

## ADSORPČNÍ ODSTRAŇOVÁNÍ CO<sub>2</sub> ZE ZEMNÍHO PLYNU ZA VYŠŠÍHO TLAKU

*Kristýna Hádková, Viktor Tekáč, Karel Ciahotný, Zdeněk Beňo, Veronika Vrbová*

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: kristyna.hadkova@vscht.cz

*Jednou z možných úprav zemního plynu pro další využití je jeho zkapalnění na tzv. LNG. Při této úpravě je mimo jiné třeba snížit obsah oxidu uhličitýho v zemním plynu, protože by mohlo dojít k jeho vymrznání. Tato práce je zaměřena na testování adsorpčního odstraňování CO<sub>2</sub> ze zemního plynu využitelného dále pro přípravu LNG. Testovány byly dva komerčně dostupné adsorbenty s odlišnými vlastnostmi. Testy byly zaměřeny na zjištění adsorpční kapacity adsorbentů pro CO<sub>2</sub> za podmínek přicházejících v úvahu pro čištění plynu (zvýšený tlak plynu) a určení optimálních podmínek pro regeneraci adsorbentů saturovaných CO<sub>2</sub>. Testy byly prováděny na tlakové laboratorní aparatuře s použitím modelové směsi plynů.*

*Klíčová slova: zemní plyn, odstraňování CO<sub>2</sub>*

Došlo 24. 1. 2014, přijato 4. 3. 2014

### 1. Úvod

Vedle tradičního spalování zemního plynu existuje řada způsobů jeho dalšího využití. Mezi ně patří mimo jiné také jeho využití pro pohon motorových vozidel. V tomto směru je zemní plyn využíván buď jako CNG (Compressed Natural Gas), tedy stlačený zemní plyn, nebo jako LNG (Liquefied Natural Gas), tedy zkapalněný zemní plyn.

Při zkapalňování zemního plynu je třeba provést některé úpravy, mezi které patří také snížení obsahu CO<sub>2</sub>, který by při snižování teploty mohl z plynu vymrznout. V rámci navrženého technologického postupu zkapalňování byla pro další úpravy stanovena hranice obsahu CO<sub>2</sub> 300 ml/m<sup>3</sup>. [1]

Oxid uhličitý je možné odstraňovat několika metodami – absorpčně, adsorpčně, fyzikální vypírkou či kryogenně. Pro tuto úpravu byl zvolen postup adsorpce, tedy záchyt CO<sub>2</sub> na povrchu pevné látky. Na základě dostupných zdrojů byly zvoleny dva různé typy adsorbentů: zeolitické molekulové síto 13X a aktivní uhlí C46.

Zkapalňování zemního plynu se provádí jak pro přepravu tankery, které jsou alternativou pro dálkové plynovody, tak i pro přepravu na kratší vzdálenosti s cílem využít LNG pro pohon motorových vozidel. V tomto případě je nejvhodnějším místem pro zkapalňování regulační stanice tlaku zemního plynu, kde se tlak snižuje z vysokého na střední. V tomto uspořádání je uvažováno odstraňování CO<sub>2</sub> ze zemního plynu při tlaku 4,0 MPa a teplotě 8 °C. Pro tyto podmínky byly testovány zvolené adsorbenty. [1]

### 2. Teoretická část

#### 2.1. Adsorpce

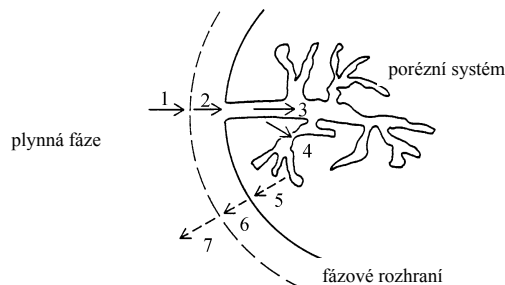
Adsorpce je jev, při kterém se molekuly plynu, páry nebo kapaliny vážou na povrch pevného sorbentu. Síly, které molekuly plynu poutají k povrchu adsorbentu, mohou mít různou povahu a velikost. Podle těchto sil rozlišujeme adsorpci fyzikální a chemisorpci. [2]

Fyzikální adsorpci se rozumí adsorpce vznikající na základě van der Waalsových sil a je velmi málo specifická, nevytváří se chemická vazba a molekuly se mohou adsorbovat ve více vrstvách. Fyzikální adsorpce probíhá prakticky okamžitě a dochází téměř k 100% záchytu molekul. Fyzikální adsorpce probíhá prakticky bez aktivací energie. [2]

