

Dominika BUKALAK*, Dariusz WAWRZYŃCZAK, Izabela MAJCHRZAK-KUCĘBA

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Instytut Zaawansowanych Technologii Energetycznych
ul. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa

* e-mail: dbukalak@fluid.pcz.pl

Ocena przydatności wybranych adsorbentów do separacji dwutlenku węgla w układach próżniowych - testy termogravimetryczne

Badania z zastosowaniem metod termogravimetrycznych (układ TG-Vacuum) prowadzono pod kątem sprawdzenia przydatności wytypowanych adsorbentów do procesu wychwytu dwutlenku węgla z gazów spalinowych metodą VSA. Testy przeprowadzono na zeolicie 5A, na zeolicie 13X oraz na węglu aktywnym z łupin orzecha kokosowego w atmosferze dwutlenku węgla oraz w atmosferze spalin pochodzących z konwencjonalnego procesu spalania, tzn. 16% CO₂, 3,5% O₂, 80,5% N₂. Zakres badań obejmował: test stabilności termicznej adsorbentów, izotermiczny test adsorpcji, test programowanej temperaturowo adsorpcji oraz test wieloetapowej cyklicznej adsorpcji/desorpcji w układzie TG-Vacuum. Wybór odpowiedniego adsorbentu do stosowania w adsorpcyjnej instalacji separacji CO₂ dokonywany jest na podstawie oceny jego pojemności sorpcyjnej, zdolności regeneracji, profili i kinetyki adsorpcji/desorpcji oraz stabilności termicznej. Wstępna ocena tych parametrów może zostać dokonana z wykorzystaniem metod termogravimetrycznych, będących szybkim i użytecznym narzędziem do określenia szczególnie pojemności sorpcyjnej oraz profili adsorpcji/desorpcji.

Dla 100% CO₂ największą pojemność sorpcyjną wynoszącą 130 mgCO₂/g sorbentu stwierdzono dla zeolitu komercyjnego 13X, zaś najmniejszą dla węgla aktywnego AC - ok. 58 mgCO₂/g sorbentu. W przypadku zastosowania mieszaniny gazowej o zawartości 16% CO₂ stwierdzono niższe pojemności sorpcyjne w każdym z testowanych sorbentów. Pojemność sorpcyjna węgla aktywnego, podobnie jak zeolitów, obniża się gwałtownie wraz ze wzrostem temperatury.

Słowa kluczowe: adsorbenty, adsorpcja, metody termogravimetryczne

Wprowadzenie

Wybór odpowiedniego adsorbentu do stosowania w adsorpcyjnej instalacji separacji CO₂ dokonywany jest na podstawie oceny jego pojemności sorpcyjnej, zdolności regeneracji, profili i kinetyki adsorpcji/desorpcji oraz stabilności termicznej. Wstępna ocena tych parametrów może zostać dokonana z wykorzystaniem metod termogravimetrycznych, będących szybkim i użytecznym narzędziem do określenia szczególnie pojemności sorpcyjnej oraz profili adsorpcji/desorpcji dla wybranego adsorbentu.

Zeolity to typowe adsorbenty mikroporowate. Charakteryzują się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi w warunkach niskiego ciśnienia, a co za tym idzie, wysoką zdolnością adsorpcji w przypadku małych stężeń substancji adsorbowanej.

Bardzo ważną cechą charakterystyczną tych adsorbentów jest ich odporność na wysokie temperatury. Przeprowadzone badania separacji dwutlenku węgla na instalacji adsorpcji zmiennociśnieniowej z zastosowaniem próżni [1-3] dla zeolitu 13X pozwoliły na uzyskanie stężenia CO₂ w produkcie na poziomie 90÷95% przy stopniu odzysku dwutlenku węgla 60÷80%; stężenie CO₂ w gazie zasilającym wynosiło 12%. Zeolit 5A również może być wykorzystany do separacji CO₂ w instalacjach adsorpcji zmiennociśnieniowej [4, 5]. W przypadku gazu zasilającego o zawartości 15% CO₂ możliwe jest uzyskanie produktu końcowego (dwutlenku węgla) o stężeniu 70%.

Innym adsorbentem wykorzystywanym w procesie separacji może być węgiel aktywny, który swoją silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą zawdzięcza strukturze porowatej. Utworzenie tej struktury jest wynikiem przekształcenia materiału wyjściowego. Struktura porowata w większości składa się z mikroporów oraz mezoporów. W celu poprawy własności sorpcyjnych materiału może być on modyfikowany. Przykładem takiej modyfikacji jest usunięcie popiołu lub impregnacja związkami chemicznymi. W przypadku adsorpcji z fazy gazowej ważną rolę odgrywa objętość porów oraz powierzchnia właściwa. Objętość porów węgla aktywnych kształtuje się na poziomie około 0,3 cm³/g. Wadą tego materiału jako adsorbentu jest jego palność.

