

УДК 620.92

ТЕХНОЛОГІЇ МЕТАНАЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ВІДНОВЛЮВАНОГО МЕТАНУ

Клименко В.М., член-кореспондент НАН України, Супрун Т.Т., канд. техн. наук

Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Канніст, 2а, Київ, 03057, Україна

<https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2022.7>

Розглянуті технологічні можливості застосування методів каталітичної і біологічної метанації з метою ефективного використання відновлюваної сонячної і вітрової електроенергії, а також з метою збагачення біогазу для отримання синтетичного відновлюваного метану.

The technological possibilities of applying the methods of catalytic and biological methanation for the efficient use of renewable solar and wind energy, as well as for enriching biogas to produce synthetic renewable methane, are considered.

Бібл. 35.

Ключові слова: відновлювані джерела енергії, синтетичний відновлюваний метан, процеси метанації.

Вступ

В сучасній світовій енергетиці спостерігається невинне зростання інтересу до відновлюваних джерел енергії, що обумовлене економічними, екологічними та політичними причинами. Це сонячна енергія, енергія вітру та енергія з біомаси, запаси яких величезні, і які є альтернативою традиційних джерел енергії – вугілля, природного газу та нафти. Втім існує ряд факторів, які ускладнюють реалізацію практичного використання цих джерел. Для сонячних і вітрових електростанцій, які працюють нестабільно у часі (день – ніч, літо – зима, вплив погодних умов), суттєвими є труднощі узгодження режимів їх роботи з електричними мережами. Для біогазових установок неможлива безпосередня передача генерованого біогазу в існуючі газові мережі внаслідок великого (до 50%) вмісту двоокису вуглецю в біогазі. Тому необхідне перетворення вказаних видів відновлюваної енергії до форми, сумісної з можливостями їх використання. Для сонячних і вітрових електростанцій – це акумуляування надлишку генерованої нестабільної електроенергії шляхом генерування синтетичного метану – так званий процес PtG (Power-to-Gas) [1, 2], в якому відновлювана електроенергія витрачається на виробництво водню, а той потім поєднується з оксидами вуглецю, утворюючи синтетичний природний газ (SNG). При поєднанні водню з вуглекислим газом, що входить складовою частиною до біогазу, PtG процес стає одним з методів збагачення біогазу.

Якщо ставити за мету подачу синтезованого природного газу, отриманого тим чи іншим шляхом, в

існуючі газотранспортні мережі, то необхідно, щоб його властивості відповідали властивостям природного газу, а саме – він повинен вміщувати не менше 90% метану, а інше – високі вуглеводні (етан, пропан, чи бутан), які підвищують теплотворну здатність газу. Залишки CO_2 та H_2 , що не прореагували, знижують теплотворну здатність SNG. Для того, щоб вміст метану в SNG перевищував 90%, конверсія CO_2 повинна перевищувати 98% [3]. Високого вмісту метану неможливо також досягнути при гіперстехіометричних відношеннях $\text{H}_2/\text{CO}_2 (>4)$. Все це ставить високі вимоги до технології метанації і самого реактора.

Мета публікації – аналіз досвіду зарубіжних країн щодо отримання синтетичного відновлюваного метану та визначення найбільш ефективних технологій для впровадження в Україні.

Методи дослідження включають вивчення і аналіз літературних та інших даних, зокрема проєктів з метанації.

Процес метанації

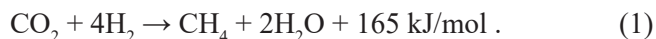
Метанація, як основа процесів PtG і перетворення біогазу в біометан, може здійснюватися двома способами:

- В каталітичних реакторах, в яких реалізується хімічна реакція Сабатьє;
- В біологічних реакторах, в яких процес метанації відбувається за участі метаногенних мікроорганізмів, так званих архей.

Дослідження процесів метанації в обох вказаних напрямках провадяться в багатьох країнах світу: США, Швейцарії, Данії, Німеччині, Франції, Японії та інших.

Вже відомі лабораторні, пілотні та демонстраційні установки, в яких реалізовані ідеї PtG.

1.1. Каталітична метанація – це хімічна реакція, в якій водень та вуглекислий газ синтезуються в метан. Виробництво метану через реакцію Сабатьє (1) є екзотермічною каталітичною реакцією і зазвичай проходить при температурах від 200° до 550°C:



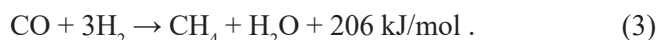
Для підвищення ефективності метанації було проведено численні дослідження з метою розробки каталізаторів з високою активністю, селективністю по CH_4 і стійкістю до тепла реакції. Розглядалися такі каталізatori як Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Cobalt, Iron [4].

Каталізatori на основі Ni є найбільш широко комерціалізованими каталізаторами через їх меншу ціну та відносно високу активність, але вони страждають від дезактивації через спікання та окислення. І навпаки, каталізatori на основі Ru мають найвищу активність і кращу стабільність, але є в порівнянні з Ni значно дорожчим металом. Вироблення H_2 шляхом електролізу води з використанням недорогих відновлюваних джерел може покращити комерціалізацію дорожчих каталізаторів.

