

APPLICATION NOTE

Adsorber – Simultane Thermische Analyse

Untersuchung der CO₂-Sorptionschaften von Na₂ZrO₃ bei höheren Temperaturen

Shenjun Shen und Dr. Roland Wetzel, Applikationslaborator Shanghai und Selb

Einleitung

Kohlenstoffdioxid (CO₂), das zum hohen Anteil durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht, ist das wichtigste Treibhausgas und steht im engen Zusammenhang mit der globalen Erwärmung und dem Klimawandel. Notwendige Maßnahmen müssen schnellstmöglich ergriffen werden, um die Umweltauswirkungen durch CO₂ zu verringern.

Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, beispielsweise in Kraftwerken, wird CO₂ hauptsächlich über das Rauchgas bei höheren Temperaturen (> 350 °C) freigesetzt. Aufgrund der hohen Temperatur dieses Gases können jedoch die meisten herkömmlichen physikalischen Adsorptionsmittel nicht verwendet werden, da deren physikalische Adsorption mit steigender Temperatur abnimmt.

Durch Abkühlung der Temperatur des CO₂ im Rauchgas können physikalische -Adsorptionsmittel eingesetzt werden, was jedoch zu längeren Desorptionszyklen führen würde. Um diese Einschränkung zu überwinden, könnte die Anwendung chemischer Adsorptionsmittel (fest oder flüssig) bei höheren Temperaturen der Schlüssel sein. Diese Materialien absorbieren CO₂ direkt bei hohen Temperaturen; eine Kühlung des Gases ist nicht erforderlich und eine effiziente Trennung von Gasgemischen kann realisiert werden.

Zu den typischen chemischen Hochtemperatur-CO₂-Adsorbentien gehören vor allem ammoniakhaltige- sowie Adsorptionsmittel auf Kalzium- oder Lithiumbasis [1]. Diese auf Lithium basierenden Materialien bieten die Möglichkeit, CO₂ zu speichern und zu transportieren, da das CO₂ durch einen Reaktionsprozess vom gasförmigen in den festen Zustand überführt wird [2].

Ein weiteres Beispiel keramischer Alkalimetall-Adsorber ist Natriumzirkonat (Na₂ZrO₃). Dieses Material zeichnet sich durch seine niedrigeren Herstellungskosten, höheren Adsorptionskapazität und Adsorptionstemperaturen aus. Daher hat die Untersuchung von Na₂ZrO₃ die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich gezogen [3].

Die ablaufende Adsorptionsreaktion ist in Gleichung 1 dargestellt [4-7].

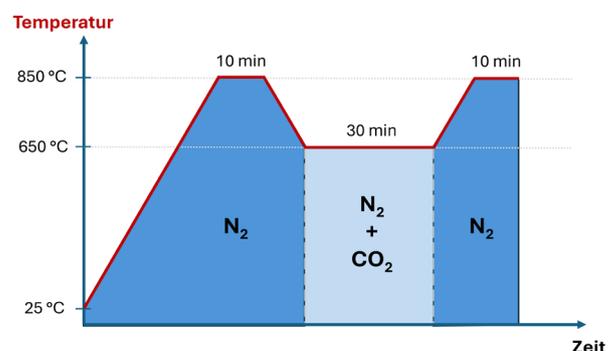


Die Adsorptionstemperatur von CO₂ durch Na₂ZrO₃ liegt im Bereich von 400 °C bis 800 °C [4-6]. Bei Temperaturen unter 800 °C verläuft die Reaktion spontan in Richtung der Produkte und Na₂ZrO₃ reagiert mit CO₂ zu Na₂CO₃. Sobald die Temperaturen 800 °C überschreiten, läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung. Das gebildete Na₂CO₃ zersetzt sich bei diesen höheren Temperaturen wieder in die Ausgangsstoffe Na₂ZrO₃ und CO₂. Diese reversible Reaktion ermöglicht die Adsorption und Desorption von CO₂ in zyklischer Weise.

