



Stanovení vnitřního povrchu adsorbentů vhodných k úpravě bioplynu

Lenka JÍLKOVÁ^{1*}, Veronika VRBOVÁ¹, Karel CIAHOTNÝ¹

¹ Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha

* **Email:** Lenka.Jilkova@vscht.cz

Adsorpční materiály se uplatňují v mnoha odvětvích, např. v medicíně, ochraně životního prostředí, potravinářství, farmaceutickém průmyslu, či při výrobě drahých kovů. K nejvýznamnějším adsorpčním materiálům patří uhlíkaté sorbenty a zeolity. Tyto materiály jsou používány především k čištění odpadních vod, úpravě odpadních plynů, čištění pracovního ovzduší, sušení vzduchu, při sanačních procesech apod. Jedním z procesů, ve kterých se adsorpce rovněž často využívá, je úprava bioplynu (odstraňování sirných sloučenin, siloxanů, vlhkosti, popř. odstranění oxidu uhličitého). Vhodný adsorpční materiál je vybírán podle následujících vlastností: adsorpční kapacita, selektivita sorbentu, specifický vnitřní povrch, distribuce pórů, schopnost regenerace nasyceného sorbentu a cena. Tento článek je zaměřen na stanovení vnitřního povrchu a distribuce pórů adsorbentů metodami BET a DFT.

Klíčová slova: adsorpce, adsorbent, fyzisorpce, bioplyn, měrný povrch, metoda BET, metoda DFT

1 Úvod

Adsorpce je separační proces, při kterém molekuly kapalně, či plynné látky tvoří vazbu s povrchem pevného sorbentu. Proces adsorpce je využíván k oddělování složek, které jsou v plynech, nebo v kapalinách obsaženy v nízkých koncentracích a je součástí mnoha technologií, např.: čištění odpadních vod, úpravy odpadních plynů, čištění pracovního ovzduší, sušení vzduchu, sanačních procesů, úpravy bioplynu [1]. Z hlediska adsorpční kapacity hraje pro zachytávané látky velmi důležitou roli velikost a struktura porézního adsorbentu, zejména pak vnitřní povrch, objem a distribuce velikostí adsorpčních pórů. Na základě znalostí těchto parametrů je možné predikovat chování konkrétního adsorbentu při různých aplikačních případech.

2 Adsorpce

Během adsorpce se tvoří vazba mezi molekulami plynné, či kapalně látky (tzv. adsorptivu) a povrchem adsorbentu. Tyto molekuly jsou k povrchu vázány silami, které mohou být buď fyzikální, kdy se uplatňují Van der Waalsovy síly (tzv. fyzisorpce), nebo vzniká chemická vazba (tzv. chemisorpce) [2].



Během fyzisorpce nedochází k přenosu ani ke sdílení elektronů, nedochází ke štěpení molekul adsorbované látky a adsorpce probíhá ve více vrstvách. Fyzikální sorpce je vratný proces, kdy se během regenerace uvolňuje naadsorbovaná látka, a to zvýšením teploty, či snížením tlaku. Fyzisorpce je nespecifický proces, při kterém za vhodných podmínek probíhá sorpce jakéhokoliv adsorptivu na celém povrchu adsorbentu.

Během procesu chemisorpce naopak dochází ke sdílení elektronů mezi adsorbentem a adsorbovanou látkou, čímž dochází ke vzniku kovalentní vazby. Chemisorpce je nevratný děj, kdy je pro regeneraci nasyceného adsorbentu potřeba vyšší teplota než u fyzisorpce a desorbovaná látka má obvykle jiné chemické složení než látka původně adsorbovaná. Chemisorpce patří ke specifickým procesům, kdy k adsorpci molekul dochází na aktivních centrech a pouze v jedné vrstvě. Chemisorpce se používá zejména ke zjištění počtu povrchově aktivních míst vhodných pro průběh chemických a katalytických reakcí [3], [4], [5], [6].

