

Vysokoteplotní sorpce CO₂ na laboratorně připraveném CaO

Vít Šrámek, Marek Staf, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší

Tel.: +420 220 444 458, e-mail: sramek.vitek@seznam.cz

Souhrn

Oxid uhličitý je v současnosti považován za dominantní složku skleníkových plynů. Snižování jeho emisí se postupně stává stále významnějším závazkem, který otevírá prostor pro výzkum vhodných technologií. Jednou z cest jsou tzv. CCS technologie, které mimo jiné zahrnují i zachyt CO₂ ze spalín (post-combustion proces) realizovatelný například na stávajících energetických zdrojích. Na VŠCHT Praha v současnosti probíhá výzkum vysokoteplotní karbonátové smyčky. Jejím principem je reverzibilní heterogenní reakce CO₂ s CaO za tvorby CaCO₃. K desorpci CO₂ dochází následným zvýšením teploty nad mez termické stability uhličitanu. Předností této technologie je možnost provádět výše zmíněnou reakci cyklicky a ušetřit tak spotřebu sorbentu. S tím je však zároveň spojen největší problém technologie, kterým je postupné snižování kapacity sorbentu s narůstajícím počtem cyklů. Kapacita sorbentu je ovlivněna především strukturálními změnami (sintrací) sorbentu. Jedním z možných řešení je nasazení reaktivace pomocí vodní páry nebo vytvoření vysoce porézní vrstvy sorbentu na inertním materiálu. Tato práce navazuje na předchozí výzkum sorpční kapacity přírodních vápenců z území ČR. Zkoumá kapacitu laboratorně připraveného CaO naneseného na křemenné vatě v průběhu cyklů bez použití reaktivace vodní parou a cyklů s použitím vodní páry k reaktivaci sorbentu.

Klíčová slova: Karbonátová smyčka, oxid uhličitý, hydratace

Úvod

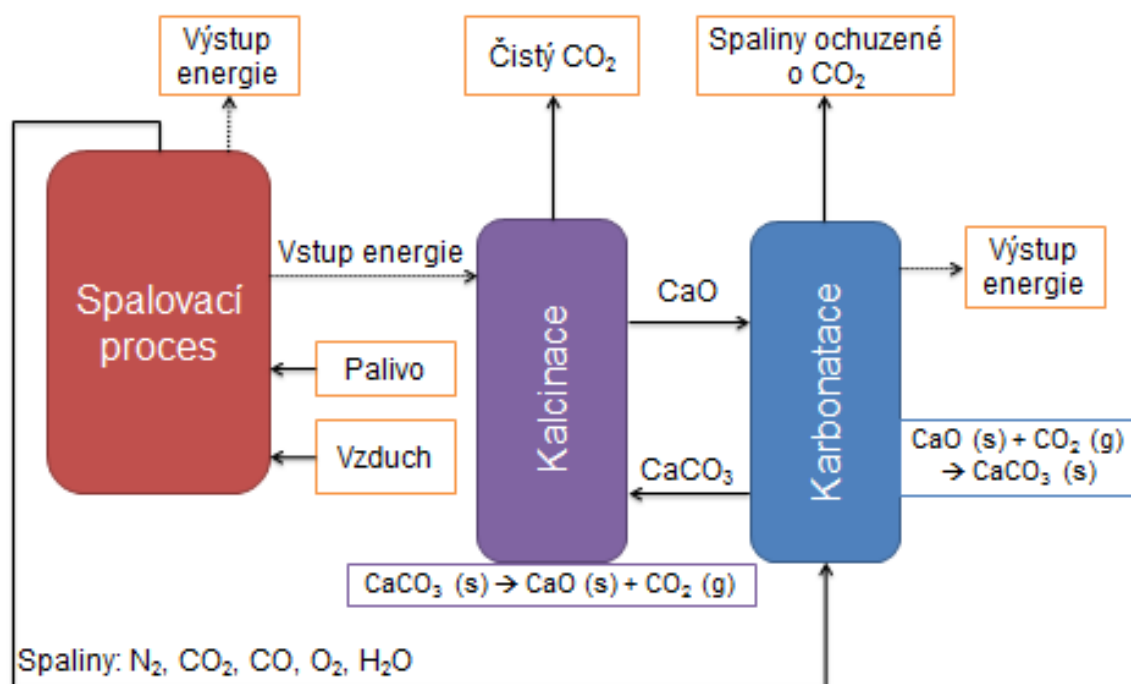
Vliv skleníkových plynů na globální změny klimatu je v posledních letech předmětem mnoha vědeckých studií, které poukazují na nárůst jejich emisí v důsledku antropogenní činnosti a zároveň jako nejvýznamnější složku těchto plynů uvádějí oxid uhličitý. Produkce emisí CO₂ se v průběhu 20. století v důsledku rozvoje průmyslu a dopravy zvýšila přibližně 11-krát a zároveň v tomto období docházelo v dlouhodobém průměru k postupnému nárůstu globální teploty. Jedním ze způsobů, jak omezit emise CO₂, jsou tzv. CCS technologie. Dle způsobu zachytu se rozlišují tři typy a jedním z nich je i post-combustion proces, při němž se oxid uhličitý odstraňuje ze spalín. Předností post-combustion zachytu je možnost aplikovat proces na stávající energetická zařízení (tzv. retrofit) [1]. Kromě zde prezentované chemisorpce na CaO jsou v posledním desetiletí hledány alternativy, jako např. sorbenty na bázi zirkonátů, které studovali Ida a další [2, 3]. Za perspektivní substráty pro cyklicky realizovatelný zachyt CO₂ jsou řadou autorů považovány i různě modifikované a povrchově impregnované sloučeniny na bázi hydrotalcitů (HTlcs, neboli Hydrotalcite-like compounds) [4, 5].

