagovaný sorbent nebo reakční produkt byly za daných pracovních podmínek stabilní. Tak např. zinek přechází do plynné fáze při teplotách nad 700 °C, V_2S_3 se taví kolem 650 °C. Důležitý je také rozsah teplot, ve kterém je sorbent účinný. V současnosti se jeví jako prakticky zajímavé odsířování při 400-1200 °C.

Westmoreland a Harrison⁴ analyzovali odsířovací potenciál různých tuhých sorbentů minimalizací volné energie systému C-H-N-O-S, který je v kontaktu s přebytkem sledovaného kovového kyslíčníku. Tlak v systému byl uvažován stálý (2 MPa), zatímco teplota se měnila od 360 do 1560 °C.

Z uvažovaných 28 prvků jich bylo 17 hodnoceno negativně, přičemž 13 z nich bylo odmítnuto pro nedostatečnou afinitu k sirovodíku. Al, Cr, Mg, Ti a Zr vytvářejí stabilní, nereaktivní oxidy (nebo karbonáty) ve sledovaném teplotním pásmu. Odmítnuty byly také alkalické kovy, protože tvoří stálé, nereaktivní karbonáty (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 a K_2CO_3). K jisté sulfidaci těchto karbonátů může docházet až při teplotách blízkých jejich bodu tání. Sulfidace Ag, La, Ni a Sb může probíhat za nevhodně nízkých teplot. Čtyři prvky — Bi, Cd, Pb a Sn — se ukázaly jako nevhodné, protože se jejich oxidy snadno redukuje na nízkotavitelné kovy.

Jako potenciálně nadějně kovy se ukazují Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, W, V a Zn.

Rovnovážný stupeň odsíření oxidů těchto kovů je v závislosti na teplotě ukázán na obr. 1 a 2. Křivky na těchto obrázcích a informace na obr. 3 umožňují zhodnotit odsířovací potenciál jednotlivých sorbentů. S přihlédnutím k praktickým omezením se jako vhodné dále jeví CaO, Fe_2O_3 , MnO, V_2O_3 a ZnO. Z této skupiny oxidů vykazují nejvyšší afinitu (nejnižší rovnovážnou koncentraci sirovodíku) oxid vanaditý a oxid zinečnatý. Aplikace oxidu vanaditého je však omezena na teploty nižší než přibližně 650 °C, kdy se sulfid vanaditý začíná tavit. Horní teplota pro použití oxidu zinečnatého se pohybuje kolem 700 °C, při které se zinek již významně vypařuje.

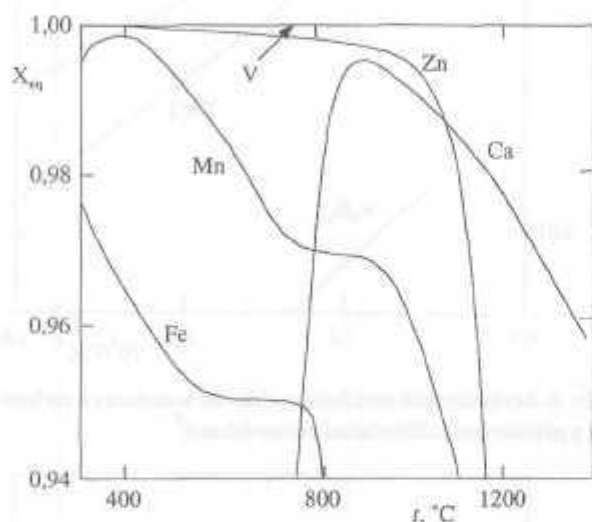
Při teplotách pod 400 °C je mangan vázán ve formě uhličitanu. Vysokou odsířovací schopnost si uchovává ještě v pásmu 600-700 °C, které je prakticky velmi důležité. U železa je významný rychlý pokles jeho odsířovací účinnosti při teplotách kolem 700 °C, kdy dochází k redukcí Fe_3O_4 na FeO.

Sulfidace CaCO_3 začíná kolem 600 °C a požadované 95 %-ní odsířovací účinnosti lze dosáhnout asi při 800 °C.

