

SORPCE CO₂ NA HYDROTALCITECH V REAKTORECH S FLUIDNÍM A S PEVNÝM LOŽEM

Barbora Miklová^a, Marek Staf^a, Veronika Vrbová^a, Lenka Jílková^a, Veronika Šnajdrová^a, Veronika Podzemná^b

^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: Barbora.Miklova@vscht.cz

^bCentrum materiálů a nanotechnologií - CEMNAT, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 530 02 Pardubice

Pro záchyt oxidu uhličitého ze spalín se vyvíjejí různé technologie, fungující na rozdílných principech. S cílem nalézt materiál, nevykazující při opakovaném cyklickém použití pokles sorpční kapacity, se mimo jiné v poslední době ve světě testují vlastnosti uměle připravených sorbentů odvozených od hydrotalcitu. Tato studie se zabývá právě adsorpcí CO₂ na daných sloučeninách a diskutuje jejich možnosti pro případnou aplikaci v technologii post-combustion záchytu uvedeného skleníkového plynu. Na základě publikovaných prací byly připraveny vlastní sorbenty na bázi hydrotalcitů. Syntetizované vzorky byly testovány jednak v neupravené formě, jakož i impregnované uhličitánem draselným. Impregnace se provádí pro zvýšení bazicity sorbentů vedoucí ke zlepšení jejich sorpčních vlastností pro záchyt CO₂. Měření sorpčních kapacit probíhalo ve dvou typech reaktorů: s fluidním a s pevným ložem. Konceptně byly oba systémy řešeny jako průtočné s tím, že střídání sorpčních a desorpčních fází bylo realizováno změnou teploty a náhradou plynné směsi obsahující CO₂ za inertní atmosféru a naopak. V průběhu měření byly porovnávány změny ve struktuře sorbentů a byla sledována jejich stabilita v jednotlivých cyklech kalcinace/karbonatace, a to pro oba typy reaktorů. Na základě provedených testů bylo ověřeno, že sorpční kapacita vzorků vůči CO₂ nedosahovala tak vysokých hodnot, jaké by poskytovaly v prvních několika cyklech např. přírodní vápence. Kapacita byla však v průběhu cyklicky se opakujících kalcinací a karbonatací shledána prakticky konstantní, v čemž lze spatřovat zásadní výhodu těchto materiálů.

Klíčová slova: oxid uhličitý, fluidace, impregnace, hydrotalcit, sorpční kapacita

Došlo 15. 05. 2017, přijato 09. 06. 2017

1. Úvod

1.1. Důvody výzkumu sorpce na hydrotalcitech

V závislosti na zvyšující se koncentraci oxidu uhličitého v atmosféře, který např. mezivládní panel IPCC považuje za hlavního přispěvatele ke klimatickým změnám, je nezbytné zpomalit nárůst antropogenních emisí tohoto plynu [1]. Snižování emisí CO₂ by mělo být v první řadě zaměřeno na velké zdroje, jako jsou např. uhelné elektrárny. Některé technologie pro separaci CO₂ z plynu jsou známy od 70. let. Jedná se kupříkladu o vypírání CO₂ pomocí aminového roztoku. Systém ale nebyl historicky (ve 30. letech 20. stol.) vytvořen za účelem odstranění nežádoucích emisí tohoto plynu z důvodu omezování skleníkového efektu, nýbrž jako postup čištění zemního plynu. Posléze se o metodě začalo uvažovat jako o potenciálně ekonomickém zdroji CO₂ a až s časovým odstupem jako o vhodné technologii pro mitigační opatření vůči klimatickým změnám [2]. V dnešní době se stále více pozornosti zaměřuje na použití pevných sorbentů, protože zejména regenerace činidla při použití aminové vypírky je energeticky vysoce náročný proces, který perspektivnost této metody značně limituje [3, 4].

Nasazení adsorpčních procesů používajících pevné sorbenty, jež jsou předmětem zde prezentované studie, se přednostně uvažuje pro technologie post-combustion záchytu CO₂, tedy pro jeho separaci ze spalín. Velká výhoda této skupiny technologií spočívá v možnosti retrofitu, neboli dodatečné montáže do již stojících zařízení,

jimiž jsou především uhelné elektrárny. Na základě výše uvedených poznatků se v posledních letech započalo s vývojem a hledáním nových pevných sorbentů, které by poskytovaly lepší sorpční parametry za přijatelnějších finančních nákladů. Z široké palety testovaných materiálů, o nichž referovala odborná periodika, lze jmenovat především: aktivované uhlíkaté materiály, zeolity, sorbenty na bázi CaO nebo MgO, modifikované oxidy kovů nebo zde diskutované hydrotalcitové sloučeniny. Vhodnost pevných sorbentů pro daný účel je posuzována na základě následujícího souboru parametrů: selektivita pro CO₂, schopnost regenerace, rovnovážná adsorpční kapacita, stálost při multicyklickém testování, kinetika adsorpce/desorpcce aj. [5, 6].

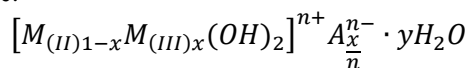
Tato práce je zaměřena konkrétně na laboratorně syntetizované sloučeniny podobné hydrotalcitu, označované anglickým ekvivalentem „hydrotalcite-like compounds“ (dále jen HTLcs). Podle dostupných literárních pramenů by měly HTLcs splňovat celkem uspokojivě většinu jmenovaných kritérií, nicméně již v době před zahájením vlastních měření se předpokládalo, že budou dosahovat nižších hodnot rovnovážné kapacity než ostatní sorbenty, pravděpodobně < 1,0 mmol·g⁻¹[7]. Zřejmá nevýhoda v podobě malé kapacity měla být vyvážena značnou stabilitou, což bylo rovněž předmětem experimentálního ověřování.

1.2. Struktura a vlastnosti hydrotalcitů

Přírodní hydrotalcity se řadí do skupiny tzv. aniontových jíílů a zcela obecně bývají spolu se svými syntetickými analogy označovány jako podvojně vrstevnaté hydroxidy.

