

VYSOKOTLAKÁ SORPČNÍ APARATURA PRO STANOVENÍ SORPCE OXIDU UHLIČITÉHO NA UHLÍKATÝCH MATERIÁLECH

OLDŘICH PŘIBYL, MARTINA ŠVÁBOVÁ
a ZUZANA WEISHAUPTOVÁ

Ústav struktury a mechaniky hornin AVČR, v.v.i.,
V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8
svabova@irsm.cas.cz

Došlo 23.6.10, přepracováno 11.10.10, přijato 4.11.10.

Klíčová slova: manometrická sorpční aparatura, vysokotlaká sorpce, sorpční kapacita

Úvod

Ukládání oxidu uhličitého jako nejrozšířenějšího skleníkového plynu do vhodných geologických úložišť, mezi něž se řadí i netěžitelné uhelné sloje, je dlouhodobě v popředí vědeckého a výzkumného zájmu¹. K základním parametrům pro výběr vhodného úložiště založený na simulaci procesu ukládání patří zjištění jeho sorpční kapacity, která se určí laboratorním stanovením množství oxidu uhličitého pohlceného ve vzorku uhlí při tlaku a teplotě odpovídající poměrům *in situ*. Za reálného předpokladu, že teplota ve sloji je vyšší než kritická teplota² ($T_k = 31,1\text{ °C}$), může být oxid uhličitý v závislosti na tlaku ve sloji přítomen v plynném nebo superkritickém stavu ($P_k = 7,38\text{ MPa}$). Pro kvalifikovaný odhad množství CO_2 zachyceného ve sloji je třeba experimentálně změřit sorpční izotermy za podmínek blízkých při depozici CO_2 , tj. v tlakovém rozsahu řádově jednotek až desítek MPa. Predikovat vysokotlakou izotermy oxidu uhličitého z nízkotlakých dat není dosud možné, protože za uvedených podmínek se uhelná hmota nechová jako rigidní pevná látka. Uhlí se vyznačuje zesítenou strukturou podobnou polymeru, která je ovlivněna kontaktem s plynem či kapalinou. Interakce oxidu uhličitého s uhelnou hmotou za nadkritických podmínek je složitý děj nejen *in situ*, ale i v laboratorním měřítku. Složitost děje souvisí především se změnami fyzikálně chemických vlastností uhelné hmoty a chováním oxidu uhličitého jako reálného plynu za nadkritických podmínek. Při přechodu z plynného do superkritického stavu dochází ke změnám některých jeho fyzikálních vlastností, zejména jeho hustoty. Je známo, že oxid uhličitý se při adsorpci současně rozpouští, tj. absorbuje se v makromolekulární struktuře uhelné hmoty³, přičemž vnějším projevem je její bobtnání⁴ (pro souběžný děj adsorpce s absorpcí je dále používán výraz sorpce). Rozsah bobtnání závisí na době kontaktu interagujících složek

a zároveň ovlivňuje velikost povrchu, pórovitost a tím i adsorpční data. Ačkoliv vyhodnocení získaných sorpčních dat z měření pomocí vysokotlakých aparatur nezohledňuje všechny procesy probíhající *in situ* a zpřesnění je předmětem aktuálního výzkumu, mohou být tyto údaje využívány pro ocenění vlastností ložisek.

V současnosti jsou v laboratořích zabývajících se uvedenou problematikou používány aparatury gravimetrické, volumetrické nebo manometrické převážně vyvinuté na těchto pracovištích. V článku je popsána nově zkonstruovaná aparatura založená na manometrickém principu, která umožňuje sorpční měření do tlaku 17,5 MPa a teploty 80 °C.

