

# Porovnání hodnot zachytu CO<sub>2</sub> ve fluidním režimu a v reaktoru s pevným ložem na hydrotalcitech

Barbora Miklová, Marek Staf, Veronika Vrbová

Kontakt: miklovab@vscht.cz

## Souhrn

Pro zachyt oxidu uhličitého ze spalín se vyvíjejí různé technologie, fungující na rozdílných principech. V poslední době se stále více testují vlastnosti uměle připravených sorbentů na bázi hydrotalcitových sloučenin (HTS) pro adsorpční zachyt CO<sub>2</sub>. Tato práce se zabývala právě adsorpčním zachytem pro nasazení v technologii post-combustion. Na základě publikovaných studií byly připraveny vlastní sorbenty na bázi hydrotalcitů. Syntetizovány byly HTS neimpregnované i impregnované uhličitánem draselným. Impregnace se provádí pro zvýšení bazicity sorbentů a tím navýšení jejich sorpčních vlastností pro zachyt CO<sub>2</sub>. Měření sorpčních kapacit HTS bylo provedeno ve dvou typech reaktoru: fluidním a s pevným ložem. Oba systémy byly koncepčně inspirovány karbonátovou smyčkou. V průběhu měření byly porovnávány změny ve struktuře sorbentů a byla sledována stabilita HTS v jednotlivých cyklech kalcinace/karbonatace pro oba typy reaktorů. Na základě provedených testů bylo zjištěno, že zachyt CO<sub>2</sub>, ačkoli nedosahuje vysokých hodnot, je stabilní v průběhu cyklicky se opakujících kalcinací a karbonatací.

**Klíčová slova:** zachyt CO<sub>2</sub>, fluidní režim, impregnace, hydrotalcit

## Úvod

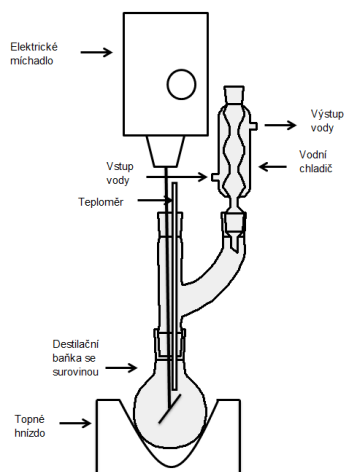
V závislosti na zvyšující se koncentraci oxidu uhličitého v atmosféře, který se považuje za hlavního přispěvatele ke klimatickým změnám, je nezbytné zpomalit nárůst antropogenních emisí tohoto plynu. Snižování CO<sub>2</sub> by mělo být v první řadě zaměřeno na velké zdroje emisí, jako jsou uhelné elektrárny. Technologie pro separaci CO<sub>2</sub> z plynu je známa od 70. let, jedná se o vypírání CO<sub>2</sub> v aminovém roztoku. Tento systém ale nebyl vytvořen za účelem odstraňování těchto nežádoucích emisí mající vliv na skleníkový efekt, nýbrž jako systém čištění zemního plynu, posléze potenciální ekonomický zdroj CO<sub>2</sub> aj. Avšak v dnešní době se stále více zaměřuje na použití pevných sorbentů, protože použití aminové vypírky je energeticky náročný proces<sup>1, 2</sup>.

Adsorpční procesy používající pevných sorbentů se řadí mezi technologie post-combustion, tedy separaci CO<sub>2</sub> ze spalín. Velká výhoda této technologie je v tzv. retrofitu neboli dodatečné montáži do již stojících zařízení, především uhelných elektráren. Na základě výše uvedených poznatků se v posledních letech započalo s vývojem a hledáním nových pevných sorbentů, které by poskytovaly lepší výkon za přijatelnějších finančních nákladů. Pro představu, jsou testovány materiály jako: aktivované uhlíkaté materiály, zeolity, sorbenty na bázi CaO nebo MgO, modifikované oxidy kovů nebo hydrotalcitové sloučeniny. Vhodnost pevných sorbentů je posuzována z hlediska různých vlastností, např.: selektivita, schopnost regenerace, rovnovážná adsorpční kapacita, stálost při multicyklickém testování nebo kinetika adsorpce/desorpc<sup>3, 4</sup>.