Karbonátová smyčka

Jednou z metod post-combustion zachytu je i sorpce CO₂ pomocí vysokoteplotní karbonátové smyčky, jejíž výzkum probíhá na VŠCHT Praha. Zcela obecně se pojmem carbonate looping označují všechny procesy, při nichž se k reverzibilní chemisorpci CO₂ z plynů užívají vhodné oxidy kovů, jak ve své studii uvádí např. Choi, Drese a Jones [6]. Uvedený proces je obvykle realizován v reaktoru s fluidním ložem, jež zajišťuje potřebnou velmi dobrou výměnu hmoty a tepla. Oba parametry jsou podmínkou pro konstrukci provozního zařízení, které má přijatelné rozměry a zároveň umožňuje efektivně separovat CO₂ z velkých objemů spalín, produkovaných elektrárenskými bloky [7, 8].

V užším slova smyslu je principem heterogenní reverzibilní reakce CaO s CO₂ za tvorby CaCO₃, která probíhá v teplotním rozmezí 450 – 750 °C. Tato reakce je exotermní a nazývá se karbonatace. Desorpce CO₂ probíhá v teplotním rozmezí 800 – 900 °C, což je nad mezí termické stability CaCO₃ a jde o tzv. kalcinaci. Při této endotermní reakci dochází k regeneraci sorbentu pro další fázi karbonatace. Schéma karbonátové smyčky je uvedeno na obr. 1. Reakce lze tedy provozovat cyklicky, což umožňuje snížit spotřebu sorbentu. Se zvyšujícím se počtem cyklů však dochází k postupnému poklesu sorpční kapacity

pro CO_2 představující největší problém technologie karbonátové smyčky [9]. Pokles kapacity je způsoben zejména strukturálními změnami (sintrací) sorbentu, které vedou k zablokování dříve přístupných pórů. K potlačení tohoto jevu by mohlo dojít při vytvoření vysoce porézní vrstvy na inertním materiálu nebo hydratací CaO zaváděním vodní páry mezi kalcinační a karbonatační fázi [10]. Jako inertní materiál byla v této práci využita křemenná vata, na které byla nanese vrstva CaO připravená z roztoku octanu vápenatého. Následně probíhalo měření kapacity připraveného sorbentu v průběhu 10 cyklů kalcinace a karbonatace bez využití hydratace vodní parou. Stejným způsobem byl dále připraven sorbent, do kterého byla v průběhu 10 cyklů zaváděna mezi kalcinační a karbonatační fází vodní pára a byla měřena jeho kapacita.



