

Příprava impregnovaných materiálů pro sorpci CO₂

Veronika Vrbová, Jan Vysloužil, Karel Cíahotný

veronika.vrbova@vscht.cz

Souhrn

Jedním ze způsobů separace oxidu uhličitého v technologii CCS (Carbon Capture and Storage) je jeho záchyt na adsorpčním materiálu. Cílem práce je příprava vhodného sorpčního materiálu, který bude využit pro nízkoteplotní sorpci oxidu uhličitého. V první řadě bylo vytipováno několik možných druhů sorpčních materiálů, které by bylo možné použít pro sorpci oxidu uhličitého a zároveň zvýšit sorpční kapacitu jejich následnou impregnací vhodným impregnačním činidlem. Dále bylo vybráno vhodné impregnační činidlo a postup impregnace adsorpčního materiálu. Následně byly zjišťovány vlastnosti původních i impregnovaných materiálů a jejich sorpční kapacity pro jednotlivé koncentrace oxidu uhličitého v modelové směsi plynu. Výsledky měření byly porovnány se statickým měřením sorpční kapacity pro oxid uhličitý. Sorpční kapacity byly testovány za teploty 30 °C. Během měření sorpčních kapacit byly testovány i různé způsoby regenerace materiálů saturovaných oxidem uhličitým.

Klíčová slova: impregnace, sorpční materiál, záchyt oxidu uhličitého

1. Úvod

Oxid uhličitý vznikající z antropogenních zdrojů je považován za jeden z hlavních skleníkových plynů, které jsou zodpovědné za globální oteplování. Více než 65 % antropogenního oxidu uhličitého pochází ze spalování fosilních paliv při výrobě energie. Aby se zvýšení teploty Země omezilo na méně než dva stupně Celsia, je cílem snižování emisí skleníkových plynů, jak bylo dohodnuto na konferenci o změně klimatu v Paříži v roce 2015. Proto je nutné vyvíjet nové technologie na výrobu čisté energie s minimálními emisemi CO₂. Jedním ze způsobů snižování oxidu uhličitého je využití technologií CCS. Tyto technologie jsou založeny na záchytu, transportu a ukládání oxidu uhličitého [1, 2]. Důraz je kladen především na záchyt oxidu uhličitého. Existuje celá řada technologií záchytu oxidu uhličitého, které je možné využívat. Stále ovšem existuje několik technologických, ekonomických, environmentálních a bezpečnostních problémů technologie CCS, jako je např. zvýšení efektivity zachycování CO₂, snížení provozních nákladů a ověřování environmentální udržitelnosti ukládání CO₂ [3]. Jedním z komerčních procesů záchytu oxidu uhličitého je absorpce do vodného roztoku aminu. Tento proces je však energeticky náročný a prací roztok má korozivní účinky na použité konstrukční materiály. Proto jsou pro procesy CCS vyvíjeny další technologie pro záchyt oxidu uhličitého. Patří mezi ně kryogenní separace, membránová separace a adsorpce [4].

Mezi nejvyspělejší a nejrozšířenější technologie pro post – combustion záchyt oxidu uhličitého patří chemická absorpce ve vodných aminech nebo adsorpce na vhodných adsorpčních materiálech. Odstraňování oxidu uhličitého absorpcí do vodného aminu je široce používaná technologie, při níž dochází k absorpci CO₂ do vodného roztoku aminu, díky vysoké afinitě rozpouštědla k oxidu uhličitému. Tento proces vyžaduje vysokou spotřebu energie na regeneraci nasyceného rozpouštědla, tedy uvolnění vazeb mezi absorpčním roztokem a absorbovaným CO₂. Proto je vhodné hledat alternativní rozpouštědla, která budou mít vysokou afinitu k CO₂ a zároveň je bude možné snadněji regenerovat [3, 5]. Jako rozpouštědla jsou nejčastěji používány monoethanolamin (MEA), diethanolamin (DEA) a methyldiethanolamin (MDEA). Další rozpouštědla, která by bylo možné použít, jsou například piperazin nebo amoniak [6, 7, 8]. Jednou z nevýhod procesu je energetická náročnost kvůli spotřebě velkého množství energie na regeneraci rozpouštědla [9]. Samotná regenerace nasyceného rozpouštědla probíhá při teplotách 100 – 120 °C, kdy uvolněná vodní pára zkondenzuje a ze stripovací kolony odchází čistý CO₂ [5].