Struktura aniontových jíílů je podobná přírodní formě Mg(OH)₂, tedy minerálu brucitu, v němž jsou hořečnaté kationty umístěné ve vrcholech oktaedru a koordinovány šesti hydroxylovými anionty. Oktaedry [Mg(OH)₆] tvoří v brucitu v podstatě nekonečné ploché vrstvy, jež jsou vzájemně poutány vodíkovými vazbami.

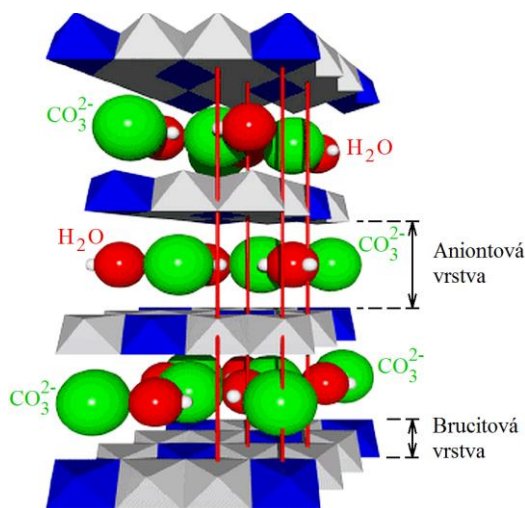
Naproti tomu v podvojných vrstevnatých hydroxidech je část dvojmocných kationtů substituována kationty trojmocnými. Tím vzniká na původně elektro-neutrálních vrstvách hydroxidu kladný náboj. Přebytek kladného náboje je vyrovnáván anionty a molekulami krystalové vody vmezeřenými do prostoru mezi jednotlivými vrstvami. Obecný vzorec HTlcs se uvádí v následující podobě:



kde:

- $M_{(II)} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$,
- $M_{(III)} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$ atd.,
- $A^{n-} = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, OH^-$,
- x značí míru zastoupení trojmocných kationtů v hydroxidových vrstvách a je obvykle v rozsahu od 0,17 do 0,33 [3, 7].

Uspořádání jednotlivých vrstev hydrotalcitu, jež vytváří jeho svým způsobem unikátní strukturu, je znázorněno na obr. 1. Podvojně vrstevnaté hydroxidy našly praktické uplatnění v řadě oborů, a to nejen v oblasti adsorpce plynů, ale též v medicíně, výrobě plastů, přípravě katalyzátorů aj. [8, 9, 10].



Obr. 1 Náčrt třídimenzionální struktury hydrotalcitu [9]

Fig. 1 Sketch of three-dimensional structure of hydrotalcite [9]

Z pohledu přípravy a výroby je k dispozici více alternativních způsobů. HTlcs mohou být připravovány

buď fyzikální metodou, spočívající v postupném odpařování, nebo chemickou metodou, založenou na změně pH. V praxi obvyklejším postupem je variace pH, realizovatelná ve třech modifikacích. Konkrétně se jedná o titrační metodu, srážení při nízkém přesycení (tzv. nízká supersaturační metoda) a konečně srážení při vysokém přesycení (tzv. vysoká supersaturační metoda). Při aplikaci nízké supersaturační metody jsou roztoky kationtů a aniontů o nízkých koncentracích pomalu přiváděny do destilované vody o teplotě 60 – 80 °C, přičemž pH se udržuje v intervalu 7 – 10. Nízká supersaturační metoda obvykle produkuje sráženiny, které jsou oproti srážení s vysokým přesycením více krystalické [10].

Na jedné straně výhodou, na straně druhé však i zdrojem problémů může být skutečnost, že vlastnosti získaných HTlcs se výrazně liší v závislosti na přesných podmínkách jejich přípravy. Vlastnosti produktu se mění i při následné kalcinaci připravené sráženiny, kdy rozhoduje nejen konečná kalcinační teplota, ale též celková doba kalcinace, rychlost ohřevu a použitá atmosféra. Hlavními faktory determinujícími vlastnosti jsou nicméně použité kationty a anionty, které tvoří původní hydrotalcit, teplota srážení a doba následného zrání sráženiny. Mezi faktory, které ovlivňují použitelnost připravených HTlcs pro různé účely, je třeba zmínit ještě množství a druh nečistot. Ty mohou být přítomny ve výchozích surovinách, nebo být do produktu vneseny v průběhu srážení či kalcinace [10, 11].

Poté, co je hydrotalcit podroben kalcinaci, vznikají směsné oxidy, jejichž důležitými parametry je bazicita, parakrystalinita, tvorba nestechiometrických spinelů a paměťový efekt. Byly identifikovány následující tři typy bazicky aktivních míst. Nejsilnějšími z nich jsou povrchově bazická místa O²⁻. Středně silnými bazickými místy jsou O⁻, nacházející se v blízkosti hydroxylových skupin a konečně OH⁻ skupiny samotné, které jsou v tomto případě nejslabšími bazickými místy ve struktuře HTlcs [11]. Právě zvýšení bazicity je důvodem, proč jsou činěny experimenty s impregnací připravených hydrotalcitů za účelem zvýšení jejich kapacity vůči CO₂.

Všechny faktory, ovlivňující výsledný produkt byly zohledněny při návrhu experimentální přípravy vlastních hydrotalcitů a jejich testování na adsorpci CO₂.