Hydrotalcitové sloučeniny (HTS), na které je tato práce zaměřena, splňují celkem uspokojivě většinu jmenovaných kritérií, nicméně dosahují nižších hodnot rovnovážné kapacity než ostatní sorbenty (typicky <1,0 mmol·g<sup>-1</sup>). Obecně jsou HTS známy také jako aniontové jíly nebo vrstevnaté hydroxidy. Jsou složeny z pozitivně nabitých vrstev brucitu, podobné Mg(OH)<sub>2</sub>, s trojmocným kationtem nahrazujícím dvojmocný ve vrcholech oktaedrického uspořádání. Přebytek kladného náboje je vyrovnáván anionty a molekulami krystalové vody vmezežené do prostoru mezi jednotlivými vrstvami. Jejich obecný vzorec se uvádí následovně:  $[M_{(II)1-x}M_{(III)x}(OH)_2]^{n+} A_x^{n-} \cdot yH_2O$ , kde  $M_{(II)} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$  atd.,  $M_{(III)} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$  atd.,  $A^{n-} = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, OH^-$ , x je obvykle v rozsahu od 0,17 do 0,33<sup>1, 5</sup>.

## Experimentální část

Hydrotalcitové sloučeniny připravené pro testování v aparatuře s fluidním režimem byly připraveny stejnou cestou, která byla již popsána v předešlé publikaci <sup>6</sup>. Pro přiblížení postupu bylo vycházeno ze studie publikované autory Yang a Kim <sup>7</sup>. Jednalo se o vysokou supersaturační metodu přípravy sorbentů, kdy získaný produkt má poskytovat vyšší hodnoty zachytu CO<sub>2</sub> než druhý v literatuře popsáný postup, který je možno použít k výrobě, a to nízká supersaturační metoda. Impregnace nově připraveného sorbentu probíhala opět shodně, jako v předešlé práci, tedy uhličitánem draselným tak, aby bylo dosaženo 20 % hm. K. Impregnace materiálu se provádí pro zvýšení jeho bazicity a tím navýšení sorpční kapacity v jednotlivých cyklech karbonatace. K výrobě hydrotalcitových sorbentů byly použity chemikálie o složení Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> k impregnaci. Tyto chemikálie byly míchány po dobu 18 hodin při teplotě 65 °C v aparatuře znázorněné na obr. 1.



**Obr. 1.: Aparatura pro výrobu hydrotalcitových sorbentů.**

### Charakterizace hydrotalcitových sloučenin

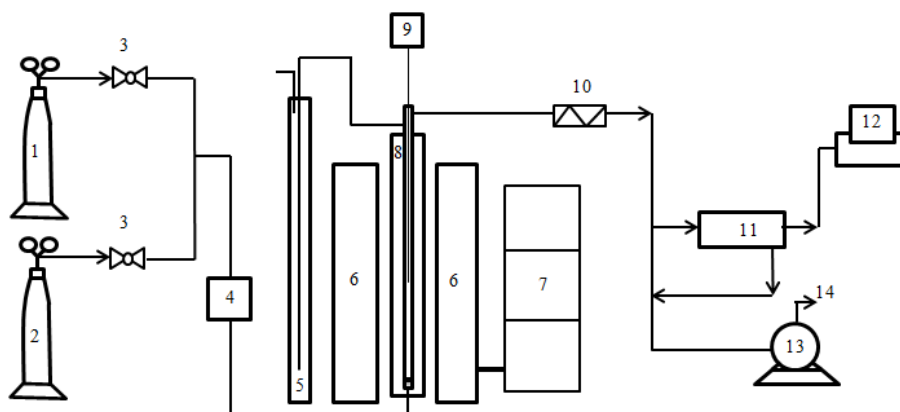
U všech připravených a v této práci testovaných hydrotalcitových sloučenin byl stanoven specifický povrch a distribuce velikosti pórů. K tomuto účelu byl použit analyzátor Coulter SA 3100 jenž je univerzálním analyzátozem právě pro měření BET povrchu a charakterizaci pórů pevných materiálů. Analyzátor je vybaven integrovaným odplyněním a vakuovou pumpou, a během měření provádí kontinuální záznam tlaku nasycení. Přístroj pracuje s minimálním objemem a malými navážkami, což zajistí zrychlení analýzy a vyšší citlivost. Před měřením je vzorek odplyněn při teplotě 150 °C v časovém rozmezí cca 2 až 4 hodiny. Analýza povrchu materiálu je testována adsorpcí dusíku při 77 K, kdy doba analýzy je závislá na povrchu vzorku <sup>8</sup>.