2.1 Adsorpční materiály

K nejčastěji používaným adsorpčním materiálům patří uhlíkaté adsorbenty (aktivní uhlí, aktivní koks, uhlíkatá molekulová síta), silikagely (SiO_2), molekulová síta (na bázi $[\text{SiO}_4]^-$ a $[\text{AlO}_4]^-$) a alumina (na bázi Al_2O_3).

Aktivní uhlí tvoří z více jak 90 % uhlík. Aktivní uhlí je hydrofobní materiál a používá se tedy především pro záchyt nepolárních látek (např. čištění plynů). Vnitřní povrch aktivního uhlí dosahuje více než $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [6], [7].

Aktivní koks nemá tak rozvinutý vnitřní povrch jako aktivní uhlí (řádově desítky až stovky $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Aktivní koks se vyrábí z hnědého (práškový aktivní koks) nebo z černého uhlí (kusový aktivní koks). Aktivní koks se používá zejména při čištění odpadních vod a při odstraňování plynných škodlivých látek ze spalin a dalších odpadních plynů [8].

Uhlíkatá molekulová síta nemají pevnou krystalografickou strukturu jako zeolitická molekulová síta (viz dále), ale jejich porézní systém je podobný poréznímu systému aktivního uhlí. Mají pouze zúžené vstupní otvory do porézního systému na vnějším povrchu částic adsorbentu. Tento adsorpční materiál má vysokou pevnost a jeho další výhodou je, že nesorbují trvale vodu. Proto je používán na dělení směsí plynů s vysokým obsahem vody [8].

Silikagel je z více než 95 % tvořen oxidem křemičitým. Silikagel má hydrofilní vlastnosti a používá se tedy k sušení plynů [8].

Zeolitická molekulová síta jsou krystalické hlinítokřemičitany (zeolity), které kromě iontů Al^{3+} a Si^{4+} obsahují také ionty alkalických kovů povrch těchto sorbentů je charakteristický velikostně definovanými otvory. Vnitřní povrch molekulových sít se pohybuje mezi $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a na molekulových sítích se zachytí molekuly, jejichž průměr je menší než velikost vstupních otvorů a projdou tak do systému pórů adsorbentu. Molekulová síta s většími otvory lze použít pro zachycení více látek najednou (např. H_2O a CO_2) [9].

Alumina je tvořena z více než 85 % oxidem hlinitým. Tento adsorbent je hydrofilní a používá se tedy především k sušení plynů a k adsorpci polárních látek z roztoků. Alumina se používá také jako nosič katalyzátorů [8].

Výběr vhodného sorbentu je odvislý od jeho základních vlastností, ke kterým patří např. adsorpční kapacita, selektivita, schopnost regenerace, jaká je požadovaná čistota produktu a v neposlední řadě cena adsorbentu.



3 Vnitřní povrch adsorbentů

Důležitá veličina, která vypovídá o použitelnosti adsorbentů je vnitřní, neboli specifický povrch (velikost povrchu pórů obsažených v 1 g adsorbentu). Ke zjištění vnitřního povrchu je třeba proměřit průběh adsorpční izotermy vhodného adsorptivu. Adsorpční izoterma poskytuje informace o rovnovážném stavu příslušného adsorpčního systému a získá se měřením rovnovážného tlaku plynu a adsorbovaného množství při konstantní teplotě. Adsorpční izoterma určuje nejen vnitřní povrch adsorbentu, ale i objem a distribuci pórů, hodnotu adsorpčního tepla aj. [2].

