

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

ZASTOSOWANIE WIELOSKŁADNIKOWEJ IZOTERMY LANGMUIRA-FREUNDLICH A DO OPISU RÓWNOWAGI MIESZANIN CO₂/N₂/O₂ NA ZSM 13X

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

Przedstawiono wyniki doświadczalnych badań równowagi adsorpcji mieszanin zawierających ditlenek węgla, azot i tlen na zeolitowych sitach molekularnych 13X Grace, które są stosowane w adsorpcyjnych procesach wydzielenia CO₂ ze strumieni spalin. Wyniki tych badań porównano z wynikami obliczeń przy zastosowaniu równania wieloskładnikowej izotermy adsorpcji Langmuira-Freundlicha. Stwierdzono dobrą zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeń, a tym samym potwierdzono przydatność równania izotermy do obliczeń równowagi gaz – ciało stałe w układach wieloskładnikowych zawierających CO₂, N₂, i O₂ oraz zeolitowe sita molekularne 13X Grace.

Experimental results are presented which concern the adsorption equilibria of gaseous mixtures containing carbon dioxide, nitrogen and oxygen over zeolite molecular sieves 13X Grace which may be used in the separation of CO₂ from flue gases. Experimental results are compared with the results of calculations using the Langmuir-Freundlich equation. Good agreement is found between the experiment and calculations. It is shown that the Langmuir-Freundlich equation can be used for the calculation of gas-solid equilibria in systems containing mixtures of CO₂, N₂, O₂ and zeolite molecular sieves 13X Grace.

1. WPROWADZENIE

Od szeregu już lat w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach prowadzi się prace badawcze związane z rozdzielaniem składników mieszanin gazowych metodami adsorpcyjnymi. W wyniku przeprowadzonych obszernych studiów literaturowych jak i badań doświadczalnych opracowano bazę danych oraz narzędzia numeryczne mogące stanowić podstawę do projektowania i optymalizacji wielu

procesów adsorpcyjnych. Przykładowo, modelowanie i analizę typowych procesów separacji mieszanin gazowych drogą adsorpcji zmiennociśnieniowej opisano w pracy [1]. Separacja mieszanin metanu i azotu była przedmiotem badań w ramach projektu badawczego dotyczącego możliwości wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w instalacji adsorpcyjnej wypełnionej węglowym sitem molekularnym [2]. Badania nad wydzielaniem wodoru z mieszanin gazowych powstałych w procesie wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego realizowano zaś w ramach projektu badawczego zamawianego [3], w którym m.in. na podstawie badań doświadczalnych i obliczeń symulacyjnych sformułowano założenia do procesu wydzielania wodoru z gazów w czterokolumnowej instalacji PSA wypełnionej zeolitowymi sitami molekularnymi 5A. W wyniku prowadzonych badań opracowano również technologię usuwania ditlenku węgla ze spalin w dwukolumnowej instalacji adsorpcyjnej metodą PTSA [4]. W każdym z powyższych przypadków obliczenia numeryczne procesów przeprowadzono w oparciu o opracowane i zweryfikowane modele matematyczne, w których wykorzystano rzetelne dane fizykochemiczne, m.in. dotyczące równowag gaz-ciało stałe w układach wieloskładnikowych. Do opisu tych równowag zastosowano równanie wieloskładnikowej izotermy Langmuira-Freundlicha [5-8].