2. Experimentální část

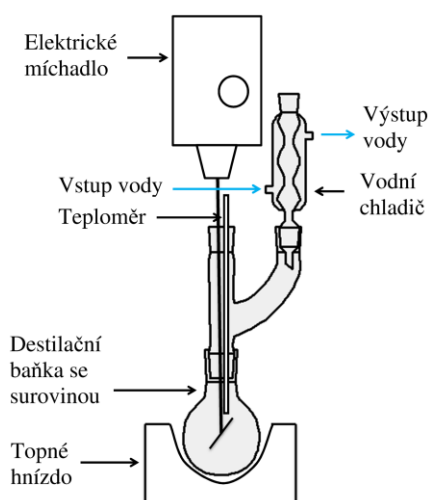
2.1. Laboratorní příprava sorbentů

Hydrotalcitové sloučeniny, připravené pro testování v aparatuře s pevným ložem i pro aparaturu s fluidním režimem, byly získány stejným postupem. Metoda přípravy vycházela ze studie publikované autory Yangem a Kimem [12]. Ti ve své studii diskutují dvě z výše zmíněných možností přípravy HTlcs a to nízkou supersaturační metodu, při které je rozhodujícím kontrolovaným parametrem hodnota pH, a vysokou supersaturační metodu, jejíž postup je popsán dále. Pro přípravu HTlcs, použitých v této práci, byla vybrána metoda srážení při vysokém přesycení, jelikož sorbent připravený touto cestou by měl teoreticky poskytovat vyšší hodnoty kapacity pro

CO₂. V literatuře je další uváděnou možností, jak navýšit sorpční kapacitu hydrotalcitových sloučenin, jejich následná impregnace. Jako impregnační médium byl zvolen uhličitán draselný, přičemž impregnační proces byl proveden mokrou metodou tak, aby ve výsledném produktu bylo dosaženo 20 % hm. draslíku. Yang a Kim uvádějí, že zvýšením bazicity po impregnaci dojde k významnému růstu sorpční kapacity v jednotlivých cyklech karbonatace [12]. K výrobě hydrotalcitových sorbentů byly použity tyto chemikálie: Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, NaOH, Na₂CO₃ a K₂CO₃ k impregnaci. Aby se předešlo již zmíněným problémům se zanesením nečistot do produktu, byly používány všechny reaktanty v čistotě p.a. V prvním kroku výroby byly s použitím destilované vody připraveny roztoky A a B. Roztok A sestával z takových navážek Mg(NO₃)₂·6H₂O a Al(NO₃)₃·9H₂O, aby byl molární poměr Mg/Al = 2. Hmotnostní zlomek Al(NO₃)₃ + Mg(NO₃)₂ v roztoku přitom činil 30 %.

Roztok B obsahoval NaOH a Na₂CO₃ ve vzájemném hmotnostním poměru 2,8 : 1. Destilované vody bylo přidáno tolik, aby výsledný roztok obsahoval 25 % hm. směsi NaOH + Na₂CO₃. Vzájemný hmotnostní poměr obou roztoků A : B činil 3,63 : 2,81.

Po pomalém přidání roztoku A do roztoku B byla reakční směs míchána po dobu 18 hodin při teplotě 65 °C, a to v aparatuře znázorněné na obr. 2. Následně byl takto vzniklý roztok zfiltrován a filtrační koláč vysušen při teplotě 100 °C v sušárně. Po vysušení do konstantní hmotnosti byl vzorek kalcinován při teplotě 450 °C po dobu 2 hodin. U vzorků, které byly impregnovány uhličitánem draselným, následoval ještě po kalcinaci impregnační proces mokrou metodou. Poté byl sorbent opět vysušen a kalcinován za stejných podmínek jako vzorek výchozí.



Obr. 2 Aparatura pro výrobu hydrotalcitových sorbentů
Fig. 2 Apparatus for preparation of HTlcs sorbents

2.2. Charakterizace připravených sorbentů

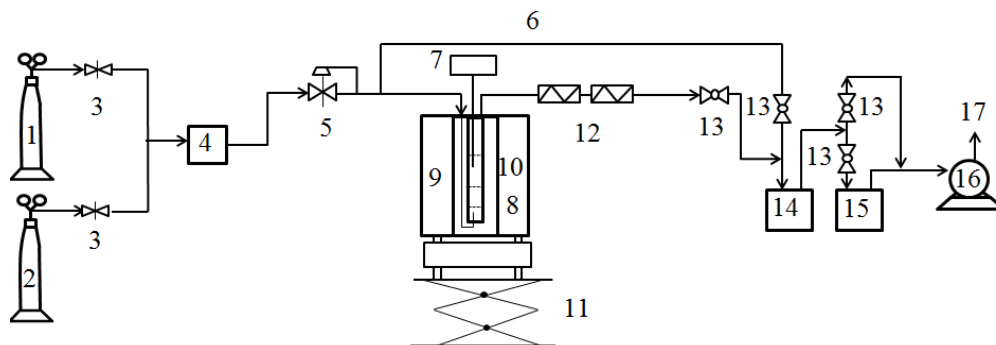
U všech připravených a v rámci této studie testovaných hydrotalcitových sloučenin byl stanoven specifický povrch a distribuce velikosti pórů, jakožto parametry standardně využívané pro vzájemné porovnávání různých adsorbentů. K tomuto účelu byl použit analyzátor Coulter SA 3100 (výrobce Beckman Coulter, Inc., Spojené státy), jenž je univerzálním analyzátozem právě pro měření BET povrchu a charakterizaci pórů pevných materiálů s vysokou reprodukovatelností výsledků. Analýza specifického povrchu materiálu probíhá prostřednictvím adsorpce dusíku při 77 K. Analyzátor je vybaven integrovaným odplyněním a vývěvou, přičemž měření spočívá v kontinuálním záznamu tlaku syté páry dusíku a jeho následným matematickým vyhodnocením s využitím adsorpční teorie BET. Celková doba analýzy je silně závislá na povrchu vzorku. Proto má přístroj minimální vnitřní objem a pracuje s malými navážkami, což zajistí zrychlení analýzy a vyšší citlivost. Před vlastním měřením byl vzorek odplyněn při teplotě 150 °C po dobu cca 2 až 4 hodin [13].

Na základě empirických zkušeností je známo, že znalost velikosti specifického povrchu, celkového objemu pórů, ani distribuční křivky velikostí pórů není v řadě případů dostatečným vodítkem pro posouzení sorpční kapacity daného materiálu. Jako doplňková metoda bylo tudíž zvoleno vizuální porovnání povrchu částic sorbentu pomocí snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu. K tomuto účelu byl používán Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL JSM – 7500F se studenou katodou (výrobce JEOL Ltd., Japonsko).

2.3. Měření sorpčních vlastností HTlcs

Po popsané finální úpravě materiálu bylo přistoupeno k testování sorpčních kapacit. Měření sorpčních kapacit všech připravených HTlcs bylo realizováno ve dvou aparaturách s přibližně stejnou konstrukcí i vnitřním objemem, ale osazených odlišnými reaktory.