3.1 Metoda BET

Jedna z nejpoužívanějších rovnic, která popisuje průběh adsorpčních izoterem a uvažuje adsorpci ve vrstvách, je rovnice BET. Autory BET teorie jsou Brauner, Emmet a Teller. Teorie BET je rozšířením teorie Langmuirovy, která popisuje monomolekulární pokrytí vnitřního povrchu sorbentu, a uvažuje vícevrstvou adsorpci. BET rovnice předpokládá, že první vrstva adsorptu (adsorpt je adsorptiv fixovaný v porézním systému adsorbentu) se sorbuje podle Langmuirovy teorie a další vrstvy adsorptu mají vlastnosti kapaliny [2] [10][11]

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_x}{(1-x)(1-x+C_x)} \quad (1)$$

x – relativní tlak (rovnovážný tlak ku tlaku nasycené páry adsorbátu při dané teplotě)

C – konstanta související s adsorpčním teplem adsorbátu v první vrstvě a jeho kondenzačním teplem

V – množství adsorptu [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$]

V_m – množství adsorptu potřebné pro vytvoření monomolekulární vrstvy [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$]

3.2 Metoda DFT

Metoda DFT (Density Functional Theory) je výpočetní metoda založená na vlastnostech molekuly adsorptivu a určení elektronové hustoty molekuly.

Má své počátky v atomové fyzice třicátých let dvacátého století (Thomas, Fermi, Dirac, Wigner), ale rozvoje dosáhla až v nedávné době. Moderní DFT teorii formuloval Hohenberg a Kohnem v roce 1964 a Kohns Shamem o rok později. Podle Kohn-Shamovy rovnice lze energii vyjádřit jako funkci elektronové hustoty [12]:

$$E = T_e(\rho) + V_{ee}(\rho) + \int V_{en}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr + E_{XC}[\rho] \quad (2)$$

$T_e(\rho)$ - kinetická energie elektronů

$V_{ee}(\rho)$ – coulombická repulze nábojových distribucí (elektronová hustota) párů elektronů $\rho(\vec{r}_1)$ a $\rho(\vec{r}_2)$

$\int V_{en}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr$ - coulombické interakce jader elektronové hustoty

$E_{XC}[\rho]$ – výměnný korelační funkcionál

V osmdesátých letech použili Seaton, Walton a Quirke a v devadesátých letech Olivier a Conklin metodu DFT k vytvoření nového způsobu analýzy adsorpčních izoterem. Metodami statistické fyziky vypočítali pro zadaný relativní tlak hustotu adsorptu v póru o definovaném tvaru a velikosti v adsorbentu určitého chemického složení. Výsledky výpočtů vyjádřili



ve formě adsorpčních izoterm pro řadu velikostí pórů (cca 100 velikostí). Přičemž nebylo třeba brát odděleně v úvahu objemové zaplňování mikropórů, vícevrstvou adsorpci (BET) ani kapilární kondenzaci, jelikož statisticko-fyzikální popis tyto jevy v sobě již obsahuje. Distribuce pórů metodou DFT se získává tak, že se najdou vhodné (statistické) váhy izotermem pro póry různých velikostí, které v součtu odpovídají experimentální izotermě [13], [14] [15].

4 Úprava bioplynu adsorpcí

Proces adsorpce se při úpravě bioplynu může používat k odstranění sirných sloučenin, siloxanů, vlhkosti, nebo oxidu uhličitého.

4.1 Sušení bioplynu

Bioplyn je obvykle nasycen vodou a je sušen, aby se předešlo korozi zařízení (bioplyn současně obsahuje sulfan). K prvnímu sušení plynu dochází již jeho ochlazením na okolní teplotu. Jedním z procesů, který se používá k dalšímu sušení bioplynu, je adsorpce.

K sušení bioplynu adsorpční metodou se používají silikagely, aluminy, či zeolitická molekulová síta. Při sušení bioplynu se používají minimálně dva paralelně zapojené adsorbéry, kdy jedním adsorbérem prochází bioplyn přes vrstvu adsorbentu a dochází tak k záchytu vody z plynu na adsorbentu a v druhém adsorbéru probíhá regenerace adsorbentu (zvýšení teploty nad 150 °C). Poté se proces přeruší a proces adsorpce a regenerace se navzájem v obou adsorbérech přehodí. Sušením pomocí adsorpce lze dosáhnout rosného bodu plynu mezi -10 a -20 °C za atmosférického tlaku plynu [16] [17].