1. Materiały wybrane do badań

Do badań zasadniczych wytypowane zostały stałe adsorbenty: zeolit 5A, zeolit 13X oraz węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego AC. Dla wybranych materiałów wykonano izotermy adsorpcji, określono powierzchnię właściwą metodą BET oraz wykonano charakterystyki objętości porów względem ich średnicy i powierzchni właściwej. Badania przeprowadzono metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu aparatem ASAP 2000 MicroPore System firmy Micromeritics. Na podstawie wykonanej niskotemperaturowej (77 K) izotermy adsorpcji-desorpcji azotu, obliczono wielkość powierzchni właściwej, całkowitą objętość porów oraz średnią średnicę porów. Próbkę wygrzewano pod próżnią w temperaturze 623 K dla zeolitów oraz 573 K dla węgla aktywnego w czasie nie krótszym niż 8 godzin. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości adsorbentów wybranych do badań

	Zeolit 5A	Zeolit 13X	Węgiel aktywny AC
Powierzchnia właściwa BET, m ² /g	415	466	1034
Objętość porów cm ³ /g	0,22	0,25	0,48
Średnia średnica porów Å	9,895	9,313	8,201

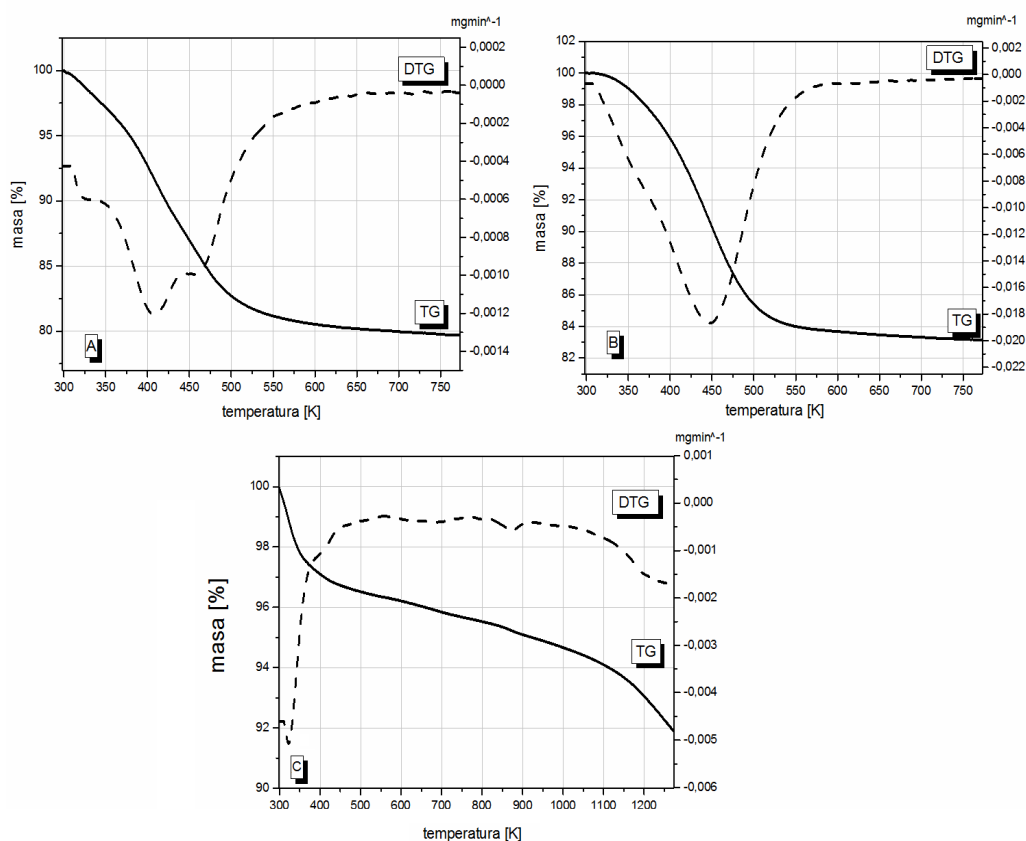
niu atmosferycznym, proces adsorpcji CO₂ aż do osiągnięcia stanu równowagi. Jako gaz zasilający stosowano: CO₂ (czystość: 99,998%) oraz mieszaninę symulującą skład spalin kotłowych ze spalania konwencjonalnego: 16% CO₂, 3,5% O₂, reszta N₂ przy strumieniu gazu 50 cm³/min, co pozwoliło na ocenę wpływu stężenia CO₂ na pojemność sorpcyjną.