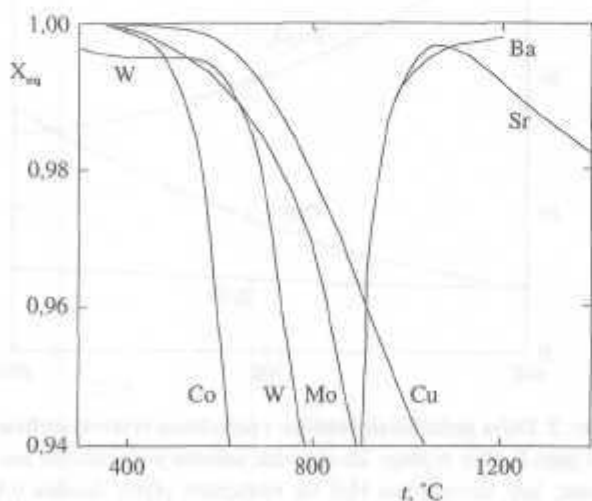
Maximální účinnosti se dosahuje při rozkladné teplotě CaCO_3 , tj. při teplotě, kdy je disociační tenze karbonátu právě rovna tlaku v systému. Při normálním tlaku činí rozkladná teplota CaCO_3 890-900 °C a významně roste se zvyšujícím se tlakem^{5,6}.

Vedle H_2 a CO se silně redukčními účinky jsou nebo mohou být významně zastoupeny v čištěném plynu také vodní pára a CO_2 , které mohou ovlivňovat mechanismus sulfidace. Rozsah redukce oxidů přechodových kovů je ovlivňován poměry $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ a CO/CO_2 . Přítomnost vodní páry a CO_2 vyvolává nežádoucí posun v rovnováhách sulfidačních reakcí (7) a (2).

Požadavek příznivé chemické rovnováhy není ještě sám



Obr. 1. Závislost rovnovážného stupně odsíření X_{eq} tuhých sorbentů na teplotě⁴



Obr. 2. Závislost rovnovážného stupně odsíření X_{eq} tuhých sorbentů na teplotě⁴

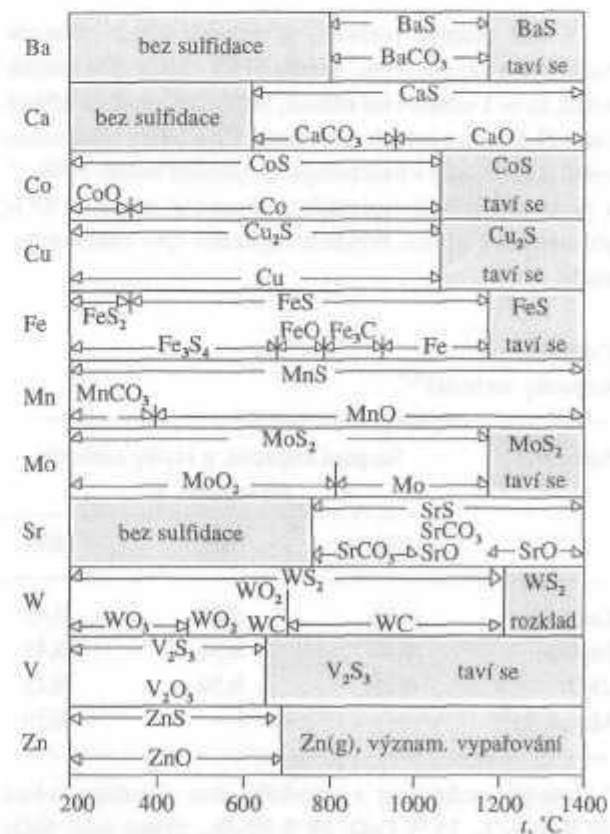
o sobě podmínkou dostatečnou. Aby byl daný oxid nebo kov účinným sorbentem, musí vedle příznivé rovnováhy vykazovat také příznivou kinetiku sulfidační reakce.