Jako nadějná technologie pro účinné zachytávání oxidu uhličitého ze spalin se jeví adsorpce. Pro proces separace oxidu uhličitého ze spalin je potřeba zvolit vhodný adsorpční materiál, který má vysokou

sorpční kapacitu, selektivitu, životnost a lze ho snadno regenerovat. Uhlíkaté adsorpční materiály mají vynikající vlastnosti a pro svou hydrofobní povahu mají vynikající selektivitu ve vlhkém prostředí spalín [10,11]. Důležitou roli v procesu adsorpce CO_2 hrají především interakce adsorptivu (CO_2) a adsorbentu [12]. Tyto adsorpční materiály saturované CO_2 lze regenerovat buď zahříváním, tedy technologií TSA (Temperature Swing Adsorption) nebo snížením tlaku PSA (Pressure Swing Adsorption). Pokud mají spaliny nízký obsah oxidu uhličitého, může být použit proces Temperature Swing Adsorption, ale hlavní nevýhodou tohoto procesu je relativně dlouhá doba potřebná pro desorpční cykly.

Samotný proces adsorpce na pevných adsorbentech je méně energeticky náročný než zachyt pomocí aminů. Materiály vhodné pro zachyt oxidu uhličitého jsou stále zkoumány, mezi běžně dostupné patří aktivní uhlí, silikagel, alumina a zeolity. Využití impregnovaného silikagelu pro sorpci oxidu uhličitého ze spalín se pro jeho vysokou sorpční kapacitu pro CO_2 jeví jako jedna z vhodných možností zachytu.

V některých případech nejsou sorpční vlastnosti adsorpčního materiálu pro CO_2 dostatečné, a proto je vhodné nějakým způsobem vylepšit specifické interakce adsorbent – adsorptiv. Jedním ze způsobů je zabudování více dusíkatých funkčních skupin do sorpčního materiálu. Slibně vypadá změna povrchu porézního materiálu po impregnaci polymerním aminem, například polyethyleniminem [13, 14, 15].

2. Experimentální část

Během laboratorních experimentů byly testovány možnosti přípravy sorbentů impregnovaných vhodnými činidly za účelem zvýšení jejich sorpční kapacity pro CO_2 . Jako impregnační činidlo byl na základě literární rešerše vybrán polyethylenimin (PEI). Původní vzorky sorbentu i vzorky impregnované PEI byly následně testovány na sorpci CO_2 z modelových směsí s použitím gravimetrické testovací metody.

2.1 Použité materiály

Jako adsorpční materiál pro postup impregnace byl použit široceporézní silikagel s označením SGR 50 od firmy Silcarbon Aktivkohle. Pro samotný postup impregnace byl použit polyethylenimin (PEI), $M_r = 600$ g/mol a methanol, tyto chemikálie byly dodány firmou Sigma Aldrich.

2.2 Impregnace materiálu

Před samotným použitím adsorpčního materiálu bylo potřeba čistý silikagel nechat přes noc aktivovat při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$ a za atmosférického tlaku, aby byl vzorek odplyněn a dehydratován. Z několika možných způsobů impregnace popsaných v odborné literatuře byl vybrán způsob, kterým bylo do porézního systému adsorpčního materiálu navázáno nejvyšší množství polyethyleniminu [14, 15,16].

