

VLIV OXIDU SIŘIČITÉHO NA ADSORPČNÍ KAPACITU ZEOLITICKÝCH SORBENTŮ PRO OXID UHLIČITÝ

Marek Staf

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: marek.staf@vscht.cz

Článek diskutuje poměrně závažný problém omezující použití adsorpce pro odlučování CO_2 ze spalin, jímž je paralelní sorpce oxidu siřičitého. Pro studium adsorpce, za zvýšeného tlaku v širokém rozmezí teplot, byla sestavena aparatura se svislým vsádkovým adsorbérem a záznamem průnikových křivek CO_2 infračerveným analyzátozem. V článku jsou shrnuty výsledky experimentů prováděných se zeolitem klinoptilolitem, který reprezentoval přírodní sorbenty, a molekulovým sítem 13X, jakožto zástupcem sorbentů syntetických. Byly porovnávány adsorpční kapacity dosahované při cyklicky opakovaných testech s modelovou plynnou směsí prostou SO_2 a směsí téhož složení, ale obohacenou o nízký objemový zlomek SO_2 (0,3 %). Adsorpce probíhala za teploty 20 °C při dvou přetlácích směsi s 13% objemovým zlomkem CO_2 , a to při 200 a 500 kPa. Každý dílčí experiment sestával z pěti adsorpčních a desorpčních cyklů, kdy desorpce byla založena na odtlakování následovaném zvýšením teploty na 120 °C v atmosféře N_2 . Při testech s plynnou směsí bez SO_2 nedocházelo k žádným změnám kapacit. Vztaženo na navážku vzorku dosahoval vzorek 13X při přetlaku 500 kPa kapacitu 11,3 % a klinoptilolit 3,8 %. Testy v přítomnosti SO_2 vedly v průběhu cyklů k setrvalému snižování rovnovážných kapacit, a to u obou vzorků a při obou tlacích. Při přetlaku 500 kPa se u vzorku 13X kapacita snížila až na 7,4 % a u vzorku klinoptilolitu na 2,5 %. Intenzivnější desorpce zahrnující termický a vakuový krok nevedla u vzorku 13X k žádnému zlepšení. Naproti tomu u klinoptilolitu byl efekt velmi dobrý a v pátém cyklu jeho kapacita dosáhla 3,4 %, tedy hodnot blízkých stavu bez kontaminace SO_2 . Testy s SO_2 vyvolaly u vzorku 13X pokles specifického povrchu z 512 na 211 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ale u klinoptilolitu došlo za stejných podmínek k jeho snížení jen z 29 na 28 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dle XRF nebylo možné ze vzorku 13X odstranit sorbovaný SO_2 ani evakuací s následným ohřevem až na 200 °C. Metodou XRD bylo zjištěno, že SO_2 zůstává v matici, přestože nedochází k jeho přechodu do krystalické fáze. Studie ověřila, že syntetické molekulové síto 13X, narozdíl od přírodního klinoptilolitu, není použitelné pro adsorpci CO_2 z neodsířených spalin.

Klíčová slova: adsorpce, pevné lože, oxid uhličitý, oxid siřičitý, zeolit, molekulové síto

Došlo 5. 7. 2022, přijato 1. 11. 2022

1. Úvod

Studie vznikla jako dílčí část projektu, který řeší komplexní přístup ke snižování emisí ze spalování tuhých alternativních paliv a biomasy za účelem výroby energie. Důležitou součástí regulace emisí je odstraňování oxidu uhličitého. Z dosavadního průběhu řešení projektu se odvíjí zde prezentovaná volba adsorpční metody a experimentální podmínky.

Až dosud bylo navrženo mnoho postupů odlučování CO_2 , nicméně následující odstavce se věnují výhradně jeho tzv. *post-combustion* odstraňování s užitím adsorpce.

Byly testovány materiály umožňující jak fyzikální adsorpci, tak i chemisorpci oxidu uhličitého. V literatuře se nejčastěji diskutuje devět základních skupin adsorbentů. Jedná se o: aktivní uhlíkaté adsorbenty (převážně impregnované nebo chemicky modifikované), přírodní zeolity a syntetická molekulová síta, silikagel, *metal organic frameworks* (MOFs), mesoporézní siliku (MPS), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a tzv. *hydrotalcite-like compounds* (HTLcs). Přehledová publikace, kterou uveřejnili Bonenfant a kol., ukazuje, že pokročilé adsorbenty mají zpravidla lepší adsorpční charakteristiky než materiály přírodní apod. [1].

Problém ovšem je, že v přehledových článcích bývají porovnávány výsledky získané více metodami a za různých podmínek.

Přesto je možné pro nastínění situace uvést několik údajů týkajících se sorpce z plynu neobsahujícího SO_2 , v němž bylo přítomno 10–100 % CO_2 . Zeolity a molekulová síta (H-ZSM-5, 4A, 13X) vykazovaly při adsorpčních suchého plynu za teplot 0–36 °C a víceméně atmosférického tlaku adsorpční kapacity v rozsahu 1,8–4,9 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [1–4]. Aktivní uhlí v surově podobě nebo modifikované impregnační apod. mělo v publikovaných studiích za podobných výše uvedených podmínek kapacitu v rozsahu 0,6–3,5 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [5–8].

MOFs při testech se suchým plynem bez přítomnosti SO_2 dosahovaly za srovnatelných podmínek o něco větší kapacity v intervalu 1,2–6,6 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [9–11]. Ohledně čisté nebo impregnované MPS lze konstatovat, že za stejných podmínek poskytuje dle literatury výrazně horší kapacitu pohybující se mezi 0,8 a 1,4 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [12–14]. Alumina byla na rozdíl od aktivního uhlí a MPS ve všech citovaných pramenech podrobena chemické modifikaci nebo impregnaci. Její kapacity i přes modifikaci nabývaly podobných hodnot jako u MPS, konkrétně 0,7–1,3 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [15–17].

K vlastní technologii adsorpčního *post-combustion* zachytu CO₂ při výrobě elektřiny je k dispozici dostatek údajů, protože bylo zpracováno více přehledových článků, které publikovali kupříkladu Samanta a kol. [18] aj. Dále Luberti a kol. vytvořili matematický model popisující parametry *post-combustion* zachytu CO₂ vakuově-tlakovým swingem (VPSA) s 90% účinností za použití zeolitu 13X. Model simuluje zachycování CO₂ na existujícím kogeneračním zařízení v rakouském Gussingu [19]. Ben Mansour a kol. se ve svém review věnovali korelaci mezi matematickými modely fyzikální adsorpce a experimentálně získanými údaji [20].

Až do tohoto místa byly uváděny prameny nezhledňující problémy, ke kterým může vést přítomnost oxidu siřičitého jako běžného polutantu ve spalínách. Zeolity a molekulová síta (zejména 13X a 5A) jsou opakovaně uváděny v souvislosti s výzkumem společného odstraňování SO₂, NO a CO₂ ze spalín. Deng a kol. určili, že afinita adsorptivu vůči adsorbentu klesá v případě molekulových sít 13X a 5A v řadě: SO₂ > CO₂ > NO > N₂. Nepoukázali však na žádné zásadní problémy se společnou sorpcí, nevratnou sorpcí některé ze složek apod. [21]. Naproti tomu Al-Naddaf a kol. popsali výrazné zhoršení kapacity i kinetiky sorpce CO₂ na molekulovém sítu 13X v přítomnosti SO₂ a NO oproti stavu bez jejich přítomnosti [22]. Též Luo a kol. studovali současnou adsorpci zmíněných složek na molekulových sítích 13X a 5A a mezoporézní alumině a diskutovali poměry mezi fyzikální adsorpcí a chemisorpcí [23].

Cmarik a Knox prezentovali zhoršení sorpce CO₂ na molekulovém sítu 13X za přítomnosti vlhkosti [24]. Výrazné zhoršení zejména desorpce při společném působení SO₂ a vody zaznamenali u téhož materiálu Tasharofi a kol. [25]. Li a kol. testovali možnosti molekulového síta 13X při adsorpci CO₂ metodou vakuového swingu za přítomnosti SO₂ a NO_x ve vlhkých spalínách. Testy ukázaly, že 95% vlhkost spalín za atmosférického tlaku a teploty 30 °C sice snižuje účinnost odlučování CO₂, ale nikoli dramaticky [26]. Autoři na rozdíl od výše uvedených nezaznamenali vysoce negativní vliv SO₂ na adsorpční kapacitu. Studií na obdobné téma je k dispozici více, nelze si z nich ovšem vytvořit jednoznačný názor na společnou interakci SO₂ a CO₂ se sorbenty. Vlastní výzkum byl tedy shledán nezbytným.