Obr. 1: Schéma vysokoteplotní karbonátové smyčky

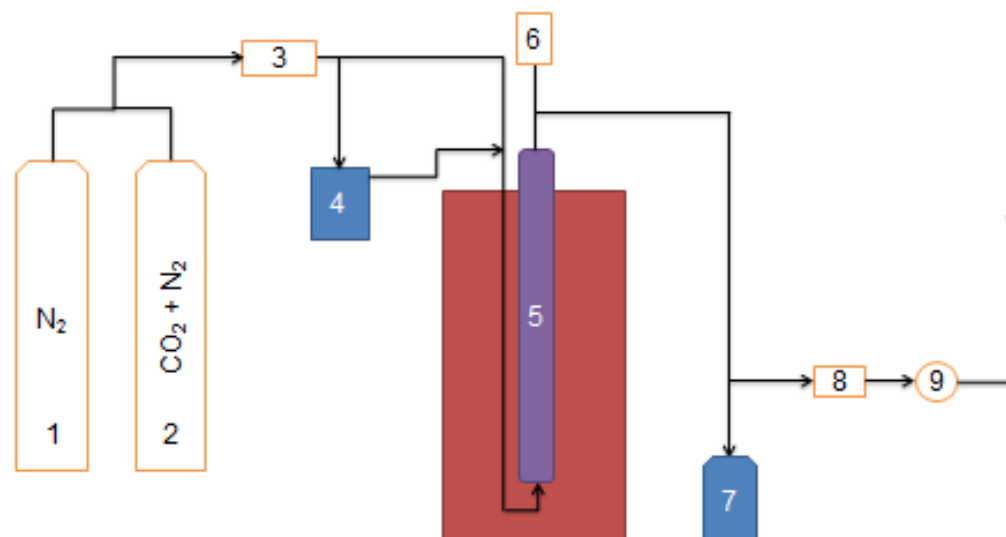
Experimentální část

Předmětem výzkumu bylo zjištění sorpční kapacity CaCO_3 naneseném na inertním nosiči, v tomto případě křemenné vatě, a proto byla jako surovina pro přípravu CaCO_3 zvolen práškový laboratorní uhličitán vápenatý a kyselina octová. Pro experiment s parní regenerací byla použita destilovaná voda. Principem parní regenerace byla exotermní reakce CaO a H_2O při které vznikl Ca(OH)_2 . Při následném temperování na teplotu karbonatace dochází k dekompozici hydroxidu a mechanickému rozrušení dříve zesintrovaných míst na povrchu částic vzorku.

Příprava vzorků a měřící aparatura

Při přípravě vzorku se vycházelo z roztoku octanu vápenatého, který byl pomocí pipety vpraven do předem zváženého ocelového reaktoru vyplněného křemennou vatou. Po tepelném rozkladu $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$ na CaCO_3 a aceton byl reaktor opět zvážen a rozdílem byla zjištěna hmotnost naneseného CaCO_3 . Roztok $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$ byl připraven reakcí práškového CaCO_3 (99,0%; p.a.) a roztoku kyseliny octové, kde poměr CH_3COOH (99 % hm.) a H_2O byl 1:1 (V/V). Na 50 ml roztoku CH_3COOH bylo přidáno 6 g práškového CaCO_3 , aby byla kyselina v dostatečném přebytku a došlo k rozpuštění a reakci veškerého CaCO_3 a výsledný roztok byl homogenní. Měření sorpční kapacity vzorku probíhalo v průtočné aparatuře s pevným ložem sorbentu, která byla použita již při předchozích experimentech s přírodními vápenci [10]. Její schematické znázornění je uvedeno na obr. 2. Karbonatace, kalcinace a parní regenerace vodní parou probíhaly ve vertikálním ocelovém reaktoru o vnitřním průměru 20 mm, do kterého byl spodní ocelovou kapilárou přiváděn plyn. Oproti předchozím

experimentům s regenerací vodní parou byl nově nainstalován parní generátor zhotovený z vyřazené ocelové kalorimetrické bomby, která se z provozního hlediska osvědčila lépe než původně používané skleněné varné baňky, u kterých docházelo k jejich častému praskání vlivem tlakových a tepelných změn při generování páry. Vzhledem k nutnosti měřit přesný objem proteklého plynu byl na konci aparatury umístěn bubnový plynoměr.