Nejprve byla připravena směs polyethyleniminu v methanolu, která byla míchána po dobu 30 minut. Poté byl do roztoku přidán SiO_2 a směs byla takto ponechána po dobu 5 hodin. Následně byla směs evakuována 10 minut a zavzdušňována po dobu 5 minut. Tento proces byl opakován celkem třikrát. Zbylý roztok byl odfiltrován a impregnovaný materiál byl sušen přes noc v sušárně za atmosférického tlaku při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 Charakterizace materiálů

Stanovení BET povrchu a distribuce pórů

Stanovení hodnot specifického povrchu vzorků probíhalo na přístroji Coulter SA 3100 (Beckman Coulter). Přístroj pracuje na principu fyzikální adsorpce N_2 z plynné fáze při teplotě 77 K . Vzorek byl navážen do speciální měřicí cely a následně odplyněn při teplotě $110\text{ }^\circ\text{C}$ za vysokého vakua po dobu 240 minut. Po odplynění byla měřicí cela opět zvážena a umístěna do měřicího portu přístroje, kde byl vzorek znovu evakuován za vysokého vakua. Po této evakuaci byla měřicí cela ponořena do kapalného dusíku a do cely byly dávkovány přesně odměřené objemy plynného dusíku. Po každém ustavení

adsorpční rovnováhy byl změřen rovnovážný tlak a z něj bylo potom vypočítáno adsorbované množství dusíku. Daným postupem byla proměřena nejdříve adsorpční izoterma dusíku při jeho teplotě varu 77 K v rozmezí relativního tlaku 0 – 0,99 a následně byla za stejných podmínek proměřena desorpční izoterma. Snižování tlaku v měřicí cele se vzorkem bylo prováděno postupným odsáváním známých objemů plynného dusíku z cely. Měření bylo vyhodnoceno z průběhu adsorpční a desorpční izotermy. Pro oblast relativních tlaků 0 – 0,3 byly hodnoty adsorbovaného množství dusíku vyhodnoceny pomocí BET rovnice a ze získaných koeficientů byl stanoven BET povrch materiálu. Z adsorbovaného množství dusíku, při relativním tlaku blízkém jedné, byl stanoven celkový objem pórů vzorku. Distribuce velikosti pórů byla vypočtena z desorpční izotermy podle rovnice Barret, Joyner, Haleenda s využitím Kelvinovy rovnice.

Elementární analýza

Pro stanovení množství polyethyleniminu v impregnovaných vzorcích byla využita elementární analýza, která byla prováděna na přístroji Flash 1112 (Thermo Scientific). Tento přístroj umožňuje stanovení procentuálního zastoupení uhlíku, vodíku, dusíku, síry případně kyslíku v testovaném vzorku (CHNS-O) metodou Dumasovské chromatografie. Vzorek byl nejprve spálen ve spalovací trubici v proudu kyslíku při vysoké teplotě. Následně byly spaliny ze vzorku katalyticky redukovány a poté došlo k zachytu nežádoucích složek a separaci jednotlivých plynných produktů spalování na krátké chromatografické koloně. Množství plynů vzniklých spálením analyzovaného vzorku bylo detekováno pomocí TCD detektoru. Pracovní rozsah přístroje je 0,01 – 100 %.

Stanovení maximální sorpční kapacity pro CO₂

Adsorpční kapacity připravených vzorků sorbentů pro CO₂ byly zjišťovány tzv. statickou gravimetrickou metodou. Měření probíhalo v temperovaném boxu s přesně nastavenou konstantní teplotou 30 °C. Adsorpční materiály byly naváženy do váženek s víčkem, víčka byla odstraněna a váženky vloženy do exsikátoru, který byl po dobu 30 minut evakuován. Na exsikátor byl následně upevněn měřicí vak naplněný čistým oxidem uhličitým. Vážení adsorpčních materiálů bylo prováděno ve dvoudenních intervalech s příslušnými víčky a probíhalo až do dosažení konstantní hmotnosti vzorků.