Die CO₂-Adsorptions- und Desorptionseigenschaften von Na₂ZrO₃ wurden mit Hilfe einer NETZSCH STA 2500 *Regulus* untersucht und der Einfluss der Na₂ZrO₃-Herstellungsmethode verglichen.

Messbedingungen

Pro Messung wurden etwa 10 mg des Adsorptionsmittels in einen Aluminiumoxidtiegel (85 µl, mit Deckel) gegeben und unter reiner N₂-Atmosphäre (Gasfluss 100 ml/min) mit einer Heizrate von 20 K/min von Raumtemperatur auf 850 °C erhitzt (Temperaturprogramm in Abbildung 1).



2 Messprogramm für die Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens. Gaswechselzyklus wurde 10 mal wiederholt.

APPLICATIONNOTE Untersuchung der CO₂-Sorptionschaften von Na₂ZrO₃ bei höheren Temperaturen

Im Anschluss wurde die Probe 10 Minuten lang isotherm gehalten, um Verunreinigungen aus der Probe zu entfernen. Danach wurde die Probe mit 20 K/min auf 650 °C abgekühlt. Bei Erreichen von 650 °C wurde die Atmosphäre auf ein N₂/CO₂-Gemisch (15 % CO₂) umgestellt und für 30 Minuten isotherm gehalten, damit die Adsorptionsreaktion ablaufen konnte. Anschließend wurde die Atmosphäre wieder auf reines N₂ umgestellt und die Probe mit 20 K/min auf 850 °C aufgeheizt. Um die Stabilität des Adsorptionsmittels zu testen, wurde dieses Temperaturprogramm in der Messung zehn mal wiederholt.

Zudem sollte der Einfluss des Synthese- und Trocknungsverfahrens von Na₂ZrO₃ auf die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften untersucht werden. Die verschiedenen Trocknungs- und Synthesewege sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Na₂ZrO₃-Probenvorbereitung

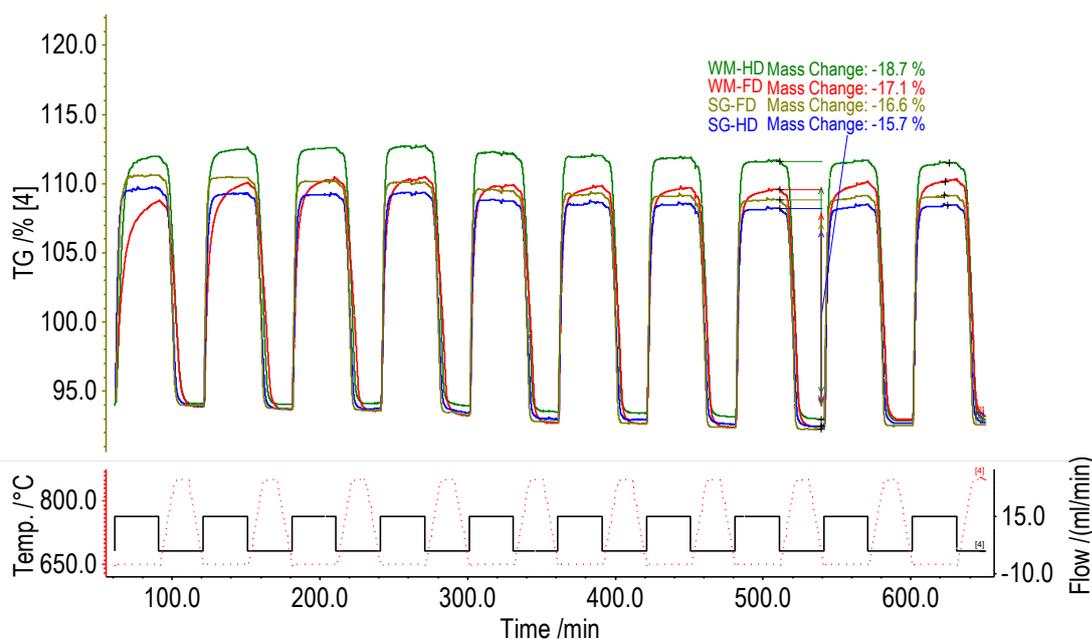
Probe	Synthesemethode	Trocknungsmethode
WM-HD	Nassmischen (WM)	Wärmetrocknung (HD)
WM-FD	Nassmischen (WM)	Gefriertrocknung (FD)
SG-HD	Sol-Gel (SG)	Wärmetrocknung (HD)
SG-FD	Sol-Gel (SG)	Gefriertrocknung (FD)