1 – nosný plyn ; 2 – modelová směs spalín; 3 – průtokoměr; 4 – generátor páry;
5 – reaktor umístěný v peci; 6 – teploměr; 7 – jímač kondenzátu; 8 – IR analyzátor;
9 – bubnový plynoměr

Obr. 2: Schéma průtočné laboratorní aparatury

Měření vzorků

Při prvním experimentu bez hydratace sorbentu byla navážka připraveného CaCO_3 24,10 g. Nejprve došlo ke kalcinaci, při které byl do reaktoru veden čistý dusík při průtoku $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Zahřívání reaktoru na teplotu 850°C probíhalo ve vertikální peci s nastavenou rychlostí ohřevu $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Teplota byla snímána termočlánekem umístěným ve středu reaktoru. Po dosažení 850°C , což se ukázalo jako minimální teplota pro úplný průběh kalcinace [10], pokračovalo měření při této teplotě. Konec rozkladu byl zaznamenán při nulovém obsahu CO_2 v plynu na výstupu z aparatury snímaném IR analyzátozem. Po vychladnutí reaktoru následovala fáze karbonatace, při které došlo k ohřevu reaktoru na teplotu 650°C , a po jejím dosažení byla do aparatury vpuštěna modelová směs plynu simulující odprášené odsířené spaliny s obsahem 14 % mol. CO_2 a 86 mol. % N_2 . Průtok plynu byl nastaven na $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a měření probíhalo za izotermních podmínek, dokud se koncentrace CO_2 na vstupu a výstupu aparatury nevyrovnaly. Po ukončení karbonatace byla pec odstavena a došlo k samovolnému ochlazení reaktoru na laboratorní teplotu. Následoval další cyklus začínající opět kalcinační fází. Aby byla sorpční kapacita vzorku při karbonataci správně vyhodnocena, muselo dojít ke korekci zahrnující mrtvý objem aparatury. Mrtvý objem aparatury představuje časovou prodlevu mezi zavedením analytu do aparatury a odezvou na IR analyzátoru CO_2 a vytváří tak zdánlivý příspěvek k sorpční kapacitě. Vyhodnocení mrtvého objemu probíhalo při laboratorní teplotě po poslední karbonatační fázi 10. cyklu. Aparatura byla nejdříve proplachována čistým dusíkem do zobrazení nulové hodnoty obsahu oxidu uhličitého na IR analyzátoru. Následně byla do aparatury vpuštěna výše zmíněná modelová směs spalín a bylo zahájeno měření obsahu CO_2 analyzátozem. Měření pokračovalo, dokud se koncentrace CO_2 na vstupu a výstupu aparatury nevyrovnaly.

Při druhém experimentu s použitím hydratace sorbentu byla navážka připraveného CaCO_3 18,82 g. Průběh měření kalcinační a karbonatační fáze probíhal stejným způsobem, jako v případě nehydratovaného CaCO_3 . Mezi kalcinační a karbonatační fází, včetně prvního cyklu, byla dále

