

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI,
ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN

RÓWNOWAGA ADSORPCJI PARY WODNEJ NA ADSORBENTACH ZEOLITOWYCH STOSOWANYCH W PROCESACH WYDZIELANIA DITLENKU WĘGLA ZE STRUMIENI SPALIN

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wyniki badań równowagi adsorpcji pary wodnej na zeolitowych sitach molekularnych 13X (Molsiv i Grace), które mogą być stosowane w adsorpcyjnych procesach wydzielania CO₂ ze strumieni spalin. Stwierdzono, że para wodna jest najsilniej adsorbującym się gazem, spośród głównych składników spalin. Stwierdzono także, że izotermy pary wodnej są silnie nieliniowe, co oznacza, że nawet niewielka jej ilość w rozdzielanym strumieniu spalin może znacząco ograniczać pojemność adsorpcyjną obu sorbentów dla ditlenku węgla.

Experimental results are presented of the adsorption equilibria of water vapour over zeolite molecular sieves 13X (Molsiv and Grace) which may be used in the separation of CO₂ from flue gas streams. It is found that water vapour is the strongest adsorbing species among the main components of the flue gas. It is also concluded that the H₂O isotherms are strongly non-linear, so that even very small amounts of water vapour in a separated flue gas stream may significantly reduce CO₂ sorption capacity of the two adsorbents studied.

1. WPROWADZENIE

Jedną z najważniejszych dróg ograniczania emisji ditlenku węgla jest usuwanie go ze strumieni gazów odlotowych. Zagadnienie to, definiowane jako „post-combustion capture”, jest jednym z priorytetów tematycznych Europejskiej Platformy Technologicznej ZEP (Zero Emission Fossil Fuel Power Plants). Usuwanie CO₂ może być w tym przypadku realizowane, między innymi, przy wykorzystaniu adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – pressure swing adsorption), która zaliczona została

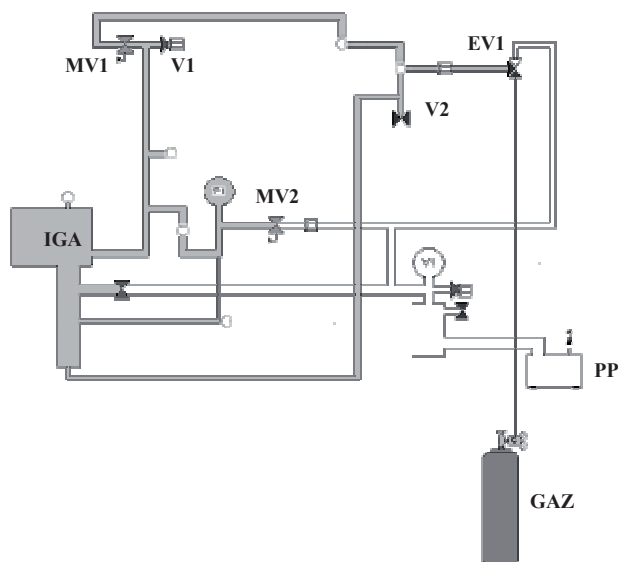
w Raporcie Specjalnym IPCC „Carbon Dioxide Capture and Storage” [1] do przyszłościowych technik wydzielania CO₂ ze strumieni spalin energetycznych. Kluczowym problemem przy projektowaniu takiego procesu jest dobór odpowiedniego adsorbentu, który z jednej strony będzie posiadał dużą pojemność adsorpcyjną dla CO₂, a z drugiej wysoką selektywność ditlenku węgla względem pozostałych składników strumieni spalin. W pracy [2] dokonano oceny właściwości separacyjnych adsorbentów z grupy węgla aktywnych i zeolitowych sit molekularnych (ZSM) 13X. Stwierdzono, że ZSM 13X są bardziej odpowiednimi adsorbentami do procesu wydzielania CO₂ ze strumieni spalin niż węgle aktywne, a przeprowadzona analiza dotyczyła dwu głównych składników spalin, czyli azotu i ditlenku węgla. Jednak w modelowaniu i optymalizacji procesu PSA do usuwania ditlenku węgla z gazów odlotowych powinno się uwzględniać wszystkie składniki rozdzielanej mieszaniny. W związku z tym w pracy [3] przedstawiono wyniki badań równowagi adsorpcji tlenu, a w niniejszej pracy wyniki badań równowagi adsorpcji pary wodnej na zeolitowych sitach molekularnych 13X firm Molsiv i Grace.