Při chemické adsorpci dochází ke vzniku chemických vazeb. Chemisorpce je na rozdíl od fyzikální adsorpce specifická, dochází k adsorpci molekul na aktivních centrech a vytváří se pouze jedna vrstva. Chemisorpci se tedy připisuje určitá aktivací energie. [3] Při nižších teplotách se uplatňuje téměř výhradně fyzikální adsorpce, chemisorpce je velmi pomalá. Rychlost chemisorpce roste exponenciálně s rostoucí teplotou a klesá význam fyzikální adsorpce. [2, 4]

#### 2.2. Mechanismus adsorpce

Mechanismus adsorpce znázorňuje Obr. 1. Protože jednotlivé kroky následují za sebou, celková rychlost adsorpce je určena nejpomalejším dějem, který se nazývá dějem řídicím. [5]



**Obr. 1:** Mechanismus adsorpce [6]

1. konvekční látkový transport k adsorpční částici;
2. filmová difúze látkovým rozhraním;
3. Difúze v pórech částice; 4. adsorpce, uvolnění adsorpčního tepla; 5. transport tepla v částici; 6. transport tepla rozhraním do plynu; 7. odvod tepla konvekcí mobilní fáze

### 2.3. Vnitřní povrch a objem pórů

Důležitou veličinou charakterizující porézní materiály je specifický povrch, tj. velikost povrchu připadající na 1 g látky. Pro zjišťování specifického povrchu se nejčastěji používá metoda BET. [7]

Autory BET teorie jsou Brauner, Emmet a Teller. Tato teorie je rozšířením Langmuirovy myšlenky o vícevrstvé adsorpci. BET rovnice vychází z teorie, že se adsorbuje pouze první vrstva adsorptu, pro kterou platí předpoklady Langmuirovy teorie a další vrstvy adsorptu mají vlastnosti jako v kapalném stavu. [8]

Langmuirova izoterma předpokládá monomolekulární pokrytí vnitřního povrchu adsorbentu, což je oprávněné v případě chemisorpce [7]. Předpokladem je, že všechna adsorpční místa jsou si energeticky rovna a každé může být obsazeno pouze jednou molekulou adsorptu. Zachycené molekuly se podle Langmuirovy teorie vzájemně neovlivňují. Odchyly Langmuirova modelu od skutečnosti mohou být způsobeny těmito příčinami:

- 1) pokud jde o fyzikální adsorpci, je možná tvorba více vrstev adsorptu,
- 2) molekuly adsorptu na sebe působí kohezními silami, takže se molekuly snáze adsorbují na místo obklopené již adsorbovanými molekulami, při desorpci se pak snáze desorbují osamělá molekula,
- 3) povrch není energeticky stejnorodý, při adsorpci se nejdříve obsazují neaktivnější centra, kterým přísluší největší adsorpční teplo, a pak postupně centra méně aktivní. [2]

### 2.4. Desorpce

Desorpce je proces inverzní k adsorpci. Změnou podmínek dochází k opětovnému uvolnění zachycené látky z povrchu adsorbentu. To je možné provést v případě fyzisorpce změnou teploty nebo tlaku [9].

Při tepelné desorpci dochází k regeneraci adsorbentu zvýšením teploty. Vyšší teplotou se zvýší kinetická energie adsorbovaných molekul a sníží se síla Van der Waalových sil natolik, že dojde k uvolnění zachycených látek. [9]

V případě tlakové desorpce dochází k uvolnění nadsorbovaných látek snížením parciálního tlaku dané látky v okolí adsorbentu. Tím se sníží účinek Van der Waalových sil a látka se z povrchu adsorbentu uvolní. [9]

### 2.5. Adsorbenty

#### 2.5.1 Molekulová síta

Molekulová síta jsou krystalické hlinitokřemičitan (zeolity), které mimo iontů Al<sup>3+</sup> a Si<sup>4+</sup> obsahují i ionty alkalických kovů. Molekulová síta vykazují ve své struktuře velikostně definované komůrky o specifickém vnitřním povrchu 600 m<sup>2</sup>/g – 1200 m<sup>2</sup>/g, do kterých jsou zachycovány velikostně odpovídající molekuly. Při zachytu molekul je zásadní, aby průměr molekul, které se mají zachytit, byl menší, než průměr vstupních otvorů. Ten je ohraničen vedle kyslíkových atomů právě i atomy kovů tvořících strukturu materiálu,

jejichž záměnami lze velikost otvorů ovlivnit. Zachycovány jsou tak pouze molekuly, které vstupními okny projdou do systému pórů, ostatní molekuly prochází dále vrstvou adsorbentu bez zachytu. Molekulová síta s většími vstupními otvory lze použít najednou pro zachyt více látek, např. vody a CO<sub>2</sub> [10].