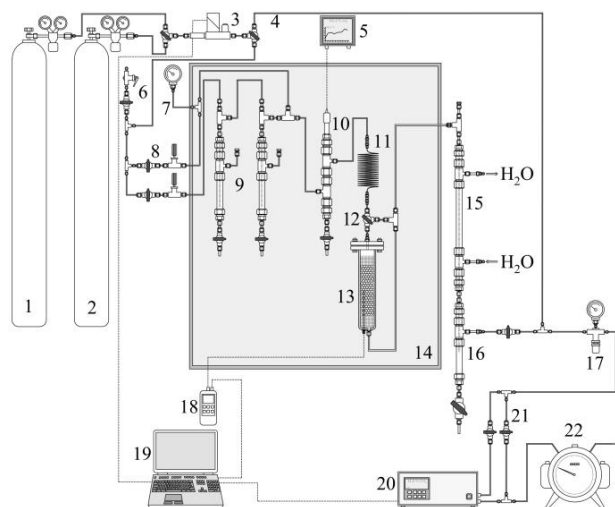
Cílem zde prezentované studie bylo porovnat u dvojice anorganických adsorbentů dlouhodobě testovaných v rámci projektu, jaký vliv měla přítomnost málo koncentrovaného SO₂ na kapacitu pro odlučování CO₂. Porovnání proběhlo ve dvou rovinách. Jednak byly porovnávány oba materiály vzájemně a jednak byly porovnávány změny jejich kapacit dosahované při opakovaných sorpčně-desorpčních cyklech bez a s přítomností SO₂.

2. Experimentální podmínky

2.1. Adsorpční aparatura a průběh testu

Měření adsorpčních kapacit probíhalo na tlakové aparatuře, jejíž schéma je na obr. 1. Zařízení pracuje za dynamických podmínek s definovaným průtokem plynné

směsi obsahující známou koncentraci CO₂. Umožňuje testovat navážky v řádu stovek gramů v závislosti na sypné hmotnosti vzorku. Vzorek se umísťuje do svislého válcového adsorbéru s pevným ložem, kterým prochází plyn shora dolů. Vyhodnocování testů probíhá online analýzou plynu protékajícího aparaturou, resp. porovnání obsahu adsorptivu v plynu na vstupu a výstupu z adsorbéru. Děje se tak pomocí infračerveného analyzátoru Ultramat 23 (výrobce Siemens AG, Německo). Z obrázku 1 je patrné, že adsorbér a nezbytná část rozvodu plynu jsou instalovány uvnitř klimatické komory, která zajišťuje nastavené teplotní podmínky adsorpce a desorpce (zde 20 a 120 °C).



Obr. 1: Laboratorní adsorpční aparatura (1, 2 – tlakové láhve s provozními plyny, 3 – průtokoměr s regulátorem, 4 – trojcestný kohout celkového bypassu, 5 – zobrazovací jednotka vlhkoměru, 6 – pojistný ventil, 7 – kontrolní manometr, 8 – kulové kohouty a jehlové ventily regulace zvlhčování, 9 – dvojice zvlhčovačů, 10 – tlaková jímka sondy vlhkoměru, 11 – spirálový tepelný výměník, 12 – trojcestný kohout vnitřního bypassu adsorbéru, 13 – adsorbér, 14 – vnitřní prostor klimatické komory, 15 – kapalinový chladič, 16 – jímka na kondenzát, 17 – regulátor zpětného tlaku, 18 – teploměr/data logger, 19 – PC pro sběr dat a regulaci, 20 – IČ analyzátor, 21 – nastavení bypassu analyzátoru, 22 – bubnový plynoměr)

Fig. 1 Laboratory adsorption apparatus (1, 2 – pressure cylinders with working gasses, 3 – gas flow meter/controller, 4 – three-way valve of the total bypass, 5 – display of the humidity meter, 6 – safety valve, 7 – control manometer, 8 – ball valves and needle valves of the humidifier, 9 – couple of humidifiers, 10 – pressure capsule of the humidity probe, 11 – spiral heat exchanger, 12 – three-way valve of the internal adsorbent bypass, 13 – adsorbent, 14 – internal space of the climatic chamber, 15 – liquid cooler, 16 – condensate collector, 17 – back pressure regulator, 18 – thermometer/datalogger, 19 – PC for regulation and data collection, 20 – IR analyzer, 21 – analyzer bypass setting, 22 – drum gas meter)

Plynná směs simulující spaliny prosté tuhých částic je přiváděna z tlakové láhve přes termický hmotnostní průtokoměr EL-FLOW Prestige FG-111BP s elektromagnetickým regulátorem (výrobce Bronkhorst High-Tech B. V., Nizozemsko). Plyn může být alternativně veden do adsorbéru se vzorkem nebo bypassem do analyzátoru. Před vstupem do adsorbéru je možné plyn dodatečně sytit vodní parou.

Adsorbér o délce vnitřního prostoru 260 a průměru 40 mm má aktivní vnitřní objem necelých 327 cm³. Teplota ve vrstvě vzorku je měřena ve svislé ose adsorbéru termočlánkem typu K zasouvaným do jímky v jeho dně. Tlak v adsorbéru je nastavován manuálním membránovým regulátorem zpětného tlaku. Plyn vystupující z aparatury je veden do IČ analyzátoru a následně do bubnového plynoměru zobrazujícího objem plynu proteklý za danou fázi experimentu.

Průběh měření byl spolu s detailním popisem experimentálního zařízení objasněn v již publikovaném článku [27]. Popis realizace experimentu je proto zde uveden pouze stručně. Adsorpce probíhala buď z binární směsi (objemově) 13 % CO₂ + 87 % N₂, nebo z ternární směsi 13 % CO₂ + 86,7 % N₂ + 0,3 % SO₂. Zvolený obsah SO₂ odpovídal neodsířeným spalinám z hnědého uhlí spalovaného v práškovém hořáku. Konkrétní podmínky aplikované na vzorky v této studii jsou shrnuté v tab. 1.

Desorpce probíhala v atmosféře N₂ čistoty 4.0 snížením tlaku v adsorbéru na atmosférickou úroveň (nebo evakuací) za současného ohřevu klimakomory. Desorpční fáze končila tehdy, když IČ analyzátor zobrazil nulový obsah CO₂ ve vystupujícím plynu a zároveň bylo dosaženo konečné teploty ve vrstvě vzorku.

Tab. 1: Přehled experimentálních podmínek
Tab. 1 Overview of the experimental conditions

Parametr	Jednotka	Hodnota
Navážka vzorku	g	140
Přetlak při adsorpci	kPa	200 500
Objemový zlomek CO ₂ v modelové směsi s N ₂	%	13
Atmosféra při desorpci	–	N ₂
Objemový zlomek SO ₂ v modelové směsi s N ₂ a CO ₂	%	0 0,3
Počet cyklů sorpce/desorpce	–	5
Průtok při desorpci (atmosférický tlak)	dm ³ .min ⁻¹	2
Průtok při desorpci (testy za vakua)	dm ³ .min ⁻¹	0,1
Průtok při adsorpci (přepočten na normální podmínky)	dm ³ .min ⁻¹	2
Frekvence záznamu dat (teplota, obsah CO ₂)	s	5
Cílová teplota desorpce	°C	120
Teplota adsorpce	°C	20

Měřicí cyklus sestával z adsorpční a na ni navazující desorpční fáze. Při adsorpci byl adsorbér za průtoku dusíku čistoty 4.0 natlakován na požadovanou hodnotu. Poté byl proud N₂ nahrazen modelovou plynou směsí. Adsorpce byla ukončena, pokud se výstupní objemový zlomek CO₂ vyrovnal hodnotě na vstupu do zařízení.

Vyhodnocení adsorpce i desorpce vyžaduje provedení slepého pokusu za stejných podmínek, ale s adsorbérem plněným inertním materiálem.