Princip manometrické metody sorpce oxidu uhličitého na pevném sorbentu

Teoretický základ manometrické metody měření vysokotlaké sorpční izotermy CO_2 je založen na změně tlaku v systému způsobené sorpčním dějem. Z referenční cely o objemu V_r je do sorpční cely převedeno definované množství plynu a v důsledku sorpce přecházejí molekuly plynu z plynné do adsorbované fáze a dochází k poklesu tlaku. Po ustanovení sorpční rovnováhy je na základě rozdílu mezi naměřeným tlakem a tlakem teoretickým (tj. tlakem odpovídajícím systému, ve kterém nedochází k žádné sorpci) možné vypočítat množství sorbovaného plynu při daném rovnovážném tlaku. Sorbované množství v daném bodě se obvykle vyjadřuje pomocí Gibbsova vztahu jako m_{Gibbs} a odpovídá podle rovnice (1) rozdílu mezi celkovou hmotností plynu převedeného z referenční do sorpční cely (m_{transfer}) a hmotností nesorbovaného plynu v sorpční cele po dosažení sorpční rovnováhy⁵.

$$m_{\text{Gibbs}} = m_{\text{transfer}} - V_0 \cdot \rho \quad (1)$$

kde ρ je hustota sorbátu po dosažení rovnováhy a V_0 odpovídá volnému objemu v sorpční cele. Celková hmotnost sorbátu převedená do sorpční cely při n dávkách s rostoucím tlakem sorbátu se vypočte podle rovnice⁵:

$$m_{\text{transfer}} = \sum_{j=1}^n V_r \cdot (\rho_j^i - \rho_j^e) \quad (2)$$

kde indexy i a e označují počáteční a rovnovážný stav a V_r objem referenční cely.

Tento přístup předpokládá, že objem adsorbované fáze je v porovnání s objemem plynné fáze zanedbatelný. Za nízkých tlaků⁶ (pod 6 MPa) má plynná fáze výrazně nižší specifickou hustotu než fáze adsorbovaná, proto je skutečně možné její objem vzhledem k volnému objemu sorpční cely zanedbat a nepřesnost vnesená do výpočtu tímto zjednodušením je minimální. Za vyšších tlaků se však množství adsorbované fáze zvyšuje a zároveň se snižuje rozdíl mezi hodnotami hustoty adsorbované a plynné fáze⁷. Objem adsorbované fáze již není možné zanedbat. Absolutní sorbované množství (m_{abs}) se vypočte z rovnice (3).

$$m_{\text{abs}} = m_{\text{Gibbs}} \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_a - \rho} \right) \quad (3)$$

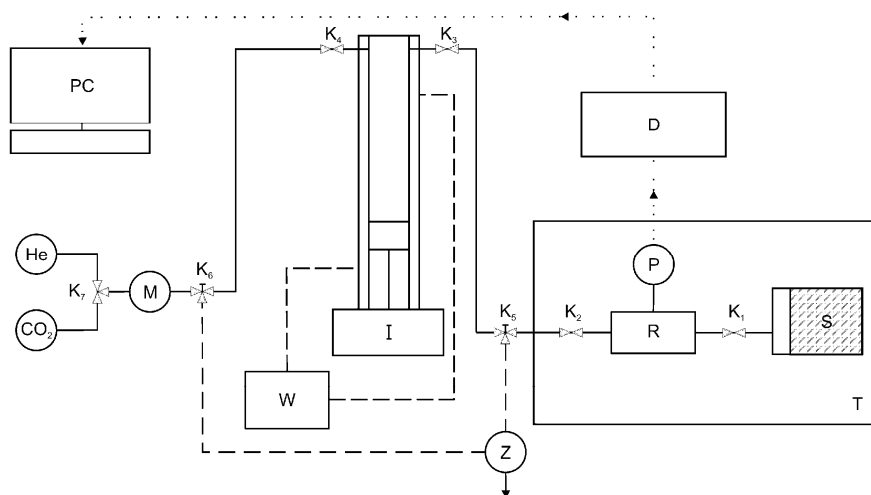
kde ρ_a a ρ značí hustotu adsorbované a plynné fáze. Hodnota ρ_a je experimentálně velmi obtížně získatelná, proto byla v této práci použita hodnota $1,18 \text{ g cm}^{-3}$, která vychází z odhadu hustoty adsorbované fáze podle literatury⁸. Uvedený způsob výpočtu nezohledňuje objemové změny vzorku, ke kterým může docházet vlivem absorpce.