W latach 2010-2013 realizowano w Instytucie projekt badawczy rozwojowy, w rezultacie którego opracowano technologię wydzielania ditlenku węgla ze spalin w procesie hybrydowym łączącym adsorpcję zmiennociśnieniową i separację membranową, szczegółowo opisanym w pracach [9,10]. Technologia ta polega, najogólniej rzecz biorąc na adsorpcji ditlenku węgla ze spalin na złożu stałego adsorbentu i uzyskaniu gazu wzbogaconego w CO_2 w czterokolumnowej instalacji adsorpcyjnej, wypełnionej zeolitowymi sitami molekularnymi 13X firmy Grace, oraz zateżeniu tak otrzymanego gazu w procesie separacji membranowej do stężenia umożliwiającego jego bezpieczne składowanie. Zastosowanie praktyczne procesu wymaga przeprowadzenia, dla każdego konkretnego przypadku, obliczeń procesowych i analizy kosztowej. Obliczenia te wymagają m.in. znajomości szeregu parametrów fizykochemicznych, w szczególności równowagi międzyfazowej gaz (mieszanina gazowa) – ciało stałe. Do opisu równowagi adsorpcji mieszaniny gazowej zawierającej CO_2 , O_2 , N_2 na ZSM 13X firmy Grace zaproponowano w opracowanym symulatorze numerycznym [9] równanie wieloskładnikowej izotermy Langmuira-Freundlicha. Także i w tym przypadku, modelowanie i projektowanie adsorpcyjnych procesów separacji powinno opierać się na wiarygodnych, tzn. zweryfikowanych doświadczalnie danych dotyczących równowagi gaz-ciało stałe.

Celem pracy jest więc weryfikacja zasadności stosowania wieloskładnikowej izotermy Langmuira-Freundlicha, opartej na współczynnikach wyznaczonych z badań równowag adsorpcji dla czystych składników mieszaniny gazowej na ZSM 13X, do opisu równowagi w układzie wieloskładnikowym $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ – ZSM 13X.

2. METODYKA BADAŃ

Badania adsorpcji mieszaniny CO₂/O₂/N₂ na próbce ZSM 13X Grace wykonano przy pomocy analizatora grawimetrycznego (IGA – Intelligent Gravimetric Analyser) firmy Hiden Isochema. 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. Schemat urządzenia przedstawiono i szczegółowo omówiono m.in. w pracy [11].

W badaniach wykorzystano dostępny na rynku adsorbent ZSM 13X firmy Grace. Próbkę reprezentatywną o wadze 154,8 mg przygotowano przy pomocy urządzenia Spinning Riffler firmy Microscal. Przed rozpoczęciem procedury wyznaczania izoterm adsorpcji próbka adsorbentu była odgazowywana przez 24 h w temperaturze 320°C. Na początku cyklu badań adsorpcyjnych wyznaczono jej gęstość rzeczywistą. W tym celu odgazowaną próbkę 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. Wyznaczona doświadczalnie gęstość rzeczywista próbki wyniosła 2,38 g·cm⁻³.

Izotermy adsorpcji mieszanin w zadanej temperaturze wyznaczano zmieniając skokowo ciśnienie w zakresie od 0 do 5 bar. 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 izotermy kończył się, gdy zmierzona zmiana masy próbki osiągała 99,5% prognozowanej wartości asymptotycznej lub czas pomiaru dla danego punktu przekroczył 30 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). Badania równowagowe prowadzono dla mieszanin o następującym składzie: **mieszanina 1** – (15% CO₂, 0% O₂, 85% N₂), **mieszanina 2** – (15% CO₂, 5% O₂, 80% N₂), **mieszanina 3** – (15% CO₂, 10% O₂, 75% N₂), **mieszanina 4** – (15% CO₂, 15% O₂, 70% N₂).

3. WIELOSKŁADNIKOWA IZOTERMA LANGMUIRA-FREUNDLICHA

Dla mieszanin wieloskładnikowych model Langmuira-Freundlicha pozwala obliczyć wprost stężenia zaadsorbowanych składników, na podstawie znajomości izoterm czystych składników, zgodnie z równaniem [6, 12-13]:

$$q_i^* = q_{si} \frac{b_i p_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j p_j^{n_j}} \quad (1)$$