2. METODYKA BADAŃ

Badania adsorpcji pary wodnej na próbkach zeolitowych sit molekularnych 13X wykonano przy pomocy analizatora grawimetrycznego (IGA – Intelligent Gravimetric Analyser) firmy Hiden Isochema, przedstawionego na rysunku 1. Urządzenie to umożliwia przeprowadzenie całej procedury pomiarowej związanej z wyznaczaniem izoterm adsorpcji gazów i par na dowolnym adsorbencie stałym lub ciekłym. Procedura ta obejmuje przygotowanie próbki przez odgazowanie próżniowe i regenerację termiczną, określenie rzeczywistej gęstości próbki, wyznaczanie izoterm adsorpcji dla sekwencji wymaganych temperatur i w zadanym zakresie ciśnienia oraz prezentację wyników pomiarów bądź ich eksport do zewnętrznego programu. Masa próbki jest rejestrowana w sposób ciągły jako funkcja czasu, zatem z każdym punktem izotermy jest związana dynamiczna krzywa sorpcji. W komorze analizatora grawimetrycznego (IGA) znajduje się elektroniczna mikrowaga, zawór dolotowy (MV1) i wylotowy (MV2) oraz elektroniczne układy sterujące. Rozdzielczość pomiarowa mikrowagi wynosi około 0,2 µg. próbka znajduje się na szalce w reaktorze rurowym. Mikrowaga oraz układ kontroli ciśnienia są w pełni termostatowane w celu wyeliminowania wpływu zmian temperatury otoczenia. Wahania temperatury w układzie nie przekraczają 0,2 K. Pomiary są całkowicie zautomatyzowane i sterowane przez specjalistyczne oprogramowanie.

Dla obu adsorbentów przygotowano próbki reprezentatywne przy pomocy urządzenia Spinning Riffler firmy Microscal. Ich waga wynosiła 165,8 mg w przypadku ZSM 13X Molsiv oraz 149,7 mg w przypadku ZSM 13X Grace. Przed rozpoczęciem procedury wyznaczania izoterm adsorpcji próbki były odgazowywane przez 24 h w temperaturze 320 °C.

Na początku cyklu badań adsorpcyjnych wyznaczano gęstość rzeczywistą próbek. W tym celu odgazowane próbki ważono w atmosferze helu o dużej czystości (99,9999%), zmieniając ciśnienie skokowo co 500 mbar w zakresie 2-20 bar. W trakcie pomiaru utrzymywano stałą temperaturę równą 20 °C. W związku z tym, że hel jest praktycznie inertny w stosunku do wszystkich adsorbentów, zmiana masy próbki ze wzrostem ciśnienia jest związana tylko ze wzrostem siły wyporu i może być opisana funkcją liniową, w której współczynnik pochylenia jest miarą objętości gazu wypartego przez próbkę. Gęstość rzeczywista próbki jest zatem ilorazem „suchej” masy i tak wyznaczonej objętości próbki. W przypadku ZSM 13X Molsiv wynosiła ona $2,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, natomiast w przypadku ZSM 13X Grace była ona równa $2,40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Rys. 1. Analizator grawimetryczny. IGA – komora analizatora, PP – pompa próżniowa, GAZ – butla z gazem, MV1 – zawór dolotowy, MV2 – zawór wylotowy, EV1 – zawór trójdrożny, V1 –zawór bezpieczeństwa, V2 –zawór dolotowy dla powietrza atmosferycznego

Fig. 1. Intelligent gravimetric analyser. IGA – analyser, PP – vacuum pump, GAZ – gas supply, MV1 – inlet valve, MV2 – outlet valve, EV1 – three-way valve, V1 – safety valve, V2 – ambient air inlet valve

