

PŘÍPRAVA IMPREGNOVANÝCH MATERIÁLŮ PRO ZÁCHYT CO₂

Veronika Kyselová, Jan Vysloužil, Karel Ciahotný

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: veronika.kyselova@vscht.cz

Práce je zaměřena na přípravu modifikovaného sorpčního materiálu využitelného pro nízkoteplotní sorpci oxidu uhličitého ze spalin a odpadních plynů. Bylo vytipováno několik možných druhů sorpčních materiálů, které by bylo možné použít jako nosiče vhodného impregnanu určeného pro sorpci oxidu uhličitého z plynného prostředí. Pro zvolený systém nosič - impregnační činidlo byl navržen a experimentálně odzkoušen postup impregnace sorpčního materiálu. Následně byly zjišťovány vlastnosti původních i impregnovaných materiálů a jejich sorpční kapacity pro jednotlivé koncentrace oxidu uhličitého v modelové směsi plynu. Sorpční kapacity byly testovány za teploty 30 °C, následně byly testovány i různé způsoby regenerace materiálů saturovaných oxidem uhličitým.

Klíčová slova: impregnace, sorpční materiál, záchyt oxidu uhličitého

Došlo 30. 10. 2018, přijato 14. 11. 2018

1. Úvod

Mezi nejvyspělejší a nejrozšířenější technologie pro záchyt oxidu uhličitého ze spalin patří chemická absorpce v roztocích organických aminů nebo adsorpce na vhodných adsorpčních materiálech. Při použití adsorpční technologie dochází k záchytu CO₂ ve vodném roztoku aminu, díky povaze rozpouštědla se vytvářejí obvykle slabé chemické vazby rozpouštědla s oxidem uhličitým. Určitou nevýhodou tohoto procesu je skutečnost, že je nutné vynaložit více energie na regeneraci pracího roztoku nasyceného CO₂, tedy uvolnění vazeb mezi adsorpčním roztokem a CO₂. Proto je vhodné hledat alternativní rozpouštědla, která budou mít vysokou afinitu k CO₂ a zároveň je bude možné snadněji regenerovat [1, 2]. Jako rozpouštědla jsou nejčastěji používány monoethanolamin (MEA), diethanolamin (DEA) a methyldiethanolamin (MDEA). Další rozpouštědla, která by bylo možné použít, jsou například piperazin nebo amoniak [3, 4, 5]. Regenerace pracího roztoku nasyceného CO₂ probíhá při teplotách 100 – 120 °C; plyny a páry odcházející z regenerační kolony jsou následně ochlazeny, uvolněná vodní pára zkondenzuje a ze stripovací kolony odchází čistý CO₂ [2, 6].

Jako nadějná technologie pro účinné zachytávání oxidu uhličitého ze spalin se jeví adsorpce. Pro proces separace oxidu uhličitého ze spalin je potřeba zvolit vhodný adsorpční materiál, který má vysokou sorpční kapacitu, selektivitu, životnost a lze ho snadno regenerovat. Mezi vhodné adsorbenty pro záchyt oxidu uhličitého patří aktivní uhlí, silikagel, alumina a zeolity. Využití impregnovaného silikagelu pro sorpci oxidu uhličitého ze spalin je pro jeho vysokou sorpční kapacitu pro CO₂ jednou z vhodných alternativ.

Uhlíkaté adsorpční materiály mají k záchytu CO₂ vhodné vlastnosti pro svou hydrofobní povahu a vysokou selektivitu vůči CO₂ ve vlhkém prostředí spalin [7, 8, 9]. Adsorbenty saturované CO₂ lze regenerovat buď zahříváním, (TSA - Temperature Swing Adsorption) nebo snížením tlaku (PSA - Pressure Swing Adsorption).