Для реакції Сабатьє передбачається двостадійний механізм. На першому етапі CO_2 і водень перетворюються на монооксид вуглецю та пар за допомогою зворотної реакції конверсії водяного газу:



У наступній реакції метан синтезується з монооксиду вуглецю та водню:



Крім метану та води у продуктах також можна знайти вищі насичені вуглеводні. Найстабільнішим вуглеводнем є етан і він синтезується згідно з реакцією:



За певних умов може відбуватися процес відкладення вуглецю за наступним механізмом реакції:



Оскільки відкладення вуглецю руйнує каталізатор і викликає погіршення якості каталізатора, його слід уникати, наскільки це можливо.

Механізм і термодинаміка процесу метанації ретельно вивчалися протягом багатьох років [5, 6, 7]. Так, зокрема, було показано, що при подачі CO_2 з концентрацією, що перевищує стехіометричне значення (20% об'ємних CO_2 і 80% об'ємних H_2) термодинамічні обмеження для протікання реакції стають суттєвими і, як наслідок, супроводжуються зменшенням виходу метану. Тому процес метанації бажано проводити при стехіометричному складі реагентів в суміші. Реакція (1) дуже екзотермічна, тому адіабатичне підвищення температури, пов'язане з ходом реакції, є досить високим. Це підвищення температури призводить до зменшення частки H_2 і CO_2 , що прореагували (тобто зменшення кількості генерованого метану або ж швидкості метанації) внаслідок інтенсифікації зворотних реакцій (1) - (3). Продуктивність також зменшується при зменшенні тиску в реакторі.

Таким чином, адіабатний реактор з нерухомим шаром каталізатора будучи найпростішим (і тому найдешевшим у виконанні) є неоптимальним щодо своєї продуктивності, хоча завдяки підвищеній температурі швидкість реакції метанації висока, і тому для реалізації процесу потрібно менше каталізатора.

Для збільшення виходу метану необхідно знизити температуру процесу метанації за рахунок зменшення адіабатного нагріву компонентів реакції, а також збільшити тиск у реакторі. Пошук економічно доцільних шляхів зниження робочих температур процесу метанації і є одним з основних питань створення прийнятної технології PtG-процесу.

Щоб обмежити підвищення температури, вихідний газ реактора можна розбавити або інертним газом, або надлишком одного реагенту, або рециркуляцією газоподібного продукту. Оскільки швидкості конверсії CO_2 за високих температур відносно низькі, для досягнення цільової продуктивності можна застосовувати кілька послідовно з'єднаних адіабатичних реакторів. Газ піддається проміжному охолодженню перед кожним наступним каталітичним реактором. До того ж концепція метанатора з декількома адіабатичними реакторами дає можливість після кожного попереднього реактора видалити реакційну воду і тим самим змістити хімічну рівновагу в сторону більшої продуктивності процесу PtG.

Альтернативою вказаним способам зниження робочої температури процесу метанації являються різноманітні схеми відведення реакційної теплоти з

метою забезпечення рівня температур в реакторі, який гарантує відсутність термодинамічних обмежень та руйнування каталізатора (спікання, чи розтріскування). З цією метою в ряді країн проводились роботи по створенню декількох концепцій стаціонарних реакторів, а саме реакторів з фіксованим (нерухомим) шаром, з псевдозрідженим, чи киплячим шаром, трифазних та структурованих реакторів.

В охолоджуваних реакторах з фіксованим шаром [8] робочий процес відбувається в циліндричних трубах з каталізатором, які омиваються на зовнішній поверхні теплоносієм з заданою температурою. В якості теплоносія може використовуватись вода, температура кипіння якої визначається величиною тиску, з яким вода подається в систему охолодження. Для забезпечення високих температур потрібен високий тиск. Так, наприклад, для організації метанації при температурі 300°C потрібно створити тиск ~87 бар. В цьому основний недолік води, як теплоносія.

В реакторах з псевдозрідженим киплячим шаром твердих частинок [9, 10] забезпечуються майже ізотермічні умови процесу метанації. Основним недоліком цієї концепції є механічна ерозія стінок реактора і деактивація каталізатора [11]. Крім того, є певні обмеження в швидкості потоку газу: вона повинна бути не надто низькою для забезпечення режиму псевдозрідження і не надто великою, щоб уникнути шкідливого впливу на каталізатор.

Інші концепції ґрунтуються на використанні трифазних реакторів для метанації [12]. В суспензійних реакторах робоча зона заповнюється теплопередаючими рідинами (маслами), в яких дрібні частки каталізатора переходять в стан суспензії завдяки потоку газу. Застосування рідкої фази з високою теплоємністю дозволяє майже повністю відвести теплоту реакції, забезпечуючи практично ізотермічний режим роботи метанатора.