Izotermie adsorpcji w zadanej temperaturze wyznaczano zmieniając skokowo ciśnienie w zakresie od 0 do 30 mbar. Dla każdej wartości ciśnienia rejestrowano krzywą sorpcji, tj. zmianę ciężaru próbki w czasie. Oprogramowanie sterujące monitorowało dochodzenie do stanu równowagi, określając na bieżąco wartość asymptotyczną dla krzywej sorpcji. Pomiar danego punktu izotermi kończył się, gdy zmierzona zmiana masy próbki osiągała 99,5 % prognozowanej wartości asymptotycznej lub czas pomiaru dla danego punktu przekroczył 60 minut. Prognozowana wartość asymptotyczna jest tu rozumiana jako przewidywany ciężar

próbki przy czasie dążącym do nieskończoności, wyznaczany poprzez opisanie krzywej sorpcji modelem LDF (linear driving force). Kiedy ciśnienie w reaktorze osiągało maksymalną zadaną wartość, rozpoczynał się proces jego obniżania z zadanym krokiem. Rejestrowane były jednocześnie krzywe desorpcji oraz odpowiednie wartości równowagowe. Dla każdej temperatury przeprowadzono 1 cykl podwyższania ciśnienia i jeden cykl obniżania ciśnienia.

3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Wyznaczone w badaniach izotermy adsorpcji pary wodnej zostały w przypadku każdej próbki przedstawione na rysunkach 2 i 3 za pomocą krzywej charakterystycznej. Krzywą charakterystyczną [4, 5] nazywa się ogólną zależność między wypełniającą mikropory objętością substancji zaadsorbowanej, odniesioną do jednostki masy adsorbentu, a potencjałem adsorpcji (równanie 1).

$$W = f(A) \quad (1)$$

Potencjał adsorpcji jest wyrażony przez pracę niezależnych od temperatury sił dyspersyjnych:

$$A = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (2)$$

natomiast objętość zaadsorbowana może być wyznaczona z następującej zależności:

$$W = q^* \cdot V \quad (3)$$

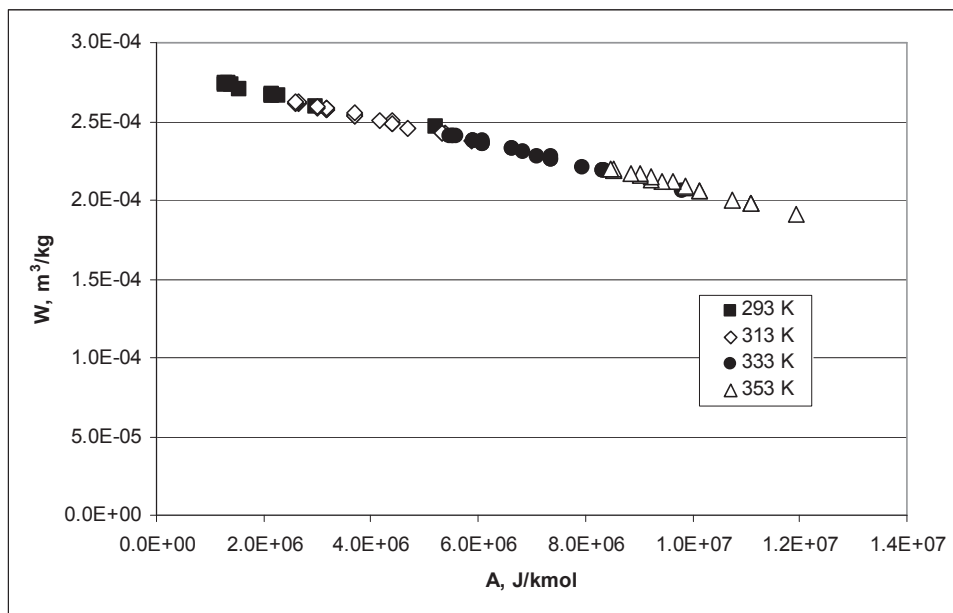
Według Dubinina i Astakhova [6] funkcja (1) może być wyrażona konkretną, następującą zależnością:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^m \right] \quad (4)$$

