

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ADSORBENTŮ PRO ZÁCHYT CO₂ Z MODELOVÉ SMĚSI PLYNŮ

Jana Vávrová^{a,b}, Karel Ciahotný^a

^aVŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6

^bÚstav jaderného výzkumu Řež a. s., Husinec - Řež, čp. 130, 250 68 Řež

vavrovan@vscht.cz

Pro odstraňování CO₂ ze spalin je testována možnost využití adsorpce jako alternativního postupu k dosud nejčastěji využívaným absorpčním metodám. Absorpční metody se potýkají především s volatilitou, degradabilitou a korozivitou používaných solventů, což vede ke zvyšování provozních nákladů. Imobilizaci aktivní složky na pevném sorbentu lze dosáhnout omezení těchto nežádoucích vlastností. Tento příspěvek je zaměřen na přípravu a základní vyhodnocení relevantních vlastností vybraných adsorbentů a na jejich porovnání z hlediska využitelnosti v oblasti adsorpce CO₂ z modelových plynů podobného složení, jako mají spaliny vznikající při spalování pevných paliv.

Došlo 15. 11. 2011, přijato 12. 12. 2011

1. Úvod

Oxid uhličitý představuje jeden ze skleníkových plynů, jejichž nárůst v atmosféře pravděpodobně přispívá k zesilování přirozeného skleníkového efektu. To může vést k urychlení klimatických změn a jejich přímých i nepřímých důsledků v globálním měřítku. Ačkoli CO₂ má ze skleníkových plynů nejnižší radiční účinnost, tvoří více než 70 % antropogenních emisí všech skleníkových plynů, přičemž více než 50 % připadá na sektor fosilní energetiky [1]. Spalování fosilních paliv tedy představuje nejvýznamnější kontinuální zdroj CO₂ do atmosféry, který má původ v lidské činnosti, a je tedy také člověkem ovlivnitelný.

Vzhledem k trvající závislosti světové energetiky na fosilních palivech, jejichž spotřeba bude podle predikcí Mezinárodní energetické agentury IEA (International Energy Agency) nadále růst, je důležité věnovat pozornost možnostem omezení vzniku emisí CO₂ z tohoto sektoru, a to nejen jako skleníkového plynu, ale také jako odpadního produktu, který ve své podstatě představuje ekonomickou neefektivitu v procesu výroby elektrické energie. Oproti roku 2007, kdy světové emise CO₂ z energetiky tvořily 29,7 Gt/rok, budou v roce 2020 představovat 33,8 Gt/rok a v roce 2035 budou tvořit 42,4 Gt/rok [2]. Dle IEA je nezbytným krokem k výraznému snížení emisí CO₂ pocházejícího z energetiky využití technologií pro záchyt, transport a ukládání CO₂ (Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS) do vhodného úložiště, respektive jeho využití pro zvýšení výtěžnosti ložisek ropy a zemního plynu. Výzkum a vývoj v oblasti technologií CCS je podporován celosvětově, Evropská unie zvolila CCS klíčovou strategií pro zmírňování změn klimatu s cílem snížit emise skleníkových plynů o

20 % oproti roku 1990 do roku 2020 a dosáhnout téměř nulových emisí CO₂ z energetiky do roku 2050.

V souvislosti s uvedenými fakty se nabízí několik možností přístupů k řešení této problematiky, jejichž realizace je silně závislá na podmínkách konkrétní lokality. Je pravděpodobné, že vzhledem ke snaze o snížení emisí CO₂ a současně zefektivnění využití palivové základny se v dlouhodobém časovém horizontu může uplatnit propojení výroby elektrické energie a chemického průmyslu. Na tomto principu je založena koncepce kombinovaného cyklu s integrovaným zplyněním paliva - uhlí, biomasy, odpadů – tzv. IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), na kterou může navázat výroba vodíku pro palivové články a vodíkové turbíny, výroba kapalných paliv a chemikálií a současně zachycení a geosekvestrace CO₂. Propojení těchto odvětví by mohlo znamenat lepší kontrolu materiálových i energetických toků a umožnit účinnou regulaci odpadních produktů [3]. V případě IGCC je CO₂ oddělen z plynu po zplynění paliva a parním reformingu, tedy před spalováním (precombustion).