Структуровані реактори, такі як монолітні реактори [13], були розроблені з метою усунення таких недоліків адіабатних реакторів з фіксованим шаром, як поява зон з високою температурою та з високим перепадом тисків. Це досягалося завдяки застосуванню внутрішньої металевої структури, яка забезпечувала 2-3-кратне підвищення теплопереносу в робочій зоні.

Модифікацією структурованих реакторів є мікроструктуровані реактори, які відрізняються високою компактністю завдяки підвищеному відношенню поверхні металевої мікроструктури до її об'єму. Вони поєднують високу тепловіддачу з невеликим перепадом тиску [14]. Подальшим розвитком структурованих реакторів є концепція сорбційно підсиленої реакції

метанації. В цій технології вода, як продукт метанації, вилучається з газової фази процесу за допомогою каталізаторного носія, який виступає в ролі адсорбенту, завдяки чому знижуються термодинамічні обмеження коефіцієнта конверсії. Подальшому видаленню води з циклу метанації присвячені роботи Цюріхського університету прикладних наук [15].

Загальним недоліком структурованих реакторів є складність осадження каталізатора на металеву структуру реактора і його заміна після деактивації.

1.2. Біологічна метанація – це той же процес генерування синтетичного метану з двоокису вуглецю та водню за допомогою метаногенів, так званих архей, які служать своєрідним каталізаторам реакції і які отримують енергію для зростання шляхом анаеробного засвоєння водню і двоокису вуглецю [16]. В типовій біогазовій установці першим етапом є гідроліз органічного субстрату (біомаси) до простих мономерів (моносахаридів, амінокислот та жирних кислот). Потім ці мономери перетворюються в ацетат (кислогенез, ацетогенез), вуглекислий газ та водень. Нарешті в присутності архей в процесі ацетокластичного метаногенезу ацетати перетворюються в метан та CO_2 , а в процесі гідрогенотрофного метаногенезу H_2 та CO_2 синтезуються в метан та воду.

Біологічна метанація відбувається в анаеробних умовах при атмосферному тиску і температурах від 20 до 65°C. Для того, щоб реакція метанації відбулась, необхідно, щоб молекули CO_2 і H_2 потрапили до архей. І якщо для CO_2 це не викликає особливих проблем завдяки високій розчинності CO_2 у воді, то для водню це пов'язано зі значними труднощами, тому що розчинність H_2 у ферментаційній рідині в 23 рази менша, ніж розчинність CO_2 . І це велика проблема, яка вирішується, в основному, шляхом інтенсифікації перемішування ферментаційної рідини [17, 18].

Існує три концепції процесу біологічної метанації:

- *In situ* метанація, тобто в біогазовому реакторі, куди безпосередньо подається водень з якогось зовнішнього джерела;
- *Ex-situ* метанація у спеціальному реакторі – метанаторі, куди біогаз (суміш 50-60% метану і 40-50% вуглекислого газу), гідрогенотрофні метаногени, а також водень подаються окремо. Сюди ж додатково може подаватися і альтернативний CO_2 [19];
- Біометанація чистої суміші CO_2 і H_2 .

При метанації *in-situ* водень від стороннього джерела (електролізера) подається в нижню частину (дно) реактора, продувається через ферментаційну рідину, де за допомогою архей метанізує CO_2 , який виділяється

в процесі анаеробного зброджування біомаси. Процес активізується за допомогою інтенсивного перемішування ферментаційної рідини (бульйону). В результаті у збагаченому біогазі вміст метану і його теплотворна здатність збільшуються. Швидкість метаноутворення при біологічній метанації обмежується швидкістю генерування CO_2 та швидкістю розчинення CO_2 і H_2 в реакційній рідині. Тому основні зусилля розробників біометанових технологій спрямовані саме на пошуки способів підвищення цих швидкостей при мінімізації вартості реалізації цих технологій. Слід, однак, зазначити, що досягти повної конверсії виділеного в процесі бродіння CO_2 надзвичайно важко. За даними досліджень компанії Microb Energy GmbH (Німеччина) [20] біометанація *in-situ* дозволила підвищити вміст метану в біогазі з 50 до 75%. В дослідженнях [22] була досягнута конверсія H_2 біля 80% і зниження вмісту CO_2 в біогазі з 38 до 15% (при атмосферному тиску та температурі 55°C).

Наявність метану в біогазі, що метанізується *in-situ*, значно знижує коефіцієнт конверсії CO_2 в порівнянні з аналогічним завантаженням воднем реактора без метану. Завданням для метанації *in-situ* залишається забезпечення збалансованої системи з таким рівнем водню в розчині, щоб дозволити співіснувати як ацетогенним, так і гідрогенотрофним мікробам. Як правило, при вмісті діоксиду вуглецю нижче 9% конверсія діоксиду вуглецю в метан різко знижується [21].

Основним недоліком біометанації *in-situ* є те, що в одному процесі не можуть бути забезпечені оптимальні умови як для ацетокластичних, так і для гідрогенотрофних метаногенів: підвищені температура і тиск, які є необхідними для гідрогенотрофної метанації є неприйнятними для процесів анаеробного зброджування.