2.3. Reaktivita vybraných oxidů vůči sirovodíku

S použitím termováh sledovali Westmoreland a spol.⁷ průběh sorpce v nehybné vrstvě částic MnO , CaO , ZnO a V_2O_3 při teplotách 300-800 °C. Nejvyšší počáteční rychlost reakce byla zjištěna u MnO , nejnižší potom u V_2O_3 . Rychlost sorpce u CaO byla jen o málo vyšší než u ZnO . Poměr počátečních rychlostí jednotlivých reakcí lze přibližně vyjádřit poměry 10 (MnO) : 1 (CaO , ZnO) : 0,1 (V_2O_3). Arrheniovské závislosti pro sulfidační reakce těchto oxidů jsou znázorněny na obr. 4.

Z obr. 5 je patrné, že na rozdíl od ZnO se rychlost sulfidace u CaO a Fe_2O_3 značně mění s teplotou. Zatímco sorpční rychlost u CaO se s rostoucí teplotou zvětšuje, u Fe_2O_3 je teplotní trend opačný.

Důležitější než rychlost v počátečním stadiu fixační reakce je pro aplikaci obvykle sorpční kapacita částice či



Obr. 3. Charakteristika tuhých sorbentů⁴

maximálně dosažitelná konverze. Při dosažení tohoto stavu reakce již prakticky ustává. Podle údajů v tabulce I vykazuje nejvyšší kapacitu pro *vázání* H_2S oxid železitý, u něhož se vliv teploty uplatní jen slabě. Sorpční kapacita CaO vzrůstá s rostoucí teplotou a při $800\text{ }^\circ C$ se blíží kapacitě Fe_2O_3 . Kapacita ZnO je nižší než kapacita CaO a dosahuje maxima při $700\text{ }^\circ C$.

Ukazuje se, že mechanismus sorpce H_2S kovovými oxidy není jednoduchý. Vedle vlastních sorpčních reakcí probíhají v jisté míře i reakce jiné, jak naznačila přítomnost malých množství H_2 , SO_2 i elementární síry v modelových kontaktních plynech. Fe_2O_3 je připisováno katalytické působení na oxidaci H_2S , příp. i elementární síry. CaO a ZnS mohou katalyzovat rozklad sirovodíku.

Jako u všech reakcí mezi tuhou fází a plynem, je i rychlost sulfidace silně závislá nejen na fyzikálně-chemické charakteristice sorbentu (velikost částic, specifický povrch, distribuce velikosti pórů aj.), ale i na jeho původu a na jeho celé historii před sulfidací.

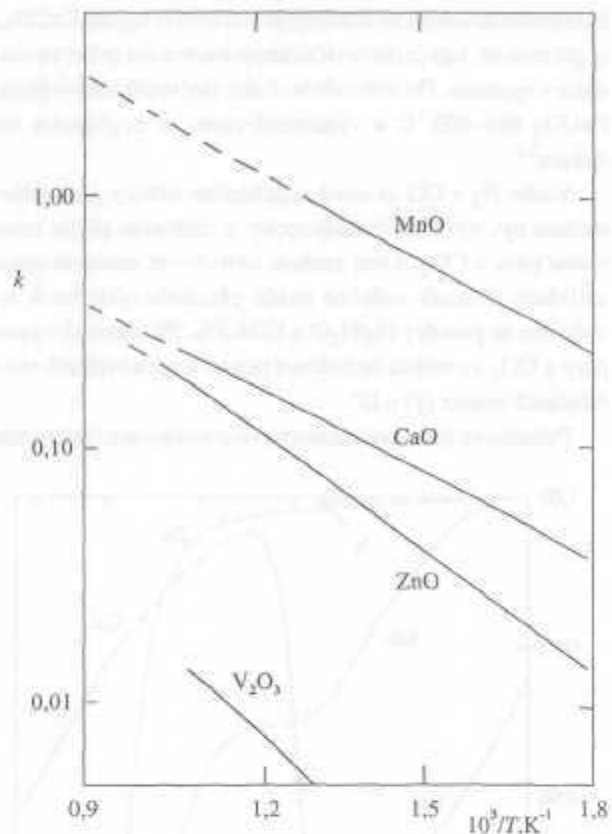
2.4. Sorbenty obsahující kovy alkalických zemin

V této skupině sorbentů je největší zájem věnován materiálům vápníkovým. Afinita MgO vůči H_2S je natolik nízká, že se k odsiřování nehodí. SrO a BaO mohou účinně vázat H_2S jen za jistých podmínek. Tyto oxidy tvoří velmi stabilní karbonáty s rozkladnými teplotami kolem $1000\text{ }^\circ C$ a proto při nižších teplotách preferenčně reagují s CO_2 přítomným v plynu. Praktické aplikace tyto oxidy nedoznaly.