Całkowitą ilość zaadsorbowaną można wyznaczyć w oparciu o sumę stężeń zaadsorbowanych składników. Zależność parametru b_i od temperatury jest zdefiniowana równaniem:

$$b_i = b_{0i} \exp(Q_i/T) \quad (2)$$

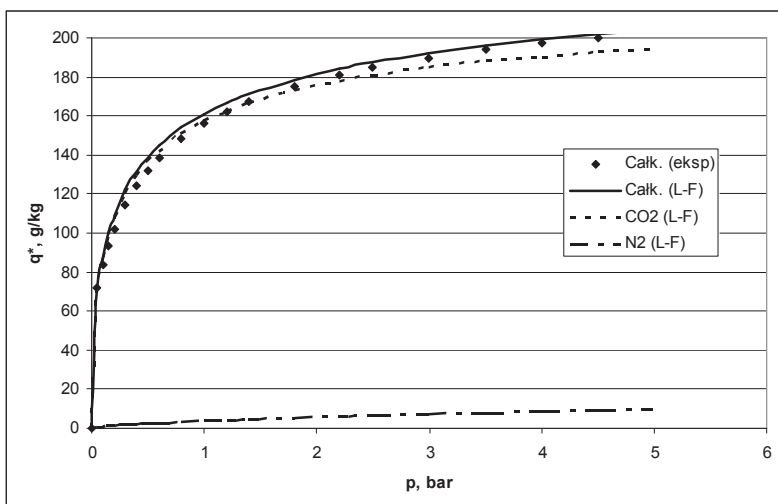
W tabeli 1 podano współczynniki izoterm Langmuira-Freundlicha czystych gazów wyznaczone w pracach [7, 8].

Tabela. 1. Współczynniki izoterm Langmuira-Freundlicha
Table 1. Parameters of the Langmuir-Freundlich isotherm

Gaz	q_s [mol/kg]	b_0 [bar ⁻ⁿ]	Q [K]	n [-]
ZSM 13X Grace				
CO ₂	6,34	2,4·10 ⁻³	2122,7	0,473
N ₂	5,21	1,9·10 ⁻⁴	1749,1	0,929
O ₂	5,32	1,1·10 ⁻⁴	1552,8	1,026

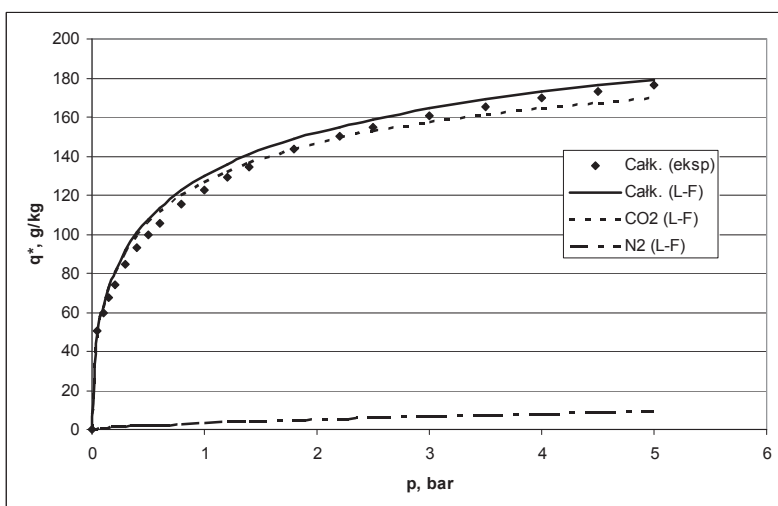
4. RÓWNOWAGA ADSORPCJI NA ADSORBENCIE ZSM 13X

Wyznaczone w badaniach izoterm adsorpcji składników mieszaniny 1 (15% CO₂, 85% N₂) na zeolitywym sicie molekularnym 13X Grace w temperaturach 20-60°C zostały przedstawione na rysunkach 1-3. Izoterm te obrazują całkowite stężenie składników mieszaniny w fazie zaadsorbowanej i mają silnie nieliniowy przebieg, podobny do izoterm dla ditlenku węgla. Sugerowałoby to, że w fazie zaadsorbowanej dominuje CO₂, co potwierdzają przebiegi stężeń w fazie zaadsorbowanej, wyznaczone za pomocą równania (1) i także przedstawione na rysunkach 1-3.