Samotný proces adsorpce na pevných adsorbentech je méně energeticky náročný než absorpční proces používající roztoků aminů. V některých případech nejsou sorpční vlastnosti adsorpčního materiálu pro CO₂ dostatečné, a proto je vhodné nějakým způsobem vylepšit specifické interakce adsorbent – adsorptiv. Jedním ze způsobů je zabudování více dusíkatých funkčních skupin do sorpčního materiálu. Slibně vypadá změna povrchu porézního materiálu po impregnaci polymerním aminem, například polyethyleniminem [10, 11, 12].

2. Experimentální část

Během laboratorních experimentů byly testovány možnosti přípravy sorbentů impregnovaných vhodnými činidly za účelem zvýšení jejich sorpční kapacity pro CO₂. Jako impregnační činidlo byl na základě literární rešerše vybrán polyethylenimin (PEI). Původní vzorek materiálu i vzorky impregnované PEI byly následně testovány na sorpci CO₂ z modelových směsí plynů s použitím gravimetrické testovací metody.

2.1. Použité materiály

Jako adsorpční materiál pro impregnaci byl použit široceporézní silikagel s označením SGR 50 od firmy Silcarbon Aktivkohle. Jako impregnační činidlo byly použity polyethylenimin (PEI), Mr = 600 g/mol a methanol, tyto chemikálie byly dodány firmou Sigma Aldrich.

2.2. Impregnace materiálu

Před samotným použitím adsorpčního materiálu byl čistý silikagel po dobu 12 hodin aktivován v sušárně při teplotě 200 °C a za atmosférického tlaku, aby byl odplyněn a dehydratován.

Z několika možných způsobů impregnace popsaných v odborné literatuře byl vybrán způsob, kterým bylo do porézního systému adsorpčního materiálu navázáno nejvyšší množství polyethyleniminu [11, 12, 13].

Nejprve byla připravena směs polyethyleniminu v methanolu, která byla míchána po dobu 30 minut. Poté byl do roztoku přidán SiO₂ a směs byla takto ponechána v kontaktu 5 hodin. Následně byla směs evakuována 10 minut a zavzdušňována po dobu 5 minut. Tento proces byl opakován celkem třikrát. Zbýlý roztok byl odfiltrován a impregnovaný materiál byl sušen 12 hodin v sušárně za atmosférického tlaku při teplotě 70 °C.

2.3. Charakterizace materiálů

Stanovení BET povrchu a objemů pórů

Stanovení hodnot specifického povrchu vzorků bylo provedeno na přístroji Coulter SA 3100 (Beckman Coulter). Přístroj pracuje na principu fyzikální adsorpce N₂ z plynné fáze při teplotě 77 K. Vzorek byl navážen do speciální měřicí cely a následně odplyněn při teplotě 110 °C za vysokého vakua po dobu 240 minut. Po odplynění byla měřicí cela opět zvážena a umístěna do měřicího portu přístroje, kde byl vzorek znovu evakuován za vysokého vakua. Po této evakuaci byla měřicí cela ponořena do kapalného dusíku a do cely byly dávkovány přesně odměřené objemy plynného dusíku. Po každém ustavení adsorpční rovnováhy byl změřen rovnovážný tlak a z něj bylo potom vypočítáno adsorbované množství dusíku. Daným postupem byla proměřena nejdříve adsorpční izoterma dusíku při jeho normální teplotě varu 77 K v rozmezí relativního tlaku 0 - 0,99 a následně byla za stejných podmínek proměřena desorpční izoterma. Snižování tlaku v měřicí cele se vzorkem bylo prováděno postupným odsáváním známých objemů plynného dusíku z cely. Měření bylo vyhodnoceno z průběhu adsorpční a desorpční izotermy. Pro oblast relativních tlaků 0 – 0,3 byly hodnoty adsorbovaného množství dusíku vyhodnoceny pomocí BET rovnice a ze získaných koeficientů byl stanoven BET povrch materiálu. Z adsorbovaného množství dusíku při relativním tlaku blízkém jedné byl stanoven celkový objem pórů vzorku. Distribuce velikosti pórů byla vypočtena z desorpční izotermy podle rovnice Barret, Joyner, Haleenda s využitím Kelvinovy rovnice.