### Měření sorpčních vlastností HTS

Po finální úpravě materiálu bylo přistoupeno k testování sorpčních kapacit sorbentů. Průběh měření v aparatuře s pevným ložem, jakož i její schéma je popsáno v již zmiňované dřívější publikaci <sup>6</sup>. Proto je popsán průběh měření pouze pro fluidní aparaturu. Blokové schéma této aparatury je znázorněno obr. 2. V reaktoru byla měřena velikost částic do velikosti 0,5 mm za atmosférického tlaku a průtoku plynu 1,0 dm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. Měření probíhalo v křemenném reaktoru, jehož provedení lze zjednodušeně popsat termínem „trubka v trubce“. Vzorek se nadávkuje do vnitřní části reaktoru a proud plynu poté vstupuje přes fritu umístěnou na konci vnitřního tubusu. Testování jednoho cyklu kalcinace/karbonatace ve fluidním reaktoru probíhalo následovně. Plyn z tlakové lahve, jehož průtok byl kontrolován digitálním průtokoměrem s elektromagnetickým regulátorem Bronkhorst EL-FLOW Select, vstupoval přes fritu dnem reaktoru do vrstvy vzorku. Tato vrstva byla proudem plynu uvedena do vzhledu. Teplota ve vnitřním reaktoru byla kontinuálně měřena termočlánkem Ni-CrNi a byla zaznamenávána pomocí teploměru s dataloggerem Greisinger GMH 3250. Po průchodu reaktorem byl plyn veden přes spirálový chladič do infračerveného (IČ) analyzátoru ASEKO AIR LF. Data z analyzátoru byla kontinuálně zaznamenávána v intervalu 5 sekund a exportována do PC. Proud plynu byl před vstupem do analyzátoru rozdělen, protože pro správnou funkčnost IČ spektrometru je zapotřebí průtok plynu 0,8 –

$1,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , který je zajišťován jeho vnitřní integrovanou pumpou. Po průchodu analyzátozem byl plyn opět sveden dohromady a vystupoval přes bubnový plynoměr z aparatury do digestoře.

Kalcinace byla prováděna v atmosféře dusíku při teplotě  $500^\circ\text{C}$ , kdy teplotní rampa a i cílová teplota byly nastaveny pro každou ze tří zón pece tak, aby bylo dosaženo požadované hodnoty. Po každém cyklu kalcinace byla naměřena hodnota nulové linie desorpce a adsorpce, kdy plyn procházel obtokem přímo do analyzátoru. Tyto naměřené hodnoty byly posléze při vyhodnocování dat odečteny od surových hodnot obsahu  $\text{CO}_2$ . Poté se pokračovalo v měření karbonatace. Karbonatační krok probíhal vždy za izotermních podmínek při teplotě  $400^\circ\text{C}$  v atmosféře simulující odsířené spaliny a obsahující  $\text{CO}_2$  (13,58 mol. %),  $\text{O}_2$  (6,22 mol. %) v dusíku. V jednotlivých zónách pece byly opět nastaveny takové hodnoty, aby došlo k udržení požadované teploty. V aparatuře dochází k přenosovému zpoždění způsobenému dobou mezi otevřením vstupního ventilu směsi a okamžikem, kdy IČ analyzátor zaznamená koncentraci  $\text{CO}_2$  v této směsi. Z tohoto důvodu bylo nezbytné naměřit tzv. mrtvý objem aparatury provedením slepého pokusu. Naměřená křivka byla pak odečtena od množství zdánlivě sorbovaného  $\text{CO}_2$ .