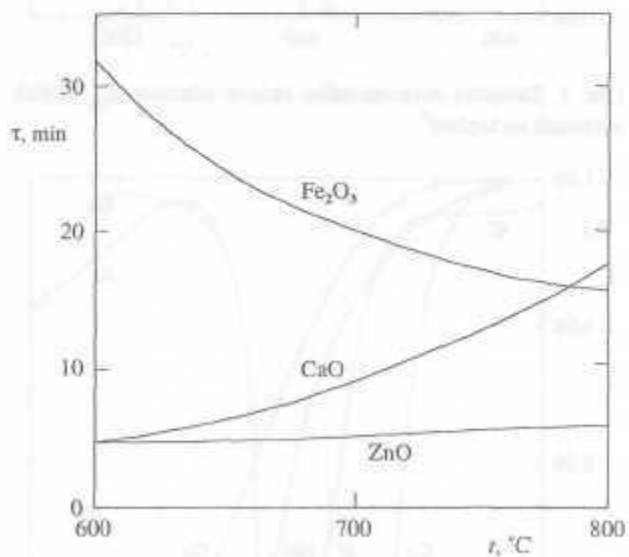
Tabulka I
Kapacity sorbentů^{8,9}

Sorbent	Sorpční kapacita, g H_2S/g sorbentu při teplotě, $^\circ C$		
	600	700	800
CaO	0,32	0,41	0,45
Fe_2O_3	0,47	0,52	0,49
ZnO	0,25	0,30	0,25
Mn pecky ^a	–	–	0,26

^a Materiál pocházející z mořského dna, obsahuje kolem 30 % Mn_3O_4 , 25 % $CaCl$, 20 % Fe_2O_3 , zbytek tvoří SiO_2 a Al_2O_3



Obr. 4. Arrheniovske závislosti rychlostni konstanty k sorbentů s příznivými sulfidačními rovnováhami⁷



Obr. 5. Doba průniku sirovodíku x nehybnou vrstvou sorbentů jako funkce teploty. Za okamžik průniku je považován moment, kdy koncentrace H_2S ve výstupním plynu dosáhla 0,1 objem. %. Vstupním plynem byla směs $N_2 + H_2S$ (10 % objem.), cit.^{8,9}

2.4.1. Vápníkové materiály

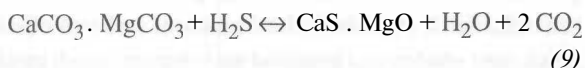
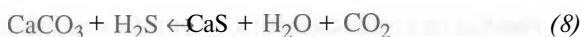
Vápníkové sloučeniny jsou předmětem značné pozornosti, neboť vykazují dostatečnou afinitu k sírným sloučeninám. Vápenaté materiály nejsou drahé a jsou účinné jak za redukčních (vzniká CaS), tak i za oxidačních podmínek (tvoří se CaSO₄, cit. 5,6,10). Mezi hlavní nevýhody vápníkových materiálů patří neschopnost regenerovatelnosti či potíže se skládkou spotřebovaného sorbentu, pomalá sorpce při nízkých teplotách a velice rozdílné vlastnosti vápenatých materiálů pocházejících z různých zdrojů.

Při odsířovacích reakcích dochází k výměně kyslíkových iontů ionty sírníkovými:



Reakce jsou prakticky významné při teplotách nad 600 °C. Jejich rychlost je silně ovlivňována vedle velikosti částic také měrným povrchem, pórovitostí a distribucí velikosti pórů částic CaO. Již v poměrně raných stádiích reakce se začínají uplatňovat difúzní odpory vrstvy vznikajícího produktu a přeměna oxidů na sulfid není úplná¹¹⁻¹⁷.

Velký praktický potenciál nabízí přímá sulfidace vápence nebo dolomitu:



Předností vápenatých sorbentů je, že mohou vázat sírné sloučeniny *in situ* již v průběhu zplyňování¹⁸. Zkušenosti naznačují, že je možno ve fluidní vrstvě při 1100 °C odstranit 70-90 % síry.