4.2 Odsiřování bioplynu

Odsiřování bioplynu je důležité zejména při jeho dalším použití v kogeneračních jednotkách, kde by mohl sulfan způsobovat korozi zařízení, jelikož v kogeneračních jednotkách bývá spalován vlhký plyn. Jedním z procesů, kterým lze sulfan z bioplynu odstraňovat, je adsorpce.

Během adsorpce za přítomnosti kyslíku se sulfan přeměňuje na elementární síru, která se zakoncentrovává na povrchu adsorbentu. Regenerace nasyceného adsorbentu probíhá při teplotách 450 – 500 °C, nebo extrakcí aromáty [18]. U malých odsiřovacích jednotek se adsorbent neregeneruje, nýbrž se likviduje a nahrazuje adsorbentem novým.

4.3 Odstraňování organokřemičitých sloučenin z bioplynu

V bioplynech se vyskytují také organokřemičité sloučeniny (siloxany) a v nejvyšších koncentracích tyto dvě: oktamethylcyklotetrasiloxan a dekamethylcyklopentasiloxan. Koncentrace těchto látek se pohybuje v řádech desítek $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Odstranění siloxanů z bioplynu je rovněž důležité při jeho dalším využití v kogeneračních jednotkách. Siloxany se při spálení bioplynu přeměňují na oxid křemičitý, který se usazuje v motorech, na zapalovacích svíčkách, na ventilech, či na hlavách válců a může dojít až k zadření motoru. Jedním ze způsobů odstranění siloxanů z bioplynu je adsorpce.



K adsorpčnímu odstranění siloxanů z bioplynu se používá aktivní uhlí, či další uhlíkaté sorbenty. Při použití aktivního uhlí dochází navíc k částečnému odstranění sulfanu z bioplynu [19].

4.4 Odstraňování oxidu uhličitého z bioplynu

K odstranění CO₂ z bioplynu lze použít několik technologií pracujících na principu adsorpce, a to PSA (Pressure Swing Adsorption), VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption) a TSA (Thermal Swing Adsorption).

Při technologii PSA probíhá adsorpce za zvýšeného tlaku. U této technologie se k odstranění CO₂ z bioplynu používají např. uhlíkatá molekulová síta. Regenerace adsorbentů probíhá buď snížením tlaku, nebo zvýšením teploty.

Technologie VPSA je obdobná jako technologie PSA, jen k regeneraci se u VPSA používá vakuová pumpa [20].

5 Experimentální část

5.1 Analyzátor Quantachrome ASiQ

Pro měření vnitřního povrchu adsorbentů byl použit přístroj Quantachrome ASiQ (obr. 1). Jako nosný plyn se v tomto přístroji používá helium a jako adsorptiv může být použit dusík, krypton, argon nebo oxid uhličitý. Přístroj má dva odplyňovací porty, takže mohou být odplyňovány dva vzorky zároveň. Porty jsou napojeny na turbomolekulární vývěvu a každý port zvlášť je vybaven píčkou pro ohřev měřicí cely s testovaným adsorpčním materiálem. Během procesu odplynění se z vnitřní struktury adsorbentu uvolní naadsorbovaná voda, popřípadě naadsorbované plyny a vzorek je tak připraven na měření adsorpční izotermy.

Testované adsorpční materiály byly odplyněny při teplotě 50 °C (30 min), 100 °C (30 min) a 150 °C (4 hod). Po odplynění byla měřicí cela se vzorkem umístěna do měřicího portu a jako měřicí plyn (adsorptiv) byl použit dusík. Měřicí cela byla během měření ponořena do nádoby s kapalným dusíkem, čímž byla zajištěna konstantní teplota měření 77 K. Do dávkovací komory přístroje bylo nadávkováno přesné množství plynu, přístroj zaznamenal tlak a teplotu plynu a poté ho přepustil do měřicí cely. Po ustálení adsorpční rovnováhy byl změřen rovnovážný tlak plynu v měřicí cele. V dalším kroku byl uzavřen ventil k měřicí cele a celý postup byl zopakován s další dávkou plynu. Tímto způsobem byly naměřeny všechny body adsorpční izotermy. Desorpční izoterma byla naměřena odsáváním plynu z měřicí cely a po ustálení rovnovážného stavu byl opět změřen rovnovážný tlak plynu v měřicí cele [21].