2.2. Analýza vzorků

Kromě vlastních adsorpčních testů byly ještě nasazeny tři další metody sloužící jednak ke vstupní charakterizaci vzorků a jednak ke studiu vlivu SO₂ na sorbent. Charakterizace vzorků zahrnovala stanovení prvkového složení, stanovení krystalických fází a texturní analýzu.

K analýze prvkového složení sloužila metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) s použitím spektrometru ARL 9400 XP+ (výrobce: Thermo Fisher Scientific, USA). S ohledem na principiální omezení metody bylo nezbytné doplnit XRF analýzu další metodou umožňující popsat mineralogické složení vzorků.

Byla zvolena rentgenová difraktometrie (XRD), reprezentovaná přístrojem X'Pert PRO (výrobce: PANanalytical, Nizozemsko). Krystalické fáze ve vzorcích byly identifikovány porovnáním difraktogramů s databází PDF-4+ (*Powder Diffraction File*). Ke kvantifikaci byla použita metoda Rietveldova.

Stanovení specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuce velikosti pórů zajistil volumetrický analyzátor Coulter SA 3100 (výrobce: Beckman Coulter, Inc., USA) užívající reverzibilní adsorpci sytých par N₂ za teploty –196 °C.

2.3. Testovaný materiál

Do experimentů byly zařazeny dva materiály, z nichž klinoptilolit, ze slovenské lokality Nižný Hrabovec, reprezentuje přírodní zeolity a molekulové síto 13X (výrobce: Sigma-Aldrich, USA) je zástupcem sorbentů syntetických. Výběr vzorků reflektoval výše citované literární prameny a předchozí vlastní výzkumy [28]. Základní údaje charakterizující testované vzorky jsou shrnuté v tab. 2.

Molekulové síto 13X vykazovalo více než o řád větší specifický povrch než přírodní zeolit a bylo proto považováno za perspektivnější materiál. Jak tabulka 2 ukazuje, nebyl přírodní zeolit čistým klinoptilolitem, ale pro jednoduchost je v celé této studii takto nazýván.

V závislosti na sytné hmotnosti byl objem navážky klinoptilolitu cca 160 ml a molekulového síta 13X cca 190 ml. Klinoptilolit měl formu drceného kameniva sítovaného na frakci 2–4 mm. Vzorek molekulového síta 13X byl kulovými částicemi o průměru 2 mm. Vzhled vzorků je patrný z obr. 2, kde je zachycen jednak adsorbér uzavřený přírubou a jednak vrstva obou testovaných vzorků v okamžiku těsně předcházejícím instalaci této příruby. Poslední z fotografií na obr. 2 ukazuje skleněné kuličky v roli inertní náplně při provádění slepého pokusu.



Obr. 2: Vzorky ve vsádkovém adsorbéru (zleva doprava): uzavřená plnicí příruba adsorbéru, molekulové síto 13X, klinoptilolit, inertní náplň pro blank

Fig. 2 The samples in the batch adsorber (from left to right): closed feeding flange, molecular sieve 13X, clinoptilolite, inert filling for blank measurements

Tab. 2: Základní vlastnosti vzorků adsorbentů
Tab. 2 Basic properties of the adsorbents samples

	Parametr	Jednotka	Hodnota
Frakce částic	13X	mm	2
	klinoptilolit	mm	2–4
Sypná hmotnost	13X	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,70–0,75
	klinoptilolit	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,85–0,90
Specifický povrch BET	13X	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	511,65
	klinoptilolit	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	29,40
Celkový objem pórů	13X	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0,33
	klinoptilolit	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0,13
Hmotnostní zlomky majoritních prvků dle XRF:			
Si	13X	%	20,5
	klinoptilolit	%	31,0
Na	13X	%	8,0
	klinoptilolit	%	1,4
Al	13X	%	19,7
	klinoptilolit	%	6,0
K	13X	%	<0,1
	klinoptilolit	%	2,9
Ca	13X	%	<0,1
	klinoptilolit	%	1,3
Hlavní krystalické fáze dle XRD (hmotnostně):			
Klinoptilolit	klinoptilolit	%	77,3
	cristobalit	%	8,0
	albit	%	6,8
	křemen	%	4,8
	muskovit-Mg	%	3,1
13X	faujasit-Na	%	95,0

3. Výsledky a diskuse

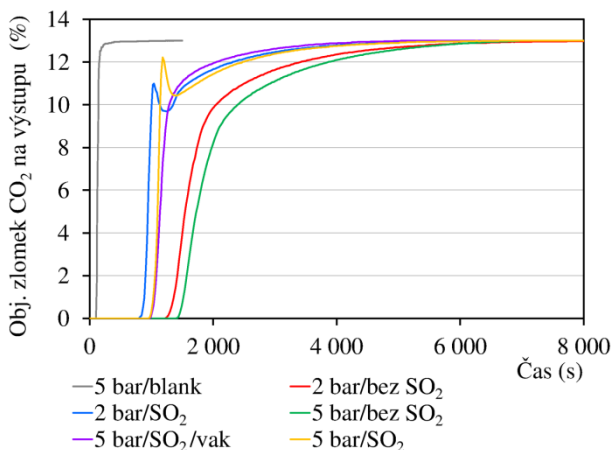
3.1. Průběh sorpce a dosažené kapacity

Primárním výstupem adsorpčních experimentů byly průnikové křivky CO_2 . V případě testů bez přítomnosti oxidu siřičitého se tyto křivky zaznamenané v prvním až posledním cyklu neměnily a při zakreslení do jednoho grafu se vzájemně překrývaly. Dělo se tak u obou vzorků a obou testovaných přetlaků. Z toho plyne, že rostoucí počet prodělaných cyklů neovlivňoval sorpční vlastnosti materiálu. Kupříkladu u vzorku 13X nastával za přetlaku 500 kPa první průnik po 1 240–1 270 s, kdy bylo dosaženo přibližně poloviny rovnovážné kapacity (viz níže).

Jinak tomu bylo při testech za přítomnosti SO_2 . Doba do průniku CO_2 se postupně zkracovala a zároveň se křivka po průniku stávala strmější, což obojí nasvědčovalo odpovídající ztrátě kapacity. Jestliže např. průnik při 500 kPa u vzorku 13X nastával v prvním cyklu ve stejném čase jako výše, v pátém cyklu byl detekován již po 970 s, kdy bylo dosaženo mírně přes polovinu rovnovážné kapacity. Obdobně se při stejném přetlaku zkrátila doba průniku u klinoptilolitu z 250 na 180 s.

Protože by prezentování všech naměřených křivek bylo nepřehledné, nacházejí se na obr. 3 a 4 pouze příklady ilustrující problém, který přítomnost SO_2 způsobovala. Při srovnání obou grafů je patrný jistý efekt, který se vyskytoval počínaje čtvrtým cyklem pouze u vzorku 13X. Krátce po prvotním průniku se obsah CO_2 za adsorbérem zvýšil až téměř na úroveň rovnovážného stavu. Po relativně krátké době vzorek opět začal sorbovat a křivka pokračovala standardním způsobem. Příčinu nebylo možné určit. Mohla jí být kupříkladu lokalizace adsorbovaných molekul SO_2 v ústích některých pórů a jejich následné krátkodobé uvolnění. Vzorek klinoptilolitu podobné chování nevykazoval.

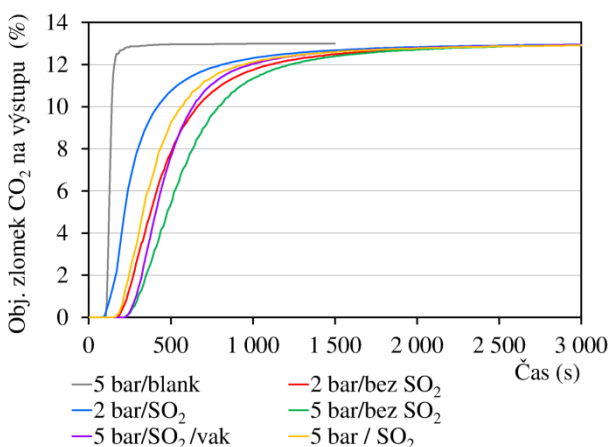
Poté, co bylo potvrzeno výrazné zkracování doby průniku CO_2 spojené s poklesem rovnovážné kapacity, přistoupilo se k testu intenzifikace desorpce pomocí vakua. Výsledky tohoto pokusu jsou přiblíženy níže v samostatné kapitole.