**Obr. 2.: Schéma fluidní aparatury.**

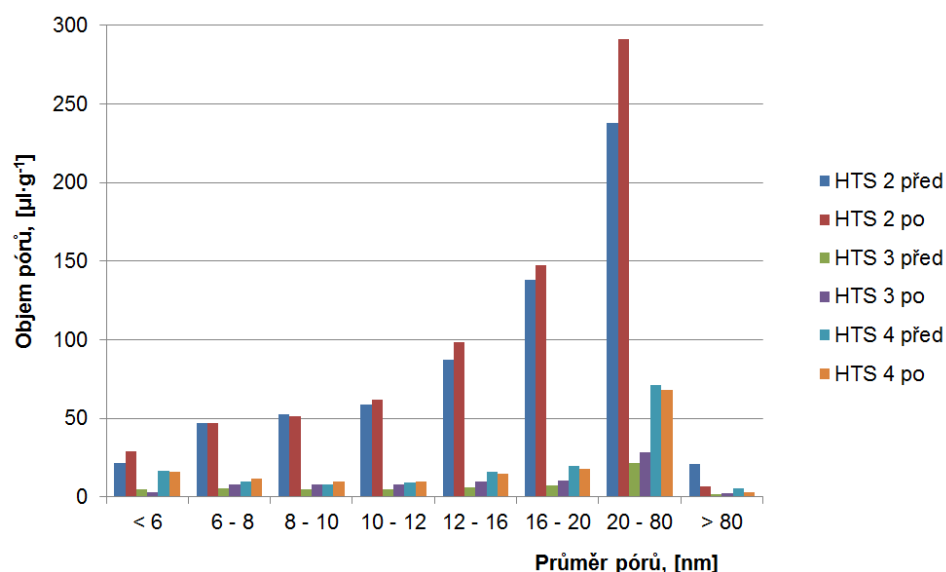
1, 2 – tlakové lahve s plyny, 3 – kulový ventil, 4 – digitální hmotnostní průtokoměr s elektromagnetickým regulátorem, 5 – manostat, 6 – vertikální třízónová pec, 7 – digitální regulátor pece, 8 – křemenný fluidní reaktor, 9 – teploměr, 10 – spirálový chladič, 11 – infračervený analyzátor, 12 – PC, 13 – bubnový plynoměr, 14 – výstup plynu z aparatury