K výpočtu vnitřního povrchu byla použita jak metoda BET, tak metoda DFT.



Obr.1: Přístroj Quantachrome ASiQ [21]

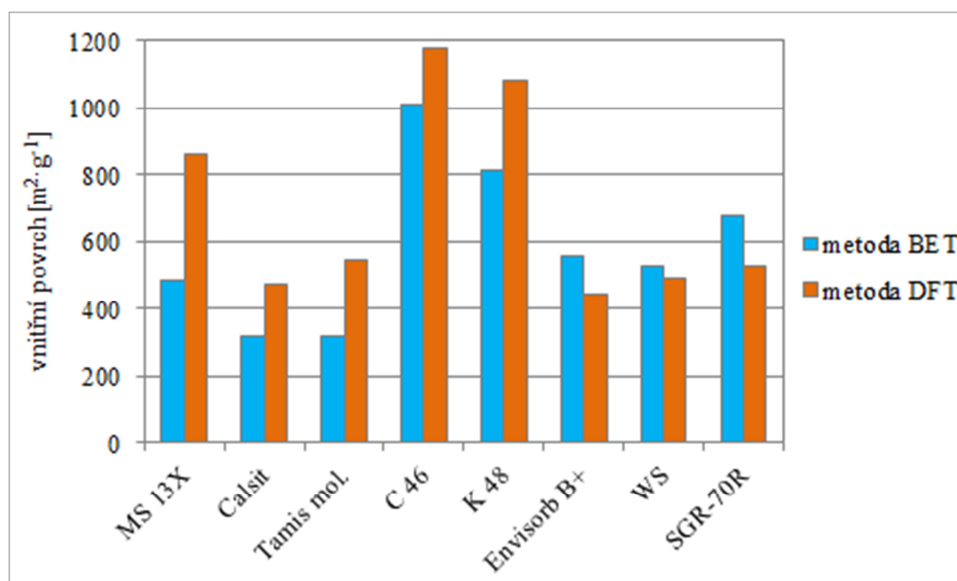
5.2 Testované adsorbenty

Na přístroji Quantachrome ASiQ byly měřeny vnitřní povrchy pro následující adsorpční materiály:

- Molekulové síto 13X – syntetický zeolit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1 \text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$)
- Calsit – syntetický zeolit ($\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)
- Tamis moléculaires – syntetické molekulové síto
- C 46 – aktivní uhlí z kokosových skořápek
- K 48 – aktivní uhlí z kokosových skořápek
- Envisorb B+ - kombinovaný adsorbent (85 % hm. SiO_2 , 10% hm. aktivního uhlí)
- WS - silikagel
- SGR-70R - silikagel

6 Výsledky diskuze

Obrázek 2 znázorňuje hodnoty vnitřního povrchu testovaných adsorbentů, které byly měřeny na přístroji Quantachrome ASiQ.



Obr. 2: Hodnoty vnitřního povrchu testovaných adsorbentů

Z výsledků znázorněných na obrázku 2 vyplývá, že nejvyšší vnitřní povrch mají aktivní uhlí (C46 a K 48). Dále graf na obrázku 2 znázorňuje, že pro adsorbenty na bázi molekulového síta (molekulové síto 13X, Calsit, Tamis moléculaires) a aktivního uhlí (C 46 a K 48) byla hodnota vnitřního povrchu vyšší pro výpočetní metodu DFT, naopak u kombinovaného adsorbentu Envisorb B+ a silikagelů byla hodnota vnitřního povrchu vyšší pro výpočetní metodu BET.

