

Testování adsorpčních materiálů pro odstranění CO₂ z bioplynu

Veronika Vrbová, Karel Ciahotný
Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Úvod

[illegible]

Teoretická část

Adsorpcie je separační proces, jehož principem je sdílení hmoty mezi kapalnou, či plynnou látkou a povrchem pevné látky účinkem mezimolekulových přitažlivých sil. Tento proces se používá k oddělování složek, které jsou v nízké koncentraci obsaženy v tekutinách (v plynech nebo kapalinách) [1].

Adsorbovaté technologie nalezy své uplatnění v několika technologických odvětvích, např. úprava odpadních vod, čištění vzduchu, zakonzervování vyrobených produktů, čištění pracovního prostředí, monitorování rozpustitelnosti, využití při sanačních procesech a čištění odpadních vod.

K adsorbentům jsou separační částečky používány silami různé povahy, podle toho rozlišujeme fyzikální adsorbenty nebo chemisorbenty [2].

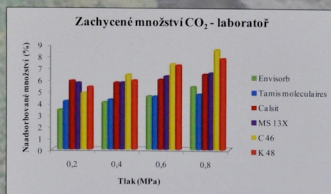
Aspiraci nebo chemisorpci [1].
Při fyzikální adsorpci dochází mezi porézním materiálem a molekulami adsorptivu k interakci vlivem tzv. Van der Waalsových sil. Při tomto procesu nedochází k přenosu elektronů, ani jejich sdílení, molekuly adsorbované látky se netěpí, ale naopak dochází k vícevrstvé adsorpci. Tento děj je vratný, při snížení tlaku nebo zvýšení teploty dochází k uvolnění adsorbované látky, čímž dojde k regeneraci použitého sorbentu. Adsorpci teplo, které představuje energii odebranou pohybujícími se molekulami, se u fyzikální adsorpci pohybuje v rozmezí 300 - 3 000 J/mol.

na rozdíl od fyzikální adsorpce dochází k tvorbě silnějších vazebných sil, nebo sdílení elektronů mezi adsorbentem a adsorbátem a adsorbátu vzniká určitá vazba s adsorbentem. V důsledku toho je silami vedoucí ke vzniku chemických povrchových sloučenin. Chemisorpcie je děj nevratný, pro uvolnění vazby je nutná podstatně vyšší teplota než při fyzikální adsorpci. Adsorbáty látky se liší od adsorbované. Adsorpci teplot, které se uvolňují při chemisorpci, je v rozmezí od 400 do 1000 °C [2, 3]. Hlavním kritériem pro rozlišení fyzikální adsorpce a chemisorpcie je specifická adsorpcí povrchová plocha. Chemisorpcie je specifická, naopak fyzikální adsorpce je nespecifická, protože dochází k sorpci jakékoliv adsorptivu při vhodných podmínkách na všech povrchách adsorbentních materiálů. Dalším kritériem je počet adsorbovaných vrstev, zatímco chemisorpcie je vždy monomolekulární, během fyzikální adsorpce dochází k vícevrstevné adsorpci [4].

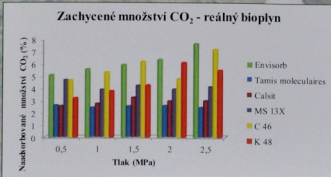
Opadání k vícestupňové adsorpci [4].

Účinný proces adsorpce je desorpce, která vede ke zpětnému uvolňování naadsorbované látky do plynné, nebo kapalně fáze. Polymerizující látky, látky s vysokým bodem varu, nebo látky, které se na povrch adsorbentu naváží chemickou vazbou, nelze desorbovat běžnými způsoby. Rozlišujeme tři základní typy desorpce:

zvýšením teploty adsorbentu,
snížením parciálního tlaku adsorptivu v okolním prostředí
proplachováním proudem inertního plynu.



Obr. 1. Měření adsorbovaného množství CO_2 pro jednotlivé adsorbenty při různých tlacích



Obr. 2. Měření adsorbovaného množství CO_2 pro jednotlivé adsorbenty při různých tlacích s použitím reálného bioplynu.