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt die TG-Kurven der verschiedenen Na₂ZrO₃-Proben, die mit verschiedenen Methoden synthetisiert wurden. Es ist zu erkennen, dass die Masse bei jeder Kurve deutlich ansteigt, solange CO₂ als Reaktionspartner vorhanden ist. Nachdem CO₂ aus dem System entfernt ist, nimmt die Masse wieder ab. Erreicht die Reaktion den achten Zyklus, stabilisiert sich die Adsorptionsleistung der vier Adsorptionsmittel.

Es ist zu erkennen, dass das durch Nassmischung gewonnene Na₂ZrO₃ (WM-HD (grün) und WM-FD (rot)) eine bessere Adsorptionsleistung aufweist als die durch Sol-Gel-Methode synthetisierte Probe. Die Adsorptionsmengen der vier Adsorptionsmittel waren in der folgenden Reihenfolge vom größten zum kleinsten: WM-HD (18,7 %) > WM-FD (17,1 %) > SG-FD (16,6 %) > SG-HD (15,7 %).

Die abgeleiteten TG-Kurven der in Abbildung 2 dargestellten Massenänderungen geben die Gewichtsänderungsrate in Abhängigkeit von der Temperatur/Zeit an. Diese Kurven stellen die CO₂-Adsorptionsrate für die verschiedenen Synthesebedingungen von Na₂ZrO₃ dar.



2 Thermogravimetrische Ergebnisse und Temperaturprogramm der unterschiedlichen Na₂ZrO₃ (WM-HD grün; WM-FD rot; SG-FD oliv; SG-HD blau) über 10 Zyklen. Gasfluss von CO₂ im unteren Teil der Abbildung gezeigt.