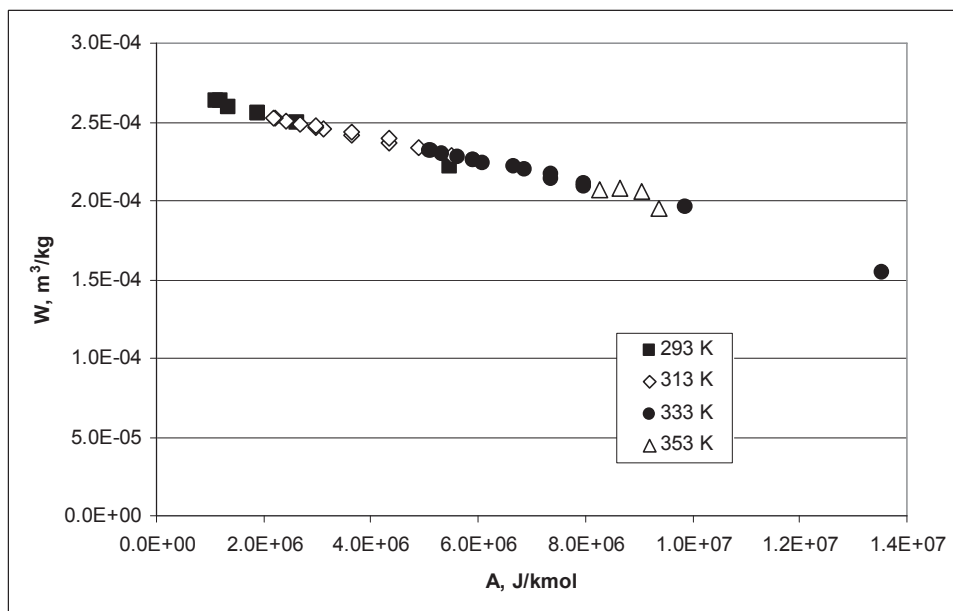
Współczynniki funkcji (4) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Współczynniki krzywej charakterystycznej
Table 1. Coefficients of the characteristic equation

Adsorbent	$W_0 \cdot 10^4$ [m ³ /kg]	$E \cdot 10^{-6}$ [J/kmol]	m
ZSM 13X Grace	2,799	27,734	1,17
ZSM 13X Molsiv	2,609	21,364	1,53

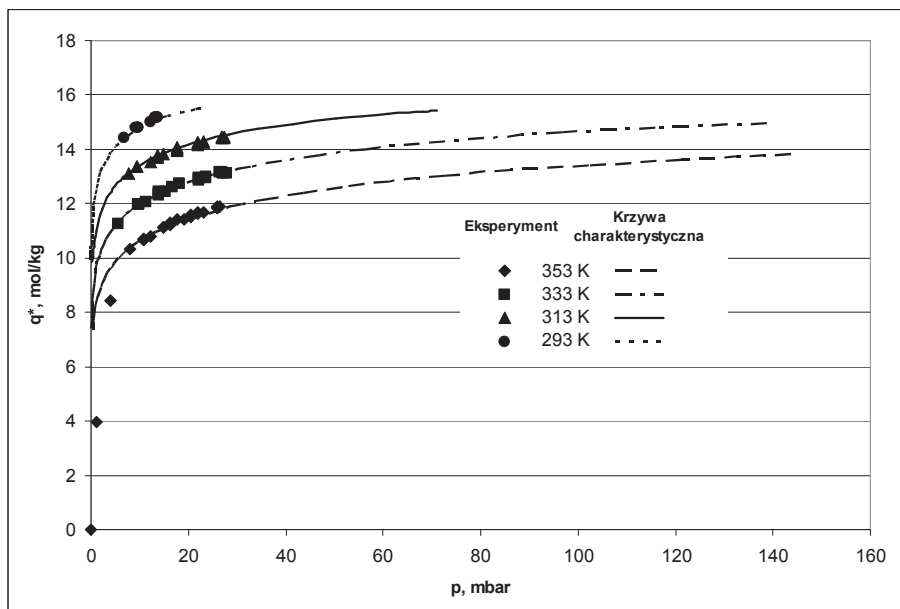


Rys. 2. Krzywa charakterystyczna dla pary wodnej na ZMS 13X Grace
Fig. 2. Characteristic curves for H_2O over ZMS 13X Grace

