

PŘÍPRAVA A TESTOVÁNÍ ADSORBENTŮ PRO SEPARACI OXIDU UHLIČITÉHO ZE SPALIN

Karel Ciahotný^a, Veronika Vrbová^{a,b}, Jana Smutná^{a,b}

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

^bÚJV Řež a. s., Husinec - Řež, Hlavní 130, 250 68 Řež

e-mail: Karel.Ciahotny@vscht.cz

Článek je zaměřen na přípravu speciálních adsorpčních materiálů pro zachyt CO_2 ze spalin a jejich testování v laboratorním měřítku s použitím modelových směsí plynů a různých testovacích metod. Bylo vybráno několik komerčně dostupných adsorpčních materiálů, u kterých byly proměřeny jejich strukturní vlastnosti a adsorpční izotermny pro CO_2 . Na základě získaných výsledků byly některé z testovaných adsorbentů dále chemicky upravovány různými postupy a podrobeny dalšímu testování. Cílem provedených experimentů bylo navrhnout vhodný adsorpční materiál pro pilotní jednotku určenou k odstraňování CO_2 ze spalin elektrárenského bloku spalujícího hnědé uhlí, která je provozována v Elektrárně Pruněřov II.

Klíčová slova: spaliny, oxid uhličitý, adsorpce

Došlo 19. 11. 2014, přijato 8. 12. 2014

1. Úvod

Sorpční procesy jsou v současnosti nejvíce prozkoumanými metodami separace CO_2 ze spalin a různých odpadních plynů. Do skupiny těchto procesů patří fyzikální a chemická adsorpce CO_2 v pracích roztocích různého složení a adsorpce CO_2 v porézní struktuře různých adsorbentů.

2. Sorpční procesy nejvíce používané v technické praxi

Fyzikální adsorpce se uplatňuje především pro separaci CO_2 z plynných směsí s vysokým parciálním tlakem CO_2 a je využívána např. pro vypírání CO_2 z plynu vyrobeného zplyněním uhlí. Nejrozšířenějším adsorpčním procesem je proces Rectisol, který používá jako prací kapalinu podchlazený methanol [1]. Pro zachyt CO_2 ze spalin vznikajících při spalování paliv se vzduchem je vhodné použít proces chemické adsorpce pracující se selektivním adsorpčním roztokem pro zachycování CO_2 na bázi aminů [2]. Díky specifické chemické reakci probíhající mezi CO_2 a aminy je možné aplikovat chemickou adsorpci pro plynnou směs s nižším parciálním tlakem CO_2 . Nejlépe prozkoumanou metodou, se kterou je nejvíce provozních zkušeností v provozním měřítku, je vypírka ethanolaminem (MEA), která je využívána při tzv. gas sweeteningu, kdy jsou ze zemního plynu vypírány nežádoucí kyselé složky včetně CO_2 [3]. Pro zachyt CO_2 ze spalin je aminová technologie v komerčním měřítku aplikována např. v kanadské uhelné elektrárně Boundary Dam (SaskPower). Zde se uplatňuje technologie zachytu CO_2 dodávaná společností Cansolv [4]. Prací roztoky na bázi ethanolaminů jsou těkavé, degradují v prostředí s kyslíkem a dochází ke ztrátě účinné složky pracího roztoku. Vznikající produkty degradace jsou silně korozivní. MEA je proto postupně nahrazován solventy se stericly chráněnými

aminami, terciárními aminy, kombinovanými aminy, solemi aminokyselin nebo amoniakem.

Vhodnou alternativou k adsorpčním procesům z pohledu provozních i celkových nákladů představuje adsorpce. Výhodou adsorpčních procesů je náhrada kapalných médií pevným sorpčním materiálem, takže dochází k eliminaci výše uvedených problémů a může také dojít k úspoře energie v regeneračním kroku díky omezené přítomnosti vody v systému při tepelné desorpce zachyceného CO_2 .

V případě fyzikální adsorpce nedochází ke vzniku specifické chemické vazby mezi adsorbentem (pevná fáze) a adsorptivem (plynná fáze), molekuly plynu jsou vázány na celém povrchu adsorbentu a mohou se průběžně sorbovat ve více vrstvách. Fyzikální adsorpce je s výhodou používána při separaci složek s vysokým parciálním tlakem. Při chemisorpci dochází k vytvoření chemické vazby mezi adsorptivem a specifickým místem – aktivním centrem – na povrchu sorbentu. Adsorpční teplo je v tomto případě vyšší než u fyzisorpce a odpovídá příslušnému reakčnímu teplu. Rychlost chemisorpce se na rozdíl od fyzisorpce zvyšuje s teplotou. Chemisorpci je možné uplatnit při separaci plynných složek s poměrně nízkým parciálním tlakem ve směsi.