První aparatura, ve které se testovaly připravené sorbenty, pracovala s pevným ložem vzorku. Tato aparatura byla navržena pro práci za atmosférického tlaku a s velikostí částic v rozpětí 0,5 – 2 mm. Uspořádání této aparatury je znázorněno na obr. 3. Testování probíhalo v ocelovém reaktoru, který byl umístěn ve válcové jednozónové peci Classic 1010T s maximální provozní teplotou 1 000 °C. Měření jednoho cyklu kalcinace/karbonatace v reaktoru s pevným ložem bylo provedeno následně. Průtok plynu odebíraného z tlakové láhve byl kontrolován digitálním průtokoměrem s elektromagnetickým regulátorem Bronkhorst EL-FLOW Select. Proud plynu vstupoval spodem reaktoru přes vrstvu inertního materiálu, který zajišťoval rovnoměrnou distribuci plynu po celém průřezu reaktoru, do vrstvy volně sypaného vzorku. Teplota vrstvy vzorku byla kontinuálně měřena termočlánkem Ni-CrNi a byla zaznamenávána pomocí teploměru s dataloggerem Greisinger GMH 3250.



Obr. 3 Schéma aparatury s pevným ložem

1, 2 – tlakové láhve (N_2 ; N_2+CO_2), 3 – jehlový ventil, 4 – digitální hmotnostní průtokoměr, 5 – elektromagnetický regulátor, 6 – bypass, 7 – teploměr, 8 – dno reaktoru, 9 – vertikální válcová pec, 10 – vrstva vzorku, 11 – nůžkový zvedák, 12 – spirálové chladiče, 13 – kulové kohouty, 14 – digitální hmotnostní průtokoměr, 15 – infračervený analyzátor, 16 – bubnový plynoměr, 17 – výstup plynu z aparatury

Fig. 3 Scheme of the fixed bed apparatus

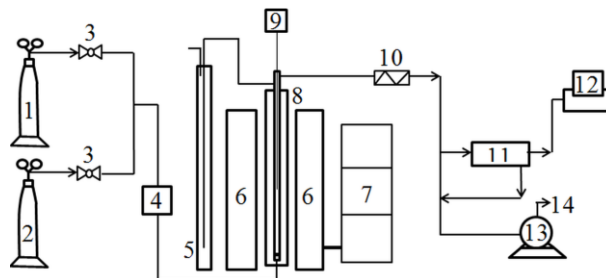
1, 2 – pressure cylinders (N_2 ; N_2+CO_2), 3 – needle valve, 4 – digital mass flow meter, 5 – electromagnetic flow controller, 6 – bypass, 7 – thermometer, 8 – reactor bottom, 9 – vertical cylindrical oven, 10 – sample layer, 11 – scissor hoist, 12 – spiral coolers, 13 – ball valves, 14 – digital mass flow meter, 15 – IR analyser, 16 – drum gas meter, 17 – gas outlet

Po průchodu reaktorem byl plyn veden přes spirálový chladič do infračerveného analyzátoru ASEKO AIR LF (výrobce Aseko, s. r. o., Česká republika). Data z analyzátoru byla kontinuálně zaznamenávána v intervalu 5 sekund a exportována do PC. Průtok plynu celou aparaturou byl při všech fázích experimentů nastaven a udržován na hodnotě $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Před vstupem do analyzátoru byl proud plynu rozdělen, protože pro správnou funkčnost IČ spektrometru je zapotřebí průtok plynu $0,8 - 1,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, který je zajišťován jeho vnitřní integrovanou pumpou. Po průchodu analyzátozem byl plyn opět sveden dohromady a vystupoval přes bubnový plynoměr z aparatury do digestoře.

Druhé experimentální zařízení vlastní konstrukce, ve kterém byly HTIcs testovány, byla aparatura s fluidním reaktorem. Blokové schéma této fluidní aparatury je znázorněno na obr. 4. Na rozdíl od aparatury s pevným ložem bylo nutné v tomto případě upravit distribuci velikostí částic vzorku tak, aby za dostupných objemových průtoků plynu a vnitřních dimenzí reaktoru bylo možné udržet materiál ve vznosu. Ve fluidní aparatuře byla proto používána velikost částic $0,2 - 0,5 \text{ mm}$, umožňující měření za atmosférického tlaku a při průtoku plynu $1,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Kalcinace a karbonatace vzorků probíhaly v křemenném dvouplášťovém reaktoru, který byl umístěn v peci se třemi nezávisle nastavitelnými zónami ohřevu. Navážka vzorku byla volně vsypána do vnitřního tubusu reaktoru, do něhož proud plynu poté vstupoval přes fritu umístěnou na jeho patě. Stejně jednotlivé fáze měření, které byly popsány pro aparaturu s pevným ložem, byly použity i v případě měření v aparatuře fluidní.

Experimenty se zachycováním a uvolňováním oxidu uhličitého čítaly v obou aparaturách celkem deset cyklů kalcinací/karbonatací pro jednu vsázku vzorku.

Stejně tak další podmínky procesu byly pro oba systémy shodné.



Obr. 4 Schéma fluidní aparatury

1, 2 – tlakové lahve s plyny, 3 – kulový kohout, 4 – digitální hmotnostní průtokoměr s elektromagnetickým regulátorem, 5 – manostat, 6 – vertikální pec se třemi zónami, 7 – digitální regulátor pece, 8 – křemenný fluidní reaktor, 9 – teploměr, 10 – spirálový chladič, 11 – infračervený analyzátor, 12 – PC, 13 – bubnový plynoměr, 14 – výstup plynu z aparatury

Fig. 4 Scheme of the fluidised bed apparatus

1, 2 – pressure cylinders with gases, 3 – ball valve, 4 – digital mass flow meter with electromagnetic flow controller, 5 – manostat, 6 – vertical three-zone oven, 7 – digital oven regulator, 8 – quartz glass fluidised bed reactor, 9 – thermometer, 10 – spiral cooler, 11 – IR analyser, 12 – PC, 13 – drum gas meter, 14 – gas outlet