Dynamická sorpce par

Dynamická sorpce par a plynů je metoda založená na gravimetrickém principu, která umožňuje rychlé a přesné měření přírůstku hmotnosti adsorpčního materiálu, který je schopen sorbovat daný adsorptiv.

Adsorpční izotermy pro jednotlivé koncentrace oxidu uhličitého pro vzorky testovaných sorpčních materiálů při teplotě 30 °C byly měřeny pomocí přístroje DVS Advantage 2. Přístroj je vybaven temperovaným boxem, který udržuje konstantní teplotu 30 °C s přesností ± 0,5 °C. Testovaný plyn byl veden do temperovaného boxu a proudil do cely, ve které byla zavěšena na vahách váženka se vzorkem. Měření bylo prováděno do dosažení konstantní hmotnosti vzorku adsorbentu saturovaného CO₂. Poté byl proud plynu přepnut a měření probíhalo za stejných podmínek s vyšší, případně nižší koncentrací oxidu uhličitého v modelové směsi plynu.

3. Diskuze a výsledky

Pro zlepšení sorpčních vlastností materiálu a zvýšení sorpční kapacity pro oxid uhličitý byl u adsorpčního materiálu upraven vnitřní povrch. Tato úprava byla provedena zavedením impregnačního činidla do porézního systému a jeho navázáním na vnitřní povrch adsorpčního materiálu. Jako impregnační činidlo byl použit polyethylenimin, který je používán pro sorpci oxidu uhličitého. Jak udává literatura, stabilita polyethyleniminu analýzou TGA je do teploty 190 °C, proto jsou vzorky impregnované tímto činidlem použitelné pro nízkoteplotní sorpci oxidu uhličitého [17].

V následující tabulce jsou porovnány vybrané vzorky čistého silikagelu a silikagelů, které byly modifikovány polyethyleniminem. Zároveň jsou v Tab. 1 porovnány velikosti BET povrchu a distribuce

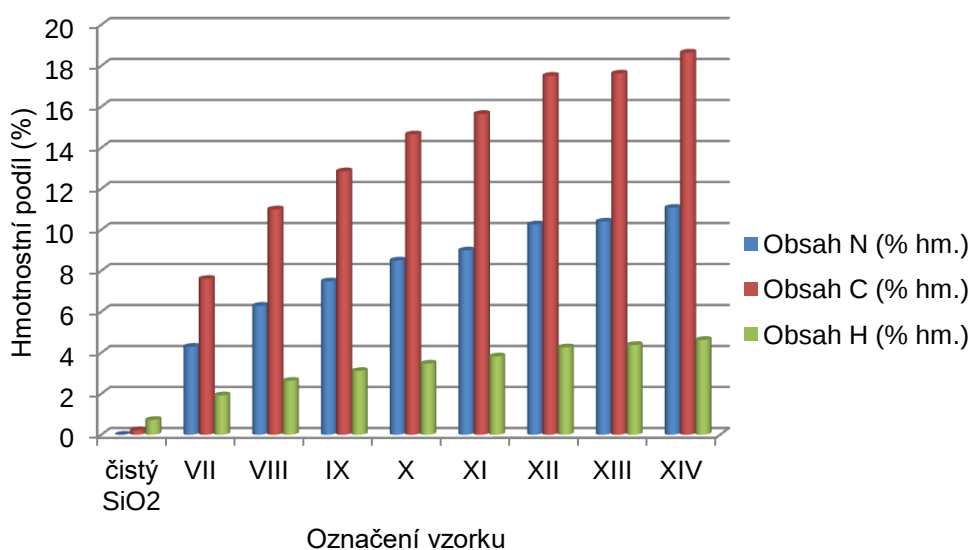
velikostí pórů. Jak je vidět, s narůstajícím množstvím polyethyleniminu dochází k poklesu BET povrchu a objemu pórů, což potvrzuje přítomnost polyethyleniminu v porézním systému. V Tab. 1 jsou uvedeny všechny připravené sorpční materiály, aby byl vidět nárůst obsahu impregnačního činidla v porézním systému.