Obr. 3: Molekulové síto 13X: tvar průnikových křivek v pátých cyklech testů bez vakua a po regeneraci vakuem

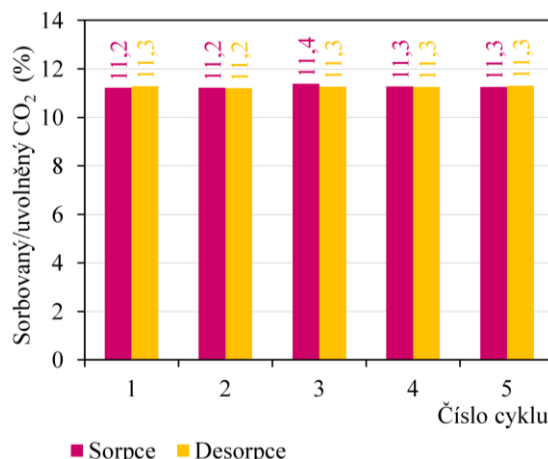
Fig. 3 Molecular sieve 13X: the shape of the breakthrough curves in fifth test cycles without vacuum and with the vacuum regeneration

Zjištění komentovaná s ohledem na průnikové křivky se promítla i do rovnovážných adsorpčních kapacit. Všechny číselné i graficky znázorněné údaje o kapacitách jsou dále vyjadřované jako hmotnost CO₂ vztažená na sušinu daného vzorku adsorbentu. Ze sloupcových grafů na obr. 5 a 6 je zřejmé, že opakování adsorpčních a desorpčních kroků při testech s plynnou směsí neobsahující SO₂ nevedlo k žádným detekovatelným změnám rovnovážných kapacit a poměr mezi adsorbovaným a desorbovaným CO₂ byl vždy víceméně rovný jedné. Vzorek 13X dosahoval při přetlaku 500 kPa průměrnou kapacitu 11,3 % a vzorek klinoptilolitu dle očekávání kapacitu nižší, a to 3,8 %. V souladu s principy adsorpce byly kapacity při přetlaku 200 kPa nižší, a to 10,2 % u vzorku 13X a 3,0 % u vzorku klinoptilolitu.



Obr. 4: Klinoptilolite: tvar průnikových křivek v pátých cyklech testů bez vakua a po regeneraci vakuem

Fig. 4 Clinoptilolite: the shape of the breakthrough curves in fifth test cycles without vacuum and with the vacuum regeneration

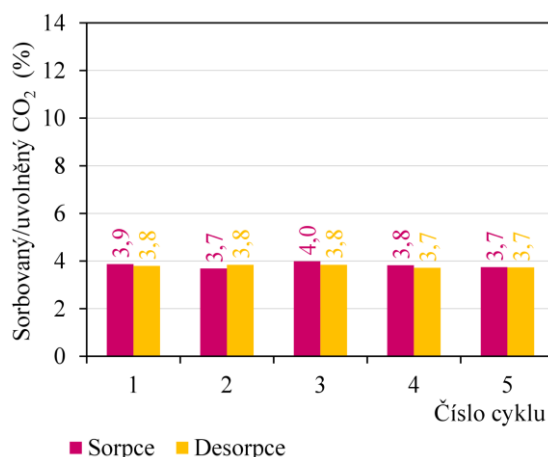


Obr. 5: Stablní kapacity a desorbované podíly CO₂ dosahované vzorkem 13X při testech bez SO₂ (adsorpce při 500 kPa)

Fig. 5 Stable capacities and desorbed CO₂ amounts achieved with the 13X sample during the tests without SO₂ (adsorption at 500 kPa)

Adsorpční kapacity stanovené při experimentech s přítomností SO₂ byly spolu s relativními desorbovanými hmotnostmi CO₂ vyneseny opět do sloupcových grafů. Pro porovnání se stavem bez přítomnosti tohoto kontaminantu jsou na obr. 7 a 8 ukázány změny kapacit pro přetlak 500 kPa.

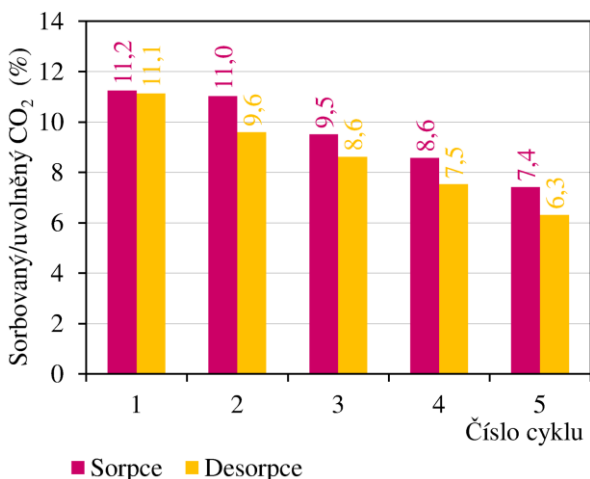
Při testech s SO₂ docházelo v průběhu cyklů k setrvalému, a u vzorku 13X v podstatě lineárnímu, snižování rovnovážných kapacit (viz obr. 7). U vzorku klinoptilolitu byl pokles markantnější od prvního do třetího cyklu a od třetího cyklu dále se ustálil na 0,1–0,2 %. Graf na obr. 9 dokládá, že stejný průběh měly i testy s nižší úrovní přetlaku. Odpovídající graf pro vzorek 13X a 200 kPa by ukazoval již uvedené skutečnosti, a byl proto sledován nadbytečným.



Obr. 6: Stablní kapacity a desorbované podíly CO₂ dosahované vzorkem klinoptilolitu při testech bez SO₂ (adsorpce při 500 kPa)

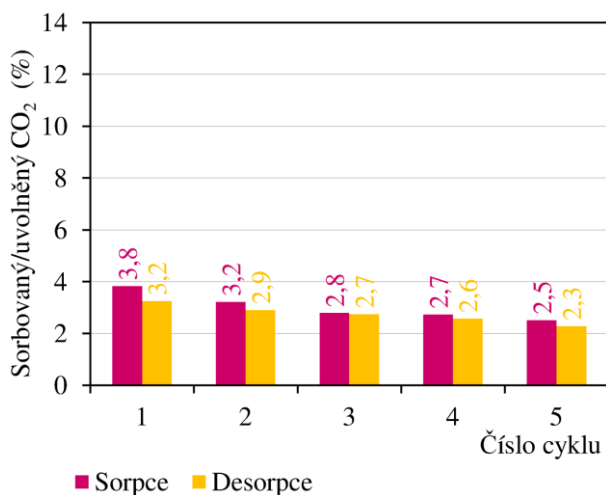
Fig. 6 Stable capacities and desorbed CO₂ amounts achieved with the clinoptilolite sample during the tests without SO₂ (adsorption at 500 kPa)

Z obrázků 7 až 9 je dále patrné, že pokles nastával více v desorpční fázi testu. Jestliže bylo desorbováno množství CO₂ odpovídající např. 8,6 % navážky vzorku, stejná hmotnost byla v následujícím cyklu opět adsorbována (viz 3. a 4. cyklus na obr. 7). Provedení desorpce za atmosférického tlaku a 120 °C však vedlo k uvolnění jen 7,5 %. To vypovídá o permanentní fixaci molekul SO₂ v pórech vzorků, které se s dalšími cykly postupně kumulovaly.