#### 2.5.2 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je tvořeno z více než 90 % uhlíkem. Tento typ sorbentu je hydrofobní, a proto se používá především k zachytu nepolárních látek [11]. Vnitřní povrch aktivního uhlí je obvykle 400 m<sup>2</sup>/g a vyšší. Aktivní uhlí se vyrábí v různých formách: práškové, kusové, extrudované a lze ho také impregnovat [12].

#### 2.5.3 Alumina

Aluminu tvoří více než 85 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zbývající část tvoří minerální příměsi. Alumina má hydrofilní charakter a je tedy vhodná především pro sušení plynů, adsorpci polárních látek z roztoků a využívá se také jako nosič katalyzátorů [9].

#### 2.5.4 Silikagel

Silikagely jsou z více než 95 % tvořeny SiO<sub>2</sub>, zbytek je složen z různých jiných oxidů. Stejně jako alumina má i silikagel hydrofilní charakter, proto se taktéž používá k sušení plynů [13].

### 2.6. LNG

LNG (Liquefied Natural Gas) je zemní plyn zchlazený na -162 °C při atmosférickém tlaku. V tomto stavu se jedná o namodralou kapalinu bez zápachu. Zkapalněný zemní plyn zaujímá asi 600 krát menší objem, než stejné množství zemního plynu v plynném skupenství. Především z tohoto důvodu je výhodné tam, kde není dálkový plynovod, přepravovat na velké vzdálenosti zemní plyn v kapalném formě v tankerech [13].

LNG je také čím dál více využíván k pohonu motorových vozidel. Oproti druhé alternativě využití zemního plynu pro tyto účely, CNG (Compressed Natural Gas), má vyšší hustotu, což umožňuje ve stejném objemu uskladnit větší množství pohonné hmoty a tedy zvýšit dojezd vozidla na úroveň srovnatelnou s tradičními pohonnými hmotami. LNG se také skladuje v nádržích za nižšího tlaku (1,6 MPa oproti 25 MPa v případě CNG), nádrže jsou tedy menší a lehčí. V případě LNG je také výhodou kratší doba tankování, která je opět srovnatelná s tradičními pohonnými hmotami. Ovšem neopomenutelnými nevýhodami je samovolný odpar z nádrže při delší odstavce vozidla, složitější a nákladnější technologie a v neposlední řadě také ekonomicky náročnější příprava LNG oproti CNG, která má samozřejmě vliv na koncovou cenu pohonné hmoty [13].

## 3. Experimentální část

Cílem experimentálního měření bylo porovnání sorpčních vlastností vybraných adsorbentů pro zachyt CO<sub>2</sub> ze zemního plynu. Na laboratorní aparatuře byly

proměřeny u vybraných adsorbentů průnikové křivky pro CO<sub>2</sub>. Adsorpce probíhala při teplotě 8 °C a tlaku 4,0 MPa. Jako modelový plyn byl použitý plyn popsán v Tabulka 1. Průnikový objem byl stanoven jako objem prošlého plynu pro dosažení obsahu CO<sub>2</sub> 300 ml/m<sup>3</sup> ve výstupním plynu. Následně byla také testována tlaková a termická desorpce CO<sub>2</sub> ze saturovaného adsorbentu.

Tabulka 1: Složení vstupního plynu (Linde Gas a.s.)

Složka	Koncentrace (% objemová)
Methan	86,30
Ethan	6,97
Propan	0,784
Butan	0,786
CO <sub>2</sub>	2,03
N <sub>2</sub>	3,13

K testování byly zvoleny dva odlišné typy adsorbentů: syntetické zeolitické molekulové síto 13X firmy Sigma - Aldrich a aktivní uhlí C46 firmy Silcarbon Aktivkohle.