Tabulka 1: Porovnání velikostí BET povrchu a objemu pórů u vybraných vzorků

Označení vzorku	Obsah PEI (hm. %)	BET povrch (m ² /g)	Objem pórů (ml/g)
čistý SiO ₂	0	416	1,06
VII	14	_*	_*
VIII	21	_*	_*
IX	25	_*	_*
X	28	146	0,438
XI	31	_*	_*
XII	34	106	0,389
XIII	36	111	0,331
XIV	37	98	0,303

*U těchto vzorků nebyly proměřeny BET povrch a distribuce pórů. Impregnace byly prováděny v několika etapách a pokaždé byl vybrán materiál s nejvyšším obsahem polyethyleniminu v porézním systému vzorku, pro který byly tyto vlastnosti naměřeny.

Množství polyethyleniminu ve vzorku bylo zjišťováno nejprve gravimetricky, výsledky jsou uvedeny v Tab. 1, a poté pomocí elementární analýzy. Přírůstek množství polyethyleniminu ve vzorcích adsorbentů byl potvrzen výsledky elementární analýzy (zvyšujícím se obsahem dusíku, uhlíku, ale také vodíku). Obsah dusíku v impregnovaném sorpčním materiálu dosahoval hodnot až 11 hm. %. Tento trend je znázorněn na Obr. 1., kde je vidět, že všechny prvky sledované elementárním rozбором jsou v silikagelu bez impregnace obsaženy v koncentracích pod 1 hm. %.



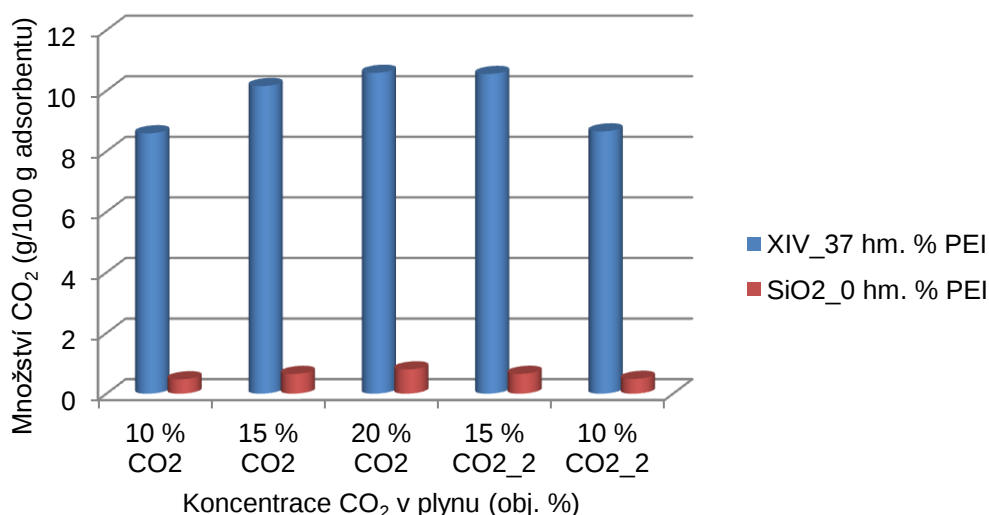
Obr. 1: Výsledky elementární analýzy vzorků.