3. Adsorpce oxidu uhličitého z plynné fáze

Nízkoteplotní adsorpci CO_2 je rozuměna adsorpce probíhající při teplotách do 200 °C [5]. Nejběžnějšími adsorpčními materiály používanými pro tuto oblast teplot jsou materiály na bázi aktivního uhlí a zeolitů.

Vhodný sorbent pro separaci CO_2 ze spalin by měl být nejen vysoce selektivní pro CO_2 , ale také mít vysokou sorpční kapacitu, být snadno a účinně regenerovatelný, stabilní v podmínkách spalin (atmosférický tlak, teplota spalin na vstupu do adsorbentu 60 – 70 °C, teplota regenerace kolem 120 – 200 °C) a mechanicky odolný (dostatečná pevnost).

Uhlíkaté adsorbenty jsou relativně levné materiály, které mají velký specifický povrch i objem adsorpčních pórů. Pro separaci CO₂ ze spalin jsou však málo selektivní, vazba mezi CO₂ a povrchem uhlíkatého sorbentu je pouze fyzikální. Sorpční kapacita pro CO₂ se s rostoucí teplotou blíží se teplotě spalin po odsíření značně snižuje [5]. Oproti dalším nejčastěji využívaným sorbentům (zeolitům) však mají uhlíkaté adsorbenty nižší afinitu k vodě přítomné ve spalinách (jsou hydrofobní), která se může kompetitivně vázat do porézní struktury materiálu, a jsou snadněji regenerovatelné, protože fyzikální vazba mezi CO₂ a povrchem adsorbentu je slabší než v případě zeolitů [6].

Pro zvýšení adsorpční kapacity a selektivity uhlíkatých sorbentů pro CO₂ jsou vyvíjeny nové materiály, a to následujícími způsoby:

- přípravou granulovaných nebo monolitických materiálů z různých prekurzorů, s velkým měrným povrchem a vhodnou strukturou pórů umožňujících účinnou adsorpci molekul CO₂,
- přípravou strukturně nových materiálů, např. nanotrubiček,
- funkcionalizací povrchu sorbentu vhodnými alkalickými a/nebo hydrofobními látkami zvyšujícími afinitu k CO₂.

Další skupinou adsorbentů používaných k adsorpci CO₂ z plynů jsou zeolity. Zeolity jsou přírodní nebo syntetické materiály na bázi hlinitokřemičitanů s vysoce uspořádanou porézní strukturou, která umožňuje separaci složek ze směsi na základě velikosti molekul [7]. Jejich krystalová mřížka je tvořena tetraedry SiO₄ a AlO₄. Poměr Si/Al určuje vlastnosti zeolitů, s vyšším poměrem roste tepelná stabilita, s nižším poměrem polarita zeolitu. Ve struktuře zeolitu je negativní náboj vyvažován přítomností volných kationtů, nejčastěji Na⁺, K⁺, Ca²⁺ a Mg²⁺, jejichž přítomnost také určuje efektivní rozměry pórů. Tyto kationty představují místo s vysokou intenzitou elektrostatického pole, která vyvolává slabou polarizaci v jinak symetrické molekule CO₂ a zvyšuje tak interakci adsorbent – adsorptiv.

Při adsorpci CO₂ ze spalin na povrchu zeolitů v reálných podmínkách je problematická preferenční sorpce vody přítomné ve spalinách. Voda v přítomnosti CO₂ způsobuje také nevratnou deformaci struktury zeolitu dealuminací, tedy vymýváním iontů hliníku.

Pro zlepšení sorpčních schopností výše uvedených skupin adsorbentů jsou testovány možnosti a způsoby úprav jejich povrchu s cílem zvýšit pracovní sorpční kapacitu pro CO₂ ze směsi plynů za podmínek spalin a snížit náklady na energii potřebnou při desorpci. Funkcionalizace se provádí především sloučeninami, které zvyšují alkalitu povrchu a jejich navázáním na vnitřní povrch adsorbentu vznikají místa specificky reagující s CO₂.