Další možností je změna ve způsobu spalování paliva využitím tzv. chemické smyčky (chemical looping), kdy je palivo v redukční části dodáván kyslík nepřímo prostřednictvím pevného přenašeče na bázi oxidu kovu, který cirkuluje mezi oxidační a redukční částí smyčky. Koncept chemické smyčky vyvíjí např. společnost Alstom, která se zaměřuje na využití tohoto uspořádání nejen ke snížení emisí CO₂ z energetiky při získávání elektrické energie ze spalování uhlí, ale také při výrobě syntézního plynu a výrobě vodíku ze zplyňování uhlí [4]. V případě chemické smyčky se jedná o separaci před spalováním nebo při spalování s kyslíkem (oxyfuel combustion).

2. Separace CO₂ ze spalin

V současnosti se již uplatňují CCS technologie založené na separaci CO₂ po spalování paliv (postcombustion). Ačkoli se jedná o technologie v pokročilém stádiu vývoje, předmětem výzkumu v této oblasti zůstává mj. zachycování CO₂, od kterého se odvíjí náklady na provoz technologie CCS, možnost integrace do technologie výroby elektrické energie, ekonomika elektrárenského bloku a její dopad na cenu elektrické energie. Pro oddělení CO₂ ze spalin je možné využít absorpce, adsorpce, membránové a kryogenní separace nebo karbonátové smyčky. K nejvíce využívaným patří absorpční procesy, které byly původně založené na roztoku primárního aminu monoethanolaminu (MEA). Tento proces však není výhodný vzhledem k nepříznivým vlastnostem solventu – poměrně nízké absorpční kapacitě, volatilitě, korozivité a degradabilitě v přítomnosti kyselých plynů. Za účelem omezení nepříznivých vlastností a zlepšení ekonomiky procesu jsou vyvíjeny solventy na bázi směsí aminů, diaminů, terciárních aminů, stéricky chráněných aminů, solí aminokyselin a amoniaku. Ve všech případech je nutné řešit specifické provozní podmínky a problémy, které souvisejí s nutností předúpravy spalin, dočištění výstupního produktu, tvorbou nežádoucích vedlejších produktů, korozí zařízení a s náklady na spotřebu absorpčního činidla a energii. Alternativu, která může řešit některé uvedené problémy absorpčních technologií, představuje využití adsorpčních procesů ve vhodném technickém uspořádání [5].

3. Adsorpční procesy

Pro adsorpční separaci CO₂ ze spalin jsou např. vedle pokročilých anorganicko-organických hybridních materiálů (MOFs) a mezoporézních molekulových sít typu SBA-15 a MCM-41 [6] také zkoumány možnosti využití komerčně dostupných adsorbentů na bázi aktivního uhlí a syntetických zeolitů. Tyto materiály mohou díky velkému povrchu a vhodné distribuci pórů vykazovat vysokou adsorpční kapacitu pro CO₂ při nižších teplotách (kolem 20 °C), kdy se uplatňuje především fyzikální adsorpce [7]. S rostoucí teplotou jejich adsorpční kapacita klesá, což je nevýhodné vzhledem k teplotě spalin vystupujících z odsiřování mokrou vápencovou vypírku, která se pohybuje kolem 60 °C. Problematická může být také kompetitivní adsorpce dalších složek ze spalin (vlhkost, SO₂ a NO_x), která v případě, že proběhne, snižuje adsorpční kapacitu materiálu pro CO₂. Za účelem zvýšení adsorpční kapacity vybraného materiálu je možné jeho povrch impregnovat sloučeninami vysoce selektivními pro CO₂. Vhodná funkcionalizace povrchu navíc současně řeší problematiku kompetitivní adsorpce.

Jednou z možností funkcionalizace povrchu je impregnace adsorbentů (různých typů aktivního uhlí, zeolitických a silikátových molekulových sít) aminy a dalšími vhodnými dusíkatými sloučeninami. Mezi

aminem a CO₂ dochází při vyšších teplotách k selektivní chemisorpci. Výhodou aminů imobilizovaných na pevném povrchu oproti kapalným aminům používaným při absorpci je především omezení jejich negativního vlivu na konstrukci zařízení a snížení jejich volatility. Pro uplatnění funkcionalizovaných adsorbentů v procesu záchytu CO₂ ze spalin je však nutné vytipovat vhodnou kombinaci adsorbentu a aminu tak, aby byla dosažena dobrá sorpční schopnost při specifických podmínkách v prostředí spalin, dostatečná kvalita výstupního produktu a snadná a vysoká schopnost regenerace adsorbentu při minimálních ztrátách funkční složky. Tento příspěvek je zaměřen na základní přípravu a charakterizaci impregnovaných adsorbentů v laboratorních podmínkách.