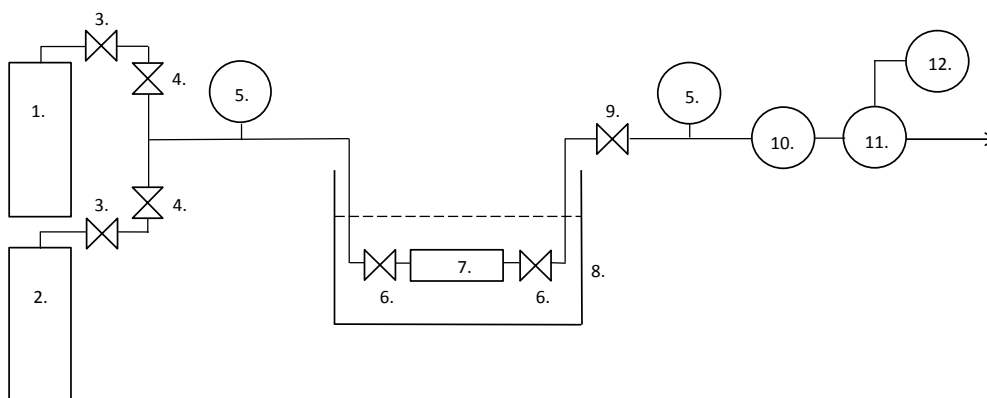
Vnitřní povrch a objem adsorpčních pórů byly změřeny metodou BET na přístroji Coulter SA 3100. Základní parametry jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Vnitřní povrch a objem pórů adsorbentů

Parametr	MS 13X	AU C46
Vnitřní povrch [m <sup>2</sup> /g]	533	1258
Celkový objem pórů [ml/g]	0,346	0,589

Průnikové křivky pro CO<sub>2</sub> byly měřeny pomocí aparatury znázorněné na Obr. 2. Součástí aparatury jsou dvě tlakové lahve, z čehož první obsahuje testovanou plynnou směs (viz Tabulka 1) a druhá dusík na propláchnutí aparatury. Na obou lahvích jsou redukční ventily, na kterých lze nastavit výstupní tlak 4,0 MPa. Následují přepínací ventily, aby bylo možné aparaturu buď promývat dusíkem, nebo použít modelovou směs plynů. Dále je umístěn tlakoměr pro kontrolu vstupního tlaku (4,0 MPa). Poté plyn pokračuje do adsorbéru naplněného testovaným adsorbentem. Adsorbér je na obou koncích vybaven kulovými ventily, aby bylo možné ho uzavřít. Adsorbér je umístěn v lázni chlazené na 8 °C. Za adsorbérem je jehlový ventil, kterým se tlak reguluje na atmosférický. Následuje opět tlakoměr a poté pokračuje plyn přes plynoměr do analyzátoru, který je napojen na počítač.

Aparatura byla vždy před začátkem pokusu propláchnuta dusíkem a poté byl nastaven požadovaný průtok plynu. Vzhledem k nízké citlivosti regulačního prvku byly průtoky plynů u jednotlivých měření mírně odlišné. V případě molekulového síta 13X byl průtok nastaven na 4,1 dm<sup>3</sup>/min, pro aktivní uhlí C46 3,4 dm<sup>3</sup>/min. Samotné vzorky byly před měřením aktivovány zahřátím na 150 °C po dobu 8 hodin. Po propláchnutí dusíkem byla do aparatury puštěna modelová směs podobného složení jako zemní plyn. Za adsorbérem byl pomocí FTIR analyzátoru Nicolet Antaris IGS sledován obsah CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu. Při překročení limitního obsahu CO<sub>2</sub> 300 ml/m<sup>3</sup> byl zaznamenán čas doby průniku a objem proteklého plynu. Pokus dále pokračoval až do nasycení adsorbentu (obsah CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu se již dále nezvyšoval).



Obr. 2: Testovací aparatura pro měření průnikových křivek

1-tlaková lahev s měřenou směsí; 2- tlaková lahev s dusíkem; 3- redukční ventily; 3- přepínací ventily; 5-tlakoměr; 6-kulové ventily; 7-adsorbér; 8-chladičí lázeň; 9-jehlový ventil; 10-plynoměr; 11-analyzátor; 12-počítač

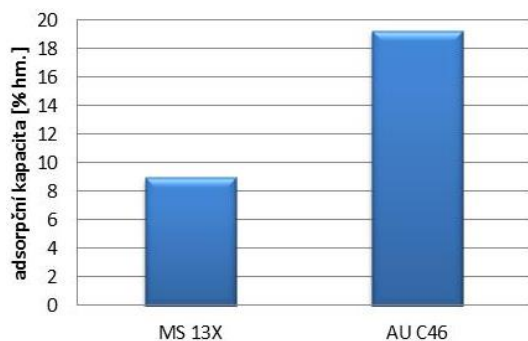
V rámci testování byla prováděna také desorpce CO<sub>2</sub> ze saturovaných adsorbentů, a to termická i tlaková. V případě termické desorpce byly nasycené adsorbenty regenerovány při teplotě 150 °C po dobu 8 hodin.