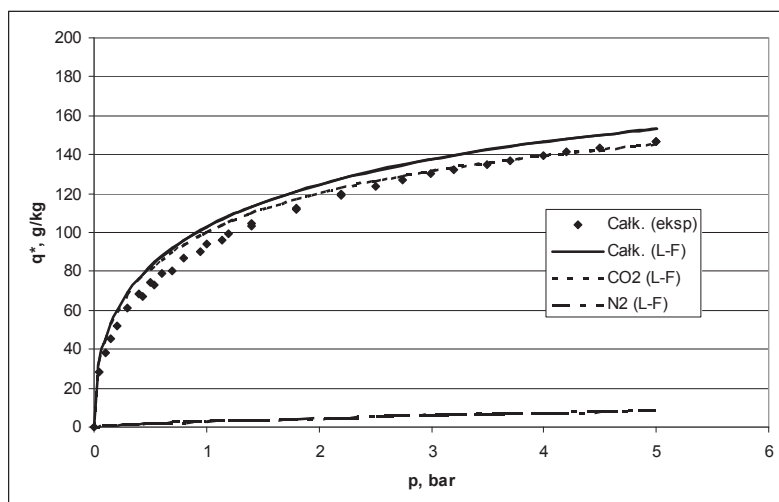
Rys. 1. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszaniny: CO₂ (15% obj.) i N₂ (85% obj.) w temperaturze 20°C

Fig. 1. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixture containing 15 vol.% CO₂ and 85 vol.% N₂ at 20°C



Rys. 2. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszaniny: CO₂ (15% obj.) i N₂ (85% obj.) w temperaturze 40°C

Fig. 2. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixture containing 15 vol.% CO₂ and 85 vol.% N₂ at 40°C



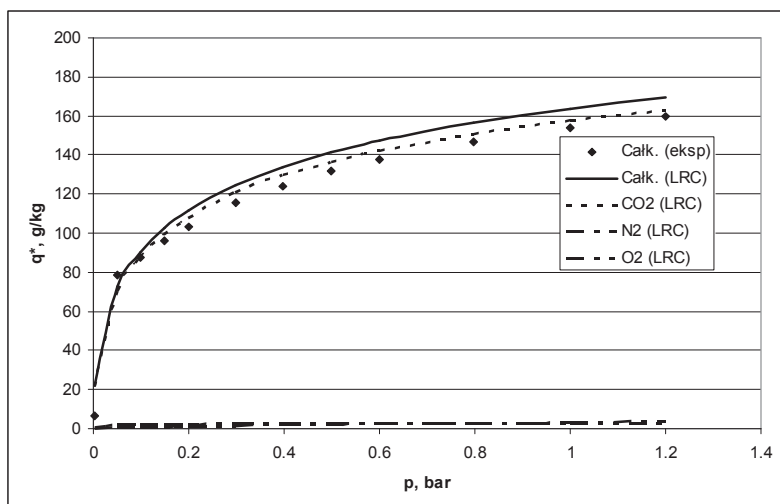
Rys. 3. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszaniny: CO₂ (15% obj.) i N₂ (85% obj.) w temperaturze 60°C

Fig. 3. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixture containing 15 vol.% CO₂ and 85 vol.% N₂ at 60°C

Stężenia równowagowe CO₂ są w każdym przypadku zbliżone do stężeń całkowitych, podczas gdy udział masowy azotu w fazie zaadsorbowanej nie przekracza 6%.