3.1. Výběr materiálů

Pro potřeby studie vlastností impregnovaných adsorbentů a za účelem sledování vlivu typu adsorbentu a typu a množství aminu (nebo jiné vhodné dusíkaté sloučeniny) na změnu adsorpční kapacity a selektivity vůči CO₂ byly vybrány 4 různé komerčně dostupné materiály:

- mikroporézní adsorbent Calsit 5A - molekulové síto typu A s efektivním průměrem pórů 0,5 nm, jehož vzorec je CaO . Na₂O . Al₂O₃ . 2 SiO₂, ve formě extrudovaných válečků o průměru 3 mm, dodavatel Slovnaft VURUP;
- mikroporézní/mezoporézní adsorbent AP4-50 (aktivní uhlí - dále AU) ve formě válečků o průměru 3 mm, dodavatel Chemviron Carbon;
- mezoporézní adsorbent KC-Trockenperlen H – směs silikagelu s aluminou tvořený 97 % hm. SiO₂ a 3 % hm. Al₂O₃, ve formě kuliček o průměru 2–5 mm, dodavatel BASF;
- mezoporézní adsorbent Envisorb B+ - kombinovaný adsorbent na bázi silikagelu tvořený z více než 85 % hm. SiO₂ a >10 % hm. aktivním uhlím, ve formě kuliček o průměru 1 – 6 mm, dodavatel BASF.

Pro impregnaci byly na základě literární rešerše [7-12] vybrány následující látky:

- ethanolamin (MEA) – NH₂CH₂CH₂OH, amin o čistotě vyšší než 98 %, M=61,08 g/mol, dodavatel Sigma-Aldrich;
- ethylendiamin (ED) – NH₂CH₂CH₂NH₂, amin o čistotě vyšší než 99 %, M=60,1 g/mol, dodavatel Sigma-Aldrich;
- 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) – amidin o čistotě vyšší než 98 %, M=152,24 g/mol, dodavatel Sigma-Aldrich;
- polyethylenimin (PEI) – polymerizovaný ethylenimin (aziridin), 50% roztok ve vodě, M_r=1200 g/mol, dodavatel Sigma-Aldrich.

Roztok MEA je nejběžněji používaný adsorbent pro vypírku CO₂ ze spalin. ED je hlavní součástí některých nově vyvíjených adsorpčních roztoků pro záchyt CO₂;

tyto roztoky se vyznačují nižší volatilitou než roztok MEA. DBU byl vybrán na základě studie, která dokládá jeho poměrně vysokou sorpční kapacitu pro CO₂. PEI představuje vedle NH₃ významnou impregnační látku, která se používá pro zvýšení sorpční kapacity pro CO₂ u aktivního uhlí.

3.2. Příprava impregnovaných adsorbentů

Před vlastní impregnací byly všechny adsorbenty odplyněny a dehydratovány sušením při 180 °C po dobu 2 h za atmosférického tlaku. Poté byl každý vzorek třepán 2 x po dobu 10 min. s dostatečným množstvím methanolu, a to v poměru 100 g adsorbentu na 200 ml CH₃OH. Vzorky byly následně vysušeny na vzduchu za laboratorní teploty.

Dále byly připraveny impregnační roztoky uvedených impregnačních činidel v methanolu. Pro první sadu vzorků (vz. 1 - 6) byla koncentrace impregnačních roztoků zvolena tak, aby poměr hmotnosti adsorbentu ku hmotnosti impregnační látky v roztoku byl 10 : 1 (u některých vzorků 10 : 1,25), 10 : 2 (10 : 2,5) a 10 : 4 (10 : 5) [7]. Pro další dvě sady vzorků (vz. 7 - 13) byla zvolena 50 % koncentrace impregnační látky v methanolu. Každý vzorek adsorbentu byl smíchán s impregnačním roztokem a třepán 15 min. za laboratorní teploty. Po této době byl přebytečný roztok slit a zbytek roztoku vakuově odpařen. Adsorbenty byly ponechány přes noc v klidu za přístupu vzduchu.