4. Testování adsorbentů v laboratorním měřítku

Pracoviště VŠCHT Praha a ÚJV Řež řeší společně projekt TAČR TA02020205 „Výzkum a vývoj metod a

technologií záchytu CO₂ ze spalin a návrh technického řešení pro podmínky ČR“. Pro volbu vhodných adsorbentů k zachycování CO₂ ze spalin vznikajících při spalování hnědého uhlí v elektrárně Pruněřov II bylo nutné navrhnout vhodné adsorbenty, které byly vybrány na základě výsledků laboratorních testů prováděných s použitím modelových směsí plynů.

4.1. Adsorbenty vybrané k testování

K testování sorpce CO₂ v laboratorních podmínkách s použitím modelových směsí plynů byly nejdříve vybrány následující komerčně dostupné adsorpční materiály.

- Kombinovaný adsorbent *Envisorb B+*, který je tvořený z více než 85 % hm. SiO₂ a z minimálně 10 % hm. aktivním uhlím. Tento adsorpční materiál je dodáván firmou Engelhard Process GmbH ve formě černých kuliček o průměru 2 – 5 mm.
- Molekulové síto 13 X* je syntetický zeolit; jeho složení v bezvodém stavu bylo měřeno metodou rentgenové fluorescence. Na základě výsledků této analýzy je možné odvodit následující složení adsorbentu: Na₂O·0,1 MgO·3SiO₂·3Al₂O₃. Na trh je dodáván firmou Sigma – Aldrich ve formě kuliček o průměru 4 – 8 mm.
- Tamis moleculaires* je syntetické molekulové síto. Složení bezvodého vzorku je: Na₂O·2CaO·7SiO₂·7Al₂O₃. To dodává firma Caldic ve formě světlých extrudovaných válečků o průměru 1,6 mm a délce cca 5 mm.
- Syntetický zeolit *Calsit*, který má v bezvodém stavu složení CaO·Na₂O·2SiO₂·Al₂O₃. Tento sorbent je vyráběn firmou Slovnaft - VURUP ve formě světlých válečků o průměru 3 mm a délce do 10 mm.
- Aktivní uhlí *C 46*, které je dodáváno firmou Silcarbon Aktivkohle; vyrobeno z kokosových skořápek a dodáváno ve formě malých kousků.
- Aktivní uhlí *K 48* je dodáváno stejnou firmou jako aktivní uhlí *C 46*. Jedná se rovněž o kusové aktivní uhlí vyrobené z kokosových skořápek.
- Aktivní saze *Chezacarb* formované do tvaru válečků o průměru cca 4 mm a délce cca 5 – 10 mm. Výrobce tohoto adsorbentu je UNIPETROL RPA Litvínov.

U všech adsorbentů byly na přístroji COULTER SA 3100 proměřeny jejich základní strukturní vlastnosti (BET-povrch, objem adsorpčních pórů). Měření byla prováděna s použitím dusíku při 77 K. Parametry BET povrchu jednotlivých vzorků adsorbentů byly počítány z adsorpční izotermy dusíku pro každý testovaný vzorek v oblasti relativních tlaků N₂ 0,05 – 0,25. Objem adsorpčních pórů každého adsorbentu byl určen z příslušné adsorpční izotermy pro relativní tlak N₂ blízký 1.

Zjištěné strukturní parametry pro všechny vybrané adsorbenty uvádí tab. 1.

Tab. 1 Strukturální parametry testovaných adsorbentů

Adsorbent	Druh	Tvar	BET povrch [m ² ·g ⁻¹]	Objem ads.pórů [ml·g ⁻¹]
Envisorb B+	kombinovaný adsorbent akt. uhlí + silikagel	kuličky	723	0,852
Molekulové sítto 13X	zeolitické mo- lekulové sítto	kuličky	532	0,346
Tamis moleculaires	zeolitické mo- lekulové sítto	válečky	318	0,217
Calsit	zeolitické mo- lekulové sítto	válečky	332	0,214
C 46	aktivní uhlí	kousky	1258	0,589
K 48	aktivní uhlí	kousky	1055	0,501
Chezacarb	aktivní saze	válečky	728	1,190

