

Bogdan AMBROŹEK, Emilia KRUCZKOWSKA, Patrycja POPIOLEK, Katarzyna ZIĘTARSKA

e-mail: ambog@ps.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Równowaga adsorpcji izopropanolu na adsorbencie polimerowym Dowex Optipore V503

Wstęp

Przy projektowaniu cyklicznych procesów adsorpcyjnych, takich jak adsorpcja zmiennotemperaturowa (TSA) i zmiennociśnieniowa (PSA), stosowanych do oczyszczania i separacji gazów, niezbędna jest znajomość równowagi adsorpcji [Yang, 1987; Ruthven, 1984].

Równanie równowagi adsorpcji jest zawsze jednym z równań modelu matematycznego kolumny adsorpcyjnej, zarówno dla układów równowagowych, jak i dla układów, w których istotną rolę odgrywają opory przenoszenia masy [Ruthven, 1984]. Równanie równowagi umożliwia również obliczenie ciepła adsorpcji [Smith i in., 2005] oraz wyznaczenie tak zwanej temperatury charakterystycznej, której wartość jest często przyjmowana za optymalną temperaturę regeneracji złoża adsorbentu [Ambroźek, 2010].

Przy obecnym stanie wiedzy na temat termodynamiki adsorpcji oraz struktury adsorbentów nie jest możliwe teoretyczne przewidywanie równowagi adsorpcji dla układów jednoskładnikowych [Yang, 1987; Ruthven, 1984]. Z tego powodu równowaga adsorpcji dla tych układów wyznaczana jest na drodze doświadczalnej.

Izopropanol zaliczany jest do najczęściej stosowanych w przemyśle lotnych związków organicznych (VOCs). W wyniku wielu procesów przemysłowych związek ten emitowany jest do powietrza, dlatego ważne znaczenie ma możliwość jego usuwania zarówno z gazów odlotowych jak i pomieszczeń produkcyjnych. Jedną z najbardziej efektywnych metod usuwania izopropanolu z powietrza jest adsorpcja [Ambroźek, 2010]. W dostępnej literaturze opublikowano dane na temat równowagi adsorpcji izopropanolu na węglu aktywnym [Ambroźek, 2010], brakuje natomiast danych na temat równowagi adsorpcji tego związku na adsorbentach polimerowych. Adsorbenty te, w odróżnieniu od adsorbentów węglowych, charakteryzują się dużą pojemnością adsorpcyjną przy wysokich wartościach wilgotności względnej oczyszczanego gazu oraz łatwością regeneracji.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych równowagi adsorpcji par izopropanolu na adsorbencie polimerowym Dowex Optipore V503.

Metodyka badań

Badania równowagi adsorpcji wykonano metodą dynamiczną, za pomocą aparatury doświadczalnej własnej konstrukcji omówionej w pracy [Ambroźek, 2010]. Obejmowały one cztery poziomy temperatury: 293, 313, 333 oraz 353 K. Prężność cząstkowa par izopropanolu w fazie gazowej zawarta była w przedziale: 0÷4418 Pa. Do badań stosowano izopropanol o czystości cz.d.a. Najważniejsze właściwości adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503 (Dow Chemical Co.) zamieszczono w tab. 1.

Tab. 1. Właściwości adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503 [Ambroźek, 2010]

Właściwość	Wartość
Powierzchnia właściwa, [m ² /g]	1100
Średnica ziarna, [m]	1·10 ⁻³
Średnia średnica porów, [Å]	34
Objętość porów, [cm ³ /g]	0,94

Wyniki badań

Do korelacji danych doświadczalnych wykorzystano wielotemperaturowe modele Totha i Dubinina-Astachowa (D-A). Model Totha ma następującą postać:

$$q = q_m \frac{p}{(b + p)^{1/n}} \quad (1)$$

gdzie:

$$b = b_0 \exp\left(-\frac{t\Delta H_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Model Dubinina-Astachowa opisuje zależność pomiędzy objętością zaadsorbowanego składnika i potencjałem adsorpcyjnym:

$$V = V_0 \exp\left[-\left(\frac{RT \ln(p_s/p)}{\beta E_0}\right)^n\right] \quad (3)$$

Znając objętość zaadsorbowanego składnika obliczyć można jego stężenie w fazie stałej:

$$q = \frac{\rho_c V}{M} \quad (4)$$

Zależność gęstości cieczy oraz prężności pary nasyconej adsorbentu od temperatury opisują równania:

$$\rho_c = AB^{-(1-T/T_0)^m} \quad (5)$$

$$\ln p_s = ANTA - \frac{ANTB}{ANTC} \quad (6)$$

Dla izopropanolu stałe równań (5) i (6) mają następujące wartości [Sinnott, 1991; Yaws, 1999]:

$$\begin{aligned} A &= 299,99 \text{ kg/m}^3 & ANTA &= 16,0137 \\ B &= 0,27108 & ANTB &= 3096,52 \\ m &= 0,29889 & ANTC &= -53,67 \\ T_{kr} &= 591,79 \text{ K} & (p_s [\text{mm Hg}]) & \end{aligned}$$

Przy identyfikacji parametrów równań (1) i (3) przyjmowano funkcję straty zdefiniowaną w sposób następujący:

$$L = \sum_{i=1}^N (y_i^{dos} - y_i^{obl}) \quad (7)$$

gdzie

$y = q$ lub V (dos – wartość doświadczalna; obl – wartość obliczona).