U všech impregnovaných adsorpčních materiálů byly proměřeny adsorpční kapacity s použitím 100% oxidu uhličitého za teploty 30 °C. Popis měření je uveden v kapitole 2. Se zvyšujícím se obsahem polyethyleniminu dochází ke zvýšení sorpční kapacity. Na Obr. 2 je vidět, že u impregnovaných vzorků, ve kterých byl stanoven nejvyšší obsah polyethyleniminu, již nedocházelo k výrazné změně sorpční kapacity. Jedná se o vzorky XIII a XIV. V literatuře byly uvedeny silikagely, které byly modifikovány vyšším množstvím polyethyleniminu, proto bude vhodné pokusit se do porézního systému modifikovat vyšší množství polyethyleniminu a tento trend potvrdit. Na Obr. 2 jsou znázorněny sorpční kapacity pro CO₂ u všech testovaných materiálů.



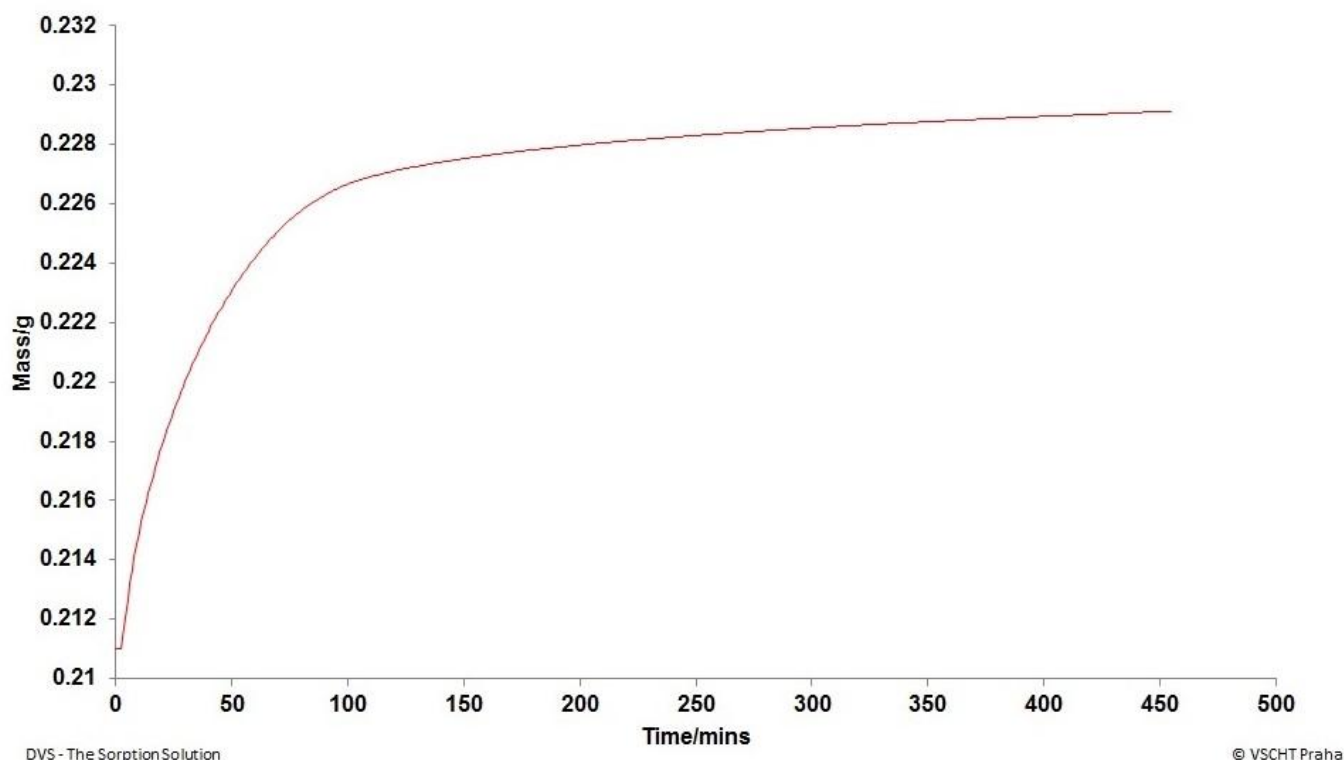
Obr. 2: Nasorbované množství oxidu uhličitého po statickém experimentu při 30 °C.