При біологічній метанації *ex-situ* суміш чистих CO_2 і H_2 перетворюється в CH_4 метаногенними культурами (археями). В цій концепції метанація не обмежується вуглекислим газом біогенного походження – можна додавати в реактор CO_2 іншого походження. Крім того, конструкція реактора і умови процесу можуть бути скореговані відносно оптимальних характеристик гідрогенотрофних метаногенів. Як і при метанації *in-situ* при метанації в окремому реакторі вихід метану збільшується при інтенсифікації масопереносу CO_2 і H_2 за рахунок збільшення швидкості безперервного перемішування бульйону в реакторі (процес в CSTR) [17]. Масоперенос збільшується також і при збільшенні тиску [18]. Втім і концентрація CO_2 в бульйоні збільшується, внаслідок чого значення pH

зменшується. Тому для забезпечення адекватних умов для мікроорганізмів потрібно здійснювати ефективний контроль pH в реакторах, працюючих під тиском.

Концентрація метану, отриманого при метанації в реакторі CSTR, складала 81-82,7% [23] і 60-85% в [24].

Концепція гібридної моделі, що поєднує метанації *in-situ* та *ex-citu* у повному масштабі, може стати альтернативою традиційним системам підвищення якості біогазу.

Біометанація чистої суміші водню та вуглекислого газу, джерелом якого може бути звичайна система модернізації (збагачення) біогазу, або ж інше джерело [34], проводиться в рідиннофазному реакторі метаногенними археями, селективно отриманими компанією Electrochaea GmbH. Археї працюють при низьких температурах (60-65°C) і є високотолерантними до сірководню, оксидів азоту, аміаку і частково толерантними до кисню і етанолу [35].

Окрім процесів в CSTR досліджувались також стаціонарні (з фіксованим шаром), струменеві і мембранні реактори, в яких мікроорганізми іммобілізуються. Найбільша концентрація метану досягнута в струменевих реакторах - 98% [20]. В реакторах з фіксованим шаром концентрація метану складала 34% [25]. В цих реакторах мішалка не застосовується, що зменшує витрати енергії, але і вихід метану зменшується внаслідок ускладнення доставки водню до метаногенів.

В усіх досліджених конструкціях реакторів обмеження подачі водню мікроорганізмам, обумовлене тими чи іншими причинами, обмежує швидкість метанації. Тому вирішення цієї проблеми і являється основним напрямком досліджень при створенні реакторів біологічної метанації.

1.3. Порівняння біологічної та каталітичної метанації

В літературному огляді [26] наведене порівняння технологій біологічної метанації з окремим реактором, а також технології адіабатичної каталітичної метанації з фіксованим шаром і трифазної каталітичної метанації. Порівняння проводились по таким показникам:

- Об'єм реактора, необхідний для забезпечення однакової продуктивності;
- Стійкість до впливу домішок;
- Залежність процесу метанації від навантаження;
- Енергетична ефективність.

Порівняння по об'єму проводиться з використанням показника GHSV, який визначає годинну швидкість газу як відношення об'ємної часової витрати вхідних газів (при стехіометричному співвідношенні H_2/CO_2) до об'єму реактора. На сьогоднішній день цей показ-

ник для реакторів біологічної метанації не перевищує 10 год^{-1} , для трифазної каталітичної метанації складає $500\text{--}1000 \text{ год}^{-1}$, а для адіабатних реакторів з фіксованим шаром – досягає $2000\text{--}5000 \text{ год}^{-1}$. В лабораторних умовах отримано GHSV на рівні 10000 год^{-1} [27]. Таким чином по об'єму для біологічної метанації потрібні реактори на порядки вищі, ніж реактори каталітичні. Ця різниця між GHSV обумовлена трьома причинами:

1. різницею в температурах, при яких протікає процес метанації: $20\text{--}65^\circ\text{C}$ при біологічній метанації, $300\text{--}350^\circ\text{C}$ – при трифазній і $300\text{--}550^\circ\text{C}$ – при адіабатній з фіксованим шаром. Чим вище температура, тим більша швидкість реакції;

2. впливом масопереносу, зокрема наявність рідкої фази в процесі метанації підвищує опір масопереносу газу в рідині;

3. зворотнім змішуванням газової і рідкої фаз. В реакторах з фіксованим шаром зворотнє змішування зазвичай дуже мале, а в біологічному реакторі навпаки – дуже велике, хоча є корисним з погляду інтенсифікації доставки водню до архей. Пошук оптимального рішення цієї дилеми і є одним з основних напрямків розробки реакторів, що забезпечили б великий об'ємний коефіцієнт масопереносу і низьке зворотнє змішування.

В залежності від джерела CO_2 у вхідному газі можуть знаходитись забруднювачі, які впливатимуть на процес метанації. Це і сірка, і H_2S , і кисень, і сілоксани [28]. Біологічна метанація є більш стійкою до забруднювачів, ніж каталітична метанація [29, 30]. Показано, що такі забруднювачі, як сірка та кисень не впливають на біологічну метанацію, в той час, як в каталітичних метанаторах сірка та її сполуки є шкідливими для нікелевих каталізаторів [31], тобто живильний газ для каталітичної метанації повинен бути очищеним перед його подачею в реактор. В реакторах з нерухомим шаром проблемним є наявність вищих вуглеводнів, які при температурах понад 500°C розкладаються і осаджуються на каталізаторі кокс призводить до його дезактивації [32].