Manometrická metoda měření sorpce plynu vyžaduje znalost hustoty plynné fáze za podmínek měření. Tyto hodnoty je možné vypočítat podle vhodně zvolené stavové rovnice reálného plynu. Prakticky žádná z korigovaných verzí stavové rovnice však neposkytuje pro CO_2 v kritické a nadkritické oblasti dostatečně spolehlivá data. V současné době se pro výpočet hustot pro vyhodnocení vysokotlaké sorpce CO_2 standardně používá rovnice podle Spana a Wagnera⁹. Oblast v okolí kritického tlaku je zvláště citlivá na správné určení hodnoty hustoty sorbátu, proto je v této oblasti kladen důraz na přesné měření teploty a tlaku. Podle autorů Li a spol.¹⁰ již malé nepřesnosti v měření teploty a tlaku mají za následek značné chyby v hodnotách určovaného parametru.

Popis sorpční aparatury

Na obr. 1 je schematické znázornění manometrické vysokotlaké aparatury. Jejimi hlavními částmi jsou sorpční cela S a referenční cela R, převodník tlaku P, dávkovací pumpa I, termostatický box T a sada kulových kohoutů K_1 až K_7 . V sorpční cele S je umístěn vzorek sorbentu. Pro zamezení úniku měřeného vzorku z cely je k ní připojena

kovová fritra s velikostí pórů $2 \mu\text{m}$. Tato cela je opatřena dvoucestným kohoutem K_1 , který umožňuje propojení sorpční cely S s referenční celou R. Referenční cela je vymezena objemem V_r mezi kohouty K_1 a K_2 , včetně mrtvého objemu tlakového převodníku. Do referenční cely je plyn přiváděn přes dvoucestný kohout K_2 . Tlak v referenční cele je měřen přesným tlakovým převodníkem Teccis model P3382 s analogovým výstupem a tlakovým rozsahem do 25 MPa, který pracuje v celém rozsahu s přesností 0,05 %. Tlakový převodník je použitelný v rozmezí teplot od -20 do $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Převodník je přes A/D modul UDAQ-1408 Tedia spojen on-line s počítačem jako datovou stanicí. Sorpční zařízení je umístěno v termostatickém boxu Thermocenter TC 40, který je schopen udržovat konstantní teplotu v rozsahu 30 až $200 \text{ }^\circ\text{C}$ s přesností $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Plyn se do sorpční aparatury přivádí přes dávkovací dvoucestný kohout K_3 z vysokotlaké pumpy Teledyne ISCO 500D vybavené programovatelnou jednotkou pro přesné dávkování plynu. Tlakový válec pumpy je temperován na stejnou teplotu jako sorpční aparatura pomocí oběhového termostatu DC 10 Haake. Čtyřcestný kohout K_5 umístěný mezi kohoutem K_2 a ISCO pumpou umožňuje propojení sorpční aparatury s membránovou vakuovou vývěvou Vakuumbrand MD-1C s dosažitelným vakuem $2 \cdot 10^{-1} \text{ kPa}$ pro odplynění vzorku a propláchnutí systému dávkování. ISCO pumpa je přes kohout K_4 napojena na tlakové lahve s možností přepojení pomocí trojcestného kohoutu K_7 mezi heliem jako kalibračním plynem a sorpčním plynem. Propojení tlakových lahví pomocí čtyřcestného kohoutu K_6 s vakuovou vývěvou zajišťuje čistotu dávkovaného plynu při jeho výměně. Pro konstrukci aparatury byly použity nerezové komponenty fy Swagelok. Kohouty mají pracovní rozsah do 17,5 MPa, který představuje limitní tlak, limitní teplota je