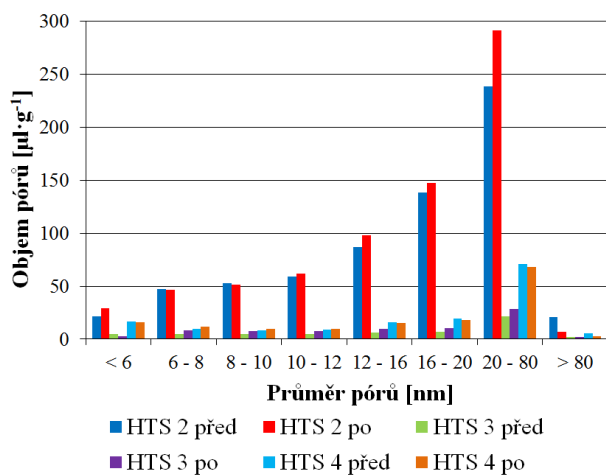
Kalcinace byla prováděna v atmosféře dusíku při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Po každé kalcinaci i karbonataci byly naměřeny též nulové linie pomocí čistého dusíku, kdy plyn procházel obtokem reaktoru přímo do analyzátoru. Tyto

získané hodnoty, jež by např. odhalily nežádoucí drift analyzátoru, byly posléze při vyhodnocování dat odečteny od surových hodnot analyzátozem zaznamenaného obsahu CO₂. Ve druhé fázi každého cyklu se pokračovalo v měření karbonatace. Karbonatační krok probíhal vždy za izotermních podmínek při teplotě 400 °C v atmosféře simulující odsířené spaliny a obsahující CO₂ (13,58 mol. %) a O₂ (6,22 mol. %) v dusíku. V každé aparatuře docházelo k jistému přenosovému zpoždění mezi dobou po otevření vstupního ventilu směsi a okamžikem, kdy IČ analyzátor zaznamenal odpovídající koncentraci CO₂ v této směsi. Z tohoto důvodu bylo nezbytné naměřit tzv. mrtvý objem aparatury provedením slepého pokusu. Naměřená křivka byla pak odečtena od množství zdanlivě sorbovaného CO₂.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Porozita hydrotalcitových sloučenin

Ve všech níže popisovaných grafech byly vzorky připravených HTlcs označovány alfanumerickými zkratkami následujícím způsobem. Vzájemně jsou v rámci této studie porovnávány pouze vzorky materiálu, připraveného v rámci jedné šarže, podrobené buď impregnaci, nebo ponechané ve své výchozí neupravené podobě a následně vystavené cyklickým testům v jedné či druhé z experimentálních aparatur. Označení HTS 2 nese neimpregnovaný vzorek, podrobovaný cyklickým karbonatačním testům v aparatuře s pevným ložem. Vzorek s označením HTS 3 byl modifikován výše popsanou impregnací a poté testován opět v aparatuře s pevným ložem. Poslední ze zde diskutovaných vzorků je HTS 4. Jednalo se o materiál impregnovaný a poté testovaný v aparatuře fluidní. Porovnání distribuce pórů pro jednotlivé HTlcs je znázorněno v grafu na obr. 5.



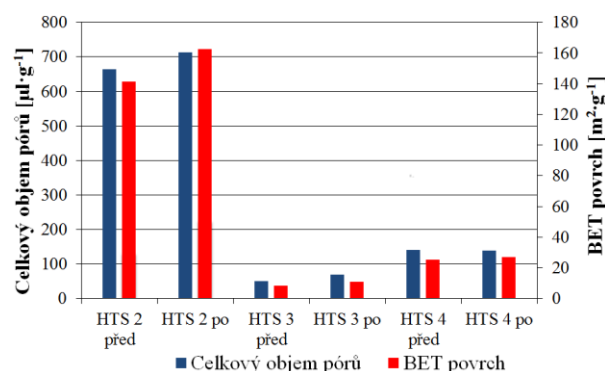
Obr. 5 Vztah mezi objemem pórů a jejich průměrem
Fig. 5 Relation between pore volumes and their diameters

Stanovení objemu pórů v závislosti na jejich průměru bylo u všech vzorků připravených HTlcs provedeno před měřením (v grafech označeno „HTS před“) a též po skončení všech cyklů v rámci jednoho experimentu (v

grafech označeno „HTS po“). Z toho porovnání je patrné, že v průběhu měření nedocházelo k sintraci materiálu či nežádoucím strukturálním změnám, jako je destrukce pórů apod.

Při porovnání objemu pórů u vzorku HTS 4 před a po cyklických sorpčních testech je patrný určitý rozdíl oproti ostatním vzorkům. Ve srovnání s dřívějšími sorpčními testy (HTS 2, HTS 3) došlo v tomto případě k mírnému snížení objemu pórů prakticky ve všech měřených intervalech jejich průměru. Tato diskrepance byla pravděpodobně způsobena vyšší rychlostí ohřevu ve fluidním reaktoru oproti aparatuře s pevným ložem. U hydrotalcitů však nemá zrychlení vzestupu teploty při desorpci tak destruktivní vliv na kapacitu, jako je tomu v případě paralelně studovaných vápenců, o nichž však tato studie dále nepojednává.

Graf na obr. 6 zobrazuje porovnání BET povrchu a celkového objemu pórů jednotlivých HTlcs, a to opět pro vzorky před testováním a po ukončení experimentu.