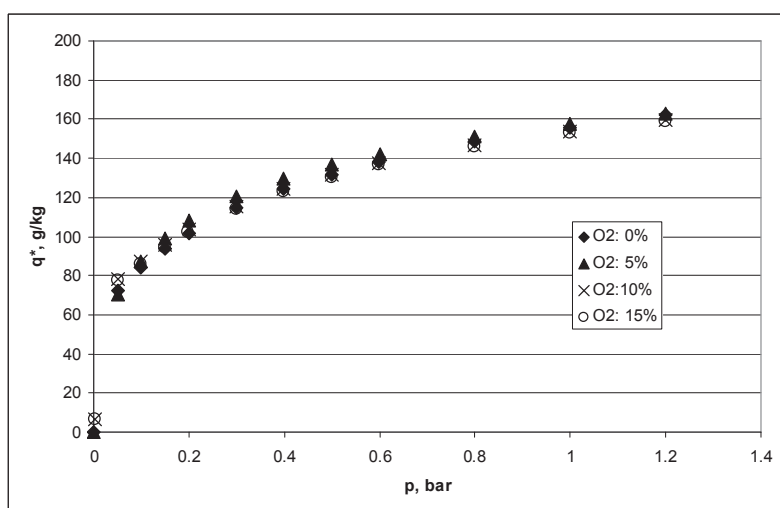
Na rysunku 4 przedstawiono izotermę adsorpcji dla mieszaniny trójskładnikowej w temperaturze 20°C. Uzyskano podobny jak w poprzednich przypadkach przebieg zależności całkowitej masy zaadsorbowanej od ciśnienia. Na rysunku 5 przedstawiono z kolei doświadczalne izotermy składników mieszanin 1-4 w temperaturze 20°C. Zaobserwować można w tym przypadku praktyczny brak wpływu obecności tlenu (w zakresie stężeń od 0 do 15% obj.) na całkowite stężenie składników w fazie zaadsorbowanej, co także potwierdzałoby wniosek o dominującym udziale ditlenku węgla w fazie zaadsorbowanej.

Na rysunku 6 porównano doświadczalne i obliczeniowe wartości całkowitego stężenia składników mieszaniny w fazie zaadsorbowanej dla mieszanin 1-4 w temperaturze 20°C.



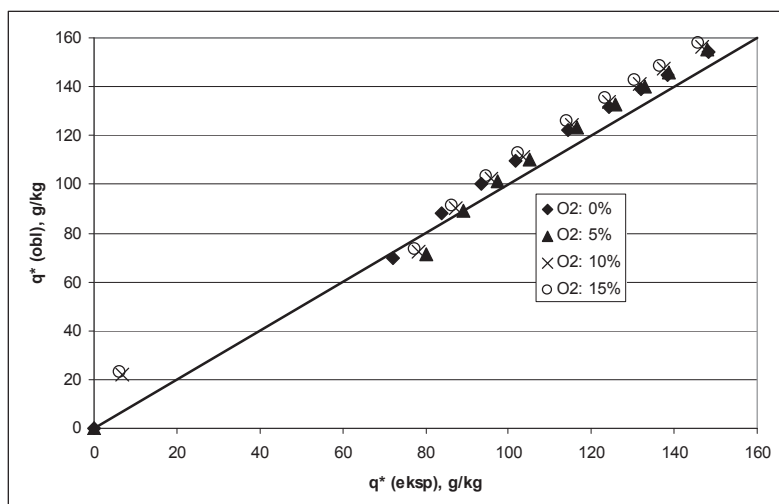
Rys. 4. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszaniny: CO₂ (15% obj.), O₂ (10% obj.) i N₂ (75% obj.) w temperaturze 20°C

Fig. 4. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixture containing 15 vol.% CO₂, 10 vol.% O₂ and 75 vol.% N₂ at 20°C



Rys. 5. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszanin zawierających 0, 5, 10 i 15% obj. tlenu w temperaturze 20°C

Fig. 5. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixtures containing 0, 5, 10 and 15 vol.% of oxygen at 20°C



Rys. 6. Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości całkowitej masy zaadsorbowanej dla mieszanin 1-4 w temperaturze 20°C

Fig. 6. Parity plot of the total mass adsorbed for gaseous mixtures 1-4 at 20°C

Obliczeniowe stężenia składników w fazie zaadsorbowanej wyznaczono za pomocą równania (1), do którego wstawiano współczynniki dla czystych składników, przedstawione w tabeli 1. Jak można zauważyć, choć wartości obliczeniowe są w większości przypadków nieco wyższe niż wartości doświadczalne, różnice nie są duże. Średni błąd względny wyznaczania całkowitej ilości zaadsorbowanej nie przekracza 10% w przypadku badanego zeolitu 13X Grace (tabela 2).