Elementární analýza

Pro stanovení množství polyethyleniminu v impregnovaných vzorcích byla využita elementární analýza, která byla prováděna na přístroji Flash 1112 (Thermo Scientific). Tento přístroj umožňuje stanovení procentuálního zastoupení uhlíku, vodíku, dusíku, síry, případně kyslíku v testovaném vzorku (CHNS-O) metodou Dumasovské chromatografie. Vzorek byl nejprve spálen ve spalovací trubici v proudu kyslíku při vysoké teplotě. Následně byly spaliny ze vzorku katalyticky redukovány a poté došlo k záchytu nežádoucích složek a separaci jednotlivých plynných produktů spalování na krátké chromatografické koloně. Množství plynů vzniklých spálením analyzovaného vzorku bylo detekováno pomocí TCD detektoru. Pracovní rozsah přístroje pro jednotlivé prvky je 0,01 – 100 %.

Stanovení maximální sorpční kapacity pro CO₂

Maximální adsorpční kapacity připravených vzorků sorbentů pro CO₂ byly zjišťovány tzv. statickou gravimetrickou metodou. Měření probíhalo v temperovaném boxu s přesně nastavenou konstantní teplotou 30 °C. Adsorpční materiály byly naváženy do váženek s víčkem, víčka byla odstraněna a váženky vloženy do exsikátoru, který byl po dobu 30 minut evakuován. Na exsikátor byl následně upevněn měřicí vak naplněný čistým oxidem uhličitým a propojen s vnitřním prostorem exsikátoru. Tento prostor vyplnil oxid uhličitý a začala probíhat jeho sorpce na jednotlivých vzorcích adsorbentů. To se projevovalo přírůstkem hmotnosti adsorbentů. Vážení adsorpčních materiálů bylo prováděno ve dvoudenních intervalech s příslušnými víčky a probíhalo až do dosažení konstantní hmotnosti vzorků.

Dynamická sorpce par

Dynamická sorpce par a plynů je metoda založená na gravimetrickém principu, která umožňuje rychlé a přesné měření přírůstku hmotnosti adsorpčního materiálu, který je schopen sorbovat daný adsorptiv.

Adsorpční izotermy pro jednotlivé koncentrace oxidu uhličitého v plynné směsi pro vzorky testovaných sorpčních materiálů při teplotě 30 °C byly měřeny pomocí přístroje DVS Advantage 2. Přístroj je vybaven temperovaným boxem, který udržuje konstantní teplotu 30 °C s přesností ± 0,5 °C. Testovaný plyn byl veden do temperovaného boxu a proudil do cely, ve které byla zavěšena na vahách váženka se vzorkem sorbentu. Měření bylo prováděno do dosažení konstantní hmotnosti vzorku adsorbentu saturovaného CO₂. Poté byl proud plynu přepnut a měření probíhalo za stejných podmínek s vyšší, případně nižší koncentrací oxidu uhličitého v modelové směsi plynu.

3. Výsledky a diskuse

Pro zlepšení sorpčních vlastností materiálu a zvýšení sorpční kapacity pro oxid uhličitý byl u adsorpčního materiálu upraven vnitřní povrch. Tato úprava byla provedena zavedením impregnačního činidla do porézního systému a jeho navázáním na vnitřní povrch adsorpčního materiálu. Jako impregnační činidlo byl použit polyethylenimin, který je používán pro absorpci oxidu uhličitého. Jak udává literatura, tepelná stabilita polyethyleniminu zjištěná TG analýzou je do teploty 190 °C, proto jsou adsorbenty impregnované tímto činidlem použitelné pro nízkoteplotní sorpci oxidu uhličitého [14].