- **testu wieloetapowej cyklicznej adsorpcji/desorpcji (TWAD) TG-Vacuum**

W celu określenia stabilności adsorbentów przeprowadzono wielokrotne cykle adsorpcji/regeneracji. W procesie regeneracji adsorbentu zastosowano obniżenie ciśnienia poniżej ciśnienia atmosferycznego. Czas trwania pojedynczego cyklu składającego się z etapu adsorpcji oraz regeneracji wynosił 30 minut, przepływ gazu 50 cm³/min.

3. Rezultaty badań

3.1. Test stabilności termicznej adsorbentów (TST)



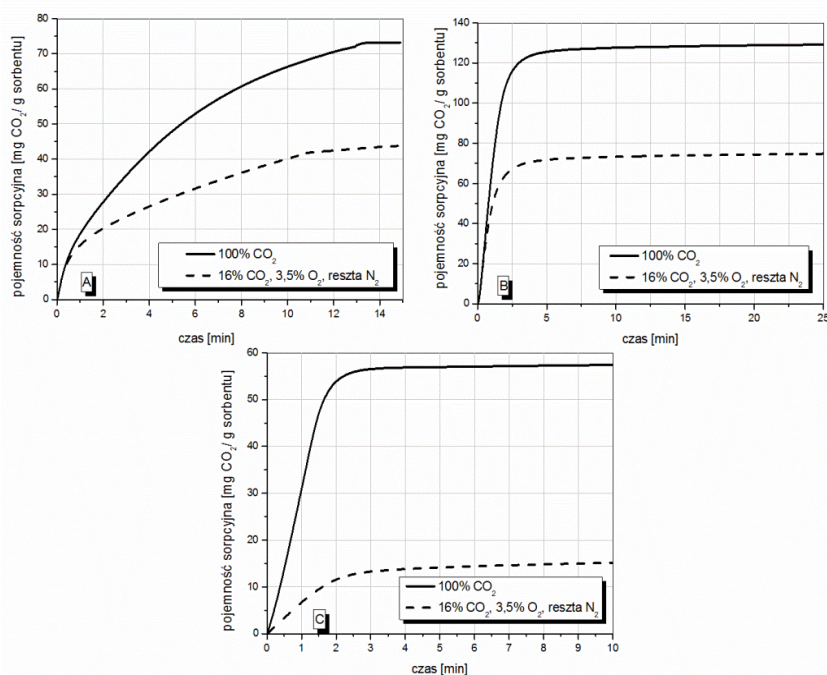
Rys. 2. Profile TG i DTG dla wybranych adsorbentów: A) zeolit komercyjny 5A, B) zeolit komercyjny 13X, C) węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego AC

Na rysunku 2 przedstawione zostały wyniki testu stabilności termicznej (krzywe TG i DTG) dla wybranych adsorbentów: zeolitu 5A, zeolitu 13X oraz węgla aktywnego AC.

W zależności od rodzaju materiału temperatura dehydratacji wyniosła ok. 633÷723 K dla zeolitów oraz 373 K dla węgla aktywnego z łupin orzecha kokosowego. W przypadku zeolitu 5A ubytek masy wyniósł ok. 21%, zaś zeolitu 13X - 17%. Wartości te świadczą o dehydratacji wody powierzchniowej oraz tzw. wody zeolitowej zawartej w porach materiału. Z kolei ubytek masy węgla aktywnego w zakresie temperatur 298÷1273 K wyniósł 8% i był spowodowany dehydratacją wody powierzchniowej.

3.2. Izotermiczny test adsorpcji (ITA)

Badania adsorpcji CO₂ na węglu aktywnym AC oraz na zeolitach 5A i 13X przeprowadzono z wykorzystaniem czystego 100% CO₂ oraz mieszaniny gazowej symulującej spaliny kotłowe z konwencjonalnego spalania węgla (16% CO₂, 3,5% O₂, 80,5% N₂). Wykonane testy pozwoliły na analizę wpływu ciśnienia cząstkowego CO₂ na pojemność sorpcyjną badanych adsorbentów poprzez określenie maksymalnego przyrostu masy próbki w mg CO₂/g adsorbentu podczas przepływu gazu. Uzyskane w wyniku przeprowadzonych izotermicznie badań (303 K) profile sorpcji CO₂ przedstawiono na rysunku 3.