Tabela 2. Średni błąd względny wyznaczania całkowitej ilości zaadsorbowanej dla zeolitowych sit molekularnych 13X Grace [%]

Table 2. Average relative error of calculation of the total mass adsorbed over ZMS 13X Grace [%]

Temperatura	Mieszanina 1	Mieszanina 2	Mieszanina 3	Mieszanina 4
t=20°C	-3,09	-3,21	-5,39	-7,40
t=40°C	-4,67	-	-	-
t=60°C	-9,26	-	-	-

5. WNIOSKI

W wyniku badań równowagi adsorpcji przeprowadzonych na zeolitowych sitach molekularnych 13X firmy Grace stwierdzono, że:

- przebiegi całkowitych stężeń równowagowych są silnie nieliniowe i podobne do izoterm dla czystego CO₂,
- dominujący udział w fazie zaadsorbowanej ma ditlenek węgla,
- stężenie tlenu w mieszaninie nie ma praktycznie wpływu na całkowitą masę zaadsorbowaną na sorbencie,
- wieloskładnikowa izoterma adsorpcji Langmuira-Freundlicha dobrze odwzorowuje doświadczalnie wyznaczoną równowagę adsorpcji mieszanin ditlenku węgla, azotu i tlenu na ZSM 13X, a średni błąd względny wyznaczania całkowitej ilości masy zaadsorbowanej nie przekracza 10%.

Przeprowadzone badania i obliczenia jednoznacznie wykazały, że równanie wieloskładnikowej izotermi Langmuira-Freundlicha ze współczynnikami wyznaczonymi dla czystych składników może być z powodzeniem stosowane w obliczeniach projektowych i optymalizacyjnych procesu wydzielania ditlenku węgla ze spalin metodą hybrydową, łączącą adsorpcję zmiennociśnieniową na ZSM 13X Grace z separacją membranową.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- b – współczynnik izotermi Langmuira-Freundlicha, bar⁻ⁿ
coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
- b_0 – współczynnik w równaniu (2), bar⁻ⁿ
coefficient in Eq. (2)
- N – liczba składników mieszaniny gazowej
number of components of a gaseous mixture
- n – współczynnik izotermi Langmuira-Freundlicha
coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
- p – ciśnienie, bar
pressure
- PSA – adsorpcja zmiennociśnieniowa
pressure swing adsorption
- $PTSA$ – adsorpcja zmiennociśnieniowa z termiczną regeneracją złoża
pressure-temperature swing adsorption
- Q – współczynnik w równaniu (2), K
coefficient in Eq. (2)
- q^* – stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej, g·kg⁻¹ lub mol·kg⁻¹
equilibrium adsorbed phase concentration
- q_s – stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$, mol·kg⁻¹
equilibrium adsorbed phase concentration for $p \rightarrow \infty$