Minimum funkcji (7) wyznaczano stosując metodę Levenberga-Marquardta [Englezos i Kalogerakis, 2001]. Obliczenia wykonywano z użyciem procedury DRNLIN z biblioteki IMSL dla języka programowania FORTRAN 77.

Do oceny jakości dopasowania modeli do danych doświadczalnych wykorzystano wartość średniego błędu względnego zdefiniowanego następująco:

$$\delta = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_i^{dos} - y_i^{obl}}{y_i^{dos}} \right| \quad (8)$$

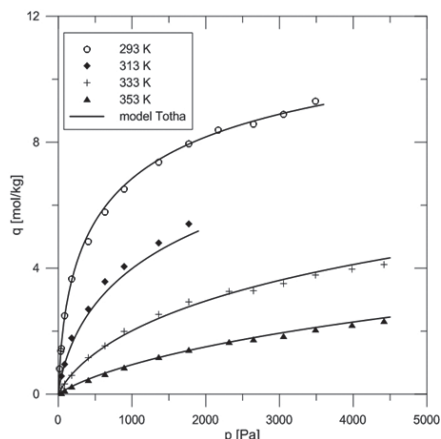
Optymalne wartości parametrów modeli Totha i Dubinina-Astachowa zamieszczono w tab. 2. Na rys. 1 porównano doświadczalne izoterm adsorpcji z obliczonymi za pomocą modelu Totha.

Tab. 2. Parametry modeli Totha i Dubinina-Astachowa

Model Totha		Model Dubinina-Astachowa	
Parametr	Wartość	Parametr	Wartość
q_m , [mol/kg]	14,148	V_0 , [m ³ /kg]	7,087
b_0 , [Pa]	498406,6	β	0,86
t	0,463	E_0 , [J/mol]	9060,0
ΔH_a , [J/mol]	56978,9	n	1,504
δ , %	7,53	δ , %	5,52

Wyniki wykonanych obliczeń świadczą o tym, że wielotemperaturowe modele Totha i Dubinina-Astachowa dobrze aproksymują dane doświadczalne, co potwierdzają stosunkowo niewielkie wartości średniego błędu względnego dopasowania tych modeli do danych doświadczalnych (Tab. 2).

Analiza danych zamieszczonych na rys. 1 pozwala stwierdzić, że adsorbent polimerowy *Dowex Optipore V503* ma wysoką pojemność adsorpcyjną w stosunku do par izopropanolu w temperaturze 293 K. Ze wzrostem temperatury obserwuje się znaczny spadek pojemności adsorpcyjnej. Wskazuje to na przydatność cyklicznego procesu adsorpcji zmiennotemperaturowej (TSA) do regeneracji badanego adsorbentu polimerowego.



Rys. 1. Równowaga adsorpcji izopropanolu na adsorbencie polimerowym *Dowex Optipore V503*

Znajomość równowagi adsorpcji pozwoliła na wyznaczenie izosterycznego ciepła adsorpcji izopropanolu. Izosteryczne ciepło adsorpcji jest jednym z najważniejszych parametrów modelu matematycznego kolumny adsorpcyjnej.

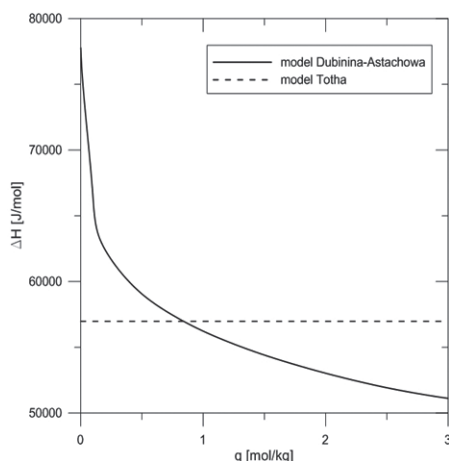
Znajomość zależności ciepła adsorpcji od stężenia adsorbentu w fazie stałej dostarcza ważnych informacji na temat charakteru powierzchni adsorbentu oraz wzajemnych oddziaływań zaadsorbowanych cząsteczek.