Vzhledem ke snadné dostupnosti i relativně nízké ceně se vápníkové materiály považují za aditiva s jednorázovým použitím. Na skládkách však CaS pomalu reaguje s CO₂ ve vzduchu za vzniku obtížného H₂S. Částečná regenerace spotřebovaného sorbentu je možná při teplotách kolem 650 °C podle reakce



ale není bez problémů. Potížím s rozkladem CaS na skládce je možno předejít jeho oxidací na CaSO₄ v následné operaci po sulfidaci.

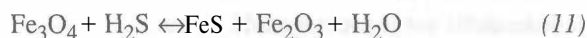
2.5. Sorbenty obsahující přechodové kovy

Z této skupiny materiálů jsou nejvýznamnější železo, zinek a mangan. Afinita železa k síře je značná, afinity manganu a obzvláště zinku jsou vysoké. Ve srovnání s oxidy alkalických zemin jsou oxidy přechodových kovů snáze redukovatelné H₂ a CO.

2.5.1. Železo a oxidy železa

Odsířování oxidem železitým nabízí podobné výhody jako odsířování vápnem nebo vápencem. Fe₂O₃ je snadno dostupný v železitých rudách, není drahý a před použitím nevyžaduje žádné chemické úpravy. Spotřebovaný sorbent je možno ukládat na skládku. Jistou nevýhodou je, že k separaci H₂S na úroveň nižší než 10 ppm je nutná pracovní teplota nižší než 350 °C. Koncentraci 100 ppm lze dosáhnout ještě při 650 °C.

V redukční atmosféře Fe₂O₃ může procházet řadou transformací na Fe₃O₄, FeO a Fe. Za podmínek typických pro odsířování horkého plynu je nejstabilnější oxidickou formou¹⁹ Fe₃O₄:



Výskyt elementární síry je připisován jistému rozkladu H₂S katalyzovanému FeS. Podobně jako u sulfidační reakce CaO má i u této reakce vodní pára tendenci zvyšovat rovnovážnou koncentraci H₂S.

Sorbenty založené na Fe₂O₃ pro separaci H₂S z generátorového plynu jsou známy už po řadu let. Dřívější technologické poznatky však pocházejí z procesů vedených při poměrně nízkých teplotách a nejsou přímo využitelné. K dlouhodobým problémům se řadí otěr sorbentu, prašnost a eroze potrubí.

Jak H₂S, tak i COS reagují také s elementárním železem. Houbovitě železo připravené redukcí pelet Fe₂O₃ je reaktivnější než původní matečný oxid. Sírné sloučeniny lze též separovat z energetického plynu kontaktováním s roztavenou struskou nebo železem.

Spotřebovaný sorbent je možno regenerovat vzduchem (sírníkové pražení). Protože se jedná o silně exotermní reakci, může v průběhu regenerace dojít k místnímu přehřátí a k nežádoucí sintraci sorbentu. Tím se jeho reaktivita s počtem sorpčních-regeneračních cyklů rychle snižuje. Re-

generační schopnosti železitých sorbentů se výrazně zlepši, jsou-li zakotveny na křemičitanovém nosiči (např. Na_2SiO_3).

Sulfidovaný sorbent může být regenerován také směsí vodní páry a vzduchu (přibl. 5 %) za vzniku elementární síry (přibl. 75 %), SO_2 a H_2S . Jestliže se použije vodní pára samotná, tvoří se pouze H_2S a elementární síra. V nepřítomnosti vzduchu je však rychlost regeneračních reakcí poměrně malá²⁰.

Z přírodních materiálů jsou potenciálně vhodnými sorbenty siderit (Fe_2CO_3 , rozkladná teplota kolem 450–500 °C) a manganové pecky z mořského dna, obsahující přibl. 20 % Fe_2O_3 , 30 % Mn_3O_4 a 25 % CaO . Reaktivní je též „červený kal“ z výroby hliníku (přibl. 30 % Fe_2O_3 a 20 % Al_2O_3).

