

TESTOVÁNÍ ADSORBENTŮ NA BÁZI NANOSTRUKTURNÍHO OXIDU KŘEMIČITÉHO PRO SUŠENÍ PLYNŮ

Kristýna Hádková, Karel Ciahotný, Alice Procházková, Veronika Vrbová

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

Článek se věnuje problematice testování adsorbentů používaných pro sušení plynů. Na laboratorní aparatuře byly proměřeny adsorpční izotermy pro vodní páru při 20 °C na 4 vzorcích nanovlákných adsorbentů na bázi SiO₂ a pro porovnání ještě na 2 vzorcích průmyslově vyráběných silikagelů. Dále byla testována termická desorpce vody z nasycených adsorbentů jejich zahříváním na vysoké teploty.

Došlo 2. 11. 2011, přijato 18. 12. 2011

1. Úvod

Vysoká vlhkost v plynu může mít negativní účinky jak u topných plynů, tak i u ostatních technických plynů, např. vzduchu používaného jako ovládací médium v regulační a řídicí technice. Při nižších teplotách může vznikat led a dojít k ucpávání potrubí a zamrzání ovládacích zařízení. V případě zemního plynu může dojít za vyšších tlaků ke vzniku hydrátů, které mohou mít podobné negativní dopady jako led. Dalším závažným problémem přítomnosti vlhkosti v plynu je koroze potrubí a armatur [1, 2]. Koroze může vznikat jedině v případě, kdy je přítomen kyslík a kapalná voda. Odstraňování vody je jednoduchou prevencí vedoucí ke snížení rizika vzniku koroze přicházející v úvahu u všech topných plynů i u vzduchu [1, 3].

Cílem sušení zemního plynu je snížení rosného bodu plynu tak, aby při používaném tlaku a při nejnižších teplotách, které mohou v potrubí nastat, nedošlo ke vzniku vodního kondenzátu. U zemního plynu se považuje za dostatečně nízký rosný bod maximálně 5 °C, což je teplota, pod kterou neklesne teplota plynu v potrubí uloženém 1,5 – 2 m pod povrchem [1].

Podle řádu provozovatele přepravní soustavy NET4GAS je třeba zemní plyn sušit tak, aby teplota rosného bodu nebyla vyšší než -7 °C vztažená na tlak 4 MPa [4].

2. Teoretická část

Typy sušících technologií

Různé typy plynů vyžadují různé způsoby sušení. Rozdílné způsoby jsou používány při sušení zemního plynu, topného plynu ze zplynění uhlí, syntézních plynů a vzduchu pro pneumatické ovládání. Pro odstraňování vlhkosti se nejčastěji používají absorpce v hygroskopických kapalinách, vymrazování, nebo adsorpce na pevných adsorbentech [1].

Při absorpčním sušením plynů dochází k záchytu vody do vhodné absorpční kapaliny. Nejstarším používaným sušidlem je glycerin, často se k sušení používají

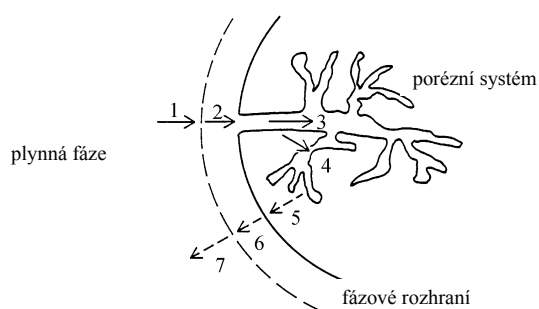
také roztoky chloridu vápenatého a chloridu lithného, diethylenglykol nebo triethylenglykol [1, 2]. Použitý absorpční roztok nasycený vodou se obvykle regeneruje, proto bývá absorber propojen s desorbérem. V něm se složky pohlcené v absorpčním činidle z činidla uvolňují, a to buď kontaktem s plynem neobsahujícím pohlcené složky, nebo zahříváním absorpční kapaliny na teplotu, při které dochází k oddestilování části vody.

Sušení plynů vymrazováním je založeno na principu Joule-Thomsonova efektu. Expanzí plynu, při které nedochází k výměně tepla s okolím, dojde k snížení teploty expandovaného plynu a tím ke kondenzaci části přítomné vodní páry. Při ochlazení vlhkého plynu je nutné zabránit tvorbě hydrátů, proto se před chlazením nastříkuje do plynu inhibitor, nejčastěji methanol, případně monoethylenglykol (MEG) [5, 6].