Для динамічної роботи метанації, як частини PtG-процесу, необхідно враховувати як мінімальне навантаження, так і швидкість його зміни. Більш гнучкий в цьому плані метанатор дозволяє значно зменшити витрати на зберігання водню при “рваному” процесі використання сонячної, чи вітрової енергії, що може мати вирішальне значення для економіки проєкту.

У ряді досліджень [32, 29, 33] показано, що і біологічні процеси, і масоперенос, і хімічні реакції дуже швидко реагують на зміну навантаження. Найбільш чутливими до зміни навантаження є реактори з фіксованим шаром внаслідок коливання температури каталізатора.

Рідка фаза, що присутня в біологічній та трифазній метанації, буферизує (згладжує) ефект зміни навантаження. Як наслідок, обмежуючий фактор для зміни навантаження пов'язаний з системою управління технологічним процесом, а не з самим процесом.

Для біологічної метанації немає обмежень по біології [29]. Втім роботу установки не можна вважати доцільною, якщо енергоспоживання мішалки перевищує енергоємність виробленого метану. Миттєве зменшення навантаження від 100% до 0% не призводить в біореакторах до негативних наслідків [29].

Серед всіх процесів метанації процес в CSTR потребує найбільших витрат енергії, що пов'язано з необхідністю приводу мішалок, чи інших механізмів для перемішування реакційної рідини та з метою ефективної доставки H_2 до архей. По даним [29] для перемішування потрібно приблизно 10% енергії від енергії виробленого синтетичного природного газу ($\sim 1 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3 \text{ SNG}$). При трьохфазній каталітичній метанації завдяки підвищеній температурі і, як наслідок, зменшенню в'язкості і поверхневого натягу, розчинність H_2 в теплообмінній рідині збільшується, і тому мішалка не потрібна.

Реакція метанації є високоекзотермічною, і теплота, що відведена від реактора для його охолодження (до рівня $\sim 300^\circ\text{C}$), може бути використана для зовнішніх систем тепlopостачання, або ж в самому процесі PtG. Це дозволить суттєво поліпшити ефективність процесу PtG в цілому. Теплота, що відводиться від біогазового реактора, має значно менший потенціал, але і вона може бути використана в самому біогазовому реакторі для забезпечення потрібного робочого рівня температур (в діапазоні до 65°C).

Висновки

По результатам досліджень процесів каталітичної і біологічної метанації можна стверджувати, що:

- використання каталітичної метанації забезпечує більш високу енергетичну ефективність процесу внаслідок того, що в технологічній схемі не потрібна мішалка і тому, що можна корисно використовувати теплоту реакції;
- каталітична метанація вимагає набагато менших розмірів реактора, ніж біологічна для однакового виходу синтезметану;
- біологічна метанація має більш високу стійкість до домішок, але і більш енерговитратна, ніж каталітична метанація.

Більш конкретні висновки щодо перспективності тих, чи інших технологій процесу метанації можна буде зробити після техніко-економічних досліджень і порівнянь технологій, що реалізують концепції PtG.

ЛІТЕРАТУРА:

1. K. Hashimoto, M. Yamasaki, K. Fujimura, T. Matsui, K. Izumiya, M. Komori, A.A. El-Moneim, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Asami, Global CO₂ recycling - novel materials and prospect for prevention of global warming and abundant energy supply, *Mater. Sci. Eng. A* 267 (1999) 200-206, [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00092-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00092-1).
2. M. Sterner, Bioenergy and Renewable Power Methane in Integrated 100% Renewable Energy Systems: Limiting Global Warming by Transforming Energy Systems, in: *Erneuerbare Energien und Energieeffizienz / Renewable Energies and Energy Efficiency*, 14, Kassel Univ. Press, 2010, ISBN 978-3-89958-798-2.
3. S.-I. Fujita, N. Takezawa, Difference in the selectivity of CO and CO₂ methanation reactions, *Chem. Eng. J.* 68 (1997) 63-68, [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00074-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00074-0).
4. Chung Hong Tan, Saifuddin Nomanbhay, Abd Halim Shamsuddin, Young-Kwon Park, H.Hernandez-Cocoletzi and Pau Loke Shu, Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide – A Review (2022) *Front. Energy Res.* Volume 9:795423.
5. Fujita S., Nakamura M., Doi T., Takezawa N., Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts, *Applied Catalysis, A: General* 104, pp. 87-100, 1993.
6. Kopyscinski J., Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor, Dissertation ETH Zurich, 2010.
7. Gao J., Wang Y., Ping Y., et al., A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Advances* 2, pp. 2358-2368, 2012.
8. T. Schaaf, J. Grünig, M.R. Schuster, T. Rothenfluh, A. Orth, Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system, *Energy Sustain Soc.* 4 (2014), <http://dx.doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>
9. M.C. Seemann, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Fluidized bed methanation of wood-derived producer gas for the production of synthetic natural gas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.49, No.15, 7034-7038, 2010, <https://doi.org/10.1021/ie100510m>.
10. J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: part I: Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 924-934, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.042>.
11. C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A General* 212 (2001) 17-60, [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7).
12. J. Lefebvre, M. Gotz, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation, *Fuel Process. Technol.* 132 (2015) 83-90, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.040>.
13. C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane, *Appl. Catal. B Environ.* 152-153 (2014) 184-191, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.016>.
14. K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1161-1170, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.020>.
15. S. Walspurger, G.D. Elzinga, J.W. Dijkstra, M. Saric, W.G. Haije, Sorptionenhanced methanation for substitute natural gas production: experimental results and thermodynamic considerations, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 379-386, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>.
16. R.K. Thauer, A.-K. Kaster, H. Seedorf, W. Buckel, R. Hedderich, Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation, *Nat. Rev. Micro* 6 (2008) 579-591, <http://dx.doi.org/10.1038/nrmicro1931>.
17. J.-P. Peillex, M.-L. Fardeau, R. Boussand, J.-M. Navarro, J.-P. Belaich, Growth of *Methanococcus thermolithotrophicus* in batch and continuous culture on H₂ and CO₂: influence of agitation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 29 (1988) 560-564, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00260985>.
18. N. Nishimura, S. Kitaura, A. Mimura, Y. Takahara, Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on H₂-CO₂ under pressurized conditions, *J. Ferment. Bioeng.* 73 (1992) 477-480, [http://dx.doi.org/10.1016/0922-338X\(92\)90141-G](http://dx.doi.org/10.1016/0922-338X(92)90141-G).
19. G. Luo, I. Angelidaki, Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture, *Biotechnol. Bioeng.* 109 (2012) 2729-2736, <http://dx.doi.org/10.1002/bit.24557>.
20. M. Burkhardt, T. Koschack, G. Busch, Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system, *Bioresour. Technol.* 178 (2014) 330-333, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.023>.
21. Voelklein M.A., Rusmanis D., Murphy J.D. Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion. *Applied Energy* 2019, 235, 1061-1071; DOI 10.1016/j.apenergy.2018.11.006 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261918317124>
22. G. Luo, S. Johansson, K. Boe, L. Xie, Q. Zhou, I. Angelidaki, Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor, *Biotechnol. Bioeng.* 109 (2012) 1088-1094, <http://dx.doi.org/10.1002/bit.24360>.

23. M.R. Martin, J.J. Fornero, R. Stark, L. Mets, L.T. Angenent, A single-culture bioprocess of methanothermobacter thermotrophicus to upgrade digester biogas by CO₂-to-CH₄ conversion with H₂, *Archaea*, vol. 2013, Article ID 157529, 11 pages, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/157529>
24. A.H. Seifert, S. Rittmann, C. Herwig, Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with Methanothermobacter marburgensis, *Appl. Energy* 132 (2014) 155-162, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.002>.
25. H.S. Jee, N. Nishio, S. Nagai, Continuous CH₄ Production from H₂ and CO₂ by Methanobacterium thermoautotrophicum in a fixed-bed reactor, *J. Ferment. Technol.* 66 (1988) 235-238, [http://dx.doi.org/10.1016/0385-6380\(88\)90054-4](http://dx.doi.org/10.1016/0385-6380(88)90054-4).
26. Gotz M., Lefebvre J., Mors F., Koch A.M., Graf F., Bajohr S., Reimert R., Kolb T. Renewable power-to-gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, pp. 1371-1390, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
27. S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5527-5531, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>.
28. M. Gotz, W. Koppel, R. Reimert, F. Graf, Optimierungspotenzial von Waschen zur Biogasaufbereitung. Teil 1-Physikalische Waschen (Potential to Optimize Scrubbers for Biogas Cleaning. Part 1 - Physical Scrubbers), *Chem. Ing. Tech.* 83 (2011) 858-866, <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201000211>.
29. F. Graf, A. Krajete, U. Schmack, Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei PtG-Konzepten, Bonn, 2014. DOI:10.13140/RG.2.1.2001.9366.
30. A.H. Seifert, S. Rittmann, S. Bernacchi, C. Herwig, Method for assessing the impact of emission gasses on physiology and productivity in biological methanogenesis, *Bioresour. Technol.* 136 (2013) 747-751, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.119>.
31. C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, Sulfur Poisoning of Metals, *Adv. Catal.* 31 (1982) 135-242, [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60454-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60454-X).
32. C.H. Bartholomew, Carbon deposition in steam reforming and methanation, *Catal. Rev.* 24 (1982) 67-112, <http://dx.doi.org/10.1080/03602458208079650>.
33. H. Eilers, G. Schaub, Fischer-Tropsch-Synthese unter instationären Bedingungen im Suspensionsreaktor: experimentelle und rechnerische Studien (Fischer-Tropsch Synthesis under Transient Conditions in a Slurry Reactor: Experimental and Mathematical Investigations), *Chem. Ing. Tech.* 87 (2015) 837-842, <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201400138>.
34. *Energy Storage* - Thematic Research Summary. European Commission; 2014.
35. Hofstetter D The BioCat Project - Lifting Biological Methanation to Market Readiness. REGATEC 2015, Barcelona, Spain: 2015.