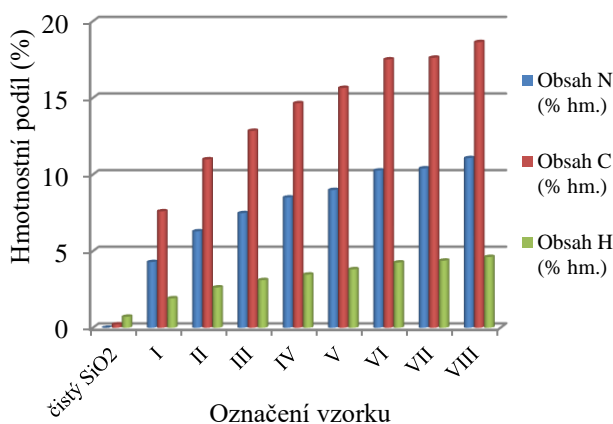
V následující tabulce jsou porovnány vybrané vzorky čistého silikagelu a silikagelů, které byly modifikovány polyethyleniminem. Zároveň Tab. 1 uvádí velikosti BET povrchu a celkový objem pórů. Jak je vidět, s narůstajícím množstvím polyethyleniminu dochází k poklesu BET povrchu a objemu pórů, což potvrzuje přítomnost polyethyleniminu v porézním systému. V Tab. 1 jsou uvedeny všechny připravené sorpční materiály; z údajů je vidět nárůst obsahu impregnačního činidla v porézním systému.

Tab. 1 Porovnání velikostí BET povrchů a objemů pórů u vybraných vzorků

Tab. 1 Comparison of BET surface sizes and pore volumes for selected samples

Označení vzorku	Množství PEI [%]	BET povrch [m ² /g]	Celkový objem pórů [ml/g]
Čistý SiO ₂	0	416	1,06
I	14	287	0,782
II	21	240	0,634
III	25	188	0,545
IV	28	146	0,438
V	31	141	0,430
VI	34	106	0,389
VII	36	111	0,331
VIII	37	98	0,303

Množství polyethyleniminu ve vzorku bylo zjišťováno nejprve gravimetricky, výsledky jsou uvedeny v Tab. 1, a poté pomocí elementární analýzy. Přírůstek množství polyethyleniminu ve vzorcích adsorbentů byl potvrzen výsledky elementární analýzy (zvyšujícím se obsahem dusíku, uhlíku, ale také vodíku). Obsah dusíku v impregnovaném sorpčním materiálu dosahoval hodnot až 11 hm. %. Tento trend je znázorněn na Obr. 1, kde je vidět, že všechny prvky sledované elementárním rozbohem jsou v silikagelu bez impregnace obsaženy v koncentracích pod 1 hm. %.



Obr. 1 Výsledky elementární analýzy vzorků
Fig. 1 Results of elemental analysis of samples

U všech impregnovaných adsorpčních materiálů byly proměřeny adsorpční kapacity s použitím 100% oxidu uhličitého za teploty 30 °C. Popis měření je uveden v kapitole 2.3. Se zvyšujícím se obsahem polyethyleniminu dochází ke zvýšení sorpční kapacity vzorků pro CO₂. Na Obr. 2 je vidět, že u impregnovaných vzorků, ve kterých byl stanoven nejvyšší obsah polyethyleniminu, již nedocházelo k výrazné změně sorpční kapacity. Jedná se o vzorky VII a VIII. V literatuře byly uvedeny silikagely, které byly modifikovány vyšším množstvím

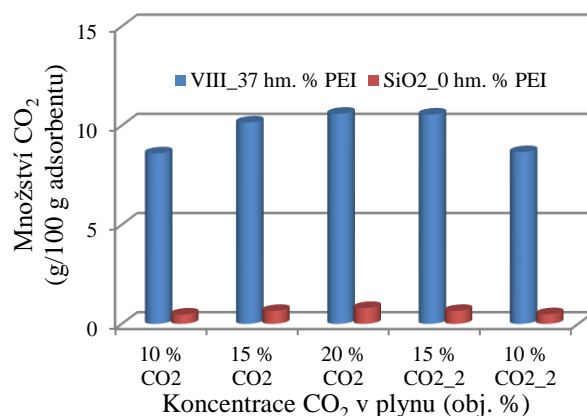
polyethyleniminu, proto bude vhodné pokusit se do porézního systému modifikovat vyšší množství polyethyleniminu a tento trend potvrdit. Na Obr. 2 jsou znázorněny sorpční kapacity pro CO₂ u všech testovaných materiálů.