Při adsorpčním sušení se molekuly vody vážou na povrch pevného sorbentu. Síly, které molekuly plynu poutají k povrchu tuhé látky, mohou mít různou povahu a velikost. Podle těchto sil rozlišujeme adsorpci fyzikální a tzv. chemisorpci [7]. Fyzikální adsorpci se rozumí adsorpce vznikající na základě van der Waalsových sil a je velmi málo specifická, nevytváří se chemická vazba a molekuly se mohou adsorbovat ve více vrstvách [7, 8]. Při chemické adsorpci dochází ke vzniku chemických vazeb. Chemisorpce je na rozdíl od fyzikální adsorpce specifická, dochází k adsorpci molekul na aktivních centrech a vytváří se pouze jedna vrstva [9]. Mechanismus adsorpce znázorňuje Obr. 1.

Adsorpční schopnosti různých adsorbentů pro různé sorbované látky se obvykle vyjadřují pomocí adsorpčních izoterm. Měření adsorpčních izotermem je možné statickými a dynamickými (neboli průtočnými) metodami. Statické metody pracují vždy pouze v systému adsorbent/adsorptiv, dynamické metody pak v systémech adsorbent/adsorptiv – inertní plyn.

Pro měření adsorpčních izoterm vybraných vzorků byla použita dynamická metoda založená na gravimetrickém principu. Při použití této metody proudí směs adsorptivu a inertního plynu přes adsorbéry, které jsou naplněny testovanými adsorbenty.

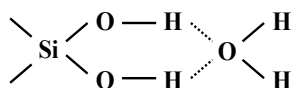


- 1 - konvekční látkový transport k adsorbované částici,
- 2 - filmová difúze látkovým rozhraním,
- 3 - difúze v pórech částice,
- 4 - adsorpce, uvolnění adsorpčního tepla,
- 5 - teplotní transport v částici,
- 6 - teplotní transport rozhraním do plynu,
- 7 - odvod tepla konvekci mobilní fáze

Obr. 1 Mechanismus adsorpce [10]

Lze paralelně testovat více adsorbentů současně za stejných podmínek. V pravidelných intervalech se adsorbéry váží až do ustálení adsorpční rovnováhy. Poté se vypočte adsorbované množství pro daný parciální tlak adsorptivu. Následně se změní parciální tlak adsorptivu a měření pokračuje stejným způsobem dále.

Pro adsorpci vodní páry lze použít řadu tuhých látek. Nejčastěji používané adsorbenty jsou silikagel, aktivovaná alumina, aktivovaný bauxit a molekulová síta. Molekulová síta jsou krystalické hlinitokřemičitan (zeolity), které mimo iontů Al^{3+} a Si^{4+} obsahují i ionty alkalických kovů [11]. Silikagely jsou tvořeny oxidem křemičitým hydratovaným do různého stupně ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) [12]. Schéma vazeb silikagelu znázorňuje Obr. 2.



Obr. 2 Schéma vazeb v silikagelu [10]

Pro opakované použití adsorbentu nasyceného vodou je třeba provést jeho regeneraci, tedy zachycené látky desorbovat. V praxi se proto používá více adsorbentů, kdy jeden sorbuje z plynu vodu a druhý je právě regenerován, čímž se zajistí kontinuální průběh procesu sušení. Regenerace může být provedena zahřátím adsorbentu, jeho evakuací, nebo promýváním suchým plynem [2].

Adsorbenty na bázi nanovláken SiO_2

Nanovláknina SiO_2 byla připravena technologií Nanospider, kterou je možné vyrábět i v průmyslovém měřítku. Nejdříve se připraví směs prekurzoru požadovaného oxidu, tedy tetraethylorthosilikátu v případě SiO_2 . Pro přípravu prekurzoru, aby bylo možné ho zvláknovat, se používá směs prekurzoru oxidu s polyvinylpyrrolidonem v ethanolu. Do této směsi je umís-