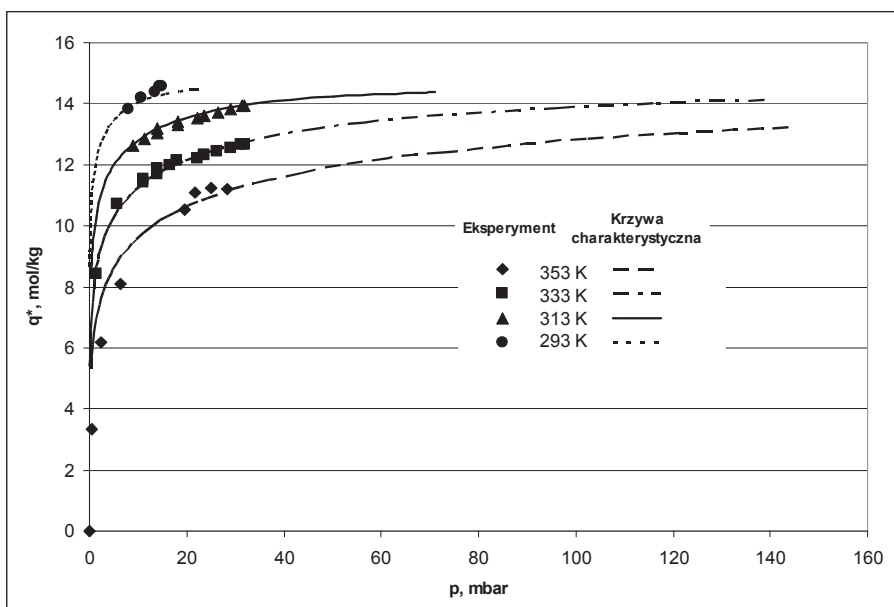


Rys. 3. Krzywa charakterystyczna dla pary wodnej na ZMS 13X Molsiv
Fig. 3. Characteristic curves for H_2O over ZMS 13X Molsiv

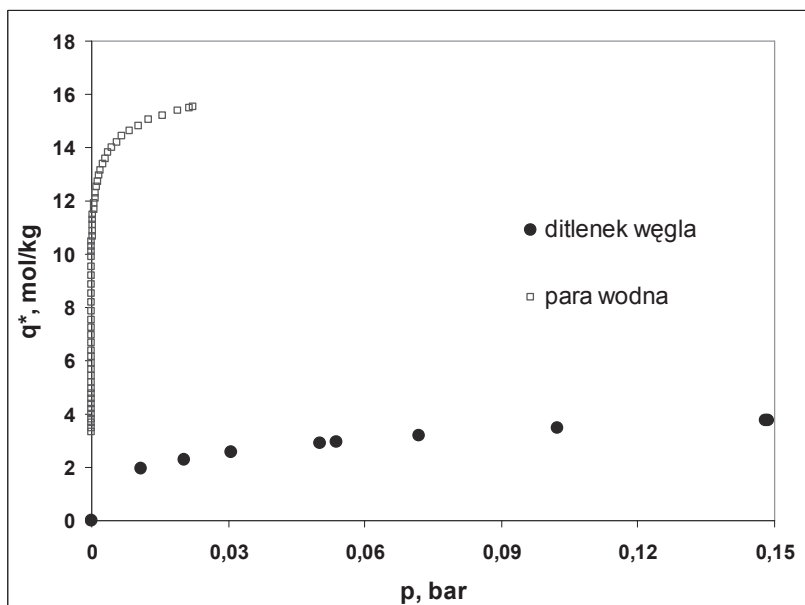
Przedstawienie danych równowagowych w postaci krzywej charakterystycznej pozwala w prosty sposób sprawdzić, czy mamy do czynienia z adsorpcją fizyczną, oraz czy punkty doświadczalne pozbawione są dużych błędów pomiarowych [7]. Ponadto, w przypadku ograniczonej liczby punktów doświadczalnych, pozwala na dokonanie fizycznie uzasadnionej ekstrapolacji dla niskich wartości potencjału adsorpcji w przypadku wyższych temperatur (60-80 °C) lub dla wysokich wartości potencjału adsorpcji w przypadku niższych temperatur (20-40 °C). Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono doświadczalne i teoretyczne izotermy adsorpcji pary wodnej na sitach 13X Grace i Molsiv w temperaturach 20, 40, 60 i 80 °C. Równowagowe stężenia H₂O na sitach 13X Grace są nieco wyższe niż w przypadku adsorbentu firmy Molsiv. Izotermy są silnie nieliniowe, co oznacza że nawet niewielka ilość pary wodnej w strumieniu rozdzielanych spalin może znacząco ograniczać pojemność adsorpcyjną obu sorbentów dla ditlenku węgla; zobrazowano to na rysunku 6.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji pary wodnej na ZSM 13X Grace
Fig. 4. Adsorption isotherms for H₂O over ZMS 13X Grace