## Výsledky a diskuze

### Porozita hydrotalcitových sloučenin

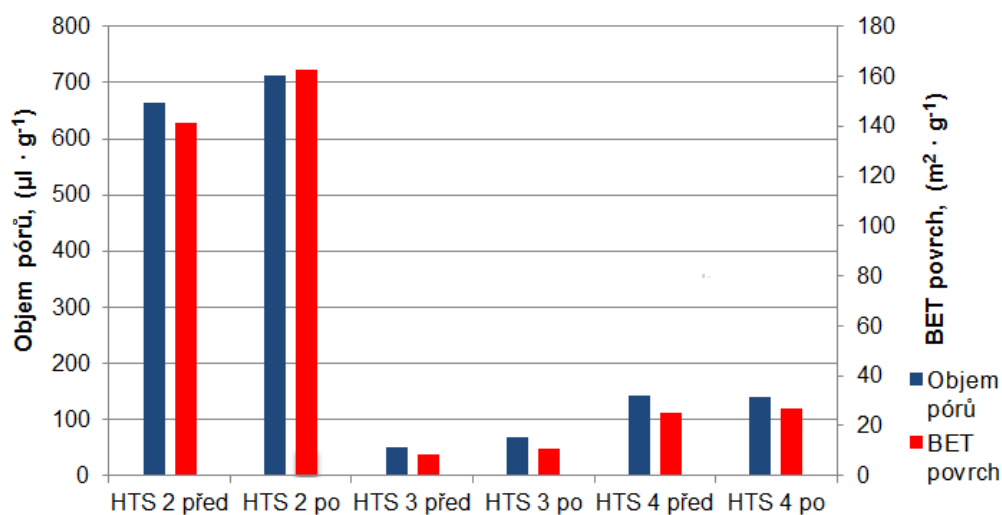
Porovnání distribuce pórů pro jednotlivé HTS je znázorněno v grafu č. 3. Stanovení objemu pórů v závislosti na jejich průměru bylo provedeno pro HTS před měřením ("HTS před") a pro hydrotalcitové sloučeniny po skončení experimentu ("HTS po"). Z toho porovnání je patrné, že v průběhu měření nedocházelo k sintraci materiálu či jeho strukturálním změnám.

Při porovnání objemu pórů u vzorku HTS 4 před a po cyklických sorpčních testech je patrný určitý rozdíl oproti ostatním vzorkům. Ve srovnání s dřívějšími sorpčními testy (HTS 2, HTS 3) došlo nyní k mírnému snížení objemu pórů prakticky ve všech měřených intervalech jejich průměru. Tato diskrepance byla pravděpodobně způsobena vyšší rychlostí ohřevu ve fluidním reaktoru oproti aparatuře s pevným ložem. U HTS však nemá zrychlení vzestupu teploty při desorpci tak destruktivní vliv na kapacitu, jako je tomu v případě paralelně studovaných vápenců.



**Obr. 3.: Porovnání objemu pórů na průměru pórů.**

Graf č. 4 zobrazuje porovnání mezi BET povrchem a celkovým objemem pórů jednotlivých HTS opět pro vzorky před testováním a po ukončení experimentu. Při porovnání hodnot neimpregnovaného hydrotalcitu, označeného HTS 2, s impregnovanými hydrotalcitovými sloučeninami, označených HTS 3 a HTS 4, vyplývá, že nejvyšších hodnot BET povrchu i celkového objemu pórů dosahuje HTS 2. Tento jev je dán impregnačním procesem, kdy dojde k zanesení pórů uhličitánem draselným a tím snížení jeho povrchu a objemu pórů. Literaturou doporučovaná mokrá impregnace s použitím velmi malých objemů impregnačních roztoků je manuální postup, při kterém výsledek závisí na řadě obtížně identicky reprodukovatelných podmínek (míchání vysoce zahuštěné suspenze, rovnoměrné rozložení teplot atd.). Vyšší hodnoty BET povrchu i objemu pórů u HTS 4 oproti HTS 3 lze tedy přisoudit právě provedení impregnačního procesu.