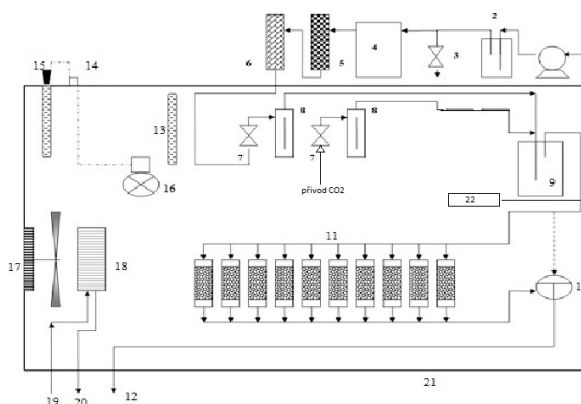
4.2. Měření adsorpčních izoterm pro CO₂

Na všech vzorcích vybraných adsorpčních materiálů byly proměřeny adsorpční izotermy pro CO₂ s použitím modelové směsi plynů CO₂/vzduch o různých koncentracích CO₂. Měření byla prováděna gravimetrickou metodou s použitím průtočné aparatury, která umožňuje současné testování všech vzorků adsorbentů za identických podmínek.

Celá aparatura pro měření sorpce CO₂ z plynů je umístěna v uzavřeném temperovaném boxu, což umožňuje provádět měření adsorpčních izoterm při požadované teplotě. Pro proměřování adsorpčních izoterm CO₂ byla používána směs adsorptivu (CO₂) a inertního plynu (vyčištěný vzduch), která proudila přes adsorbéry naplněné testovanými adsorpčními materiály. Potřebný vzduch byl čerpán membránovým čerpadlem a před měřením byl sušen a čištěn v třístupňovém sušiči. V prvním stupni docházelo k odstraňování vlhkosti vymrazováním v U - trubici, která byla ponořena do směsi ethanolu s pevným oxidem uhličitým; tím docházelo k ochlazení sušeného vzduchu až na -70 °C. Druhý stupeň sušení byl založen na adsorpci vodní páry na silikagelu a posledním stupněm sušení bylo dosušení vzduchu na molekulovém sítě 5 Å, kde se vedle vodní páry odstraní ještě i atmosférický CO₂. Takto upravený vzduch byl smíchán s proudem čistého CO₂ z tlakové lahve. Smícháním obou proudů v určitém poměru byl získán vzduch o požadované koncentraci oxidu uhličitého, který byl veden do adsorbérů s testovanými vzorky.

Koncentrace oxidu uhličitého v plynné směsi byly nastavovány podle údaje přístroje ASEKO, na kterém bylo možné odečíst aktuální koncentrace CO₂ před vstupem plynné směsi do adsorbérů s testovanými adsorpčními materiály. Přírůstky hmotnosti adsorbérů s adsorbenty byly zjišťovány pravidelným vážením všech adsorbérů v určitých časových intervalech. Po ustálení adsorpční rovnováhy ve všech adsorbérech (když se hmotnosti adsorbentů již neměnily) bylo vypočteno sorbované množství oxidu uhličitého pro danou koncentraci v plynné směsi na každém testovaném adsorbentu a dále měření pokračovalo při vyšší koncentraci CO₂ v plynné směsi.

Testování adsorpčních materiálů probíhalo při teplotě 25 °C a byly zvoleny koncentrace 10, 15, 20, 25 a 30 % obj. CO₂ v plynné směsi. Schéma průtočné gravimetrické aparatury je znázorněno na obr. 1.

**Obr. 1** Schéma aparatury pro měření ads. izoterm CO₂

1 - membránové čerpadlo, 2 - láhev na vyrovnávání pulzů, 3 - regulační ventil, 4 - kondenzační sušení, 5 - sušení silikagelem, 6 - sušení molekulovým sítím, 7 - jehlový ventil, 8 - kapilární průtokoměr, 9 - směšovací láhev, 10 - třicestný kohout, 11 - adsorbéry se vzorky, 12 - odtah do digestoře, 13 - kontrolní teploměr, 14 - relé, 15 - teploměr Vertex, 16 - infralampa, 17 - ventilátor, 18 - chladič, 19 - vstup chladicí vody, 20 - výstup chladicí vody, 21 - termostatická skříň, 22 - analyzátor CO₂ Aseko

Výsledky měření adsorpčních izoterm CO₂ na komerčně vyráběných adsorbentech jsou uvedeny v oddíle 5.