Obr. 7: Klesající kapacity a desorbované podíly CO₂ dosahované vzorkem 13X při testech s SO₂ (adsorpce při 500 kPa)

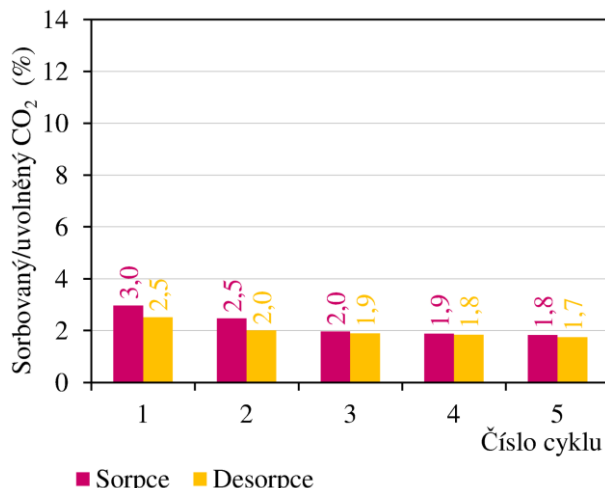
Fig. 7 Decreasing capacities and desorbed CO₂ amounts achieved with the 13X sample during the tests with SO₂ (adsorption at 500 kPa)



Obr. 8: Klesající kapacity a desorbované podíly CO₂ dosahované vzorkem klinoptilolitu při testech s SO₂ (adsorpce při 500 kPa)

Fig. 8 Decreasing capacities and desorbed CO₂ amounts achieved with the clinoptilolite sample during the tests with SO₂ (adsorption at 500 kPa)

O stabilitě či naopak nestabilitě kapacit nejlépe vypovídají poslední, v tomto případě páté cykly.



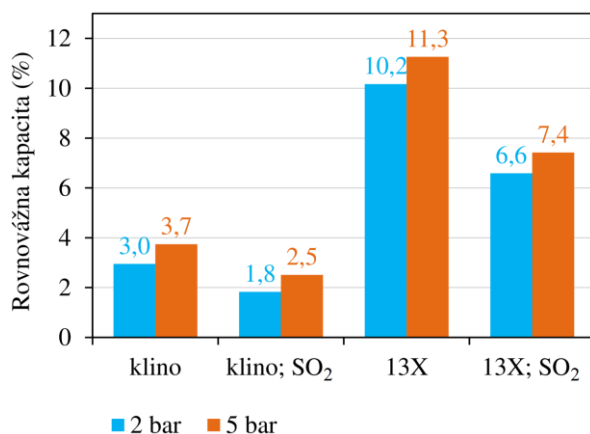
Obr. 9: Klesající kapacity a desorbované podíly CO₂ dosahované vzorkem klinoptilolitu při testech s SO₂ (adsorpce při 200 kPa)

Fig. 9 Decreasing capacities and desorbed CO₂ amounts achieved with the clinoptilolite sample during the tests with SO₂ (adsorption at 200 kPa)

Pro přehlednost byl zkonstruován graf, který porovnává právě poslední měřené cykly a názorně ukazuje značné rozdíly mezi stavem bez kontaminace SO₂ a po ní (viz obr. 10).

Z pohledu průmyslového nasazení adsorpce je významně negativní zvláště jeden poznatek. V průběhu pěti cyklů nenastalo u žádného vzorku a v žádné tlakové hladině zastavení klesajícího trendu kapacit.

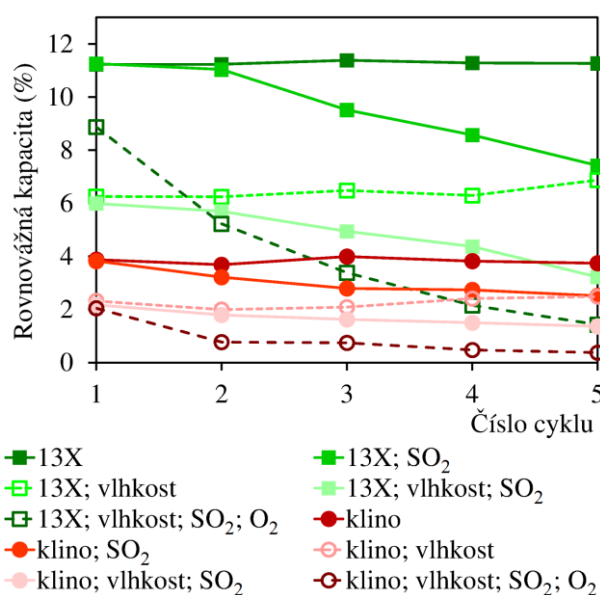
Extrapolace na velký počet cyklů může být nicméně zavádějící. Pokud by však trval v podstatě lineární pokles kapacity, pak by se kupříkladu její hodnota u molekulového síta 13X dostala po devíti cyklech na úroveň stejnou nebo nižší, než má čerstvý klinoptilolit. Taková situace je bezpochyby pro průmyslovou aplikaci nepřijatelná, a proto byl v rámci této studie učiněn pokus, zda lze, zejména u daného molekulového síta, provést účinnější regeneraci.



Obr. 10: Porovnání adsorpčních kapacit dosažených v pátých měřených cyklech při obou přetlácích

Fig. 10 Comparison of the adsorption capacities achieved in fifth measured cycles at both overpressures

Kromě vlivu SO_2 by v případě průmyslové aplikace bylo třeba ověřit i vliv vlhkosti. Studium změn sorpčních vlastností v souvislosti s vlhkostí vyžaduje další dlouhodobé experimenty. Nicméně pro porovnání byly již ve zde prezentované fázi výzkumu provedeny dílčí testy s vlhkými plyny. Graf na obr. 11 ukazuje, jak se při přetlaku 500 kPa projevilo zvlhčení příslušné plynné směsi na 40% relativní vlhkost (absolutní vlhkost $7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$). Kromě binární a ternární směsi, popsány v kapitole 2.1, byla pro tento jediný experiment připravena ještě směs kvarterní, v níž byla část dusíku nahrazena kyslíkem: 13 % CO_2 + 0,3 % SO_2 + 6 % O_2 + 80,7 % N_2 . Tato směs se více blížila reálným neodsířeným spalinám a byla rovněž sycena na 40% relativní vlhkost. U obou vzorků vedla vlhkost plynu k výraznému snížení kapacity pro CO_2 . Pokud probíhala sorpce bez přítomnosti SO_2 a desorpce vždy s použitím vakua, ustálila se kapacita na víceméně konstantní hodnotě. Kombinace SO_2 a vlhkosti však způsobila, že nastal klesající trend kapacit posunutý k nižším hodnotám oproti trendu zaznamenanému se suchým plynem obsahujícím SO_2 . Přítomnost kyslíku pak pokles ještě výrazně prohloubila. Jedná se o velmi negativní fenomén, jehož řešení se věnuje další výzkum.



Obr. 11: Změny adsorpčních kapacit CO_2 při testech s plyny suchými a s 40% relativní vlhkostí (bez SO_2 a v kombinaci s SO_2)

Fig. 11 Changes in CO_2 adsorption capacities during the tests using dry gases and gases with 40% rel. humidity (without SO_2 and combined with SO_2)

3.2. Možnost reaktivace

Výše uvedené výsledky vedly k předpokladu, že bude možné zajistit uvolnění SO_2 změnou desorpčních podmínek. Odtlakování a ohřev na 120°C (zcela vyhovující pro testy bez SO_2) byly proto doplněny o evakuaci. Ta probíhala za pomoci membránové vývěvy vždy po desorpci atmosférické. Průtok dusíku byl při ní snížen na

$0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, přičemž absolutní tlak v adsorbéru poklesl na 1 kPa.

Kombinací termické desorpce s vakuovou byly po pěti cyklech se suchými plyny a přetlaku 500 kPa dosaženy následující výsledky. Rovnovážná kapacita molekulového síta 13X byla zcela shodná se situací bez aplikace vakua, tedy 7,4 % hmotnosti navážky vzorku. U vzorku 13X se tak zařazení vakuové desorpce v potlačování permanentní sorpce SO_2 neosvědčilo. Jediný efekt vakuové desorpce je patrný na obr. 3, kde vakuová desorpce odstranila „pík“ na průnikové křivce v podobě krátkodobého zvýšení výstupního obsahu CO_2 .

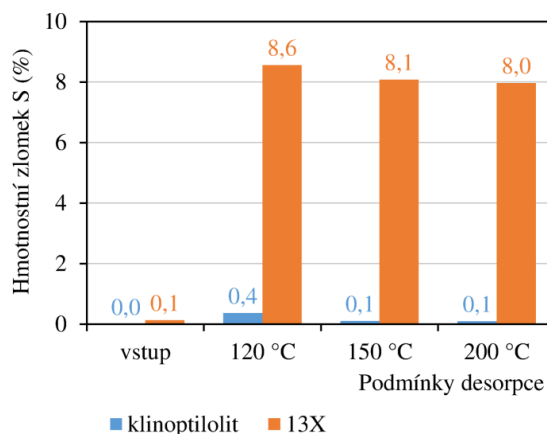
Naopak u klinoptilolitu mělo nasazení vakuové desorpce pozitivní vliv, neboť kapacita v pátém cyklu dosáhla 3,4 %, což se blíží situaci bez kontaminace SO_2 (viz obr. 10). Všechny výše popsané testy naznačují, že použití čistě termické desorpce by u daných vzorků nebylo efektivní.