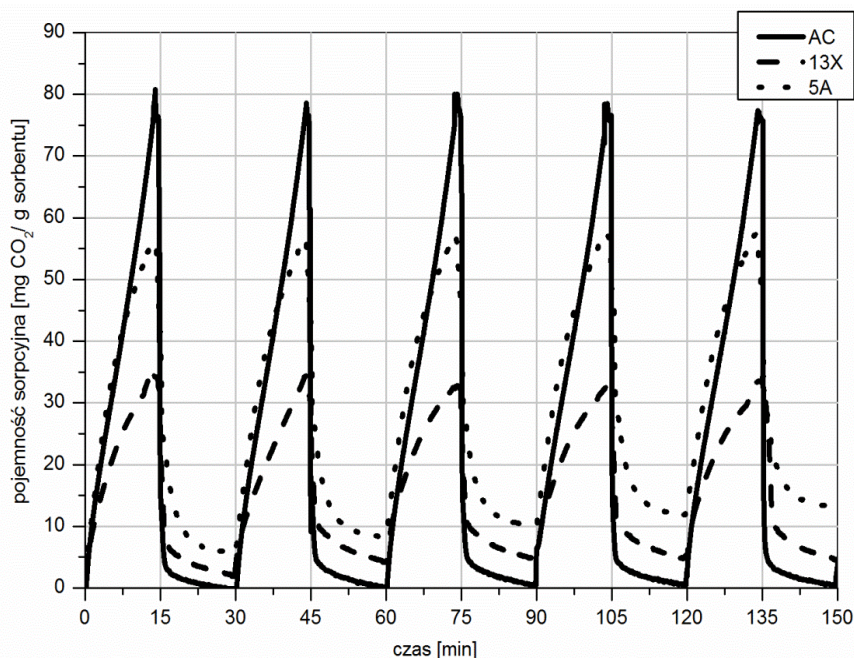


Rys. 3. Izotermiczne profile sorpcji CO₂ przy zastosowaniu mieszanin gazowych o różnej zawartości CO₂ dla wybranych adsorbentów: A) zeolit 5A, B) zeolit 13X, C) węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego AC

Dla 100% CO₂ największą pojemność sorpcyjną wynoszącą 130 mgCO₂/g adsorbentu stwierdzono dla zeolitu komercyjnego 13X, zaś najmniejszą dla węgla aktywnego AC - ok. 58 mgCO₂/g adsorbentu. W przypadku zastosowania mieszaniny gazowej o zawartości 16% CO₂ stwierdzono niższe pojemności sorpcyjne w każdym z testowanych adsorbentów. Największą różnicę, aż 75%, odnotowano dla węgla aktywnego z łupin orzecha kokosowego AC. Dla pozostałych adsorbentów obniżenie pojemności sorpcyjnej wyniosło odpowiednio: 40% dla zeolitu 5A oraz 37,5% dla zeolitu 13X.

3.3. Test wieloetapowej cyklicznej adsorpcji/desorpcji (TWAD) TG-Vacuum

W celu określenia cyklicznej stabilności adsorbentów przeprowadzono wieloetapowe cykle adsorpcji/desorpcji CO₂, które przedstawiono na rysunku 4. Ciśnienie w etapie adsorpcji było równe ciśnieniu atmosferycznemu, zaś w etapie desorpcji wynosiło 3 kPa abs. Badania prowadzono z zastosowaniem 100% CO₂ w stałej temperaturze 303 K.



Rys. 4. Cykle sorpcja/desorpcja 100% CO₂ dla wytypowanych adsorbentów, regeneracja adsorbentu z zastosowaniem podciśnienia (3 kPa abs.)

Jak można zauważyć na rysunku 4, wytypowane adsorbenty mają zdolność do pracy cyklicznej. Najwyższą pojemnością sorpcyjną w tym przypadku charakteryzował się węgiel aktywny AC, najniższą natomiast zeolit 13X. Różnice w pojemności sorpcyjnej adsorbentów w prezentowanych poprzednio testach wynikają z zastosowania różnych czasów procesu adsorpcji. Z uwagi na zastosowanie krót-

kiego czasu adsorpcji (15 minut) w prezentowanym przypadku adsorbenty nie osiągnęły równowagowej pojemności sorpcyjnej.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Przeprowadzone badania pozwoliły scharakteryzować wybrane adsorbenty, takie jak zeolity 5A i 13X, oraz węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego AC w warunkach typowych dla separacji CO₂ po procesie spalania, tzn. zawartości CO₂ na poziomie 10÷16% obj.