4.3. Příprava modifikovaných adsorbentů

Dále byly připraveny vzorky adsorbentů modifikované monoethanolaminem (MEA) a kyselinou dusičnou. K modifikaci byl zvolen uhlíkatý adsorbent Chezacarb, který má velký podíl mezopórů a může proto do svého porézního systému pojmout větší množství MEA. Modifikace povrchu adsorbentu pomocí MEA byla prováděna následujícími postupy:

- ponořením vzorku Chezacarbu do roztoku MEA ve vodě (20% roztok MEA), následnou evakuací nádoby se směsí adsorbentu s impregnačním roztokem (dojde k odstranění plynů sorbovaných v porézní struktuře adsorbentu), odfiltrováním přebytečného impregnačního činidla a vysušením adsorbentu při 65 °C do konstantní hmotnosti,
- oxidací vnitřního povrchu Chezacarbu kyselinou dusičnou (1 : 1 zředěnou dest. vodou) po dobu 1 hod., následnou dekantací přebytečné kyseliny, opakovaným propláchnutím vzorku adsorbentu dest. vodou a následným vysušením při 105 °C do konstantní hmotnosti.

Vzorky připravených adsorbentů byly podrobeny strukturální analýze na přístroji Coulter SA 3100 a dále byl s použitím přístroje Thermo Flash 1112 proveden také jejich elementární rozbor s cílem určení množství

impregnačního činidla dotovaného do porézní struktury adsorbentu v procesu jeho úpravy.

Výsledky strukturální analýzy povrchů modifikovaných adsorbentů uvádí tab. 2, výsledky jejich elementární analýzy pak tab. 3.

Tab. 2 Strukturální vlastnosti modifikovaných adsorbentů

Označení vzorku	BET povrch [m ² .g ⁻¹]	Objem ads. pórů [ml.g ⁻¹]
původní Chezacarb bez impregnace	728	1,190
Chezacarb impregnovaný MEA	467	1,001
Chezacarb modifikovaný HNO ₃	696	1,139

Tab. 3 Elementární analýzy modifikovaných vzorků

Označení vzorku	koncentrace [% hm.]			
	N	C	H	S
původní Chezacarb bez impregnace	0,07	92,75	0,34	0,32
Chezacarb impregnovaný MEA	4,70	75,35	2,92	0,15
Chezacarb modifikovaný HNO ₃	0,66	85,07	0,79	0,18

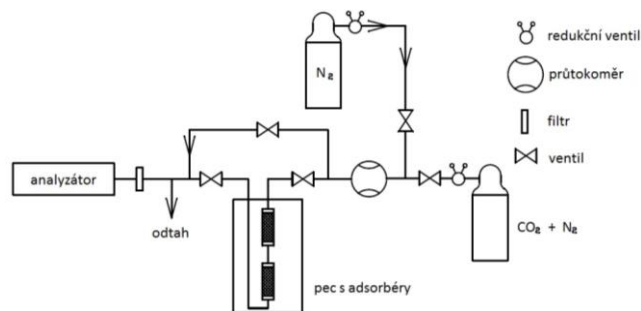
4.4. Testování modifikovaných adsorbentů na přístroji DVS

Vzorky modifikovaných Chezacarbů byly podrobeny měření adsorpčních izoterem na přístroji pro dynamické měření sorpce par a plynů DVS Advantage 2. Jedná se o citlivé adsorpční váhy umožňující kontinuální sledování přírůstku hmotnosti adsorbentu vlivem sorpce adsorptivu, který proudí ve směsi s inertním plynem okolím adsorbentu. Celý přístroj je možné temperovat na teploty 20 – 60 °C a tak je možné sledovat i teplotní závislost adsorpce v tomto teplotním intervalu.

K měření adsorpčních izoterem CO₂ na modifikovaných Chezacarbech byly použity směsi CO₂ s dusíkem připravené v tlakových lahvích. Koncentrace CO₂ v jednotlivých směsích činily 10, 15 a 20 % obj. Všechna měření byla prováděna při teplotě 60 °C. Naměřené výsledky jsou uvedeny v tab. 6 v oddíle 5.

4.5. Měření průnikových křivek pro CO₂ na vybraných adsorbentech

V další fázi laboratorních testů byla sestavena průtočná aparatura pro měření průnikových křivek CO₂ na různých adsorbentech za definovaných podmínek (teplota, průtok plynu). Aparatura je schematicky znázorněna na obr. 2. Aparatura umožňuje měření průnikových křivek pro CO₂ na různých adsorbentech a testování regenerace adsorbentu nasyceného CO₂ za různých teplot při atmosférickém tlaku. Integrací naměřených průnikových křivek je možné vypočítat adsorpční kapacitu sorbentu pro CO₂ za daných podmínek měření.