V případě výše popsané kombinace SO_2 a 40% relativní vlhkosti plynu ani aplikace vakuové desorpce nevedla k pozitivním výsledkům. Po pěti cyklech klesla kapacita vzorku 13X na pouhých 3,2 % a vzorku klinoptilolitu na 1,4 %. Pokud se navíc zkombinovala vlhkost, SO_2 a přítomnost kyslíku v modelové směsi, poklesla kapacita vzorku 13X po pěti cyklech až na 1,4 % a u klinoptilolitu na 0,4 %, bez pozitivního efektu evakuace. Tato zjištění v podstatě korespondují s údaji publikovanými v jiných studiích [24, 25].

3.3. Změny chemického složení

Poté, kdy u vzorku 13X ani kombinace vakua a termické desorpce nevedla k významnému obnovení kapacity, byly provedeny analýzy, jejichž cílem bylo vyhodnotit, do jaké míry byla sorpce SO_2 nevratná. Analýzy byly podrobeny pouze vzorky z testů se suchými plyny.

Pro stanovení obsahu síry ve vzorcích byla použita metoda XRF. Výsledky analýzy vzorků desorbovaných za různých teplot jsou shrnuté v obr. 12. Vzorky podrobené XRF analýze byly připraveny následujícím způsobem.



Obr. 12: Zbytkový obsah síry stanovený XRF po desorpcích

Fig. 12 Residual content of S analyzed by XRF after desorptions

S ohledem na skutečnost, že XRF je metoda povrchová, byly všechny vzorky homogenizovány rozetřením na achátové misce. Vzorky označené na obr. 12 jako „vstup“ byly čerstvé adsorbenty odplyněné při 150 °C. Všechny ostatní vzorky byly materiály vyjmuté z adsorbéru po posledním cyklu desorpce s použitím vakua. Označení „120 °C“ nesou na grafu vzorky, které po vyjmutí z adsorbéru již nebyly dále termicky zpracovávány. Naopak vzorky označené „150 °C“ a „200 °C“ byly po vyjmutí z adsorbéru a homogenizaci podrobeny odplynění v laboratorní sušárně při odpovídajících teplotách po dobu 12 hodin.

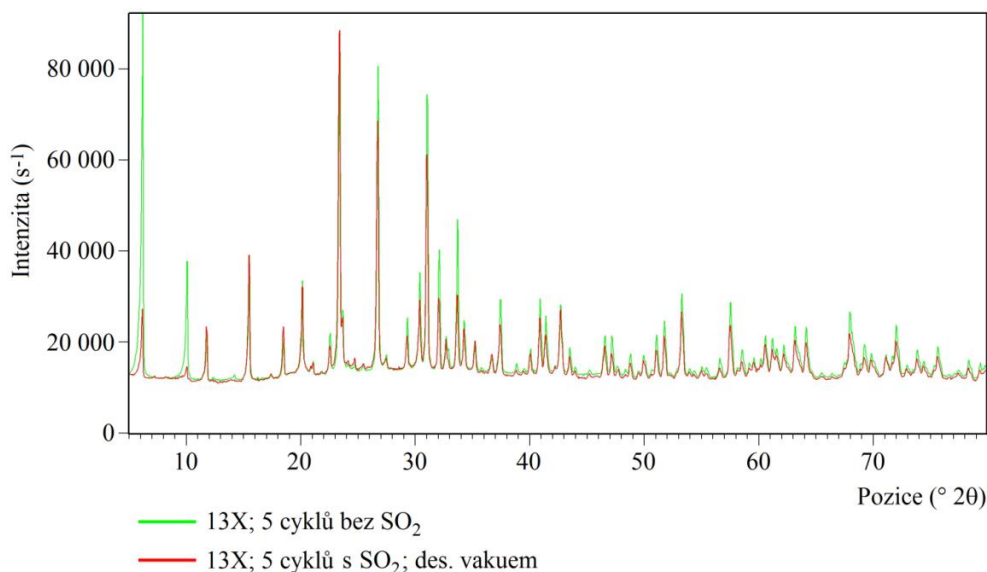
Z obrázku 12 je dobře patrné, že u vzorku 13X nevedla (narozdíl od klinoptilolitu) žádná z uvedených teplot k výraznému snížení obsahu síry. Adsorbent tedy ani s použitím nestandardně vysokých teplot nebylo možné regenerovat.

Na základě popsaných výsledků vyvstala otázka, zda nevznikla trvalá chemická vazba, která by změnila strukturu materiálu. Rentgenová difrakční analýza potvrdila problém, který expozice oxidem siřičitým způsobuje molekulovému sítu 13X. XRD se podrobily vzorky, které prodělaly pět cyklů adsorpcí plynem bez přítomného SO₂ a směsí obsahujících výše uvedený objemový zlomek tohoto kontaminantu. Vzorky předané na analýzu byly vy-

jmuté z aparatury po poslední desorpci vedené při 120 °C bez vakua v případě směsi neobsahující SO₂ a s vakuem v případě expozice SO₂. Difraktogramy klinoptilolitu se za těchto podmínek nelišily a svědčí o minimálním setrvávání SO₂ ve struktuře vzorku.

Jiná situace však nastala v případě molekulového síta 13X, jehož difraktogramy jsou ukázány na obr. 13 s tím, že zelené linie se vztahují ke vzorku neexponovanému SO₂ a červené linie ukazují vzorek exponovaný. Na difraktogramu není vidět fázová změna svědčící o chemickém zabudování SO₂ do struktury, ale pouze jiné rozložení relativních intenzit píků. Výrazně se zmenšila intenzita píků s největšími mezirovinnými vzdálenostmi, konkrétně píků rovin (1 1 1) a (2 2 0), což by mohlo svědčit o vnesení disorderu do osnov zmíněných rovin v důsledku adsorpce SO₂. Jeho molekula tedy za daných podmínek zůstává v matici, ovšem s největší pravděpodobností nedochází k jejímu přechodu do krystalické fáze. To však (bohužel) nezmenšuje problém neproveditelné regenerace.

V souvislosti s nedosažením regenerace vzorku 13X bylo dále zjištěno, že ani desorpce při 150 a 200 °C nepůsobí žádné výrazné zvýšení intenzity píků uvedených rovin. S ohledem na téměř shodný tvar příslušných difraktogramů nebyly tyto zakreslovány do obr. 13.



Obr. 13: XRD analýza molekulového síta 13X desorbovaného při 120 °C po pěti cyklech s/bez SO₂
Fig. 13 XRD analysis of molecular sieve 13X desorbed at 120 °C after five cycles with/without SO₂

3.4. Změny texturních vlastností

Měření texturních vlastností potvrdilo zjištění učiněná prostřednictvím XRF a XRD. Na **Obrázku 14** je ukázáno, jak výrazně vedlo vystavení molekulového síta 13X účinkům SO₂ k poklesu specifického povrchu i celkového objemu pórů. Graf porovnává stav čerstvých vzorků odplyněných při 150 °C se vzorky vyjmutými z adsorbéru po posledním cyklu testů za přítomnosti SO₂ s vakuovou desorpcí při 120 °C. Tyto vzorky byly následně mimo aparaturu ještě jednou odplyněny při 150 °C v N₂ za atmosférického tlaku po dobu 12 hodin.