7 Závěr

Z výsledků naměřených na přístroji Autosorb ASiQ vyplývá, že nejvyšší hodnoty vnitřní povrchu mají adsorbenty na bázi aktivního uhlí (okolo $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Dále naměřené výsledky ukázaly, že u molekulových sít a aktivního uhlí dosahoval vnitřní povrch vyšších hodnot, když byl získán výpočetní metodu DFT, naopak u kombinovaného adsorbentu Envisorb B+ a u silikagelů byla hodnota vnitřního povrchu vyšší pro výpočetní metodu BET.

Výzkum je na počátku a v tomto příspěvku jsou zmiňovány jedny z prvních výsledků. U dalšího prováděného měření by bylo vhodné u testovaných adsorbentů naměřit vnitřní povrchy s jiným adsorptivem, např. argonem.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2014).

Použitá literatura

- [1] MÍKA, V., NEUŽIL, L. *Chemické inženýrství II*. VŠCHT Praha, 1993.
- [2] PONEC, V., KNOR, Z., ČERNÝ, S. *Adsorpce na tuhých látkách*. SNTL, 1968.
- [3] MOORE, W. *Fyzikální chemie*. SNTL, 1979.
- [4] BARTHEN, D., BREITBACH, M. *Adsorptionstechnik*. Springer, 2001.



-
- [5] NOVÁK, J., et al. *Fyzikální chemie pro bakalářský a magisterský kurz*. VŠCHT Praha, 2011.
- [6] VRBOVÁ V., CIAHOTNÝ K. *Testování adsorpčních materiálů pro odstranění CO₂ z bioplynu*, Výstavba a provoz bioplynových stanic 2013; Ed.; 2013.
- [7] SMÍŠEK M., *Aktivní uhlí*, SNTL, 1964.
- [8] CIAHOTNÝ K., *Vlastnosti, výroba a použití uhlíkatých adsorbentů*. VŠCHT Praha, 2005.
- [9] KIRK, R. E., OTHMER, D. F., et al. *Encyklopedia of chemical technology*. 3rd ed. John Wiley & Sons: USA, 1979.
- [10] JUROVÁ, E. *Odstraňování CO₂ sorpčními postupy: disertační práce*. VŠCHT Praha, 2007.
- [11] PECHOŠEK, J. Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. [online]. 2010 [cited 2014-01-20]. Available from [www http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf](http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf).
- [12] ANONYM Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. [online]. [cited 2014-01-18]. Available from [www: http://fch.upol.cz/skripta/chs/dft_havlas.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/chs/dft_havlas.pdf).
- [13] SEATON, N. A., WALTON, J. P. R. B., QUIRKE, N. *Carbon*, 1986, vol. 27, no. 6, p. 853.
- [14] LASTOSKIE, C., GUBBINS, K. E., QUIRKE, N. *Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 4786.
- [15] OLIVIER, J. P. J. *Porous Materials*, 1995, vol. 2, p. 9.
- [16] PERSSON, M. *Utvärdering av uppgraderingstekniker för biogas*, Rapport SGC 142. Sweden: Svenskt Gastekniskt Center, 2003.
- [17] SHOMARKER, A. H. H. M., BOERBOOM, A. A. M., VISER, A., PFEIFER, A. E. *Anaerobic digestion of agro – industrial wastes: information networks – technical summary on gas treatment, AD – NETT*. Nederland, 2000.
- [18] STRAKA, F., et al. *Bioplyn*. 2nd ed. Gas s.r.o., 2006.
- [19] PROCHÁZKOVÁ, A., CIAHOTNÝ, K., VRBOVÁ, V., POSPĚCH, L. *Testování adsorbentů pro odstraňování siloxanů z bioplynu*. *Paliva*, 2011, 1, p. 22–27.
- [20] VRBOVÁ, V., PROCHÁZKOVÁ, A., CIAHOTNÝ, K. *Odstraňování CO₂ z bioplynu adsorpcí za vyšších tlaků*. *Paliva*, 2012, 3, p. 94–99.
- [21] www.quantachrome.com. (accessed Aug 20, 2014).