Sorpční materiál s nejvyšším obsahem polyethyleniminu, tedy vzorek XIV, byl testován na přístroji DVS Advantage 2 pro sorpci z modelových směsí plynů o různých koncentracích oxidu uhličitého. Pro měření byly použity směsi, které obsahovaly 10, 15 a 20 % CO₂ v dusíku. Sorpce probíhala za teploty 30 °C. Sorpční kapacita byla pro impregnovaný materiál výrazně vyšší, než byla naměřena pro silikagel bez impregnačního činidla, výsledky měření jsou porovnány na Obr. 3.



Obr. 3: Porovnání adsorpčních kapacit pro CO₂ u vzorku s impregnací a bez impregnace při teplotě 30 °C.

Na Obr. 4 je znázorněna rychlost sorpce oxidu uhličitého pro vzorek XIV při použití plyné směsi obsahující 10 % CO₂, kdy byl proud plynu přepnut z promývání dusíkem na modelovou plynou směs. Z následujícího grafu je zřejmé, že k nasycení sorpčního materiálu oxidem uhličitým došlo zhruba po sto minutách měření.



Obr. 4: Ukázka rychlosti sorpce pro vzorek XIV při měření 10 % CO₂ v modelové směsi plynu při teplotě 30 °C.

Dále byly porovnány sorpční kapacity vzorků čistého silikagelu a impregnovaného silikagelu označeného XIV za teploty 30 °C a následně byla provedena desorpce proplachem dusíku za stejné teploty. Z úbytku hmotnosti byla vypočítána účinnost desorpčního procesu. Výsledky jsou porovnány v Tab. 2. Účinnost desorpce proudem dusíku za teploty 30 °C, jak je vidět z Tab. 2, dosahovala u impregnovaného sorpčního materiálu velmi nízkých hodnot, pouze 20,9 %. Poté byla zvýšena teplota na 60 °C, při níž byla provedena sorpce s modelovou směsí plynu, která obsahovala 20 % oxidu uhličitého a následná regenerace nasyceného sorbentu proudem dusíku za stejné teploty, tedy 60 °C. Z Tab. 2 je vidět, že u obou sorpčních materiálů došlo ke snížení sorpční kapacity. U impregnovaného vzorku došlo ke snížení sorpční kapacity o 2,5 g/100 g sorbentu. Tento trend je shodný v porovnání s experimentálními daty uváděných v literatuře [18], kde je znázorněn pokles sorpční kapacity při teplotě 65 °C. Opačný jev je uváděn v literatuře Ojeda a spol. [15], kde docházelo se zvyšující se teplotou ke zvyšování sorpční kapacity. Proto budou připraveny další vzorky, s vyšším množstvím polyethyleniminu v porézní struktuře silikagelu, a tímto jevem se dále budou autoři tohoto příspěvku zabývat.

Účinnost desorpce prováděná dusíkem za teploty 60 °C dosahovala 87,4 % u impregnovaného materiálu.

Tabulka 2: Testování sorpčních kapacit a účinnosti desorpce pro různé teploty

Označení vzorku	Teplota 30 °C		Teplota 60 °C	
	Sorpční kapacita (g/100 g sorbentu)	Účinnost regenerace (%)	Sorpční kapacita (g/100 g sorbentu)	Účinnost regenerace (%)
Čistý SiO ₂	0,80	90,6	0,43	99,0
XIV	10,59	20,9	8,01	87,4

4. Závěr

Široceporézní silikagel běžně využívaný jako sorpční materiál pro CO₂ byl modifikován polyethyleminem. Takto upravený materiál byl testován pro nízkoteplotní sorpci oxidu uhličitého. Množství polyethyleniminu v porézním systému bylo zjištěno gravimetricky a následně bylo potvrzeno elementární analýzou. U vybraných modifikovaných sorbentů byly zjišťovány i vlastnosti materiálu, jako

např. BET povrch, objem pórů a distribuce pórů. Dosažené výsledky potvrdily přítomnost impregnačního činidla v porézním systému tím, že se zvyšujícím se množstvím polyethyleniminu se snižoval BET povrch a objem pórů.