Při tlakové desorpci byl po odtlakování na atmosférický tlak adsorbér napojen na vakuovou pumpu po dobu 1 hodiny.

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1. Adsorpční kapacita a složení sorbovaného plynu

Gravimetrickou metodou byla stanovena celková adsorpční kapacita testovaných adsorbentů MS 13X a AU C46. Výsledky jsou znázorněny na Obr. 3.



Obr. 3: Adsorpční kapacita adsorbentů

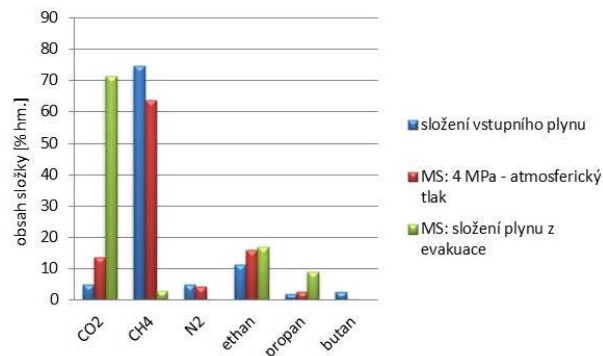
Na tomto grafu je možné vidět, že vyšší adsorpční kapacitu za daných podmínek dosáhl vzorek aktivního uhlí C46 s hodnotou vyšší než 19 % hm.

Adsorpční kapacita molekulového síta 13X byla 9 % hm. Tento výsledek souhlasí s teorií fyzikální adsorpce, aktivní uhlí C46 má vyšší BET povrch a větší objem pórů, než molekulové síto 13X.

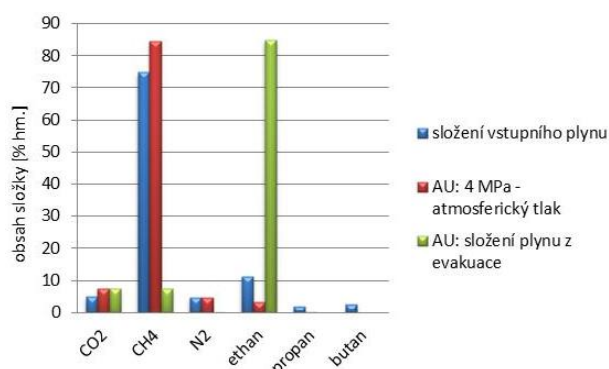
Tato adsorpční kapacita ale vypovídá pouze o celkovém nasycení vzorku všemi adsorbovanými složkami ze směsi plynů, ale není zcela jasné, jestli se jedná o CO<sub>2</sub>, nebo zda jsou sorbovány i jiné plyny. Proto byla provedena analýza plynu, který je získán při regeneraci saturovaných adsorbentů při snížení tlaku ze 4 MPa na tlak atmosférický, a plynu získaného následnou evakuací adsorbentu po odtlakování adsorbentu. Tyto plyny byly analyzovány na dvoukanálovém plynovém chromatografu firmy Hewlett-Packard HP 6890 s plamenově-ionizačním (FID) a tepelně-vodivostním detektorem (TCD). Složení plynu získaného snížením tlaku v adsorbentu ze 4 MPa na atmosférický tlak a plynu získaného evakuací znázorňuje v případě molekulového síta 13X Obr. 4 a v případě aktivního uhlí C46 Obr. 5.

V případě molekulového síta 13X je z grafu patrné, že v plynu z odtlakování adsorbentu obsah CO<sub>2</sub> oproti vstupnímu plynu mírně roste. Lze tedy předpokládat, že při snížení tlaku v adsorbentu na tlak atmosférický již dochází k částečnému uvolnění CO<sub>2</sub>. Převážné množství CO<sub>2</sub> však zůstává adsorbováno na povrchu molekulového síta i při atmosférickém tlaku plynu a k jeho uvolnění dochází až při evakuaci. Obsah methanu v plynu z odtlakování oproti vstupnímu plynu poklesl pouze mírně, nedochází tedy k výrazné adsorpci methanu na povrchu molekulového síta. Malé množství, které je adsorbováno, se uvolní při evakuaci.

Dusík se vyskytuje pouze v plynu z odtlakování a v plynu z evakuace se téměř nevyskytuje.