Obr. 1. Schéma vysokotlaké sorpční aparatury: S – sorpční cela, R – referenční cela, P – převodník tlaku, T – termostatický box, I – dávkovací pumpa, Z – vakuová vývěva, W – vodní termostat, M – manometr, D – datový modul, K_1 – K_4 – dvoucestné kohouty, K_5 , K_6 – čtyřcestné kohouty, K_7 – trojcestný kohout

dána parametry tlakového převodníku. Dosažitelné hodnoty tlaku a teploty plně vyhovují simulaci podmínek *in situ*. Popsaná aparatura je vhodná rovněž pro měření vysokotlaké sorpce i jiných systémů sorbent/sorbát.

Pracovní postup

Stanovení objemu referenční a sorpční cely

Pro výpočet množství sorbovaného plynu je nezbytná znalost přesného objemu obou cel. Objem sorpční cely V_s se stanovuje gravimetricky na analytických laboratorních vahách, jako rozdíl hmotností samotné cely a cely naplněné destilovanou vodou. Referenční objem V_r se určí objemovou kalibrací na základě Boyleova zákona pomocí helia jako kalibračního plynu. Kalibrace jsou prováděny při konstantní teplotě 25 °C a vyhodnoceny z opakovaných měření.

Stanovení volného objemu v sorpční cele

Volný objem sorpční cely V_0 je měřen expanzí heliovou metodou. Po vysušení ve vakuové sušárně při teplotě 80 °C po dobu 6 h je vzorek umístěn do sorpční cely, připojen k vakuové vývěvě a evakuován při teplotě 75 °C po dobu 3 h. Po ukončení evakuace je sorpční cely temperována na požadovanou teplotu měření po dobu 12 h. Pro měření volného objemu sorpční cely se využívá expanze helia jako nesorbujícího plynu z referenční cely do sorpční. Při teplotě 25 °C a tlaku do 5 MPa je známé množství helia přepuštěno z referenční do sorpční cely a na základě poklesu tlaku v referenční cele je pomocí rovnice (4) stanoven objem V_0 .

$$V_0 = V_r \cdot \left(\frac{p_r}{p_c} - 1 \right) \quad (4)$$

kde indexy r a c se vztahují k referenčnímu objemu a celkovému objemu po expanzi. Po ustanovení rovnováhy se obě cely evakuují a celé měření se opakuje při dalším tlaku. Konečná hodnota objemu V_0 je vypočtena jako aritmetický průměr jednotlivých měření.

Sorpční měření

Po odčerpání helia se vzorek v sorpční cele v termostatickém boxu evakuuje při teplotě 75 °C nejméně 12 h. Poté se v termostatickém boxu nastaví požadovaná teplota měření a po ustanovení teplotní rovnováhy se uzavřou přívodní kohouty k celám K_1 , K_2 a kohoutem K_5 se odpojí vakuová pumpa. Dávkovací ISCO pumpa se za použití kohoutů K_3 , K_4 , K_6 a K_7 a vývěvy Z opakovaně propláchne oxidem uhličitým. Uzavřením kohoutu K_3 a otevřením kohoutu K_4 se propojí ISCO pumpa s tlakovou nádobou s oxidem uhličitým a objem ISCO pumpy se naplní plyným sorbátem. Uzavření kohoutu K_4 a otevření

kohoutů K_2 a K_3 umožní napustit referenční celu oxidem uhličitým o požadovaném tlaku p_1 . Plyn se temperuje v termostatickém boxu po dobu nezbytnou pro dosažení konstantní odezvy tlakového převodníku. Po vytemperování plynu v referenční cele se otevřením kohoutu K_1 plyn přepustí do sorpční cely. Tlakový průběh sorpce v závislosti na čase je průběžně zaznamenáván na počítači. Po dosažení sorpční rovnováhy kontrolované numerickým a grafickým záznamem, jenž odpovídá konstantní hodnotě tlaku v časovém intervalu minimálně 60 min se kohout K_1 uzavře. Časový interval pro ustavení sorpční rovnováhy se s nárůstem tlaku prodlužuje. Po zvýšení tlaku v dávkovací pumpě se otevřením kohoutu K_2 referenční cely napustí plynem o vyšším tlaku p_2 a výše uvedený postup se opakuje až do maximálního měřeného tlaku p_n .