Wybrane komercyjne adsorbenty testowano w celu określenia ich pojemności sorpcyjnej względem CO₂ oraz opracowania charakterystyk sorpcyjnych, w tym profili adsorpcji/desorpcji. Charakterystyki przedstawiono w zależnościach: zmiana masy - temperatura oraz pojemność sorpcyjna - czas etapu, przy różnym składzie mieszaniny gazu; wykonano także ocenę ich zdolności do regeneracji. W prowadzonych badaniach nie uwzględniano wpływu pary wodnej, NO_x i SO_x na adsorpcję CO₂, zakładając, że spaliny przed wejściem na adsorber wypełniony adsorbentem będą wcześniej osuszone, pozbawione NO_x i SO_x (do poziomu 20 mg/m³_N spalin) oraz pyłu. Dla 100% CO₂ największą pojemność sorpcyjną wynoszącą 130 mgCO₂/g adsorbentu stwierdzono dla zeolitu 13X, najmniejszą dla węgla aktywnego AC - ok. 58 mgCO₂/g adsorbentu. W przypadku zastosowania mieszaniny gazowej o zawartości 16% CO₂ stwierdzono znaczne spadki pojemności sorpcyjnej w każdym z testowanych adsorbentów. Największą różnicę, aż o 75%, odnotowano dla węgla aktywnego z łupin orzecha kokosowego. W przypadku pozostałych adsorbentów obniżenie pojemności sorpcyjnej wyniosło odpowiednio: 40% dla zeolitu 5A oraz 37,5% dla zeolitu 13X. Dla wszystkich badanych adsorbentów stwierdzono charakterystyczny wzrost pojemności sorpcyjnej wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego CO₂.

Podziękowania

Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy SP/E/1/67484/10 - Strategiczny Program Badawczy - Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO₂ ze spalin.

Acknowledgements

The results presented in this paper were obtained from research work co-financed by the National Centre of Research and Development in the framework of Contract SP/E/67484/10 - Strategic Research Program - Advanced tech-

nologies for obtaining energy: Development of a technology for highly efficient zero-emission coal-fired power units integrated with CO₂ capture.

Literatura

- [1] Xiao P., Zhang J., Webley P., Li G., Singh R., Todd R., Capture of CO₂ from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption, *Adsorption* 2008.
- [2] Zhang J., Webley P.A., Xiao P., Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas, *Energy Conversion and Management* 2008, 49.
- [3] Chaffee A.L., Knowles G.P., Lianh Z., Zhang J., Xiao P., Webley P.A., CO₂ capture by adsorption: Materials and process development, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007, 1.
- [4] Tlili N., Grevillot G., Vallieres C., Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2009, 3.
- [5] Lui Z., Grande C.A., Li P., Yu J., Rodrigues A.E., Multi-bed vacuum pressure swing adsorption for carbon dioxide capture from flue gas, *Separation and Purification Technology* 2011, 81.

Evaluation of Adsorbents Usability for Carbon Dioxide Separation in Vacuum Systems - Thermogravimetric Tests

The paper presents the results of tests carried out using a thermogravimetric analyzer (TG-Vacuum system) to verify the suitability of selected adsorbents for carbon dioxide capture from flue gases in VSA process. Sorption capacity of solid sorbents of carbon dioxide was characterized in relation to the CO₂ concentration. Zeolite 5A, zeolite 13X and coconut shell steam activated carbon were used in the study under conditions typical of flue gas content in the combustion process, i.e. 16% CO₂, 3.5% O₂, 80.5% N₂. The scope of the research included a thermal stability test of adsorbents, isothermal test of adsorption and multi-stage cyclic adsorption/desorption (TG-Vacuum system) test. Selection of a suitable adsorbent to be used in adsorption installation is made based on evaluation of its sorption capacity, ability to regenerate, adsorption /desorption profiles and stability in the number of cycles and the kinetics of adsorption/desorption process. Zeolite 13X exhibited the highest sorption capacity of 130 mgCO₂/g sorbent (among the adsorbents tested) when the adsorption step was carried out in pure CO₂. In the case of gas mixture containing 16% of CO₂ a significant decrease in sorption capacity was observed for each sorbent. Similar by to zeolites, sorption capacity of the activated carbon decreases rapidly as the temperature rises.

Keywords: adsorbents, adsorption, thermogravimetric methods