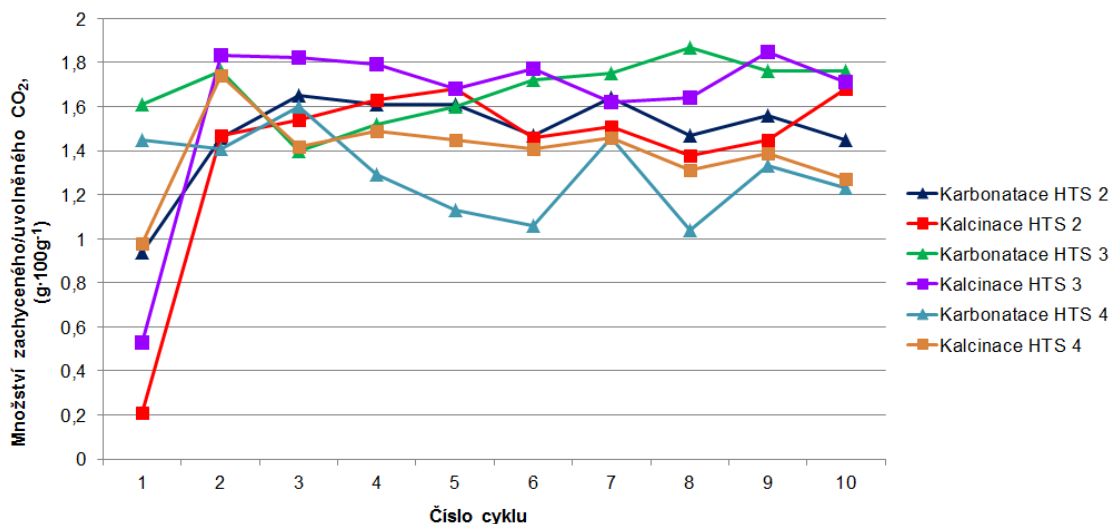


**Obr. 4.: Závislost objemu pórů na BET povrchu pro testované HTS.**

### Stanovení sorpčních vlastností hydrotalcitových sloučenin

Měření sorpčních kapacit HTS probíhalo ve dvou různých aparaturách a to v systému s reaktorem s pevným ložem a poté ve fluidním režimu. Testování karbonatace/kalcinace HTS probíhalo pro každou aparaturu v 10 cyklech. Pro testování v aparatuře s pevným ložem byly připraveny dva typy hydrotalcitových sloučenin neimpregnovaný (HTS 2) a impregnovaný uhličitánem draselným (HTS 3). HTS byl impregnován pro zvýšení jeho sorpčních vlastností a tím zlepšení zachytu  $\text{CO}_2$ . Při testování hydrotalcitů v aparatuře s pevným ložem bylo dosaženo vyšších hodnot zachytu  $\text{CO}_2$  pro impregnovaný HTS v průměru o  $0,19 \text{ g } \text{CO}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ . Na základě těchto výsledků bylo přistoupeno k testování pouze

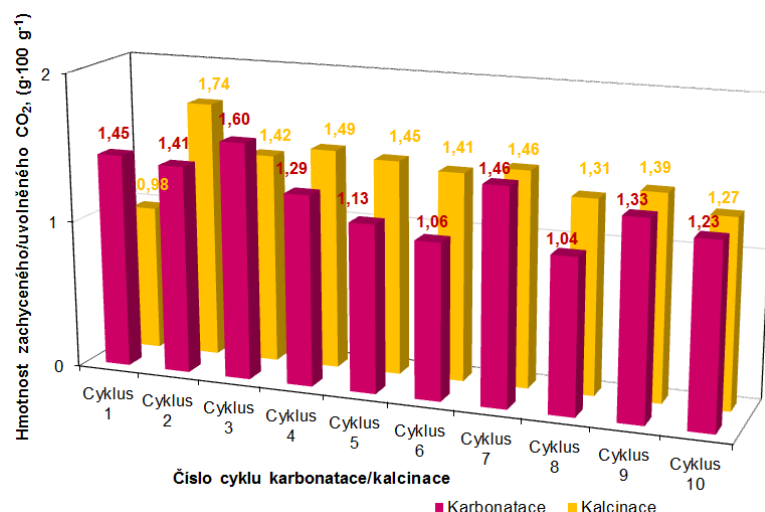
impregnovaného HTS v aparatuře s fluidním reaktorem, která se více přibližuje reálným podmínkám separace  $\text{CO}_2$ . Výsledky z těchto měření jsou uvedeny v obr. 5. Z porovnání se dá konstatovat, že hodnoty zachytu  $\text{CO}_2$  jsou pro HTS 4 testovaný ve fluidním režimu nižší než pro ostatní testované HTS. Nicméně tento rozdíl není nijak markantní pro impregnovaný HTS 3 je tento rozdíl v průměru  $0,38 \text{ g CO}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  a pro HTS 2 je průměrná hodnota zachytu o  $0,19 \text{ g CO}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  nižší. Nižších hodnot zachytu bylo s vysokou pravděpodobností dosaženo v důsledku rychlejšího ohřevu při kalcinaci.