Obr. 4 Molekulové síto 13X: Obsah složek v plynu získaném snížením tlaku z 4 MPa na atmosférický a v plynu získaném evakuací



Obr. 5 Aktivní uhlí C46: Obsah složek v plynu získaném snížením tlaku ze 4 MPa na atmosférický a v plynu získaném evakuací

Dusík se tedy na molekulovém síti téměř neadsorbuje. Obsah ethanu v plynu z odtlakování i v plynu z evakuace oproti vstupnímu plynu roste, ethan se na povrchu molekulového síta částečně adsorbuje a k jeho uvolnění dochází jak při snížení tlaku z 4 MPa na tlak atmosférický, tak při evakuaci. Obsah propanu v plynu z odtlakování se oproti vstupnímu plynu výrazně nemění, ale výrazně roste v plynu z evakuace. Dochází tedy k adsorpci propanu, který se uvolňuje až při evakuaci. Butan lze nalézt pouze ve vstupním plynu, ale v plynu z odtlakování ani v plynu z evakuace se butan téměř nevyskytuje. Butan se adsorbuje na povrchu molekulového síta tak pevně, že k jeho uvolnění nedochází ani snížením tlaku ze 4 MPa na tlak atmosférický, ani následnou evakuací.

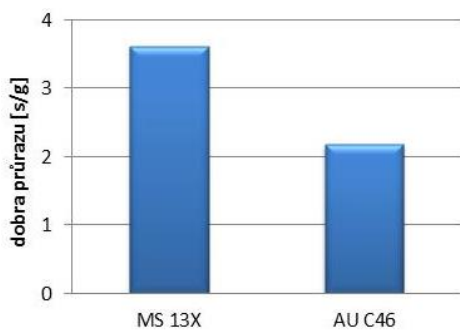
V případě aktivního uhlí obsah oxidu uhličitého v plynu z odtlakování i v plynu z evakuace oproti plynu vstupnímu mírně roste. CO<sub>2</sub> se tedy částečně adsorbuje a k jeho uvolnění dochází jak při snížení tlaku z 4 MPa na tlak atmosférický, tak při evakuaci. Methan se na aktivním uhlí sorbuje, což lze usoudit z toho, že jeho obsah v plynu z odtlakování je oproti vstupnímu plynu mírně vyšší, tedy dochází k jeho sorpci a následnému uvolnění již při snížení tlaku ze 4 MPa na atmosférický tlak. Dále se zachycený methan desorbuje také při evakuaci. Obsah dusíku se v plynu z odtlakování oproti

vstupnímu plynu výrazně nemění a v plynu z evakuace se téměř nevyskytuje. Lze tedy soudit, že dusík se na povrch aktivního uhlí nesorbují. Obsah ethanu je v plynu z odtlakování oproti obsahu ve vstupním plynu znatelně nižší a naopak výrazně stoupá v plynu z evakuace. Dochází tedy k sorpci většiny ethanu, který se neuvolňuje při snížení tlaku z 4 MPa na atmosférický tlak, ale dochází k jeho desorpci při evakuaci. Propan i butan se v plynu z odtlakování a v plynu z evakuace téměř nevyskytují, lze tedy předpokládat, že dochází k jejich adsorpci na povrchu aktivního uhlí. K jejich uvolnění nedochází ani snížením tlaku ze 4 MPa na atmosférický tlak, ani při evakuaci.

Při porovnání molekulového síta a aktivního uhlí je patrné, že u molekulového síta dochází především k adsorpci oxidu uhličitého, který lze desorbovat evakuací. U aktivního uhlí se adsorbují především ethan, který lze také desorbovat evakuací.

#### 4.2. Doba dosažení limitního obsahu CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu

Důležitým sledovaným parametrem byla také doba průniku CO<sub>2</sub> charakterizovaná limitním obsahem CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu 300 ml/m<sup>3</sup>. Tento parametr byl sledován pomocí FTIR analyzátoru Nicolet Antaris IGS v režimu on-line. Vzhledem k rozdílným průtokům byla tato doba přepočtena pro oba vzorky na průtok 5 dm<sup>3</sup>/min. V případě tohoto průtoku by byla doba průniku pro molekulové síto 13X a aktivní uhlí C46 dle Obr. 6. Při průtoku testovaného plynu 5 dm<sup>3</sup>/min by v případě molekulového síta 13X došlo k průniku



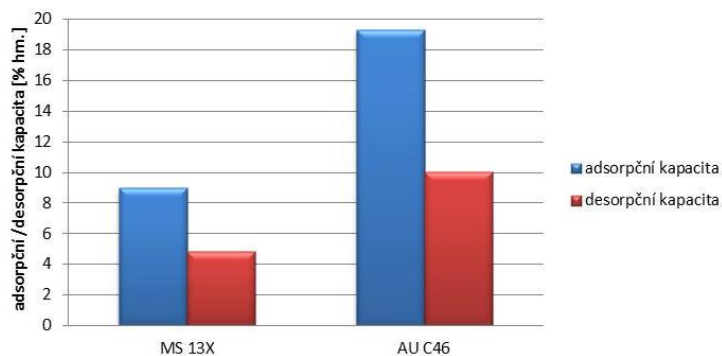
Obr. 6 Měrná doba průniku CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> (tj. dosažení limitní hodnoty obsahu CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu 300 ml/m<sup>3</sup>) za necelé 4 sekundy v přepočtu na 1 g adsorbentu. U aktivního uhlí C46 by tato doba byla mírně přes 2 sekundy, tedy téměř o třetinu kratší.