METHANATION TECHNOLOGIES FOR PRODUCING SYNTHETIC RENEWABLE METHANE

Klimenko V.M., Suprun T.T.

Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2a, Marii Kapnist Str., Kyiv, 03057, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2022.7>

Methanation, or the generation of synthetic methane through the combination of carbon dioxide and hydrogen, has been attracting more and more attention of researchers and energy scientists in recent years due to the fact that the development of an effective and economically feasible technology for the implementation of this process will allow solving a number of energy and environmental problems. First, it is the accumulation of excess renewable electricity from solar and wind power plants by using it in the creation of another energy-intensive product, namely synthetic natural gas, which removes the problem of coordinating unstable sources of electricity with energy networks. Secondly, methanation becomes another technology for enriching biogas and turning it into biomethane, which will allow it to be used through existing gas networks and contribute to solving the problem of natural gas shortage.

The development and improvement of methanation technologies are engaged in many organizations of the world - Germany, Denmark, France, the USA, Japan and others. Research is conducted in two main directions: catalytic methanation and biological methanation. In the first direction, methanation is carried out through the Sabatier reaction using catalysts. The problems of such methanation are: the development of catalysts with high activity, selectivity and resistance to the heat of reaction, the provision of optimal reaction modes, in particular temperature and pressure, through the use of various methods of reactor cooling, control of the reaction mechanism, the use of three-phase reactors, changing their structure, and so on. Biological methanation is carried out using of biological methanogens - so-called archaea, which act as a kind of catalyst. The methanation is carried out either directly in the biomass anaerobic digestion reactor (in-situ methanation) or in a separate reactor into which biogas and hydrogen are fed separately (ex-situ methanation). One of the main problems of in-situ methanation is the simultaneous provision of optimal conditions for both acetoclastic and hydrogenotrophic methanogens. This problem is solved

by ex-situ methanation, in which the optimal conditions for anaerobic digestion and methanation processes are provided separately. It is clear that optimal conditions are also provided for biomethanation of pure CO₂ and H₂, when the «broth» for archaea is created separately. A comparison of catalytic and biological methanation technologies shows that catalytic methanation provides higher energy efficiency and requires much smaller reactor sizes than biological methanation for the same methane yield. However, the latter has a higher resistance to harmful impurities than the catalytic one.

References 35.

Keywords: renewable energy sources, synthetic renewable methane, methanation processes.

1. K. Hashimoto, M. Yamasaki, K. Fujimura, T. Matsui, K. Izumiya, M. Komori, A.A. El-Moneim, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Asami, Global CO₂ recycling - novel materials and prospect for prevention of global warming and abundant energy supply, Mater. Sci. Eng. A 267 (1999) 200-206, [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00092-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00092-1).
2. M. Sterner, Bioenergy and Renewable Power Methane in Integrated 100% Renewable Energy Systems: Limiting Global Warming by Transforming Energy Systems, in: Erneuerbare Energien und Energieeffizienz / Renewable Energies and Energy Efficiency, 14, Kassel Univ. Press, 2010, ISBN 978-3-89958-798-2.
3. S.-I. Fujita, N. Takezawa, Difference in the selectivity of CO and CO₂ methanation reactions, Chem. Eng. J. 68 (1997) 63-68, [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00074-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00074-0).
4. Chung Hong Tan, Saifuddin Nomanbhay, Abd Halim Shamsuddin, Young-Kwon Park, H. Hernandez-Cocoletzi and Pau Loke Shu, Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide – A Review (2022) Front. Energy Res. Volume 9:795423.
5. Fujita S., Nakamura M., Doi T., Takezawa N., Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts, Applied Catalysis, A: General 104, pp. 87-100, 1993.
6. Kopyscinski J., Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor, Dissertation ETH Zurich, 2010.
7. Gao J., Wang Y., Ping Y., et al., A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, RSC Advances 2, pp. 2358-2368, 2012.
8. T. Schaaf, J. Grünig, M.R. Schuster, T. Rothenfluh, A. Orth, Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system, Energ Sustain Soc. 4 (2014), <http://dx.doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1>