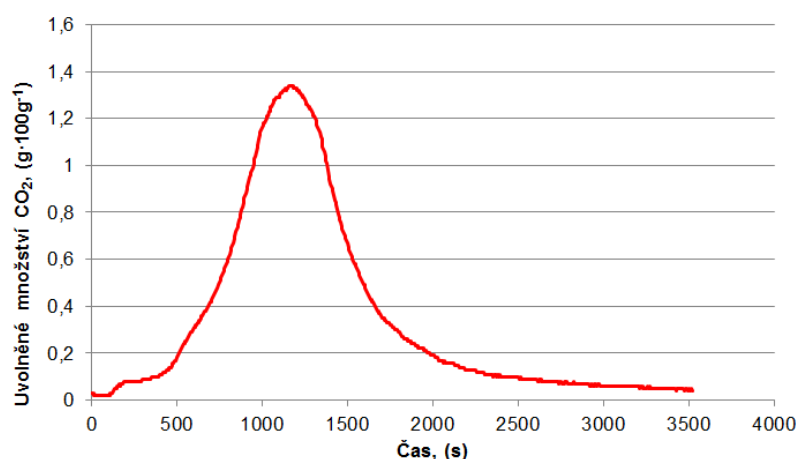
**Obr. 5.: Porovnání jednotlivých měření HTS.**

U hydrotalcitových sloučenin dochází ke dvěma druhům adsorpce a to chemisorpci i fyzisorpci<sup>9</sup>. A právě pokud nastane změna minimálně jedné z fyzikálních podmínek, což jsou teplota, tlak nebo průtok, vede to ke snížení sorbovaného množství  $\text{CO}_2$ . Jak uvádí např. Oliveira, ideální teplota pro adsorpci oxidu uhličitého na HTS je  $403 \text{ }^\circ\text{C}$  a teploty pod i nad optimem způsobují snížení hodnoty zachytu<sup>10</sup>.

Obr. 6 znázorňuje hodnoty zachytu a množství uvolněného  $\text{CO}_2$  během karbonatace/kalcinace pro HTS 4 ve fluidním režimu. Hodnoty adsorpce jsou relativně stabilní, na čemž se podílí reversibilní chemisorpce. Nicméně zde dochází k malým propadům sorpční kapacity, což je způsobeno nevratným chemisorpčním procesem. Tento jev byl popsán např. ve studii publikované vědci Halabi, de Croon a další<sup>11</sup>. Jak je z výsledků měření patrné množství uvolněného  $\text{CO}_2$  je vyšší než jsou hodnoty zachyceného oxidu uhličitého v jednotlivých cyklech. Vyhodnocením experimentu bylo zjištěno, že při desorpci dochází k rychlému uvolnění  $\text{CO}_2$  v prvních zhruba 20 min a dále se desorpce zpomalí, viz obr. 7. To naznačuje, že větší část  $\text{CO}_2$  se zachytí fyzikální sorpcí na povrchu materiálu, z něhož se pak následně snadněji desorbuje. Celková desorpce je ukončena zhruba za 40 až 60 min. V tomto pomalejším kroku desorpce dochází k uvolňování  $\text{CO}_2$  vázaného vratným chemisorpčním procesem z jednotlivých vrstev sorbentu.