3.3. Charakterizace adsorbentů

K určení změn v charakteristikách adsorbentů po impregnaci a ke zjištění, jakým způsobem mohou různé typy impregnačních látek a jejich množství ovlivnit adsorpční kapacitu zvolených adsorbentů vůči CO₂, byly sledovány jejich povrchové vlastnosti, obsah dusíku a adsorpční kapacita pro CO₂. U vybraných vzorků byla zjišťována také teplotní stabilita impregnační složky při zahřívání adsorbentů na vyšší teploty.

Analýzou povrchu, která byla provedena na přístroji SA 3100 (Beckman Coulter), byl stanoven BET povrch, distribuce pórů, objem všech pórů a mikropórů u všech vzorků. Stanovení proběhlo vždy před impregnací a po impregnaci adsorbentu.

Obsah dusíku ve vzorcích byl stanoven elementární analýzou na přístroji Flash EA 1112 NC (Thermo Fisher Scientific Laboratory). Stanovení obsahu dusíku před impregnací a po impregnaci bylo provedeno ke zjištění účinnosti impregnace a určení obsahu navázaného impregnační látky. Některé vzorky byly podrobeny elementární analýze také po regeneraci ke sledování stability imobilizované impregnační složky.

Termogravimetrická analýza jednoho vzorku impregnovaného adsorbentu saturovaného CO₂ byla provedena na přístroji Pyris 1 TGA s FTIR spektrometrem Spektrum 100 (Perkin Elmer). Proběhla na vzorcích impregnovaného adsorbentu AP4-50, který byl za normální teploty a tlaku nasycen CO₂. Zahřívání

vzorku bylo prováděno v rozmezí teplot 40 – 400 °C v prostředí dusíku, teplotní gradient činil 10 °C.min⁻¹. Zařazení spektrometru umožnilo sledovat desorpci CO₂ a impregnační látky z povrchu adsorbentu a porovnat její průběh v závislosti na použitém impregnačním činidle.

Adsorpční kapacita jednotlivých adsorbentů byla stanovena za použití laboratorní aparatury s infračerveným analyzátozem CO₂, který zaznamenával koncentraci CO₂ na výstupu z adsorbentu. Hodnoty koncentrace na výstupu vytvořily průnikovou křivku, ze které bylo následně vypočítáno adsorbované množství CO₂ a vztaženo k navážce adsorbentu. Stanovení probíhalo za teploty 20 °C a atmosférického tlaku, CO₂ byl součástí předem připravené plynné směsi, která obsahovala cca 14 % obj. CO₂ a zbytek tvořil N₂. Průtok plynné směsi přes válcové adsorpční lože o výšce 10 cm a průměru 5 cm byl 3 dm³ . min⁻¹.

4. Výsledky a diskuse

V následujících tabulkách 1 – 3 jsou uvedeny hodnoty sledovaných charakteristik adsorbentů. Tabulka 1 shrnuje vlastnosti adsorbentů bez impregnace. Adsorpční kapacita pro CO₂ stanovená za výše uvedených podmínek nabyla nejvyšší hodnoty v případě molekulového síta Calsit 5A, který je díky své struktuře komerčně využíván při odstraňování CO₂ z plynů [13]. Nejnižší adsorpční kapacita byla dosažena u adsorbentu KC-Trockeperlen H určenému primárně k adsorpci molekul vody mj. pravděpodobně z důvodu nepřítomnosti mikropórů, které při fyzisorpci CO₂ hrají významnou úlohu. V porovnání s Calsitem 5A, který má přesnou krystalickou strukturu a díky obsahu vápníkových iontů také vhodné rozměry mikropórů, je KC-Trockenperlen H jednoduchý, amorfni adsorbent, tvořený náhodnými uskupeními micel polymerního SiO₂. Ionty vápníku ve struktuře Calsitu 5A zároveň představují místo s vysokou intenzitou elektrostatického pole, která vyvolává slabou polarizaci v jinak symetrické molekule CO₂ [14]. Tato interakce mezi polarizovanou molekulou CO₂ a povrchem zeolitu je pravděpodobnou příčinou zjištěné poměrně vysoké adsorpční kapacity u Calsitu 5A za daných podmínek oproti KC-Trockenperlen H. U adsorbentů AP4-50 a Envisorbu B+ byla stanovena nižší adsorpční kapacita pro CO₂, než u Calsitu 5A, ale vyšší než u KC-Trockenperlen H, a to především díky přítomnosti mikropórů.