Experimentální výsledky

Stanovení vysokotlaké sorpční izotermy

Sorpce CO_2 byla měřena na vzorku bezvodého bitumenního uhlí z hornoslezské pánve s velikostí zrna <0,2 mm a hmotnosti vzorku 2,345 g. Objemy V_s , V_r a V_0 potřebné pro výpočet adsorpční izotermy a podmínky měření jsou uvedeny v tab. I.

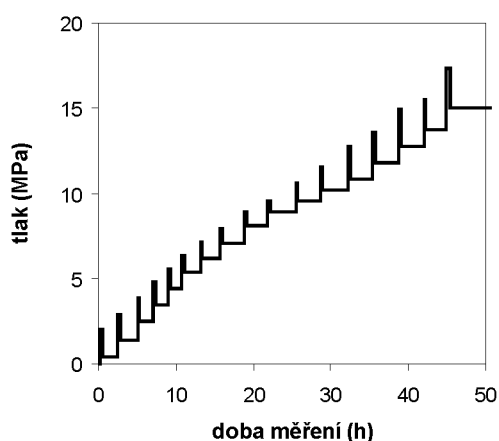
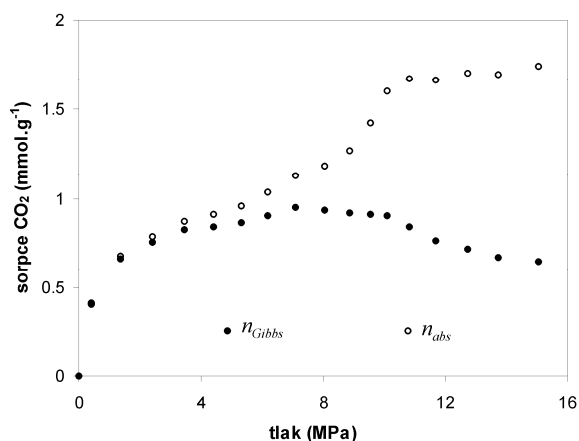
Na obr. 2 je znázorněn průběh sorpčního měření. Lokální maxima odpovídají nastavenému tlaku v referenční cele. Propojení se sorpční celou se projevuje náhlým poklesem tlaku. K jeho poklesu dochází především v důsledku expanze sorbátu do sorpční cely a v mnohem menší míře vlivem studované sorpce. Proto je kladen důraz na vysokou citlivost a přesnost tlakového převodníku.

Vyhodnocená sorpční data graficky vyjádřená Gibbovou a absolutní sorpční izotermou jsou uvedena na obr. 3. Pro tlaky do 2 MPa je průběh obou izoterm shodný. Nad touto hodnotou je jejich průběh již rozdílný, za vyššího tlaku se rozdíl ještě zvyšují. Siemons a Busch² při měření sorpce CO_2 na vzorcích sedmi uhlí různého

Tabulka I

Hodnoty základních parametrů manometrické aparatury a podmínek jejich měření

Parametr	Hodnota
Objem sorpční cely, cm^3	$4,683 \pm 0,002$
Objem referenční cely, cm^3	$2,162 \pm 0,015$
Hmotnost vzorku, g	$2,345 \pm 0,001$
Volný objem sorpční cely, cm^3	$2,945 \pm 0,037$
Teplota měření, °C	$45,0 \pm 0,1$
Rovnovážný tlak sorbátu, MPa	$0,40 - 15,03 \pm 0,01$
Rovnovážný čas, h	2 – 14
Helium, obj.%	99,996
Oxid uhličitý, obj.%	99,6