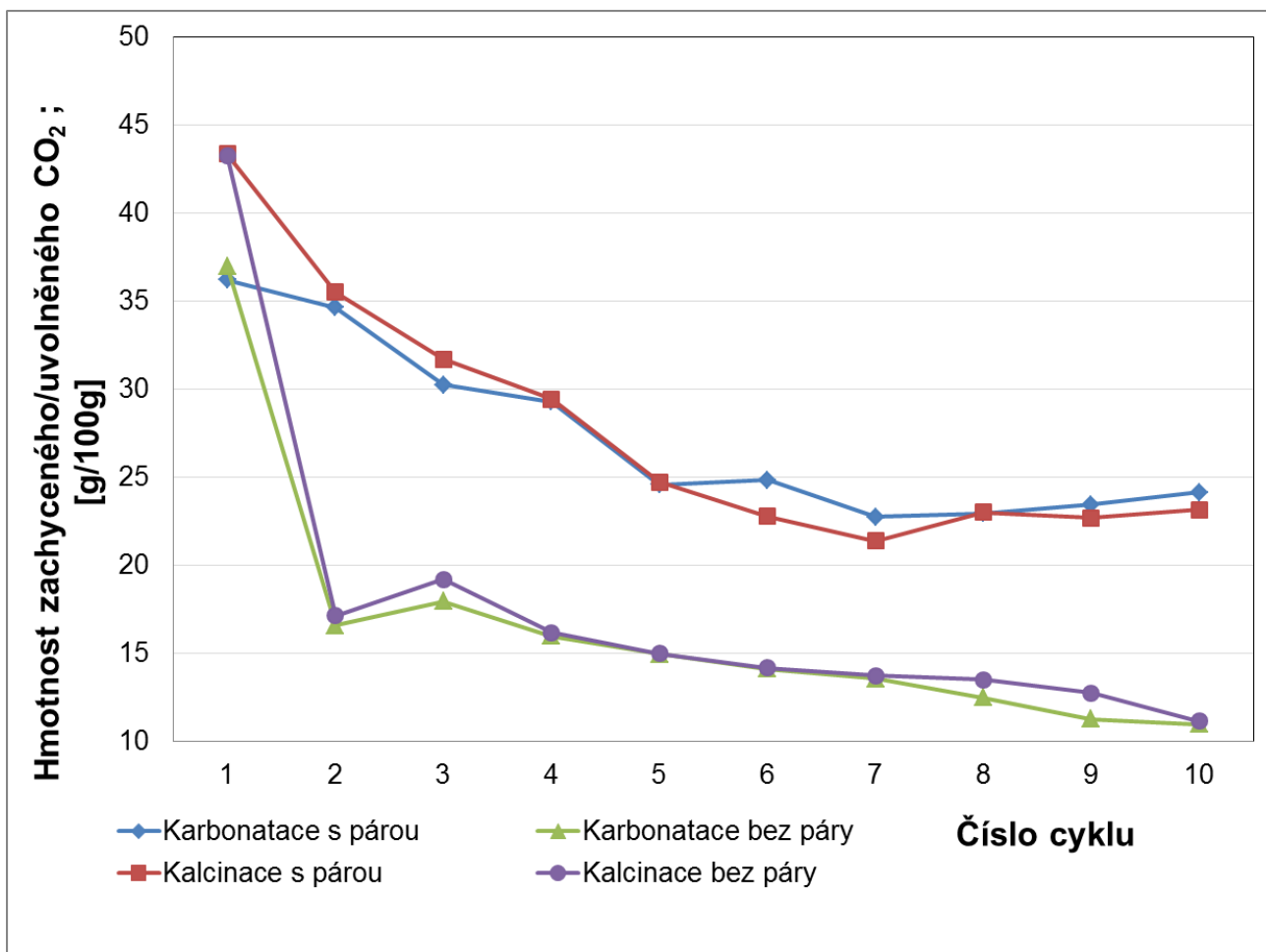
provedena regenerace vodní parou. Před zahájením hydratace muselo dojít k ochlazení reaktoru na teplotu 200 °C, při které proces následně probíhal. Tato teplota byla zvolena jednak kvůli zabránění kondenzace vodní páry ve vrstvě vzorku, a aby nedocházelo k samovolné dehydrataci vzorku v důsledku exotermní reakce CaO s H_2O [10]. Následně byl zahájen ohřev vody v generátoru páry a vznikající pára byla odváděna mimo reaktor. Zároveň docházelo k elektrickému ohřevu vstupní kapiláry reaktoru, aby nedocházelo ke kondenzaci při přívodu vodní páry do reaktoru. Po ustálení produkce páry a vyhřátí přívodní kapiláry a reaktoru na požadované teploty při průtoku dusíku $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ následovalo snížení průtoku na $0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a přesměrování proudu dusíku přes parní generátor, z něhož byl nyní výstup převeden přes vyhřívanou kapiláru do reaktoru. Výstup z reaktoru byl veden mimo analyzátor a plynoměr, aby nedošlo k jejich poškození. Vzhledem k probíhající exotermní reakci byl průběh hydratace sledován pomocí teploměru a konec reakce byl stanoven ve chvíli, kdy se teplota v reaktoru ustálila na hodnotách odpovídajících stavu před začátkem hydratace. Přívod páry dále pokračoval cca 10 min. Následovalo odstavení parního generátoru a přívodu páry a do aparatury byl přiváděn pouze čistý dusík. Poté byl reaktor z 200 °C zahříván na 650 °C s krokem ohřevu $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Při ohřevu byl jímán kondenzát H_2O vznikající při rozkladu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a po dosažení teploty 650 °C byl udržován průtok dusíku aparaturou $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, dokud kondenzát nepřestal vznikat. Poté mohla být zahájena karbonatační fáze stejným způsobem, jak bylo popsáno výše. Na závěr měření byl opět stejným způsobem zjištěn mrtvý objem aparatury.