T – temperatura, K
temperature

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

i, j – składnik i, j
component i, j

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] TAŃCZYK M., *Modelowanie i analiza typowych procesów separacji mieszanin gazowych metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej*, Praca doktorska, Gliwice 1996.
- [2] WARMUZIŃSKI K., BUZEK L., TAŃCZYK M., JASCHIK J., SODZAWICZNY W., JANUSZ-CYGAN A., GIELZAK K., *Opracowanie metodyki optymalizacji instalacji PSA do wzbogacania mieszanin gazowych w metan w oparciu o badania doświadczalne i opis ilościowy procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej*. Sprawozdanie IIC PAN z realizacji projektu badawczego KBN Nr 3 T09C 024 17. Gliwice, 2002.
- [3] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK J., JASCHIK M., JANUSZ-CYGAN A., *Materiały i technologie dla rozwoju gospodarki wodorowej. Zadanie I.4. Modele separacji wodoru z dużych strumieni gazu*. Sprawozdanie IIC PAN z realizacji projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-117/T08/2005. Gliwice, 2009.
- [4] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., JASCHIK J., JANUSZ-CYGAN A., WOJDYŁA A., *Usuwanie CO₂ ze strumieni spalin w energetyce metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej z dodatkową termiczną regeneracją złoża adsorbentu*. Sprawozdanie IIC PAN z realizacji projektu badawczego zamawianego PBZ-MEiN-3/2/2006. Gliwice, 2010.
- [5] WARMUZIŃSKI K., BUZEK L., SODZAWICZNY W., TAŃCZYK M., ŚMIGASIEWICZ S., *Separacja mieszanin metanu i azotu na węglowym sicie molekularnym metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej*. Inż. Chem. Proc., 1998, 19, 915.
- [6] JASCHIK J., TAŃCZYK M., WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., *The modelling of multicomponent adsorption equilibria in hydrogen recovery by pressure swing adsorption*. Chem. Proc. Eng. 2009, 30, 511.
- [7] TAŃCZYK M., JASCHIK M., WARMUZIŃSKI K., JANUSZ-CYGAN A., JASCHIK J., *Wyznaczanie właściwości separacyjnych adsorbentów do procesów wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Inż. i Ap. Chem., 2010, 49, 82.
- [8] 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.
- [9] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., JASCHIK J., JANUSZ-CYGAN A., WOJDYŁA A., *Opracowanie hybrydowego procesu separacji adsorpcyjno-membranowej do wysokosprawnego wydzielania ditlenku węgla z gazów odlotowych*. Sprawozdanie IIC PAN z realizacji projektu badawczego rozwojowego NR14 0113-10/2010. Gliwice, 2010.
- [10] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., JANUSZ-CYGAN A., *A hybrid separation process for the recovery of carbon dioxide from flue gases*. Energy Procedia, 2013, 37, 2154.
- [11] TAŃCZYK M., JASCHIK M., WARMUZIŃSKI K., JANUSZ-CYGAN A., *Równowaga adsorpcji pary wodnej na adsorbentach zeolitowych stosowanych w procesach wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN, 2013, 15, 5.
- [12] YANG R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, London, Imperial College Press, 1997.

- [13] YANG R.T., *Adsorbents. Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, 2003.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

MULTICOMPONENT LANGMUIR-FREUNDLICH EQUATION FOR THE PREDICTION
OF ADSORPTION EQUILIBRIA OF CO₂/N₂/O₂ MIXTURES OVER ZMS 13X

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 prediction of multicomponent adsorption equilibria over an adsorbent used. The present study shows the results of experimental studies concerning adsorption equilibria of gaseous mixtures of CO₂/N₂/O₂ over zeolite molecular sieves 13X Grace and their comparison with the results provided by the multicomponent Langmuir-Freundlich equation. The measurements were done using a gravimetric analyser (Intelligent Gravimetric Analyser, Hiden Isochema, UK).

CO₂/N₂/O₂ adsorption isotherms were measured over a range of pressures (0-5 bars) and at temperatures of 20, 40 and 60°C (Figs. 1-4). All the isotherms are highly non-linear for the experimental conditions employed which suggests that carbon dioxide plays a dominant role in the composition of the adsorbed phase. Fig 5 shows multicomponent isotherms for different oxygen concentrations (0, 5, 10 and 15 vol.%) in the gaseous mixtures over ZMS 13X Grace at 20°C, demonstrating that O₂ plays a very minor part in the composition of the adsorbed phase.

The experimental data are compared with the predictions of the multicomponent Langmuir-Freundlich isotherm (equations 1 and 2) fed with the values of the individual coefficients for pure gases given in Table 1. As can be seen in Figs 1-4 and 6, there is a good agreement between experimental and theoretical data. The Langmuir-Freundlich equation can thus be used for the calculation of gas-solid equilibria in the system containing mixtures of CO₂, N₂, O₂ and zeolite molecular sieves 13X.