Obr. 2 Schéma aparatury pro měření průnikových křivek pro CO₂

Systém je tvořen tlakovou lahví s plynou směsí o složení 14 % obj. CO₂ a 86 % obj. N₂, z níž je přes redukční ventil a průtokoměr veden plyn do elektricky vyhřívané pece, ve které jsou umístěny nad sebou dvě nádoby z nerezové oceli. Na hlavu první nádoby, která je naplněna skleněnými kuličkami, přichází plyn o teplotě okolí a průchodem přes vrstvu kuliček dochází k jeho ohřátí na požadovanou teplotu měření. Z paty předehřívací nádoby vystupuje ohřátý plyn a vstupuje na hlavu adsorpční kolony naplněné testovaným adsorbentem. Z adsorpční kolony je plyn veden do infračerveného analyzátoru s online měřením a záznamem koncentrace CO₂. Desorpce CO₂ ze saturovaného adsorbentu se provádí zvýšením teploty, které vede k uvolnění adsorbovaného CO₂ při současném promývání adsorbentu čistým dusíkem.

Na průtočné aparatuře byly testovány adsorbenty na bázi aktivního uhlí AP 4-50 (Chemviron Carbon) modifikované s použitím MEA o různých koncentracích (v rozmezí od 10 do 50 % obj. v methanolu). Postup modifikace byl stejný jako u modifikace Chezacarbu pomocí MEA.

Vlastnosti adsorbentů na bázi akt. uhlí AP 4-50 modifikovaných roztoky MEA v methanolu o různých koncentracích MEA jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Vlastnosti modifikovaných adsorbentů AP 4-50

Název vzorku	Konc. MEA v impregnačním roztoku [% hm.]	BET povrch [m ² .g ⁻¹]	Objem ads. pórů [cm ³ .g ⁻¹]	Obsah dusíku [% hm.]	Obsah MEA [% hm.]
AP-0	0	873	0,41	0	0
AP-1	10	720	0,38	2,03	8,86
AP-2	20	680	0,36	3,64	15,88
AP-3	30	618	0,32	5,9	25,74
AP-4	50	738	0,39	7,74	33,77

Průnikové křivky pro CO₂ naměřené pro jednotlivé testované adsorbenty při teplotě 60 °C jsou uvedeny v oddíle 5.

5. Výsledky a diskuse

Adsorpční izotermy CO₂ při 25 °C změřené s použitím průtočné gravimetrické aparatury a vzduchu jako nosného plynu na komerčně dostupných vzorcích adsorbentů jsou uvedeny v tab. 5.

Tab. 5 Adsorpční izotermy CO₂ při 25 °C pro testované komerčně dostupné adsorbenty

Sorbované množství CO ₂ při teplotě 25 °C [% hm.]						
Koncentrace CO ₂ [%]	Envirosorb B+	Molekulové síto 13X	Tamis moleculaires	Calsit	C 46	K 48
10	0,02	6,00	0,82	0,73	1,45	1,29
15	1,02	7,49	1,25	1,20	2,08	2,30
20	0,43	7,99	0,90	1,21	2,59	2,49
25	0,52	8,30	0,97	1,29	2,90	2,80
30	1,12	9,22	1,51	1,67	3,48	3,73

Z testovaných vzorků komerčně dostupných adsorbentů bylo dosaženo nejvyšších sorpčních kapacit pro CO₂ na molekulovém síte 13X, které je schopno vázat při teplotě 25 °C a koncentraci CO₂ v plynu 15 % obj. (což odpovídá přibližně koncentraci CO₂ ve spalinách z hnědého uhlí) asi 7,5 % CO₂ (vztaženo na hmotnost adsorbentu). Nevýhodou tohoto adsorbentu je však jeho silně hydrofilní charakter a schopnost vázat velmi pevně vodní páru, což vede ke snížení sorpční kapacity pro CO₂. Adsorbenty na bázi aktivního uhlí jsou schopny za srovnatelných podmínek sorbovat asi 2,1 – 2,3 % CO₂ (vztaženo na jejich hmotnost). Tyto adsorbenty však mají nižší afinitu pro vodní páru.

Adsorpční izotermy pro CO₂ zjištěné s použitím přístroje DVS na vzorcích modifikovaných aktivních sazí Chezcarb při teplotě 60 °C jsou uvedeny v tab. 5.