2.5.2. Oxid zinečnatý

Podobně jako oxid železitý, je i oxid zinečnatý využíván průmyslově pro sorpci H_2S řadu let. Často se používá např. při odsiřování uhlovodíkového nástřiku u parního reformingu. Jeho výhodou je velmi vysoká afinita k H_2S i při poměrně vysoké teplotě. Proto může snížit koncentrace H_2S k velmi nízkým hodnotám. ZnO se používá do teplot kolem 700 °C, kdy elementární zinek již vykazuje významnou tenzi svých par ($\sim 10^{-1}$ – 10^0 Pa). Sulfidační reakce ZnO je jednodušší než je tomu u oxidů železa:



Problémem této reakce je uzavírání pórů reakčním produktem, nárůst difuzních odporů a tím nízké konverze oxidu na sulfid. Využití sorbentů se zlepši za přítomnosti malých množství kyslíku, kdy vznikne také ZnSO_4 a změní se struktura reakčního produktu^{21,99}.

Bez problémů není ani regenerace spotřebovaného sorbentu²³. Během oxidace ZnS na ZnO vzduchem může dojít k nekontrolovatelnému vzrůstu teploty a tím, podobně jako u jiných sorbentů, k sintrování a ztrátě reaktivity oxidu. Oxidace vzdušným kyslíkem je doprovázena nežádoucí tvorbou ZnSO_4 . Konverze ZnS na ZnO je příznivě ovlivňována vodní parou.

2.5.3. Oxidy manganu

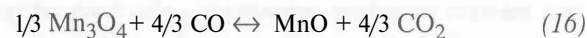
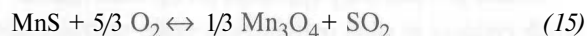
Mangan se může vyskytovat v několika oxidačních stupních (formách), které v redukční atmosféře horkého plynu přecházejí až na nejstabilnější MnO :



Oxid manganatý je považován za aktivní složku v sulfidačních reakcích sloučenin manganu. Vykazuje dobrou odsiřovací účinnost při teplotách 500–800 °C. Při teplotách vyšších než 800 °C jeho výkon klesá. Příznivý vliv na jeho sorpční schopnosti má přítomnost SiO_2 . Podobně jako u ostatních sorbentů klesá reakční rychlost s postupující konverzí oxidu manganatého na sulfid.

Zajímavým přírodním materiálem pocházejícím ze dna oceánu a některých jezer jsou manganové pecky. Po stránce chemické se jedná o složité směsi s řadou kovových oxidů, mezi nimiž jsou nejdůležitější oxidy manganu a železa. Pecky obsahují kolem 30 % Mn_3O_4 , 20 % Fe_2O_3 a 25 % CaO . Zbytek tvoří inertní složky jako SiO_2 a Al_2O_3 . Aluminosilikátové složky vytvářejí velmi příznivou texturu manganových pecek vyznačující se vysokým měrným povrchem (100–200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Sulfidovaný sorbent lze poměrně snadno regenerovat v oxidační atmosféře:



Podobně jako u ostatních regenerací se projevuje nepřiznivý vliv vysoké teploty na aktivitu regenerovaného sorbentu.

2.5.4. Měď a oxid měďnatý, nikl a oxid nikelnatý

Podobně jako oxid vápenatý, reagují měď a oxid měďnatý pohotově se sirnými sloučeninami jak za oxidačních, tak i za redukčních podmínek. Jisté omezení sorbentů obsahujících měď představují poněkud nižší teploty jejich použití.

Ukazuje se, že CuO se v plynu velmi rychle redukuje na elementární měď a ta následně reaguje se sirovočímekem na Cu_2S . Tvorbu CuSO_4 při regeneraci spotřebovaného sorbentu lze omezit použitím směsi vzduch-vodní pára namísto samotného vzduchu.

Nikl vykazuje podobné vlastnosti jako měď. Významná je skutečnost, že sulfidační produkt (Ni-S) přechází do kapalného skupenství již při 650 °C a že se při teplotách nižších než 350 °C může za přítomnosti CO tvořit škodlivý karbonyl niklu. Vysokoteplotní koroze niklových slitin vyvolaná v redukčním prostředí sirnými sloučeninami úzce souvisí s tvorbou kapalných sulfidů.