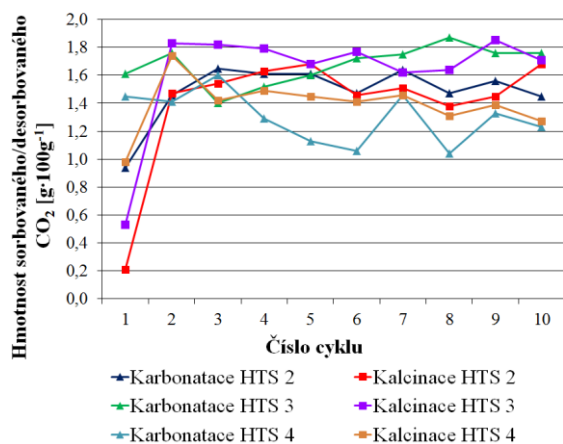
Obr. 6 Porovnání celkového objemu pórů a BET povrchu testovaných HTlcs
Fig. 6 Comparison of total pore volume and BET surface of the tested HTlcs

Při porovnání hodnot neimpregnovaného hydrotalcitu, označeného HTS 2, s impregnovanými hydrotalcitovými sloučeninami, označenými HTS 3 a HTS 4, je zjevné, že největším specifickým povrchem, jakož i celkovým objemem pórů disponuje HTS 2. Tyto rozdíly byly dány impregnačním procesem, kdy dojde k zanesení pórů uhlíčitánem draselným a tím ke snížení specifického povrchu i objemu pórů. Literaturou doporučovaná mokrá impregnace s použitím velmi malých objemů impregnačních roztoků je manuální postup, při kterém výsledek závisí na řadě obtížně identicky reprodukovatelných podmínek (míchání vysoce zahuštěné suspenze, rovnoměrné rozložení teplot atd.). Vyšší hodnoty BET povrchu i objemu pórů u HTS 4 oproti HTS 3 lze tedy přisoudit právě aplikaci impregnačního procesu.

3.2. Stanovení sorpčních vlastností hydrotalcitových sloučenin

Jak bylo podrobně popsáno výše, měření sorpčních kapacit HTlcs probíhalo ve dvou různých aparaturách, a to v systému s reaktorem s pevným ložem a v zařízení fluidním. Testování karbonatací/kalcinací probíhalo pro

každou navážku připravených vzorků v každé z aparatur v deseti cyklech. Pro testování v aparatuře s pevným ložem byly připraveny dva typy hydrotalcitových sloučenin, konkrétně neimpregnovaný (HTS 2) a impregnovaný uhličitánem draselným (HTS 3). Při testování hydrotalcitů v aparatuře s pevným ložem bylo u impregnovaného vzorku dosaženo vyšších hodnot sorpční kapacity pro CO₂, a to ve srovnání se vzorkem neimpregnovaným v průměru o 0,19 g CO₂·100 g⁻¹. Na základě těchto výsledků bylo přistoupeno k testování pouze impregnovaného materiálu v aparatuře s fluidním reaktorem, která se více přibližuje uvažovaným reálným podmínkám separace CO₂ v průmyslu. Výsledky z těchto měření jsou znázorněny na obr. 7.



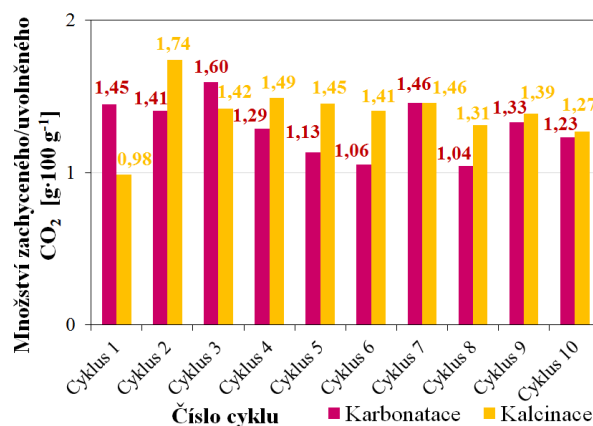
Obr. 7 Vzájemné porovnání změn sorpčních kapacit při testech na obou aparaturách

Fig. 7 Mutual comparison of changes in sorptions capacities during tests in the both apparatuses

Z porovnání se dá konstatovat, že hodnoty kapacit pro CO₂ jsou u vzorku HTS 4, testovaného ve fluidním režimu, nižší než byly dosahovány v pevné vrstvě. Nicméně tento rozdíl nebyl nijak markantní. Ve srovnání s rovněž impregnovaným vzorkem HTS 3, testovaným ve fixní vrstvě, činil tento rozdíl v průměru 0,38 g CO₂·100 g⁻¹ a ve srovnání s HTS 2 byla průměrná hodnota naměřených kapacit nižší o 0,19 g CO₂·100 g⁻¹. Nižších hodnot kapacity bylo s vysokou pravděpodobností dosaženo v důsledku rychlejšího ohřevu při kalcinaci ve fluidním reaktoru. Tím byla pravděpodobně mírně narušována porézní struktura materiálu, ovšem zdaleka ne tak výrazně, jak bylo zjištěno např. u již zmiňovaných vápenců.

U sloučenin analogických k přírodnímu hydrotalcitu i u HTlcs modifikovaných dochází k oběma druhům adsorpce, tedy k chemisorpci i fyzikální adsorpci [14]. Pokud nastane změna v podstatě jakékoli z klíčových fyzikálních podmínek, což jsou teplota, tlak nebo objemový průtok plynné směsi, vede to ke snížení sorbovaného množství CO₂. Jak uvádí např. Oliveira, optimální teplota pro adsorpci oxidu uhličitého na HTlcs je 403 °C, přičemž teploty pod i nad optimem způsobují snížení hodnoty adsorbovaného množství [15].

Obr. 8 znázorňuje hmotnosti sorbovaného a následně uvolněného CO₂ během deseti cyklů sorpce/kalcinací, realizovaných na vzorku HTS 4 ve fluidním režimu.



Obr. 8 Naměřené sorpční kapacity a hmotnosti CO₂ desorbovaného při kalcinacích

Fig. 8 Measured values of sorption capacities and weights of CO₂ desorbed during calcinations

Hodnoty při adsorpci jsou relativně stabilní, na čemž se podílí téměř plně reversibilní chemisorpční mechanismus. Nicméně i zde dochází k nevýrazným propadům sorpční kapacity, což je způsobeno právě jistým minimálním výskytem nevratného chemisorpčního procesu. Tento jev byl popsán např. ve studii, kterou publikovali Halabi, de Croon a kol. [16]. Jak je z výsledků měření patrné, množství uvolněného CO₂ ne vždy koresponduje s hodnotami adsorbovanými v předcházejícím cyklu. V některých cyklech i při opakovaných experimentech docházelo k situaci, kdy desorbované množství CO₂ převýšilo množství v předchozím cyklu adsorbované. I tento jev je způsoben souběhem dvou různých adsorpčních mechanismů.