W modelu *Totha* zakłada się, że ciepło adsorpcji nie jest zależne od ilości zaadsorbowanego składnika; wielkość ta jest jednym z parametrów tego modelu.

Zależność ciepła adsorpcji izopropanolu od jego stężenia w fazie stałej określano z użyciem równania *Clausiusa-Clapeyrona* [Smith i in., 2005]:

$$\Delta H_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q \quad (9)$$

Pochodną $(\partial \ln p / \partial T)_q$ obliczano wykorzystując model *Dubinina-Astachowa*. Na rys. 2 porównano wartości ciepła adsorpcji obliczone z równania (9) z wartością obliczoną na drodze dopasowania modelu *Totha* do danych doświadczalnych.



Rys. 2. Ciepło adsorpcji izopropanolu na adsorbencie polimerowym *Dowex Optipore V503* ($T = 293$ K)

Analiza otrzymanych wyników pokazuje, że wartość izosterycznego ciepła adsorpcji izopropanolu na adsorbencie polimerowym *Dowex*

Optipore V503 zmniejsza się ze wzrostem stężenia tego związku w fazie stałej. Wskazuje to na heterogeniczny charakter tego adsorbentu.

Ciepło adsorpcji izopropanolu na adsorbencie *Dowex Optipore V503* (Tab. 2), wyznaczone za pomocą modelu *Totha*, ma mniejszą wartość od wartości ciepła adsorpcji tego związku na węglu aktywnym (59517,9 J/mol; [Ambrozek, 2010]).

Podsumowanie i wnioski

Wykonano badania doświadczalne równowagi adsorpcji par izopropanolu na adsorbencie polimerowym *Dowex Optipore V503*. Izoterm adsorpcji wyznaczono dla czterech poziomów temperatury: 293, 313, 333 oraz 353 K. Prężność cząstkowa par izopropanolu w fazie gazowej zawarta była w przedziale: 0–4418 Pa. Do korelacji danych doświadczalnych wykorzystano wielotemperaturowe modele *Totha* i *Dubinina-Astachowa*. Modele te dobrze dopasowują się do doświadczalnych izoterm adsorpcji, o czym świadczą niewielkie wartości błędów aproksymacji wynoszące 7,53 oraz 5,52%, odpowiednio dla modelu *Totha* i *Dubinina-Astachowa*.

Wykorzystując równanie *Clausiusa-Clapeyrona* oraz model *Dubinina-Astachowa* wyznaczono zależność ciepła adsorpcji izopropanolu od jego stężenia w fazie stałej. Ze wzrostem stężenia wartość ciepła adsorpcji zmniejsza się, co świadczy o heterogenicznej strukturze adsorbentu polimerowego *Dowex Optipore V503*.

Wartość ciepła adsorpcji izopropanolu na adsorbencie polimerowym jest mniejsza od wartości ciepła adsorpcji tego związku na węglu aktywnym. Wskazuje to na możliwość prowadzenia regeneracji adsorbentu polimerowego w niższych temperaturach, w porównaniu z temperaturami regeneracji węgla aktywnych.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na przydatność adsorbentu polimerowego *Dowex Optipore V503* do usuwania par izopropanolu z powietrza w układach TSA.

Oznaczenia

- b_0 – parametr modelu *Totha*, [Pa^t]
- E_0 – parametr modelu D–A, [J/mol]
- ΔH_a – izosteryczne ciepło adsorpcji, [J/mol]
- M – masa molowa składnika, [mol/kg]
- n – parametr modelu D–A, [–]
- N – liczba punktów doświadczalnych, [–]
- p – ciśnienie cząstkowe składnika, [Pa]
- p_s – prężność pary nasyconej składnika, [Pa]
- q – stężenie równowagowe składnika w fazie stałej, [mol/kg]
- q_m – parametr modelu *Totha*, [mol/kg]
- R – uniwersalna stała gazowa, [J/(mol K)]
- t – parametr modelu *Totha*, [–]
- T – temperatura, [K]
- V – objętość zaadsorbowanego składnika, [m³/kg]
- V_0 – objętość przestrzeni adsorpcyjnej, [m³/kg]
- β – współczynnik podobieństwa, [–]
- ρ_c – gęstość ciekłego składnika, [kg/m³]

LITERATURA

- Ambrozek B., 2010. *Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu*. Wyd. ZUP, Szczecin
- Englezos P., Kalogerakis N., 2001. *Applied parameter estimation for chemical engineers*. Marcel Dekker Inc., New York
- Ruthven D.M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, New York
- Sinnott R.K., 1991. *Chemical engineering, Vol. 6: An introduction to chemical engineering design*. Coulson J.M., Richardson J.F., (Eds). Pergamon Press, Oxford
- Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., 2005. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York
- Yang R.T., 1987. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworth, Boston
- Yaws C.L., 1999. *Chemical properties handbook*. McGraw-Hill, New York