2.5.5. Sorbenty obsahující jiné kovy

Vedle sorbentů popsaných výše ještě existuje skupina jiných typů materiálů, které jsou také potenciálně po-

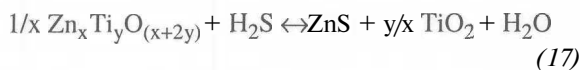
užitelné pro separaci H_2S z horkého plynu. Avšak těmto látkám, mezi které patří např. V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 a CeO_2 , byla zatím věnována jen malá pozornost.

2.5.6. Směsné sorbenty

Tyto sorbenty mohou obsahovat dva nebo více reaktivních kovových oxidů, jež se doplňují svými požadovanými odsiřovacími vlastnostmi: jeden má vysokou sorpční kapacitu v kg S/kg oxidu (např. Fe_2O_3 a MnO) a druhý má vysokou afinitu vůči siričným sloučeninám (např. ZnO a Cu), podmiňující nízké rovnovážné koncentrace. Od přítomnosti inertní tuhé složky (např. TiO_2) se očekává, že bude stabilizovat kovový oxid a bránit jeho redukci na elementární kov (např. ZnO). Tuhý inert může být také použit jako pórovitý nosič reaktivního oxidu s příznivými texturními a mechanickými vlastnostmi. Vhodný nosič by měl umožňovat pokud možno velký počet cyklů sulfidace-regenerace sorbentu²⁴.

Ferrit zinku ($ZnFe_2O_4$) je kombinací ZnO a Fe_2O_3 a představuje alternativu k samotnému ZnO (cit. 25). V redukční atmosféře se však rozkládá na $ZnO + Fe_3O_4$, takže jeho použití je také omezeno na teploty nižší než 650 °C. Má vysokou sorpční kapacitu a bývá dále modifikován přítomností CuO nebo TiO_2 . Dobré zkušenosti byly učiněny²⁶ se sorbenty $ZnO-MnO$ ($CuMnO_2$, $CuMnO_4$).

Za velmi nadějný sorbent pro regenerativní tlakové odsiřování horkého generátorového plynu je považován titanát zinečnatý^{27,30}. Bylo prokázáno, že sorbenty na bázi $Zn-Ti-O$ lépe odolávají redukci vodíkem na elementární Zn a následnému vypařování než samotný ZnO . Stabilizační efekt TiO_2 se však neprojevuje u sorbentů obsahujících železo. V procesu vlastní sulfidace při 450-650 °C a 10-20 bar je TiO_2 inaktivní složkou sorbentu:



Regenerace spotřebovaného sorbentu probíhá za stejného tlaku a teplot 450-800 °C s použitím vzduchu jako regeneračního plynu:



Za podmínek regenerace však může probíhat tvorba nežádoucího, poměrně stabilního síranu zinečnatého:



3. Závěr

Existuje řada kovů a oxidů, které mohou za vysokých teplot účinně vázat sirič sloučeniny přítomné v generátorovém plynu.

Výhodou vápníkových materiálů je jejich použitelnost k odsiřování jak za redukčních, tak i za oxidačních podmínek a jejich snadná dostupnost. Mezi jejich nevýhody patří nízká reaktivita za nižších teplot a obtížná regenerovatelnost. Před uložením na skládku je nutno převést spotřebovaný sorbent na stabilní formu.

Ostatní kovy a oxidy jsou většinou účinné pouze v redukční atmosféře. Sorbenty obsahující železo jsou také snadno dostupné a vykazují vysokou sorpční kapacitu. Jejich regenerace, podobně jako sorbentů s Cu a Ni , je relativně schůdná. Nevýhodou Fe -sorbentů jsou poměrně nepříznivé rovnováhy. Velmi nízké rovnovážné koncentrace H_2S vykazuje Zn a ZnO . Nevýhodou zinečnatých sorbentů je jejich snadná redukovatelnost na elementární zinek a jeho následné vypařování při teplotách nad 650-700 °C. Příznivé charakteristiky vykazují též sorbenty obsahující mangan.

Pro regenerační odsiřování horkého generátorového plynu se jako slibný sorbent jeví titanát zinečnatý vykazující vyšší odolnost vůči redukci než samotný ZnO .