Použití adsorbenty

Pro práci v laboratoři a na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze byly vybrány následující adsorbenty na bázi aktivního uhlí, syntetických zeolitů, molekulových sit a silikagelu:

Envisorb – kombinovaný adsorbent složený z aktivního uhlí a silikagelu, Engelhard Process Chemicals GmbH
Molekulové síto 13 X – syntetický zeolit, Sigma – Aldrich

K 48 – aktivni uhlí, Silcarbon Aktivkohle
C 46 – aktivni uhlí, Silcarbon Aktivkohle

Calzit – molekulové síto, Slovnaft

Postup měření

Testování vysočtepých adsorbentů probíhalo za zvýšeného tlaku. Pro tato měření byla používána modelová směs oxidu uhlíkatého a kyselinu o koncentraci CO₂ 35 % obj. Testovací aparatura byla složena z tlakové nádoby vybavené výměníkem tepla, regulátorem tlaku, ventilem uzavírajícím plynovou nádobu, ventilovými ventily uzavírajícími plynové trubky, reduktorem tlaku plynu na přibližně 20 MPa s antizkouzelnou ochranou. Za adsorbentem byl hydroly regulační ventily umožňující expansi tlaku plynu na tlak atmosférický a nastavení požadovaného průtoku modelového plynu, který byl při každém měření tlaku nastavován na cca 100 mm/h (při normálním tlaku). Průtok plynu byl měřen směrem měřebným pípným, který byl umístěn za jehožm regulačním ventilem. Měření probíhalo při čtyřech různých tlacích 0,2; 0,4; 0,6 a 0,8 MPa.

Další pokusy byly prováděny s reálným bioplymem na ÚČOV Praha s větším dvoupláňovým adsorbérem. Přívod surového bioplynu byl spodem adsorbéru přes vnitřní kolony s naplní adsorbčního materiálu a přecházel přes se vracecí potrubí zespodu adsorbéru a byl ovládněn vln přes jeho regulační ventily. Průměr vnitřní kolony byl 80 mm a její délka 600 mm. Součástí aparatury byl tříšťuplový kompresor, kterým byl plyn stlačen na požadovaný tlak a poté vstupoval do adsorbéru. Do testovacího zařízení byl plyn vstříknut z bioplynového nádrže na sdílkách plynu. Vstupní koncentrace oxidu uhličitého byla přibližně 35 % CO₂. Pomocí jehož ventilu byl plyn regulován přítky bioplynové aparatury a objem prošlého plynu byl opět měřen membránovým plynoměrem. Požadovaný průtok bioplynu, adsorbérem byl vypočten na jeho průměrnou rychlost na cca 1 500 dm³/h (za atmosférického tlaku). Měření bylo provedeno při tlacích 0,5, 1, 1,5; 2 a 2,5 MPa.

Výsledky měření

Za laboratorní teploty byly měřeny adsorpční kapacity jednotlivých adsorbentů pro CO_2 v modelové směsi plynu ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) při různých tlacích. Tyto adsorpční kapacity byly zvažovány uvažováním adsorbentů, nýbrž výpočtem z naměřených kinetických křivek pro CO_2 (integraci příslušné kinetické křivky v zátěžen zátěží množství množství CO_2 na jednotkovou hmotnost použitého adsorbentu). Získané výsledky jsou znázorněny v grafu na Obr. 1, kde nejdůležitější pro se zářet CO_2 ukazují aktivní K 48 a C 46, u kterých je adsorpční kapacita vyšší než u ostatních adsorbentů. Pro CH_4 je adsorpční kapacita u všech adsorbentů C 46 téměř 9 % nižší než u ostatních adsorbentů. Pro CO_2 je adsorpční kapacita při nízkých tlacích nepříliš. Stejně adsorpční vlastnosti jsou viditelné u adsorbentů C 48, molekule uho 132 a 131 a tamis moleculaires. Které adsorbenty zátěží množství CO_2 při všech měřených tlacích.

[illegible]

Zweite

Ze získaných výsledků vyplývá, že jako nejvhodnější adsorbent pro separaci oxidu uhlíkového z modelové směs-
 plyny za laboratorních podmínek se ukázaly aktivní uhlí A 46 a K 48, jejichž adsorpční kapacita při měření čistého
 CO₂ dosahovala cca 7,5 mg. CO₂ na 1 g adsorbentu. U adsorbentu C 46 nedocházelo k žádným výrazným
 změnám ani při separaci CO₂ z reálného bioplymu, sorpční kapacita byla téměř stejná 7,2 mg. CO₂ na 1
 g adsorbentu.

Použitá literatura

- [1] Mika V., Neuzil I.: Chemické inženýrství II., Vydavatelství VŠCHT, Praha, 1993
[2] Poněk V., Knor Z., Černý S.: Adsorpce na tuhých látkách, SNTL, Praha, 1968
[3] Moore W.: Fyzikální chemie, SNTL, 1979
[4] Barthen D., Breitbach M.: Adsorptionstechnik, Springer, 2001

Poděkování

Autoři příspěvku tímto děkují vedení ÚČOV Praha za umožnění provádět tato měření. Řešení této problematiky bylo realizováno za finanční podpory vyčleněné z prostředků TAČR v rámci řešení projektu TA03/20421 „Technologická jednotka pro omezenou lokální výrobu biometanu nahrazujícího fosilní paliva především v dopravě a zemědělství“.