těn válec z nerezové oceli, který s protilehlým válcem, pokrytým vhodnou netkanou textilií, ve vzdálenosti asi jednoho metru, tvoří dvojici elektrod. Válec, který je umístěn ve směsi, se otáčí, jeho horní polovina je nad hladinou a na ní zůstává pouze tenká vrstvička směsi. Na elektrody je přivedeno napětí v rozmezí 40 kV až 100 kV. Vlivem tohoto napětí jsou z vrstvičky kapaliny uvolňovány pramínky směsi a přitahovány k druhé elektrodě, kde jsou zachycovány na zmíněnou netkanou textilií a vytváří nanovláknennou vrstvu. Tento proces, nazývaný electrospinning, probíhá v rozmezí teplot 0°C až 50°C , při vyšších teplotách by docházelo k nadměrnému odpařování ethanolu. Nanovláknenná vrstva je následně z povrchu textilie odstraněna a přemístěna do pece, kde dochází k výpalu polyvinylpyrrolidonu při teplotách kolem 600°C a za přítomnosti vzduchu po dobu 6 hodin. Po výpalu zůstane pouze vláknitý skelet SiO_2 , který je velmi křehký, a následně se drtí do malých šupinek [13]. Výrobu nanovláken SiO_2 na stroji Nanospider ukazuje Obr. 3.



Obr. 3 Nanospider [13]

3. Experimentální část

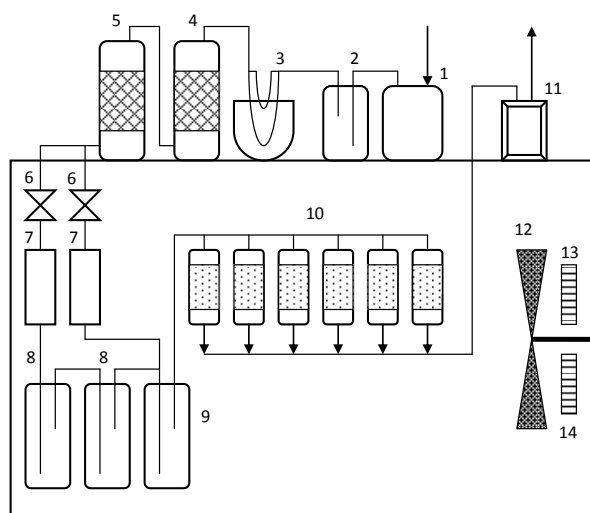
Cílem experimentálních měření bylo porovnání některých vlastností nanovláknenných adsorbentů na bázi SiO_2 s průmyslově vyráběnými adsorbenty k sušení plynů. Na laboratorní aparatuře byly proměřeny adsorpční izotermy vybraných adsorbentů při 20°C . Jako modelový plyn byl použitý vzduch sycený do různého stupně vodní parou. Dále byla testována také tepelná desorpce vody ze saturovaných adsorbentů.

K testování bylo vybráno 6 vzorků adsorbentů; 4 adsorpční materiály na bázi nanovláken SiO_2 (vzorky S10, S12, S14 a S15) a 2 průmyslově vyráběné adsorbenty na bázi silikagelu (SG260707 a SGW25). BET povrch, objem adsorpčních pórů a rozložení velikostí pórů byly měřeny metodou BET na přístroji Coulter SA 3110. Shrnutí těchto vlastností testovaných adsorbentů je uvedeno v Tabulce 1.

Tabulka 1 Vnitřní povrch, objem pórů a charakteristický průměr pórů adsorbentů

	Vzorky					
	S10	S12	S14	S15	SG260707	SGW 25
Vnitřní povrch ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1019	783	579	618	942	215
Celkový objem pórů ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,618	0,465	0,306	0,319	0,499	0,614
Charakteristický průměr pórů (nm)	3,7	4,1	54,6	54,6	3,7	9,2

Adsorpční izotermie byly měřeny pomocí aparatury schematicky znázorněné na Obr. 4. Temperovaný box je vybavený vodním chladičem a elektrickým topením, které umožňují nastavení teploty ve vnitřním prostoru boxu s přesností $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzduch používaný jako nosný plyn je nejdříve zbaven vodní páry vymrazováním v trubici ponořené do ethanolu s přísadkou 5% methanolu a se suchým ledem (teplota asi $-80 \text{ }^\circ\text{C}$) a dále je dočištěn v adsorbérech naplněných silikagelem a molekulovým sítem 5A. Takto vysušený a vyčištěný vzduch je veden do temperovaného boxu a dělen do dvou proudů. První proud prochází regulačním ventilem, průtokoměrem a následně pak přes dvě za sebou zapojené promývací lahve naplněné vodou, kde se nasatí do rovnovážného stavu. Poté se v míšící lahvi promíchá s druhým proudem suchého vyčištěného vzduchu. Poměrem těchto dvou vzduchových proudů je možné nastavit požadovanou vlhkost výsledné směsi. Takto upravený vzduch prochází přes paralelně zapojené adsorbéry naplněné testovanými vzorky.