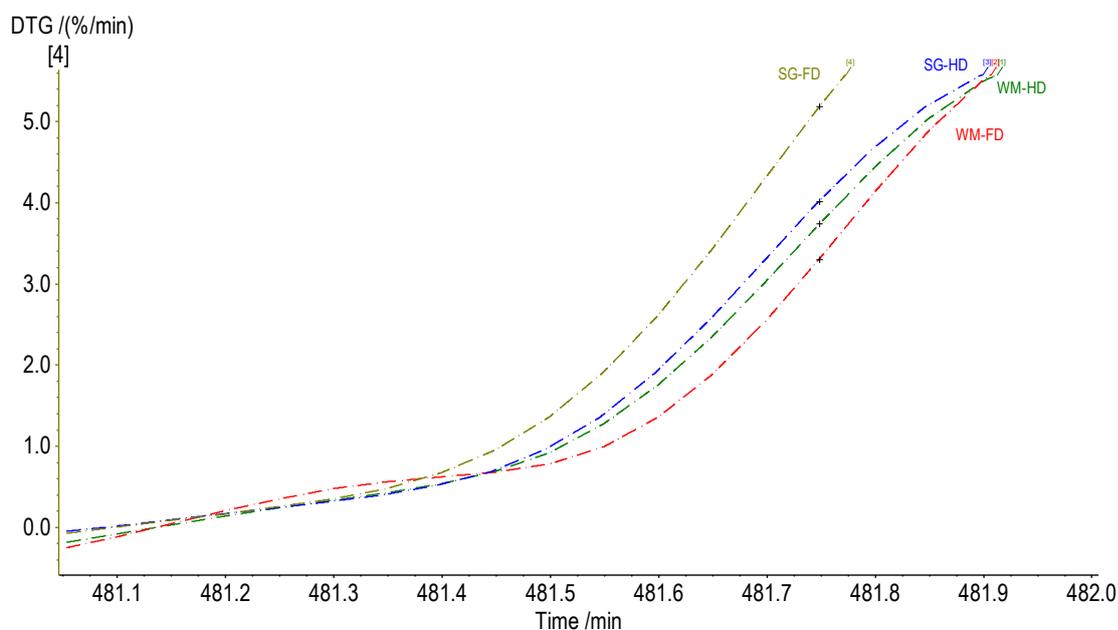
In Abbildung 3 sind die DTG-Kurven der CO₂-Adsorption der verschiedenen Adsorptionsmittel im achten Zyklus dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Adsorptionsraten aller Proben im Allgemeinen denselben Trend aufweisen. Allerdings zeigt SG-FD die höchste Adsorptionsrate im Vergleich zu den anderen drei. Außerdem sind die Raten für SG-HD und WM-HD ähnlich, und die Probe WM-FD zeigt die niedrigste Adsorptionsrate. Das Na₂ZrO₃-Adsorptionsmittel wurde durch Nassmischung oder Sol-Gel-Methoden synthetisiert, gefolgt von Gefriertrocknung oder Wärmetrocknung. Vermutlich ist die Synthese mittels Sol-Gel-Mischens und der Gefriertrocknung für die Bildung einer porösen Struktur besser geeignet und sorgt durch diesen synthetischen Ansatz für eine höhere spezifische Oberfläche.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der NETZSCH STA 2500 *Regulus* können die Adsorptionseigenschaften unterschiedlicher Materialien untersucht werden. In diesem Beispiel wurden vier unterschiedlich synthetisierte Na₂ZrO₃-Proben und die CO₂-Adsorptionseigenschaften charakterisiert. Es ist zu vermuten, dass der Syntheseweg mittels Sol-Gel-Methode und anschließender Gefriertrocknung zu einer deutlich reaktiveren Oberfläche führt. Diese Erkenntnis kann dem Anwender helfen, eine genau auf seine Anwendung abgestimmte Materialauswahl zu treffen.

Literatur

- [1] V. Emmanuel, C. Kalu, A.B. Oni et al. A Concise Review of Sorbent Materials for Carbon Dioxide Capture and Storage. *Journal of Materials Science Research and Reviews*, 2022,10 (1).72
- [2] M.N. Arturo, M.H. Hector, P. Heriberto et al. A new kinetic model for CO₂ capture on sodium zirconate (Na₂ZrO₃): An analysis under different flow rates. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 56, 101862.
- [3] D. Zhou, Y. Wang, M.Z. Memon et al. The Effect of Na₂ZrO₃ Synthesis Method on the CO₂ Sorption Kinetics at High Temperature. *Carbon Capture Science & Technology*, 2022, 3, 100050.
- [4] I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, CO₂ absorption on Na₂ZrO₃: a kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes, *J. Phys. Chem. C*, 2008,112, 6520.
- [5] P. Sánchez-Camacho, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, Thermokinetic and microstructural analyses of the CO₂ chemisorption on K₂CO₃-Na₂ZrO₃, *J. CO₂ Util.* 2013, 3-4, 14.
- [6] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, Cyclic CO₂ chemisorption-desorption behavior of Na₂ZrO₃: structural, microstructural and kinetic variations produced as a function of temperature, *J. Solid State Chem.* 2013, 204, 298.
- [7] L. Martínez-dlCruz, H. Pfeiffer, Microstructural thermal evolution of the Na₂CO₃ phase produced during a Na₂ZrO₃-CO₂ chemisorption process, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 9675.



3 Abbildung 2: Massenverlustraten (DTG) der unterschiedlichen Na₂ZrO₃ (WM-HD grün; WM-FD rot; SG-FD oliv; SG-HD blau) des achten Zyklus.