Obr. 2. Záznam průběhu tlakových změn při měření adsorpční izotermu CO₂

Obr. 3. Vysokotlaková izoterma – porovnání Gibbsovy a absolutní sorpce

původu zjistili, že adsorbované množství CO₂ popsané Gibbsovou sorpční izotermou se nejprve zvyšuje, v oblasti 8–10 MPa dosahuje maxima a poté dochází k výraznému poklesu, přičemž hodnota maximální Gibbsovy sorpce se pohybuje v rozmezí přibližně 0,9–2,3 mmol g⁻¹. Pro izotermu CO₂ změřenou v této práci byla maximální Gibbsova sorpce 0,95 mmol g⁻¹ a její maximum bylo mírně posunuto k 7 MPa. Pokles Gibbsovy izotermu za vyšších tlaků odpovídá nárůstu objemu adsorbované fáze a hustoty plynné fáze, což jak již bylo výše zmíněno, vede k rozdílu mezi Gibbsovou a absolutní sorpcí. Závislost absolutní sorpce na tlaku je pro celý sledovaný rozsah tlaků rostoucí funkcí. Nejvyšší naměřená hodnota absolutní sorpce pro daný rozsah tlaků (tab. I) byla 1,74 mmol g⁻¹.

Gibbsovou sorpční izotermu je možné proložit podle rovnice (5) modelovou izotermou¹¹, která vychází z Langmuirova vztahu:

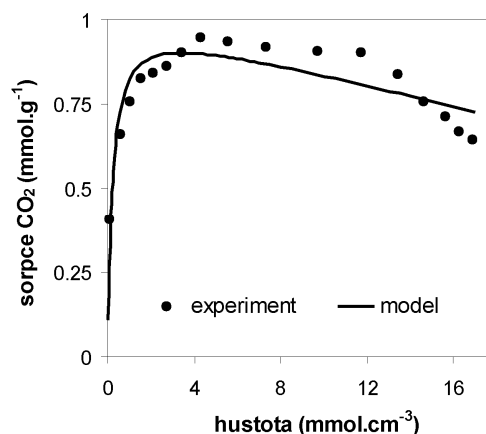
$$n_{\text{Gibbs}} = \frac{n^{\text{max}} \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} - \rho \cdot v \quad (5)$$

kde n_{Gibbs} je sorbované množství CO₂ (mmol g⁻¹), n^{max} je maximální sorpční kapacita na jednotku hmotnosti uhlí (mmol g⁻¹), b je Langmuirova rovnovážná konstanta (cm³ mmol⁻¹) a v je objem sorbované fáze na jednotku hmotnosti uhlí (cm³ g⁻¹).

Z rovnice (5) byly pro studované uhlí vypočteny následující parametry: $n^{\text{max}} = 1,02$ mmol g⁻¹, $b = 4,76$ cm³ mmol⁻¹ a $v = 0,016$ cm³ g⁻¹. Porovnání modelové a změřené Gibbsovy izotermu je uvedeno na obr. 4. Velikost odchylky R byla vypočtena podle rovnice:

$$R = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{j=1}^N (n_{\text{Gibbs}} - n_{\text{vyp}})^2} \quad (6)$$

kde N je počet experimentálních dat a index vyp označuje data vypočtená modelem. Pro porovnání vypočtené směrodatné odchylky s literaturními údaji byla výsledná odchylka R normalizována pomocí n^{max} , kde $\hat{R} = 100 \cdot R / n^{\text{max}}$. Pini a spol.¹¹ uvádí pro \hat{R} devíti uhlí různého původu a složení rozmezí 0,53–2,11 %. Hodnota $\hat{R} = 1,52$ % zjištěná v této práci je v dobrém souladu s hodnotami publikovanými v literatuře.