#### Desorpce

Molekulové síto 13X i aktivní uhlí C46 byly testovány také na desorpci sorbovaného plynu. Při tlakové desorpci byly uzavřeny kulové ventily, adsorbér byl z aparatury odpojen a zvážen. Po odtlakování na atmosférický tlak byl adsorbér opět zvážen a následně byla na dobu 1 hodiny připojena vakuová pumpa. Plyn z vakuové desorpce byl odebrán a analyzován

na chromatografu firmy Hewlett-Packard HP 6890. Po uplynutí 1 hodiny byl adsorbér opět zvážen. Výslednou hmotnost sorbovaného plynu tvořil rozdíl hmotností po ukončení měření, kdy byl adsorbent nasycen, a hmotností před začátkem měření. Od této hmotnosti byla ještě odečtena hmotnost plynu nacházejícího se v prostoru mezi částicemi adsorbentu. Při tlaku plynu 4 MPa hraje hmotnost tohoto plynu významnou roli (v daném případě cca 4 g dle mezerovitosti jednotlivých adsorbentů). Výsledky tlakové desorpce ukazuje Obr. 7.

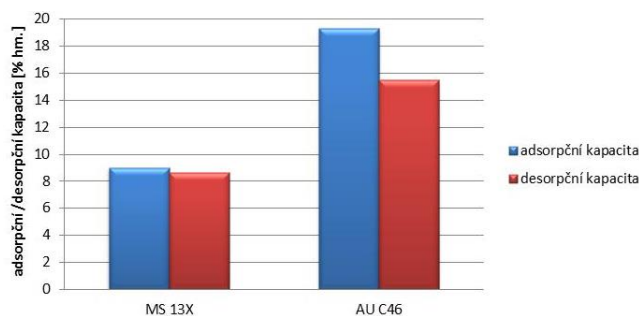


Obr. 7 Adsorpční a desorpční kapacita – tlaková desorpce

Desorbované množství v případě odtlakování tvoří u molekulového síta 13X téměř 5 % hm. U aktivního uhlí C46 dosahuje desorpční kapacita k 10 % hm. U obou adsorbentů se tak jedná o zhruba poloviční množství ze sorbovaného plynu. Z Obr. 7 je tedy zřejmé, že pouhým odtlakováním adsorbéru a následnou evakuací adsorbentu se nedá desorbovat veškeré zachycené množství sorbovaných látek. V sorbentech zřejmě zůstávají zachyceny především vyšší uhlovodíky (propan, butan), možná také část sorbovaného CO<sub>2</sub>, která je zachycena v pórech nejmenších velikostí a z těchto pórů se nedá pouhým snížením tlaku uvolnit.

Při termické desorpci byl adsorbér vypojen z aparatury, odtlakován na atmosférický tlak a následně byl adsorbent regenerován při teplotě 150 °C za atmosférického tlaku po dobu 8 hodin. Výsledky termické desorpce znázorňuje Obr. 8.

U molekulového síta 13X při termické desorpci dosahuje desorpční kapacita téměř 9 % hm., tedy hodnoty blízké adsorpční kapacitě molekulového síta. Dochází tedy k uvolnění téměř veškerého adsorbovaného plynu.



Obr. 8 Adsorpční a desorpční kapacita – termická desorpce

V případě aktivního uhlí C46 desorpční kapacita dosahuje téměř 16 % hm., dochází tedy k uvolnění téměř 80 % hm. podílu adsorbovaných složek plynu.