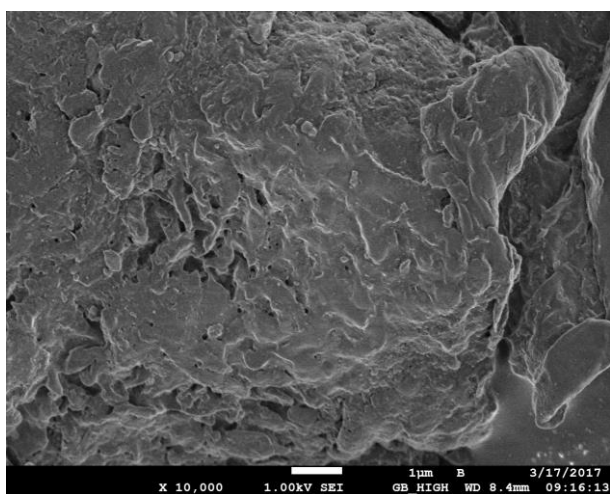
Při desorpci docházelo vždy v prvních zhruba 20 minutách k rychlému uvolnění CO₂, zachyceného v porézní struktuře toliko fyzikální sorpcí. V další fázi probíhala pomalá desorpce molekul CO₂, na jejichž pouštění ve struktuře sorbentu se podílely chemické interakce s různou rezistencí vůči použitým desorpčním teplotám. Právě postupné uvolňování chemisorbovaných molekul CO₂ je odpovědné za fluktuace mezi sorbovaným a desorbovaným množstvím v rámci jednotlivých cyklů. Větší část CO₂ se nicméně vždy zachytila fyzikální adsorpcí na vnitřním povrchu materiálu. Celková doba desorpce za daných podmínek se pohybovala v intervalu 40 až 60 min.

3.3. Vliv cyklického zatěžování na strukturu

Při testování cyklických sorpcí a desorpcí CO₂ na vápencích se výrazně projevoval efekt nežádoucího sintrace, vedoucí k postupnému snižování výchozí kapacity. Protože změny na povrchu materiálu byly nejlépe pozpo-

rovatelné vizuálně pomocí snímků SEM, bylo k obdobnému kroku přistoupeno i v případě laboratorně syntetizovaných hydrotalcitů.

Na snímcích SEM je zřetelně patrné, že ani po deseti cyklech nedochází na povrchu vzorků k žádným projevům sintrace. Typickým projevem cyklických karbonací/dekarbonací např. u vápenců bylo vytvoření hladkého povrchu jednotlivých částic s minimem pórů. Povrch byl rozrušen pouze ostrými trhlinami, vznikajícími v důsledku mechanického pnutí při teplotních kontrakcích a dilatacích. U HTlcs tomu je zcela jinak. Povrch vyniká hlubokým reliéfem s množstvím viditelných pórů. Pokud je testován impregnovaný vzorek, vykazují dokonce na SEM snímcích poréznější strukturu po cyklech, než před jejich zahájením (viz obr. 10 a 11).



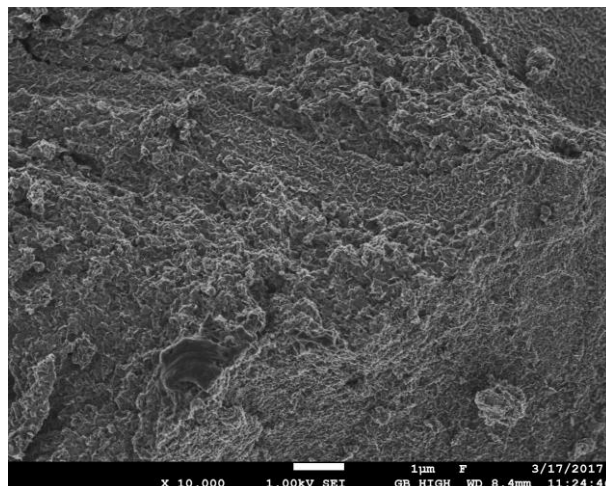
Obr. 10 SEM snímek impregnovaného hydrotalcitu před cyklickými sorpcemi/desorpcemi (vzorek HTC 4, zvětšení $10^4\times$)

Fig. 10 SEM photo of the impregnated hydrotalcite before cyclical sorptions/desorptions (sample HTC 4, magnification $10^4\times$)

Na počátku je u takto upravených vzorků povrch pokryt vrstvou impregnační sloučeniny, která teprve v průběhu sorpčně/desorpčních cyklů podléhá praskání a dalšímu rozrušování. Důvody, proč nedochází k sintraci, jsou v podstatě dva. Prvním z nich je existence velmi stabilní vrstevnaté struktury. Druhým, a dle prováděných testů podstatnějším důvodem, je schopnost HTlcs sorbovat a desorbovat oxid uhličitý při výrazně nižších teplotách, než je tomu u systému CaO/CaCO₃.

4. Závěr

Laboratorně připravené hydrotalcitové sloučeniny byly podrobeny vždy deseti cyklům kalcinací/karbonací za účelem zjištění jejich stability a sorpčních vlastností. Testování probíhalo ve dvou aparaturách, a to v aparatuře s pevným ložem a v aparatuře s fluidním reaktorem.