Obr. 4. Porovnání experimentálně naměřených hodnot Gibbsovy sorpce s modelovou izotermou

Závěr

Konstrukce popsané manometrické aparatury je relativně jednoduchá, avšak kvalita získaných experimentál-

ních dat závisí především na přesném měření teploty a tlaku, které ovlivňuje chyby vnesené do výpočtu Gibbsovy sorpční izotermy. Nutnost přesného stanovení teploty je důsledkem vysoké citlivosti hustoty CO₂ na teplotě v blízkosti kritického bodu. Největší chyby způsobené nepřesným stanovením teploty vznikají v okolí kritické teploty, a to za tlaků blízkých tlaku kritickému a tlaků vyšších. Experimentální chyby mohou vznikat rovněž vlivem nepřesností v měření tlaku, v určení hmotnosti vzorku a v kalibračních objemech sorpční a referenční cely. V literatuře je diskutována také chyba způsobená použitím helia jako kalibračního plynu pro stanovení volného objemu V_0 v sorpční cele, kdy vnitřní objem studovaného uhlí přístupný pro helium není totožný s vnitřním objemem přístupným pro CO₂ (cit.¹²). Stanovený objem V_0 je konstantní pro celý měřený tlakový interval a nepostihuje tedy případné objemové změny uhelné hmoty vzrůstající se zvyšujícím se tlakem. Přes všechna výše uvedená zjednodušení má popsaná aparatura značný význam pro základní charakterizaci vlastností uhelných ložisek a zhodnocení jejich potenciální využitelnosti pro ukládání CO₂. Přesnost a reprodukovatelnost měření vysokotlakých izoterm CO₂ na vzorku aktivního uhlí Norit je předmětem připravované studie.

Tato práce vznikla v rámci řešení grantového projektu GA ČR 106/08/1146.

LITERATURA

- White C. M., Smith D. H., Jones K. L., Goodman A. L., Jikich S. A., LaCount R. B., DuBose S. B., Odzemir E., Morsi B. I., Schroeder K. T.: *Energy&Fuels* 19, 659 (2005).
- Siemons N., Busch A.: *Int. J. Coal Geol.* 69, 229 (2009).
- Larsen J. W.: *Int. J. Coal Geol.* 57, 63 (2004).
- Reucroft P. J., Patel H.: *Fuel* 65, 816 (1986).
- Gensterblum Y., van Hemert P., Billemont P., Busch A., Charrière D., Li D., Kroos B. M., de Weireld G., Prinz D., Wolf K.-H. A. A.: *Carbon* 47, 2958 (2009).
- Day S., Duffy G. J., Saghafi A., Sakurovs R.: *21st International Pittsburgh Coal Conference: Coal Energy and the Environment, Osaka, 13-17.9.2004*, CD-Rom Proceedings (bez editora), sekce 53.
- Kroos B. M., van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H. J. M., David P.: *Int. J. Coal Geol.* 51, 69 (2002).
- Goodman A. L., Busch A., Bustin R. M., Chikatamarla L., Day S., Duffy G. J., Fitzgerald J. E., Gasem K. A. M., Gensterblum Y., Hartman C., Jing C., Kroos B. M., Mohammed S., Pratt T., Robinson R. L., Romanov V., Sakurovs R., Schroeder K., White C. M.: *Int. J. Coal Geol.* 72, 153 (2007).
- Span R., Wagner W.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25, 1509 (1996).
- Li D., Liu Q., Weniger P., Gensterblum Y., Busch A., Kroos B. M.: *Fuel* 89, 569 (2010).
- Pini R., Ottiger S., Burlini L., Storti G., Mazzotti M.: *Int. J. Coal Geol.* 4, 90 (2010).
- Sakurovs R., Day S., Weir S.: *Int. J. Coal Geol.* 77, 16 (2009).

O. Příbyl, M. Švábová, and Z. Weishauptová
(*Institute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Prague*): **High-Pressure Apparatus for Determination of Carbon Dioxide Sorption on Carbonaceous Materials**

A manometric apparatus for measuring sorption of excess carbon dioxide is presented. Applicability of the apparatus is demonstrated by the measurement of bitumenous coal from Upper Silesian basin. The measured excess sorption maximum was 0.95 mmol g⁻¹ at 7 MPa, which is in a good agreement with the values reported in literature.