1 – vzduchové čerpadlo, 2 – lahev vyrovnávající tlakové rázy, 3 – sušení vymrazováním, 4 – adsorbér se silikagelem, 5 – adsorbér s molekulovým sítem, 6 – jehlové regulační ventily, 7 – kapilární průtokoměr, 8 – promývací lahve s vodou, 9 – míšící lahev, 10 – adsorbéry s testovanými vzorky, 11 – plynoměr, 12 – ventilátor, 13 – elektrické topení, 14 – vodní chlazení

Obr.4 Testovací aparatura pro měření adsorpčních izoterm

Zhruba každé 2 hodiny se pokus přeruší, adsorbéry se vyjmou a zváží. Následně se opět adsorbéry zapojí do aparatury a pokus pokračuje.

Takto probíhá měření až do dosažení rovnovážného stavu nasycení všech adsorbentů vodou (hmotnost adsorbentů už dále neroste). Po dosažení rovnovážného nasycení pro nejnižší vlhkost ve vzduchu je možné koncentraci vodní páry zvýšit a v měření pokračovat stejným postupem. Takto se získají hodnoty adsorbovaného množství vody na jednotlivých adsorbentech pro celý požadovaný rozsah adsorpční izotermie.

V rámci testování adsorbentů byla dále prováděna i termická desorpce u vzorků nasycených při 100 % relativní vlhkosti vodou. Desorpce vody z jednotlivých saturovaných vzorků byla proměřována na termováhách Stanton Redcroft TG-750 s rychlostí ohřevu vzorku $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; počáteční teplota měření byla $20 \text{ }^\circ\text{C}$, konečná teplota pak $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Ohřev byl prováděn v dusíkové atmosféře při průtoku dusíku $20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$.