Rys. 5. Izotermi adsorpcji pary wodnej na ZSM 13X Molsiv
 Fig. 5. Adsorption isotherms for H₂O over ZSM 13X Molsiv



Rys. 6. Izotermi adsorpcji H₂O i CO₂ w temperaturze 20 °C na ZSM 13X Grace
 Fig. 6. Adsorption isotherms for H₂O and CO₂ at 20 °C over ZSM 13X Grace

4. TEORETYCZNY OPIS RÓWNOWAGI ADSORPCJI

Izotermy adsorpcji pary wodnej na badanych adsorbentach zeolitowych są typu I według klasyfikacji Brunauera, przedstawionej w pracy [5]. Zatem podobnie jak w przypadku danych równowagowych azotu i ditlenku węgla [2] oraz tlenu [3] doświadczalne dane równowagowe opisano przy pomocy izotermy Langmuira-Freundlicha [8]:

$$q^* = q_s \frac{b p^n}{1 + b p^n} \quad (5)$$

Zależność parametru b izotermy od temperatury jest zdefiniowana zależnością:

$$b = b_0 \exp(Q/T) \quad (6)$$

Wartości współczynników (q_s , b_0 , Q) równania Langmuira-Freundlicha podano w Tab. 2. Jego zaletą jest to, że można je w prosty sposób przekształcić do opisu równowagi adsorpcji mieszanin gazowych [8, 9].

Tabela 2. Współczynniki izotermy Langmuira-Freundlicha
Table 2. Parameters of the Langmuir-Freundlich isotherm

q_s [mol/kg]	b_0 [bar ⁻ⁿ]	Q [K]	n [-]
ZSM 13X HP 8x12 Molsiv			
18,17	$1,59 \cdot 10^{-2}$	2008,4	0,305
ZSM 13X Grace			
29,547	$6,39 \cdot 10^{-2}$	1028,6	0,157

5. KINETYKA TRANSPORTU MASY PARY WODNEJ

W omówionych wyżej badaniach równowagowych, w przypadku każdego punktu izotermy rejestrowana była krzywa sorpcji, obrazująca zmianę masy próbki w czasie przy dochodzeniu do stanu równowagi. Krzywa sorpcji może posłużyć do określenia ogólnej szybkości transportu masy w porach ziarna adsorbentu pod warunkiem, że obrazuje ona przejście między dwoma stanami równowagi przy skokowej zmianie ciśnienia w fazie gazowej [10-13].