Obr. 11 SEM snímek impregnovaného hydrotalcitu po 10 cyklech sorpcí/desorpcí (vzorek HTC 4, zvětšení $10^4\times$)

Fig. 11 SEM photo of the impregnated hydrotalcite after cyclical sorptions/desorptions (sample HTC 4, magnification $10^4\times$)

Zkoumány byly HTlcs impregnované uhličitánem draselným, jakož i hydrotalcit neimpregnovaný, tj. testovaný ve své výchozí podobě. V aparatuře s pevným ložem byl testován neimpregnovaný vzorek HTS 2 a impregnovaný vzorek HTS 3. Všechny údaje o kapacitách byly vyjadřovány v gramech oxidu uhličitého, jenž se adsorboval na 100 gramů suchého vzorku sorbentu. Průměrná sorpční kapacita HTS 2 byla stanovena na $1,49 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$, zatímco HTS 3 poskytoval o něco vyšší hodnotu $1,68 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$. V aparatuře s fluidním reaktorem byl testován impregnovaný HTS 4, jehož průměrná hodnota kapacity činila $1,30 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$. Hydrotalcity ve fluidním režimu v porovnání s pevným ložem dosahovaly nižších hodnot adsorbovaného oxidu uhličitého, a to v průměru o $0,28 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$. I když hydrotalcitové sorbenty nedisponovaly příliš vysokými hodnotami kapacity vůči CO₂, lze konstatovat, že v průběhu jednotlivých cyklů kalcinací/karbonací jsou stabilní, což je jejich hlavní kladnou vlastností. Další výhoda těchto materiálů spočívá v tom, že nepotřebují extrémně vysoké teploty pro regeneraci (pouze 500 °C). Navíc regenerace HTlcs je především v první fázi velmi rychlá, než se začne více uplatňovat odchod chemisorpčně vázaných molekul CO₂. Z provedených experimentů lze usuzovat, že hydrotalcitové sloučeniny by mohly být použitelné v procesu odstraňování CO₂ i v průmyslovém měřítku. Problematikou zůstává jejich nízká sorpční kapacita, kterou se nasazením mokré impregnace podařilo zatím zvýšit jen nevýznamně. Hlavním přínosem těchto sorbentů je velmi dobrá kinetika sorpce, která může být výhodná při rychlé cirkulaci materiálu v aparátech s cirkulujícím fluidním ložem. Ve srovnání např. s aplikací vápenců pro stejné účely však stále zůstává překážkou vyšší pořizovací cena. Aby bylo možné seriózně bilancovat přínos vyšší provozní životnosti HTlcs vůči vyšším pořizovacím nákladům a

tyto parametry porovnat s jinými sorbenty, bylo by nutné realizovat dlouhodobé testy na poloprovozní jednotce. Tento bod představuje zároveň plán autorského kolektivu na navazující výzkum.

Literatura

1. Core Writing Team, Pachauri, R., K.; Meyer, L., A. (eds.) *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1st ed.; IPCC: Geneva, 2014.
2. Rochelle, G., T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* 2009, 325 (5948), 1652–1654.
3. Choi, S.; Drese, J., H.; Jones, C., W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem*. 2009, 2, 796–854.
4. Rao, A., B.; Rubin, E., S. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36 (20), 4467–4475.
5. Samanta, A.; Zao, A.; Shimizu, G., K., H.; Sarkar, P.; Gupta, R. Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51 (4), 1438–1463.
6. Bhatta, L., K., G. et al. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. *Journal of Cleaner Production* 2015, 103, 171–196.
7. Yong, Z.; Rodrigues, A., E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* 2002, 43, 1865–1876.
8. Jakubíková, B.; Kovanda, F. Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicíně aplikacích. *Chemické Listy* 2010, 104, 906–912.
9. Wernicke, H., J.; Großmann, J. Umweltfreundliche Stabilisierung von PVC durch synthetische Hydrotalcite. *Die Aktuelle Wochenschau der GDCh*. <http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2008/woche43/woche43.html> (accessed May 9, 2017).
10. Sivasamy, A. et al. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *ChemSusChem* 2009, 2, 278–300.
11. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 1991, 11, 173–301.
12. Yang, J.; Kim, J. Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature. *Korean J. Chem. Eng.* 2006, 23 (1), 77–80.
13. Coulter. <http://www.cyto.purdue.edu/cdroms/cyto2/6/coulter/ss000100.htm> (accessed Oct 5, 2016).
14. Hutson, N., D.; Attwood, B., C. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. *Adsorption* 2008, 14(6), 781–789.
15. Oliveira, E., L., G.; Grande, C., A.; Rodrigues, A., E. CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified

(K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Separation and Purification Technology* 2008, 62, 137–147.

16. Halabi, M., H.; de Croon, M., H., J., M.; van der Schaaf, J.; Cobden, P., D.; Schouten, J., C. High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO₂ capture in H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012, 37 (5), 4516–4525.

Summary

Barbora Miklová^a, Marek Staf^a, Veronika Vrbová^a,
Lenka Jílková^a, Veronika Šnajdrová^a,
Veronika Podzemná^b

^aUniversity of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5, 166 28 Praha 6

^bCenter of Materials and Nanotechnologies -
CEMNAT, University of Pardubice
nám. Čs. legií 565, 530 02 Pardubice

Sorption of CO₂ on hydrotalcite-like compounds in fluidized-bed reactor and fixed-bed reactor

Various technologies have been developed to capture carbon dioxide from flue gas using different principles. In recent years, properties of synthetic sorbents, based on hydrotalcite-like compounds, are tested in order to reach high performance of CO₂ adsorption and stable capacity for the largest possible number of sorption/desorption cycles. This work is focused on adsorption process, which should be used in post-combustion CO₂ capture technology. Based on published studies, sorbents, chemically classified as hydrotalcite-like compounds were prepared. Two different modifications of the sorbent were synthesized: HTlcs without impregnation as well as HTlcs impregnated by potassium carbonate. According to the literature the impregnation process should increase basicity of the sorbents and therefore their sorption capacities should be improved as well. Measurements of sorption capacities of HTlcs were performed in the two different apparatuses: with fixed-bed reactor and with fluidized-bed reactor. During the experiments changes in structure were monitored and the stability of BET surface as well as pore size distribution was evaluated after each 10 cycles. In addition all of the above mentioned parameters were compared for both apparatuses. The experiments showed that available performance of CO₂ capture on hydrotalcites did not reach satisfactory high values, but, on the other hand, the achieved capacity was highly stable during all desorption and adsorption steps.

SEM photos of the material before and after its cyclical exposition to repeated desorptions/sorptions were made to answer, whether HTlcs undergo sintering or not. It was confirmed that no negative structural changes occur after ten cycles and the sorbent is therefore stable at given experimental conditions.