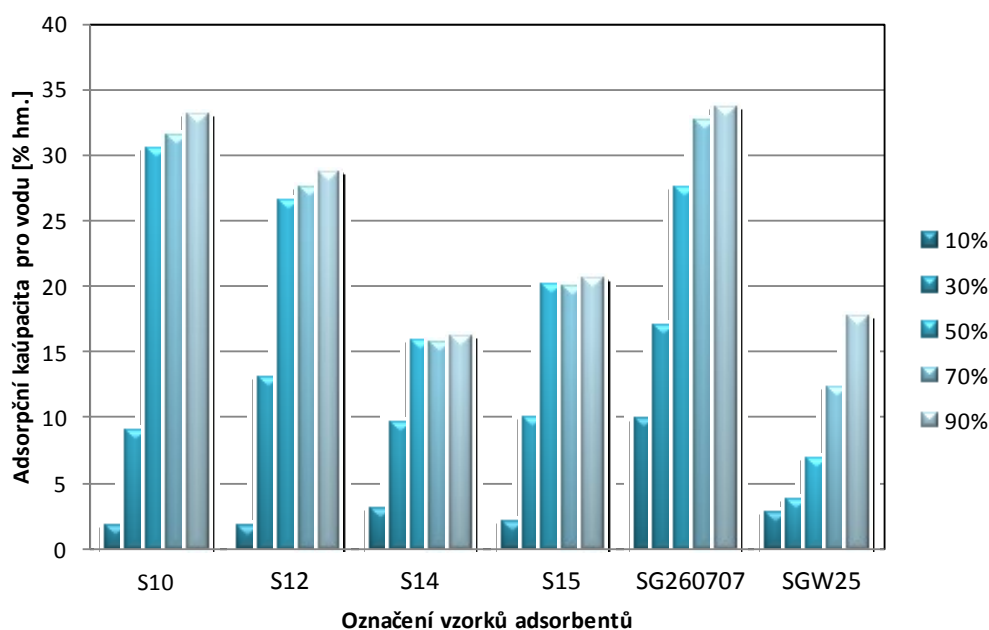
4. Výsledky a diskuze

Adsorpční izotermie

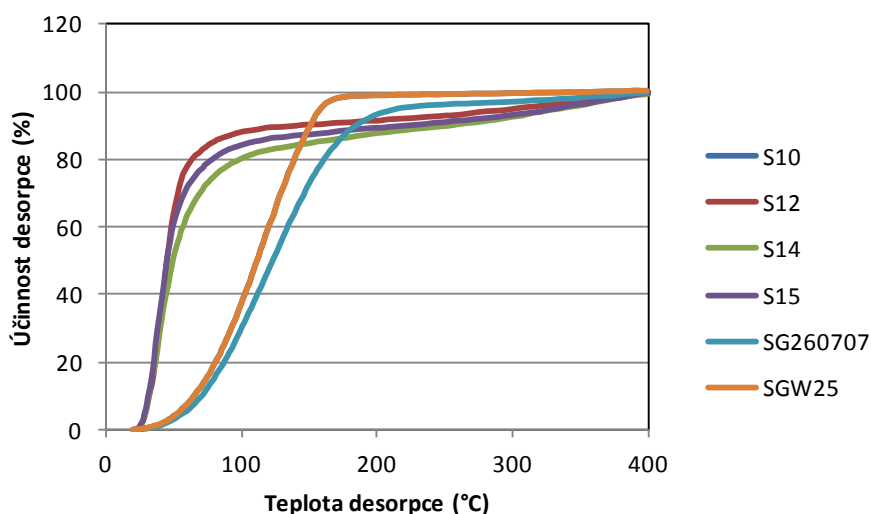
Při testování jednotlivých vzorků silikagelů byly naměřeny adsorpční izotermie pro vodní páru při $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Jejich grafické znázornění je na Obr. 5. U vzorků na bázi nanostrukturního SiO_2 je vidět, že jejich adsorpční kapacity výrazně rostou do relativní vlhkosti 50 % a při vyšších relativních vlhkostech se již příliš nemění. U průmyslově vyráběných silikagelů je naopak vzrůst adsorpčních kapacit pozvolný. Při porovnání adsorpčních kapacit při jednotlivých vlhkostech je vidět, že největší adsorpční kapacitu při relativních vlhkostech 10 % a 30 % vykazuje vzorek průmyslově vyráběného silikagelu SG260707. Při zvýšení rel. vlhkosti vzduchu na 50 % velmi výrazně roste adsorpční kapacita vzorků nanostrukturních silikagelů S10 a S12, při relativní vlhkosti 50 % má dokonce vzorek S10 větší adsorpční kapacitu, než vzorek SG260707. Z nanostrukturních vzorků mohou tedy adsorbentu SG260707 konkurovat především vzorky S10 a S12, zejména při vyšších vlhkostech plynu.

Termická desorpce

Při termické desorpci na termováhách Stanton-Redcroft TG-750 byly vzorky adsorbentů saturovaných vodou při rel. vlhkosti vzduchu blízké 100 % zahřívány postupně až na $400 \text{ }^\circ\text{C}$; účinnost desorpce vodní páry v závislosti na teplotě ukazuje Obr. 6.



Obr. 5 Adsorpční izotermy jednotlivých vzorků pro vodní páru při 20 °C



Obr. 6 Účinnost desorpce vodní páry ze saturovaných vzorků adsorbentů v závislosti na teplotě

U vzorků na bázi nanovláken SiO_2 dochází k velmi rychlé desorpci vody, již při 50 °C je desorbována více než polovina adsorbované vody a při 75 °C se účinnost desorpce již přibližuje 100 %. Průmyslově vyráběné silikagely začínou výrazně desorbovat zachycenou vodu až při teplotách nad 50 °C, účinnost desorpce se u silikagelu SG260707 začne blížit 100 % až při 125 °C, u silikagelu SGW25 dokonce až při 150 °C.