Pro nízkoteplotní sorpci byly použity dvě různé teploty 30 a 60 °C. Impregnované vzorky vykazovaly vysoké sorpční kapacity při teplotě 30 °C ve srovnání se silikagelem, který nebyl impregnován. Také byla testována regenerace adsorbentu saturovaného CO₂ zvýšením teploty. Účinnost regenerace dosahovala u modifikovaného materiálu při teplotě 60 °C 87,4 %. Dalším cílem práce bude prověřit jiné způsoby regenerace nasyceného materiálu a docílit tak vyšší účinnost desorpce.

Dosažené výsledky ukazují, že modifikací silikagelu polyfunkčními aminy vede k výraznému zvýšení jeho sorpční kapacity pro zachycování oxidu uhličitého.

Použitá literatura

1. Mikkelsen, M.; Jorgensen, M.; Krebs, F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 43–81.
2. IPCC, Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2015.
3. Adeyemi, I.; Abu-Zahra, M. R. M.; Alnashef, I. Novel green solvents for CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, 114, 2552–2560.
4. Das, S. K.; Wang, X.; Lai, Z. Facile synthesis of triazine-triphenylamine-based microporous covalent polymer adsorbent for flue gas CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Material* **2018**, 25, 76–83.
5. Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* **2009**, 325, 1652–1654.
6. Kvamsdal, H. M.; et al. Energetic evaluation of a power plant integrated with apiperazine-based CO₂ capture process. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2014**, 28 (1), 343–355.
7. Bonalumi, D.; Guiffrida, A. Investigations of an air-blown integrated gasification combined cycle fired with high-sulphur coal with post-combustion carbon capture by aqueous ammonia. *Energy* **2016**, 117, 439–449.
8. Bonalumi, D.; et al. A layout for the carbon capture with aqueous ammonia without salt precipitation. *Energy Procedia* **2016**, 86, 134–143.
9. Querejeta, N.; et al. Carbon monoliths in adsorption – based post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, 114, 2341–2352.
10. Plaza, M. G.; et al. Water vapour adsorption by a coffee-based microporous carbon: effect on CO₂ capture. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, 90, 1592–1600.
11. Plaza, M. G.; et al. Influence of water vapor on CO₂ adsorption using a biomass-based carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 15488–15499.
12. Xu, X.; Song, C.; Andersen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. Preparation and characterization of novel CO₂ „molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Material* **2003**, 62, 29–45.
13. Arenillas, A.; Smith, K.; Drage, T. C.; Snape, C. E. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel* **2005**, 84, 2204–2210.
14. Drage, T. C.; et al. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea–formaldehyde and melamine–formaldehyde resins. *Fuel* **2007**, 86, 2204–2210.
15. Ojeda, M.; et al. Novel amine-impregnated mesostructured silica materials for CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, 114, 2252–2258.
16. Sakwa - Novak, M. A.; et al. Poly(ethylenimine)-Functionalized Monolithic Alumina Honeycomb Adsorbents for CO₂ Capture from Air. *Chemsuschem* **2016**, 9, 1859–1868.
17. Guo, X.; et al. Functionalization of hierarchically porous silica monoliths with polyethyleneimine (PEI) for CO₂ adsorption. *Microporous and mesoporous materials* **2017**, 245, 51–57.
18. Jiao, J.; et al. CO₂ capture of amino functionalized three-dimensional worm-hole mesostructured MSU-J silica. *J. Porous Mater.* **2014**, 21, 775–781.