Vyhodnocení dat a srovnání s přírodními vápenci

Výsledky měření sorpční kapacity laboratorně připraveného CaCO_3 v průtočné aparatuře jsou shrnuty na obr. 3. V případě vzorku, u kterého nebyla aplikována parní regenerace, došlo k velkému poklesu sorpční kapacity zejména v průběhu prvních dvou cyklů. Následoval mírný vzestup a poté postupný mírný pokles až na úroveň 10,96 g rovnovážné kapacity vztažené na 100 g CaCO_3 (nekalcinovaného vzorku) v 10. cyklu. Ve srovnání se vzorkem přírodního vápence z velkolomu Čertovy schody, který se ukázal jako nejvhodnější pro aplikaci karbonátové smyčky a na konci 6. cyklu vykazoval rovnovážnou sorpční kapacitu $15,6 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [10], dokonce dosahuje na konci stejného cyklu nižší kapacitu – $14,10 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ a zároveň rychlejší počáteční pokles kapacity. Vzorek laboratorně připraveného CaCO_3 , který byl podroben hydrataci v průběhu cyklů, ovšem ukazuje jiný průběh poklesu sorpční kapacity. V prvních pěti cyklech dochází k poměrně konstantnímu poklesu sorpční kapacity a v následujících cyklech dochází ke stabilizaci, kdy zpočátku dochází ještě k mírnému poklesu a v posledních dvou cyklech dochází dokonce k mírnému nárůstu sorpční kapacity. Rovnovážná kapacita regenerovaného vzorku v posledním 10. cyklu má hodnotu $24,14 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Přírodní vápenec z velkolomu Čertovy schody, který byl rovněž v předchozích experimentech podroben parní regeneraci, dosahoval po 10. cyklu rovnovážné sorpční kapacity $22,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ [10]. Laboratorně připravený CaCO_3 tedy vykazuje mírně lepší sorpční kapacitu než výše zmíněný přírodní vápenec v případě zařazení parní regenerace do procesu karbonátové smyčky.

XRF analýza vzorků

Pro zjištění složení vzorků před první kalcinační fází v aparatuře a po ukončení 10. cyklu s hydratací byla provedena rentgenová fluorescenční analýza. Protože nebyly používány odpovídající standardy pro kalibraci XRF analyzátoru, je nutné přistupovat k výsledkům rozboru, jako k semi-kvantitativním. Výsledkem této analýzy byl hmotnostní podíl zastoupených prvků s výjimkou lehkých prvků (Be, B, C, N, O, F). Na tomto místě jsou uvedeny pouze prvky, které v jedné či druhé analýze vykazovaly obsah $>0,2\%$ hm. Při XRF analýze vzorku před měřením v aparatuře byly zjištěny následující hodnoty (vše % hm.): 99,45 (Ca); 0,34 (Mg); 0,02 (Si); 0,01 (Fe). Tyto hodnoty ukazují, že byl připraven čistý vzorek, přičemž zvýšený detekovaný podíl Mg byl způsoben přítomností jeho sloučenin v práškovém CaCO_3 použitým při přípravě vzorku. Při XRF analýze vzorku po 10. cyklu byly zjištěny následující hodnoty (vše % hm.): 97,90 (Ca); 0,43 (Mg); 0,30 (Si); 0,81 (Fe). Vyšší podíl Fe je pravděpodobně způsoben kontaktem s ocelovou stěnou reaktoru, která je v průběhu měření vystavena vysokým teplotám a oxidačnímu působení CO_2 , což způsobuje povrchovou korozi, která může následně kontaminovat vzorek. Podíl Si s nejvyšší pravděpodobností pochází z křemenné vaty, která byla použita jako nosič pro CaCO_3 a mohla na něm částečně ulpět.