5. Závěr

Nejvyšší adsorpční kapacitu pro vodní páru při 20 °C vykazuje průmyslově vyráběný silikagel SG260707; při relativní vlhkosti vzduchu 50 % a vyšší překračuje jeho adsorpční kapacita 30 % hm. Tento vzorek má téměř ve všech případech nejvyšší adsorpční kapacitu v porovnání s ostatními testovanými vzorky. Ze vzorků na bázi nanovláken SiO_2 vykazují nejvyšší adsorpční kapacity vzorky S10 a S12. Při relativní vlhkosti 50 % a vyšší je adsorpční kapacita vzorku S10

větší než 30 % hm., adsorpční kapacita vzorku S12 překračuje 25 % hm.

Při desorpci na termovahách Stanton Redcroft TG-750 vykazují vzorky na bázi nanovláken SiO₂ vysokou účinnost desorpce již při nízkých teplotách. Při teplotě 50 °C přesahuje účinnost desorpce vody z těchto vzorků 60 % a při teplotě 75 °C dosahuje téměř 100 %. Toto zjištění by mohlo být pozitivní především pro průmyslové využití adsorbentů na bázi nanovláken SiO₂, protože by se tak snížila spotřeba tepla na desorpci saturovaných adsorbentů. Vzorky na bázi nanovláken SiO₂ s označením S10 a S12 by adsorpčními kapacitami při vyšších vlhkostech mohly konkurovat průmyslově vyráběnému silikagelu SG260707. Tyto vzorky by však pro průmyslové použití bylo třeba upravit do kompaktní podoby tablet nebo válečků, aby se tak snížila tlaková ztráta při průchodu plynu adsorbentem a s tímto velmi lehkým materiálem se mohlo lépe manipulovat.

Poděkování

Práce byla realizována jako součást řešení výzkumného záměru MSM 6046137304. Autoři příspěvku děkují MŠMT ČR za poskytnutou finanční podporu.

Literatura

1. Šimánek, J. Čištění plynu II, druhé vydání; VŠCHT Praha v Čs. redakci VN MON, 1989.
2. Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; et al. Encyclopedia of chemical technology, vol. 1, 3rd ed.; John Wiley&Sons: USA, 1978.
3. Svoboda, A.; et al. Plynárenská příručka, 1. vydání; GAS s.r.o.: Praha, 1997.
4. Řád provozovatele přepravní soustavy včetně příloh v platném znění, 2010. NET4GAS - Přepravní řády a legislativa.
<http://www.net4gas.cz/cs/prepravni-rady-a-legislativa/> (staženo 13.4.2011).
5. Míka, V.; Neužil, L. Chemické inženýrství II, druhé vydání; VŠCHT: Praha, 1999.
6. Netušil, M. Metody sušení zemního plynu, 2010. Ústav procesní a zpracovatelské techniky ČVUT - Procesní technika 2010.
<http://chps.fsid.cvut.cz/pt2010/> (staženo 2.3.2011).
7. Bureš, M.; Černý, Č.; Chuchvalec, P.: Fyzikální chemie II, 1st ed.; VŠCHT: Praha, 1994.
8. Kolasinski, K. Surface science, 1st ed.; John Wiley&Sons Ltd.: London, 2002.
9. Vrbová, V. Testování nových druhů adsorpčních materiálů pro odstraňování organických látek z plynů. Semestrální projekt, VŠCHT Praha, květen 2007.
10. Procházková, A. Adsorpční sušení a čištění zemního plynu pro pohon motorových vozidel. Diplomová práce, VŠCHT, 9.5.2007.
11. Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; et al. Encyclopedia of chemical technology, vol. 8, 3rd ed.; John Wiley&Sons: USA, 1979.
12. Ponec, V.; Knor, Z.; Černý, S. Adsorpce na tuhých látkách, 1st ed.; SNTL: Praha, 1968.
13. Macák, J.; Elmarco, Svárovská 621, Liberec 460 01; 13.11.2009; ústní sdělení.
14. Elmarco. <http://www.elmarco.com/products/ns-lab-produkty/> (staženo 3.10.2010).

Summary

Kristýna Hádková, Karel Ciahotný, Alice Procházková, Veronika Vrbová

Institute of Chemical Technology, Prague

Preparation and testing of nanostructure silicon dioxide based adsorbents

The article deals with the testing of adsorbents used to the gas drying. Four samples of nanostructure silicon dioxide based adsorbents and 2 industrial-grade silica gel adsorbents were tested at laboratory apparatus. Adsorption isotherms for water vapour at 20 °C were estimated. Thermal desorption of all water saturated samples was also tested using thermo balance.