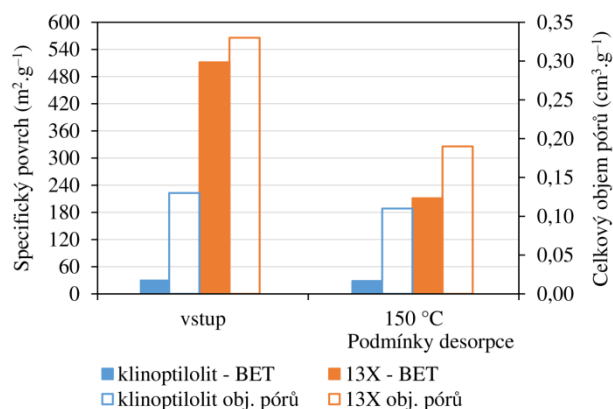
Testy s SO₂ způsobily bez ohledu na tlak při adsorpci u vzorku 13X pokles výchozího specifického povrchu z 512 na 211 m².g⁻¹ a celkového objemu pórů z 0,33 na 0,19 cm³.g⁻¹. U klinoptilolitu došlo za stejných podmínek ke snížení specifického povrchu jen z 29 na 28 m².g⁻¹ a celkového objemu pórů z 0,13 na 0,11 cm³.g⁻¹. Z hodnot je tedy zřejmé, že sorpce SO₂ na klinoptilolitu byla podstatně více reverzibilní.

U 13X došlo kromě výše popsaných jevů v důsledku opakované expozice SO₂ k určitému posunu v zastoupení pórů různých velikostí.

U surového vzorku byly dominantní póry 20–80 nm zaujímající téměř 51 % celkového objemu pórů. Následovaly je póry <6 nm, jejichž podíl činil 10 %. V podstatě permanentní sorpce SO₂ způsobila větší úbytek pórů od průměru 12 nm výše, což se v relativních hodnotách promítlo do zdvojnásobení podílu pórů <6 nm. Náznak tohoto efektu byl pozorovatelný i u klinoptilolitu, byl ale mnohem méně zřetelný.

V této souvislosti je nutné zdůraznit, že adsorpční testy probíhající bez přítomnosti SO₂ nezpůsobily žádné změny texturních vlastností. Grafické znázornění by v tomto případě tedy bylo bezpředmětné.

Již bylo publikováno, že vystavení klinoptilolitu teplotám nad 150 °C se projevuje poklesem specifického povrchu i celkového objemu pórů [28]. Použití vyšších teplot jako prostředku pro odstranění SO₂ z materiálu proto nelze doporučit. Z tohoto důvodu nebyly vyšší desorpční teploty do obr. 14 zahrnuty.



Obr. 14: Specifický povrch a celkový objem pórů u surových vzorků a vzorků exponovaných SO₂ s následnou vakuovou, a poté termickou desorpčí při 150 °C

Fig. 14 Specific surface and total pore volume of the raw samples and the samples exposed to SO₂ with subsequent vacuum and thermal desorption at 150 °C

4. Závěr

U molekulového síta 13X se potvrdila dobrá kapacita i její stabilita pro plynnou směs neobsahující SO₂. Prakticky ireverzibilní sorpce poslední zmíněné látky jeho použití pro celou řadu spalin a jiných odpadních plynů prakticky vylučuje. Z provedených experimentů je zjevné, že výběr adsorbentu nemůže být založen pouze na údajích převzatých z odborné literatury, ale vždy vyžaduje kontrolu v podobě vlastních měření.

Z testů dále plyne, že kontaminaci sorbentů oxidem siřičitým by bylo vhodné se vyhnout, např. zvýšením účinnosti odsířování spalin. Limity účinnosti standardní mokré vápencové vypírky lze zvýšit přes 95 %, např. obohacením suspenze hořčíkem [29]. Hlubokého odsíření by však bylo nutné docílit pokročilejšími metodami, jakými jsou vnašení magnetického sorbentu (Mn–Fe spinelu) do proudu spalin vystupujícího ze standardní odsířovací jednotky [30], nebo zařazení selektivní adsorpce pomocí MOFs [31]. V úvahu by mohla přijít i změna

konstrukce odsířovacích jednotek, např. do podoby reaktorů s cirkulující fluidní vrstvou sorbentu apod. [32]. Kromě zvýšení účinnosti odsíření představuje problém (především ekonomický) i sušení spalin. Určitou možností by byla např. kondenzace s využitím entalpie pomocí tepelného čerpadla [33]. Ve všech citovaných případech by se nicméně jednalo o další investiční a provozní náklady.

S ohledem na nákupní ceny adsorbentů, které byly diskutovány v již publikovaném článku [28], jeví se přírodní klinoptilolit díky možnosti regenerace jako perspektivnější materiál pro případ, kdy vstupní suchý plyn není možné z nějakých příčin hluboce odsířit.

Výzkumy v rámci dané problematiky budou pokračovat dvěma směry, a to ověřením odolnosti dalších adsorbentů vůči permanentní sorpci diskutovaného kontaminantu a sledováním vlivu vlhkosti na jejich sorpční vlastnosti.

Poděkování

Předložená práce vznikla díky projektu podporovanému Technologickou agenturou České republiky (TAČR) TK03030167 „Nízkoemisní technologie energetického využití biomasy a alternativních paliv“.

Poděkování patří též studentce Bc. Tereze Kozákové za pomoc s obsluhou zařízení při dlouhodobých testech.

Seznam zkratk

BET	<i>Brunauer, Emmett a Teller</i> (metoda pro výpočet specifického povrchu)
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i> (metalo-organické sítě)
MPS	mesoporézní silika
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> (adsorpce s tlakovým swingem)
VPSA	<i>Vacuum Pressure Swing Adsorption</i> (adsorpce s vakuově-tlakovým swingem)
XRD	<i>X-Ray Diffraction Analysis</i> (rentgenová difrakční analýza)
XRF	<i>X-ray fluorescence spectrometry</i> (rentgenová fluorescenční spektrometrie)

Literatura

1. Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., Hausler, R. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Science and Technology of Advanced Materials* 2008, 9 (1), 013007. doi: 10.1088/1468-6996/9/1/013007.
2. Hauchhum, L., Mahanta, P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 2014, 5, 349–356. doi: 10.1007/s40095-014-0131-3.