Obr. 2 Sorbované množství oxidu uhličitého po statickém experimentu při 30 °C

Fig. 2 The amount of adsorbed carbon dioxide after a static experiments at temperature 30 °C

Sorpční materiál s nejvyšším obsahem polyethyleniminu, tedy vzorek VIII, byl testován na přístroji DVS Advantage 2 pro sorpci z modelových směsí plynů o různých koncentracích oxidu uhličitého. Pro měření byly použity směsi, které obsahovaly 10, 15 a 20 % CO₂ v dusíku. Sorpce probíhala za teploty 30 °C. Sorpční kapacita byla pro impregnovaný materiál výrazně vyšší, než byla naměřena pro silikagel bez impregnačního činidla, výsledky měření jsou porovnány na Obr. 3.



Obr. 3 Porovnání adsorpčních kapacit pro CO₂ u vzorku s impregnací a bez impregnace při teplotě 30 °C
Fig. 3 Comparison of adsorption capacities for CO₂ in samples with or without impregnation at 30 °C

Dále byly porovnány sorpční kapacity vzorků čistého silikagelu a impregnovaného silikagelu označeného VIII za teploty 30 °C a následně byla provedena desorpce proplachem dusíku za stejné teploty. Z úbytku hmotnosti byla vypočítána účinnost desorpčního procesu. Výsledky

jsou uvedeny v Tab. 2. Účinnost desorpce proudem dusíku za teploty 30 °C, jak je vidět z Tab. 2, dosahovala u impregnovaného sorpčního materiálu velmi nízkých hodnot, pouze 20,9 %. Poté byla zvýšena teplota na 60 °C, při níž byla provedena sorpce s modelovou směsí plynu, která obsahovala 20 % oxidu uhličitého a následná regenerace nasyceného sorbentu proudem dusíku za stejné teploty, tedy 60 °C. Z Tab. 2 je vidět, že u obou sorpčních materiálů došlo ke snížení sorpční kapacity. U impregnovaného vzorku došlo ke snížení sorpční kapacity o 2,5 g/100 g sorbentu. Tento trend je shodný v porovnání s experimentálními daty uváděnými v literatuře [15], kde je znázorněn pokles sorpční kapacity při teplotě 65 °C. Opačný jev je uváděn v literatuře Ojeda a spol. [12], kde docházelo se zvyšující se teplotou ke zvyšování sorpční kapacity. Proto budou připraveny další vzorky s vyšším množstvím polyethyleniminu v porézní struktuře silikagelu, a tímto jevem se dále budou autoři tohoto příspěvku zabývat.

Účinnost desorpce prováděné dusíkem za teploty 60 °C dosahovala u impregnovaného materiálu 87,4 %.

Tab. 2 Testování sorpčních kapacit a účinnost desorpce pro různé teploty

Tab. 2 Testing of sorption capacities and desorption efficiency for different temperatures

Označení vzorku	Teplota 30 °C		Teplota 60 °C	
	Sorpční kapacita [g/100 g sorbentu]	Účinnost regenerace [%]	Sorpční kapacita [g/100 g sorbentu]	Účinnost regenerace [%]
Čistý SiO ₂	0,80	90,60	0,43	99,00
VIII	10,59	20,90	8,01	87,40

4. Závěr

Široceporézní silikagel běžně využívaný jako sorpční materiál pro CO₂ byl modifikován polyethyleniminem. Takto upravený materiál byl testován pro nízkoteplotní sorpci oxidu uhličitého. Množství polyethyleniminu v porézním systému bylo zjištěno gravimetricky a následně bylo potvrzeno elementární analýzou. U vybraných modifikovaných sorbentů byly zjišťovány i vlastnosti materiálu, jako např. BET povrch a objem pórů. Dosažené výsledky potvrdily přítomnost impregnačního činidla v porézním systému tím, že se zvyšujícím se množstvím polyethyleniminu se snižoval BET povrch a objem pórů.