## 5. Závěr

Aktivní uhlí C46 vykazuje z obou testovaných adsorbentů vyšší vnitřní povrch, objem pórů a má vzhledem ke složení modelového plynu za daných podmínek vyšší adsorpční kapacitu pro zachycované složky. Aktivní uhlí však váže především ethan a vyšší uhlovodíky (propan, butan). Podíl ethanu v plynu uvolněném při desorpci činí téměř 85 % hm. Oxid uhličitý se váže na aktivní uhlí za daných podmínek pouze v menší míře a v adsorbovaném plynu je zastoupen necelými 10 % hm. Molekulové síto 13X adsorbuje především CO<sub>2</sub>, který tvoří více než 70 % hm. adsorbovaného plynu, což je rozhodující. Tuto lepší schopnost vázat CO<sub>2</sub> v případě molekulového síta 13X potvrzuje také doba průniku CO<sub>2</sub> (tj. dosažení limitní hodnoty obsahu CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu 300 ml/m<sup>3</sup>). U aktivního uhlí C46 je tato doba při průtoku testovaného plynu 5 dm<sup>3</sup>/min o třetinu kratší, než v případě molekulového síta 13X.

U obou adsorbentů byla testována také desorpce. Jak u molekulového síta 13X, tak u aktivního uhlí C46 nebyla desorpce prováděna snížením tlaku a následnou evakuací adsorbentu příliš účinná. V případě molekulového síta došlo k desorpci necelé poloviny z celkového množství adsorbovaného plynu, v případě aktivního uhlí se desorbovalo množství mírně větší než polovina z celkového adsorbovaného plynu. Oproti tomu termická desorpce se ukázala jako účinná a to především v případě molekulového síta, kdy došlo k desorpci téměř veškerého adsorbovaného plynu. I v případě aktivního uhlí desorbované množství plynů dosáhlo téměř 80 % hm. z celkového množství adsorbovaných plynů.

Celkově lze tedy vyhodnotit molekulové síto 13X jako vhodnější adsorbent pro danou aplikaci. Sorbuje především oxid uhličitý a lze ho snadno a ve velké míře regenerovat termickou desorpcí. Aktivní uhlí je pak možné využít k odstraňování vyšších uhlovodíků z plynu (ethan, propan, butan), které při zkapaňování plynu působí rovněž problémy.

## Poděkování

Práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MSMT č.20/2013. Autoři příspěvku děkují MŠMT ČR za poskytnutou finanční podporu.

## Literatura

1. Quack, H. Konceptní řešení malého účinného zdroje LNG. *Plyn* 2012, 92 (12), 272–274.
2. Bureš, M.; Černý, Č.; Chuchvalec, P. Fyzikální chemie II, 1st ed.; VŠCHT: Praha, 1994.
3. Vrbová, V. Testování nových druhů adsorpčních materiálů pro odstraňování organických látek z ply-

nů. Semestrální projekt, VŠCHT Praha, květen 2007.

4. McKetta, J. Encyklopedia of chemical processing and design, vol.2; New York and Basel, 1977.
5. Míka, V.; Neužil, L. *Chemické inženýrství II*, 2nd ed.; VŠCHT: Praha, 1999.
6. Procházková, A. Adsorpční sušení a čištění zemního plynu pro pohon motorových vozidel. Diplomová práce, VŠCHT, 9. 5. 2007.
7. Ponec, V.; Knor, Z.; Černý, S. Adsorpce na tuhých látkách, 1st ed.; SNTL: Praha, 1968.
8. Jurová, E. Odstraňování CO<sub>2</sub> sorpčními postupy. Dizertační práce, VŠCHT Praha, 2007.
9. Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; et al. Encyklopedia of chemical technology, vol.1, 3rd ed.; John Wiley & Sons: USA, 1978.
10. Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; et al. *Encyklopedia of chemical technology*, vol.8, 3rd ed.; John Wiley & Sons: USA, 1979. ;
11. Buryan, P. *Zemní plyn - chemická surovina (interní studijní text)*; Praha, 2009.
12. Vrbová, V., Ciahotný, K.; *Testování adsorpčních materiálů pro odstranění CO<sub>2</sub> z bioplynu, Výstavba a provoz bioplynových stanic 2013*; Eds.; 2013.
13. Šebor, G.; Pospíšil, M.; Žákovec, M. Technicko - ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě; Praha, 2006.

## Summary

*Kristýna Hádková, Viktor Tekáč, Karel Ciahotný,  
Zdeněk Beňo, Veronika Vrbová*

*Institute of Chemical Technology, Prague*

## **CO<sub>2</sub> removal from natural gas by adsorption in the condition of higher pressure**

LNG liquefaction is one of possible modification of natural gas for further use. In this modification, among other things, the content of carbon dioxide in the gas has to be reduced because it could freeze. The aim of this work is to test the removal of CO<sub>2</sub> by adsorption from natural gas if there is an LNG processing plant at a control pressure station. Two different types of adsorbents were tested in both the adsorption and the desorption properties.