V tabulce 2 jsou shrnuty charakteristiky impregnovaných adsorbentů z první série testovaných vzorků. S použitím adsorbentu Calsit 5A a dvou typů aminů (MEA a ED) bylo připraveno 6 vzorků. Tyto vzorky se lišily typem a koncentrací použitého impregnačního činidla, takže je možné sledovat vliv typu aminu a jeho obsahu v impregnačním roztoku na obsah navázaného dusíku a změnu relevantních vlastností u zvoleného adsorbentu.

Tabulka 1 Charakteristiky použitých adsorbentů před impregnací

| Adsorbent | Typ | Geometrie | BET povrch [m ² /g] | Objem pórů [ml/g] | Objem mikropórů [ml/g] | Obsah dusíku [% h.] | Adsorpční kapacita pro CO ₂ [mg/g] |
|--------------------|----------------------|-----------|--------------------------------|-------------------|------------------------|---------------------|---|
| Calsit 5A | synt. zeolit | pelety | 289 | 0,25 | 0,12 | 0 | 48 |
| AP4-50 | AU | pelety | 873 | 0,41 | 0,27 | 0,29 | 15 |
| KC-Trockenperlen H | silikagel s aluminou | kuličky | 676 | 0,47 | 0 | 0 | 0 |
| Envisorb B+ | silikagel s AU | kuličky | 499 | 0,82 | 0,04 | 0,001 | 14 |

Obsah navázaného dusíku v obou případech roste v závislosti na rostoucí koncentraci aminu v impregnačním roztoku, ale vzhledem k omezené ploše adsorbentu pravděpodobně existuje kritická (limitní) koncentrace, při jejímž dosažení nebude možné obsah dusíku (množství navázaného aminu) dále efektivně zvyšovat. Tato koncentrace souvisí s hmotnostním poměrem adsorbent: amin, respektive závisí na velikosti plochy, na kterou je možné daný typ aminu navázat. Např. vzorek č. 7 v tabulce 3 byl stejně jako vzorky 4-6 připraven s použitím mikroporézního adsorbentu Calsit, jednalo se však o menší množství adsorbentu než v případě vzorků 4-6, za použití roztoku ED, který byl v hmotnostním poměru k adsorbentu téměř 1 : 1. Výsledný obsah dusíku nepřesáhl hodnoty zjištěné u vzorků připravených z většího množství adsorbentu a s použitím roztoku o nižším poměru adsorbent - amin.

S rostoucím obsahem dusíku, který odpovídá množství navázaného aminu, je možné sledovat zmenšování BET-povrchu a úbytek objemu pórů. V případě, kdy byl za jinak shodných podmínek (stejná náložka adsorbentu, stejná teplota, tlak, doba impregnace) vzorek impregnován MEA, došlo k výraznějšímu zmenšení BET-povrchu a úbytku mikropórů než v případě ED. To je pravděpodobně způsobeno molekulou MEA, která se snáze dostává do vnitřního povrchu – do mikropórů adsorbentu – než molekula ED.

Adsorpční kapacita pro CO₂ (AK) impregnovaného adsorbentu v tabulce 2 byla ve všech případech nižší než u matrice. Tento jev souvisí se zaplňováním mikropórů, které jsou za podmínek experimentu zodpovědné za fyzikální adsorpci CO₂. Zároveň je možné sledovat, že se s nárůstem obsahu dusíku vždy v rámci triády vzorků s MEA a ED adsorpční kapacita zvyšuje. Při zohlednění vlivu těchto dvou charakteristik na adsorpční kapacitu lze konstatovat, že za zde definovaných podmínek je adsorpční kapacita závislá na objemu mikropórů podílejících se na fyzikální adsorpci a na množství navázaného dusíku, tedy na množství vytvořených přístupných míst se zvýšenou afinitou k molekule CO₂.

Místa se zvýšenou afinitou k CO₂, která jsou zároveň této molekule přístupná, se pravděpodobně vytvářejí v oblasti mezopórů. Díky přítomnosti mezopórů lze pozorovat projevy sorpce CO₂, která je tím vyšší, čím větší je počet těchto míst. Vzhledem k teplotní závislosti průběhu chemisorpce je možné očekávat zvýšení sorpční kapacity impregnovaných adsorbentů za vyšších teplot oproti hodnotám uvedeným v tabulce 2 i oproti neimpregnované matrici. Experimenty za vyšších teplot budou předmětem navazující studie.