9. M.C. Seemann, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Fluidized bed methanation of wood-derived producer gas for the production of synthetic natural gas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.49, No.15, 7034-7038, 2010, <https://doi.org/10.1021/ie100510m>.
10. J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: part I Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 924-934, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.042>.
11. C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A General* 212 (2001) 17-60, [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7).
12. J. Lefebvre, M. Gotz, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation, *Fuel Process. Technol.* 132 (2015) 83-90, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.040>.
13. C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane, *Appl. Catal. B Environ.* 152-153 (2014) 184-191, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.016>.
14. K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1161-1170, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.020>.
15. S. Walspurger, G.D. Elzinga, J.W. Dijkstra, M. Saric, W.G. Haije, Sorptionenhanced methanation for substitute natural gas production: experimental results and thermodynamic considerations, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 379-386, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.045>.
16. R.K. Thauer, A.-K. Kaster, H. Sedorf, W. Buckel, R. Hedderich, Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation, *Nat. Rev. Micro* 6 (2008) 579-591, <http://dx.doi.org/10.1038/nrmicro1931>.
17. J.-P. Peillex, M.-L. Fardeau, R. Boussand, J.-M. Navarro, J.-P. Belaich, Growth of *Methanococcus thermolithotrophicus* in batch and continuous culture on H₂ and CO₂: influence of agitation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 29 (1988) 560-564, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00260985>.
18. N. Nishimura, S. Kitaura, A. Mimura, Y. Takahara, Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on H₂-CO₂ under pressurized conditions, *J. Ferment. Bioeng.* 73 (1992) 477-480, [http://dx.doi.org/10.1016/0922-338X\(92\)90141-G](http://dx.doi.org/10.1016/0922-338X(92)90141-G).
19. G. Luo, I. Angelidaki, Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture, *Biotechnol. Bioeng.* 109 (2012) 2729-2736, <http://dx.doi.org/10.1002/bit.24557>.
20. M. Burkhardt, T. Koschack, G. Busch, Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system, *Bioresour. Technol.* 178 (2014) 330-333, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.023>.
21. Voelklein M.A., Rusmanis D., Murphy J.D. Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion. *Applied Energy* 2019, 235, 1061-1071; DOI 10.1016/j.apenergy.2018.11.006 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261918317124>
22. G. Luo, S. Johansson, K. Boe, L. Xie, Q. Zhou, I. Angelidaki, Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor, *Biotechnol. Bioeng.* 109 (2012) 1088-1094, <http://dx.doi.org/10.1002/bit.24360>.
23. M.R. Martin, J.J. Fornero, R. Stark, L. Mets, L.T. Angenent, A single-culture bioprocess of *Methanobacterium thermoautotrophicus* to upgrade digester biogas by CO₂-to-CH₄ conversion with H₂, *Archaea*, vol. 2013, Article ID 157529, 11 pages, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/157529>
24. A.H. Seifert, S. Rittmann, C. Herwig, Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with *Methanobacterium marburgensis*, *Appl. Energy* 132 (2014) 155-162, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.002>.
25. H.S. Jee, N. Nishio, S. Nagai, Continuous CH₄ Production from H₂ and CO₂ by *Methanobacterium thermoautotrophicum* in a fixed-bed reactor, *J. Ferment. Technol.* 66 (1988) 235-238, [http://dx.doi.org/10.1016/0385-6380\(88\)90054-4](http://dx.doi.org/10.1016/0385-6380(88)90054-4).
26. Gotz M., Lefebvre J., Mors F., Koch A.M., Graf F., Bajohr S., Reimert R., Kolb T. Renewable power-to-gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, pp. 1371-1390, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
27. S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5527-5531, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>.
28. M. Gotz, W. Koppel, R. Reimert, F. Graf, Optimierungspotenzial von Waschen zur Biogasaufbereitung. Teil 1-Physikalische Waschen (Potential to Optimize Scrubbers for Biogas Cleaning. Part 1 - Physical Scrubbers), *Chem. Ing. Tech.* 83 (2011) 858-866, <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201000211>.
29. F. Graf, A. Krajete, U. Schmack, Techno-ökonomische Studie zur biologischen Methanisierung bei PtG-Konzepten, Bonn, 2014. DOI:10.13140/RG.2.1.2001.9366.

30. A.H. Seifert, S. Rittmann, S. Bernacchi, C. Herwig, Method for assessing the impact of emission gasses on physiology and productivity in biological methanogenesis, *Bioresour. Technol.* 136 (2013) 747-751, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.119>.
31. C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, Sulfur Poisoning of Metals, *Adv. Catal.* 31 (1982) 135-242, [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60454-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60454-X).
32. C.H. Bartholomew, Carbon deposition in steam reforming and methanation, *Catal. Rev.* 24 (1982) 67-112, <http://dx.doi.org/10.1080/03602458208079650>.
33. H. Eilers, G. Schaub, Fischer-Tropsch-Synthese unter instationären Bedingungen im Suspensionsreaktor: experimentelle und rechnerische Studien (Fischer-Tropsch Synthesis under Transient Conditions in a Slurry Reactor: Experimental and Mathematical Investigations), *Chem. Ing. Tech.* 87 (2015) 837-842, <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201400138>.
34. *Energy Storage* - Thematic Research Summary. European Commission; 2014.
35. Hofstetter D The BioCat Project - Lifting Biological Methanation to Market Readiness. REGATEC 2015, Barcelona, Spain: 2015.

Отримано 22.07.2022

Received 22.07.2022