Pro nízkoteplotní sorpci byly použity dvě různé teploty 30 a 60 °C. Impregnované vzorky vykazovaly vysoké sorpční kapacity při teplotě 30 °C ve srovnání se silikagelem, který nebyl impregnován. Také byla testována regenerace adsorbentu saturovaného CO₂ zvýšením teploty. Účinnost regenerace dosahovala u modifikovaného materiálu při teplotě 60 °C 87,4 %. Dalším cílem práce bude prověřit jiné způsoby regenerace nasyceného materiálu a docílit tak vyšší účinnost desorpce.

Dosažené výsledky ukazují, že modifikací silikagelu polyfunkčními aminy vede k výraznému zvýšení jeho sorpční kapacity pro zachycování oxidu uhličitého.

Literatura

- Adeyemi, I.; Abu-Zahra, M. R. M.; Alnashef, I. Novel green solvents for CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 2552–2560.
- Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* **2009**, *325*, 1652–1654.
- Kvamsdal, H. M.; et al. Energetic evaluation of a power plant integrated with apiperazine-based CO₂ capture process. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2014**, *28* (1), 343–355.
- Bonalumi, D.; Guiffrida, A. Investigations of an air-blown integrated gasification combined cycle fired with high-sulphur coal with post-combustion carbon capture by aqueous ammonia. *Energy* **2016**, *117*, 439–449.
- Bonalumi, D.; et al. A layout for the carbon capture with aqueous ammonia without salt precipitation. *Energy Procedia* **2016**, *86*, 134–143.
- Querejeta, N.; et al. Carbon monoliths in adsorption – based post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 2341–2352.
- Plaza, M. G.; et al. Water vapour adsorption by a coffee-based microporous carbon: effect on CO₂ capture. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90*, 1592–1600.
- Plaza, M. G.; et al. Influence of water vapor on CO₂ adsorption using a biomass-based carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15488–15499.
- Xu, X.; Song, C.; Andersen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. Preparation and characterization of novel CO₂ „molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *62*, 29–45.
- Arenillas, A.; Smith, K.; Drage, T. C.; Snape, C. E. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel* **2005**, *84*, 2204–2210.
- Drage, T. C.; et al. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea–formaldehyde and melamine–formaldehyde resins. *Fuel* **2007**, *86*, 2204–2210.
- Ojeda, M.; et al. Novel amine-impregnated mesostructured silica materials for CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 2252–2258.
- Sakwa - Novak, M. A.; et al. Poly(ethylenimine)-Functionalized Monolithic Alumina Honeycomb Adsorbents for CO₂ Capture from Air. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1859–1868.
- Guo, X.; et al. Functionalization of hierarchically porous silica monoliths with polyethyleneimine (PEI) for CO₂ adsorption. *Microporous and mesoporous materials* **2017**, *245*, 51–57.
- Jiao, J.; et al. CO₂ capture of amino functionalized three-dimensional worm-hole mesostructured MSU-J silica. *J. Porous Mater.* **2014**, *21*, 775–781.

Summary

*Veronika Kyselová, Jan Vysloužil, Karel Ciahotný
University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, Praha 6, CZ*

Preparation of impregnated material for separation of CO₂

The aim of the work was to prepare a suitable sorption material, which can be used for low-temperature carbon dioxide sorption from flue gases and waste gases. First, several possible types of sorption materials were selected that could be used for sorption of carbon dioxide and at the same time increase the sorption capacity by subsequent impregnation with a suitable impregnating agent. Additionally, a suitable impregnating agent and the impregnation process of the sorption material were selected. Subsequently, the properties of the original and impregnated materials and their sorption capacity were determined for various concentrations of carbon dioxide in the model gas mixture. The measurement results were compared with the static carbon dioxide sorption capacity measurement. Sorption capacities were tested at 30 °C. Additionally, the thermal regeneration of carbon dioxide-saturated materials by temperatures of 30 °C and 60 °C.