Následující série vzorků byla připravena tak, aby bylo možné sledovat vliv vybraného aminu na změny charakteristik u různých typů adsorbentů (vzorky 7 až 10) a vliv různých aminů na charakteristiky vybraného adsorbentu (vzorky 10 - 13).

Tabulka 2 Charakteristiky impregnovaných adsorbentů. Vliv typu aminu a hmotnostního poměru adsorbent/amin na charakteristiky mikroporézního adsorbentu Calsit 5A

| Vzorek | Sorbent | Amin | Hm. poměr ads./amin | BET povrch [m ² /g] | Objem pórů [ml/g] | Objem mikropórů [ml/g] | Obsah dusíku [% hm.] | Adsorpční kapacita pro CO ₂ [mg/g] |
|--------------|---------|------|---------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------|---|
| 1) Cal-MEA 1 | Calsit | MEA | 10/1,25 | 191 | 0,20 | 0,065 | 0,67 | 0 |
| 2) Cal-MEA 2 | Calsit | MEA | 10/2,5 | 68 | 0,15 | 0,017 | 0,99 | 0 |
| 3) Cal-MEA 4 | Calsit | MEA | 10/5 | 33 | 0,14 | 0,001 | 1,75 | 5 |
| 4) Cal-ED 1 | Calsit | ED | 10/1 | 254 | 0,24 | 0,09 | 1,53 | 14 |
| 5) Cal-ED 2 | Calsit | ED | 10/2 | 227 | 0,23 | 0,08 | 1,67 | 15 |
| 6) Cal-ED 4 | Calsit | ED | 10/4 | 42 | 0,13 | 0,005 | 2,47 | 17 |

Tabulka 3 Charakteristiky impregnovaných adsorbentů. Vliv druhu impregnační látky a matrice na výsledné charakteristiky adsorbentu

| Vzorek | Sorbent | Impregnační látka | Konc. aminu v roztoku [% hm.] | BET povrch [m ² /g] | Objem pórů [ml/g] | Objem mikropórů [ml/g] | Obsah dusíku [%hm.] | Adsorpční kapacita pro CO ₂ [mg/g] |
|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------|---------------------|---|
| 7) Cal-ED 50% | Calsit 5A | ED | 50 | 236 | 0,23 | 0,08 | 1,49 | 10 |
| 8) Sil-ED 50% | KC-Trockenperlen H | ED | 50 | 296 | 0,37 | 0,001 | 5,30 | 3 |
| 9) Env-ED 50% | Envisorb B+ | ED | 50 | 441 | 0,67 | 0,04 | 7,60 | 11 |
| 10) AP4-50 ED 50% | AP4-50 | ED | 50 | 781 | 0,39 | 0,21 | 7,43 | 67 |
| 11) AP4-50 MEA 50% | AP4-50 | MEA | 50 | 773 | 0,38 | 0,20 | 4,26 | 94 |
| 12) AP4-50 PEI 50% | AP4-50 | PEI | 50 | 1,45 | 0,01 | 0 | 6,52 | 9 |
| 13) AP4-50 DBU 50% | AP4-50 | DBU | 50 | 150 | 0,10 | 0,005 | 3,25 | 41 |

Přehled charakteristik je uveden v tabulce 3. Na základě výše uvedených poznatků byla pro vzorky 7 - 10 zvolena impregnace roztokem ED. Vzhledem k vhodným vlastnostem a vysoké adsorpční kapacitě po impregnaci ED byl pro přípravu vzorků 11 - 13 vybrán adsorbent AP4-50.

V případě vzorků 7 - 10 byl nejvyšší obsah dusíku stanoven u mezoporézního adsorbentu Envisorb B+, tomu však neodpovídala nejvyšší zjištěná AK pro CO₂. Tato skutečnost byla způsobena velmi nestabilní vazbou mezi aminem a povrchem adsorbentu, jak vyplynulo ze sledování vlivu tepelné regenerace na obsah dusíku v adsorbentu, viz tabulka 4. K uvolňování ED z povrchu adsorbentu docházelo pravděpodobně již při adsorpci vlivem proudění plynné směsi přes adsorpční lože. U adsorbentu KC-Trockenperlen H byla i při poměrně vysokém obsahu dusíku zjištěna nejnižší AK pro CO₂, která souvisí se strukturou jeho povrchu (viz výše). Poměrně vysoký obsah navázaného aminu má však vliv na zvýšení adsorpční kapacity oproti neimpregnované matici.