Do opisu krzywych sorpcji wykorzystano szczegółowe rozwiązanie modelu Ruckensteina i Lee dla przypadku dyfuzji w mikroporach i długich czasów kontaktu ($Dt/r^2 \geq 0,1$) [13]:

$$\ln\left(1 - \frac{m}{m_s}\right) \approx \ln\left(\frac{6}{\pi^2(1 + 3\alpha/\beta)}\right) - \frac{\pi^2 Dt}{r^2} \quad (7)$$

Krzywe sorpcji przedstawione w układzie współrzędnych $\ln(1-m/m_s) - f(t)$ są liniami prostymi, których współczynniki kierunkowe służą do wyznaczania stałych czasowych dyfuzji D/r^2 . Stwierdzono, że zmienność stałych czasowych dyfuzji z ciśnieniem nie jest znacząca. Założono zatem, że do obliczeń symulacyjnych procesu wydzielania ditlenku węgla będą przyjmowane ich wartości średnie, które przedstawiono w tabelach 3 i 4. W tabelach tych zamieszczono też dla porównania wyznaczone uprzednio stałe czasowe dyfuzji CO₂, N₂ i O₂. Jak można zauważyć, wartości uzyskane w przypadku pary wodnej są od nich o rząd wielkości niższe.

Tabela 3. Stałe czasowe dyfuzji CO₂, N₂ i H₂O na ZSM 13X HP 8x12 MolsivTable 3. Diffusional time constants for CO₂, N₂ and H₂O over ZMS 13X HP 8x12 Molsiv

Gaz	D/r ² , s ⁻¹			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
CO ₂	8,13·10 ⁻⁴	1,08·10 ⁻³	1,42·10 ⁻³	1,71·10 ⁻³
N ₂	4,67·10 ⁻³	4,53·10 ⁻³	4,32·10 ⁻³	4,84·10 ⁻³
H ₂ O	2,83·10 ⁻⁴	3,30·10 ⁻⁴	3,85·10 ⁻⁴	-

Tabela 4. Stałe czasowe dyfuzji CO₂, N₂, O₂ i H₂O na ZSM 13X GraceTable 3. Diffusional time constants for CO₂, N₂, O₂ and H₂O over ZMS 13X ZSM 13X Grace

Gaz	D/r ² , s ⁻¹			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
CO ₂	9,06·10 ⁻⁴	1,07·10 ⁻³	1,33·10 ⁻³	1,59·10 ⁻³
N ₂	4,08·10 ⁻³	4,79·10 ⁻³	4,65·10 ⁻³	4,86·10 ⁻³
O ₂	5,06·10 ⁻³	6,45·10 ⁻³	6,71·10 ⁻³	-
H ₂ O	3,05·10 ⁻⁴	3,72·10 ⁻⁴	4,38·10 ⁻⁴	5,39·10 ⁻⁴

WNIOSKI

- W wyniku badań przeprowadzonych na zeolitowych sitach molekularnych 13X stwierdzono, że para wodna adsorbuje się najsilniej spośród głównych składników spalin. Obserwowana silna nieliniowość izoterm oznacza, że nawet niewielka ilość pary wodnej w spalinach może znacząco ograniczać pojemność adsorpcyjną adsorbentu dla ditlenku węgla podczas separacji.
- Przedstawione w niniejszej pracy izotermy adsorpcji pary wodnej na sitach 13X, opisane za pomocą równania Langmuira-Freundlicha, mogą być wykorzystane w modelowaniu i optymalizacji procesu PSA do usuwania ditlenku węgla z gazów odlotowych.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- A – potencjał adsorpcji, J·kmol⁻¹
adsorption potential

- b – współczynnik izotermy Langmuira-Freundlicha, bar^{-n}
coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
- b_0 – współczynnik w równaniu (6), bar^{-n}
coefficient in Eq. (6)
- E – energia charakterystyczna adsorpcji, $\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}$
characteristic energy of adsorption
- m – współczynnik w równaniu (4)
coefficient in Eq. (4)
- n – współczynnik izotermy Langmuira-Freundlicha
coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
- p – ciśnienie, bar
pressure
- p_0 – ciśnienie nasycenia, bar
saturation pressure
- Q – współczynnik w równaniu (6), K
coefficient in Eq. (6)
- q^* – stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ lub $\text{kmol}\cdot\text{kg}^{-1}$
equilibrium adsorbed phase concentration
- q_s – stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ lub $\text{kmol}\cdot\text{kg}^{-1}$
equilibrium adsorbed phase concentration for $p \rightarrow \infty$
- R – uniwersalna stała gazowa, $\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
gas constant
- T – temperatura, K
temperature
- y – udział molowy
mole fraction
- V – objętość molowa cieczy, $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$
liquid molar volume
- W – objętość adsorbatu w mikroporach, $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
volume of adsorbate in micropores
- W_0 – maksymalna pojemność adsorpcyjna, $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
maximum sorption capacity