3. Konduru, N., Lindner, P., Assaf-Anid, N. M. Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with Zeolite 13X. *AIChE Journal* 2007, 53 (12), 3137–3143. doi: 10.1002/aic.11318.
4. Zhao, Z., Cui, X., Ma, J., Li, R. Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007, 1 (3), 355–359. doi: 10.1016/S1750-5836(07)00072-2.
5. Widiastuti, N., Susanti, I. Activation of zeolite-Y templated carbon with KOH to enhance the CO₂ adsorption capacity. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences* 2019, 15 (2), 249–253.
6. Siqueira, R. M., Freitas, G. R., Peixoto, H. R., do Nascimento, J. F., Musse, A. P. S., Torres, A. E. B., Azevedo, D. C. S., Bastos-Neto, M. Carbon Dioxide Capture by Pressure Swing Adsorption. *Energy Procedia* 2017, 114, 2182–2192. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1355.
7. Yaumi, A. L., Abu Bakar, M. Z., Hameed, B. H. Reusable nitrogen-doped mesoporous carbon adsorbent for carbon dioxide adsorption in fixed-bed. *Energy* 2017, 138, 776–784. doi: 10.1016/j.energy.2017.07.130.
8. Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., Arami-Niya, A. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation. *Applied Surface Science* 2011, 257 (9), 3936–3942. doi: 10.1016/j.apusc.2010.11.127.
9. Chen, C., Kim, J., Yang, D., Ahn, W. Carbon dioxide adsorption over zeolite-like metal organic frameworks (ZMOFs) having a sod topology: Structure and ion-exchange effect. *Chemical Engineering Journal* 2011, 168 (3), 1134–1139. doi: 10.1016/j.cej.2011.01.096.
10. Lei, L., Cheng, Y., Chen, C., Kosari, M., Jiang, Z., He, C. Taming structure and modulating carbon dioxide (CO₂) adsorption isosteric heat of nickel-based metal organic framework (MOF-74(Ni)) for remarkable CO₂ capture. *Journal of Colloid and Interface Science* 2022, 612, 132–145. doi: 10.1016/j.jcis.2021.12.163.
11. Agbaje, T. A., Singh, S., Reddy, S. K., Polychronopoulou, K., Vega, L. F., Khaleel, M., Wang, K., Karanikolos, G. N. Salt-free synthesis of Cu-BTC metal-organic framework exhibiting mesoporosity and enhanced carbon dioxide adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 2021, 324, 111265. doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111265.
12. Zukal, A., Pastva, J., Čejka, J. MgO-modified mesoporous silicas impregnated by potassium carbonate for carbon dioxide adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 2013, 167, 44–50. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.05.026.
13. Zhao, Y., Shen, Y., Bai, L. Effect of chemical modification on carbon dioxide adsorption property of mesoporous silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, 379 (1), 94–100. doi: 10.1016/j.jcis.2012.04.064.
14. Zhao, G., Aziz, B., Hedin, N. Carbon dioxide adsorption on mesoporous silica surfaces containing amine-like motifs. *Applied Energy* 2010, 87 (9), 2907–2913. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.06.008.
15. Auta, M., Hameed, B. H. Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed. *Chemical Engineering Journal* 2014, 253, 350–355. doi: 10.1016/j.cej.2014.05.018.
16. Thote, J. A., Chatti, R. V., Iyer, K. S., Kumar, V., Valechha, A. N., Labhsetwar, N. K., Biniwale, R. B., Yenkie, M. K. N., Rayalu, S. S. N-doped mesoporous alumina for adsorption of carbon dioxide. *Journal of Environmental Sciences* 2012, 24 (11), 1979–1984. doi: 10.1016/S1001-0742(11)61022-X.
17. Auta, M., Darbis, N. D. A., Din, A. T. M., Hameed, B. H. Fixed-bed column adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide modified activated alumina. *Chemical Engineering Journal* 2013, 233, 80–87. doi: 10.1016/j.cej.2013.08.012.
18. Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P., Gupta, R. Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51 (4), 1438–1463. doi: 10.1021/ie200686q.
19. Luberti, M., Oreggioni, G. D., Ahn, H. Design of a rapid vacuum pressure swing adsorption (RVPSA) process for post-combustion CO₂ capture from a biomass-fuelled CHP plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017, 5 (4), 3973–3982. doi: 10.1016/j.jece.2017.07.029.
20. Ben Mansour, R., Habib, M. A., Bamidele, O. E., Basha, M., Qasem, N. A. A., Peedikakkal, A., Laoui, T., Ali, M. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations A review. *Applied Energy* 2016, 161, 225–255. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.10.011.
21. Deng, H., Yi, H., Tang, X., Yu, Q., Ning, P., Yang, L. Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites. *Chemical Engineering Journal* 2012, 188, 77–85. doi: 10.1016/j.cej.2012.02.026.
22. Al-Naddaf, Q., Lawson, S., Rezaei, F. Analysis of Dynamic CO₂ Capture over 13X Zeolite Monoliths in the Presence of SO_x, NO_x, and Humidity. *AIChE Journal* 2020, 66 (9). doi: 10.1002/aic.16297.
23. Luo, L., Guo, Y., Zhu, T., Zheng, Y. Adsorption species distribution and multicomponent adsorption mechanism of SO₂, NO and CO₂ on Commercial Adsorbents. *Energy Fuels* 2017, 31, 11026–11033. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b01422.
24. Cmarik, G. E., Knox, J. C. Co-adsorption of carbon dioxide on Zeolite 13X in the presence of preloaded water. 48th International Conference on Environmental Systems, 8-12 July 2018, Albuquerque, New Mexico, USA.

25. Tasharrofi, S., Golehoobi, A., Fesahat, H., Taghdisian, H., Hosseinnia, A. Effect of water content on SO₂/N₂ binary adsorption capacities of 13X and 5A molecular sieve, experiment, simulation and modeling. *Journal of Petroleum Science and Technology* 2019, 9 (2), 30–45. doi: 10.22078/JPST.2018.3238.1517.
26. Li, G., Xiao, P., Webley, P. et al. Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X. *Adsorption* 2008, 14, 415–422. doi: 10.1007/s10450-007-9100-y.
27. Nedoma, M., Staf, M., Hrdlička, J. Experimental and simulation study of CO₂ breakthrough curves in a fixed-bed adsorption process. *Acta Polytechnica* 2022, 62 (3), 370–385. doi: 10.14311/AP.2022.62.0370.
28. Staf, M., Votavová, B. Nízkonákladové přírodní sorbenty oxidu uhličitého dostupné v ČR. *Paliva* 2021, 13 (3), 86–95. doi: 10.35933/paliva.2021.03.02.
29. Srivastava, R. K., Jozewicz, W. Flue Gas Desulfurization: The State of the Art. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2001, 51 (12), 1676–1688. doi: 10.1080/10473289.2001.10464387.
30. Dang, H., Liao, Y., Ng, T. W., Huang, G., Xiong, S., Xiao, X., Yang, S., Wong, P. K. The simultaneous centralized control of elemental mercury emission and deep desulfurization from the flue gas using magnetic Mn–Fe spinel as a co-benefit of the wet electrostatic precipitator. *Fuel Processing Technology* 2016, 142, 345–351. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.10.036.
31. Chen, F., Lai, D., Guo, L., Wang, J., Zhang, P., Wu, K., Zhang, Z., Yang, Q., Yang, Y., Chen, B., Ren, Q., Bao, Z. Deep Desulfurization with Record SO₂ Adsorption on the Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* 2021, 143 (24), 9040–9047. doi: 10.1021/jacs.1c02176.
32. Li, X., Han, J., Liu, Y., Dou, Z., Zhang, T. Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology. *Separation and Purification Technology* 2022, 281, 119849. doi: 10.1016/j.seppur.2021.119849.
33. Li, Y., Yan, M., Zhang, L., Chen, G., Cui, L., Zhanlong, S., Chang, J., Ma, C. Method of flash evaporation and condensation – heat pump for deep cooling of coal-fired power plant flue gas: Latent heat and water recovery. *Applied Energy* (2016), 172, 107–117. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.03.017.

Summary

Effect of sulfur dioxide on adsorption capacity of zeolite sorbents for carbon dioxide

Marek Staf

The article discusses a rather serious problem limiting the use of adsorption for the CO₂ capture from flue gas, in the presence of sulfur dioxide. An apparatus with a vertical batch adsorber was constructed to study adsorption under elevated pressure in a wide range of temperatures and evaluation of CO₂ breakthrough curves with an infrared analyzer. The article summarizes the results of experiments conducted with zeolite clinoptilolite, which represented natural materials, and molecular sieve 13X as a representative of synthetic sorbents. Adsorption capacities achieved during cyclically repeated tests with a model gaseous mixture free of SO₂ and a mixture of the same composition but enriched with a low volume fraction of SO₂ (0.3 %) were compared.

Adsorption took place at a temperature of 20 °C and at two overpressures (200 and 500 kPa) of the gas with a 13 % volume fraction of CO₂. Each sub-experiment consisted of five adsorption and desorption cycles, where desorption was based on depressurization followed by temperature increase to 120 °C under nitrogen atmosphere. There were no changes in capacities when tested with the gaseous mixture without SO₂. Relative to the weight of the sample, the 13X sample at an overpressure of 500 kPa had a capacity of 11.3 % and clinoptilolite 3.8 %. Tests in the presence of SO₂ led to a permanent reduction of the equilibrium capacities for both samples and at both pressures. At the overpressure of 500 kPa, the capacity decreased to 7.4 % for the 13X and to 2.5 % for the clinoptilolite. A more intensive desorption involving a thermal and vacuum step did not lead to any improvement for the 13X sample. In contrast, the effect for clinoptilolite was very positive. Its capacity in the fifth cycle reached 3.4 % close to the state without SO₂ exposition.

In the case when SO₂ in the gas was accompanied with 40 % relative humidity, vacuum desorption did not lead to positive results in any case. After five cycles, the capacity of 13X dropped to 3.2 % and clinoptilolite to 1.4 %. When moisture, SO₂ and the presence of O₂ (volume fraction of 6 %) in the model mixture were further combined, the capacity of 13X decreased to 1.4 % and clinoptilolite to 0.4 % after five cycles.

Tests with SO₂ (dry gas) caused a decrease in the specific surface area from 512 to 211 m².g⁻¹ for the 13X sample. On the other hand, for clinoptilolite it decreased from only 29 to 28 m².g⁻¹ under the same conditions. According to XRF, it was not possible to remove sorbed SO₂ from the 13X sample even by evacuation followed by heating up to 200 °C. Using the XRD method, it was found that SO₂ remains in the matrix, although it does not undergo transition to the crystalline phase. The study verified that synthetic molecular sieve 13X, unlike natural clinoptilolite, is not applicable for CO₂ adsorption from SO₂ containing flue gas.