**Obr. 6.: Výsledky měření zachyceného/uvolněného CO<sub>2</sub> ve fluidním režimu.**



**Obr. 7.: Průběh uvolnění CO<sub>2</sub> při kalcinaci.**

## Závěr

Laboratorně připravené hydrotalcity byly měřeny v 10 cyklech kalcinace/karbonatace za účelem zjištění jejich stability a sorpčních vlastností. Testování probíhalo ve dvou aparaturách, a to v aparatuře s pevným ložem a v aparatuře s fluidním reaktorem. Zkoumány byly HTS impregnované uhličitánem draselným a neimpregnovaný hydrotalcit. V aparatuře s pevným ložem byl testován neimpregnovaný vzorek HTS 2 a impregnovaný vzorek HTS 3. Průměrná sorpční kapacita HTS 2 byla stanovena na  $1,49 \text{ g CO}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$  a pro HTS 3 mírně vyšší  $1,68 \text{ g CO}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$ . V aparatuře s fluidním reaktorem byl testován impregnovaný HTS 4 jehož průměrná hodnota záchytu činila  $1,30 \text{ g CO}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$ . Hydrotalcit ve fluidním režimu v porovnání s pevným ložem dosahoval nižších hodnot záchytu oxidu uhličitého, v průměru o  $0,28 \text{ g CO}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$ . I když nedochází k vysokým hodnotám záchytu CO<sub>2</sub> na hydrotalcitových sorbentech lze konstatovat, že jsou stabilní v průběhu jednotlivých cyklů kalcinace/karbonatace. Další výhodou těchto materiálů je, že nepotřebují extrémně vysoké teploty pro regeneraci (pouze 500 °C), navíc jejich regenerace je velmi rychlá. Z těchto experimentů lze konstatovat, že hydrotalcitové sloučeniny by mohly být použitelné v procesu odstraňování CO<sub>2</sub> i v průmyslovém měřítku. Dalším přínosem těchto sorbentů je dobrá kinetika sorpce, která může být výhodná při rychlé cirkulaci materiálu v aparátech s cirkulujícím fluidním ložem. Ve srovnání např. s aplikací vápenců pro stejné účely však stále zůstává vyšší pořizovací cena. Aby bylo možné seriózně bilancovat přínos vyšší provozní životnosti HTS vůči vyšším pořizovacím nákladům a tyto parametry porovnat s jinými sorbenty, bylo by nutné realizovat dlouhodobé testy na poloprovodní jednotce. Tento bod představuje zároveň plán autorského kolektivu na navazující výzkum.

## Poděkování

Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska, č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015.

## Použitá literatura

1. Choi, S., Drese, Jeffrey H. and Jones, Christopher W. (2009), Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem*, 2: 796–854. DOI:10.1002/cssc.200900036
2. Rao, A., B.; Rubin, E., S. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36 (20), 4467–4475. DOI: 10.1021/es0158861.
3. Samanta, A.; Zao, A.; Shimizu, G. K. H.; Sarkar, P.; Gupta, R. Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (4), 1438. DOI: 10.1021/ie200686q
4. Bhatta, L. K. G.; et al. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO<sub>2</sub> capture: a review. *Journal of Cleaner Production* **2015**, 103, 171.
5. Yong, Z.; Rodrigues, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* **2001**, 43 (2002), 1865.
6. Miklová, B.; Staf, M.; Vrbová, V.; Jílková, L. Záchyt CO<sub>2</sub> na hydrotalcitech za vysokých teplot. *Waste Forum* 2016, 2016 (5), 295–305., ISSN: 1804-0195.
7. Yang, J.; Kim, J. Hydrotalcites for adsorption of CO<sub>2</sub> at high temperature. *Korean J. Chem. Eng.* 23 (1), 77 (**2006**)
8. Coulter. <http://www.cyto.purdue.edu/cdroms/cyto2/6/coulter/ss000100.htm> (staženo 5. 10. 2016).
9. Hutson, N.D. & Attwood, B.C. Adsorption (2008) 14: 781. doi:10.1007/s10450-007-9085-6.
10. Oliveira, E. L. G.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. CO<sub>2</sub> sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Separation and Purification Technology* 62, 137 (**2008**).
11. Halabi, M. H.; de Croon, M. H. J. M.; van der Schaaf, J.; Cobden, P. D.; Schouten, J. C. High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO<sub>2</sub> capture in H<sub>2</sub> production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (5), 4516–4525.