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] METZ B., DAVIDSON O., DE CONINCK H., LOOS M., MEYER L. (Eds.), *IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005.
- [2] TAŃCZYK M., JASCHIK M., WARMUZIŃSKI K., JANUSZ-CYGAN A., JASCHIK J., *Wyznaczenie właściwości separacyjnych adsorbentów do procesów wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Inż. i Ap. Chem. 2010, 49, 82.
- [3] TAŃCZYK M., WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., *Równowaga adsorpcji tlenu na adsorbentach zeolitowych stosowanych w procesach wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN, 2011, 15, 5.

- [4] YANG R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, London, Imperial College Press, 1997.
- [5] RUTHVEN D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [6] SUZUKI M., *Adsorption Engineering*, Tokyo, Kodansha, Amsterdam, Elsevier, 1990.
- [7] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., Characteristic curves for the adsorption of gases on the active layer of ceramic membranes. *Chem.Process.Eng.* 2009, 30, 3.
- [8] YANG R.T., *Adsorbents. Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, 2003.
- [9] JASCHIK J., TAŃCZYK M., WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., *The modelling of multicomponent adsorption equilibria in hydrogen recovery by pressure swing adsorption*. *Chem.Process.Eng.* 2009, 30, 511.
- [10] RUTHVEN D.M., DERRAH R.I., *Sorption in Davidson 5A molecular sieves*. *Can.J.Chem.Eng.* 1972, 50, 743.
- [11] REID C.R., THOMAS K.M., *Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: Linear adsorptives as probes for kinetic selectivity*. *Langmuir* 1999, 15, 3206.
- [12] O'KOYE I.P., BENHAM M., THOMAS K.M., Adsorption of gases and vapours on carbon molecular sieves. *Langmuir* 1997, 13, 4054.
- [13] RUTHVEN D.M., RAGHAVAN N.S., HASSAN M.M., *Adsorption and diffusion of nitrogen and oxygen in a carbon molecular sieve*. *Chem.Eng.Sci.* 1986, 41, 1325.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

ADSORPTION ISOTHERMS OF WATER VAPOUR OVER ZEOLITE ADSORBENTS USED IN THE SEPARATION OF CO₂ FROM FLUE GASES

The removal of CO₂ from flue gas streams can be realized via techniques used in other separation tasks. One of these techniques is pressure swing adsorption (PSA). A key problem in the design and optimization of PSA processes is the selection of a suitable adsorbent. Such an adsorbent should exhibit a high CO₂ adsorption capacity and, additionally, be highly selective towards CO₂ compared with other components of the flue gas. The present study shows the results of experimental studies concerning water vapour equilibria over zeolite molecular sieves 13X (Molsiv and Grace). The measurements were done using a gravimetric analyser (Intelligent Gravimetric Analyser, Hiden Isochema, UK) – Fig. 1.

H₂O adsorption isotherms for the two adsorbents were measured over a range of pressures (0-30 mbars) and at temperatures of 20, 40, 60 and 80 °C (Figs. 2 and 3). All the isotherms are highly non-linear for the experimental conditions employed. Fig 6 shows the H₂O isotherm, alongside those of carbon dioxide [2], over ZMS 13X Grace at 20 °C. It is found that among the principal components of the flue gas, water vapour is the strongest adsorbing species on ZMS 13X. The experimental data are correlated using the Langmuir-Freundlich isotherm (equations 5 and 6); the values of the individual coefficients are given in Table 2.