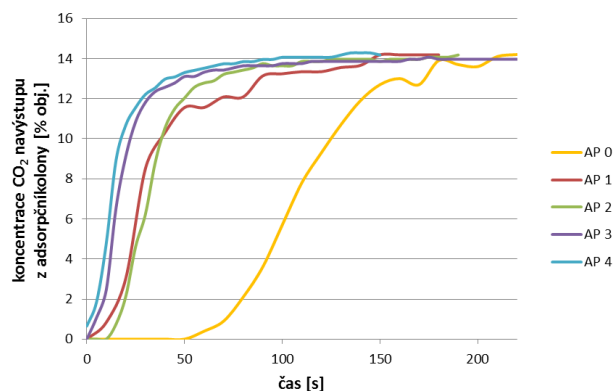
Tab. 6 Adsorpční izotermy CO₂ při 60 °C pro adsorbenty Chezcarb modifikované MEA a HNO₃

Sorbované množství CO ₂ při teplotě 60 °C [% hm.]			
Koncentrace CO ₂ [%]	Chezcarb bez impregnace	Modifikace pomocí MEA	Modifikace pomocí HNO ₃
10	1,20	0,23	0,47
15	1,33	0,32	0,63
20	1,45	0,41	0,78

Zjištěné adsorpční kapacity pro CO₂ jsou v případě Chezcarbu bez modifikace o něco nižší než u vzorků akt. uhlí a činí u neupraveného adsorbentu při koncentraci CO₂ 15 % obj. asi 1,3 % (vztaženo na hmotnost adsorbentu). Je to způsobeno jinou strukturou pórů Chezcarbu ve srovnání s porézni strukturou akt. uhlí, ve které je obsaženo více pórů malých rozměrů, které jsou vhodné pro adsorpci CO₂. Naproti tomu obsahuje Chezcarb ve své porézni struktuře větší podíl mezopórů, které se při adsorpci CO₂ neuplatňují.

Modifikace porézni struktury Chezcarbu nevedla ani v jednom případě ke zvýšení sorpční kapacity pro CO₂, ale naopak k jejímu poklesu, a to jak v případě modifikace pomocí MEA, tak v případě modifikace pomocí HNO₃.

Proto byly připraveny další vzorky impregnovaných adsorbentů na bázi formovaného akt. uhlí AP 4-50. Průnikové křivky pro CO₂ změřené při 60 °C na vzorcích modifikovaných akt. uhlí AP 4-50 s použitím průtočné aparatury jsou znázorněny na obr. 3.

**Obr. 3** Průnikové křivky pro CO₂ na vzorcích modifikovaného akt. uhlí AP 4-50

Výsledky měření průnikových křivek pro CO₂ na vzorcích akt. uhlí AP 4-50 modifikovaných různými obsahy MEA potvrdily, že MEA se při adsorpci CO₂ z plynné fáze ve své původní podobě neuplatňuje a naopak jeho přítomnost v pórech aktivního uhlí snižuje adsorpční kapacitu pro CO₂.

6. Závěr

Práce byla zaměřena na přípravu modifikovaných adsorbentů vhodných k zachytu CO₂ ze spalin a jejich testování v laboratorních podmínkách. Pro testování procesu dynamické sorpce CO₂ z plynných směsí byly použity celkem tři různé laboratorní systémy. První systém umožňoval míchání plynných směsí CO₂/vzduch o různých koncentracích CO₂ a následné použití plynné směsi k současnému testování celého souboru vzorků adsorbentů za stejných podmínek. Jeho nevýhodou je značná pracnost, časová náročnost a omezení teplotního intervalu testování na teplotní interval 20 – 50 °C.

Další testy adsorbentů byly provedeny s použitím adsorpčních vah DVS Advantage 2, kde probíhá testování jednotlivých vzorků adsorbentů postupně po jednom. Tento měřicí systém je ve srovnání s prvním více automatizován, vyžaduje však použití plynných směsí s různými koncentracemi CO₂ připravenými v tlak. lahvích. Teplotní interval pro měření adsorpčních izoterm činí v tomto případě 20 – 60 °C. Získané výsledky ukázaly, že oba systémy poskytují srovnatelné údaje.