Ze vzorků 10 - 13 vykazoval nejvyšší AK pro CO₂ vzorek 11, který byl impregnován MEA. Ačkoliv vzorek 10 obsahoval více dusíku, dosáhl nižší AK pro CO₂, než vzorek 11. Tento jev lze přiřadit přítomnosti hydroxylových skupin v případě impregnace roztokem MEA, které umožňují reagovat aminoskupinám s CO₂ v poměru 1 : 1, zatímco bez přítomnosti hydroxylových skupin dochází k reakci v molárním poměru 2 : 1 [15].

Vzorek 12 impregnovaný roztokem PEI vykazoval nejnižší AK pro CO₂. Ačkoli vnesením této látky do pevné matrice dojde k vytvoření velkého počtu míst pro chemisorpci CO₂, je také zároveň téměř zcela „blokovan“ vnitřní povrch adsorbentu, jehož struktura

se za podmínek experimentu významně podílí na hodnotě AK pro CO₂ [16].

Desorpční testy byly provedeny u vybraných vzorků uvedených v tabulce 4. Záměrem těchto testů bylo sledovat vliv tepelné regenerace, která probíhala při teplotě 180 °C a atmosférickém tlaku, na AK pro CO₂ při následující adsorpci, a zároveň zjistit, zda se imobilizované aminy neuvolňují z povrchu adsorbentu (viz výše).

Tabulka 4 Vliv tepelné regenerace adsorbentu na stabilitu imobilizovaného aminu

| Vzorek | Obsah N ₂ po impregnaci [% hm.] | Obsah N ₂ po regeneraci [% hm.] | Adsorpční kapacita po regeneraci [mg/g] |
|-----------------|--|--|---|
| Cal-ED 1 | 1,53 | 1,58 | 0 |
| Cal-ED 2* | 1,66 | 1,88 | 4 |
| Cal-ED 4* | 2,47 | 3,09 | 5 |
| Env-ED 50% | 7,61 | 0,26 | 0 |
| AP4-50-ED 50 %* | 6,68 | 6,50 | 12 |

Adsorbenty označené * byly podrobeny dvěma adsorpčně-desorpčním cyklům. Ani jeden z těchto vzorků nedosáhl ve druhém adsorpčním cyklu původní AK pro CO₂, u všech adsorbentů byla adsorpční kapacita pro CO₂ naměřená ve druhém adsorpčním cyklu nižší než u neimpregnované matrice. U adsorbentu AP4-50, který po impregnaci MEA a ED vykazoval vysokou AK pro CO₂ již za laboratorní teploty, byla proto provedena termogravimetrická analýza se zařazením analýzy produktů (CO₂, organické látky),

kteří se ze vzorku postupně uvolňují. Takto je možné určit optimální teplotní režim při regeneraci adsorbentu.

Malé vzorky adsorbentu (cca 5 g) impregnované všemi zde použitými činidly byly syceny po dobu 45 min. čistým CO₂, poté byly připraveny pro TGA. Výsledky této analýzy budou použity jako základ pro navazující studii, která se zaměří na adsorpční testy při vyšších teplotách a desorpční testy provedené s využitím vakua a za přítomnosti vlhkosti. Jednou z příčin vysoké ztráty adsorpční kapacity může být vznik sloučenin, které nejsou pouze za využití tepelné desorpce při dané teplotě regenerovatelné, např. močoviny [17, 18].

5. Závěr

Během experimentů byl sledován především vliv vlastností čtyř různých druhů adsorbentů a čtyř impregnačních činidel na výslednou AK pro CO₂ adsorbentů po impregnaci za definovaných podmínek (geometrie lože, průtok směsi plynů, vstupní koncentrace CO₂, teplota, tlak, vlhkost). Při zohlednění těchto podmínek byly experimentálně identifikovány a na základě literatury potvrzeny některé obecné faktory, které ovlivňují sorpční kapacitu impregnovaných adsorbentů pro CO₂. Jedná se především o volbu adsorpčního materiálu (struktura, typ a rozměr pórů) a druh a koncentraci aminu, respektive poměr aminu v impregnačním roztoku vůči adsorbentu.