Tato práce byla podpořena Grantovou agenturou Akademie věd České republiky (grant č. A 4072711) a Grantovou agenturou ČR (grant č. 203/98/0101).

LITERATURA

1. Chase M. W., Jr., Davies C. A., Downey J. R., Jr., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N.: JANAF Thermochemical Tables, 3rd. ed. J. Phys. Chem. Ref. Data 14, Suppl. No. 1 (1985).
2. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer, Berlin 1991.
3. Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*. Verlag Chemie, Weinheim 1993.
4. Westmoreland P. R., Harrison D. P.: Environ. Sci. Technol. 10, 659(1976).
5. Hartman M., Martinovský A.: Chem. Eng. Commun. 111, 149(1992).
6. Hartman M., Trnka O., Veselý V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1885 (1993).

7. Westmoreland P. R., Gibson J. B., Harrison D. P.: *Environ. Sci. Technol.* *11*, 488 (1977).
8. Furimsky E., Yumura M.: *Erdöl, Kohle* *39*, 163 (1986).
9. Yumura M., Furimsky E.: *Ind. Eng. Chem. Process Dev.* *24*, 1165 (1985).
10. Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Coughlin P. W.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* *22*, 598 (1983).
11. Yang R. T., Chen J. M.: *Environ. Sci. Technol.* *13*, 549 (1979).
12. Efthimiadis E. A., Sotirchos S. V.: *Ind. Eng. Res.* *31*, 2311 (1992).
13. Abbasian J., Wangerow J. R., Hill A. H.: *Chem. Eng. Sci.* *48*, 2689 (1993).
14. Lin S. Y., Matsuda H., Hasatani M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* *28*, 788 (1995).
15. Fenouil L. A., Lynn S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* *34*, 2334 (1995).
16. Lin S. Y., Matsuda H., Hasatani M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* *30*, 647 (1997).
17. Yrjas P., Lisa K., Hupa M.: *Fuel* *75*, 89 (1996).
18. Tseng S. C., Tambankar S. S., Wen C. Y.: *Chem. Eng. Sci.* *36*, 1287 (1981).
19. Ranade P. V., Harrison D. P.: *Chem. Eng. Sci.* *36*, 1079 (1981).
20. Hutterling K. J., Minges R.: *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem.* *37*, 493 (1984).
21. Rao T. R., Kumar R.: *Chem. Eng. Sci.* *37*, 987 (1982).
22. Christoforou S. C., Efthimiadis E. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* *34*, 83 (1995).
23. Pineda M., Palacios J. M., Garcia E., Cilleruelo C., Ibarra J. V.: *Fuel* *76*, 567 (1997).
24. Li Y., Guo H., Li Ch., Zhang S.: *Ind. Eng. Res.* *36*, 3982 (1997).
25. Lew S., Sarofin A. F., Flitzani M.: *AICHE J.* *38*, 1161 (1992).
26. Garcia E., Cilleruelo C., Ibarra J. V., Pineda M., Palacios J. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* *36*, 846 (1997).
27. Kontinen J. T., Zevenhoven C. A. P., Hupa M. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* *36*, 2332 (1997).
28. Kontinen J. T., Zevenhoven C. A. P., Hupa M. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* *36*, 2340 (1997).
29. Kontinen J. T., Zevenhoven C. A. P., Yrjas K. P., Hupa M. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* *36*, 5432 (1997).
30. Kontinen J. T., Zevenhoven C. A. P., Hupa M. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* *36*, 5439 (1997).

M. Hartman, K. Svoboda, O. Trnka, and V. Veselý
(Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Removal of Sulphur from Hot Coal Gas**

Effective methods are being developed for removal of hydrogen sulphide from the hot coal gas, particularly in the integrated gasification cycle process. A number of solid sorbents are known and further explored in this respect. Metals and their oxides as potential H₂S (and COS) sorbent are reviewed. These sorbents fall into three main groups: solids containing alkaline earth metals (Ca, Ba, Sr), those containing transition metals (Fe, Zn, Mn, Cu, and Ni), and mixed oxide compounds (e.g. zinc titanates and zinc ferrites).