Obr. 3: Změny sorpční kapacity v průběhu cyklů

Závěr

Z vyhodnocení dat získaných při měření sorpční kapacity laboratorně připraveného CaCO_3 naneseného na křemenné vatě vyplývá, že pokud není použita hydratace mezi karbonatační a kalcinační fází, dochází k velmi rychlému poklesu rovnovážné sorpční kapacity během prvního cyklu. Poté následuje postupný, byť ne tak dramatický pokles, kdy na konci 10. cyklu dosahuje rovnovážná kapacita $10,96 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Ve srovnání s přírodními vápenci (především vzorek z velkolomu Čertovy schody) tedy dochází k rychlejšímu poklesu sorpční kapacity. V případě nasazení parní regenerace byl pokles kapacity u laboratorně připraveného vzorku výrazně potlačen. Po konstantním poklesu kapacity během prvních pěti cyklů došlo následně ke stabilizaci a v průběhu posledních dvou cyklů dochází dokonce k mírnému nárůstu sorpční kapacity na konečnou hodnotu $24,14 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ v 10. cyklu, což ukazuje příznivější průběh karbonátové smyčky ve srovnání s výše zmíněným přírodním vápencem, který po 10. cyklu s parní regenerací vykazoval sorpční kapacitu pouze $22,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. V porovnání s přírodními vápenci má však vyráběný CaCO_3 nevýhodu v podobě vyšších pořizovacích nákladů. Laboratorně připravený čistý CaCO_3 bude nicméně hrát významnou roli při dalších etapách výzkumu karbonátové smyčky na pracovišti VŠCHT Praha. Stane se referenčním materiálem pro vyhodnocování vlivu příměsí ve vápencích na reakční kinetiku sorpce a na změny kapacit. Dále bude opět v roli referenčního materiálu používán v rámci testování na fluidní aparatuře a při vyhodnocování strukturálních změn metodou SEM s vysokým rozlišením. Laboratorně připravený CaCO_3 bude ve stejné úloze figurovat při tvorbě srovnávacích směsí spolu s inertem a používán při posuzování aplikace vhodných odpadních surovin v technologii karbonátové smyčky. V rámci navazujícího výzkumu čistý CaCO_3 slouží jako materiál pro testy úpravy porézní struktury za účelem zlepšení kinetiky sorpce. Výsledky budou publikovány.

Poděkování

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

Lieratura

- [1] Gomes, J. F. P. *Carbon Dioxide Capture and Sequestration: An Integrated Overview of Available Technologies*; Nova Science Publishers, 2013.
- [2] Ida, J.; I., Xiong, R.; Lin, Y.S. Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate. *Separation and Purification Technology* 2004, 36, 41 – 51.
- [3] Pfeiffer, H.; Bosch, P. Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexalithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇). *Chem. Mater.* 2005, 17, 1704 – 1710.
- [4] Yang, J.; Kim, J. Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature. *Korean J. Chem. Eng.* 2006, 23(1), 77–80.
- [5] Miguel, C., V.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M.; Ferreira, A., F., P.; Rodrigues, A., E.; Mendes, A. High temperature CO₂ sorption with gallium-substituted and promoted hydrotalcites. *Separation and Purification Technology* 2014, 127, 202– 211.
- [6] Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, Ch. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *Chem. Sus. Chem* 2009, 2 (9), 796–854.
- [7] Ströhle, J.; Lasheras, A.; Galloy, A.; Epple, B. Simulation of the carbonate looping process for postcombustion CO₂ capture from a coal-fired power plant. *Chemical Engineering and Technology* 2009, 32 (3), 435–442.
- [8] Ströhle, J.; Galloy, A.; Epple, B. Feasibility study on the carbonate looping process for postcombustion CO₂ capture from coal-fired power plants. *Energy Procedia* 2009, 1 (1), 1313–1320.
- [9] Ciahotný, K.; Staf, M.; Hlinčík, T.; Vrbová, V.; Jílková, L.; Randáková, S. Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva* 2015, 7 (3), 84-90.
- [10] Staf, M.; Vrbová, V.; Jílková, L.; Miklová, B. Regenerace sorpční kapacity vápenců pro záchyt CO₂ zaváděním vodní páry. *Paliva* 8 (2), 67-77