Z připravených vzorků vykazoval nejvyšší adsorpční kapacitu při daných podmínkách vzorek AP4 - 50 MEA 50%, uvedený v tabulce 3 jako vzorek č. 11. Již po prvním adsorpčně-desorpčním cyklu však byla jeho AK pro CO₂ nižší než u neimpregnované matrice. Toto snížení AK pro CO₂ nebylo pravděpodobně způsobeno uvolněním funkční složky z povrchu adsorbentu, ale možným vznikem neregenerovatelných sloučenin. Prokázání jejich přítomnosti a nalezení vhodných podmínek pro účinnou regeneraci připravených funkcionalizovaných adsorbentů je stěžejní součástí rozhodování o praktické využitelnosti konkrétního adsorbentu v dané problematice a bude zahrnuto v další, navazující studii.

Poděkování

Práce byla realizována díky finanční podpoře z výzkumného záměru MSM 6046137304.

Literatura

1. Climate Change 2007: Synthesis Report. IPCC, Geneva, Switzerland, s. 104.
2. International Energy Outlook 2010. U.S. Energy Information Administration, Washington, USA, s. 328.
3. Varley J.: IGCC in China: mixed messages. *Modern Power Systems*, 6, červen 2010, s. 24 - 27
4. Abdulally I. a kol.: Alstom's Chemical Looping Combustion Coal Power Technology Development

5. Prototype. 1st International Chemical Looping Conference, Lyon, France, 17. – 19. března 2010
5. Inventys - CO₂ capture for \$15 per tonne. *Carbon Capture Journal*, 22, leden – únor 2011, s. 6 – 7
6. Davidson R. M.: Advanced adsorption processes and technology for carbon dioxide (CO₂) capture in power plants *in* Developments and innovation in carbon dioxide (CO₂) capture and storage technology. Vol. 1: Carbon dioxide (CO₂) capture, transport and industrial applications, Woodhead Publishing, UK 2010, s. 183 – 202
7. Chatti R. a kol.: Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 121, s. 84 – 89
8. Chang F. a kol.: Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas. *Separation and Purification Technology* 2009, 70, s. 87 – 95
9. Gray M. L. a kol.: Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008, 2, s. 3 – 8
10. Sanz R. a kol.: CO₂ adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15. *Applied Surface Science* 2010, 256, s. 5323 – 5328
11. Maroto-Valer M. M. a kol.: CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Processing Technology* 2005, 86, s. 1487 – 1502
12. Kvamsdal, H. M. a kol.: Pilot plant testing of CESAR solvents in Esbjerg. *CCS Conference – Research and Development to Implementation*, London, UK, 24. – 26. května 2011
13. Popis produktu Calsit [online], revize 1.11.2011. Dostupné z: <http://www.slovnaft.sk/sk/obchodni_partneri/vyrobky/vyrobky_slovnaft_vurup/calsit/>
14. Hibbitts C. A., Szanyi J.: Physisorption of CO₂ on non-ice materials relevant to icy satellites. *Icarus* 2007, 191, s. 371 – 380
15. Binti Kamarudin K. S. a kol.: Synthesis and modification of micro and mesoporous materials as CO₂ adsorbents. *Universiti Teknologi Malaysia* 2009
16. Xu X. a kol.: Preparation and characterization of novel CO₂ „molecular basket“ adsorbents based on polymer modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 10, s. 29 – 45
17. Hicks J. C. a kol.: Designing Adsorbents for CO₂ Capture from Flue Gas – Hyperbranched Aminosilicas Capable of Capturing CO₂ Reversibly. *Journal of American Chemical Society* 2008, 130, s. 2902 – 2903
18. Sayari A., Belmabkhout Y.: Stabilization of Amine-Containing CO₂ Adsorbents: Dramatic Effect of Water Vapor. *Journal of American Chemical Society* 2010, 132, s. 6312 - 6314

Summary

Jana Vávrová^{a, b}, Karel Cíahotný^a

^aInstitute of Chemical Technology, Prague

^bNuclear Research Institute Rez

***Preparation and characterization of
adsorbents for CO₂ capture from model gas
mixture***

Adsorption method for CO₂ capture was tested as an alternative to widely used absorption methods. Absorption face up some significant issues: volatility, corrosiveness and degradability of applied solvents that lead to increase in operating costs. These issues can be mitigated by immobilization of amines or another active compound of solvents onto solid surface. This study is focused on preparation and basic characterization of such materials.