Poslední testovací systém měří průnikové křivky CO₂ po průchodu plynné směsi adsorbentem temperovaným na požadovanou teplotu. Adsorpční kapacitu adsorbentu pro CO₂ nelze v tomto případě zjistit přímo, je však možné ji vypočítat integrací příslušné průnikové křivky. Pro získání správných údajů je nutné přesné nastavení průtoku plynné směsi adsorbentem, což bylo zajištěno pomocí elektronického regulátoru průtoku plynu. Tvar změřených průnikových křivek umožňuje odhadnout také rychlost sorpce CO₂ v jednotlivých fázích adsorpčního procesu. Tento systém na rozdíl od prvních dvou umožňuje provádět měření v daleko širším intervalu teplot od laboratorní teploty až po teplotu cca 600 °C. Pro klasickou nízkoteplotní sorpci CO₂ však mají význam pouze teploty pohybující se v intervalu do cca 200 °C.

Z testovaných komerčně dostupných adsorbentů byla při 25 °C zjištěna nejvyšší sorpční kapacita pro CO₂ u molekulového síta 13X (asi 7,5 % při koncentraci CO₂ v plynu 15 % obj.). Nevýhodou použití tohoto adsorbentu je současná kompetitivní sorpce vodní páry, která vede k poklesu sorpční kapacity pro CO₂. Adsorbenty na bázi akt. uhlí vykazují za srovnatelných podmínek sorpční kapacitu pro CO₂ v rozmezí od 2,1 do 2,3 %, mají však nižší afinitu pro vodní páru.

Modifikace porézní struktury uhlíkatých adsorbentů pomocí MEA a HNO₃ nevedla ani v jednom případě ke zvýšení sorpční kapacity modifikovaných adsorbentů pro CO₂. Naopak přítomnost MEA v porézní struktuře adsorbentu vedla k poklesu sorpční kapacity adsorbentu pro CO₂ a to úměrně obsahu MEA v pórech adsorbentu.

Následně provedená literární rešerše ukázala, že MEA i ostatní látky na bázi org. aminů jsou v normální podobě pro sorpci CO₂ neaktivní. Příslušné aktivity je dosaženo teprve jejich deprotonizací. Proto budou v další fázi řešení dané problematiky připraveny vzorky modifikovaných adsorbentů obsahující deprotonizovanou formu MEA, které budou následně testovány za použití stejných testovacích metod.

Poděkování

Práce byla realizována jako součást řešení projektu TAČR TA02020205 „Výzkum a vývoj metod a technologií zachytu CO₂ ze spalin a návrh technického řešení pro podmínky ČR“. Autoři článku děkují TAČR za finanční prostředky poskytnuté k řešení tohoto projektu.

Literatura

1. Wei H. Ch., Shu M.Ch, Chen I. H.: Carbon dioxide capture by single droplet using Selexol, Rectisol and water as absorbents: A theoretical approach; *Applied Energy*, 111 (2013), 731–741
2. Munder B., Grob S., Fritz P.M.: Selection of Wash Systems for Sour Gas Removal; 4th International Freiberg Conference on IGCC & Xtl Technologies, May 2010
3. Rivas O. R., Prausnitz J. M.: Sweetening of Sour Natural Gases by Mixed-Solvent Absorption: Solubilities of Ethane, Carbon Dioxide, and Hydrogen Sulfide in Mixtures of Physical and Chemical Solvents; *AIChE Journal* 25 (1979), 6, 975-984
4. Stéphenne K.: Start-Up of World's First Commercial Post-Combustion Coal Fired CCS Project: Contribution of Shell Cansolv to SaskPower Boundary Dam ICCS Project; *Energy Procedia*, 2013, published online at www.sciencedirect.com
5. Wang Q. a kol.: CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011), 42-55
6. Bathen D., Breitbach M.: *Adsorptionstechnik*. Springer, Germany, 2001, 341 s.
7. Čejka J., Žilková N.: Syntéza a struktura zeolitů, *Chem. Listy* 94, (2000), 278-287

Summary

Karel Ciahotný^a, Veronika Vrbová^{a,b}, Jana Smutná^{a,b},
^a*Institute of Chemical Technology Prague*
^b*ÚJV Řež*

Preparation and testing of adsorbents for carbon dioxide separating from flue gas

The article is focused on the preparation of special adsorption materials for CO₂ removal from flue gases and their testing in a laboratory scale, using model gas mixtures and various methods of testing. A few commercially available adsorbents have been selected and their structural properties and adsorption isotherms for CO₂ were measured. On the basis of the results obtained were some of tested adsorbents consequently chemically modified using different procedures and following used to further testing. The aim of the experiments was to design a suitable adsorption material for the pilot unit for the removal of CO₂ from flue gas produced in electricity block burning brown coal, which is operated in a power plant station Prunéřov II.